

**INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO,  
CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO CEARÁ  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENERGIAS RENOVÁVEIS**

**Cristina Amorim Silva**

**Análise Microestrutural de Silício Policristalino Utilizado em Células  
Fotovoltaicas**

**Maracanaú, Ceará**

**2020**

CRISTINA AMORIM SILVA

ANÁLISE MICROESTRUTURAL DE SILÍCIO POLICRISTALINO UTILIZADO EM  
CÉLULAS FOTOVOLTAICAS

Dissertação submetida à Coordenação do Curso de Pós-graduação em Energias Renováveis do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Energias Renováveis, área de concentração Energias Renováveis.

Aprovada em \_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_.

BANCA EXAMINADORA

---

Francisco Nélio Costa Freitas (Orientador)  
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará - IFCE

---

Francisco Frederico dos Santos Matos  
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará- IFCE

---

Luiz Flávio Gaspar Herculano  
Universidade Federal do Ceará- UFC

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Instituto Federal do Ceará - IFCE  
Sistema de Bibliotecas - SIBI  
Ficha catalográfica elaborada pelo SIBI/IFCE, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

---

S586a Silva, Cristina Amorim.  
Análise Microestrutural de Silício Policristalino Utilizado em Células Fotovoltaicas / Cristina Amorim  
Silva. - 2020.  
91 f. : il. color.

Dissertação (Mestrado) - Instituto Federal do Ceará, Mestrado em Energias Renováveis, Campus  
Maracanaú, 2020.

Orientação: Prof. Dr. Francisco Nélio Costa Freitas.

1. Energia Fotovoltaica. 2. Recozimento. 3. Silício Policristalino. I. Título.

CDD 620.91

---

Cristina Amorim Silva

Análise Microestrutural de Silício Policristalino Utilizado em Células Fotovoltaicas

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Energias Renováveis do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará como requisito parcial para a obtenção do título de mestre em energias renováveis. Área de concentração: Energias Renováveis.

Orientador: Prof. Dr. Francisco Nélio Costa Freitas

Maracanaú, Ceará

2020

# Agradecimentos

Este trabalho não teria sido possível sem a grande quantidade de pessoas que me auxiliaram em todas as dúvidas e muitas dificuldades presentes durante todas as etapas. Agradeço à Deus, por te me dado sabedoria e me cercado de pessoas que sempre estavam prontas a me ajudar.

Sou muito grata à minha mãe, Maria de Fátima, e meu namorado, Eduardo Xavier, que me apoiaram intensamente ao longo dos anos.

Ao meu orientador, Francisco Nélio Costa Freitas, por ter me dado autonomia na condução do trabalho e por disponibilizar recursos do fundo de apoio a projetos.

À Freiberg GmbH, que por meio de Thanga Kumar e Dr. Nadine Schuler, me disponibilizaram o teste de mapeamento elétrico. À minha prima, Valdilene, que levou as amostras à Europa e as enviou à Freiberg.

Meu agradecimento especial à Isabella Nascimento, por seu meu braço direito em toda a manipulação química e à Lyndainês de Araújo, pela ajuda crucial para lidar com o processamento de imagens.

Ao Laboratório de Tecnologia Química, do IFCE Fortaleza, e todas as pessoas envolvidas nessa etapa crucial do meu trabalho: Prof. Dr. Rinaldo dos Santos Araújo, Prof. Mickaela, Tobias de Oliveira, Jackson Senna, e todas as pessoas do LTQ pela compreensão, paciência e disponibilização da capela e da mufla.

Ao Laboratório de Ensaio Mecânicos do IFCE de Fortaleza, na pessoa dos professores André Luiz de Araújo e Auzuir Ripardo de Alexandria, que me acolheram e me ajudaram em todas as dúvidas imagináveis, além dos bolsistas, Williston, Waldeir e Inácio pela ajuda cedida.

Ao Prof. Dr. Bruno Barroso, do Laboratório de Química do IFCE Maracanaú, por me ceder alguns dos reagentes utilizados e à Caio Victor Pascoal, pelo auxílio oferecido.

À Efrat Moyal, da empresa LatticeGear, pela consultoria sobre o seccionamento das amostras de silício.

À Izete Zanesco, da PUC-RS, por esclarecer minhas muitas dúvidas.

Ao Sr. Carlos Figueroa, da Universidade de São Carlos, pelo auxílio na tomada de decisões quanto ao tratamento térmico utilizado.

Ao Sr. Everton Nóbrega, representante da Buhler no Brasil, pela consultoria em preparação metalográfica.

Ao senhor Mário, o Hialotécnico que me sugeriu o mecanismo para seccionar as

amostras e ao Prof. Dr. Marcelo Parente por apresentá-lo.

Ao Sr. George Vander Voort por me ceder gentilmente um *paper* crucial para os meus experimentos.

E finalmente à todas as pessoas envolvidas direta e indiretamente na realização deste trabalho.

*It is not the critic who counts;  
not the man who points out  
how the strong man stumbles,  
or where the doer of deeds  
could have done them better.  
The credit belongs to the man who  
is actually in the arena,  
whose face is marred  
by dust and sweat and blood;  
who strives valiantly;  
who errs,  
who comes short again and again,  
because there is  
no effort without error and shortcoming;  
but who does actually strive  
to do the deeds;  
who knows great enthusiasms,  
the great devotions;  
who spends himself in a worthy cause;  
who at the best knows  
in the end the triumph  
of high achievement,  
and who at the worst,  
if he fails,  
at least fails while daring greatly,  
so that his place  
shall never be with those  
cold and timid souls  
who neither know victory nor defeat.*

**Theodore Roosevelt**

# Resumo

A energia fotovoltaica têm ganhado importância ao longo dos últimos 30 anos refletindo em grandes investimentos além de crescimento massivo na implementação e apoios governamentais. Por outro lado, há a pressão exercida na indústria fotovoltaica por materiais de melhor eficiência elétrica com menor custo de fabricação. Uma dessas vertentes é o silício policristalino, responsável por mais de 50% de todas as células solares fabricadas desde o início da década, devido ao seu menor custo de manufatura. Porém, a eficiência elétrica em relação ao seu predecessor, o silício monocristalino, é afetada devido à presença de defeitos cristalinos, o que pode ser amenizado com a utilização de tratamentos térmicos, similar ao que se aplica para redução de defeitos em materiais metálicos para alteração microestrutural e das propriedades físicas. Em paralelo, o *boom* da indústria fotovoltaica do início do século têm gerado resíduos de placas solares, no qual é abordado no presente trabalho uma forma de reprocessá-la para extrair o material de mais alto custo de processamento: os *wafers* de silício, para futuro aproveitamento e também com intuito de realizar melhora das propriedades elétricas do mesmo através de tratamentos térmicos. As células solares utilizadas no presente trabalho foram submetidas à tratamentos específicos para obtenção do substrato de silício. Este fora tratado termicamente em períodos e temperaturas pré-determinados, tendo seu comportamento microestrutural analisado por algoritmo apropriado. Pode-se deduzir que os menores períodos no forno resultaram em redução dos defeitos cristalinos, que são diretamente relacionados aos parâmetros elétricos do material. Outros fatores, como gradiente de concentração de defeitos também foram relevantes aos resultados.

**Palavras-chaves:** Tratamento térmico de *wafers*; silício policristalino; reprocessamento de células; mapeamento de defeitos.

# Abstract

The photovoltaic energy has been getting even more importance over the last 30 years, including great investments, implementation growth and governmental aid. On the other hand, there is a great demand in the photovoltaic companies for cost reductions. One of these solutions was the polycrystalline silicon, responsible for 50% of all the manufactured solar cells nowadays, because of its lower manufacturing costs. However, its electric efficiency when compared with its predecessor, the monocrystalline silicon, is decreased because of some crystalline defects found in this material, what can be reduced by thermal treatments, similar to what is used in defect reduction in metals. At the same time, the boom of the photovoltaic manufacturing companies that occurred at the beginning of the century resulted in solar panels being discarded nowadays. This problem is also dealt in the current research, with a new way to deprocess the solar cell and extract the material with the highest embodied energy: the silicon, for future reprocessing. The solar cells used during the experiment went through specific treatments in order to obtain the deprocessed silicon. This was annealed in predetermined time and temperature, having its microstructural behavior studied by an particular algorithm. It can be said that the samples which spent less time under annealing exhibited better dislocation reduction rates, which are directly related with the electrical properties. Other factors, as the dislocation density gradient within the samples are also of importance.

**Key-words:** Thermal treatment of silicon solar cells; polycrystalline silicon; solar cell reprocessing; defect mapping.

# Lista de ilustrações

Figura 1 – Análise de composição de custos de fabricação de painéis fotovoltaicos à base de silício. . . . .	16
Figura 2 – Esquema de camadas presentes em células fotovoltaicas comerciais de silício cristalino. Fora de escala. . . . .	17
Figura 3 – Representação simplificada de funcionamento de célula fotovoltaica. . .	20
Figura 4 – Analogia de movimento de discordância durante a aplicação de uma força externa ao material. . . . .	22
Figura 5 – Representação de interação entre discordâncias. . . . .	23
Figura 6 – Exemplo de rearranjo de discordâncias de mesmo sentido em configuração de menor energia livre, formando <i>low angle grain boundary</i> . . . . .	24
Figura 7 – Representação simplificada de mecanismos de recuperação e recristalização de um material. . . . .	25
Figura 8 – (A) Movimento de discordâncias em torno superfície livre; (B) Efeito da superfície livre. . . . .	26
Figura 9 – Impacto negativo da presença de defeitos cristalinos em duas células solares de silício. . . . .	27
Figura 10 – Observação de defeitos cristalinos: (A) Aço atacado com ácido picral, aumento de 10000x; (B) Magnésio, sem ataque, ampliação 100x. . . . .	28
Figura 11 – Ilustração de contagem manual de <i>etch pits</i> . . . . .	29
Figura 12 – Esquema de teste de Decaimento de Fotocondutância por Microondas. . . . .	30
Figura 13 – Relação genérica entre densidade de defeitos, tempo de vida dos portadores e eficiência de células solares. . . . .	31
Figura 14 – Representação simplificada de manufatura de células fotovoltaicas de silício cristalino. . . . .	34
Figura 15 – Diagrama simplificado de mecanismos químicos de <i>wet etch</i> . . . . .	36
Figura 16 – Orientação preferencial (ou ausência) das soluções químicas. . . . .	36
Figura 17 – Exemplificação de uso de transformada de Fourier em imagem corrompida por ruído. . . . .	38
Figura 18 – Utilização da técnica de limiar - <i>threshold</i> de Otsu em imagem para posterior extração de atributos. . . . .	39
Figura 19 – Esquema ilustrando organização das camadas que compõem a célula fotovoltaica adotada no trabalho - fora de escala. . . . .	42
Figura 20 – Fotografia de mecanismo utilizado para seccionamento das amostras. . .	43
Figura 21 – Esquema ilustrativo de mecanismo de corte das amostras de células fotovoltaicas, destacando as micro trincas ou <i>chipping</i> acarretado durante o processo. . . . .	44

Figura 22 – Resumo dos passos iniciais de processamento das células fotovoltaicas.	46
Figura 23 – Resumo dos passos seguintes de processamento das células fotovoltaicas.	47
Figura 24 – Representação esquemática de processamento químico adotado. . . . .	49
Figura 25 – Cadinho adaptado utilizado para posicionamento das amostras no forno.	52
Figura 26 – Esquema de procedimento adotado na etapa de tratamento térmico. . .	52
Figura 27 – Dióxido de silício formado após recozimento das amostras ao ar ambiente.	53
Figura 28 – Imagem digitalizada em <i>scanner</i> de alta resolução em amostra de substrato de poli-Si obtida após processamento químico e ataque Wright por 10 minutos. . . . .	54
Figura 29 – Recorte de fotomicrografia da mesma secção da amostra, (A) sem ataque isotrópico e (B) com ataque isotrópico para eliminar danos mecânicos superficiais. . . . .	56
Figura 30 – Manchas na superfície das amostras submetidas ao ataque Sopori. . . .	57
Figura 31 – Micrografia de amostra de silício policristalino após ataque Wright de amostra 2 do lote 1 - CONT. 1H2 .Aumento de 100x, . . . . .	58
Figura 32 – Centro: macrografia destacando as secções A, B e C apresentadas com micrografias ao lado. . . . .	58
Figura 33 – Centro: macrografia destacando as secções A, B e C apresentadas com micrografias ao lado. . . . .	59
Figura 34 – À esquerda: macrografia de substrato de silício; à direita: mapeamento de parâmetros elétricos da mesma amostra. . . . .	61
Figura 35 – Correlação qualitativa de mapeamento de defeitos e de parâmetros elétricos de poli-Si. . . . .	61
Figura 36 – À esquerda: macrografia de substrato de silício; à direita: mapeamento de parâmetros elétricos da mesma amostra. . . . .	62
Figura 37 – Correlação qualitativa de mapeamento de defeitos e de parâmetros elétricos de poli-Si. . . . .	62
Figura 38 – À esquerda: macrografia de substrato de silício; à direita: mapeamento de parâmetros elétricos da mesma amostra. . . . .	63
Figura 39 – Correlação qualitativa de mapeamento de defeitos e de parâmetros elétricos de poli-Si. . . . .	63
Figura 40 – Parâmetros de referência industrial. . . . .	65
Figura 41 – Plotagem de taxa de redução de defeitos microestruturais da amostras tratadas no período de 1 hora. . . . .	67
Figura 42 – Mapeamento referente à amostra 3 do lote de 1 hora de tratamento Antes (CONT. 1H3) e depois (RECOZ. 1H3) de tratamento térmico e processamento de imagem. . . . .	67
Figura 43 – Processamento e mapeamento da amostra CONT. 1H1. . . . .	68
Figura 44 – Processamento e mapeamento da amostra RECOZ. 1H1. . . . .	69

Figura 45 – Plotagem de taxa de variação de defeitos microestruturais da amostras tratadas no período de 2 horas. . . . .	71
Figura 46 – Mapeamento referente à amostra 5 do lote de 2 horas de tratamento Antes (CONT. 2H5) e depois (RECOZ. 2H5) de tratamento térmico e processamento de imagem. . . . .	71
Figura 47 – Processamento e mapeamento da amostra CONT.2H4 . . . . .	72
Figura 48 – Processamento e mapeamento da amostra RECOZ. 2H4 . . . . .	73
Figura 49 – Plotagem de taxa de variação de defeitos microestruturais da amostras tratadas no período de 3 horas. . . . .	75
Figura 50 – Mapeamento referente à amostra 5 do lote de 3 horas de tratamento Antes (CONT. 3H5) e depois (RECOZ. 3H5) de tratamento térmico e processamento de imagem. . . . .	75
Figura 51 – Processamento e mapeamento da amostra CONT. 3H2. . . . .	76
Figura 52 – Processamento e mapeamento da amostra RECOZ. 3H2. . . . .	77
Figura 53 – Plotagem de taxa de variação média e desvio padrão dos defeitos microcristalinos das amostras utilizadas nos 3 tempos de recozimento. . . . .	79
Figura 54 – Representação do modelo de Nes e experimento realizado em silício policristalino em função da taxa de variação de defeitos pela temperatura e tempo em forno. . . . .	90

# Lista de tabelas

Tabela 1 – Comparativo de requerimentos energéticos e de emissão de poluentes para produzir células fotovoltaicas de silício cristalino. . . . .	22
Tabela 2 – Padrão de discordâncias presentes em silício utilizado para fabricar células solares comerciais. . . . .	25
Tabela 3 – Resumo de trabalhos relacionados ao tema em questão no presente trabalho. . . . .	41
Tabela 4 – Relação de reagentes químicos utilizados. . . . .	45
Tabela 5 – Parâmetros utilizados durante teste de decaimento de fotocondutância por microondas. . . . .	54
Tabela 6 – Resumo dos resultados obtidos com os ataque metalográficos utilizados no presente trabalho. . . . .	57
Tabela 7 – Identificação das amostras utilizadas no trabalho. . . . .	59
Tabela 8 – Listagem de valores referentes à densidade de defeitos de todas as amostras utilizadas nos experimentos de tratamento térmico. . . . .	79

# Lista de Equações

Equação 2.1:

$$\sigma_2 = \sigma_w^{2(t)} + q_1(t)(1 - q_1(t))(\mu_1(t) - \mu_2(t))^2 \quad (1)$$

onde  $\sigma_2$  é a total variância da imagem ;  $\sigma_w^2(t)$  é a variância intraclasses; E o restante da equação é a variância interclasses, composta de  $q(t)$ , que é a probabilidade de ocorrência de cada pixel e  $\mu(t)$ , que é a média.

Equação 3.1:

$$\%redução = \left(1 - \frac{\rho}{\rho_0}\right) \times 100 \quad (2)$$

onde  $\rho_0$  representa a média dos defeitos antes do tratamento térmico e  $\rho$  a média dos defeitos pós-tratamento térmico.

Equação A.1:

$$\sqrt{\frac{\rho}{\rho_0}} \approx 1 - \frac{K_b T}{A} \ln(1 + Bt) \quad (3)$$

onde  $K_b$  é a constante de Boltzmann, T a temperatura em Kelvin, t o tempo em minutos e A e B são constantes.

# Lista de abreviaturas e siglas

Al	Alumínio
$Al_2O_3$	Óxido de alumínio
AM 1.5	<i>Air Mass 1.5</i> . Espectro de irradiação padronizado para testes de eficiência de placas solares
Ag	Prata
ARC	<i>Anti Reflective Coating</i> . Camada Antirreflexiva
BOE	<i>Buffered Oxide Etch</i> . Solução tamponada para corrosão de óxidos
dpi	<i>dots per inch</i> . Pontos por polegada
EPBT	<i>Energy Pay Back Time</i> . Tempo em que a fonte energética produz o mesmo montante de energia que o utilizado para sua fabricação, instalação, etc.
EPIs	Equipamentos de Proteção Individual
EVA	<i>Ethylene Vinyl Acetate</i>
MJ	Megajoule
$\rho$	densidade média de defeitos cristalinos por área
P	Fósforo
PAN	<i>Phosphoric, Acetic and Nitric</i>
ppm	Partes pro milhão
RGB	<i>Red, Green, Blue</i> . Designação de imagens coloridas
ROI	<i>Region of Interest</i> . Região de Interesse em uma imagem
rpm	Rotações por minuto
$SiN_x$	Nitreto de Silício
TF	Transformada de Fourier
Tiff	<i>Tagged Image Formate File</i> . Um dos formatos de imagem digital

# Sumário

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>15</b>
1.1	Justificativa	16
1.2	Objetivos	17
1.2.1	Objetivos específicos	17
1.3	Organização do texto	18
<b>2</b>	<b>FUNDAMENTOS TEÓRICOS</b>	<b>19</b>
2.1	Princípios Físicos de Funcionamento de Células Solares	19
2.1.1	Funcionamento de Células Fotovoltaicas	19
2.1.2	Processamento das Células de Silício	21
2.1.3	Discordâncias e Recombinação em Materiais Semicondutores: Um <i>Overview</i>	22
2.2	Parâmetros Elétricos de Células Solares	28
2.3	Processamento e Obtenção das Células Solares	32
2.3.1	Processamento de Células Fotovoltaicas	32
2.3.2	Reciclagem de Módulos Fotovoltaicos de Silício	32
2.3.3	Processamento Químico de Células Solares	35
2.3.4	Processamento Digital de Imagens	36
2.4	Estado da Arte	39
<b>3</b>	<b>METODOLOGIA</b>	<b>42</b>
3.1	Obtenção das Amostras	42
3.2	Processamento Químico	44
3.3	Aquisição e Processamento de Imagens	50
3.4	Tratamento Térmico	51
3.5	Determinação de Parâmetros Elétricos	54
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	<b>55</b>
4.1	Processamento Químico	55
4.2	Aquisição de Imagens para Mapeamento de Defeitos.	56
4.3	Relação Qualitativa entre Parâmetros Elétricos e Microestruturais.	60
4.4	Tratamento Térmico e Caracterização do Material	65
4.4.1	Resultados 1 hora de recozimento	66
4.4.2	Resultados 2 horas de Recozimento	70
4.4.3	Resultados 3 horas de Recozimento	74
4.5	Resultados Gerais das Etapas de Tratamento Térmico.	78

5	CONCLUSÕES . . . . .	80
5.1	Objetivo Específico 01 . . . . .	80
5.2	Objetivo Específico 02 . . . . .	80
5.3	Objetivo Específico 03 . . . . .	80
5.4	Objetivo Específico 04 . . . . .	81
6	TRABALHOS FUTUROS . . . . .	82
	REFERÊNCIAS . . . . .	83
	APÊNDICES	88
	APÊNDICE A – MODELO DE NES PARA TRATAMENTO TÉRMICO . . . . .	89

# 1 Introdução

O advento da energia fotovoltaica data dos anos 1950, somente se tornando uma alternativa comercial após os anos 1970 (SOPORI, 2002). O Embargo do Petróleo ocorrido no mesmo período impulsionou investimentos massivos em energias renováveis, em especial a energia fotovoltaica (LUQUE; HEGEDUS, 2003). A partir deste momento, pesquisas intensivas foram promovidas focando na redução de custo e /ou melhora de eficiência de painéis solares para implantações industriais e residenciais (SCHRODER, 2006).

Uma das alternativas de reduzir custos foi o desenvolvimento do silício policristalino (poli-Si), que substitui uma etapa de alta demanda energética presente no silício monocristalino (mono-Si) pela fundição em moldes (GUERRERO-LEMUS; MARTÍNEZ-DUART, 2013). Contudo, os gradientes térmicos gerados durante a fundição e a cristalização desordenada<sup>1</sup> induzem defeitos cristalinos, afetando a performance elétrica do material (HULL; BACON, 2011).

Uma das vertentes utilizadas para amenizar o impacto dos defeitos é o tratamento térmico, amplamente utilizado na indústria metalúrgica para redução de defeitos cristalinos nos materiais (HARTMAN et al., 2008). Por apresentar a densidade de defeitos cristalinos baixa para os padrões metalúrgicos<sup>2</sup>, o tratamento térmico do poli-Si apresenta desafios (WOO et al., 2016), como a necessidade de longos períodos e/ou altas temperaturas de tratamento.

Para a presente pesquisa, apesar do êxito do recozimento para os lotes com menor permanência no forno, o inverso ocorreu para os longos períodos: a degradação nas propriedades microestruturais do material, fato este também observado em trabalhos como Adamczyk, Stokkan e Sabatino (2018), Woo et al. (2016) e Hartman et al. (2008).

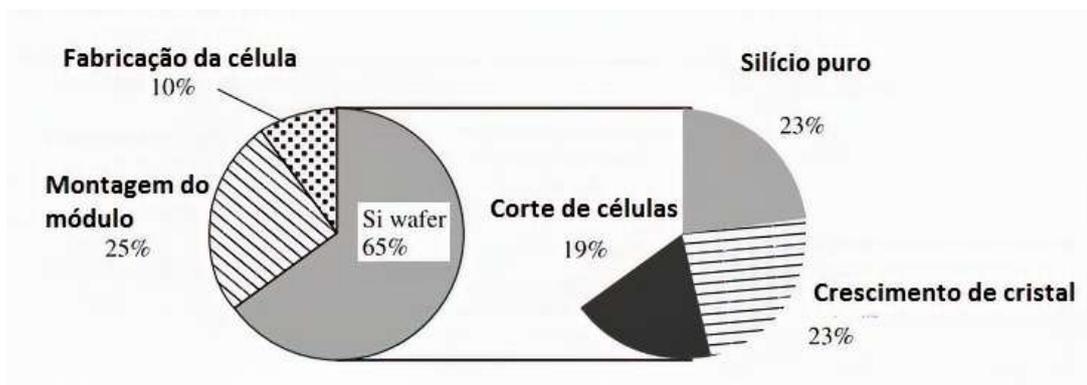
Em paralelo ao boom da implantação de energia fotovoltaica, há a problemática da geração dos resíduos provenientes da mesma: o descarte de painéis solares devido a falha ou desgaste natural (KOONTGES et al., 2013). Uma das maneiras abordadas é o reprocessamento das mesmas, focando principalmente no silício, que apresenta alto valor agregado, como apresentado na Figura 1.

Desta forma, as amostras submetidas ao tratamento térmico são obtidas de células solares descartadas, visando uma possível solução para reciclar e melhorar as características elétricas das mesmas, além de tentar apresentar uma metodologia para tratamento térmico de células solares virgens.

<sup>1</sup> Desordenada pela ausência total ou parcial do controle de cristalização, etapa presente no mono-Si que resulta em um lingote de grão único devido ao controle rígido do processo (SAGA, 2010).

<sup>2</sup> Entre  $10^3$  e  $10^6/cm^2$ , o que é a densidade de defeitos típica de materiais metálicos em seu estado de recozimento pleno (ABBASCHIAN; ABBASSCHIAN; REED-HILL, 2009); (HULL; BACON, 2011).

Figura 1 – Análise de composição de custos de fabricação de painéis fotovoltaicos à base de silício.



Fonte: Adaptado de Reiche e Kittler (2011)

## 1.1 Justificativa

Além da importância da implantação de fontes de energia limpa, o tratamento dos resíduos gerados pelas mesmas têm se tornado um assunto relevante (LUNARDI et al., 2018). Devido ao crescimento exponencial na implantação de painéis fotovoltaicos, há a previsão de um acúmulo de 5,5 - 6 milhões de toneladas de painéis fotovoltaicos em 2050 (HELM, 2016). Além do iminente impacto ambiental <sup>3</sup>, há o potencial econômico da recuperação de materiais, em especial o silício (ABDELHADY; ABD-ELHADY; FOUAD, 2017).

Para células fotovoltaicas íntegras (não quebradas) é possível realizar a remoção dos elementos complementares ao substrato de silício (GOODRICH et al., 2013), ilustrados na Figura 2. <sup>4</sup>.

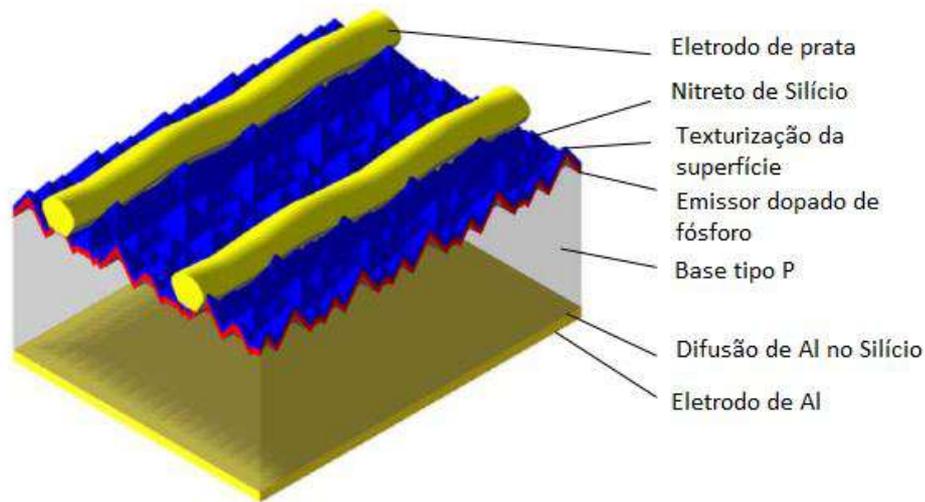
Paralelamente pode-se aplicar tratamentos para a melhora da eficiência do substrato de silício obtido (HARTMAN et al., 2008), além da possível utilização da metodologia proposta para lâminas de silício virgens. No caso do silício policristalino, os defeitos cristalinos presentes reduzem sua eficiência energética, podendo ser minimizados com uma etapa de tratamento térmico (ROLLETT et al., 2004), etapa amplamente utilizada na melhoria das propriedades mecânicas de materiais metálicos (HARTMAN et al., 2008).

Desta forma, pode-se conciliar uma iminente ameaça ambiental com uma possibilidade de reaproveitamento de materiais de alto custo, agregando melhores características de desempenho para futuro uso do substrato de silício na indústria fotovoltaica.

<sup>3</sup> O esperado para os anos futuros é utilizar tecnologias diversas que acabam com a supremacia do silício, visando melhor eficiência e facilidade de processamento (International Renewable Energy Agency, 2017).

<sup>4</sup> existem outras formas construtivas da mesma ou com diferentes materiais, mas a célula em questão domina o mercado pela facilidade de sua produção (SMETS et al., 2016)

Figura 2 – Esquema de camadas presentes em células fotovoltaicas comerciais de silício cristalino. Fora de escala.



Fonte: Adaptado de [Fathi \(2007\)](#).

## 1.2 Objetivos

O objetivo geral desta pesquisa é avaliar as mudanças microestruturais, provocadas por tratamentos térmicos, em silício policristalino utilizado em células fotovoltaicas comerciais.

### 1.2.1 Objetivos específicos

- Desenvolver um procedimento químico para preparação de amostras de silício policristalino extraídas de células fotovoltaicas comerciais;
- Analisar as mudanças microestruturais e sua influência nas propriedades elétricas em amostras de silício policristalino tratadas termicamente a 1200°C por 1 hora;
- Analisar as mudanças microestruturais e sua influência nas propriedades elétricas em amostras de silício policristalino tratadas termicamente a 1200°C por 2 horas;
- Analisar as mudanças microestruturais e sua influência nas propriedades elétricas em amostras de silício policristalino tratadas termicamente a 1200°C por 3 horas;

### 1.3 Organização do texto

O Capítulo 2 apresenta a fundamentação teórica para que o trabalho seja propriamente entendido, além do estado da arte dos trabalhos na mesma linha de pesquisa. O Capítulo 3 contém a metodologia utilizada durante o trabalho para obtenção e processamentos químico, térmico e de imagens das amostras. O Capítulo 4 refere-se aos resultados obtidos durante o decorrer do trabalho e discussões relativas aos mesmos; O Capítulo 5 discute os resultados e apresenta as conclusões dos mesmos. Por fim, o Capítulo 6 apresenta sugestões de trabalhos futuros.

## 2 Fundamentos Teóricos

### 2.1 Princípios Físicos de Funcionamento de Células Solares

Nesta seção são apresentados os fundamentos necessários para o completo entendimento do trabalho.

#### 2.1.1 Funcionamento de Células Fotovoltaicas

Uma célula fotovoltaica é uma estrutura composta de materiais que respondem a luz solar através da excitação de seus portadores de carga (LUQUE; HEGEDUS, 2003). Esse estado é instável, e após determinado período<sup>1</sup> o portador de carga retorna ao seu estado anterior e dissipa a energia como calor<sup>2</sup> (FEYNMAN; LEIGHTON; SANDS, 2010). Recursos adicionais são utilizados para maximização da geração e coleta de portadores de carga, como exemplo a dopagem, na qual elementos químicos são propositalmente inseridos na célula, alterando sua carga elétrica (NEUHAUS; MUNZER, 2007).

O funcionamento de uma célula fotovoltaica é exemplificado na Figura 3: a incidência de um fóton destaca um elétron de uma ligação elétrica gera um par elétron-lacuna, caso o fóton apresente energia igual ou superior para tal. Na região em que os mesmos foram gerados, há excesso de cargas positivas, o que pode causar o fenômeno de recombinação, na qual o elétron decairia ao seu estado anterior ao se ligar com outra lacuna, dissipando a energia em forma de calor, o que não é desejável (MISHRA; SINGH, 2008).

Desta forma, o elétron (carga presente em menor número na região em questão) deve ser rapidamente movido para a região em que apresenta menor risco de recombinação - a região negativamente carregada, o que ocorre com o auxílio da junção  $p-n$ <sup>3</sup> (NEEDLEMAN et al., 2013).

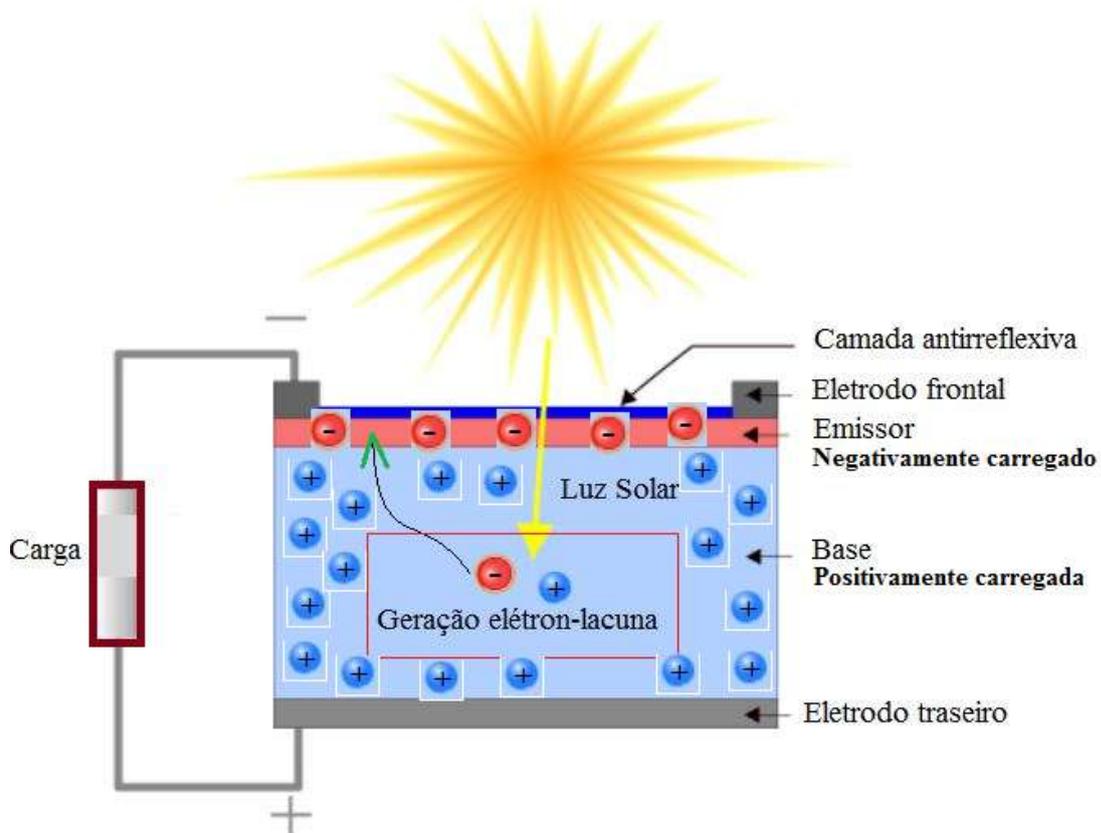
Ao conectar uma carga, por exemplo um motor, à célula fotovoltaica, as cargas elétricas circulariam nesta carga (corrente elétrica), gerando trabalho ao passar pelo motor e retornando à célula fotovoltaica para recombinar-se (FEYNMAN; LEIGHTON; SANDS, 2010).

<sup>1</sup> Tal período é dependente de características químicas e mecânicas da célula, mas é geralmente na escala de microssegundos para substratos de silício comercial até dezenas de segundos para os melhores desenvolvimentos em laboratório

<sup>2</sup> No caso do silício, que tem a chamada banda de condução indireta. Para semicondutores com "banda de condução direta", como o arseneto de gálio, a energia não utilizada de um portador de carga excitado é "devolvida" como luz, princípio esse usado em Leds (NEEDLEMAN, 2016).

<sup>3</sup> Localizada na intersecção das duas zonas eletricamente carregadas e que apresenta campo elétrico que funciona como membrana para as cargas

Figura 3 – Representação simplificada de funcionamento de célula fotovoltaica.



Fonte: Adaptado de [Bakowskie et al. \(2012\)](#).

Como destacado anteriormente, o tempo de excitação das cargas minoritárias é limitado e além da iminente possibilidade da recombinação com as cargas majoritárias durante seu percurso até a junção  $p-n$ , há outros percalços que aprisionam as cargas minoritárias, facilitando a recombinação. Tais armadilhas são causadas por discontinuidades na estrutura do material, como discordâncias e contornos de grão, além da presença de impurezas provenientes das etapas de processamento do material ([PUTTAWAMY; ALI, 2015](#)).

## 2.1.2 Processamento das Células de Silício

A manufatura das células de silício é iniciada com a redução da matéria-prima do substrato, o silício, que se encontra na forma de óxido na superfície terrestre. Etapa posteriores removem contaminantes do silício para obter o grau necessário de pureza do mesmo para aplicações em indústrias de semicondutores e fotovoltaica<sup>4</sup> (YU; CARDONA, 1999), refletindo em alto valor agregado à tal matéria-prima, como já mencionado anteriormente no Capítulo 1.

A partir de tal ponto a forma de processamento do silício mono- e policristalino é diversificado:

- A etapa de cristalização do mono-Si é obtida através do processo Czochraslki. Nesta etapa é utilizado um cadinho com silício fundido (  $1400^{\circ}C$  ), e um predecessor de cristalização fixado a um suporte, que avança controladamente enquanto o cadinho é rotacionado<sup>5</sup>. A alta demanda energética desta etapa impacta no custo relativo de repasse ao consumidor final (LUQUE; HEGEDUS, 2003);
- O silício policristalino foi idealizado para reduzir custos no processo acima descrito e consiste em fundir silício de alto grau de pureza em um molde de nitreto de silício e resfriá-lo à temperatura ambiente. Devido à ausência de controle contínuo de aquecimento e resfriamento, a demanda energética é inferior à supracitada. Porém, a gradiente térmico resultante dessa falta de controle ocasiona vários pontos de cristalização, acarretando um lingote de silício com grãos de orientações variadas (HULL; BACON, 2011), afetando as propriedades elétricas e consequentemente a eficiência final (FOKUHL, 2019).

A comparação de requisitos energéticos entre os dois materiais apresentados acima se encontra na Tabela 1. Como o mono-Si e o poli-Si apresentam eficiências e consumo energético fabril divergentes, é utilizado na literatura o conceito de EPBT<sup>6</sup>, que representa o tempo em que o recurso energético sob determinadas condições de funcionamento demora para gerar a energia que o mesmo consumiu durante sua fabricação, sendo este menor para o poli-Si (WOO et al., 2016).

Após a etapa de cristalização, os lingotes são seccionados para serem transformados em lâminas de silício e são submetidos a tratamentos químicos e mecânicos para adição de camadas que melhoram a performance em captação da luz e condução elétrica, dentre outras, até serem montados em módulos para comercialização (PUTTAWAMY; ALI, 2015).

<sup>4</sup> Tal grau varia entre o 7N e 9N, com 99,99999% e 99,9999999% da composição de silício

<sup>5</sup> Em 2015, para se obter um lingote de 400mm de altura e 438kg demorava 24 horas (GREEN et al., 2015)

<sup>6</sup> Do inglês *Energy Pay Back Time*

Tabela 1 – Comparativo de requerimentos energéticos e de emissão de poluentes para produzir células fotovoltaicas de silício cristalino.

Atributos	Mono-Si	Poli-Si
Eficiência	15,84%	14,11%
EPBT (anos)	3,52	2,33
Demanda energética durante fabricação	3532 MJ/m <sup>2</sup>	2876 MJ/m <sup>2</sup>
CO <sub>2equiv.</sub>	171,2	41,2
Processos	Czochralski	Fundição em molde

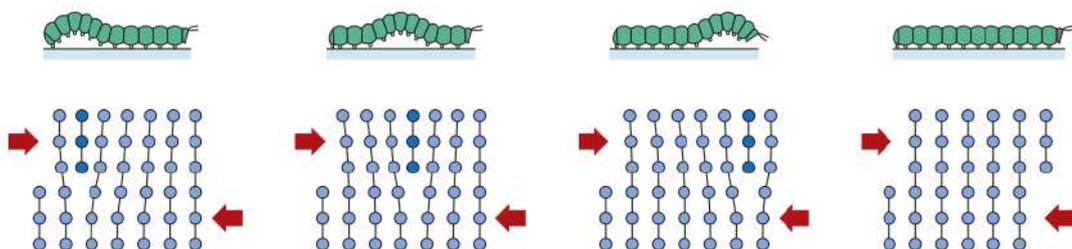
Fonte: Adaptado de [Woo et al. \(2016\)](#).

### 2.1.3 Discordâncias e Recombinação em Materiais Semicondutores: Um Overview

Até o início do século XX, havia uma grande disparidade entre o limite teórico de ruptura sob tração de um material e o valor encontrado testes experimentais ([HU et al., 2019](#)). Tal discrepância alcançava ordens de magnitude e intrigava os cientistas da época. Estes idealizaram um mecanismo do que possivelmente ocorreria na estrutura de um material durante a deformação mecânica bem diferente do que se acreditava à época ([HULL; BACON, 2011](#)) - de que a força necessária para a ruptura do material seria a mesma necessária para romper todas as ligações elétricas simultaneamente ([ELLABAN; ABU-RUB; BLAABJERG, 2014](#)).

O modelo que fora proposto era a existência de defeitos internos aos materiais que se deslocavam da forma análoga à exemplificada na Figura 4, na qual a aplicação de uma força externa acarreta a movimentação desses defeitos, com um rearranjo atômico associado à tensão externa aplicada ([ABBASCHIAN; ABBASSCHIAN; REED-HILL, 2009](#)).

Figura 4 – Analogia de movimento de discordância durante a aplicação de uma força externa ao material.



Fonte: Adaptado de [Callister \(2010\)](#).

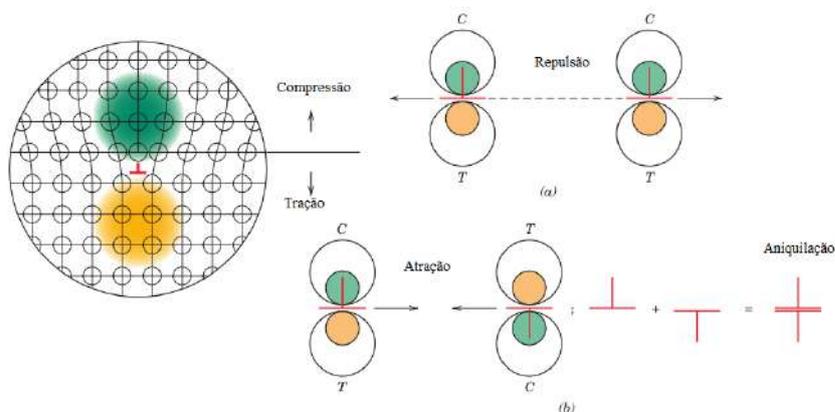
Tal fenômeno ocorre em planos e direções atômicas preferencias, geralmente os que tem maior fator de empacotamento<sup>7</sup>, até o ponto no qual tais planos são gradativamente saturados de discordâncias e outros defeitos, que provocam endurecimento do material com a aplicação de tensão. Por fim, as discordâncias encontram maior dificuldade em se movimentar, levando o material à ruptura (CALLISTER, 2010).

Durante a deformação, pequena parcela da energia desta energia é retida no material, aumentando a energia livre do mesmo (FEYNMAN; LEIGHTON; SANDS, 2010). Do ponto de vista termodinâmico, tal estado é instável, e o material deveria retornar espontaneamente ao seu estado de menor energia, ou seja, sem defeitos cristalinos (HULL; BACON, 2011), o que não ocorre de fato para a grande maioria dos materiais à temperatura ambiente (ABBASCHIAN; ABBASSCHIAN; REED-HILL, 2009).

Tal fato se deve à necessidade de uma certa energia de ativação, no caso, térmica, para que realize as etapas necessárias para alcançar um menor valor de energia livre. No caso das discordâncias, as mesmas se encontram em configurações complexas e com mecanismos de movimentação específicos em planos preferenciais, além de interagir com outras discordâncias e defeitos presentes no material (HOLT et al., 2009).

Um dos exemplos de tais interações é ilustrado na Figura 5, no qual as discordâncias de sentidos iguais tendem a ser repelir, enquanto as de mesmo sentido se combinam, aniquilando-se (HARTMAN et al., 2008); já na Figura 6, após a recombinação, há um excesso de discordâncias com mesmo sentido que se organizam em uma configuração de menor energia livre, formando um arranjo denominado *low angle grain boundary* (NEEDLEMAN et al., 2013).

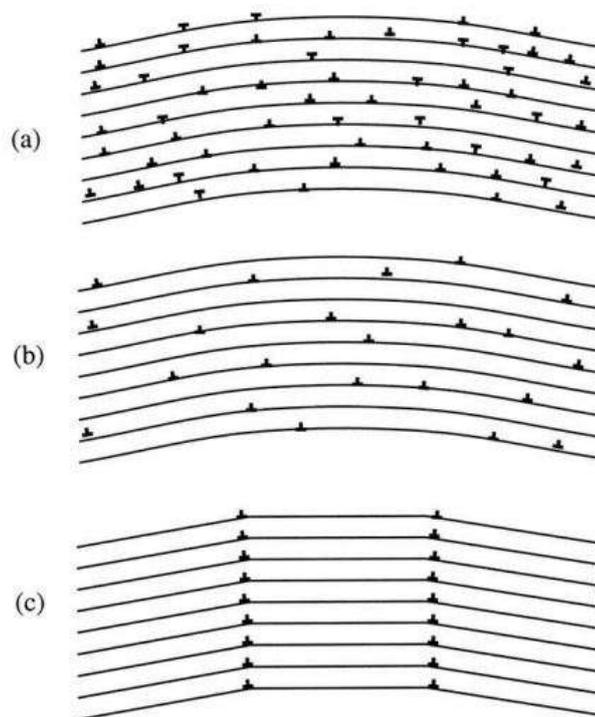
Figura 5 – Representação de interação entre discordâncias.



Fonte: Adaptado de Abbaschian, Abbasschian e Reed-Hill (2009).

<sup>7</sup> Com maior densidade de átomos, que proporciona facilidade nos mecanismos de movimentação das discordâncias em relação aos demais planos (HULL; BACON, 2011)

Figura 6 – Exemplo de rearranjo de discordâncias de mesmo sentido em configuração de menor energia livre, formando *low angle grain boundary*.



Fonte: Adaptado de [Hull e Bacon \(2011\)](#).

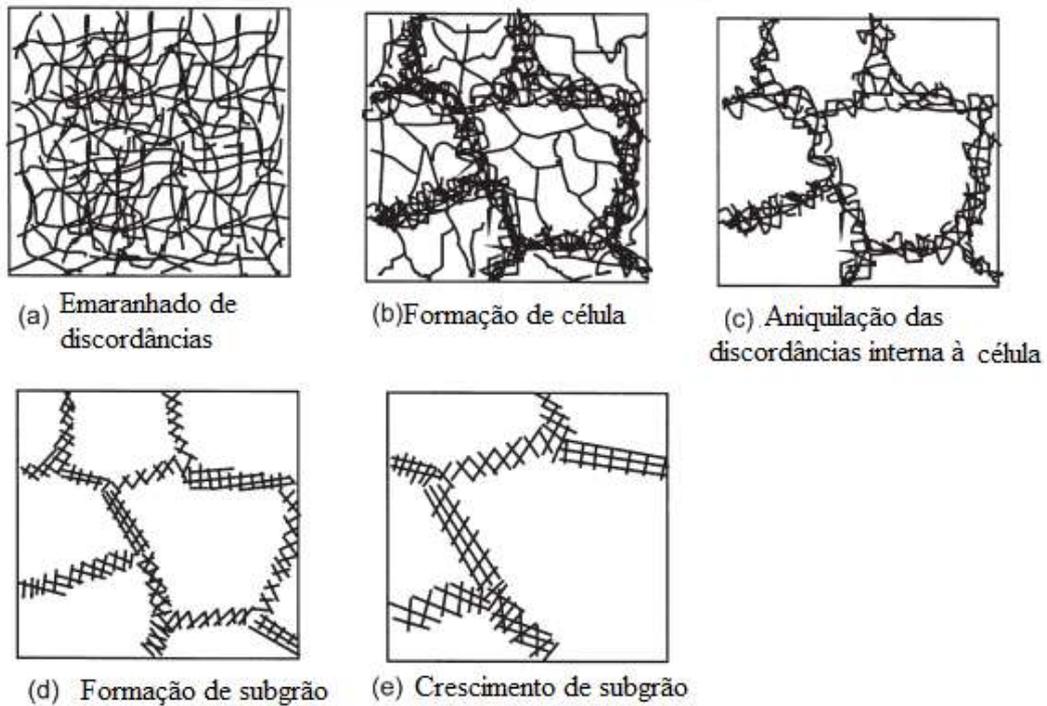
Como fora supracitado, a ativação dos mecanismos ilustrados - além de inúmeros outros presentes no material - se dá com o fornecimento de alguma fonte de energia de ativação, geralmente de natureza térmica<sup>8</sup>, o que caracteriza a etapa de recuperação do material, ilustrado na Figura 7, de A-C. O que se segue com a recuperação - ou paralela à mesma - é a recristalização, com crescimentos de novos grãos em novo arranjo energético, representado na mesma figura, de D-E<sup>9</sup> ([ABBASCHIAN; ABBASSCHIAN; REED-HILL, 2009](#)).

Paralelamente aos mecanismos de aniquilação de discordâncias, um atrativo de submeter lâminas de silício à tratamentos térmicos é a espessura do material, que permite acesso facilitado das discordâncias do material à superfície livre do mesmo ([HULL; BACON, 2011](#)). Quando as discordâncias se movimentam internamente ao material, há forças contrárias à mesma, o que não se encontra presente na superfície livre do material ([ROLLETT et al., 2004](#)), como ilustrado na Figura 8. Em (a), duas discordâncias se aproximam da superfície livre do material, em (b), uma das discordâncias desaparece e a outra muda de direção para reduzir sua energia livre total.

<sup>8</sup> O que permite que ative mecanismos de movimentação das discordâncias, como o *glide*, *cross slip*, *jog...* ([HULL; BACON, 2011](#))

<sup>9</sup> Há também controvérsias quando ao início e término dessas etapas, com autores, como ([ROLLETT et al., 2004](#)), defendendo que os dois mecanismos ocorram simultaneamente em B-C

Figura 7 – Representação simplificada de mecanismos de recuperação e recristalização de um material.



Fonte: Adaptado de Cerofolini e Meda (1985).

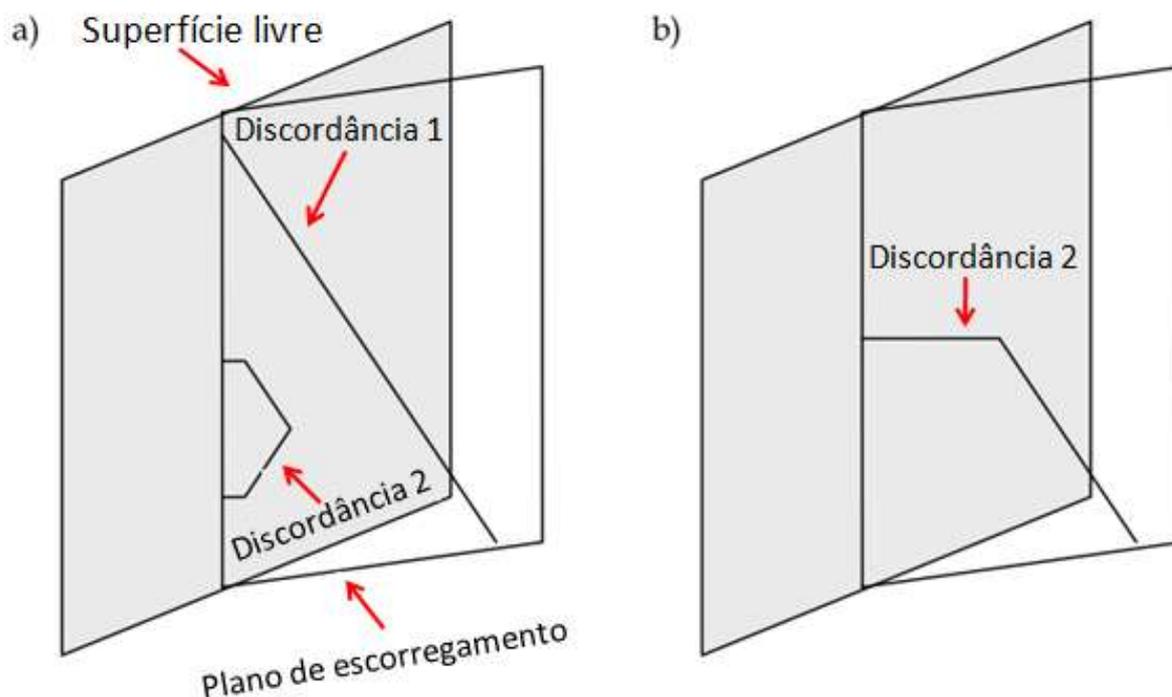
A classificação qualitativa do silício em ambiente fabril também é baseada em sua densidade de defeitos, apresentada na Tabela 2.

Tabela 2 – Padrão de discordâncias presentes em silício utilizado para fabricar células solares comerciais.

Material		Densidade de defeitos ( $cm^{-2}$ )
Mono-Si comercial		$10 - 10^3$
Poli-Si	regiões boas	$< 10^4$
	regiões degradadas	$10^4 - 10^6$
	regiões seriamente degradadas	$10^6 - 10^8$

Fonte: Adaptado de Smets et al. (2016) e Rachow et al. (2016).

Figura 8 – (A) Movimento de discordâncias em torno superfície livre; (B) Efeito da superfície livre.



Fonte: Adaptado de Reiche e Kittler (2011).

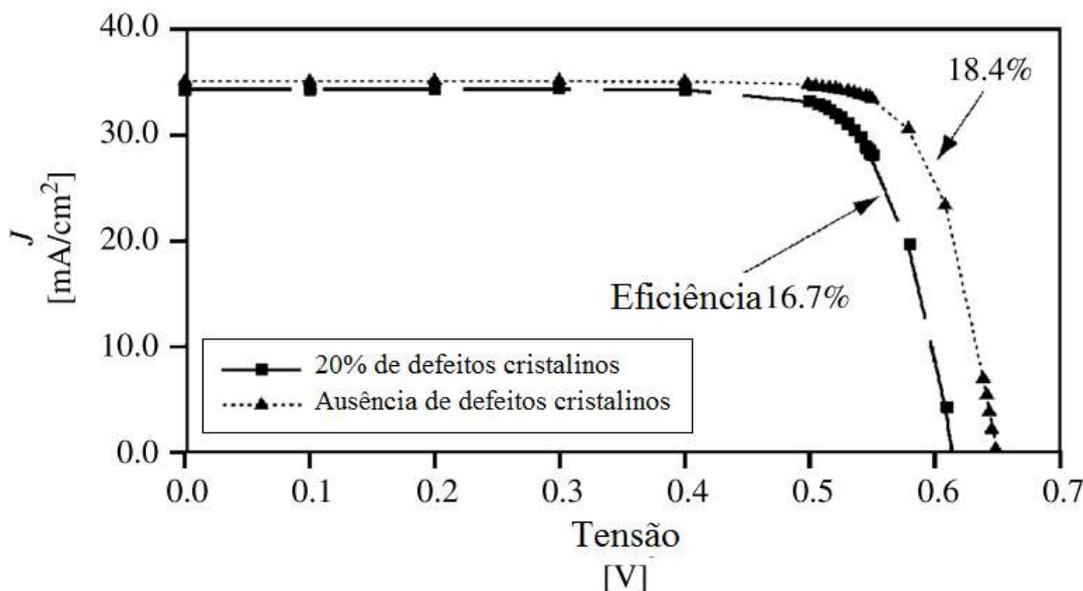
Como citado anteriormente, pelo atrativo de reduzidos custos produtivos e de repasse ao fornecedor, o silício policristalino tem predominância no mercado, apesar dos seus defeitos estruturais afetarem negativamente sua eficiência energética, como demonstrado na Figura 9, nos parâmetros de densidade de corrente -J- e tensão -V.

Outros defeitos também se encontram presentes no silício policristalino, como os contornos de grão, que são imperfeições<sup>10</sup> que separam cristais de diferentes orientações (HULL; BACON, 2011), podendo impedir ou dificultar a movimentação das discordâncias (ABBASCHIAN; ABBASSCHIAN; REED-HILL, 2009).

Apesar do conceito de discordâncias ter surgido no início do século XX, sua observação só foi possível com o advento da microscopia eletrônica de transmissão, nos anos 1950. Em tal procedimento, uma fina chapa - na ordem de 50 nm - de material é bombardeada por um feixe de elétrons, que são dispersos sob a influência de defeitos cristalinos, criando um contraste escuro na imagem gerada (ADAMCZYK; STOKKAN; SABATINO, 2018).

<sup>10</sup> Para a área de semicondutores são considerados como tal, mas quase a maioria dos materiais utilizados atualmente são policristalinos, como aço, alumínio, cobre, etc., sendo o silício monocristalino o único produzido sem contornos de grão em escala industrial (SMETS et al., 2016).

Figura 9 – Impacto negativo da presença de defeitos cristalinos em duas células solares de silício.



Fonte: Adaptado de [Sopori \(2002\)](#).

Desta maneira, conhecendo-se as dimensões das amostras utilizadas, é possível mensurar o comprimento das discordâncias observadas e dividi-la pelo volume da amostragem, o que resulta na densidade de discordâncias da área de amostragem ([VOORT, 1999](#)).

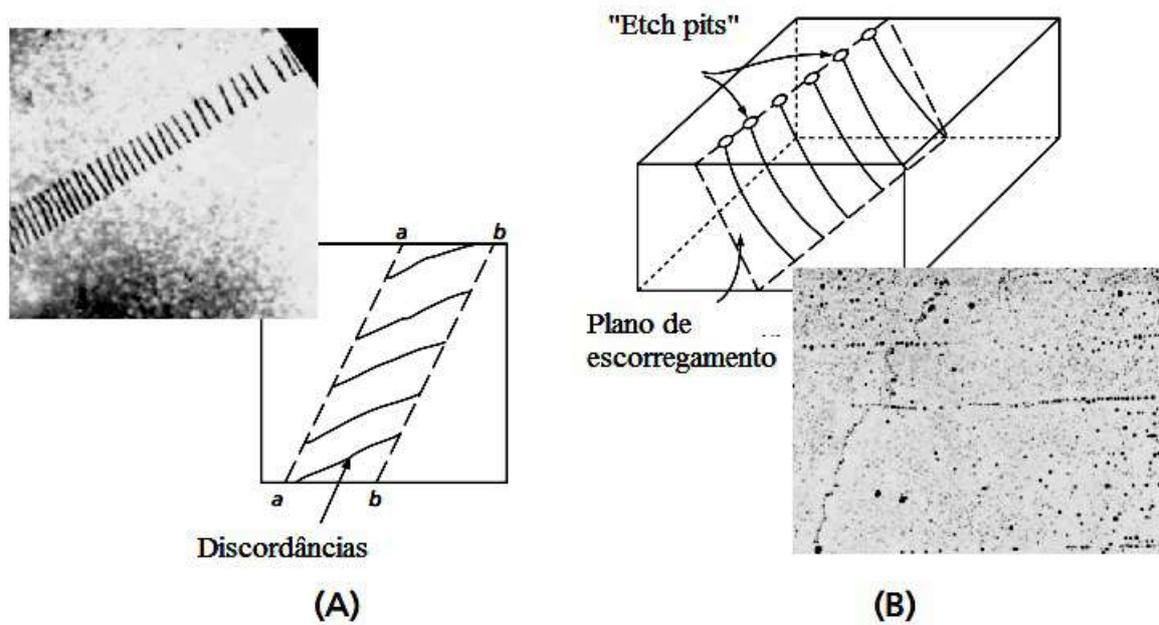
Por conta da espessura do material e demanda na preparação da amostra, outros meios de observação e quantificação de densidade de discordâncias foram concebidos ([HARTMAN et al., 2008](#)). Uma dessas formas é o uso de ataque químico para realce de defeitos, que por serem uma zona de maior energia promovem a maior taxa de reação nesta área e geram contraste com as áreas isentas de defeitos quando na observação por microscópio ([NEEDLEMAN et al., 2013](#)).

Através de tal método, as linhas de discordância que intercedem a superfície quimicamente atacada<sup>11</sup>, gerando pequenas cavidades denominadas *etch pits*. A quantificação da densidade de defeitos é dada pela razão entre o número de *pits* em determinada área por esta mesma área ([NEEDLEMAN et al., 2013](#)).

<sup>11</sup> Há também outras formas de realce de defeitos cristalinos, como uso de plasma, técnicas de fotoluminescência, aquecimento da amostra, mas por conta da disponibilidade dos reagentes químicos em relação às máquinas específicas para as demais técnicas, a mesma é mais aplicada em ambientes de pesquisa e desenvolvimento ([GEELS; KOPP; RÜCKERT, 2007](#))

Micrografias de ambas as formas mencionadas são ilustradas na Figura 10, em que A representa a observação por microscopia eletrônica de transmissão de ferro de alta pureza laminado a frio a 80% e B apresenta a micrografia por microscopia óptica de Magnésio .

Figura 10 – Observação de defeitos cristalinos: (A) Aço atacado com ácido picral, aumento de 10000x; (B) Magnésio, sem ataque, ampliação 100x.

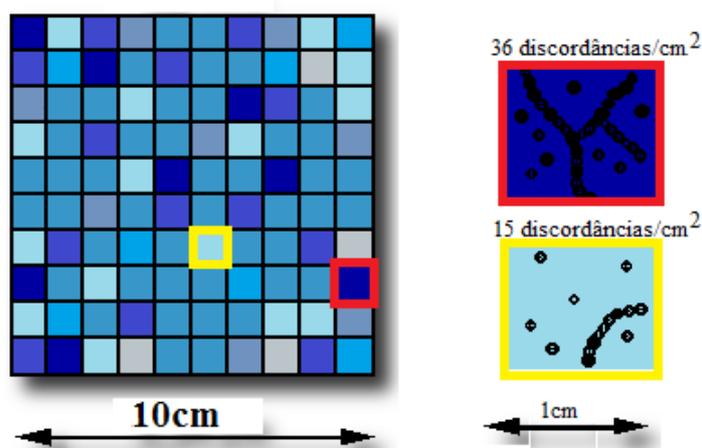


Fonte: Adaptado de [Abbaschian, Abbasschian e Reed-Hill \(2009\)](#).

A quantificação das discordâncias é obtida através da contagem manual do comprimento das mesmas e divisão pelo volume equivalente do material no caso de observação em microscópio de transmissão eletrônica e contagem de cada *etch pit* obtido e divisão pela área relativa no caso de observação por microscópio óptico, esta última ilustrada na Figura 11. Ambos os métodos podem ser realizados manualmente ou através de softwares específicos presentes em microscópios ou algoritmos especialmente desenvolvidos para tal fim.

## 2.2 Parâmetros Elétricos de Células Solares

A caracterização elétrica dos materiais semicondutores apresenta uma grande gama de testes, que podem ser usados complementarmente e evoluem para suprir a demanda contínua da indústria de melhor resolução e elevada rapidez ([RAZEGHI, 2010](#)). Após o corte do lingote, a lâmina de silício é intensivamente processada para obter a célula solar, que pode ter seus parâmetros de eficiência extraídos ao fim do processamento ([SAGA, 2010](#)).

Figura 11 – Ilustração de contagem manual de *etch pits*.

Fonte: Autor.

Porém, há a necessidade de verificar as características elétricas do material na etapa pré-processamento, quando o mesmo se encontra em forma de *wafers*. Tal etapa é conduzida a fim de evitar o risco de descarte caso o mesmo não cumpra com os requisitos necessários no fim da linha, causando perdas de produção (MISHRA; SINGH, 2008).

Dentre os testes adotados para controle de qualidade das lâminas recém-cortadas – também podendo ser usado após cada etapa de processamento – o decaimento de fotocondutância por micro-ondas<sup>12</sup> apresenta vantagem em ser um método que apresenta os resultados através de um mapeamento da amostra, destacando zonas com propriedades diferentes.

O esquema simplificado do teste é ilustrado na Figura 12, no qual a amostra é excitada durante um período pré-determinado para geração de portadores de carga, também podendo-se manipular o comprimento de onda aplicado. O mecanismo de excitação é em seguida desligado, e as cargas minoritárias recombinaem-se em determinada localização e após certo período, este dependente da densidade de defeitos cristalinos presentes: com menor tempo de vida dos portadores em zonas com alta concentração de defeitos e vice-versa.

<sup>12</sup> Tradução livre do termo *Microwave Photoconductance Decay*.

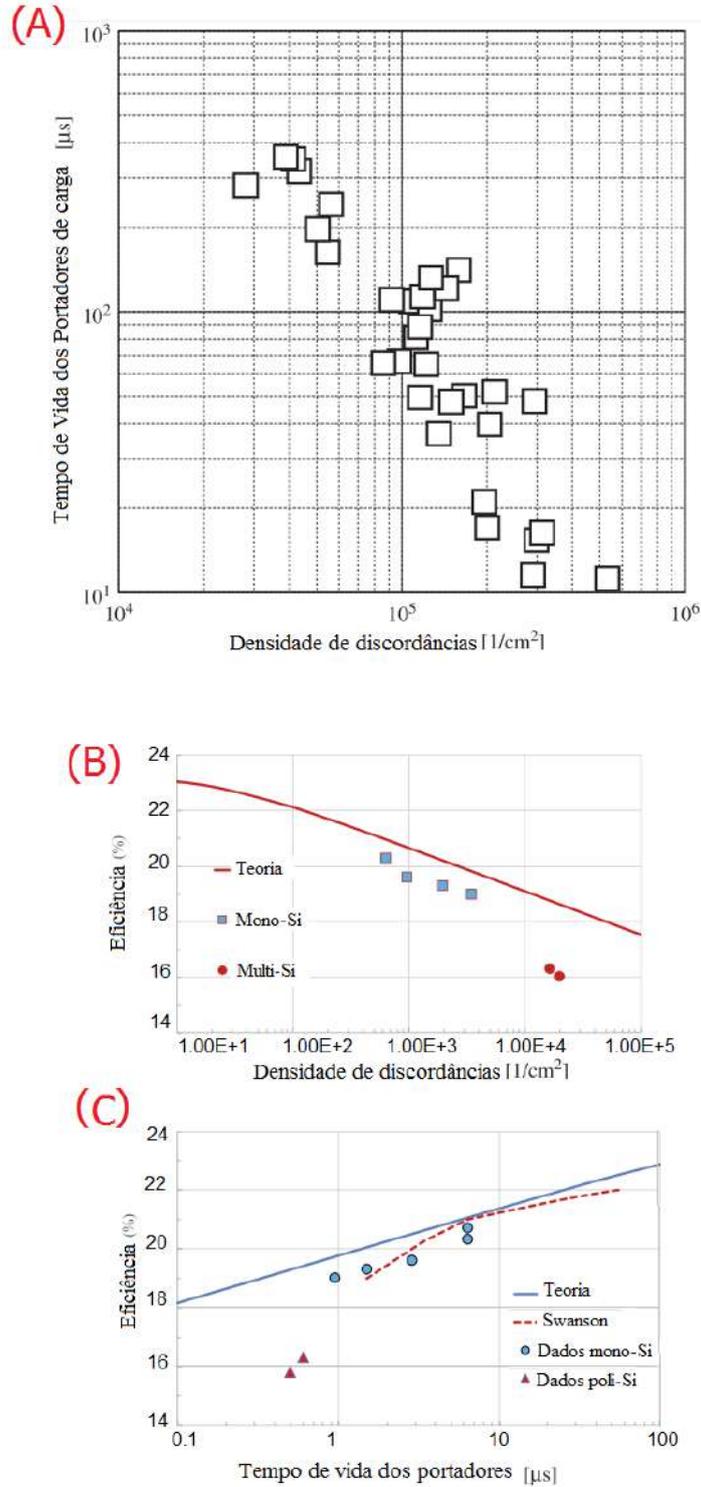
Figura 12 – Esquema de teste de Decaimento de Fotocondutância por Microondas.



Fonte: Adaptação de imagem cedida por Freiberg, GmbH. Acervo da empresa.

Por fim, a Figura 13 apresenta a inter-relação entre parâmetros elétricos, como eficiência e tempo de vida dos portadores e densidade de discordâncias.

Figura 13 – Relação genérica entre densidade de defeitos, tempo de vida dos portadores e eficiência de células solares.



Fonte: (A) Adaptado de Needleman (2016); (B) e (C) Adaptado de Rachow et al. (2016).

## 2.3 Processamento e Obtenção das Células Solares

Além do propósito de processamento de células de silício do presente trabalho, o tratamento químico realizado para remoção das camadas complementares ao substrato de silício é um dos passos fundamentais para observação dos defeitos cristalinos em questão.

### 2.3.1 Processamento de Células Fotovoltaicas

Objetivando maximizar as propriedades elétricas e ópticas das células fotovoltaicas, elementos adicionais se encontram presentes sobre estas, como eletrodos de prata e alumínio, camada antirreflexiva, dentre outros. Tais células são interconectadas, encapsuladas em resina para proteção contra umidade, juntamente com vidro para conferir resistência mecânica às mesmas, formando o painel fotovoltaico (GUERRERO-LEMUS; MARTÍNEZ-DUART, 2013).

Os fabricantes de painéis fotovoltaicos fornecem geralmente 25-30 anos de garantia dos mesmos com determinada porcentagem de degradação anual aceitável na performance elétrica (IEA, 2018). Os principais modos de falha dos painéis fotovoltaicos estão ligados ao desgaste do vidro por agentes externos, degradação do encapsulamento plástico que reveste as células fotovoltaicas (KOONTGES et al., 2013), resultando no ingresso de umidade e poeira nas células fotovoltaicas, sucedendo na corrosão dos eletrodos (LATUNUSSA et al., 2016), além de problemas nos componentes elétricos.

Em razão dos modos de falha apresentados se encontrarem principalmente relacionados à elementos externos do substrato de silício, a reutilização do mesmo após tratamento adequado pode ser uma alternativa possível para reciclagem do mesmo e redução no impacto energético que resultaria na produção de novas células fotovoltaicas (ALSEMA, 2000).

### 2.3.2 Reciclagem de Módulos Fotovoltaicos de Silício

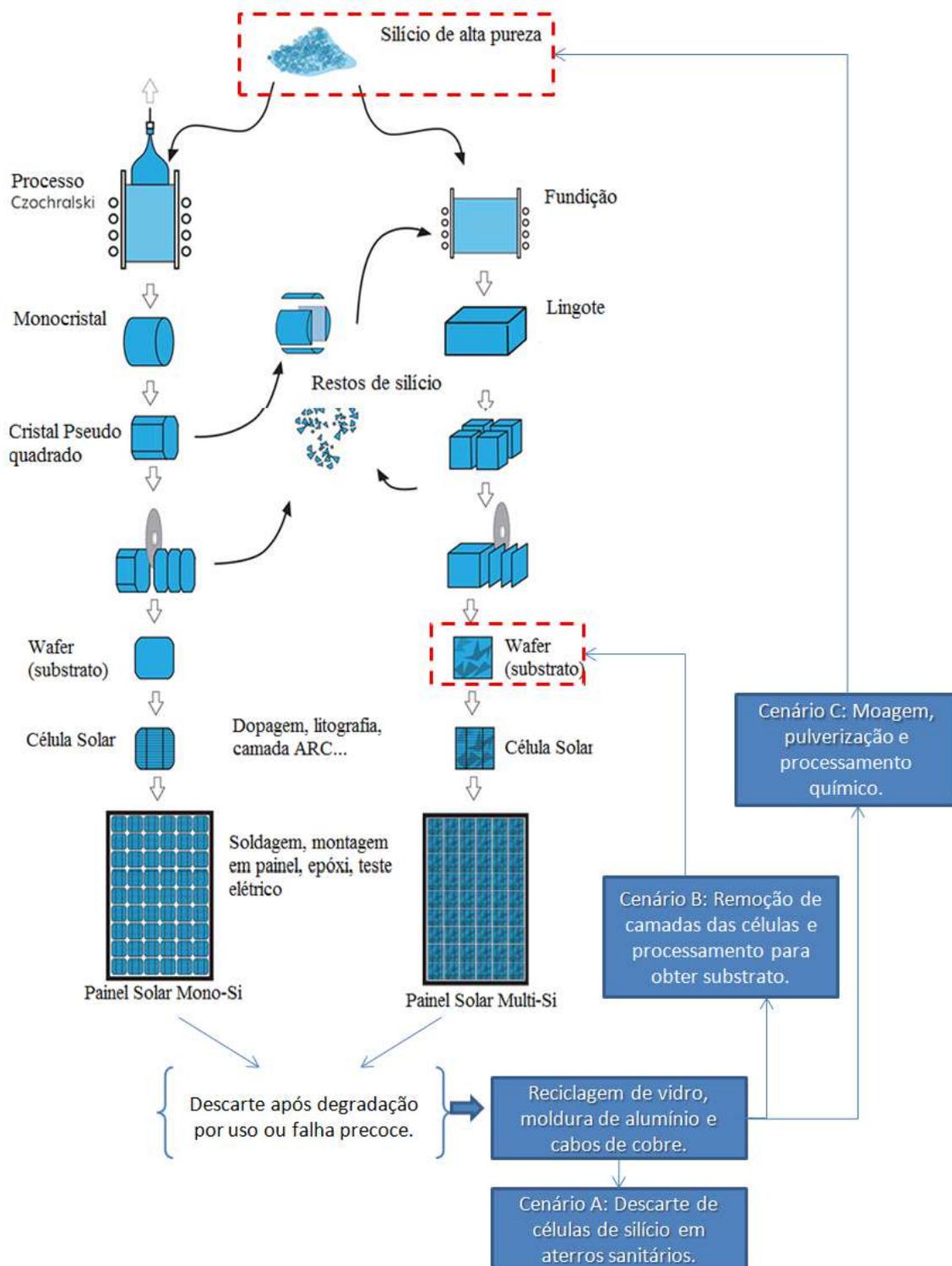
Até o início do século XXI, o descarte módulos fotovoltaicos não apresentavam porcentagem significativa, não havendo procedimentos padrões para reciclagem dos mesmos (ABDELHADY; ABD-ELHADY; FOUAD, 2017). Em 2012, a diretiva WEEE (Waste Electrical and Electronic Equipment) apresenta a porcentagem mínima em massa a ser reciclada de módulos fotovoltaicos (LUNARDI et al., 2018). Para cumprir tal meta, o desmonte manual da moldura de alumínio e vidro é suficiente – o que corresponde a aproximadamente 80% em massa (ELLABBAN; ABU-RUB; BLAABJERG, 2014).

A problemática de tal procedimento é que as células solares<sup>1</sup> agregam grande parte do custo de fabricação e a extração do silício e prata de tais células apresenta relativa complexidade (SMETS et al., 2016). Uma das formas é a pulverização das células

solares seguida por tratamentos térmicos e químicos para obtenção de prata pura e silício, aplicada em uma planta piloto de reciclagem de módulos solares na Europa, a PV Cycle (LATUNUSSA et al., 2016).

Em geral, os mecanismos que ocasionam falhas ou degradação em células solares são relacionados às camadas complementares ao silício, como os eletrodos, vidro, EVA e vidro (KOONTGES et al., 2013), levantando a possibilidade de reaproveitar os wafers de silício provenientes de tratamento adequado, para futuro reprocessamento. O cenário apresentado, juntamente às abordagens realizadas em plantas de reciclagem são apresentadas na Figura 14 em paralelo à etapa de reprocessamento em que os resíduos poderiam ser reintroduzidos durante o processamento industrial.

Figura 14 – Representação simplificada de manufatura de células fotovoltaicas de silício cristalino.



Fonte: Adaptado de [Saga \(2010\)](#).

### 2.3.3 Processamento Químico de Células Solares

Para decapar ou remover as camadas complementares ao silício presentes na célula fotovoltaica, pode-se seguir uma das duas vertentes: o uso de plasma, caracterizando o *dry etch* ou o uso de reagentes químicos, característico do *wet etch* (FATHI, 2007). A implementação desse último é mais acessível por não necessitar de maquinário específico na maioria dos casos, além da alta velocidade do processo (ADAMCZYK; STOKKAN; SABATINO, 2018) quando comparado ao processamento por *dry etch*.

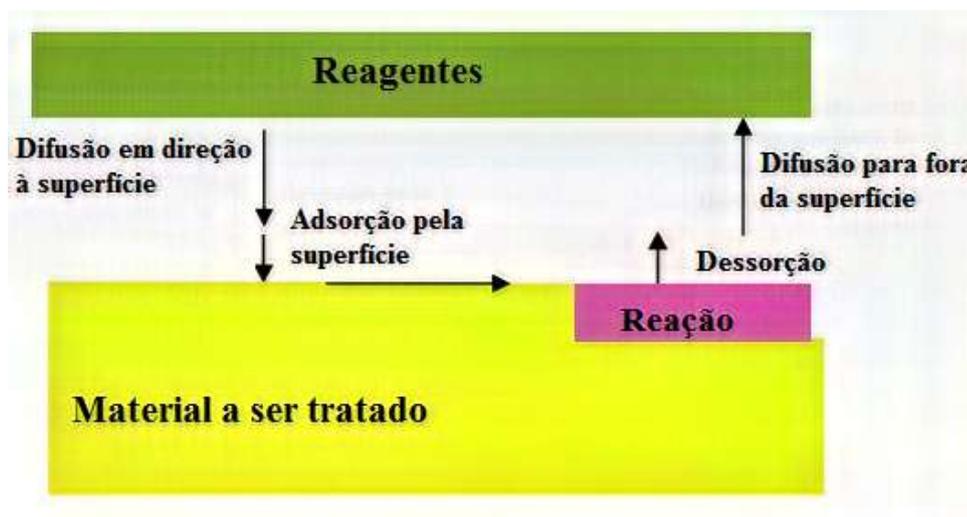
As soluções químicas utilizadas no processo de *wet etch* direcionado ao material do presente trabalho podem ser simplificadas pela presença de agente(s) oxidante(s), agente(s) para dissolver o óxido formado e solvente(s) (HARTMAN et al., 2008).

Os agentes oxidantes típicos são peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ), ácido nítrico ( $HNO_3$ ) ou trióxido de cromo ( $CrO_3$ ). Já os responsáveis pela dissolução do óxido são geralmente hidróxido de amônio ( $NH_4OH$ ), ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ), ácido fluorídrico ( $HF$ ), ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ) e ácido clorídrico ( $HCl$ ). Em relação aos solventes aplicados, o uso majoritário é de água deionizada ( $H_2O$ ) e ácido acético glacial ( $CH_3COOH$ ) (FATHI, 2007), ambos auxiliando no transporte dos reagentes e subprodutos durante a reação.

Além das preparações utilizadas, existe a presença de mecanismos físicos e químicos que afetam a cinética do processo, estes descritos sucintamente na Figura 15. Devido à presença de várias etapas na reação, a mesma tem sua velocidade delimitada pelo estágio mais lento, podendo-se usar de recursos para aumentar a cinética.

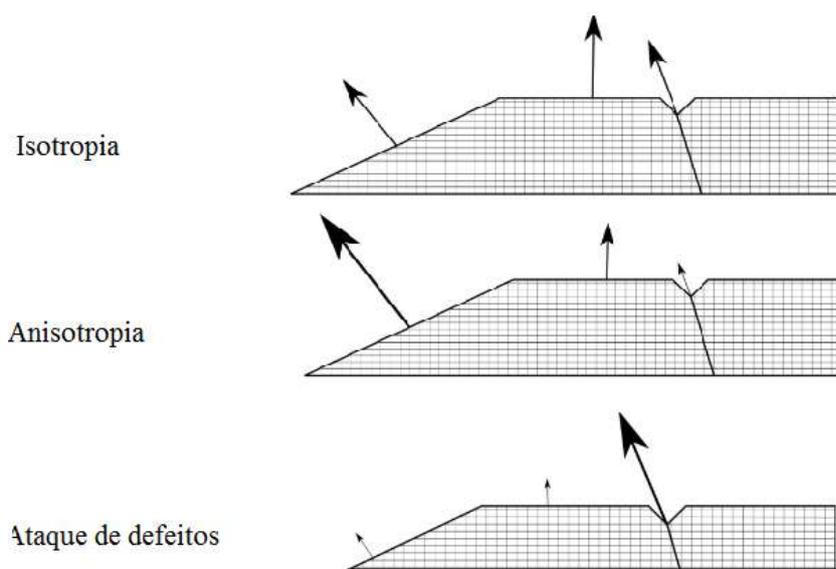
Como exemplo, em determinadas reações a evolução intensa de gás hidrogênio acaba por formar uma barreira para a difusão dos reagentes e produtos, que além de reduzir a cinética da mesma pode resultar na aderência de subprodutos à superfície do material tratado (RACHOW et al., 2016). Para solução de tal caso, a solução é agitada. Outros fatores para problemas ocorridos durante tais reações são minimizados ou extintos através da manipulação das proporção de reagentes, controle de temperatura ou uso de recursos complementares, como ultrassom (YOSOSUKA; KAWASAKI, 1988).

Algumas formulações apresentam seletividades distintas em relação à um substrato de mesma natureza, como a preferência por determinado plano cristalográfico ou por defeitos presente no material como ilustra a Figura 16. Tal ataque de natureza preferencial por defeitos é amplamente conhecido na área metalúrgica para análise de materiais metálicos (VOORT, 1999).

Figura 15 – Diagrama simplificado de mecanismos químicos de *wet etch*.

Fonte: Adaptado de [Glunz, Preu e Biro \(2012\)](#).

Figura 16 – Orientação preferencial (ou ausência) das soluções químicas.



Fonte: Adaptado de [Schindler et al \(2008\)](#).

### 2.3.4 Processamento Digital de Imagens

Técnicas de digitalização e processamento de imagens são aplicadas em diversas áreas como em imagens médicas ([WEN et al., 2016](#)), robótica ([XU; ZHOU; FEI, 2014](#)), energias renováveis ([AGHAEI et al., 2017](#)), dentre outras áreas. Neste penúltimo ramo, as técnicas são aplicadas para estudo de condições ambientais, monitoramento e supervisão remota, todas aplicações de campo ([ADAMCZYK; STOKKAN; SABATINO, 2018](#)).

À nível laboratorial, as técnicas de digitalização podem ser de grande valia para caracterização de materiais da área fotovoltaica (ASTM F 1809-97, 1997), como ferramenta complementar à análise de microestrutura e quantificação ao microscópio óptico (NEEDLEMAN et al., 2013).

Na etapa de digitalização da imagem em 2-D por um sensor, a amostra a ser analisada interage com a luz (podendo ser ambiente ou artificial) e a câmera que equipa o sensor capta a luz e a converte em sinais elétricos que serão interpretados pelo computador (GONZALEZ; WOODS, 2002). Alguns problemas intrínsecos são causados durante a aquisição da imagem, o que gera ruído, que pode gerar falsos resultados. Para lidar com tal problema, há uma ampla gama de filtros que atenuam o efeito do ruído<sup>13</sup> (LAMPERT; WIRJADI, 2006).

Dentre esses, a transformada de Fourier (TF) é amplamente utilizada em análises laboratoriais e desempenha papel importante na área do processamento digital, uma vez que o conceito principal de Fourier mostra que qualquer sinal ou sequência contínua poder ser expresso por meio de uma série de senos e cossenos (STRAUCH et al., 2017). Sinais que possuem difícil conversão no domínio do tempo, tornam-se de fácil análise no domínio da frequência (XU; ZHOU; FEI, 2014).

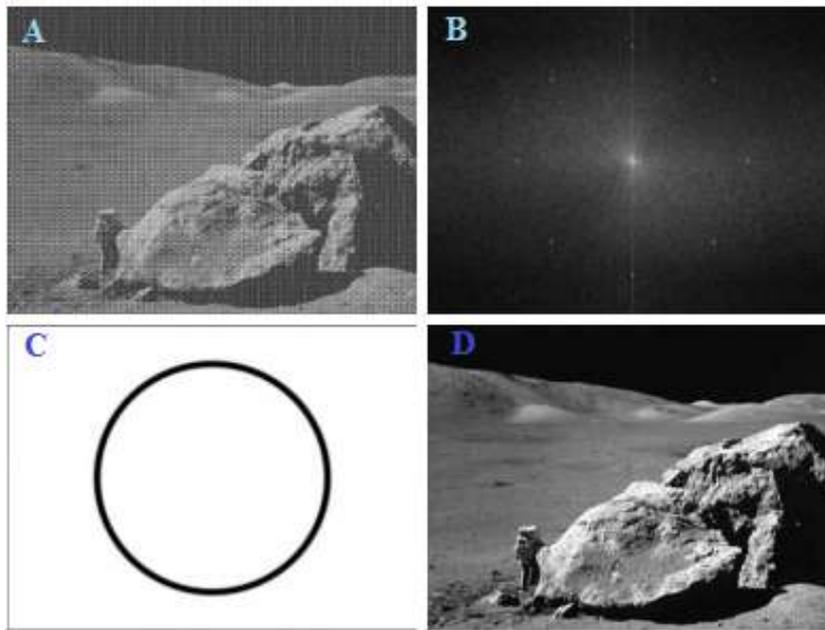
A transformada de Fourier se apresenta em dois caminhos diferentes que geram a mesma resposta, diferindo apenas no tempo de processamento: a transformada direta, que usa redundância em seus cálculos e a transformada rápida, mais sucinta (SIDDIQUE et al., 2018).

A aplicação da transformada de Fourier para remoção de ruído com determinada frequência é ilustrada na Figura 17, na qual (A) apresenta a imagem corrompida por interferência de ruído sinusoidal; (B) ilustra transformada no domínio da frequência, mostrando os picos energéticos -pequenos pontos claros; (C), a máscara utilizada para remover o ruído e (D) a imagem de volta ao domínio do tempo com ruído removido. Tais distorções são suprimidas pela aplicação de uma máscara ou com a remoção de frequências específicas do ruído, resultando em uma imagem com menor interferência para melhor interpretação (LUNARDI et al., 2018).

Seguido ao uso de filtros, a técnica do limiar (*threshold*) permite a separação da imagem em duas regiões - abaixo e acima do limiar especificado (ADAMCZYK; STOKKAN; SABATINO, 2018). Para determinação do melhor valor de limiar a se adotar, são adotados algoritmos que calculam parâmetros da imagem e seu histograma. Um desses exemplos, que apresenta grande utilização pela facilidade de implementação é o método de Otsu, baseado no histograma para a definição do limiar automático de imagens e propõe a divisão da imagem em primeiro e segundo plano (XU; ZHOU; FEI, 2014).

<sup>13</sup> Por se tratar de digitalização, a aquisição da imagem em um instrumento eletrônico tem a presença inerente de ruído elétrico, o que impacta na imagem

Figura 17 – Exemplificação de uso de transformada de Fourier em imagem corrompida por ruído.



Fonte: Adaptado de [Gonzalez e Woods \(2002\)](#). (Imagem original cortesia da NASA).

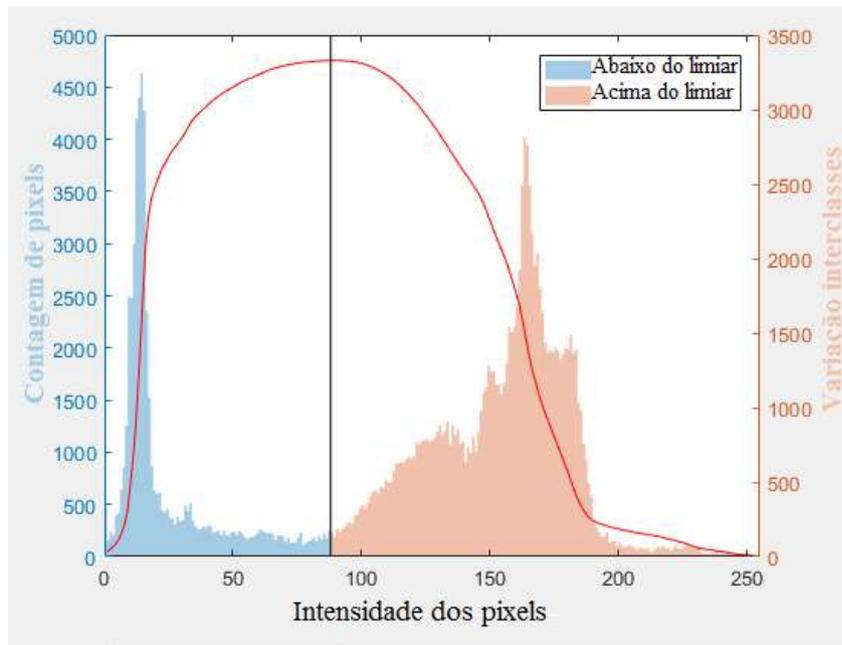
O *threshold* é o valor para o qual há a menor variância intraclasses e maior variância interclasses, como representado na Equação 2.1.

$$\sigma_2 = \sigma_w^{2(t)} + q_1(t)(1 - q_1(t))(\mu_1(t) - \mu_2(t))^2 \quad (2.1)$$

onde  $\sigma_2$  é a total variância da imagem ;  $\sigma_w^2(t)$  é a variância intraclasses; E o restante da equação é a variância interclasses, composta de  $q(t)$ , que é a probabilidade de ocorrência de cada pixel e  $\mu(t)$ , que é a média.

O resultado gráfico de tal operação em um histograma é ilustrada na Figura 18, em a equação 2.1 tem a variância total constante e a mínima variância intraclasses é obtida quando se tem a máxima variância interclasses.

Figura 18 – Utilização da técnica de limiar - *threshold* de Otsu em imagem para posterior extração de atributos.



Fonte: Adaptado de [Gonzalez e Woods \(2002\)](#).

## 2.4 Estado da Arte

Os artigos discutidos nesta secção tiveram como critério de busca a relação com um ou mais temas relacionados ao presente trabalho: tratamento térmico em silício, reprocessamento de lâminas de silício e determinação de propriedades elétricas e microestruturais de silício, artigos estes publicados na última década.

Em [Stokkan et al. \(2012\)](#), o tratamento térmico adotado na amostra de silício policristalino recém-cortado do lingote ocorreu em temperatura fixa de 1400°C, durante 4 horas sob atmosfera de argônio. As amostras utilizadas mediam 10 vezes a espessura normal das lâminas de silício utilizadas na indústria - 2mm. Os defeitos de interesse foram destacados através de ataque metalográfico e quantificados por contagem manual com auxílio de microscópio óptico em áreas pré-selecionadas tanto no pré- como pós-forno. Constatou-se que devido à espessura da amostra o efeito de redução foi somente superficial, devendo ser usada para pesquisas futuras a espessura de lâmina utilizada em ambiente industrial - de 150 à 250  $\mu$  m.

Em [Reimann et al. \(2015\)](#), o tratamento térmico foi realizado por longos períodos a alta temperatura com ou sem carga mecânica, em atmosfera de argônio, objetivando fornecer energia para ativação dos mecanismos de aniquilação de discordâncias. As resistividades das amostras foram analisadas antes e após tratamento para utilizar o ataque metalográfico adequado, pois houve mudança de tais parâmetros durante o processamento térmico. Ao

fim de ambos os experimentos, os resultados computados mostraram aumento da densidade de discordâncias. Na observação local de áreas pré-selecionadas por microscopia eletrônica de varredura e óptica, os resultados apontaram para redução dos defeitos. Por conta da mudança dos ataques metalográficos que foram selecionados - que são dependentes da resistividade do material - os mesmos podem ter afetado o comparativo do mapeamento inicial e final.

[Latunussa et al. \(2016\)](#) apresenta uma metodologia para reciclagem de células solares através de processamentos mecânico e químico, analisando o impacto ambiental, consumo elétrico e de combustível e o montante de material reciclado e resíduos gerados. Neste artigo, o painel solar é macerado visando a simplificação do desmonte das camadas presentes no mesmo. A separação dos maiores constituintes é dada à seguir, com a remoção de vidro, cobre e queima do EVA. Os resíduos seguintes são provenientes da célula solar: silício, alumínio, prata, óxidos e nitretos de silício, que são removidos por preparações químicas e são vendidos às fábricas. Destaque é dado ao silício, que se encontra com alto nível de contaminantes e se utilizado para produção de semicondutores necessita de processamento extra na planta fabril.

[Strauch et al. \(2017\)](#) estuda os efeitos da posição relativa da célula solar no molde de fundição na formação de defeitos cristalinos no silício policristalino. Para a determinação de tais são analisadas parâmetros microestruturais e de atividade elétrica. Conclui-se em tal trabalho que as amostras mais próximas à extremidade inferior apresentam maior densidade de defeitos, que afetam a eficiência elétrica final da célula solar.

Por fim, em [Adamczyk, Stokkan e Sabatino \(2018\)](#) caracteriza lâminas de silício policristalino mapeando-as com auxílio de processamento de imagem e relacionando ataques metalográficos distintos visando obtenção do mesmo resultado.

Na Tabela 3 é apresentado um resumo dos trabalhos relacionados ao assunto em questão na presente dissertação, focando nos objetivos, metodologia, resultados obtidos e oportunidades encontradas.

Tabela 3 – Resumo de trabalhos relacionados ao tema em questão no presente trabalho.

Autor	Objetivos	Metodologia	Resultados	Oportunidades
Stokkan et al. 2012	Investigar efetividade do tratamento térmico na superfície e no interior da amostra.	Uso de lâminas de 2mm de poli-Si. Atmosfera de argônio a 1400°C por 4h.	Redução de defeitos somente superficiais. Taxa de redução dependente da densidade inicial de defeitos.	Grande espessura de material usado.
Reiman et al, 2015	Usar longos períodos em forno ou carga mecânica para redução de defeitos.	Tratamento térmico por longos períodos ou torção das amostras + calor para redução de defeitos.	Alteração da resistividade das amostras. Redução de defeitos comprovada qualitativamente.	Ataques metalográficos dissimilares no pré- e pós-forno.
Latunussa et al, 2016	Instituir método e avaliar etapas de reprocessamento de painéis solares obsoletos.	Viabilidades técnicas, ambientais e LCA do método de reprocessamento adotado.	Alta taxa de reaproveitamento. Impactos ambientais relativamente positivos.	Materiais reprocessados em forma pulverizada.
Strauch et al, 2017	Análise estatística de defeitos do substrato de silício em relação a posição no molde de fundição.	Imagens de atividade elétrica e óptica associadas à processamento de imagens.	Maior densidade de defeitos na extremidade inferior do molde degrada todo o lingote de silício.	Danos mecânicos provenientes do corte das amostras não removidos, podendo gerar falsos positivos.
Adamczyk et al, 2018	Caracterizar lâminas de poli-Si e correlacionar ataques metalográficos adotados.	Mapeamento de defeitos e verificação de resultados de ataques metalográficos distintos.	Correlação de ataques metalográficos para gerar resultados similares.	-

Fonte: Autor

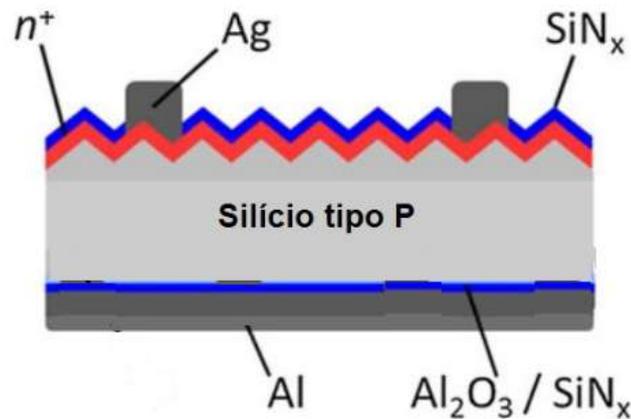
## 3 Metodologia

Neste capítulo são apresentados os materiais e métodos adotados durante o percurso do trabalho para alcançar os objetivos prescritos.

### 3.1 Obtenção das Amostras

As amostras utilizadas foram cedidas pelo Departamento de Eletrônica do IFCE *campus* Maracanaú, em forma de células fotovoltaicas comerciais de silício policristalino, do tipo padrão<sup>1</sup>, com esquema da composição ilustrado na Figura 19. As células apresentam dimensão padronizada de 156 mm x 156 mm e 0,3 mm de espessura.

Figura 19 – Esquema ilustrando organização das camadas que compõem a célula fotovoltaica adotada no trabalho - fora de escala.



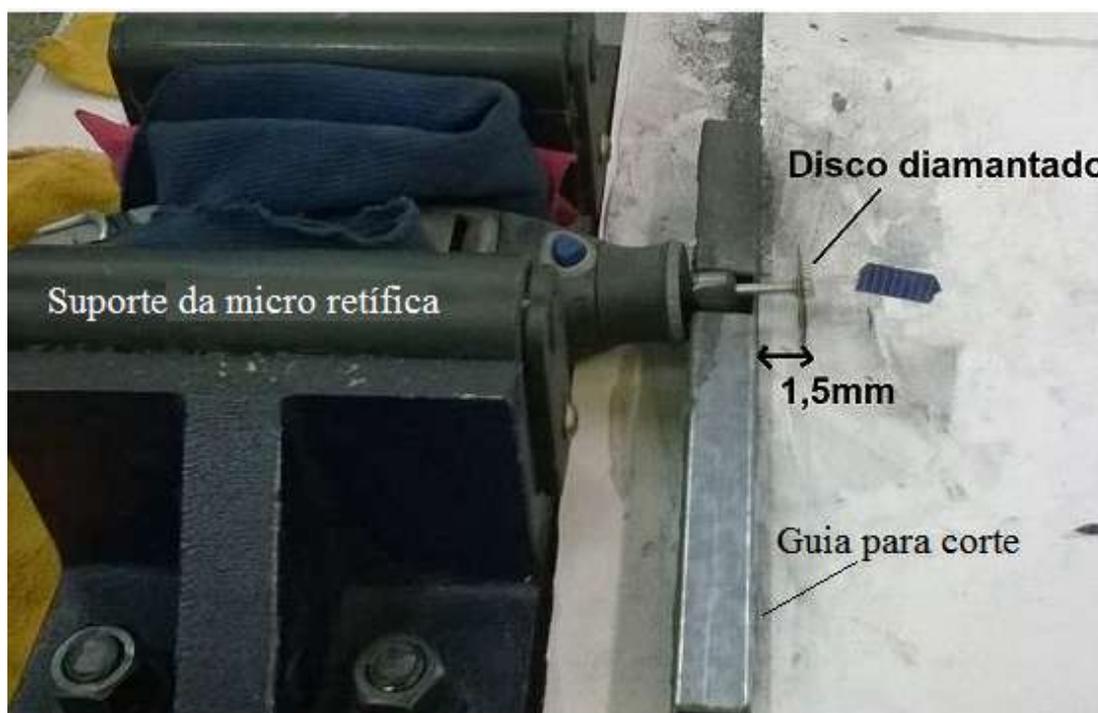
Fonte: Adaptado de [Luque e Hegedus \(2003\)](#).

Visando simplificar a manipulação das amostras em etapas posteriores, as mesmas foram seccionadas de acordo com esquema representado na Figura 20. Foi tomado como modelo uma cortadora metalográfica de precisão de chapas finas.

O mecanismo é composto de motor de alta rotação presente em uma micro retífica *DREMEL* 3000. A ferramenta de corte usada deveria danificar minimamente o material em questão, necessitando ser de material de grande dureza e de pequena espessura, sendo adotado o uso de disco de corte diamantado, da fabricante *KGSorensen*, de 22mm de diâmetro e 0,10mm de espessura.

<sup>1</sup> Considerando-se como tipo padrão a configuração da célula solar de maior produção fabril, conhecida como BSF - *Back Surface Field*.

Figura 20 – Fotografia de mecanismo utilizado para seccionamento das amostras.



Fonte: Autor.

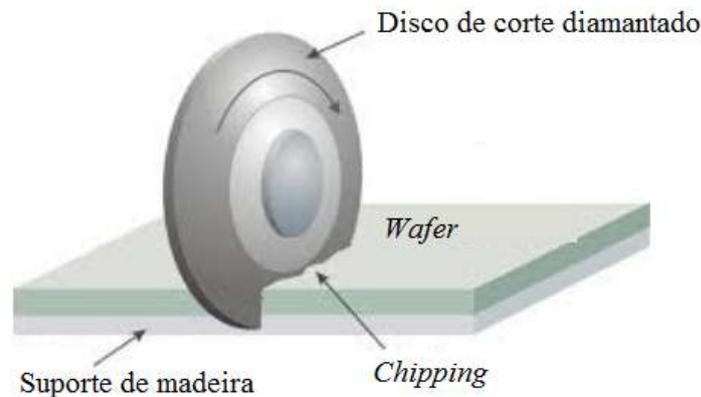
A micro retífica usada foi fixada em uma morsa de bancada e a base onde o material seria cortado foi composta de uma intercalado de chapas de madeira e isopor, para absorção das vibrações e choques mecânicos gerados durante o corte.

Um guia foi utilizado para auxiliar a movimentação linear das células fotovoltaicas durante o seccionamento. Por conta da distância entre o guia usado e o disco de corte as amostras seccionadas tiveram a dimensão final de 15x15mm. O avanço das células fotovoltaicas foi efetuado de forma manual, com melhores resultados para baixos avanços - aproximadamente 1cm/min - e rotação da micro retífica entre as faixas de 15000-20000 rpm.

O esquema do disco de corte e a célula fotovoltaica são mostrados em maior detalhe na Figura 21, com destaque para o *chipping* ou micro trincas decorrentes do corte, que podem influir negativamente nos resultados do trabalho.

Outras formas de corte são adotadas por outros autores, com eletroerosão à fio (GEELS; KOPP; RÜCKERT, 2007), corte a plasma (BUDHRAJA, 2012), uso de ferramentas manuais de ponta de diamante (VOORT, 1999), dentre outros. Estes dependem de máquinas e/ou ferramentas específicas, mas o mecanismo adotado supracitado foi adotado devido à disponibilidade, custo e resultados satisfatórios, apesar de ser de operação semi-manual.

Figura 21 – Esquema ilustrativo de mecanismo de corte das amostras de células fotovoltaicas, destacando as micro trincas ou *chipping* acarretado durante o processo.



Fonte: Autor.

As células apresentadas neste trabalho já se encontram isoladas de um painel fotovoltaico, mas no caso de um painel fotovoltaico a ser utilizado para reuso, as mesmas se encontram firmemente aderidas ao vidro e EVA por uma camada de epóxi. Neste caso, a extração das mesmas sem danos mecânicos pode se dar pelo uso de reagentes químicos, como imersão em Tricloroetileno durante 10 dias (LATUNUSSA et al., 2016), uso de um mecanismo de corte termomecânico desenvolvido recentemente no Japão (LUNARDI et al., 2018) ou aquecimento em forno (ADAMCZYK; STOKKAN; SABATINO, 2018).

## 3.2 Processamento Químico

A remoção das camadas complementares ao substrato de silício pode ser realizada por etapas mecânicas ou uso de maquinário específico, como plasma ou de forma química. Este último não necessita de equipamentos específicos, como no caso dos dois primeiros, além de apresentar alta seletividade ao material de interesse a ser removido e alta produtividade, com fácil automação de processo, sendo amplamente adotado na indústria de semicondutores e fotovoltaica.

Por conta do leque de soluções existentes para efetuar o processamento, as soluções adotadas no presente trabalho foram baseadas na disponibilidade e/ou fácil aquisição dos reagentes, além da velocidade da reação e facilidade de descarte - tendo este um caso peculiar para o ataque metalográfico utilizado.

Tabela 4 – Relação de reagentes químicos utilizados.

Reagente	Símbolo	Concentração (em peso)
Ácido sulfúrico	$H_2SO_4$	98%
Peróxido de hidrogênio	$H_2O_2$	30%
Ácido fosfórico	$H_3PO_4$	85%
Ácido acético glacial	$CH_3COOH$	99%
Ácido nítrico	$HNO_3$	70%
Fluoreto de amônio	$NH_4F$	-
Ácido fluorídrico	$HF$	49%
Trióxido de cromo	$CrO_3$	-
Ácido clorídrico	$HCl$	65%
Água deionizada	DIW	-

Fonte: Autor.

É importante destacar o uso de EPIs durante toda a fase de processamento químico, como luvas nitrílicas, soluções de emergência, máscara adequada para vapores químicos, óculos de proteção e em especial a manipulação em capelas de exaustão e o cuidado na manipulação do ácido fluorídrico, utilizado em grande parte das preparações. A listagem dos reagentes utilizados nesta etapa se encontra na Tabela 4.

Devido à etapa anterior do corte e ao manuseio, a amostra se encontra com resíduos de matéria orgânica (óleo, suor, poeira), que são removidas por uma etapa específica conhecida como "Ataque Piranha" (VOORT, 1999), que possui grande afinidade com matéria orgânica. Tal passo é apresentado de forma sucinta na Figura 22, sendo composto de uma solução de 4 partes de ácido sulfúrico -  $H_2SO_4$  - em 1 parte de peróxido de hidrogênio -  $H_2O_2$  - em concentração de 30% em peso, na qual as amostras são imersas durante 15 minutos.

Há a formação de óxidos após o ataque supracitado, desta forma as amostras são imergidas em solução de 1:100 de HF em água por 15s e posteriormente enxaguadas novamente.

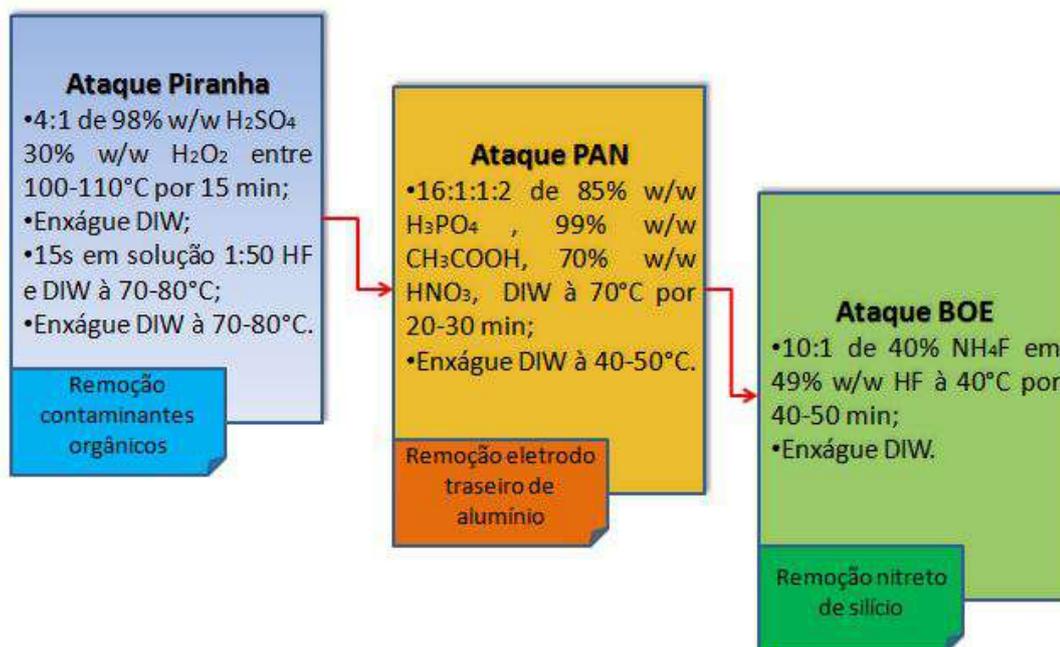
A fase seguinte é a remoção dos eletrodos traseiros de alumínio, com a preparação denominada PAN de composição 16 partes de ácido fosfórico -  $H_3PO_4$ , 1 parte de acético glacial -  $CH_3COOH$ , 1 parte de ácido nítrico -  $HNO_3$  - e 1 parte de água deionizada - DIW<sup>2</sup>.

O  $HNO_3$  oxida a camada de alumínio, resultando em óxido de alumínio -  $Al_2O_3$ , dissolvido posteriormente pelo  $H_3PO_4$ . Água e  $CH_3COOH$  presentes na preparação controlam a taxa de corrosão e mantém o pH constante<sup>3</sup>.

<sup>2</sup> Do Inglês *Deionized Water*

<sup>3</sup> Tamponam a solução ou funcionam como *buffers*

Figura 22 – Resumo dos passos iniciais de processamento das células fotovoltaicas.



Fonte: Autor.

Em seguida, o ataque aplicado é o BOE<sup>4</sup>, que é uma solução tamponada de fluoreto de amônio -  $NH_4F$  - e  $HF$  para remoção, com alta seletividade, da camada de nitreto de silício<sup>5</sup>. A solução BOE é amplamente adotada para remoção de filmes de óxidos formados durante a fabricação na indústria devido à fácil automação de processo, além da solução apresentar um agente de tamponamento, o  $NH_4F$ , que mantém o pH constante e repõe os átomos de fluoreto consumidos na reação.

A preparação inicia com a dissolução de  $NH_4F$  em água deionizada para obter uma solução de 40% de fluoreto de amônio, com auxílio de agitação contínua e aquecimento (aproximadamente 50°C e 200 rpm) até a total dissolução do mesmo. Em seguida, resfria-se a solução até alcançar 40°C e adiciona-se 1 parte de  $HF$  para cada 10 partes da mesma. É importante ressaltar que quando da adição do ácido fluorídrico, toda a vidraria utilizada é composta de material plástico.

O tempo de reação é em torno de 40 minutos para temperatura de solução de 40°C e a remoção da camada de nitreto de silício pode ser avaliada macroscopicamente pela coloração cinza e natureza hidrofóbica típicas do substrato de silício.

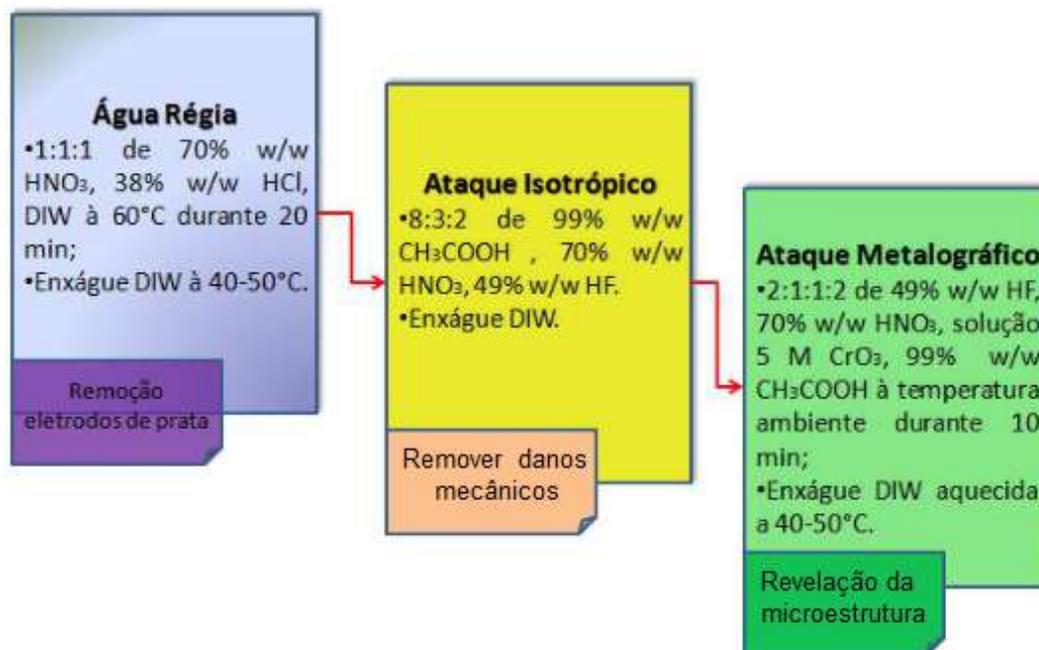
Os passos seguintes de processamento químico das amostras são sintetizados na Figura 23. Uma solução de água régia - composta de 1 parte de  $HNO_3$ , 1 parte de ácido

<sup>4</sup> Do Inglês *Buffered Oxide Etch*

<sup>5</sup> Esta camada juntamente ao substrato silício interagem com a energia solar e refletem a comprimento de luz azul, caracterizando a cor da célula fotovoltaica.

clorídrico ( $HCl$ ) e 1 parte de água deionizada é aplicada para retirar os eletrodos dianteiros de prata da célula fotovoltaica<sup>6</sup>. A reação é mantida a 60°C e leva 20 minutos para a remoção dos eletrodos.

Figura 23 – Resumo dos passos seguintes de processamento das células fotovoltaicas.



Fonte: Autor.

A etapa seguinte é remover os danos causados pelo corte das amostras, observados por microscópio e concentrados nas extremidades das mesmas. Estes podem vir a causar erros nos resultados finais, pois podem reagir com a solução metalográfica aplicada na etapa final e ser erroneamente quantificado como defeito cristalino.

De acordo com literaturas específicas sobre preparação metalográfica, como (GEELS; KOPP; RÜCKERT, 2007) e (WALKER; TARN, 1991), uma das medidas para eliminar os danos causados pelo corte das amostras é o uso de uma solução química<sup>7</sup>.

O ataque aplicado é de natureza isotrópica, não tendo plano preferencial de atuação na superfície do substrato de silício, assimilando-se a um polimento. A preparação apresenta 8 partes de  $CH_3COOH$ , 3 partes de  $HNO_3$  e 2 partes de  $HF$ , e pela presença deste

<sup>6</sup> Esta solução é amplamente utilizada para decação de metais nobres.

<sup>7</sup> Aplicada em substituição ao tradicional lixamento e polimento com pasta diamantada e sílica coloidal realizado na remoção de danos estruturais causados nos materiais durante corte, que exige mão-de-obra intensiva para preparo das mesmas.

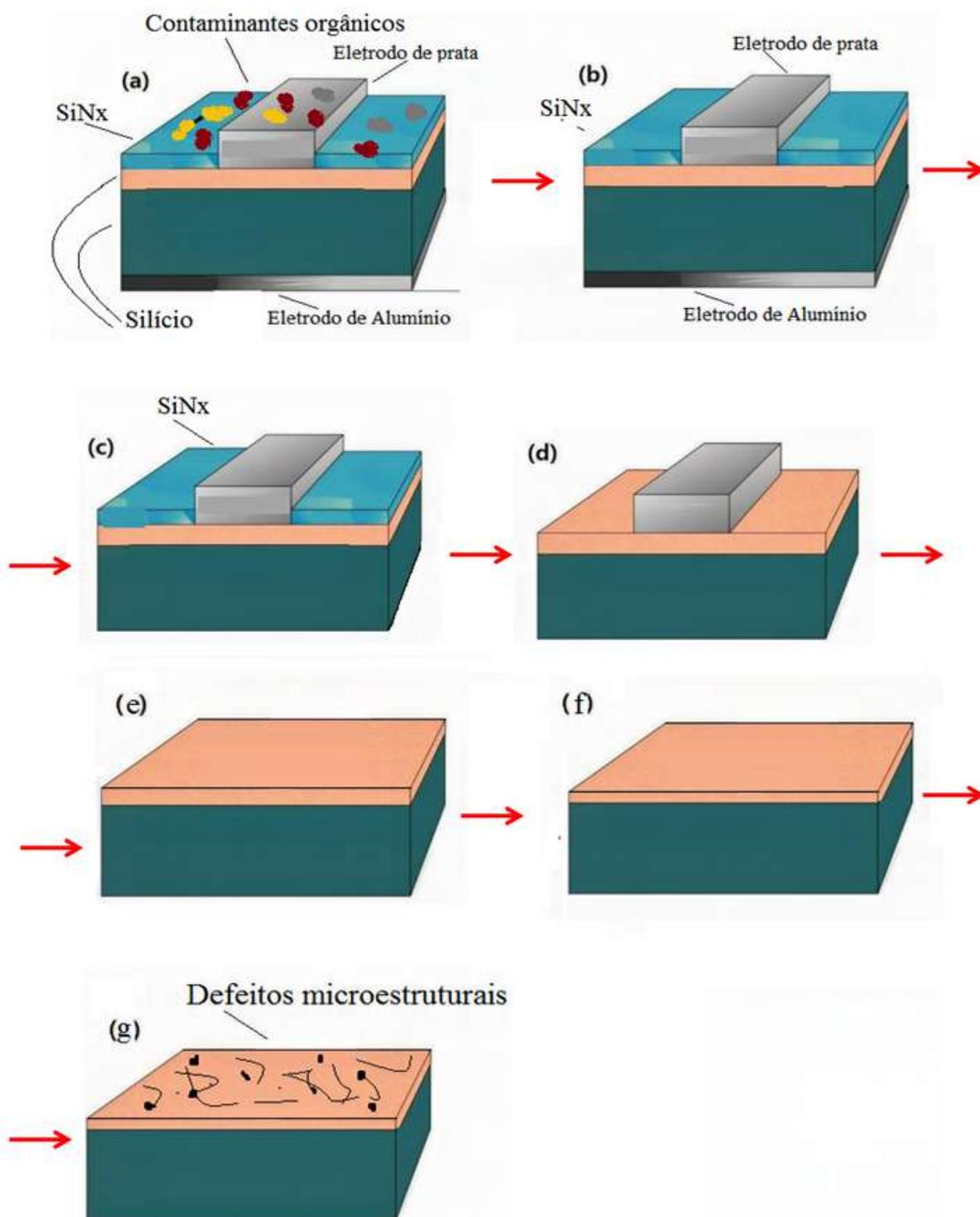
ultimo deve ser manipulado em vidrarias de plástico. O tempo adequado para tal ataque é de 15 minutos à temperatura ambiente e enxágue em DIW.

Por fim, os defeitos de interesse foram destacados utilizando duas soluções compatíveis com as características do material e mencionadas em normas referentes, no caso a [ASTM F 1809-97 \(1997\)](#): Sopori, com formulação de 36 partes de  $HF$ , 15 partes de  $CH_3COOH$  e 2 partes de  $HNO_3$ , durante o período de 60 segundos; e o ataque Wright, composto de 2 partes de  $HF$ , 1 parte de  $HNO_3$ , 1 parte de uma solução de 1 Molar de trióxido de cromo -  $CrO_3$  e 2 partes de  $CH_3COOH$ .

A presença de defeitos cristalinos, em especial as discordâncias, ocasiona uma zona com micro deformação no material, tendo maior energia livre que as demais, o que faz que o ataque a ação do ataque em questão seja concentrada nestas zonas, gerando *pits* de aproximadamente  $5 \mu m$  para cada linha de discordância, sendo estas observadas como áreas escuras sob uso de microscópio ou scanner ([NEEDLEMAN, 2016](#)).

Por fim, uma sintetização de toda a metodologia de processamento químico é apresentada na Figura 24:(a) representa a amostra após corte; (b) Pós-ataque piranha, para remover os contaminantes; (c)Ataque PAN para remoção de eletrodo de alumínio; (d) Pós-ataque BOE, que remove camada de  $SiNx$ ; (e) Remoção de eletrodos de prata com uso de água régia; (f) Ataque isotrópico para remoção de danos mecânicos causados durante etapa de corte; (g)Ataque metalográfico Wright para ressaltar as discordâncias na observação em microscópio.

Figura 24 – Representação esquemática de processamento químico adotado.



Fonte: Autor.

### 3.3 Aquisição e Processamento de Imagens

Já é mencionado na literatura a variação de densidade de defeitos encontrados em células de silício policristalino comerciais (KREWITT, 2002), (ADAMCZYK; STOKKAN; SABATINO, 2018), podendo variar em ordens de magnitude na mesma célula estudada, como foi observado para o presente trabalho e outros relacionados.

Por conta da heterogeneidade na distribuição dos defeitos presente no substrato de silício policristalino, soluções para mapeamento de defeitos com aplicações laboratorial e industrial têm sido desenvolvidas visando a eficácia na caracterização das lâminas de Silício para melhoria nos parâmetros de produção de tais.

Um desses exemplos é o *PVScan*, equipamento desenvolvido pela divisão NREL<sup>8</sup> e pela empresa *Labsphere*® para mapeamento e caracterização de defeitos em células fotovoltaicas (ADAMCZYK; STOKKAN; SABATINO, 2018). Tal equipamento integra mapeamento das amostras através de LBIC<sup>9</sup>, escaneamento via laser dos defeitos da amostra e determinação dos parâmetros relativos à eficiência em absorção de luz, além de determinar a vida dos portadores minoritários.

Devido ao custo relativo de aquisição e importação, outros meios foram adotados para caracterização eficaz de células fotovoltaicas, focando em captar os defeitos considerados mais prejudiciais na eficiência da célula fotovoltaica: as discordâncias (ARAFUNE et al., 2006); (STOKKAN et al., 2012). Assimilando-se à um dos mecanismos utilizados no equipamento *PVScan* para aquisição das imagens dos defeitos, utilizou-se um *scanner* de alta resolução da fabricante *Epson*, modelo V19, integrado à um algoritmo para processamento e mapeamento dos defeitos desenvolvido pela instituição MIT para uso no *Software MATLAB* mencionado em (NEEDLEMAN et al., 2013) e disponível no site .

Após o seccionamento da Região de Interesse da Amostra ou ROI, prossegue-se à utilização do algoritmo supracitado para quantificação dos defeitos em questão. Tal algoritmo executa a conversão da imagem para escala de cinza, para que se possa utilizar a técnica de limiar para discretizar os artefatos presentes na imagem com defeitos ou não.

Para tal um algoritmo adaptativo denominado método de Otsu é utilizado. Em seguida, a técnica de transformada rápida de Fourier é usada para remoção do ruído presente na imagem. Por fim, a imagem é invertida, o que facilita a interpretação de detalhes pelo algoritmo durante o processamento.

<sup>8</sup> National Renewable Energy Laboratory, divisão de pesquisa em energias renováveis nos EUA

<sup>9</sup> *Light Beam Induced Current* é uma técnica utilizada geralmente em microscopia de transmissão, que no caso de semicondutores, direciona um feixe de luz para determinados defeitos que induzem uma corrente detectada pelo próprio aparelho (RAZEGHI, 2010).

Finalmente, é realizada a segmentação da imagem já preparada e a contagem de discordâncias, dividindo-se o número das mesmas pela área da secção especificada. Tal operação é realizada em toda a área da figura e apresentado como mapa de densidade de discordâncias, além de ser realizado um cálculo em paralelo da média destas na amostra.

Tais etapas de processamento de imagem são novamente realizadas após o tratamento térmico, para verificação de alguma possível alteração microestrutural benéfica com a utilização da metodologia proposta no trabalho.

A quantificação referente à densidade de defeitos é ilustrada na forma de mapeamento, além de uma média de redução/aumento de defeitos presentes na amostra, dada pela Equação 3.1.

$$\%redução = \left(1 - \frac{\rho}{\rho_0}\right) \times 100 \quad (3.1)$$

onde  $\rho_0$  representa a média dos defeitos antes do tratamento térmico e  $\rho$  a média dos defeitos pós-tratamento térmico.

## 3.4 Tratamento Térmico

De acordo com o que fora levantado na pesquisa bibliográfica, como em [Hartman et al. \(2008\)](#), [\(WOO et al., 2016\)](#) e [Fisher, Seacrist e Standley \(2012\)](#), ilustrada no estado da arte do presente trabalho, ao fim do Capítulo 2, o tratamento térmico em células de silício é mais eficiente em temperaturas próximas à temperatura de fusão do material ( 1366°C).

Devido a restrição na temperatura máxima do forno disponível, a previsão as amostras recozidas à 1, 2 e 3 horas são respectivamente: 15%, 23% e 45% levando em consideração modelos matemáticos utilizados para o silício policristalinos, como em [Sopori \(2002\)](#) e [Nes \(1994\)](#). Maiores detalhes são dados no Apêndice A.

As amostras processadas foram separadas em lotes de aproximadamente 7 amostras e posicionadas sobre chapas de grafite de alta pureza provenientes de pedaços de blocos de grafite cedidos. Tal arranjo foi utilizado por conta de, sob a temperatura utilizada, os cadinhos de cerâmica trabalharam em seu limite máximo de temperatura e aderiram às amostras. No caso do grafite de alta pureza utilizado fundir-se à uma temperatura aproximada de 3650°C. Uma das peças utilizadas para colocação das amostras na mufla está ilustrada na Figura 25.

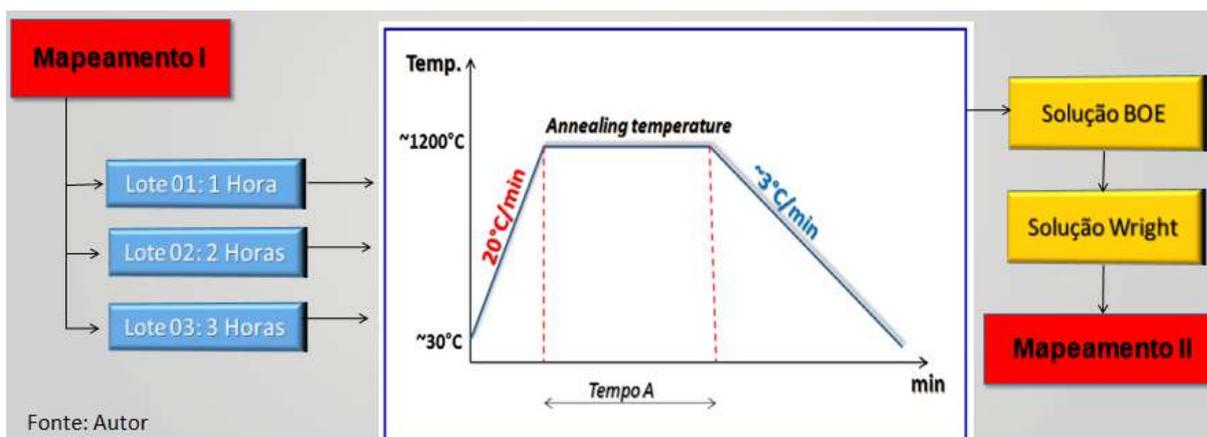
A taxa de aquecimento utilizada foi a mesma aplicada na maior parcela das referências bibliográficas consultadas, como em [\(RYNINGEN et al., 2011\)](#), [\(REICHE; KITTLER, 2011\)](#) e [\(SPERBER, 2019\)](#): 20°C/min, levando em torno de 1 hora para alcançar a temperatura estável do tratamento térmico de 1200°C, mantida em 3 lotes distintos, cada um com período de tempo a temperatura de recozimento distinto.

Figura 25 – Cadinho adaptado utilizado para posicionamento das amostras no forno.



Fonte: Autor.

Figura 26 – Esquema de procedimento adotado na etapa de tratamento térmico.

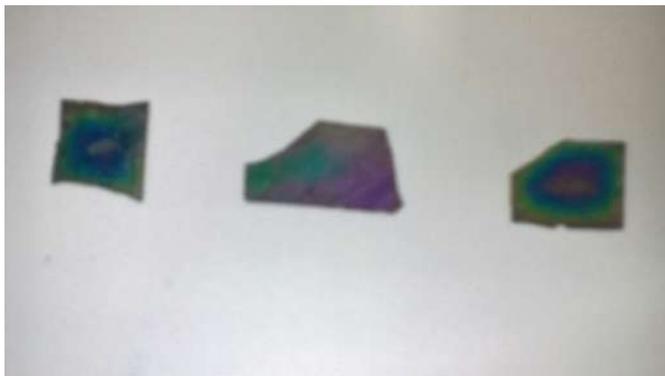


Fonte: Autor.

O esquema das etapas utilizadas no passo de tratamento térmico é demonstrado na Figura 26.

Para evitar choque térmico das amostras, as mesmas só foram removidas ao término da etapa de resfriamento, este com o forno desligado, que tem uma taxa aproximada de 3°C/min determinada através da observação do funcionamento do forno durante a condução dos experimentos. Como as amostras estão em contato de um lado com o grafite, o silício reage com o mesmo, formando uma camada de carbetto de silício – SiC, como apresentado também em [Hu et al. \(2019\)](#) e [Razeghi \(2010\)](#). No lado frontal, o substrato de silício se encontra exposto ao ar presente no forno, havendo formação de dióxido de silício, comprovado através de relatos presentes na literatura, como em [\(RACHOW et al., 2016\)](#) e [\(SOPORI, 2002\)](#). Ambas as camadas são removidas pela solução BOE, mencionada anteriormente, em um período de 10 minutos.

Figura 27 – Dióxido de silício formado após recozimento das amostras ao ar ambiente.



Fonte: Autor.

Após a remoção dos óxidos formados durante o tratamento térmico, o substrato é novamente exposto e se procede então ao ataque para revelação dos defeitos adotado no presente trabalho: o ataque Wright, pelo mesmo período de tempo usado na etapa anterior ao primeiro escaneamento.

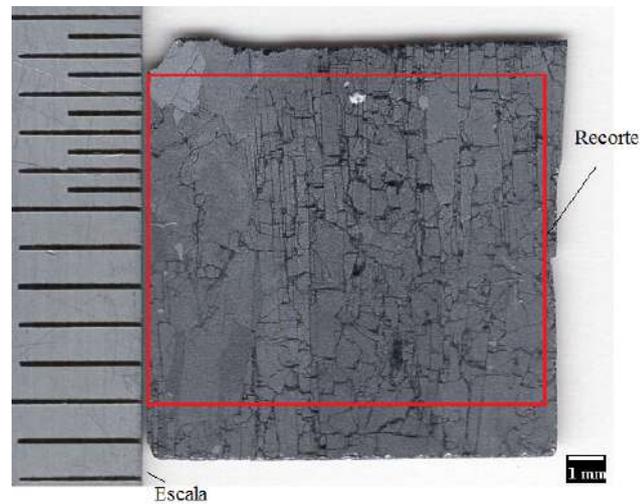
Após toda a preparação química, a amostra é integralmente mapeada, ao lado de uma escala para futura calibração, com o scanner. Os parâmetros utilizados são resolução espacial de 1200 dpi, em cores RGB e a imagem é armazenada em formato TIFF<sup>10</sup>. Por conta de pequenos danos mecânicos ocorridos durante a manipulação das amostras, as mesmas são recortadas em *software* de manipulação de imagem *FiJi* em tamanho pré-definido de 9x9mm<sup>11</sup>, como apresentado na Figura 28.

Seguindo o ataque, é realizado o escaneamento da imagem e novo processamento desta.

<sup>10</sup> Para não haver perda de resolução na mesma por conta de compressão da imagem, como o que ocorre, por exemplo, para o formato JPEG.

<sup>11</sup> Tal medida foi adotada para evitar seleção de zonas com os danos mecânicos especificados

Figura 28 – Imagem digitalizada em *scanner* de alta resolução em amostra de substrato de poli-Si obtida após processamento químico e ataque Wright por 10 minutos.



Fonte: Autor.

### 3.5 Determinação de Parâmetros Elétricos

Os testes de parâmetros elétricos foram conduzidos na Freiberg GmbH, indústria e centro de pesquisa localizado na cidade de Freiberg, Alemanha. Um lote de 7 amostras de substrato de silício foi enviado para fim de validar qualitativamente a relação entre o mapeamento da densidade de defeitos cristalinos e os parâmetros elétricos da amostra.

Os parâmetros utilizados no teste de Decaimento de Fotocondutância por Microondas são listados na Tabela 5.

Tabela 5 – Parâmetros utilizados durante teste de decaimento de fotocondutância por microondas.

<b>Pulso/Transiente</b>	50 $\mu$ s
<b>Somatória</b>	100
<b>Potência do Laser</b>	200 mW
<b>Comprimento de onda</b>	980nm
<b>Resolução</b>	200 $\mu$ m

Fonte: Adaptado de dados cedidos por Freiberg, GmbH.

## 4 Resultados e Discussões

Os resultados obtidos durante o decorrer do presente trabalho são apresentados e discutidos a seguir.

### 4.1 Processamento Químico

O sucesso da decapagem química para preparação das amostras foi verificada por microscópio óptico durante a realização dos experimentos para escolha dos melhores métodos a serem utilizados.

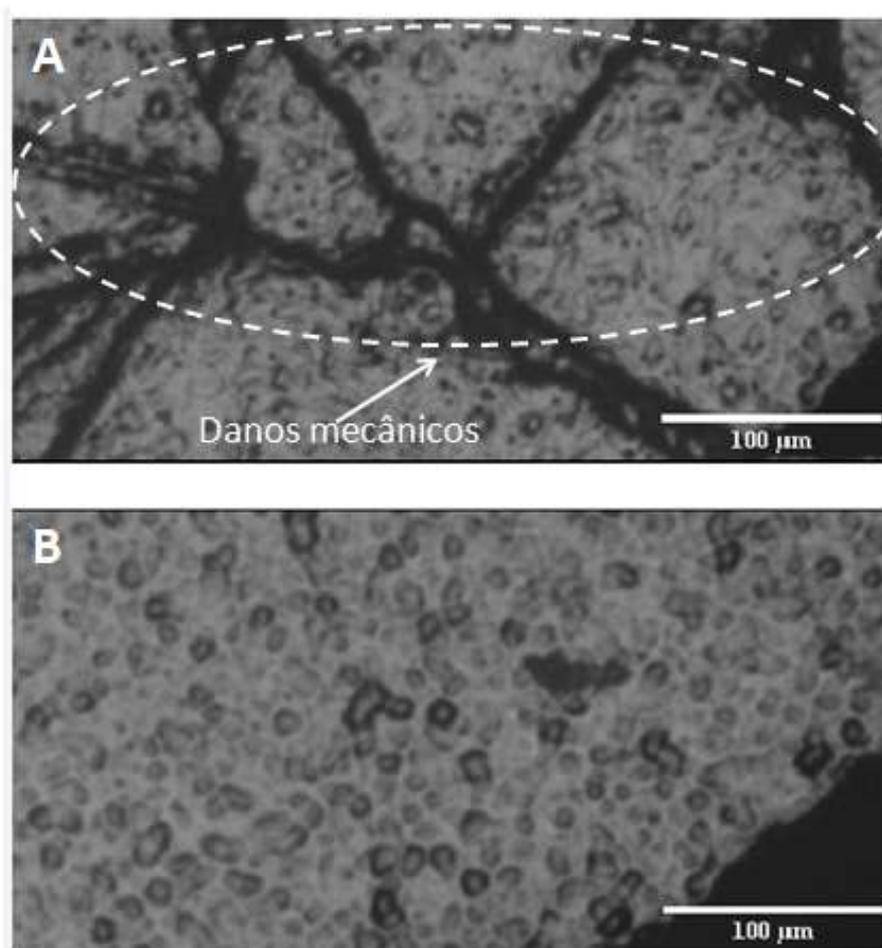
A necessidade do "polimento químico", ou ataque isotrópico veio dos micro danos causados durante o seccionamento das amostras. Tais danos foram interpretados erroneamente como falsos positivos durante os teste preliminares, sendo ressaltados como defeitos cristalográficos, como ilustrado na Figura 29, no qual (A) apresenta os danos mecânicos decorrentes da manipulação da amostra destacados pelo ataque metalográfico utilizado como falsos positivos e (B) ilustra a mesma amostra após realizar uma etapa extra de ataque isotrópico, para eliminar a micro deformação.

Dentre as duas preparações para ressaltar os defeitos de interesse, a solução *Wright* apresentou melhores resultados, por não formar óxidos durante a reação, além do melhor controle de taxa de reação. A observação microscópica de uma das amostras com defeitos realçados por esta solução é apresentada na Figura 31.

A solução Sopori é amplamente utilizada em trabalhos de pesquisa como em Adamczyk, Stokkan e Sabatino (2018) e (HUANG et al., 2011), mas em contato com o substrato de silício libera grande quantidade de calor e bolhas de hidrogênio. Estas aderem à superfície do silício, impedindo a reação de ocorrer de forma uniforme na superfície do mesmo, além de bloquear a dissolução do silício que fica retido no material o que forma manchas que impedem a observação dos defeitos por microscópio, como representado na Figura 30. Ademais, o íon fluoreto é rapidamente consumido durante a reação, o que ocasiona resultados diferentes para cada amostra que é subsequentemente adicionada à solução.

A Tabela 6 apresenta a listagem dos resultados obtidos com os dois ataque metalográficos selecionados para escolha do mais apropriado ao presente trabalho.

Figura 29 – Recorte de fotomicrografia da mesma secção da amostra, (A) sem ataque isotrópico e (B) com ataque isotrópico para eliminar danos mecânicos superficiais.



Fonte: Autor.

## 4.2 Aquisição de Imagens para Mapeamento de Defeitos.

O silício policristalino apresenta a distribuição de defeitos podendo variar em ordens de magnitude dentro de uma mesma amostra. Para ilustrar qualitativamente tal divergência, foram selecionadas aleatoriamente 2 células tratadas quimicamente e secções escolhidas analisadas por microscópio óptico, como apresentado nas Figuras 32 e 33

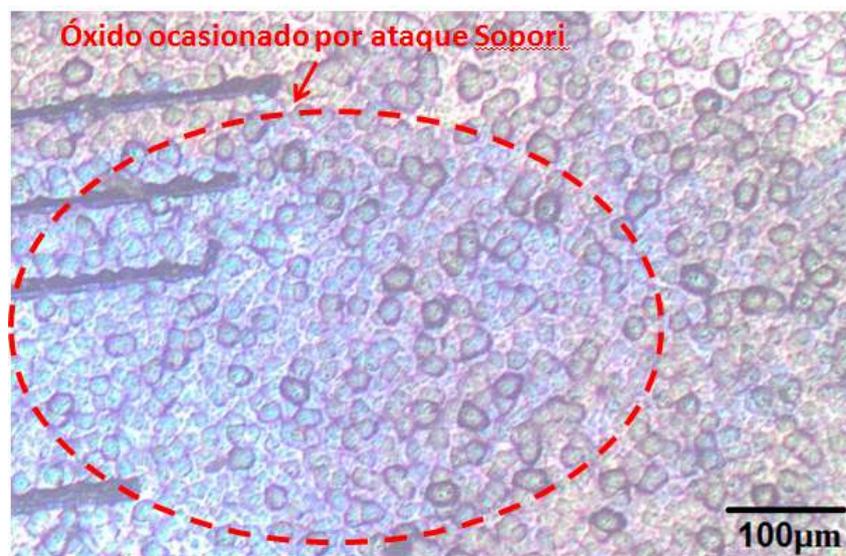
A listagem da identificação das amostras utilizadas nos experimentos é apresentada na Tabela 7.

Tabela 6 – Resumo dos resultados obtidos com os ataques metalográficos utilizados no presente trabalho.

Ataque Metalográfico	Composição	Quantidade	Comentários
Sopori	36 HF: 15 CH <sub>3</sub> COOH: 2 HNO <sub>3</sub>	3 lotes de 72 amostras ao todo	90% das amostras com manchas visíveis macro e microscopicamente.
Wright	1 5M CrO <sub>3</sub> : 2 HF: 1 HNO <sub>3</sub> : 2 CH <sub>3</sub> COOH	4 lotes de 113 amostras ao todo	Destaque de defeitos cristalinos; Presença de cromo na solução.

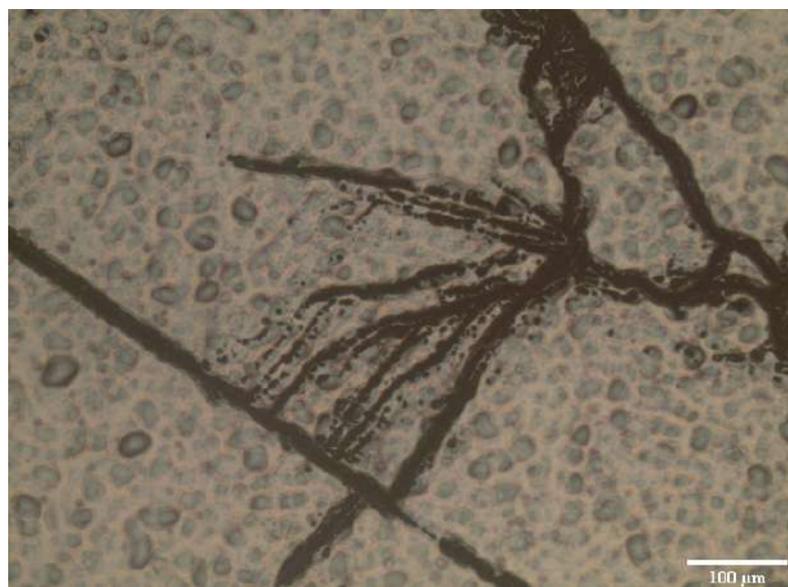
Fonte:Autor.

Figura 30 – Manchas na superfície das amostras submetidas ao ataque Sopori.



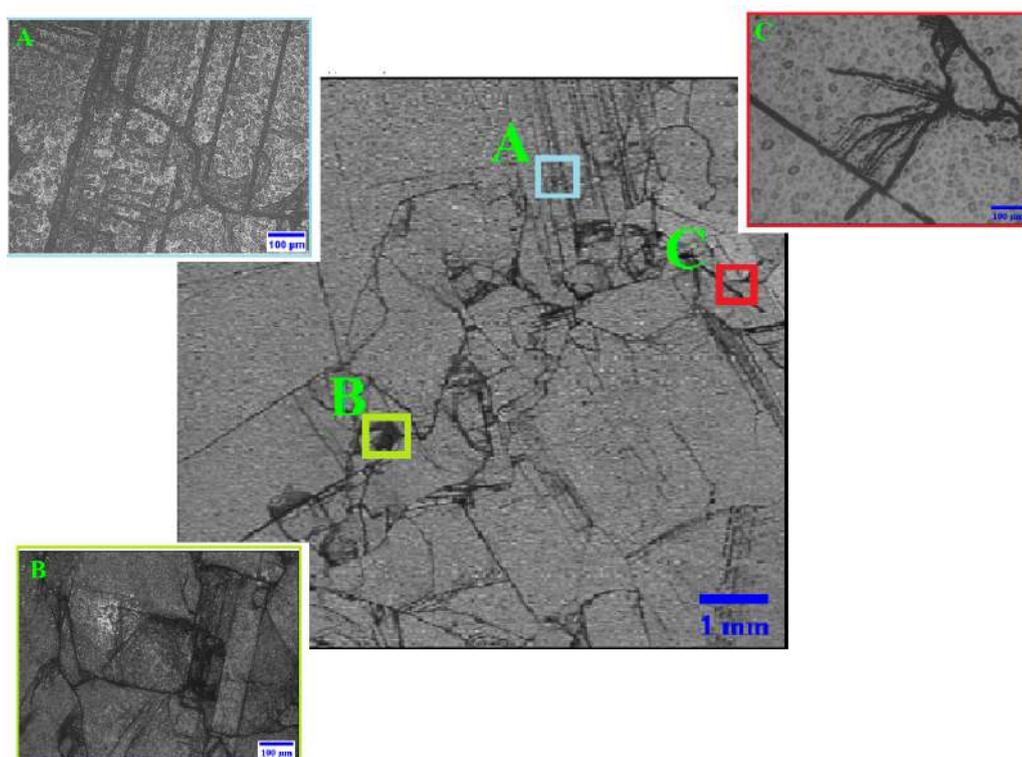
Fonte: Autor.

Figura 31 – Micrografia de amostra de silício policristalino após ataque Wright de amostra 2 do lote 1 - CONT. 1H2 .Aumento de 100x,



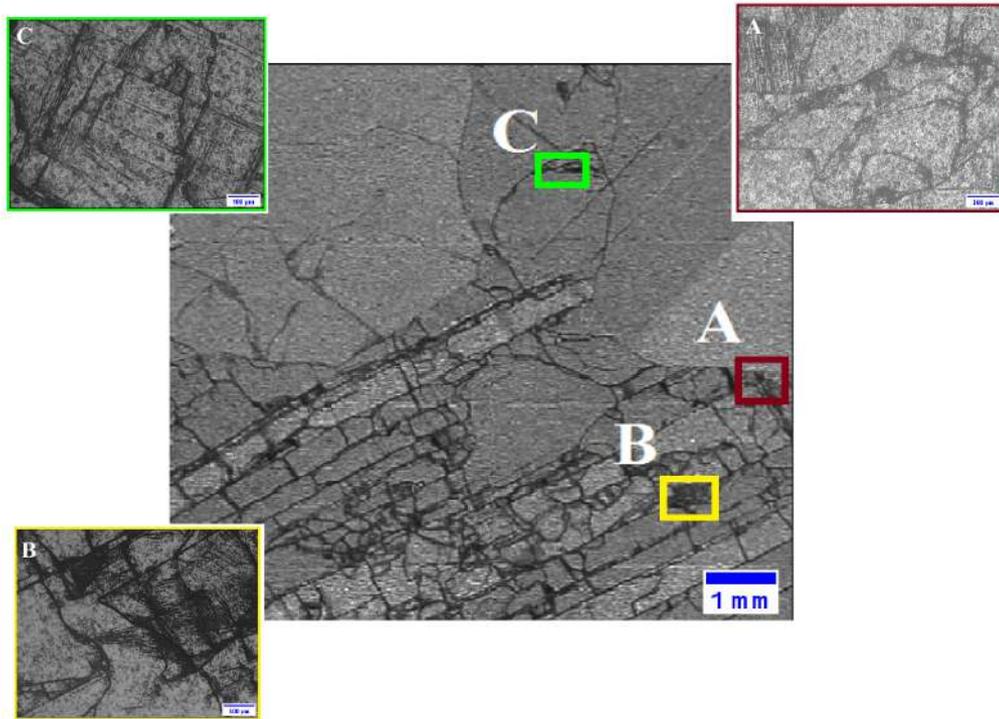
Fonte: Autor.

Figura 32 – Centro: macrografia destacando as seções A, B e C apresentadas com micrografias ao lado.



Fonte: Autor.

Figura 33 – Centro: macrografia destacando as secções A, B e C apresentadas com micrografias ao lado.



Fonte: Autor.

Tabela 7 – Identificação das amostras utilizadas no trabalho.

Amostra		Identificação da Amostra	Amostra		Identificação da Amostra
Grupo	Nº		Grupo	Nº	
Controle 1 hora	1	CONT. 1H1	Controle 3 horas	1	CONT. 3H1
	2	CONT. 1H2		2	CONT. 3H2
	3	CONT. 1H3		3	CONT. 3H3
	4	CONT. 1H4		4	CONT. 3H4
	5	CONT. 1H5		5	CONT. 3H5
Recozida 1 hora	1	RECOZ. 1H1	Recozida 3 horas	1	RECOZ. 3H1
	2	RECOZ. 1H2		2	RECOZ. 3H2
	3	RECOZ. 1H3		3	RECOZ. 3H3
	4	RECOZ. 1H4		4	RECOZ. 3H4
	5	RECOZ. 1H5		5	RECOZ. 3H5
Controle 2 horas	1	CONT. 2H1	Parâmetros elétricos	1	ELET. 1
	2	CONT. 2H2		2	ELET. 2
	3	CONT. 2H3		3	ELET. 3
	4	CONT. 2H4		4	ELET. 4
	5	CONT. 2H5			
Recozida 2 horas	1	RECOZ. 2H1			
	2	RECOZ. 2H2			
	3	RECOZ. 2H3			
	4	RECOZ. 2H4			
	5	RECOZ. 2H5			

Fonte: Autor.

### 4.3 Relação Qualitativa entre Parâmetros Elétricos e Microestruturais.

As Figuras 34, 36 e 38 apresentam a correlação qualitativa entre a macrografia dos substratos de poli-Si e o mapeamento do tempo de vida dos portadores minoritários<sup>1</sup>, com destaque para o tempo de vida médio e desvio padrão. Os testes foram realizados pelo processo de Decaimento de Fotocondutância por Microondas.

É possível notar as zonas realçadas (mais escuras) pelo ataque metalográfico de Wright correspondentes às áreas de menor tempo de vida dos portadores.

Seguidamente, as Figuras 35, 37 e 39 apresentam a relação entre o mapeamento elétrico e de defeitos microestruturais realizado pelo algoritmo utilizado no presente trabalho. Desta forma, com os resultados acima apresentados pode ser inferida a relação na qual zonas de maior densidade de defeitos afetam negativamente as propriedades elétricas do poli-Si.

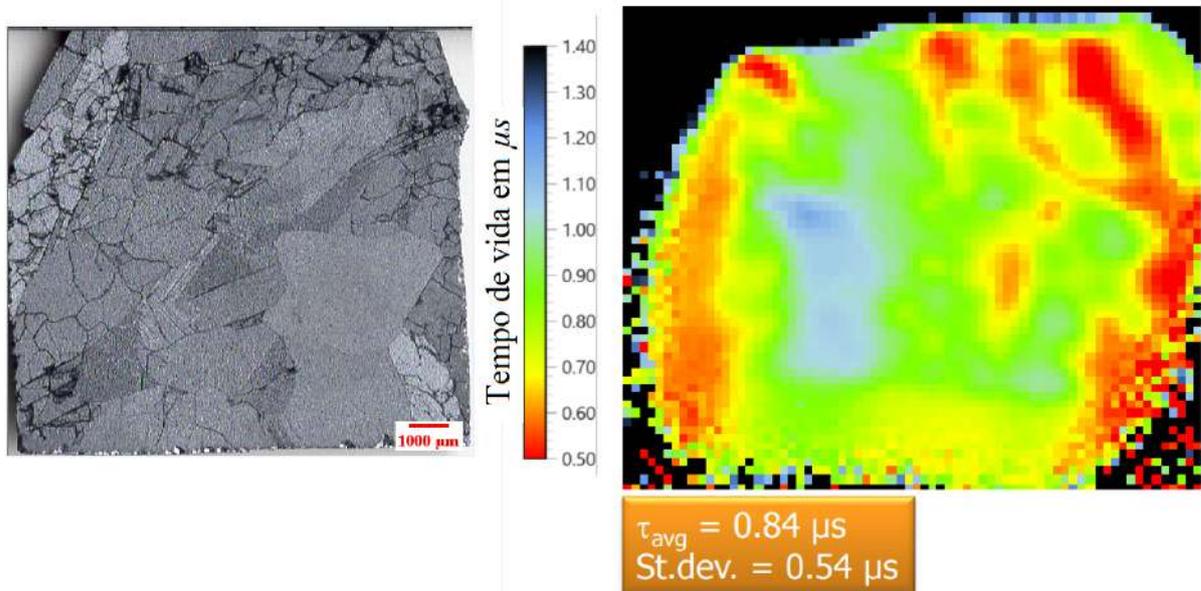
Analisando qualitativamente as macrografias referentes às Figuras 34 e 35, observa-se que as zonas eletricamente degradadas - em tons de vermelho - são correspondentes às áreas que apresentam alta taxa de defeitos cristalinos.

---

<sup>1</sup> Como apresentado no Capítulo 2, os mesmos são responsáveis pela condução de carga elétrica e um dos mais importantes parâmetros elétricos para melhor eficiência elétrica do material.

Figura 34 – À esquerda: macrografia de substrato de silício; à direita: mapeamento de parâmetros elétricos da mesma amostra.

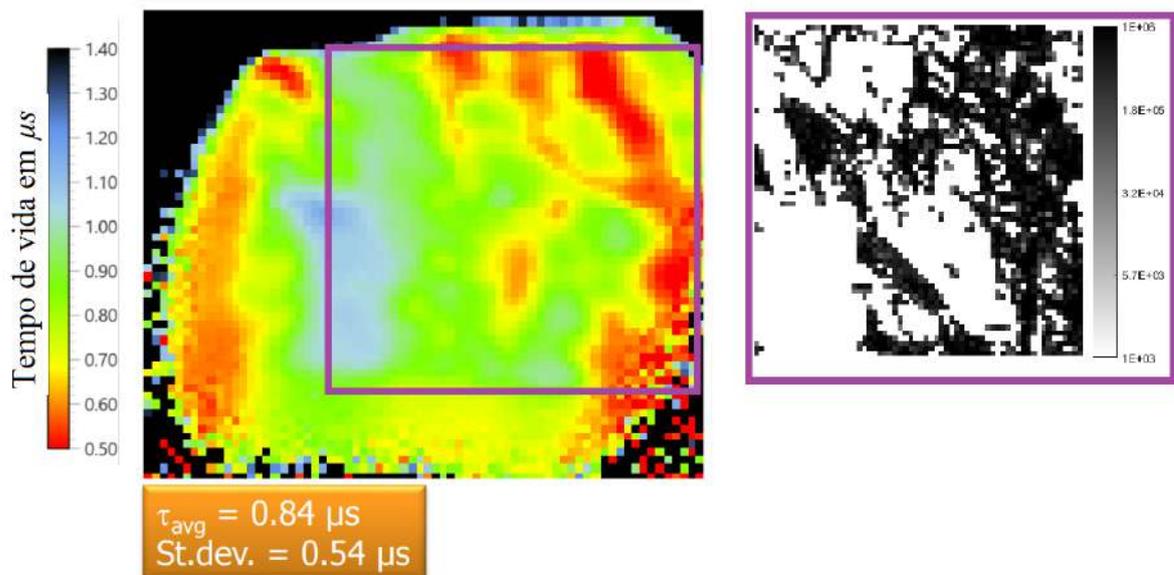
**ELET. 1**



Fonte: Adaptação de imagens cedidas por Freiberg GmbH. Acervo da empresa.

Figura 35 – Correlação qualitativa de mapeamento de defeitos e de parâmetros elétricos de poli-Si.

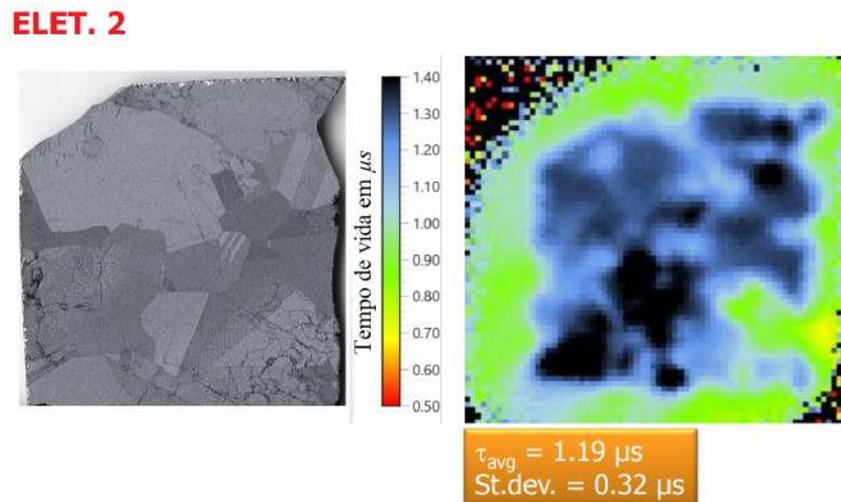
**ELET. 1**



Fonte: Adaptação de imagens cedidas por Freiberg GmbH. Acervo da empresa.

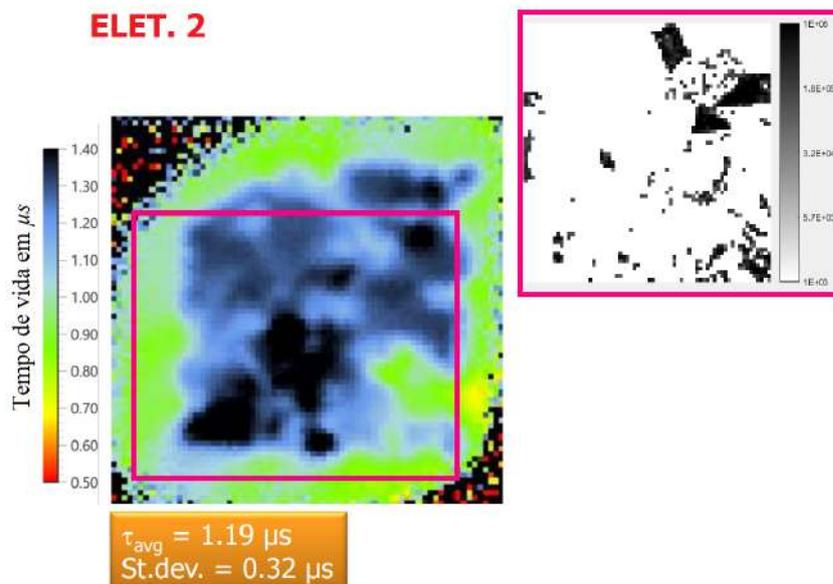
No que se refere a Amostra 2 apresentada nas Figuras 36 e 37, as áreas em tons de verde e azul significam o maior tempo de vida relativo dos portadores de cargas gerados, este resultante da baixa taxa de defeitos cristalinos, mostrado na macrografia destacada na Figura 37.

Figura 36 – À esquerda: macrografia de substrato de silício; à direita: mapeamento de parâmetros elétricos da mesma amostra.



Fonte: Adaptação de imagens cedidas por Freiberg GmbH. Acervo da empresa.

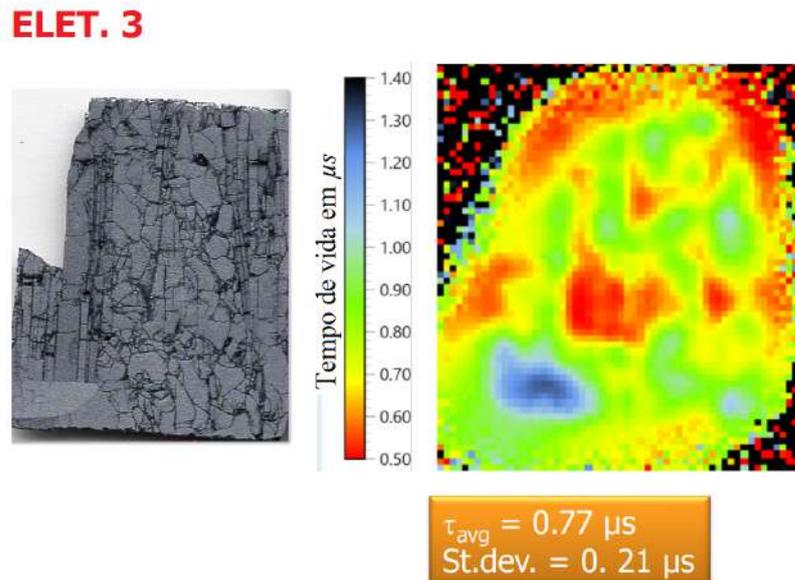
Figura 37 – Correlação qualitativa de mapeamento de defeitos e de parâmetros elétricos de poli-Si.



Fonte: Adaptação de imagens cedidas por Freiberg GmbH. Acervo da empresa.

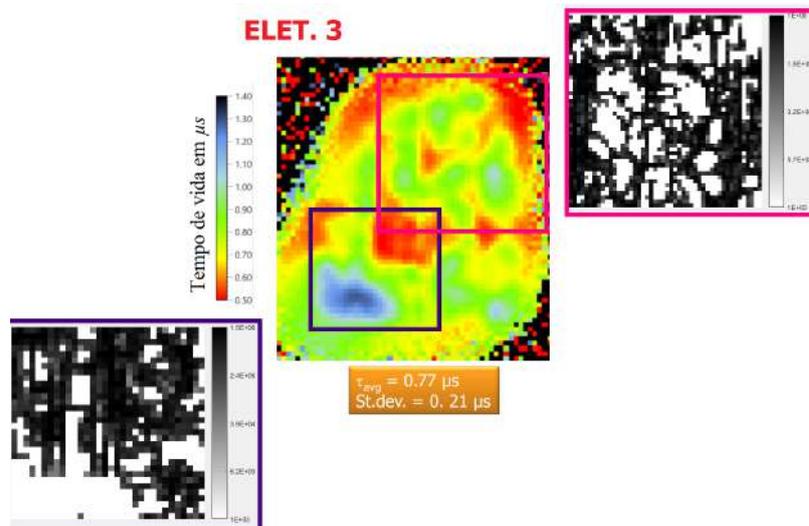
Por fim, as Figuras 38 e 39 ilustram a macrografia e teste de parâmetros elétricos que corroboram com o que fora citado nas análises acima: zonas de menor desempenho elétrico - em tons de vermelho - se encontram diretamente relacionadas com maiores taxas de defeitos cristalinos e zonas de melhor desempenho elétrico - em tons de verde e azul - são ligadas à áreas com baixas taxas de defeitos elétricos.

Figura 38 – À esquerda: macrografia de substrato de silício; à direita: mapeamento de parâmetros elétricos da mesma amostra.



Fonte: Adaptação de imagens cedidas por Freiberg GmbH. Acervo da empresa.

Figura 39 – Correlação qualitativa de mapeamento de defeitos e de parâmetros elétricos de poli-Si.



Fonte: Adaptação de imagens cedidas por Freiberg GmbH. Acervo da empresa.

A Figura 40 apresenta os valores padrão de tempo de vida dos portadores minoritários de escala industrial para várias etapas de processamento de células virgens, como para o material recém-fundido em lingote, após o corte dos *wafers*, depois de tratamentos químicos como limpeza e polimento, pós-tratamento de difusão com fósforo e finalmente para uma célula solar.

Os valores obtidos para o substrato utilizado condizem com o tempo de vida de substratos virgens, como também em Arafune et al. (2006) e Ashby, Davies e Gorsse (2015), validando a metodologia de processamento químico utilizado e corroborando a relação qualitativa entre defeitos microestruturais e parâmetros elétricos do material em questão.

Tanto para a macrografia das amostras de silício pós-ataque metalográfico como no mapeamento obtido pelo algoritmo apropriado, é possível analisar a correlação qualitativa entre as propriedades microestruturais e elétricas do material em questão.

Os resultados obtidos concordam com os encontrados por vários autores, como Reiche e Kittler (2011), Strauch et al. (2017) e Huabi, Ruijiang e Hui (2011) ilustrando o impacto negativo da presença de defeitos cristalinos nas células solares, apesar das amostras estudadas no presente trabalho não serem recém-fabricadas, ou virgens, como na grande maioria dos trabalhos relacionados.

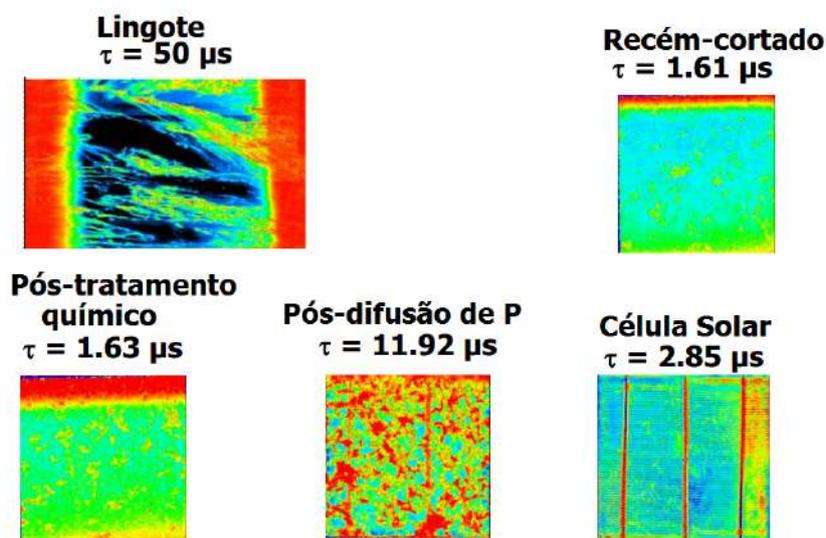
Apesar de estudos como Budhraj (2012) e Needleman (2016) indicarem a degradação dos parâmetros elétricos das lâminas de silício devido à presença de impurezas, no presente trabalho, pode-se inferir que todo o processamento químico não afetou ou afetou minimamente no parâmetros elétricos testados, comparáveis aos encontrados em células virgens recém-processadas, como apresentado comparando-se as Figuras 34, 36 e A.1 com os padrões fabris apresentados na Figura 40, para o silício policristalino.

Ao avaliar os parâmetros elétricos e a densidade de defeitos das amostras, observa-se nas Figuras 35, 37 e 39, que as zonas referentes à aproximadamente  $1\mu s$  de tempo de vida apresentam em torno de  $10^3$  de defeitos cristalinos, enquanto que as regiões com defeitos na ordem de  $10^6$  possuem metade desse valor de tempo de vida. A presença de maiores zonas degradadas, ou com alta densidade de discordâncias, apontam para materiais com menores tempos de vida dos portadores minoritários e/ou maior desvio padrão dos resultados, como nas Figuras 35 e 37, o efeito contrário é observado na Figura 39.

É válido recordar que todas as amostras estudadas no presente trabalho fazem parte do mesmo lote de células solares e são provenientes de seccionamento, e na mesma célula solar policristalina se encontram presentes zonas com variações de defeitos cristalinos de até três ordens de magnitude. Tal divergência de concentração também pode ser um fator extra de degradação nas propriedades elétricas do material, afetando os portadores de vida minoritários que as atravessam durante o processo de geração fotovoltaica.

Figura 40 – Parâmetros de referência industrial.

## Parâmetros de referência células de poli-Si industriais



Fonte: Adaptação de imagens cedidas por Freiberg GmbH. Acervo da empresa.

### 4.4 Tratamento Térmico e Caracterização do Material

O mapeamento de defeitos das amostras processadas submetidas ao tratamento térmico é listado a seguir, ilustrando duas amostras para cada lote: duas figuras ilustrando todas as etapas adotadas no processamento nas fases anterior e posterior ao tratamento térmico e a terceira figura ilustrando outra amostra do mesmo lote com somente as imagens original e o mapeamento lado a lado.

Somente duas amostras são ilustradas em cada lote para evitar um trabalho copioso, mas os dados referentes à quantificação dos defeitos de todas as amostras de cada lote são demonstrados em um gráfico a seguir.

No caso das figuras que ilustram todos os passos do processamento de imagens, as etapas numeradas são: (1) Secção da amostra escaneada; (2) Conversão em escala de cinza; (3) Aplicação de limiar e Transformada Rápida de Fourier; (4) Filtragem de pequenos artefatos não condizentes com defeitos: ruídos; (5) Inversão da imagem; (6) Mapeamento e média dos defeitos.

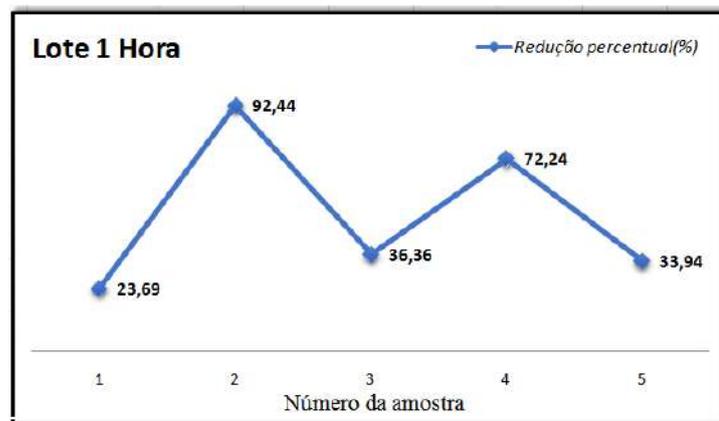
#### 4.4.1 Resultados 1 hora de recozimento

A amostra 01 pré-tratamento térmico é ilustrada na Figura 43 e a pós-recozimento na Figura 44. Um resumo do pré e pós forno da amostra 03 é ilustrado na Figura 42.

Por fim, a plotagem das taxas de variação de defeitos microcristalinos é ilustrada na Figura 41, calculada com base na Equação 3.1, mostrada no Capítulo 3.

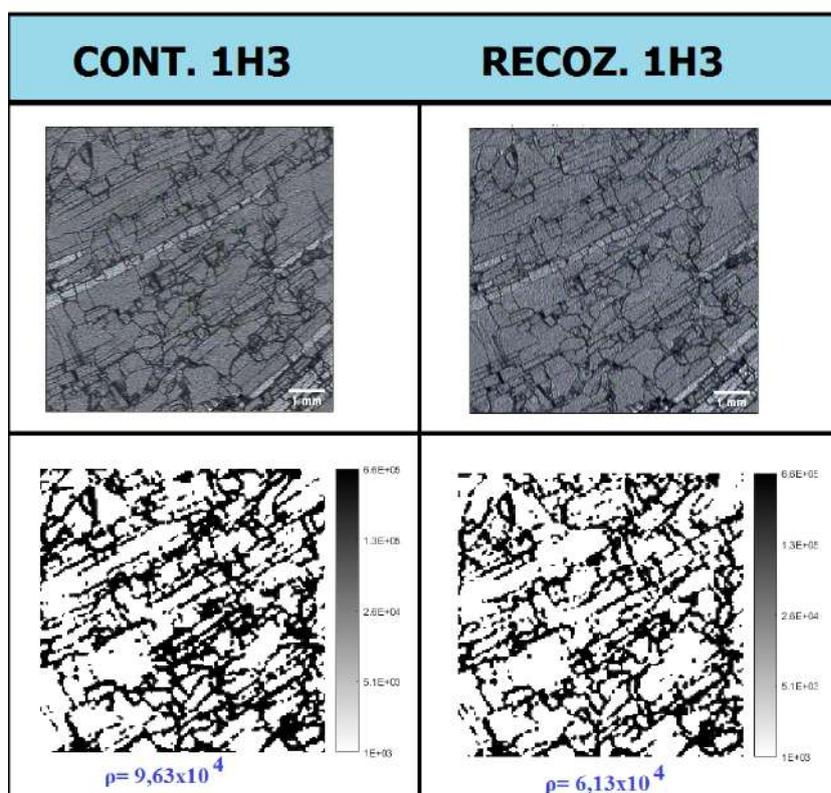
Comparando o mapeamento de defeitos das Figuras 43 e 44, é possível observar que uma das áreas de grande densidade de defeitos localizada na borda da Figura 43 e destacada com o círculo vermelho se encontra visivelmente reduzida, indicando mecanismo de difusão de discordâncias, como apresentado em Rollett et al. (2004). Na mesma amostra é possível notar a área destacada com o quadrado amarelo que apresenta ligeiro aumento de discordâncias após o tratamento térmico. Apesar da migração de defeitos de zonas de diferentes densidades, houve redução de aproximadamente 23% para a presente amostra, indicando que a temperatura utilizada permitiu a mobilidade dos defeitos e consequente mecanismos de aniquilação. Tal fato também é endossado na Figura 24, com diminuição de 36%. As taxas de variação de defeitos de todas as amostras se encontram na Figura 41.

Figura 41 – Plotagem de taxa de redução de defeitos microestruturais das amostras tratadas no período de 1 hora.



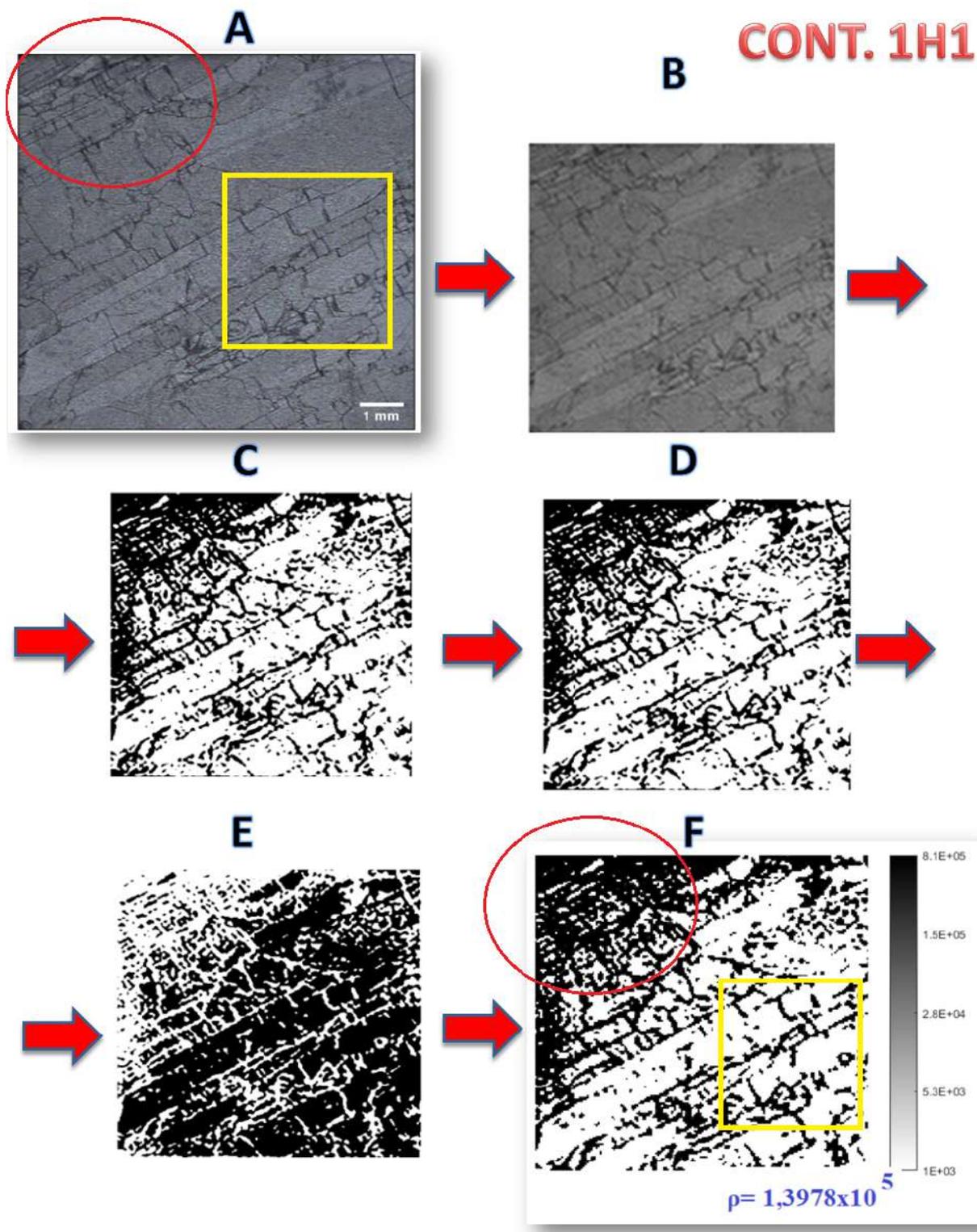
Fonte: Autor.

Figura 42 – Mapeamento referente à amostra 3 do lote de 1 hora de tratamento Antes (CONT. 1H3) e depois (RECOZ. 1H3) de tratamento térmico e processamento de imagem.



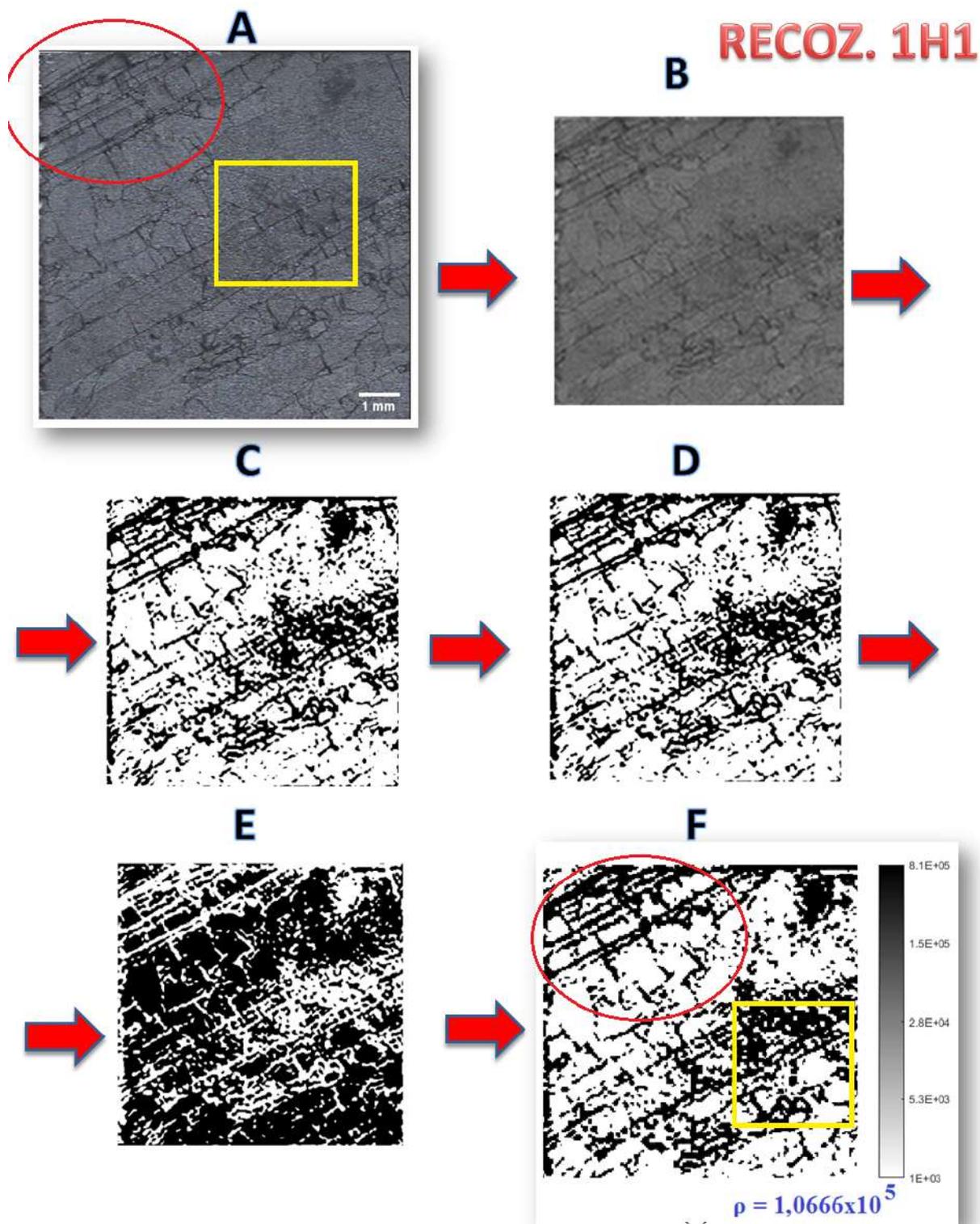
Fonte: Autor.

Figura 43 – Processamento e mapeamento da amostra CONT. 1H1.



Fonte: Autor.

Figura 44 – Processamento e mapeamento da amostra RECOZ. 1H1.



Fonte: Autor.

#### 4.4.2 Resultados 2 horas de Recozimento

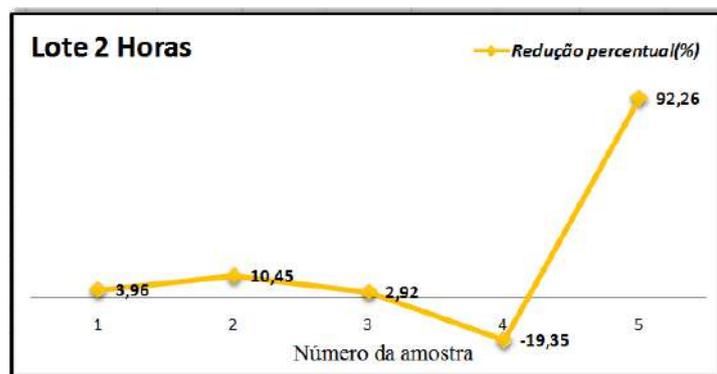
As imagens completas do processamento de imagens são ilustradas nas Figuras 47 para o controle e 48 para amostra recozida. A Figura 46 apresenta a macrografia e o mapeamento de defeitos cristalinos para outra amostra do mesmo lote de tratamento térmico. Por fim, os resultados de variação da densidade de defeitos referentes ao recozimento de 2 horas são plotados na Figura 45.

A amostra ilustrada na Figura 48 apresentou ligeiro aumento da densidade de defeitos após o recozimento das amostras, em torno de 20% no total de defeitos cristalinos, estes não presentes em aglomerados facilmente notáveis quanto os apresentados para as amostras da secção anterior.

Outro ponto de destaque foi a visível redução da densidade de discordâncias salientada na Figura 46, contabilizando aproximadamente 90% de redução de defeitos.

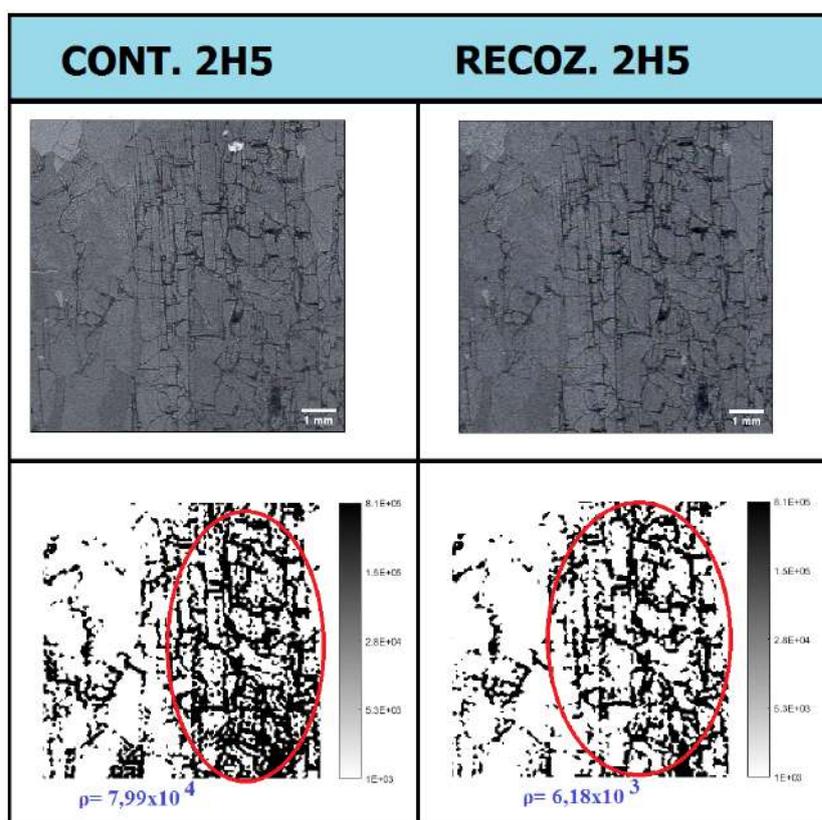
Tal diferença de comportamento nas duas amostras previamente citadas ao gradiente de defeitos cristalinos nas amostras, com zonas com aglomerados e zonas livres de defeitos em uma mesma amostra e que pode ser visivelmente observado na Figura 46. Um dos possíveis mecanismos para a ocorrência de tal é citado na literatura em Rollett et al. (2004) e Woo et al. (2016) e relacionado à melhores taxas de redução de defeitos cristalinos.

Figura 45 – Plotagem de taxa de variação de defeitos microestruturais da amostras tratadas no período de 2 horas.



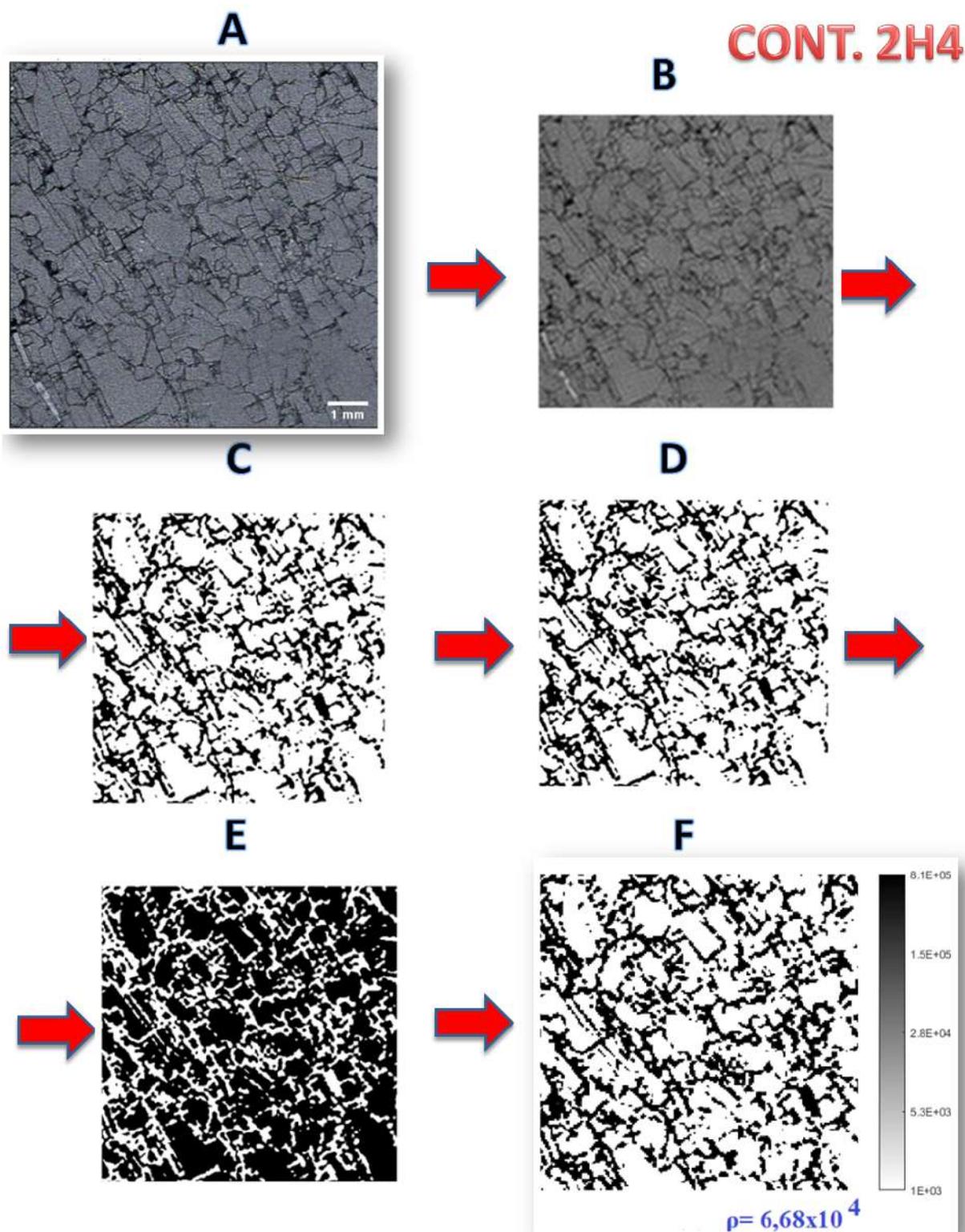
Fonte: Autor.

Figura 46 – Mapeamento referente à amostra 5 do lote de 2 horas de tratamento Antes (CONT. 2H5) e depois (RECOZ. 2H5) de tratamento térmico e processamento de imagem.



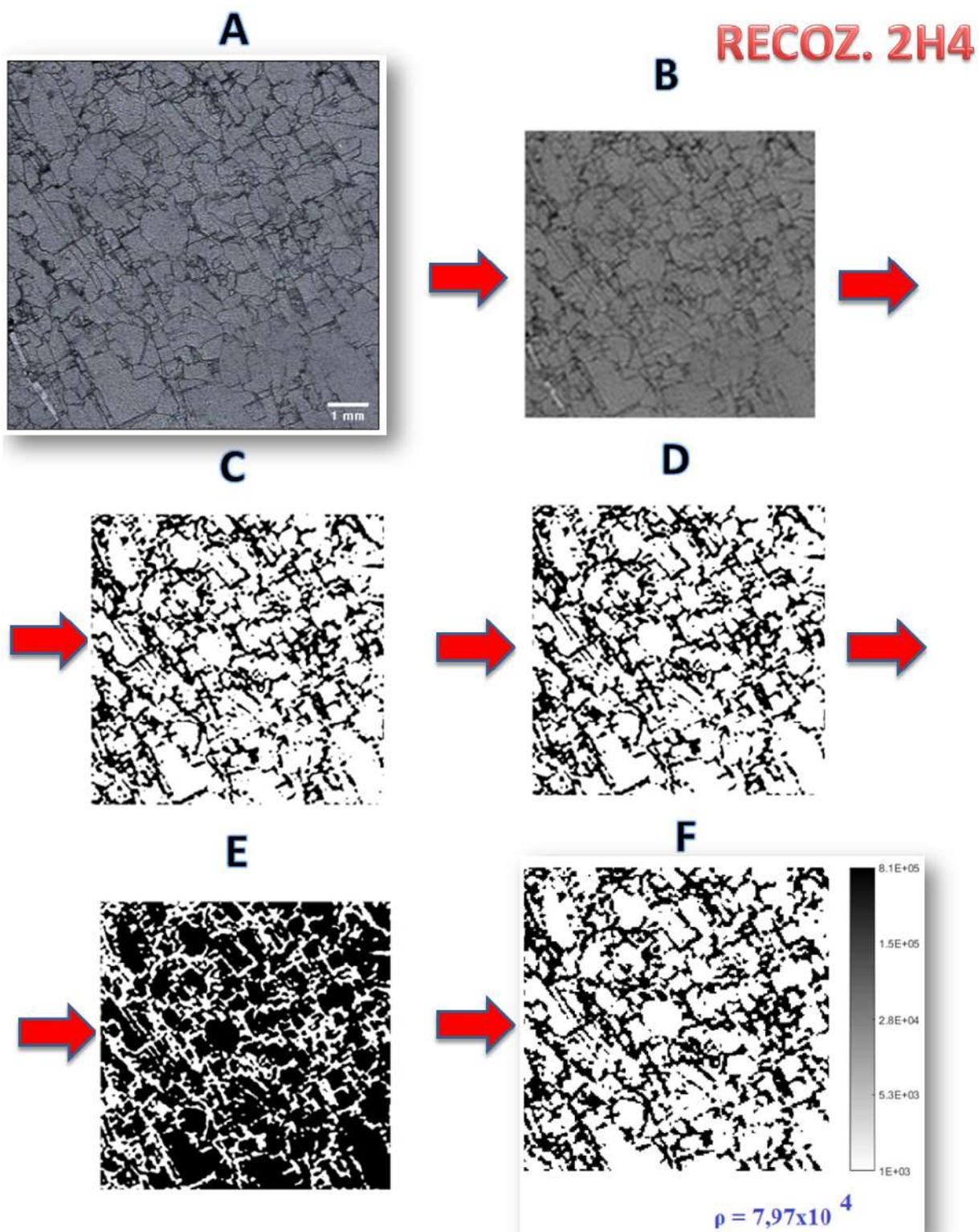
Fonte: Autor.

Figura 47 – Processamento e mapeamento da amostra CONT.2H4



Fonte: Autor.

Figura 48 – Processamento e mapeamento da amostra RECOZ. 2H4



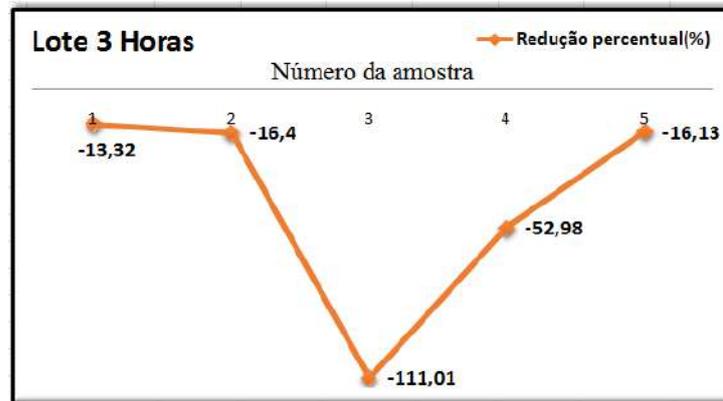
Fonte: Autor.

### 4.4.3 Resultados 3 horas de Recozimento

As imagens completas com as etapas de processamento de imagens são ilustradas nas Figuras 51 para a amostra de controle e 52 para o caso de recozimento da mesma amostra. A Figura 50 apresenta a macrografia e o mapeamento de defeitos cristalinos para outra amostra referente ao mesmo lote de tratamento térmico. Por fim, os resultados de variação da densidade de defeitos referentes ao recozimento de 3 horas são plotados na Figura 49.

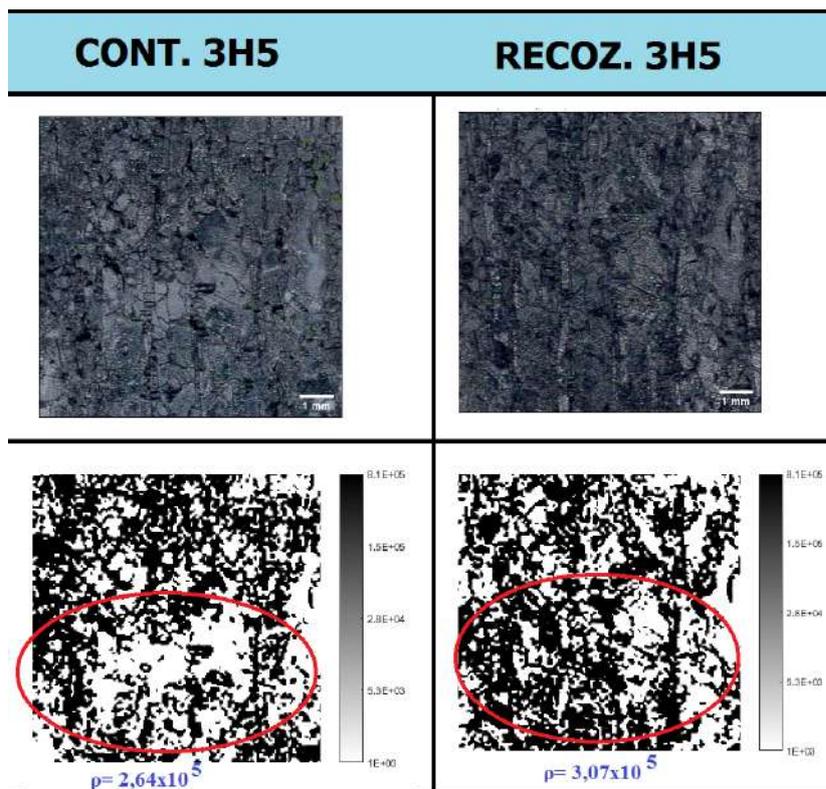
As Figuras 51 e 52, ilustram o aspecto geral das amostras submetidas ao tratamento térmico de 3 horas: aumento na densidade de discordâncias, no caso sendo de aproximadamente 16% para a amostra em questão. Para a Figura 50, é destacada a zona de aumento de defeitos cristalinos, contabilizando aumento de 16,7% da densidade de defeitos. Todas as amostras para o período de tempo mais longo apresentaram aumento na densidade de discordâncias após o recozimento, apontando para mecanismos de degradação, como os corroborados em Woo et al. (2016) e Rachow et al. (2016).

Figura 49 – Plotagem de taxa de variação de defeitos microestruturais da amostras tratadas no período de 3 horas.



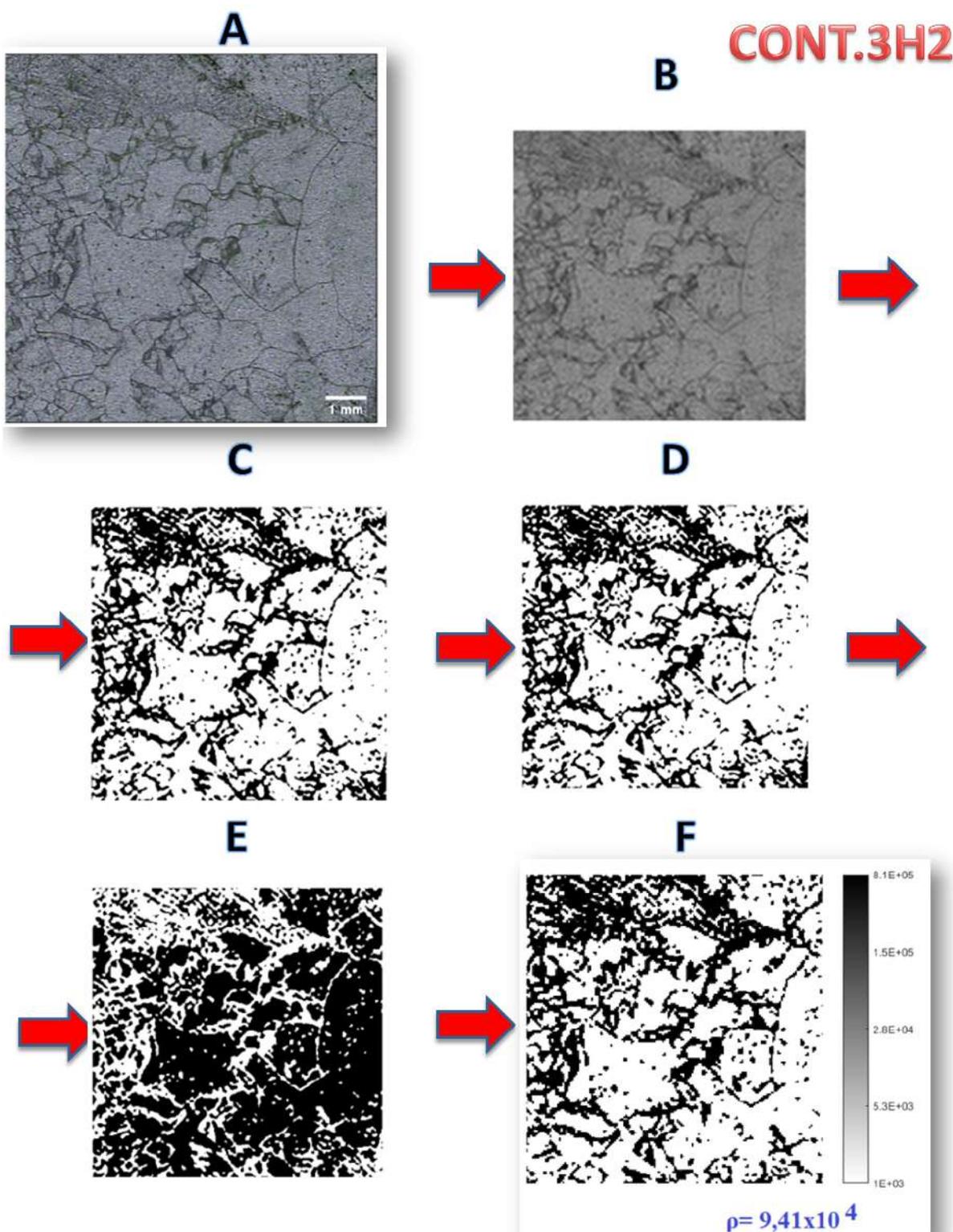
Fonte: Autor.

Figura 50 – Mapeamento referente à amostra 5 do lote de 3 horas de tratamento Antes (CONT. 3H5) e depois (RECOZ. 3H5) de tratamento térmico e processamento de imagem.



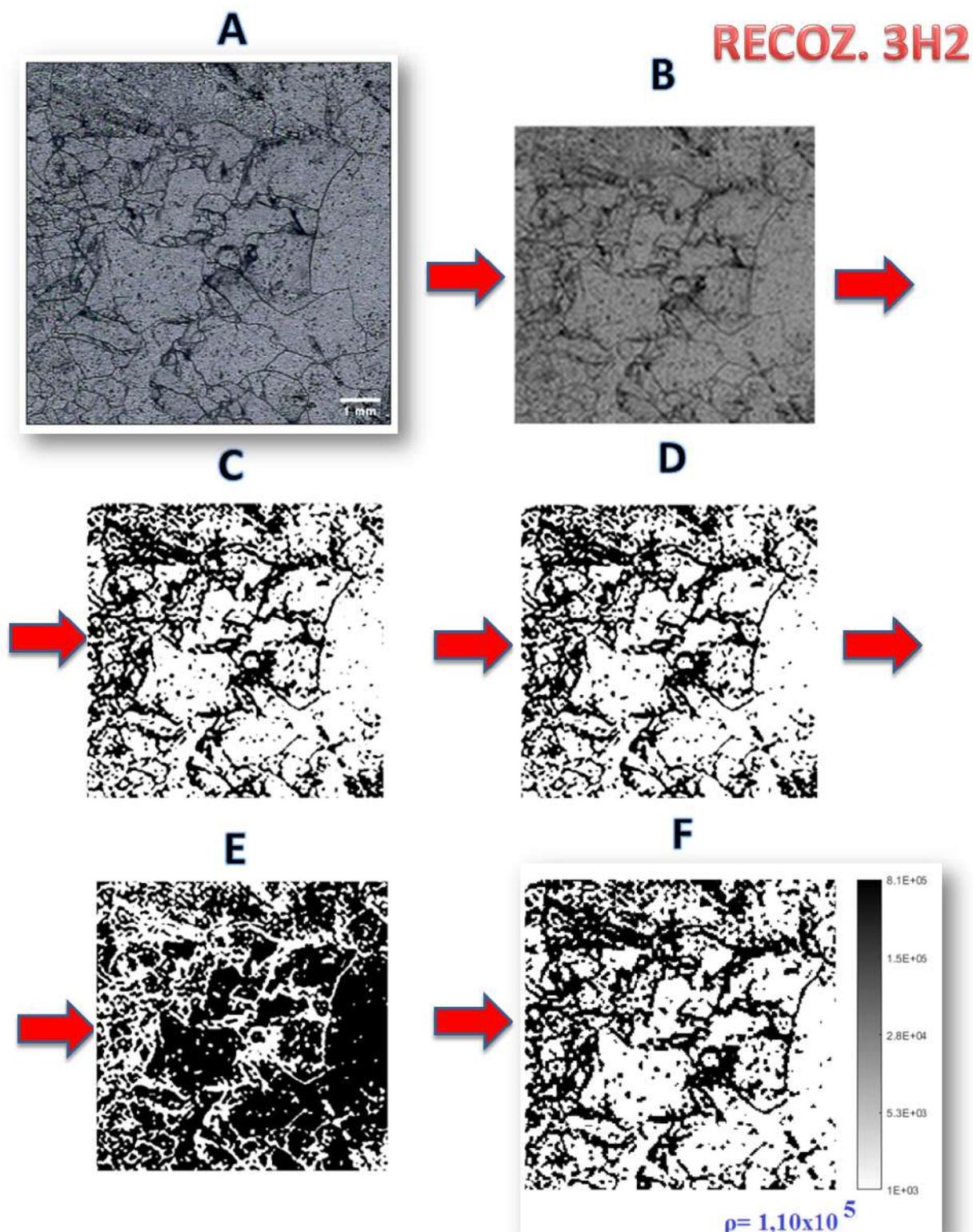
Fonte: Autor.

Figura 51 – Processamento e mapeamento da amostra CONT. 3H2.



Fonte: Autor.

Figura 52 – Processamento e mapeamento da amostra RECOZ. 3H2.



Fonte: Autor.

## 4.5 Resultados Gerais das Etapas de Tratamento Térmico.

As médias e desvio padrão destes mesmos valores são plotados no gráfico da Figura 53. De acordo com modelos teóricos, como o de Nes (1994) e empíricos como os de Hartman et al. (2008), para a temperatura utilizada no presente trabalho, a variação para melhor na densidade de defeitos - redução de defeitos - esperada é maior quanto mais longa a permanência no tratamento térmico, o que não ocorre no presente trabalho.

Em relação ao modelo acima descrito e apresentado no Apêndice A, a densidade inicial de discordância é uma das forças motrizes para maiores taxas de redução de defeitos cristalinos. No presente trabalho, tal fato é corroborado pela Tabela 8, para a qual as amostras com maiores densidades iniciais de defeitos apresentam reduções notáveis, como as amostras 2 e 4 do lote de 1 hora, enquanto que a média de defeitos inicial das amostras submetidas à 3 horas de recozimento é 10 vezes menor que as amostras dos lotes de 1 e 2 horas. Tal fato pode também ter sido um dos fatores que contribuíram para a efetividade do tratamento térmico de 1 hora e resultados negativos para o lote referente à 3 horas de recozimento, endossando o que é dito por Ryningen et al. (2011) e Adamczyk, Stokkan e Sabatino (2018) na aplicabilidade de tratamentos térmicos para células solares com concentrações relativamente altas ou grande aglomerados de defeitos cristalinos. As zonas de menor densidade de discordâncias são tratadas por outras técnicas termoquímicas, que desativam a atividade elétrica dos defeitos, o que não é possível para zonas degradadas, pois tais aglomerados de defeito impedem a difusão dos princípios químicos que agem na atividade elétrica das discordâncias.

Desta forma, é necessário analisar a densidade de defeitos inicial do material para poder selecionar o tratamento adequado, pois no presente trabalho e nos modelos de redução dos mesmos, a maior presença dos mesmos é uma das forças motrizes para a efetividade para tal.

Outro fator apresentado no presente trabalho é o tratamento térmico sob atmosfera de ar ambiente, ao contrário da grande maioria dos autores, como Holt et al. (2009), Woo et al. (2016) e Kudryashov et al. (2018), que utilizam atmosferas inertes e/ou camadas de passivação durante o procedimento. Devido à atmosfera utilizada no trabalho, houve formação de óxido de silício durante o recozimento da amostra, que pode ter afetado na difusão de impurezas presentes na superfície e atmosfera usada, e aliado ao tempo de permanência em recozimento, afetado negativamente os mecanismos de eliminação das discordâncias para as amostras referentes à 3 horas, como já estudado por Rachow et al. (2016) e Cerofolini e Meda (1985).

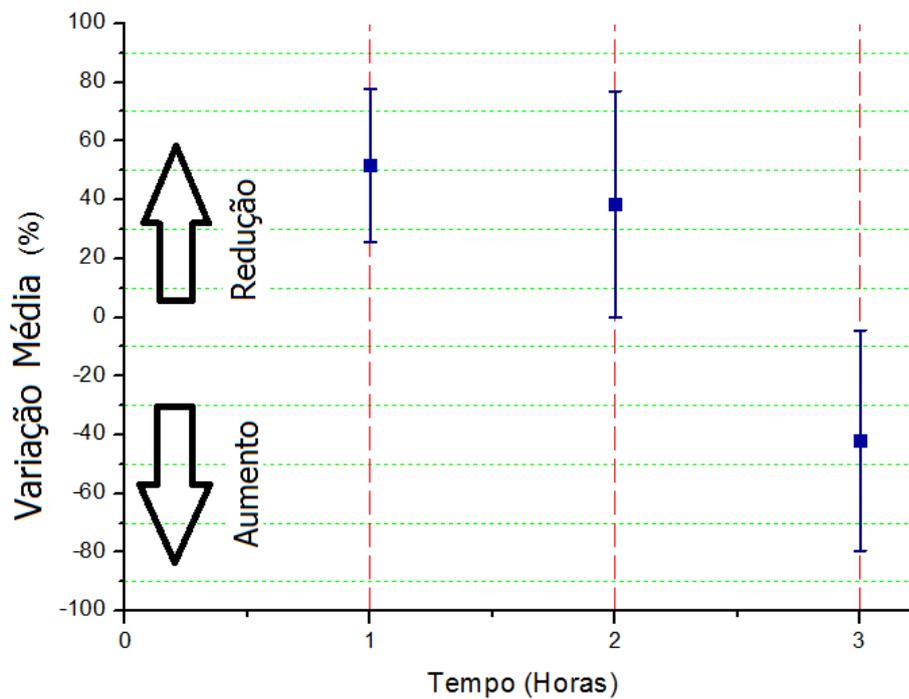
Tabela 8 – Listagem de valores referentes à densidade de defeitos de todas as amostras utilizadas nos experimentos de tratamento térmico.

Amostra	1 hora			2 horas		
	Controle	Recozida	% variação	Controle	Recozida	% variação
1	$1,40 \times 10^5$	$1,07 \times 10^5$	23,69	$1,22 \times 10^5$	$1,18 \times 10^5$	3,96
2	$2,25 \times 10^5$	$1,70 \times 10^4$	92,44	$2,21 \times 10^5$	$1,98 \times 10^5$	10,45
3	$9,63 \times 10^4$	$6,13 \times 10^4$	36,36	$1,68 \times 10^5$	$1,63 \times 10^5$	2,92
4	$3,00 \times 10^5$	$8,33 \times 10^4$	72,24	$6,68 \times 10^4$	$7,97 \times 10^4$	-19,35
5	$1,45 \times 10^5$	$9,56 \times 10^4$	33,94	$7,99 \times 10^4$	$6,18 \times 10^3$	92,26

Amostra	3 horas		
	Controle	Recozida	% variação
1	$1,74 \times 10^5$	$1,97 \times 10^5$	-13,32
2	$9,41 \times 10^4$	$1,10 \times 10^5$	-16,4
3	$4,02 \times 10^4$	$8,49 \times 10^4$	-111,01
4	$3,62 \times 10^4$	$5,74 \times 10^4$	-52,98
5	$2,64 \times 10^5$	$3,07 \times 10^5$	-16,13

Fonte: Autor.

Figura 53 – Plotagem de taxa de variação média e desvio padrão dos defeitos microcristalinos das amostras utilizadas nos 3 tempos de recozimento.



Fonte: Autor.

## 5 Conclusões

### 5.1 Objetivo Específico 01

O desenvolvimento do presente estudo possibilitou uma análise aprofundada da microestrutura de células solares reprocessadas pré- e pós-recozimento, com foco na densidade de defeitos e sua taxa de variação. Em relação a metodologia para extração do substrato de silício das células solares, a mesma foi realizada com êxito, sendo possível observar os defeitos cristalinos destacados pelo ataque metalográfico, além do tempo de vida dos portadores minoritários das amostras de células solares reprocessadas serem equivalentes à células de poli-Si virgens. Neste sentido, além do trabalho apresentar uma metodologia para tratar do crescente descarte de resíduos de células solares de silício, reprocessá-las e aplicar uma etapa que pode aumentar a eficiência elétrica, o presente trabalho apresenta uma alternativa a ser adotada em células virgens, na planta de fabricação.

### 5.2 Objetivo Específico 02

O comportamento das amostras submetidas à tratamento térmico de 1 hora, foi, no geral, de redução dos mesmos. Tal fato é interligado à melhoria nas propriedades elétricas do material, como fora apresentado na avaliação dos parâmetros elétricos do substrato. De acordo com o que fora analisado neste trabalho, para maiores impactos positivos durante o recozimento do substrato de silício, é interessante verificar previamente a distribuição e concentração da densidade de defeitos iniciais. Apesar dos resultados negativos para as etapas mais longas, o lote de 1 hora pode ser uma alternativa atrativa à indústria fotovoltaica, pois menor tempo no forno significa menor consumo de energia e menor período no mesmo processo. Tal vertente de tratamentos térmicos rápidos é um atrativo para aumento da produtividade da indústria ([ABDELHADY; ABD-ELHADY; FOUAD, 2017](#)).

### 5.3 Objetivo Específico 03

Para o recozimento de 2 horas, observa-se o comportamento geral de ligeira redução de discordâncias, com duas amostras fora do comportamento geral da curva, podendo ser atribuídos à diferença na distribuição de defeitos no silício, fator este também interligado à força motriz necessária na difusão das discordâncias durante o recozimento.

## 5.4 Objetivo Específico 04

O comportamento geral das amostras submetidas a 3 horas de recozimento foi de aumento de densidade de defeitos. Tal comportamento da microestrutura do silício é apresentado na literatura, como em [Stokkan et al. \(2012\)](#), [Rachow et al. \(2016\)](#) e [Reimann et al. \(2015\)](#). Não há consenso sobre o motivo, mas os autores discorrem sobre as seguintes causas: mecanismos de multiplicação de discordâncias, maior tempo em forno resultando em maior difusão de impurezas contidas nas amostras e provenientes da atmosfera e/ou etapas prévias realizadas durante a cristalização do material resultando em arranjo de densidade de defeitos com energia livre baixa. Desta forma, para o período mais longo de recozimento do presente experimento, a melhoria nos parâmetros elétricos seria nula ou negativa.

## 6 Trabalhos Futuros

São listadas abaixo as propostas de possíveis trabalhos para complementar a presente pesquisa:

- Para o presente trabalho, com fins à analisar a viabilidade técnica das etapas de processamento químico e térmico, as amostras foram seccionadas, o que não seria aplicável em plantas pilotos de reciclagem. Uma das propostas de trabalhos futuros é realizar as etapas deste trabalho em amostras de substrato de silício em seu tamanho original;
- A análise da composição química pós-processamento químico para determinar a quantidade de resquícios de compostos das camadas (se houver) e de impurezas induzidas pelos reagentes para poder prever o impacto que as mesmas acarretariam à eficiência do material;
- Realizar o tratamento térmico com atmosfera inerte ou com camadas de proteção nas células solares;
- Contabilizar o impacto ambiental relativo ao descarte dos módulos de silício e do processo de reciclagem;
- Realizar os experimentos de tratamento térmico discretizando os tempos e temperaturas para verificar qual o limiar dos mesmos que ocorre a degradação do material;
- Realização dos mesmos ensaios com análise de maior quantidade de amostras para levantamento estatístico e de criação de modelo matemático;
- Verificar se a grande taxa de variação de defeitos das amostras que apresentam alto gradiente de discordâncias ocorre através do fenômeno de empilhamento de discordâncias.

# Referências

- ABBASCHIAN, R.; ABBASSCHIAN, L.; REED-HILL, R. E. **Physical Metallurgy Principles**. 4th. ed. Stanford, USA: Cengage Learning, 2009. 769 p.
- ABDELHADY, S.; ABD-ELHADY, M. S.; FOUAD, M. M. An Understanding of the Operation of Silicon Photovoltaic Panels. **Energy Procedia**, v. 113, p. 466–475, 2017. ISSN 18766102.
- ADAMCZYK, K.; STOKKAN, G.; SABATINO, M. D. Guidelines for Establishing an Etching Procedure for Dislocation Density Measurements on Multicrystalline Silicon Samples. **MethodsX**, v. 5, p. 1178–1186, 2018. ISSN 1178-1186.
- AGHAEI, M. et al. IR Real-Time Analyses for PV System Monitoring by Digital Image Processing Techniques. **Procedia Computer Science**, 2017.
- ALSEMA, E. Energy Payback Time and CO<sub>2</sub> Emissions of PV Systems. **Progress in Photovoltaics: Research and Applications**, v. 8, p. 17–25, 2000. ISSN 10627995.
- ARAFUNE, K. et al. Study on Defects and Impurities in Cast-Grown Polycrystalline Silicon Substrates for Solar Cells. **Physica B: Condensed Matter**, v. 376-377, n. 1, p. 236–239, 2006. ISSN 09214526.
- ASHBY, M.; DAVIES, T.; GORSSE, S. The CES EduPack DB for Bulk Functional Materials. **Granta**, n. September, p. 1–46, 2015.
- ASTM F 1809-97. **Standard Guide for Selection and Use of Etching Solutions to Delineate Structural Defects in Silicon**. 1997. 1–9 p.
- BAKOWSKIE, R. et al. Fast Method to Determine the Structural Defect Density of 156 × 156 mm<sup>2</sup> mc-Si Wafers. **Energy Procedia**, v. 27, p. 179–184, 2012. ISSN 18766102. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.egypro.2012.07.048>>.
- BUDHRAJA, V. **Influence of Defects and Impurities on Solar Cell Performance**. 125 p. Tese (Doutorado) — New Jersey Institute of Technology, 2012. Disponível em: <<http://scholar.google.com/scholar?hl=en&btnG=Search&q=intitle:Some+Contributions+on+MIMO+Radar#0>>.
- CALLISTER, W. **Materials science and engineering: An introduction (2nd edition)**. 8th. ed. New York: Wiley and Sons, 2010. 1000 p. ISBN 978-0470419977. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0261306991901019>>.
- CEROFOLINI, G. F.; MEDA, L. **Physical Chemistry of, in and on Silicon**. 1st. ed. Berlim: Springer-Verlag, 1985. 131 p. ISBN 9783642735066.
- ELLABBAN, O.; ABU-RUB, H.; BLAABJERG, F. Renewable Energy Resources: Current status, future prospects and their enabling technology. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 39, p. 748–764, 2014. ISSN 13640321. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2014.07.113>>.

FATHI, M. Delineation of Crystalline Extended Defects on Multicrystalline Silicon Wafers. **International Journal of Photoenergy**, v. 2007, p. 1–4, 2007. ISSN 1110662X.

FEYNMAN, R. P.; LEIGHTON, R. B.; SANDS, M. **The Feynman Lectures on Physics**. New York: Basic Books, 2010. v. 3. 688 p. ISBN 9780465024179.

FISHER, G.; SEACRIST, M. R.; STANDLEY, R. W. Silicon Crystal growth and Wafer Technologies. **Proceedings of the IEEE**, v. 100, n. SPL CONTENT, p. 1454–1474, 2012. ISSN 00189219.

FOKUHL, E. LeTID – A Comparison of Test Methods on Module Level. **European PV Solar Energy Conference and Exhibition Proceedings**, n. September, p. 9–13, 2019.

GEELS, K.; KOPP, W.-u.; RÜCKERT, M. **Metallographic and Materialographic Specimen Preparation, Light Microscopy, Image Analysis and Hardness Testing**. [s.n.], 2007. ISBN 978-0-8031-4265-7. Disponível em: <<http://www.astm.org/doiLink.cgi?MNL46-EB>>.

GLUNZ, S. W.; PREU, R.; BIRO, D. Crystalline Silicon Solar Cells – State-of-the-Art and Future Developments. In: **Comprehensive Renewable Energy**. 1. ed. Freiburg: Elsevier, 2012. v. 1, cap. 1.16, p. 1–62. ISBN 978-0-08-087873-7.

GONZALEZ, R. C.; WOODS, R. E. **Digital Image Processing**. 2nd. ed. New Jersey: [s.n.], 2002. 797 p.

GOODRICH, A. et al. A Wafer-Based Monocrystalline Silicon Photovoltaics Road Map: Utilizing known technology improvement opportunities for further reductions in manufacturing costs. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 114, p. 110–135, 2013. ISSN 09270248.

GREEN, M. A. et al. Solar cell efficiency tables (Version 45). **Progress in Photovoltaics: Research and Applications**, v. 23, n. 1, p. 1–9, 2015. ISSN 1099159X.

GUERRERO-LEMUS, R.; MARTÍNEZ-DUART, J. M. Renewable Energy and CO<sub>2</sub>: Current Status and Costs. In: Springer-Verlag (Ed.). **Lecture Notes in Energy**. 3. ed. London: [s.n.], 2013. v. 3, cap. 2, p. 9–34. ISBN 9781447143840.

HARTMAN, K. et al. Dislocation Density Reduction in Multicrystalline Silicon Solar Cell Material by High Temperature Annealing. **Applied Physics Letters**, v. 93, 2008.

HELM, D. The future of fossil fuels-is it the end? **Oxford Review of Economic Policy**, v. 32, n. 2, p. 191–205, 2016. ISSN 14602121.

HOLT, A. et al. Effect of Annealing of Multi Crystalline Edge Wafers and CZ Mono Crystalline Wafers Based on Metallurgical Silicon. **IEEE Journal of Photovoltaics**, p. 5, 2009.

HU, K.-k. et al. The Effect of Grain Boundaries on Instability at the Crystal / Melt Interface During the Unidirectional Growth of Si. **Materialia**, Elsevier Ltd, v. 7, n. June, 2019. ISSN 2589-1529. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.mtla.2019.100386>>.

- HUABI, X. U.; RUIJIANG, H.; HUI, S. Effects of High Temperature Annealing on the Dislocation Density and Electrical Properties of Upgraded Metallurgical Grade Multicrystalline Silicon. **Chinese Sci Bulletin**, v. 56, n. 7, p. 695–699, 2011. Disponível em: <[www.springer.com/scp](http://www.springer.com/scp)>.
- HUANG, Z. et al. Metal-Assisted Chemical Etching of Silicon : A Review. **Materials Views**, p. 285–308, 2011.
- HULL, D.; BACON, D. **Introduction to Dislocations**. 5th. ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2011. ISBN 9780080966724.
- IEA. **Renewables Information 2018: Overview**. [S.l.], 2018. 12 p.
- International Renewable Energy Agency. **Rethinking Energy**. [S.l.], 2017. v. 55, n. July, 130 p. Disponível em: <[www.irena.org](http://www.irena.org)>.
- KOONTGES, M. et al. **Review of failures of photovoltaic modules**. [S.l.], 2013. 1–138 p.
- KREWITT, W. Energy Policy External Costs of Energy - do the Answers match the Questions? **Energy Policy**, p. 19, 2002. Disponível em: <[https://www.dlr.de/tt/Portaldata/41/Resources/dokumente/institut/system/publications/Do\\_the\\_answers\\_match\\_the\\_questions.pdf](https://www.dlr.de/tt/Portaldata/41/Resources/dokumente/institut/system/publications/Do_the_answers_match_the_questions.pdf)>.
- KUDRYASHOV, D. et al. Investigation of Silicon Wafers Thermal Degradation by Photoluminescence Decay Measurements. **AIP Conference Proceedings**, v. 2012, n. September, 2018. ISSN 15517616.
- LAMPERT, C. H.; WIRJADI, O. Anisotropic Gaussian Filtering Using Fixed Point Arithmetic. **Proceedings of the IEEE**, p. 1565–1568, 2006.
- LATUNUSSA, C. E. et al. Life Cycle Assessment of an Innovative Recycling Process for Crystalline Silicon Photovoltaic Panels. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, Elsevier, v. 156, p. 101–111, 2016. ISSN 09270248. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.solmat.2016.03.020>>.
- LUNARDI, M. M. et al. A Review of Recycling Processes for Photovoltaic Modules. **IntechOpen**, i, p. 21, 2018.
- LUQUE, A.; HEGEDUS, S. **Handbook of Photovoltaic Science and Engineering**. 1. ed. West Sussex: Wiley and Sons, 2003. 1179 p. ISBN 0-471-49196-9.
- MISHRA, U. K.; SINGH, J. **Semiconductor Device Physics and Design**. 1st. ed. Netherlands: Springer, 2008. 583 p. ISBN 9781402064807.
- NEEDLEMAN, D. B. **Performance Limits of Silicon Solar Cells Due to Structural Defects**. 107 p. Tese (Doutorado) — MIT, 2016.
- NEEDLEMAN, D. B. et al. Rapid Dislocation-Density Mapping of As-Cut Crystalline Silicon Wafers. **Physica Status Solidi - Rapid Research Letters**, v. 7, n. 12, p. 1041–1044, 2013. ISSN 18626254.

- NES, E. Recovery Revisited. **Acta metallurgical materials**, v. 43, n. 6, p. 2189–2207, 1994. Disponível em: <[https://ac.els-cdn.com/0956715194004099/1-s2.0-0956715194004099-main.pdf?\\_tid=4c2c0696-913a-4ae5-9121-fca73f676c3a&acdnat=1550588040\\_05d4b3fdd450027554be9d0aef711e4b](https://ac.els-cdn.com/0956715194004099/1-s2.0-0956715194004099-main.pdf?_tid=4c2c0696-913a-4ae5-9121-fca73f676c3a&acdnat=1550588040_05d4b3fdd450027554be9d0aef711e4b)>.
- NEUHAUS, D. H.; MUNZER, A. Industrial Silicon Wafer Solar Cells. **Advances in OptoElectronics**, v. 2007, p. 15, 2007. ISSN 1687563X.
- PUTTAWAMY, N.; ALI, M. S. **How Did China Become the Largest Solar PV Manufacturing Country ?** [S.l.], 2015. 1–7 p.
- RACHOW, T. et al. Degradation of silicon wafers at high temperatures for epitaxial deposition. **Energy Science and Engineering**, v. 4, n. 5, p. 344–351, 2016. ISSN 20500505.
- RAZEGHI, M. Semiconductor Device Technology. In: **Technology of Quantum Devices**. 1st. ed. New York: Springer, 2010. cap. 2, p. 41–82.
- REICHE, M.; KITTLER, M. Electronic and Optical Properties of Dislocations in Silicon. In: BASU, P. S. (Ed.). **Crystalline Silicon: Properties and Uses**. Germany: InTech, 2011. cap. 4, p. 25. ISBN 978-953-307-587-7. Disponível em: <<http://www.mdpi.com/2073-4352/6/7/74>>.
- REIMANN, C. et al. Response of as grown dislocation structure to temperature and stress treatment in multi-crystalline silicon. **Acta Materialia**, v. 93, p. 129–137, 2015. ISSN 13596454.
- ROLLETT, A. et al. **Recrystallization and Related Annealing Phenomena: Second Edition**. 2nd. ed. Oxford: Elsevier, 2004. 1–628 p. ISSN 978-0-08-044164-1. ISBN 9780080441641.
- RYNINGEN, B. et al. Growth of Dislocation Clusters During Directional Solidification of Multicrystalline Silicon Ingots. **Acta Materialia**, v. 59, n. 20, p. 7703–7710, 2011. ISSN 13596454.
- SAGA, T. Advances in crystalline silicon solar cell technology for industrial mass production. **NPG Asia Materials**, v. 2, n. 3, p. 96–102, 2010. ISSN 18844049.
- Schindler et al. Hydrogen and Fuel Cells as Strong Partners of Renewable Energy Systems. In: **Energy**. [s.n.], 2008. Disponível em: <[www.H2DE.org](http://www.H2DE.org)>.
- SCHRODER, D. K. **Semiconductor Material and Device Characterization**. 3rd. ed. Arizona: John Wiley and Sons, 2006. 790 p. ISBN 9780471749097. Disponível em: <<http://www.wiley.com/go/permission.http://dx.doi.org/10.1002/0471749095.fmatter>>.
- SIDDIQUE, A. B. et al. Digital Image Segmentation in Matlab : A Brief Study on Otsu's Image Thresholding. **2018 International Conference on Innovation in Engineering and Technology (ICIET)**, IEEE, p. 1–5, 2018.
- SMETS, A. et al. **Solar Energy: The Physics and Engineering of Photovoltaic Conversion, Technologies and Systems**. 1. ed. Delft: UIT Cambridge, 2016. 581 p.

- SOPORI, B. Silicon Solar-Cell Processing for Minimizing the Influence of Impurities and Defects. **Journal of Electronic Materials**, v. 31, n. 10, p. 972–980, 2002. ISSN 0361-5235. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s11664-002-0030-x>>.
- SPERBER, D. **Bulk and Surface Related Degradation Phenomena in Monocrystalline Silicon at Elevated Temperature and Illumination**. Tese (Doutorado) — Universitat Kontanz, 2019.
- STOKKAN, G. et al. High Temperature Annealing of Dislocations in Multicrystalline Silicon for Solar Cells. In: Springer (Ed.). **Solar Power**. 1st. ed. Norway: [s.n.], 2012. cap. 16. Disponível em: <<http://www.intechopen.com/books/solar-power/high-temperature-annealing-of-dislocations-in-multicrystalline-silicon-for-solar-cells>>.
- STRAUCH, T. et al. Grain Boundaries and Dislocations in Si-bricks : Inline characterization on as-cut wafers. **Energy Procedia**, Elsevier B.V., v. 124, p. 806–813, 2017. ISSN 1876-6102. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.09.351>>.
- VOORT, G. F. V. **Metallography: Principles and Practice**. 5. ed. New York: ASM International, 1999. v. 1. 773 p. ISSN 00260800. ISBN 9780871706720. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0026080085900515>>.
- WALKER, P.; TARN, W. H. **Metal Etching Handbook**. 1st. ed. New York: McGraw Hill, 1991. ISBN 0849336236.
- WEN, H. et al. X-Ray Image Reliability Using Biothogonal Wavelet Compression for Medical Big Data. **Proceedings of the IEEE**, p. 256–259, 2016.
- WOO, S. et al. An Insight into Dislocation Density Reduction in Multicrystalline Silicon. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 155, p. 88–100, 2016. ISSN 09270248.
- XU, P.; ZHOU, W.; FEI, M. Detection Methods for Micro-Cracked Defects of Photovoltaic Modules Based on Machine Vision. **Proceedins of CCIS**, v. 14, p. 609–613, 2014.
- YOSOSUKA, S. Y.; KAWASAKI, Y. M. **Patent of new dislocation etch**. 1988.
- YU, P. Y.; CARDONA, M. **Fundamentals of Semiconductors: Physics and Material Properties**. 4th. ed. New York: Springer, 1999. ISSN 00319228. ISBN 978-3-662-03850-5. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/978-3-662-03848-2>>.

# Apêndices

# APÊNDICE A – Modelo de Nes para Tratamento Térmico

Vários modelos são propostos para o comportamento das discordâncias presentes no silício quanto submetido à tratamento térmico, sendo o proposto por Nes (1994) o mais amplamente aceito pelos pesquisadores, como em Hartman et al. (2008), Woo et al. (2016) e citado em Rollett et al. (2004) para demais materiais.

Tal modelo empírico é apresentado na Equação A.1 e descreve uma aproximação para a redução da densidade das discordâncias em função da densidade inicial das mesmas e da temperatura e tempo de tratamento térmico.

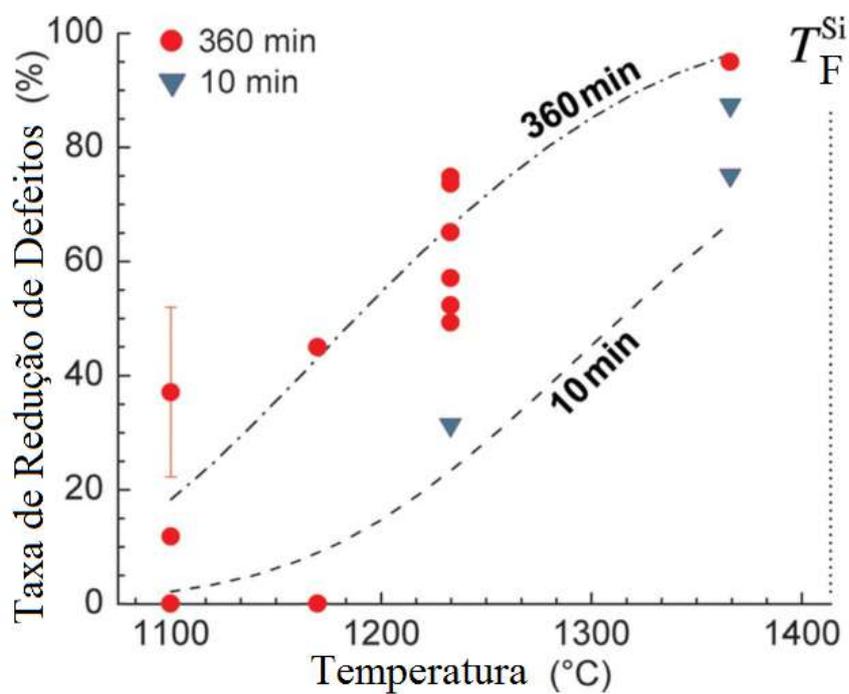
$$\sqrt{\frac{\rho}{\rho_0}} \approx 1 - \frac{K_b T}{A} \ln(1 + Bt) \quad (\text{A.1})$$

onde  $k_b$  é a constante de Boltzmann, T a temperatura em Kelvin, t o tempo em minutos e A e B são constantes.

Um exemplo do comportamento de tal modelo empírico é ilustrado na Figura 54, no qual tratamentos térmicos foram conduzidos sob variadas faixas de temperatura e tempo. Para tal figura, o comportamento da equação é apresentado sob linhas tracejadas. O mesmo se apresenta como uma boa aproximação, pois há outros fatores que influem na variação da densidade de discordâncias que não se encontram presentes no modelo, como interação de impurezas, taxas de resfriamento e aquecimento, atmosfera do forno, entre outros.

Para o modelo apresentado é possível notar o impacto da limitação da temperatura da forno utilizado, com resultados baseados no modelo variando de 10% de redução para o caso de 10 minutos sob 1200°C contra 30% no caso de temperatura de 1366°C e de 40% de redução para o caso de 6 horas sob 1200°C contra 90% no caso de temperatura de 1366°C, sendo também uma boa aproximação para os valores experimentais apresentados na mesma figura.

Figura 54 – Representação do modelo de Nes e experimento realizado em silício policristalino em função da taxa de variação de defeitos pela temperatura e tempo em forno.



Fonte: Adaptado de [Hartman et al. \(2008\)](#).