(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 684 721**

(51) Int. CI.:

H01B 1/22 (2006.01)
C03C 8/18 (2006.01)
H01L 31/0224 (2006.01)
C09D 5/24 (2006.01)
H01L 31/068 (2012.01)
H01L 31/18 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.04.2013 E 13001677 (7)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.05.2018 EP 2787510**

(54) Título: **Partículas que comprenden Al, Si y Mg en pastas electroconductoras y preparación de células fotovoltaicas**

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
04.10.2018

(73) Titular/es:

HERAEUS DEUTSCHLAND GMBH & CO. KG (100.0%)
Heraeusstr. 12-14
63450 Hanau, DE

(72) Inventor/es:

KÖNIG, MARKUS;
GEORG, NICOLE y
HÖRTEIS, MATTHIAS

(74) Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Partículas que comprenden Al, Si y Mg en pastas electroconductoras y preparación de células fotovoltaicas

Campo de la invención

En general, la invención se refiere a pastas electroconductoras que comprenden partículas que incluyen Al, Si y Mg y su uso en la preparación de células solares fotovoltaicas, preferiblemente células solares fotovoltaicas de tipo n. Más específicamente, la invención se refiere a pastas electroconductoras, precursores de células fotovoltaicas, procedimientos para la preparación de células fotovoltaicas, células fotovoltaicas y módulos fotovoltaicos.

Antecedentes de la invención

Las células fotovoltaicas son dispositivos que convierten la energía de la luz en electricidad mediante el efecto fotovoltaico. La energía solar es una fuente de energía limpia atractiva porque es sostenible y produce subproductos no contaminantes. En consecuencia, actualmente se está dedicando una gran cantidad de investigación al desarrollo de células fotovoltaicas con una mayor eficiencia a la vez que se reducen continuamente los costes de materiales y de fabricación. Cuando la luz llega a una célula fotovoltaica, una fracción de la luz incidente es reflejada por la superficie y el resto se transmite a la célula fotovoltaica. Los fotones transmitidos son absorbidos por la célula fotovoltaica, que generalmente está formada a partir de un material semiconductor, como el silicio, que a menudo se dopa apropiadamente. La energía del fotón absorbido excita electrones del material semiconductor, generando pares electrón-hueco. Estos pares electrón-hueco son separados luego por uniones p-n y recogidos por electrodos conductores sobre las superficies de las células fotovoltaicas. La Figura 1 muestra una construcción mínima de una célula fotovoltaica sencilla.

Las células fotovoltaicas se basan muy comúnmente en el silicio, a menudo en forma de una oblea de Si. En la presente memoria, una unión p-n se prepara comúnmente proporcionando un sustrato de Si dopado de tipo n y aplicando una capa dopada de tipo p a una cara o proporcionando un sustrato de Si dopado de tipo p y aplicando una capa dopada de tipo n a una cara para dar en ambos casos una unión denominada p-n. La cara con la capa aplicada de dopante actúa generalmente como la cara delantera de la célula, el lado opuesto del Si con el dopante original actúa como la cara trasera. Tanto las células fotovoltaicas de tipo n como las de tipo p son posibles y se han explotado industrialmente. También son posibles las células diseñadas para aprovechar la luz incidente sobre ambas caras, pero su uso se ha aprovechado de forma menos extensa. Con el fin de permitir que la luz incidente sobre la cara delantera de la célula fotovoltaica entre y sea absorbida, el electrodo delantero se dispone comúnmente en dos conjuntos de líneas perpendiculares conocidas como "dedos" y "barras colectoras" respectivamente. Los dedos forman un contacto eléctrico con la cara delantera y las barras colectoras unen estos dedos para permitir que la carga se extraiga eficazmente hacia el circuito externo. Es común que esta disposición de dedos y barras colectoras se aplique en forma de una pasta electroconductora que se cuece para formar cuerpos de electrodos sólidos. También se aplica a menudo un electrodo trasero en forma de una pasta electroconductora que luego se cuece para formar un cuerpo de electrodo sólido. Una pasta electroconductora típica contiene partículas metálicas, frita de vidrio, y un vehículo orgánico.

Recientemente, ha aumentado el interés en las células fotovoltaicas de tipo n, en las que la cara delantera es dopada de tipo p. Las células fotovoltaicas de tipo n tienen el potencial de aumentar el rendimiento de las células con respecto a las células de tipo p análogas, pero las desventajas siguen siendo debidas al daño ocasionado a la célula durante la etapa de cocción, lo que da como resultado una menor eficiencia.

Ha habido algunos intentos en la técnica anterior de mejorar las propiedades de las células fotovoltaicas. Uno de dichos intentos se describe en el documento de patente EP 2472526A2.

Una célula fotovoltaica basada en una pasta que comprende uno o más polvos de plata que tienen diferentes distribuciones de tamaños de partículas se describe en el documento de patente WO 2013/036510 A1.

Por lo tanto, existe una necesidad en el estado de la técnica de lograr mejoras en el enfoque para producir células fotovoltaicas de tipo n.

Compendio de la invención

La invención se basa generalmente en el objeto de superar al menos uno de los problemas encontrados en el estado de la técnica en relación con las células fotovoltaicas, en particular, en relación con las células fotovoltaicas basadas en obleas con dopaje de tipo p en la cara delantera, comúnmente conocidas como células fotovoltaicas de tipo n.

Más específicamente, la invención se basa adicionalmente en el objeto de proporcionar células fotovoltaicas con propiedades eléctricas mejoradas tales como favorable eficiencia celular η, factor de forma FF, resistencia de contacto, voltaje de circuito abierto, y resistencia en serie R_{ser}, particularmente en células fotovoltaicas de tipo n.

Un objeto adicional de la invención es proporcionar procedimientos para preparar células fotovoltaicas, particularmente células fotovoltaicas de tipo n.

Una contribución para lograr al menos uno de los objetos descritos anteriormente es realizada por el contenido de las reivindicaciones formadoras de categorías de la invención. Otra contribución adicional es realizada por el contenido de las reivindicaciones dependientes de la invención que representan realizaciones específicas de la invención.

Descripción detallada

Una contribución para lograr al menos uno de los objetos descritos anteriormente se realiza mediante una pasta que comprende como constituyentes de pasta:

a. Al menos 55 % en peso, o al menos 75% en peso, o al menos 80% en peso, de polvo de plata, basado en el peso total de la pasta;

b. Un sistema de reacción inorgánico, preferiblemente una frita de vidrio;

c. Un vehículo orgánico;

d. Partículas de aditivos que comprenden Al, Mg y Si como constituyentes de partículas,

en donde Al, Mg y Si están presentes en las partículas de aditivos como elementos o en una o más mezclas de elementos monofásicos que comprenden uno o más de los constituyentes de partículas, o una combinación de uno o más elementos con una o más mezclas de elementos.

En una realización de la pasta de acuerdo con la invención, las partículas de aditivos están en el intervalo de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 5% en peso, o en el intervalo de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 3% en peso, o en el intervalo de aproximadamente 0,3 a aproximadamente 2% en peso, basado en el peso total de la pasta.

En una realización de la pasta de acuerdo con la invención, las partículas de aditivos no contienen más de 0,1% en peso, preferiblemente no más de 0,05 % en peso, más preferiblemente no más de 0,01% en peso de elementos distintos de Al, Mg o Si, basado en el peso total de las partículas de aditivo.

En una realización de la pasta de acuerdo con la invención, las partículas de aditivos comprenden al menos aproximadamente 95% en peso, preferiblemente al menos aproximadamente 98% en peso, más preferiblemente al menos aproximadamente 99% en peso, basado en el peso total de las partículas de aditivo, de al menos una mezcla de fase única de Al, Mg y Si, preferiblemente una aleación de Al-Si-Mg.

En una realización de la pasta de acuerdo con la invención, las partículas de aditivos tienen una cristalinidad de al menos 50%, preferiblemente de al menos 75%, más preferiblemente de al menos 80%. A este respecto, se prefiere que la mezcla de una sola fase, preferiblemente la aleación, tenga la cristalinidad anterior. En algunos casos, no se ha observado ninguna fase amorfa cuando se someten las partículas de aditivos empleadas de acuerdo con la invención a un análisis de rayos X descrito a continuación.

En una realización de la pasta de acuerdo con la invención, las partículas de aditivos comprenden al menos 50% en peso, preferiblemente al menos 70% en peso, más preferiblemente al menos 80% en peso de Al, basado en el peso total de las partículas de aditivos.

En una realización de la pasta de acuerdo con la invención, las partículas de aditivos comprenden Si en el intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 20% en peso, preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 5 a aproximadamente 17% en peso, más preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 8 a aproximadamente 15% en peso, basado en el peso total de las partículas de aditivos.

En una realización de la pasta de acuerdo con la invención, las partículas de aditivos comprenden Mg en el intervalo de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 5% en peso, preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 3% en peso, más preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 2% en peso, basado en el peso total de las partículas de aditivos.

En una realización de la pasta de acuerdo con la invención, el sistema de reacción inorgánico está en el intervalo de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 7% en peso, preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 6% en peso, más preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 5% en peso, basado en el peso total de la pasta.

En una realización de la pasta de acuerdo con la invención, el sistema de reacción inorgánico es una frita de vidrio.

En una realización de la pasta de acuerdo con la invención, las partículas de aditivos tienen un valor de d_{50} en el intervalo de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 15 µm, preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 12 µm, más preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 7 µm.

En una realización de la pasta de acuerdo con la invención, las partículas de aditivos tienen una superficie específica en el intervalo de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 25 m^2/g, preferiblemente en el intervalo de

aproximadamente 0,1 a aproximadamente 20 m^2/g, más preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 15 m^2/g.

Una contribución para lograr al menos uno de los objetos anteriormente mencionados se realiza mediante un precursor de células fotovoltaicas que comprende los siguientes componentes precursores de células fotovoltaicas:

a. Una oblea;

b. Una pasta de acuerdo con la invención, superpuesta sobre la oblea.

En una realización del precursor de célula fotovoltaica de acuerdo con la invención, la oblea tiene una capa dopada de tipo p y una capa dopada de tipo n.

En una realización del precursor de célula fotovoltaica de acuerdo con la invención, la pasta se superpone sobre la capa dopada de tipo p.

En una realización del precursor de célula fotovoltaica de acuerdo con la invención, el espesor de la capa dopada de tipo n es mayor que el espesor de la capa dopada de tipo p.

En una realización del precursor de célula fotovoltaica de acuerdo con la invención, la pasta se superpone sobre el diluyente de las dos capas dopadas.

Una contribución para lograr al menos uno de los objetos anteriormente mencionados se realiza mediante un procedimiento para la preparación de una célula fotovoltaica que comprende las siguientes etapas de preparación:

a. Suministro de un precursor de célula fotovoltaica de acuerdo con la invención;

b. Etapa de cocción del precursor de la célula fotovoltaica para obtener una célula fotovoltaica.

Una contribución para lograr al menos uno de los objetos anteriormente mencionados se realiza mediante una célula fotovoltaica que se puede obtener mediante un procedimiento de acuerdo con la invención.

En una realización de la invención, la célula fotovoltaica es una célula fotovoltaica de tipo n.

Una contribución para lograr al menos uno de los objetos anteriormente mencionados se realiza mediante un módulo que comprende al menos dos células fotovoltaicas, al menos una de las cuales se forma de acuerdo con la invención.

Las realizaciones anteriores se pueden combinar entre sí. Cada combinación posible es en la presente memoria una parte de la divulgación de la especificación.

Obleas

Las obleas preferidas de acuerdo con la invención son regiones entre otras regiones de la célula fotovoltaica capaces de absorber luz con alta eficiencia para producir pares electrón-hueco y separar huecos y electrones al otro lado de un límite con alta eficiencia, preferiblemente al otro lado del denominado límite de unión p-n. Las obleas preferidas de acuerdo con la invención son las que comprenden un único cuerpo constituido por una capa dopada delantera y una capa dopada trasera.

Se prefiere que esa oblea consista en elementos tetravalentes apropiadamente dopados, compuestos binarios, compuestos terciarios o aleaciones. Los elementos tetravalentes preferidos en este contexto son Si, Ge o Sn, preferiblemente Si. Los compuestos binarios preferidos son combinaciones de dos o más elementos tetravalentes, compuestos binarios de un elemento del grupo III con un elemento del grupo V, compuestos binarios de un elemento del grupo II con un elemento del grupo VI o compuestos binarios de un elemento del grupo IV con un elemento del grupo VI. Las combinaciones preferidas de elementos tetravalentes son combinaciones de dos o más elementos seleccionados de Si, Ge, Sn o C, siendo preferiblemente SiC. Los compuestos binarios preferidos de un elemento del grupo III con un elemento del grupo V son GaAs. Lo más preferido de acuerdo con la invención es que la oblea se base en Si. Si, como el material más preferido para la oblea, se menciona explícitamente en el resto de esta solicitud. Las secciones del siguiente texto en las que se menciona explícitamente Si también se aplican a las otras composiciones de obleas descritas anteriormente.

Donde la capa dopada delantera y la cara dopada trasera de la oblea se encuentran es el límite de unión p-n. En una célula fotovoltaica de tipo n, la cara dopada trasera se dopa con un dopante de tipo n donador de electrones y la capa dopada delantera se dopa con un dopante de tipo p aceptor de electrones o donador de huecos. En una célula fotovoltaica de tipo p, la cara dopada trasera se dopa con un dopante de tipo p y la capa dopada delantera se dopa con un dopante de tipo n. Se prefiere de acuerdo con la invención preparar una oblea con un límite de unión p-n proporcionando primero un sustrato de Si dopado y luego aplicando una capa dopada del tipo opuesto a una cara de ese sustrato. Se prefieren las células fotovoltaicas de tipo n en el contexto de la invención. En otra realización de la invención, la capa dopada de tipo p y una capa dopada de tipo n se pueden disponer en la misma cara de la oblea.

Este diseño de oblea a menudo se denomina contacto trasero interdigitalizado como se ejemplifica en *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering,* 2ª edición, John Wiley & Sons, 2003, capítulo 7.

Los sustratos de Si dopado son bien conocidos por los expertos en la técnica. El sustrato de Si dopado se puede preparar de cualquier manera conocida por los expertos en la técnica y que consideren que es adecuado en el contexto de la invención. Las fuentes preferidas de sustratos de Si de acuerdo con la invención son Si monocristalino, Si multicristalino, Si amorfo y Si metalúrgico mejorado, siendo el Si monocristalino o el Si multicristalino los más preferidos. El dopaje para formar el sustrato dopado de Si se puede llevar a cabo de manera simultánea añadiendo dopante durante la preparación del sustrato de Si o se puede llevar a cabo en una etapa posterior. El dopaje posterior a la preparación del sustrato de Si se puede llevar a cabo, por ejemplo, mediante epitaxia de difusión de gas. Los sustratos dopados de Si también se encuentran fácilmente en el comercio. De acuerdo con la invención, una opción para el dopaje inicial del sustrato de Si se puede llevar a cabo simultáneamente a su formación añadiendo dopante a la mezcla de Si. De acuerdo con la invención, una opción para la aplicación de la capa dopada delantera y de la capa trasera altamente dopada, si está presente, se lleva a cabo mediante epitaxia en fase gaseosa. Esta epitaxia en fase gaseosa se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura en un intervalo de aproximadamente 500ºC a aproximadamente 900ºC, más preferiblemente en un intervalo de aproximadamente 600ºC a aproximadamente 800ºC y lo más preferible en un intervalo de aproximadamente 650ºC a aproximadamente 750ºC a una presión en un intervalo de aproximadamente 2 kPa a aproximadamente 100 kPa, preferiblemente en un intervalo de aproximadamente 10 a aproximadamente 80 kPa, lo más preferible en un intervalo de aproximadamente 30 a aproximadamente 70 kPa.

Los expertos en la técnica saben que los sustratos de Si pueden presentar varias formas, texturas de superficie y tamaños. La forma puede ser una de varias formas diferentes, que incluyen, cubo, disco, oblea y poliedro irregular, entre otras. La forma preferida de acuerdo con la invención es en forma de oblea, en donde esa oblea es un cubo con dos dimensiones que son similares, preferiblemente iguales y una tercera dimensión que es significativamente menor que las otras dos dimensiones. Significativamente menos en este contexto es preferiblemente al menos un factor de aproximadamente 100 más pequeño.

Los expertos en la técnica conocen una variedad de tipos de superficies. De acuerdo con la invención, se prefieren sustratos con superficies rugosas. Una forma de evaluar la rugosidad del sustrato, es evaluar el parámetro de rugosidad superficial para una subsuperficie del sustrato que es pequeña en comparación con la superficie específica total del sustrato, preferiblemente menos de una centésima de la superficie específica total, y que es esencialmente plana. El valor del parámetro de rugosidad superficial está dado por la relación del área de la subsuperficie con respecto al área de una superficie teórica formada al proyectar esa subsuperficie sobre el plano planar más adecuado para la subsuperficie minimizando el desplazamiento cuadrático medio. Un valor más alto del parámetro de rugosidad superficial indica una superficie más rugosa, más irregular y un valor más bajo del parámetro de rugosidad superficial indica una superficie más lisa y uniforme. De acuerdo con la invención, la rugosidad superficial del sustrato de Si se modifica preferiblemente con el fin de producir un equilibrio óptimo entre una serie de factores que incluyen, pero no se limitan a, la absorción de luz y la adhesión de los dedos a la superficie.

Las dos dimensiones más grandes del sustrato de Si se pueden variar para adaptarse a la aplicación requerida de la célula fotovoltaica resultante. De acuerdo con la invención, se prefiere que el espesor de la oblea de Si se encuentre por debajo de aproximadamente 0,5 mm, más preferiblemente por debajo de aproximadamente 0,3 mm y lo más preferible por debajo de aproximadamente 0,2 mm. Algunas obleas tienen un tamaño mínimo de aproximadamente 0.01 mm o más.

De acuerdo con la invención, se prefiere que la capa dopada delantera sea delgada en comparación con la capa dopada trasera. En una realización de la invención, la capa dopada de tipo p tiene un espesor en un intervalo de aproximadamente 10 nm a aproximadamente 4 µm, preferiblemente en un intervalo de aproximadamente 50 nm a aproximadamente 1 Mµ y lo más preferible en un intervalo de aproximadamente 100 a aproximadamente 800 nm.

La capa dopada delantera es comúnmente más delgada que la capa dopada trasera. En una realización de la invención, la cara trasera comprende una capa dopada de tipo n que tiene un espesor mayor que la capa dopada de tipo p.

Se puede aplicar una capa altamente dopada a la cara trasera del sustrato de Si entre la cara dopada trasera y cualquier capa adicional. Dicha capa altamente dopada es del mismo tipo de dopaje que la cara dopada trasera y dicha capa se denota comúnmente con a + (las capas de tipo n^+ se aplican a las capas dopadas traseras de tipo n y las capas de tipo p + se aplican a las capas dopadas traseras de tipo p). Esta capa trasera altamente dopada sirve para ayudar a la metalización y mejorar las propiedades electroconductoras en el área de interfaz sustrato/electrodo. De acuerdo con la invención, se prefiere que la capa trasera altamente dopada, si está presente, tenga un espesor en un intervalo de aproximadamente 10 nm a aproximadamente 30 µm, preferiblemente en un intervalo de aproximadamente 50 nm a aproximadamente 20 µm y lo más preferible en un intervalo de aproximadamente 100 nm a aproximadamente 10 µm.

Dopantes

Los dopantes preferidos son aquellos que, cuando se añaden a la oblea de Si, forman un límite de unión p-n mediante la introducción de electrones o huecos en la estructura de la banda. Se prefiere de acuerdo con la invención que la identidad y la concentración de estos dopantes se seleccionen específicamente para sintonizar el perfil de estructura de banda de la unión p-n y establecer los perfiles de absorción de luz y conductividad según se requiera. Los dopantes de tipo p preferidos de acuerdo con la invención son aquellos que añaden huecos a la estructura de la banda de oblea de Si. Son bien conocidos por los expertos en la técnica. Todos los dopantes conocidos por los expertos en la técnica y que éstos consideren que son adecuados en el contexto de la invención se pueden emplear como dopantes de tipo p. Los dopantes de tipo p preferidos de acuerdo con la invención son elementos trivalentes, particularmente los del grupo 13 de la tabla periódica. Los elementos del grupo 13 preferidos de la tabla periódica en este contexto incluyen, pero sin limitación, B, Al, Ga, In, Tl o una combinación de al menos dos de los mismos, en donde B es particularmente preferido. En una realización de la invención, la capa dopada de tipo p comprende B como un dopante.

Los dopantes de tipo n preferidos de acuerdo con la invención son aquellos que añaden electrones a la estructura de la banda de la oblea de Si. Son bien conocidos por los expertos en la técnica. Todos los dopantes conocidos por los expertos en la técnica y que éstos consideren que son adecuados en el contexto de la invención se pueden emplear como dopantes de tipo n. Los dopantes de tipo n preferidos de acuerdo con la invención son elementos del grupo 15 de la tabla periódica. Los elementos preferidos del grupo 15 de la tabla periódica en este contexto incluyen N, P, As, Sb, Bi o una combinación de al menos dos de los mismos, en donde P es particularmente preferido. En una realización de la invención, la capa dopada de tipo n comprende P como un dopante.

Como se describió anteriormente, los diversos niveles de dopaje de la unión p-n se pueden variar para ajustar las propiedades deseadas de la célula fotovoltaica resultante.

De acuerdo con la invención, se prefiere que la cara dopada trasera esté ligeramente dopada, preferiblemente con una concentración de dopante en un intervalo de aproximadamente 1×10^{13} a aproximadamente 1×10^{18} cm^{-3}, preferiblemente en un intervalo de aproximadamente 1×10^{14} a aproximadamente 1×10^{17} cm^{-3}, lo más preferible en un intervalo de aproximadamente 5×10^{15} a aproximadamente 5×10^{16} cm^{-3}. Algunos productos comerciales tienen una capa dopada trasera con una concentración de dopante de aproximadamente 1×10^{16}.

En una realización de la invención, la capa trasera altamente dopada (si hay una presente) está altamente dopada, preferiblemente con una concentración en un intervalo de aproximadamente 1×10^{17} a aproximadamente 5×10^{21} cm^{-3}, más preferiblemente en un intervalo de aproximadamente 5×10^{17} a aproximadamente 5×10^{20} cm^{-3}, y lo más preferible en un intervalo de aproximadamente 1×10^{18} a aproximadamente 1×10^{20} cm^{-3}.

Pasta electroconductora

Las pastas electroconductoras preferidas de acuerdo con la invención son pastas que se pueden aplicar a una superficie y que, al cocerse, forman cuerpos de electrodos sólidos en contacto eléctrico con esa superficie. Los constituyentes de la pasta y las proporciones de los mismos pueden ser seleccionados por la persona experta en la técnica para que la pasta tenga las propiedades deseadas tales como sinterización e imprimibilidad y que el electrodo resultante tenga las propiedades eléctricas y físicas deseadas. Las partículas metálicas pueden estar presentes en la pasta, principalmente con el fin de que el cuerpo del electrodo resultante sea eléctricamente conductor. Con el fin de lograr la sinterización apropiada a través de capas superficiales y en la oblea de Si, se puede emplear un sistema de reacción inorgánico. Una composición a modo de ejemplo de una pasta eléctricamente conductora que se prefiere en el contexto de la invención podría comprender:

i) Partículas metálicas, preferiblemente partículas de plata, preferiblemente al menos aproximadamente el 50% en peso, más preferiblemente al menos aproximadamente el 70% en peso y lo más preferible al menos aproximadamente el 80% en peso;

ii) Sistema de reacción inorgánico, preferiblemente frita de vidrio, preferiblemente en un intervalo de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 6% en peso, más preferiblemente en un intervalo de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 5% en peso y más preferible en un intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 4% en peso;

iii) vehículo orgánico, preferiblemente en un intervalo de aproximadamente 5 a aproximadamente 40% en peso, más preferiblemente en un intervalo de aproximadamente 5 a aproximadamente 30% en peso y lo más preferible en un intervalo de aproximadamente 5 a aproximadamente 15% en peso;

iv) partículas de aditivos que comprenden Al, Mg y Si como constituyentes de partículas, preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 5% en peso, o en el intervalo de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 3% en peso, o en el intervalo de aproximadamente 0,3 a aproximadamente 2% en peso, en donde Al, Mg y Si están presentes en las partículas de aditivos como elementos o en una o más mezclas monofásicas de elementos que comprenden uno o más de los constituyentes de partículas, o una combinación de uno o más elementos con una o más mezclas de elementos; y

v) otros aditivos, preferiblemente en un intervalo de aproximadamente 0 a aproximadamente 15% en peso, más preferiblemente en un intervalo de aproximadamente 0 a aproximadamente 10% en peso y lo más preferible en un intervalo de aproximadamente 0,3 a aproximadamente 5% en peso.

en donde los % en peso están cada uno basados en el peso total de la pasta electroconductora y suman hasta 100% en peso.

Con el fin de facilitar la capacidad de impresión de la pasta electroconductora, se prefiere de acuerdo con la invención que la pasta electroconductora tenga una viscosidad y un índice tixotrópico que faciliten la capacidad de impresión. También se prefiere que todos los disolventes en la pasta tengan un punto de ebullición por encima de las temperaturas durante el procedimiento de impresión, pero por debajo de las temperaturas del procedimiento de cocción. En una realización de la invención, la pasta electroconductora satisface al menos uno de los siguientes criterios:

- viscosidad en un intervalo de aproximadamente 5 a aproximadamente 35 Pas, preferiblemente en un intervalo de aproximadamente 10 a aproximadamente 25 Pas y, lo más preferible, en un intervalo de aproximadamente 15 a aproximadamente 20 Pas

- todos los disolventes presentes en la pasta tienen un punto de ebullición en un intervalo de aproximadamente 90 a aproximadamente 300ºC.

Partículas de aditivos que comprenden Al, Si y Mg

Las partículas de aditivos preferidos que comprenden Al, Si y Mg son aditivos que contribuyen a propiedades ventajosas, en particular propiedades eléctricas, de la célula fotovoltaica. Las partículas de aditivos pueden presentar una fase, o dos o más fases. Las fases en la partícula de aditivos pueden, por ejemplo, diferir entre sí en su composición química, estructuralmente, o en ambos sentidos. Una diferencia en la composición química entre dos fases puede surgir de uno o más elementos que están presentes en una de las fases y no en la otra, o de una diferencia en las proporciones de elementos presentes en las dos fases, por ejemplo, en aleaciones con diferentes proporciones de constituyentes, o una combinación de ambos una diferencia en elementos constituyentes y una diferencia en proporciones. Una diferencia en la estructura entre dos fases puede tener la forma de diferentes propiedades de simetría, o una diferencia en la extensión y/o naturaleza del ordenamiento de largo alcance, ordenamiento de corto alcance u ordenamiento de la ocupación del sitio, o una combinación de los mismos. Un ejemplo podría ser las diferencias en la simetría de grupos de puntos, la simetría de grupos espaciales, o el grado de ordenamiento de orientación, por ejemplo, entre alótropos diferentes, preferiblemente alótropos de una aleación. Otro ejemplo podría ser la diferencia entre las aleaciones con diferentes extensiones y/o la naturaleza del ordenamiento de los átomos en los sitios, por ejemplo, aleaciones ordenadas, aleaciones parcialmente ordenadas o aleaciones desordenadas. Si hay más de una fase presente, algunas disposiciones preferidas son aglomerados, o estructuras que consisten en un núcleo central con un revestimiento externo. Los aglomerados preferidos son partículas que comprenden dos o más fases, que difieren entre sí en su composición química, estructura o ambas. Un tipo de aglomerados preferidos en este contexto son partículas que podrían resultar de la unión de dos o más partículas constituyentes por medios tales como presión, calentamiento, sinterización, prensado, laminado o trituración. Otro tipo de aglomerados preferidos en este contexto son partículas que resultan de la separación de una o más fases en dos o más fases, tal como podría ocurrir durante cambios de temperatura, cambios de presión, adición de un agente aditivo o de siembra u otros medios. Un aglomerado preferido formado de esta manera es uno en el que una fase eutéctica se separa de una o más fases adicionales, por ejemplo, al enfriar. En una realización de la invención, las partículas comprenden una sola fase. En otra realización de la invención, las partículas comprenden al menos dos o más fases.

Al, Si y Mg pueden estar presentes como elementos o en una o más mezclas de una sola fase. En la presente memoria, se debe de entender que los elementos significan una o más regiones, cada una de las cuales consiste principalmente en una seleccionada de Al, Si o Mg, preferiblemente al menos 90% en peso, preferiblemente al menos 99% en peso, más preferiblemente al menos 99,9% en peso, de ese elemento. Se podría emplear elementos con una pureza de hasta 99,9999% en peso. En una realización de la invención, las partículas de aditivos comprenden al menos uno o más de Al, Si o Mg presentes como uno o más elementos, que comprenden preferiblemente al menos 90% en peso, más preferiblemente al menos 99% en peso, lo más preferible al menos 99,9% en peso de ese elemento.

Las mezclas monofásicas preferidas, dentro de las cuales puede estar comprendido al menos uno o más elementos seleccionados de Al, Si y Mg, también pueden comprender uno o más elementos distintos de Al, Si o Mg, o pueden estar enteramente compuestas de dos o tres elementos seleccionados de Al, Si y Mg. Se prefiere en ambos casos que Al, Si y Mg, no sean los que se considerarían unidos covalentemente o iónicamente a otro elemento. Las mezclas monofásicas preferidas en este contexto son aleaciones o mezclas, preferiblemente aleaciones. Los elementos preferidos distintos de Al, Si y Mg en este contexto son metales, preferiblemente metales de transición, preferiblemente seleccionados de Cu, Ag, Au, Pt, Pd y Ni, preferiblemente Ag, Au o Cu, más preferiblemente Ag o Au. Las mezclas monofásicas pueden ser amorfas, cristalinas, o parcialmente cristalinas y parcialmente amorfas, preferiblemente con un alto nivel de cristalinidad, preferiblemente con una cristalinidad por encima de aproximadamente el 50%, más preferiblemente por encima de aproximadamente el 75%, lo más preferible por encima de aproximadamente el 85%. En algunos casos, no se ha observado ninguna fase amorfa cuando se someten las partículas de aditivos empleadas de acuerdo con la invención a un análisis de rayos X descrito a continuación. Cuando la mezcla monofásica está

presente en la partícula de aditivos, se prefiere de acuerdo con la invención que al menos una de las mezclas de una sola fase que comprende uno o más de Al, Si y Mg tenga un alto nivel de cristalinidad, preferiblemente con una cristalinidad superior a aproximadamente el 50%, más preferiblemente superior a aproximadamente el 75%, lo más preferible superior a aproximadamente el 85%. En algunos casos, no se ha observado ninguna fase amorfa cuando se someten las partículas de aditivos empleadas de acuerdo con la invención a un análisis de rayos X descrito a continuación. En una realización de la invención, las partículas comprenden no más de 5% en peso, preferiblemente menos de 1 % en peso, más preferiblemente menos de 0,1% en peso de elementos distintos de Al, Si y Mg.

En una realización de la invención, las partículas comprenden al menos una mezcla de fase única que comprende Al, Si y Mg, preferiblemente con no más de 5% en peso, más preferiblemente no más de 1% en peso, lo más preferible no más de aproximadamente 0,1% en peso de elementos distintos de Al, Si y Mg. En un aspecto de esta realización, las partículas de aditivos comprenden al menos una aleación de Al-Si-Mg. En un aspecto adicional de esta realización, las partículas de aditivos comprenden una mezcla eutéctica de aleación de Al-Si-Mg. En otro aspecto de esta realización, al menos una de dichas fases que comprende Al, Si y Mg tiene un alto nivel de cristalinidad, preferiblemente con una cristalinidad superior a aproximadamente el 50%, más preferiblemente superior a aproximadamente el 75%, lo más preferible superior a aproximadamente el 85%. En algunos casos, no se ha observado ninguna fase amorfa cuando se someten las partículas de aditivos empleadas de acuerdo con la invención a un análisis de rayos X descrito a continuación.

En una realización, las partículas de aditivo comprenden al menos una fase de núcleo que está encapsulada por al menos una fase de envoltura, o revestimiento.

Es bien sabido por las personas expertas en la técnica que las partículas de aditivos pueden presentar una variedad de formas, superficies, tamaños, relaciones de la superficie específica con respecto al volumen, y capas de óxido. Los expertos en la técnica conocen una gran cantidad de formas. Algunos ejemplos son esféricas, angulares, alargadas (tipo varilla o aguja) y planas (similares a láminas). Las partículas de aditivos también pueden estar presentes como una combinación de partículas de diferentes formas. Las partículas de aditivos con una forma, o combinación de formas, que favorece el contacto eléctrico ventajoso, la adhesión y la conductividad eléctrica del electrodo producido se prefieren de acuerdo con la invención. Una forma de caracterizar tales formas sin considerar la naturaleza de la superficie es a través de los parámetros de longitud, anchura y espesor. En el contexto de la invención, la longitud de una partícula viene dada por la longitud del vector de desplazamiento espacial más largo, cuyos ambos puntos finales están presentes dentro de la partícula. La anchura de una partícula está dada por la longitud del vector de desplazamiento espacial más largo perpendicular al vector de longitud anteriormente definido, cuyos ambos puntos finales están presentes dentro de la partícula. El espesor de una partícula está dado por la longitud del vector de desplazamiento espacial más largo perpendicular tanto al vector de longitud como al vector de anchura, ambos anteriormente definidos, cuyos ambos puntos finales están presentes dentro de la partícula. En una realización de acuerdo con la invención, se prefieren partículas de aditivos con una forma lo más uniforme posible, es decir, formas en las que las relaciones que relacionan la longitud, la anchura y el espesor son lo más cercanas posible a 1, preferiblemente todas las relaciones se sitúan en un intervalo de aproximadamente 0,7 a aproximadamente 1,5, más preferiblemente en un intervalo de aproximadamente 0,8 a aproximadamente 1,3 y lo más preferible en un intervalo de aproximadamente 0,9 a aproximadamente 1,2. Los ejemplos de formas preferidas para las partículas de aditivos en esta realización son por lo tanto esferas y cubos, o combinaciones de los mismos, o combinaciones de uno o más de los mismos con otras formas. En una realización de la invención, las partículas de aditivo son esféricas. En otra realización de acuerdo con la invención, se prefieren partículas de aditivos que tengan una forma de baja uniformidad, preferiblemente con al menos una de las relaciones que relacionan las dimensiones de longitud, anchura y espesor por encima de aproximadamente 1,5, más preferiblemente por encima de aproximadamente 3 y lo más preferible por encima de aproximadamente 5. Las formas preferidas de acuerdo con esta realización son la forma de copo, la forma de varilla o de aguja, o una combinación de la forma de copo, la forma de varilla o de aguja con otras formas.

Los expertos en la técnica conocen una variedad de tipos de superficies. Los tipos de superficie que producen un contacto eléctrico y una conductividad ventajosos de los electrodos producidos se favorecen para el tipo de superficie de las partículas de aditivos de acuerdo con la invención.

El diámetro de partícula d_{50} y los valores asociados d_{10} y d_{90} son características de partículas bien conocidas por los expertos en la técnica. De acuerdo con la invención, se prefiere que el diámetro medio de partícula d_{50} de las partículas de aditivo se encuentre en un intervalo de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 15 µm, más preferiblemente en un intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 12 µm y lo más preferible en un intervalo de aproximadamente 5 a aproximadamente 10 µm. La determinación del diámetro de partícula d_{50} es bien conocida por los expertos en la técnica.

En una realización de la invención, las partículas de aditivo tienen una superficie específica en el intervalo de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 25 m^2/g, preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 20 m^2/g, más preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 15 m^2/g.

Partículas metálicas

La plata es una partícula metálica preferida de acuerdo con la invención. Las partículas metálicas preferidas, además de las partículas metálicas explícitamente mencionadas en la sección anterior sobre partículas de aditivos, en el contexto de la invención, son aquellas que presentan conductividad metálica o que producen una sustancia que presentaa conductividad metálica en la cocción. Las partículas metálicas presentes en la pasta electroconductora dan conductividad metálica al electrodo sólido que se forma cuando la pasta electroconductora se sinteriza en la cocción. Se prefieren las partículas metálicas que favorecen la sinterización eficaz y producen electrodos con alta conductividad y baja resistencia de contacto. Las partículas metálicas son bien conocidas por los expertos en la técnica. Todas las partículas metálicas conocidas por los expertos en la técnica y que éstos consideren adecuadas en el contexto de la invención se pueden emplear como partículas metálicas en la pasta electroconductora. Las partículas metálicas preferidas de acuerdo con la invención son metales, aleaciones, mezclas de al menos dos metales, mezclas de al menos dos aleaciones o mezclas de al menos un metal con al menos una aleación. Se prefiere que las partículas metálicas no contengan más de 1 peso %, preferiblemente no más de 0,1% en peso, más preferiblemente no más de 0,03% en peso de Si. En algunos casos, las partículas metálicas podrían estar exentas de Si.

Los metales preferidos que se pueden emplear como partículas metálicas, de la misma manera que la plata, preferiblemente además de la plata, de acuerdo con la invención, son Au, Cu, Al, Zn, Pd, Ni, Pb y mezclas de al menos dos de los mismos, siendo preferiblemente Au o Al. Las aleaciones preferidas que se pueden emplear como partículas metálicas de acuerdo con la invención son aleaciones que contienen al menos un metal seleccionado de la lista de Ag, Cu, Al, Zn, Ni, W, Pb y Pd o mezclas o dos o más de esas aleaciones .

En una realización de la invención, las partículas metálicas comprenden un metal o aleación revestida con uno o más metales o aleaciones adicionales diferentes, por ejemplo, cobre revestido con plata.

Como constituyentes adicionales de las partículas metálicas, además de los constituyentes anteriormente mencionados, se prefieren aquellos constituyentes que contribuyen a propiedades de sinterización más favorables, contacto eléctrico, adhesión y conductividad eléctrica de los electrodos formados de acuerdo con la invención. Todos los constituyentes adicionales conocidos por los expertos en la técnica y que éstos consideren que son adecuados en el contexto de la invención se pueden emplear en las partículas metálicas. Se prefieren aquellos sustituyentes adicionales que representan dopantes complementarios para la cara a la que se va a aplicar la pasta electroconductora de acuerdo con la invención. Cuando se forma un electrodo que interactúa con una capa de Si dopada de tipo n, se prefieren los aditivos capaces de actuar como dopantes de tipo n en Si. Los dopantes de tipo n preferidos en este contexto son elementos del grupo 15 o compuestos que producen dichos elementos en la etapa de cocción. Los elementos del grupo 15 preferidos en este contexto de acuerdo con la invención son P y Bi. Cuando se forma un electrodo que interactúa con una capa dopada de Si de tipo p, se prefieren los aditivos capaces de actuar como dopantes de tipo p en Si. Los dopantes de tipo p preferidos son elementos del grupo 13 o compuestos que producen dichos elementos en la etapa de cocción. Los elementos del grupo 13 preferidos en este contexto de acuerdo con la invención son B y Al.

Es bien sabido por los expertos en la técnica que las partículas metálicas pueden presentar una variedad de formas, superficies, tamaños, relaciones de la superficie específica con respecto al volumen, contenido de oxígeno y capas de óxido. Los expertos en la técnica conocen una gran cantidad de formas. Algunos ejemplos son formas esféricas, angulares, alargadas (tipo varilla o aguja) y planas (similares a láminas). Las partículas metálicas también pueden estar presentes como una combinación de partículas de diferentes formas. De acuerdo con la invención, se prefieren las partículas metálicas con una forma, o combinación de formas, que favorece la sinterización ventajosa, el contacto eléctrico, la adhesión y la conductividad eléctrica del electrodo producido. Una forma de caracterizar tales formas sin considerar la naturaleza de la superficie es a través de los parámetros de longitud, anchura y espesor. En el contexto de la invención, la longitud de una partícula viene dada por la longitud del vector de desplazamiento espacial más largo, cuyos ambos puntos finales están contenidos dentro de la partícula. La anchura de una partícula está dada por la longitud del vector de desplazamiento espacial más largo perpendicular al vector de longitud anteriormente definido, cuyos ambos puntos finales están contenidos dentro de la partícula. El espesor de una partícula está dado por la longitud del vector de desplazamiento espacial más largo perpendicular tanto al vector de longitud como al vector de anchura, ambos anteriormente definidos, cuyos ambos puntos finales están contenidos dentro de la partícula. En una realización de acuerdo con la invención, se prefieren partículas metálicas con una forma lo más uniforme posible, es decir, formas en las que las relaciones que relacionan la longitud, la anchura y el espesor son lo más cercanas posible a 1, preferiblemente todas las relaciones se sitúan en un intervalo de aproximadamente 0,7 a aproximadamente 1,5, más preferiblemente en un intervalo de aproximadamente 0,8 a aproximadamente 1,3 y lo más preferible en un intervalo de aproximadamente 0,9 a aproximadamente 1,2. Los ejemplos de formas preferidas para las partículas metálicas en esta realización son por lo tanto esferas y cubos, o combinaciones de los mismos, o combinaciones de uno o más de los mismos con otras formas. En una realización de la invención, las partículas de Ag en la pasta electroconductora son esféricas. En otra realización de acuerdo con la invención, se prefieren partículas metálicas que tienen una forma de baja uniformidad, preferiblemente con al menos una de las relaciones que relacionan las dimensiones de longitud, anchura y espesor por encima de aproximadamente 1,5, más preferiblemente por encima de aproximadamente 3 y lo más preferible por encima de aproximadamente 5. Las formas preferidas de acuerdo con esta realización son en forma de copos, en forma de varilla o de aguja, o una combinación de forma de copos, forma de varilla o de aguja con otras formas.

Los expertos en la técnica conocen una variedad de tipos de superficies. Los tipos de superficie que favorecen la sinterización eficaz y producen ventajosos contacto eléctrico y conductividad de los electrodos producidos se favorecen para el tipo de superficie de las partículas metálicas de acuerdo con la invención.

El diámetro de partícula d_{50} y los valores asociados d_{10} y d_{90} son características de partículas bien conocidas por los expertos en la técnica. De acuerdo con la invención, se prefiere que el diámetro medio de partícula d_{50} de las partículas metálicas esté en un intervalo de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 10 µm, más preferiblemente en un intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 µm y lo más preferible en un intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 5 µm. La determinación del diámetro de partícula d_{50} es bien conocida por los expertos en la técnica.

En una realización de la invención, las partículas de plata tienen un d_{50} en un intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 4 µm, preferiblemente en un intervalo de aproximadamente 2 a aproximadamente 3,5 µm, más preferiblemente en un intervalo de aproximadamente 2,8 a aproximadamente 3,2 µm.

En otra realización de la invención, las partículas de aluminio tienen un d_{50} en un intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 5 µm, preferiblemente en un intervalo de aproximadamente 2 a aproximadamente 4 µm, más preferiblemente en un intervalo de aproximadamente 2,5 a aproximadamente 3,5 µm.

Las partículas metálicas pueden estar presentes con un revestimiento superficial. Cualquiera de los revestimientos conocidos por los expertos en la técnica y que éstos consideren adecuados en el contexto de la invención se puede emplear en las partículas metálicas. Los revestimientos preferidos de acuerdo con la invención son aquellos revestimientos que promueven mejores características de impresión, sinterización y grabado de la pasta electroconductora. Si dicho revestimiento está presente, se prefiere de acuerdo con la invención que ese revestimiento corresponda a no más de aproximadamente 10% en peso, preferiblemente no más de aproximadamente 8% en peso, lo más preferible no más de aproximadamente 5% en peso, en cada caso basado en el peso total de las partículas metálicas.

En una realización de acuerdo con la invención, las partículas de plata están presentes como una proporción de la pasta electroconductora de más de aproximadamente 50% en peso, preferiblemente de más de aproximadamente 70% en peso, lo más preferiblemente de más de aproximadamente 80% en peso.

Sistema de reacción inorgánico

El sistema de reacción inorgánico, preferiblemente frita de vidrio, está presente en la pasta electroconductora de acuerdo con la invención con el fin de provocar grabado y sinterización. Los sistemas de reacción inorgánicos preferidos son preferiblemente vidrios, preferiblemente frita de vidrio, o materiales que son capaces de formar vidrios durante la cocción. Se requiere un grabado eficaz para grabar a través de cualesquiera capas adicionales que se hayan aplicado a la oblea de Si y, por lo tanto, se encuentren entre la capa dopada delantera y la pasta electroconductora aplicada, así como para grabar en la oblea de Si en una medida apropiada. El grabado apropiado de la oblea de Si significa que sea lo suficientemente profundo como para provocar un buen contacto eléctrico entre el electrodo y la capa dopada delantera y así dar lugar a una baja resistencia de contacto pero no tan profunda como para interferir con el límite de unión p-n. Los sistemas de reacción inorgánicos preferidos, preferiblemente fritas de vidrio, en el contexto de la invención son polvos de sólidos amorfos o parcialmente cristalinos que presentan una transición vítrea. La temperatura de transición vítrea T_g es la temperatura a la que una sustancia amorfa se transforma de un sólido rígido a un fundido poco refrigerado parcialmente móvil tras el calentamiento. Los métodos para la determinación de la temperatura de transición vítrea son bien conocidos por los expertos en la técnica. El grabado y sinterización provocados por el sistema de reacción inorgánico, preferiblemente la frita de vidrio, se produce por encima de la temperatura de transición vítrea del sistema de reacción inorgánico, preferiblemente la frita de vidrio, y se prefiere que la temperatura de transición vítrea sea inferior a la temperatura de cocción máxima deseada. Los expertos en la técnica conocen bien el sistema de reacción inorgánico, preferiblemente fritas de vidrio. Todos los sistemas de reacción inorgánicos, preferiblemente fritas de vidrio, conocidos por los expertos en la técnica y que éstos consideren adecuados en el contexto de la invención se pueden emplear como el sistema de reacción inorgánico en la pasta electroconductora.

En el contexto de la invención, el sistema de reacción inorgánico, preferiblemente la frita de vidrio, presente en la pasta electroconductora comprende preferiblemente elementos, óxidos, compuestos que generan óxidos al calentar, otros compuestos o mezclas de los mismos. Los elementos preferidos en este contexto son Si, B, Al, Bi, Li, Na, Mg, Pb, Zn, Gd, Ce, Zr, Ti, Mn, Sn, Ru, Co, Fe, Cu, Ba y Cr o mezclas de dos o más de esta lista. Los óxidos preferidos que pueden estar comprendidos en el sistema de reacción inorgánico, preferiblemente la frita de vidrio, en el contexto de la invención son óxidos de metales alcalinos, óxidos de metales alcalinotérreos, óxidos de tierras raras, óxidos del grupo V y del grupo VI, otros óxidos, o combinaciones de los mismos. Los óxidos de metales alcalinos preferidos en este contexto son óxido de sodio, óxido de litio, óxido de potasio, óxidos de rubidio, óxidos de cesio, o combinaciones de los mismos. Los óxidos de metales alcalinotérreos preferidos en este contexto son óxido de berilio, óxido de magnesio, óxido de calcio, óxido de estroncio, óxido de bario, o combinaciones de los mismos. Los óxidos del grupo V preferidos en este contexto son óxidos de fósforo, tales como P_2O_5, óxidos de bismuto, tales como Bi_2O_3, o combinaciones de los mismos. Los óxidos del grupo VI preferidos en este contexto son óxidos de telurio, tales como TeO_2 o TeO_3; óxidos

de selenio, tales como SeO_2, o combinaciones de los mismos. Los óxidos de tierras raras preferidos son óxido de cerio, tal como CeO2 y óxidos de lantano, tales como La_2O_3. Otros óxidos preferidos en este contexto son óxidos de silicio, tales como SiO_2, óxidos de cinc, tales como ZnO, óxidos de aluminio, tales como Al_2O_3, óxidos de germanio, tales como GeO_2, óxidos de vanadio, tales como V_2O_5; óxidos de niobio, tales como Nb_2O_5, óxido de boro, óxidos de wolframio, tales como WO_3, óxidos de molibdeno, tales como MoO_3, y óxidos de indio, tales como In_2O_3, otros óxidos de los elementos anteriormente enumerados como elementos preferidos, o combinaciones de los mismos. Los óxidos preferidos también son óxidos mixtos que contienen al menos dos de los elementos enumerados como constituyentes elementales preferidos del sistema de reacción inorgánico, preferiblemente la frita de vidrio, u óxidos mixtos que se forman calentando al menos uno de los óxidos anteriormente nombrados con al menos uno de los metales anteriormente mencionados. Las mezclas de al menos dos de los óxidos y los óxidos mixtos anteriormente mencionados también se prefieren en el contexto de la invención.

Como se mencionó anteriormente, se prefiere que el sistema de reacción inorgánico, preferiblemente la frita de vidrio, tenga una temperatura de transición vítrea por debajo de la temperatura de cocción deseada de la pasta electroconductora. En una realización de la invención, el sistema de reacción inorgánico, preferiblemente la frita de vidrio, tiene una temperatura de transición vítrea en el intervalo de aproximadamente 250 a aproximadamente 530ºC, más preferiblemente en un intervalo de aproximadamente 300 a aproximadamente 500ºC, y lo más preferible en un intervalo de aproximadamente 320 a aproximadamente 450ºC.

Es bien sabido por los expertos en la técnica que las partículas de frita de vidrio pueden presentar una variedad de formas, naturalezas de superficie, tamaños, relaciones de superficie específica a volumen, y capas de revestimiento.

Los expertos en la técnica conocen un gran número de formas de partículas de frita de vidrio. Algunos ejemplos de formas son esféricas, angulares, alargadas (tipo varilla o aguja) y planas (similares a láminas). Las partículas de frita de vidrio también pueden estar presentes como una combinación de partículas de diferentes formas. Las partículas de frita vidrio con una forma, o combinación de formas, que favorece la sinterización ventajosa, la adhesión, el contacto eléctrico y la conductividad eléctrica del electrodo producido se prefieren de acuerdo con la invención.

El diámetro medio de las partículas d_{50} y los parámetros asociados d_{10} y d_{90} son características de partículas bien conocidas por los expertos en la técnica. De acuerdo con la invención, se prefiere que el diámetro medio de partícula d_{50} de la frita de vidrio se encuentre en un intervalo de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10 µm, más preferiblemente en un intervalo de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 7 µm y lo más preferible en un intervalo de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 5 µm.

En una realización de la invención, las partículas de frita de vidrio tienen un d_{50} en un intervalo de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 3 µm, preferiblemente en un intervalo de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 2 µm, más preferiblemente en un intervalo de aproximadamente 0,8 a aproximadamente 1,5 µm.

Vehículo orgánico

Los vehículos orgánicos preferidos en el contexto de la invención son disoluciones, emulsiones o dispersiones basadas en uno o más disolventes, preferiblemente un disolvente orgánico, que aseguren que los constituyentes de la pasta electroconductora estén presentes en una forma disuelta, emulsionada o dispersa. Los vehículos orgánicos preferidos son aquellos que proporcionan una estabilidad óptima de los constituyentes dentro de la pasta electroconductora y dotan a la pasta electroconductora de una viscosidad que permite una capacidad de impresión en línea eficaz. Los vehículos orgánicos preferidos de acuerdo con la invención comprenden como componentes del vehículo:

(i) un aglutinante, preferiblemente en un intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 10% en peso, más preferiblemente en un intervalo de aproximadamente 2 a aproximadamente 8% en peso y lo más preferible en un intervalo de aproximadamente 3 a aproximadamente 7% en peso;

(ii) un tensioactivo, preferiblemente en un intervalo de aproximadamente 0 a aproximadamente 10% en peso, más preferiblemente en un intervalo de aproximadamente 0 a aproximadamente 8% en peso y lo más preferible en un intervalo de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 6% en peso;

(ii) uno o más disolventes, cuya proporción está determinada por las proporciones de los otros constituyentes en el vehículo orgánico;

(iv) aditivos opcionales, preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 0 a aproximadamente 10% en peso, más preferiblemente en un intervalo de aproximadamente 0 a aproximadamente 8% en peso y lo más preferible en un intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 5% en peso,

en donde los % en peso están basados en el peso total del vehículo orgánico y suman hasta 100% en peso De acuerdo con la invención, los vehículos orgánicos preferidos son aquellos que permiten alcanzar el alto nivel preferido de imprimibilidad de la pasta electroconductora descrita anteriormente.

Aglutinante

Los aglutinantes preferidos en el contexto de la invención son aquellos que contribuyen a la formación de una pasta electroconductora con propiedades favorables de estabilidad, imprimibilidad, viscosidad, sinterización y grabado. Los aglutinantes son bien conocidos por las personas expertas en la técnica. Todos los aglutinantes que son conocidos por los expertos en la técnica y que éstos consideren que son adecuados en el contexto de esta invención se pueden emplear como aglutinantes en el vehículo orgánico. Los aglutinantes preferidos de acuerdo con la invención (que a menudo entran en la categoría denominada "resinas") son aglutinantes poliméricos, aglutinantes monoméricos y aglutinantes que son una combinación de polímeros y monómeros. Los aglutinantes poliméricos también pueden ser copolímeros en los que están contenidos al menos dos unidades monoméricas diferentes en una sola molécula. Los aglutinantes poliméricos preferidos son aquellos que portan grupos funcionales en la cadena principal del polímero, aquellos que portan grupos funcionales fuera de la cadena principal y aquellos que portan grupos funcionales tanto dentro de la cadena principal como fuera de la cadena principal. Los polímeros preferidos que portan grupos funcionales en la cadena principal son, por ejemplo, poliésteres, poliésteres sustituidos, policarbonatos, policarbonatos sustituidos, polímeros que portan grupos cíclicos en la cadena principal, poli-azúcares, poli-azúcares sustituidos, poliuretanos, poliuretanos sustituidos, poliamidas, poliamidas sustituidas, resinas fenólicas, resinas fenólicas sustituidas, copolímeros de los monómeros de uno o más de los polímeros precedentes, opcionalmente con otros comonómeros, o una combinación de al menos dos de los mismos. Los polímeros preferidos que portan grupos cíclicos en la cadena principal son el polivinilbutilato (PVB) y sus derivados y el politerpineol y sus derivados o mezclas de los mismos. Los poli-azúcares preferidos son, por ejemplo, celulosa y sus derivados alquílicos, preferiblemente metil celulosa, etil celulosa, propil celulosa, butil celulosa y sus derivados y mezclas de al menos dos de los mismos. Los polímeros preferidos que portan grupos funcionales fuera de la cadena polimérica principal son aquellos que portan grupos amida, aquellos que portan grupos ácido y/o éster, a menudo denominados resinas acrílicas, o polímeros que portan una combinación de los grupos funcionales anteriormente mencionados, o una combinación de los mismos. Los polímeros preferidos que portan amida fuera de la cadena principal son, por ejemplo, polivinilpirrolidona (PVP) y sus derivados. Los polímeros preferidos que portan grupos ácido y/o éster fuera de la cadena principal son, por ejemplo, ácido poliacrílico y sus derivados, polimetacrilato (PMA) y sus derivados o polimetilmetacrilato (PMMA) y sus derivados, o una mezcla de los mismos. Los aglutinantes monoméricos preferidos de acuerdo con la invención son monómeros basados en etilenglicol, resinas de terpineol o derivados de colofonia, o una mezcla de los mismos. Los aglutinantes monoméricos preferidos basados en etilenglicol son aquellos con grupos éter, grupos éster o aquellos con un grupo éter y un grupo éster, siendo los grupos éter preferidos los éteres metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo y éteres alquílicos superiores, siendo el grupo éster preferido acetato y sus derivados de alquilo, preferiblemente monoacetato de etilenglicol monobutiléter o una mezcla de los mismos. La alquil celulosa, preferiblemente la etil celulosa, sus derivados y mezclas de los mismos con otros aglutinantes de las listas precedentes de aglutinantes o de otro modo son los aglutinantes más preferidos en el contexto de la invención.

Tensioactivo

Los tensioactivos preferidos en el contexto de la invención son aquellos que contribuyen a la formación de una pasta electroconductora con propiedades favorables de estabilidad, imprimibilidad, viscosidad, sinterización y grabado. Los tensioactivos son bien conocidos por las personas expertas en la técnica. Todos los tensioactivos que son conocidos por los expertos en la técnica y que éstos consideren que son adecuados en el contexto de esta invención se pueden emplear como el tensioactivo en el vehículo orgánico. Los tensioactivos preferidos en el contexto de la invención son los basados en cadenas lineales, cadenas ramificadas, cadenas aromáticas, cadenas fluoradas, cadenas de siloxano, cadenas de poliéter y combinaciones de los mismos. Los tensioactivos preferidos son de cadena simple de cadena doble o de cadena múltiple. Los tensioactivos preferidos de acuerdo con la invención tienen cabezas no iónicas, aniónicas, catiónicas, o anfóteras. Los tensioactivos preferidos son poliméricos y monoméricos o una mezcla de los mismos. Los tensioactivos preferidos de acuerdo con la invención pueden tener grupos afines de pigmento, preferiblemente ésteres de ácido carboxílico hidroxifuncional con grupos afines de pigmento (por ejemplo, DISPERBYK® -108, fabricado por BYK USA, Inc.), copolímeros de acrilato con grupos afines de pigmento (por ejemplo, DISPERBYK® -116, fabricado por BYK USA, Inc.), poliéteres modificados con grupos afines de pigmentos (por ejemplo, TEGO® DISPERS 655, fabricado por Evonik Tego Chemie GmbH), otros tensioactivos con grupos de alta afinidad pigmentaria (por ejemplo, TEGO® DISPERS 662 C, fabricado por Evonik Tego Chemie GmbH). Otros polímeros preferidos de acuerdo con la invención que no están en la lista anterior son polietilenglicol y sus derivados, y ácidos alquilcarboxílicos y sus derivados o sales, o mezclas de los mismos. El derivado de polietilenglicol preferido de acuerdo con la invención es ácido poli(etilenglicol)acético. Los ácidos alquilcarboxílicos preferidos son los que tienen cadenas de alquilo completamente saturadas y los que tienen cadenas de alquilo mono o poliinsaturadas o mezclas de los mismos. Los ácidos carboxílicos preferidos con cadenas de alquilo saturadas son aquellos con longitudes de cadenas alquílicas en un intervalo de aproximadamente 8 a aproximadamente 20 átomos de carbono, preferiblemente $C_9H_{19}COOH$ (ácido cáprico), $C_{11}H_{23}COOH$ (ácido láurico), $C_{13}H_{27}COOH$ (ácido mirístico) $C_{15}H_{31}COOH$ (ácido palmítico), $C_{17}H_{35}COOH$ (ácido esteárico) o mezclas de los mismos. Los ácidos carboxílicos preferidos con cadenas de alquilo insaturadas son $C_{18}H_{34}O_2$ (ácido oleico) y $C_{18}H_{32}O_2$ (ácido linoleico). El tensioactivo monomérico preferido de acuerdo con la invención es benzotriazol y sus derivados.

Disolvente

Los disolventes preferidos de acuerdo con la invención son constituyentes de la pasta electroconductora que se eliminan de la pasta en gran medida durante la cocción, preferiblemente los que están presentes después de la cocción con un peso absoluto reducido en al menos aproximadamente el 80% en comparación con antes de la cocción, preferiblemente reducido en al menos aproximadamente el 95% en comparación con antes de la cocción. Los disolventes preferidos de acuerdo con la invención son aquellos que permiten que se forme una pasta electroconductora que tenga características favorables de viscosidad, imprimibilidad, estabilidad y sinterización y que produzca electrodos con conductividad eléctrica y contacto eléctrico favorables al sustrato. Los disolventes son bien conocidos por las personas expertas en la técnica. Todos los disolventes conocidos por los expertos en la técnica y que éstos consideren adecuados en el contexto de esta invención se pueden emplear como disolvente en el vehículo orgánico. De acuerdo con la invención, los disolventes preferidos son los que permiten alcanzar el alto nivel preferido de imprimibilidad de la pasta electroconductora tal como se describió anteriormente. Los disolventes preferidos de acuerdo con la invención son los que existen en forma líquida a temperatura ambiente y presión estándar (SATP) (298,15 K, 100 kPa), preferiblemente los que tienen un punto de ebullición superior a aproximadamente 90ºC y un punto de fusión superior a aproximadamente -20ºC. Los disolventes preferidos de acuerdo con la invención son polares o no polares, próticos o apróticos, aromáticos o no aromáticos. Los disolventes preferidos de acuerdo con la invención son monoalcoholes, di-alcoholes, polialcoholes, mono-ésteres, di-ésteres, poli-ésteres, mono-éteres, di-éteres, poli-éteres, disolventes que comprenden al menos una o más de estas categorías de grupos funcionales, que comprenden opcionalmente otras categorías de grupos funcionales, preferiblemente grupos cíclicos, grupos aromáticos, enlaces insaturados, grupos alcohol con uno o más átomos de O reemplazados por heteroátomos, grupos éter con uno o más átomos de O reemplazados por heteroátomos, grupos de ésteres con uno o más átomos de O reemplazados por heteroátomos, y mezclas de dos o más de los disolventes anteriormente mencionados. Los ésteres preferidos en este contexto son ésteres de di-alquilo de ácido adípico, siendo los constituyentes de alquilo preferidos grupos metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo y alquilo superior o combinaciones de dos grupos alquilo diferentes de este tipo, preferiblemente dimetiladipato, y mezclas de dos o más ésteres de adipato. Los éteres preferidos en este contexto son diéteres, preferentemente éteres dialquílicos de etilenglicol, siendo los constituyentes alquilo preferidos grupos metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo y alquilo superior o combinaciones de dos grupos alquilo diferentes y mezclas de dos diéteres. Los alcoholes preferidos en este contexto son alcoholes primarios, secundarios y terciarios, preferiblemente alcoholes terciarios, prefiriéndose el terpineol y sus derivados, o una mezcla de dos o más alcoholes. Los disolventes preferidos que combinan más de un grupo funcional diferente son el monoisobutirato de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, a menudo llamado texanol, y sus derivados, el 2-(2-etoxietoxi) etanol, a menudo conocido como carbitol, sus derivados de alquilo, preferiblemente metil, etil, propil, butil, pentil, y hexil carbitol, preferiblemente hexil carbitol o butil carbitol, y derivados de acetato de los mismos, preferiblemente acetato de butil carbitol, o mezclas de al menos 2 de los antes mencionados.

Aditivos en el vehículo orgánico

Los aditivos preferidos en el vehículo orgánico son aquellos aditivos que son distintos de los componentes del vehículo anteriormente mencionados y que contribuyen a propiedades favorables de la pasta conductora de electricidad, tales como viscosidad, sinterización, conductividad eléctrica del electrodo producido ventajosos y buen contacto eléctrico con sustratos. Todos los aditivos conocidos por las personas expertas en la técnica y que éstas consideren que son adecuados en el contexto de la invención se pueden emplear como aditivos en el vehículo orgánico. Los aditivos preferidos de acuerdo con la invención son agentes tixotrópicos, reguladores de la viscosidad, agentes estabilizantes, aditivos inorgánicos, espesantes, emulsionantes, dispersantes o reguladores del pH. Los agentes tixotrópicos preferidos en este contexto son derivados de ácidos carboxílicos, preferiblemente derivados de ácidos grasos o combinaciones de los mismos. Los derivados de ácidos grasos preferidos son $C_9H_{19}COOH$ (ácido cáprico), $C_{11}H_{23}COOH$ (ácido láurico), $C_{13}H_{27}COOH$ (ácido mirístico) $C_{15}H_{31}COOH$ (ácido palmítico), $C_{17}H_{35}COOH$ (ácido esteárico) o mezclas de los mismos. Los ácidos carboxílicos preferidos con cadenas de alquilo insaturadas son $C_{18}H_{34}O_2$ (ácido oleico) y $C_{18}H_{32}O_2$ (ácido linoleico) o combinaciones de los mismos. Una combinación preferida que comprende ácidos grasos en este contexto es aceite de ricino.

Aditivos en la pasta electroconductora

Los aditivos preferidos en el contexto de la invención son constituyentes añadidos a la pasta electroconductora, además de los otros constituyentes explícitamente mencionados, que contribuyen a un mayor rendimiento de la pasta electroconductora, de los electrodos producidos a partir de la misma o de la célula fotovoltaica resultante. Todos los aditivos conocidos por los expertos en la técnica y que éstos consideren adecuados en el contexto de la invención se pueden emplear como aditivo en la pasta electroconductora. Además de los aditivos presentes en el vehículo, los aditivos también pueden estar presentes en la pasta electroconductora. Los aditivos preferidos de acuerdo con la invención son agentes tixotrópicos, reguladores de viscosidad, emulsionantes, agentes estabilizantes o reguladores de pH, aditivos inorgánicos, espesantes y dispersantes o una combinación de al menos dos de los mismos, mientras que los aditivos inorgánicos son los más preferidos. Los aditivos inorgánicos preferidos en este contexto de acuerdo con la invención son Mg, Ni, Te, W, Zn, Mg, Gd, Ce, Zr, Ti, Mn, Sn, Ru, Co, Fe, Cu y Cr o una combinación de al menos dos de los mismos, preferiblemente Zn, Sb, Mn, Ni, W, Te y Ru o una combinación de al menos dos de los mismos, óxidos de los mismos, compuestos que pueden generar esos óxidos metálicos en la etapa de cocción, o una mezcla de al menos dos de los metales anteriormente mencionados, una mezcla de al menos dos de los óxidos

anteriormente mencionados, una mezcla de al menos dos de los compuestos anteriormente mencionados que pueden generar esos óxidos metálicos en la etapa de cocción, o mezclas de dos o más de cualquiera de los anteriormente mencionados.

Precursor de célula fotovoltaica

Una contribución para lograr al menos uno de los objetos anteriormente mencionados se realiza mediante un precursor de células fotovoltaicas que comprende los siguientes constituyentes precursores de células fotovoltaicas:

a. Una oblea, preferiblemente una oblea de Si;

b. Una pasta de acuerdo con la invención, superpuesta sobre la oblea.

En una realización, una o más pastas adicionales se superponen sobre la oblea.

Los precursores de células fotovoltaicas preferidos son los que proporcionan células fotovoltaicas de tipo n al cocer, preferiblemente aquellos en los que la pasta electroconductora de la invención forma un electrodo en el lado frontal al cocer.

En una realización del precursor de célula fotovoltaica de acuerdo con la invención, la pasta se superpone sobre la capa dopada de tipo p.

En una realización del precursor de célula fotovoltaica de acuerdo con la invención, la pasta se superpone sobre el diluyente de las dos capas dopadas.

Procedimiento para producir una célula fotovoltaica

Una contribución para lograr al menos uno de los objetos anteriormente mencionados se realiza mediante un procedimiento para producir una célula fotovoltaica que al menos comprende las siguientes etapas del procedimiento:

i) proprocionar un precursor de célula fotovoltaica como se describió anteriormente, en particular una combinación de cualquiera de las realizaciones descritas anteriormente; y

ii) cocer el precursor de la célula fotovoltaica para obtener una célula fotovoltaica.

Impresión

De acuerdo con la invención, se prefiere que los electrodos delantero y trasero se formen aplicando una pasta electroconductora y luego cociendo dicha pasta electroconductora para obtener un cuerpo sinterizado. La pasta electroconductora se puede aplicar de cualquier manera conocida por los expertos en la técnica y que éstos consideren adecuada en el contexto de la invención, que incluye, pero no se limita a, impregnación, inmersión, vertido, goteo, inyección, pulverización, revestimiento con cuchilla, revestimiento de cortina, cepillado o impresión o una combinación de al menos dos de ellos, en donde las técnicas de impresión preferidas son impresión por chorro de tinta, serigrafía, tampografía, impresión offset, impresión en relieve o impresión por estarcido o una combinación de al menos dos de las mismas. De acuerdo con la invención, se prefiere que la pasta electroconductora se aplique por impresión, preferiblemente mediante serigrafía. En una realización de la invención, la pasta electroconductora se aplica a la cara delantera a través de una pantalla. En un aspecto de esta realización, la aplicación a través de una pantalla satisface al menos uno de los siguientes parámetros:

- recuento de malla en un intervalo de aproximadamente 290 a aproximadamente 400, preferiblemente en un intervalo de aproximadamente 310 a aproximadamente 390, más preferiblemente en un intervalo de aproximadamente 330 a aproximadamente 370;

- espesor del alambre en un intervalo de aproximadamente 10 a aproximadamente 30 µm, preferiblemente en un intervalo de aproximadamente 12 a aproximadamente 25 µm, más preferiblemente en un intervalo de aproximadamente 15 a aproximadamente 23 µm;

- espesor de emulsión sobre malla (EoM) en un intervalo de aproximadamente 5 a aproximadamente 25 µm, preferiblemente en un intervalo de aproximadamente 10 a aproximadamente 20 µm, más preferiblemente en un intervalo de aproximadamente 13 a aproximadamente 18 µm;

- separación de los dedos en un intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 3 mm, preferiblemente en un intervalo de aproximadamente 1,8 a aproximadamente 2,5 mm, más preferiblemente en un intervalo de aproximadamente 2 a aproximadamente 2,3 mm.

En una realización de la invención, la pasta electroconductora se superpone en la primera área en la cara delantera en un patrón en forma de rejilla. En un aspecto de esta realización, este patrón en forma de rejilla comprende dedos con una anchura en un intervalo de aproximadamente 20 a aproximadamente 100 µm, preferiblemente en un intervalo de aproximadamente 30 a aproximadamente 80 µm, más preferiblemente en un intervalo de aproximadamente 30 a

aproximadamente 60 µm y barras colectoras en un ángulo en un intervalo de aproximadamente 70 a aproximadamente 90º, teniendo estas barras colectoras una anchura en un intervalo de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 2,5 mm, preferiblemente en un intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 2 mm, más preferiblemente en un intervalo de aproximadamente 1,3 a aproximadamente 1,8 mm.

En una realización adicional de la invención, se superpone una pasta electroconductora sobre el área adicional en la cara trasera en un patrón en forma de rejilla. En un aspecto de esta realización, este patrón en forma de rejilla comprende dedos con una anchura en un intervalo de aproximadamente 20 a aproximadamente 180 µm, preferiblemente en un intervalo de aproximadamente 30 a aproximadamente 100 µm, más preferiblemente en un intervalo de aproximadamente 40 a aproximadamente 60 µm y barras colectoras en un ángulo en un intervalo de aproximadamente 70 a aproximadamente 90º, teniendo estas barras colectoras una anchura en un intervalo de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 2,5 mm, preferiblemente en un intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 2 mm, más preferiblemente en un intervalo de aproximadamente 1,3 a aproximadamente 1,8 mm.

Etapa de cocción

De acuerdo con la invención, se prefiere que los electrodos se formen aplicando primero una pasta electroconductora y luego cociendo dicha pasta electroconductora para producir un cuerpo de electrodo sólido. La cocción es bien conocida por los expertos en la técnica y se puede llevar a cabo de cualquier manera conocida por ellos y que consideren adecuada en el contexto de la invención. La cocción se debe de llevar a cabo por encima de la temperatura de transición vítrea de al menos una frita de vidrio, preferiblemente de dos o más fritas de vidrio y más preferiblemente todas las fritas de vidrio presentes en la pasta.

En una realización de la invención, la etapa de cocción satisface al menos uno de los siguientes criterios:

- temperatura de retención medida de acuerdo con el método titulado "perfil de temperatura en el horno de cocción" dado a continuación, en un intervalo de aproximadamente 700 a aproximadamente 900ºC, preferiblemente en un intervalo de aproximadamente 730 a aproximadamente 880ºC;

- tiempo a la temperatura de retención en un intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 s.

De acuerdo con la invención, se prefiere que la cocción se lleve a cabo con un tiempo de retención en un intervalo de aproximadamente 10 segundos a aproximadamente 2 minutos, más preferiblemente en un intervalo de aproximadamente 25 segundos a aproximadamente 90 segundos y lo más preferible en un intervalo de aproximadamente 40 segundos a aproximadamente 1 minuto.

La etapa de cocción de las pastas electroconductoras en las caras delantera y trasera se puede llevar a cabo de forma simultánea o secuencial. La cocción simultánea es apropiada si las pastas electroconductoras aplicadas a ambas caras tienen condiciones de cocción óptimas similares, preferiblemente idénticas. Cuando sea apropiado, se prefiere de acuerdo con la invención que la cocción se lleve a cabo simultáneamente. Cuando la cocción se efectúa secuencialmente, es preferible de acuerdo con la invención aplicar y cocer primero la pasta electroconductora trasera, seguido de la aplicación y cocción de la pasta electroconductora en la cara delantera.

Célula fotovoltaica

Una contribución para lograr al menos uno de los objetos descritos anteriormente se realiza mediante una célula fotovoltaica que se puede obtener mediante un procedimiento de acuerdo con la invención. Las células fotovoltaicas preferidas de acuerdo con la invención son aquellas que tienen una alta eficiencia en términos de proporción de energía total de luz incidente convertida en energía eléctrica de salida y que son ligeras y duraderas, preferiblemente una célula fotovoltaica de tipo n. Como se ejemplifica en la Figura 2, una configuración de capa para la célula fotovoltaica es la siguiente: (i) Electrodo delantero, (ii) Revestimiento antirreflejo, (iii) Capa delantera pasivante, (iv) Capa dopada delantera, (v) Límite de unión p-n, (vi) Capa dopada trasera, (vii) Capa dopada trasera, (viii) Capa trasera pasivante, (ix) Electrodo trasero. Las capas individuales se pueden omitir de esta configuración de capa común o las capas individuales pueden realizar la función de más de una de las capas descritas en la realización común descrita anteriormente. En una realización de la invención, una sola capa actúa tanto como capa antirreflejo como capa pasivante. Como se ejemplifica en la Figura 1, otra configuración de capa es la siguiente: (I) Electrodo delantero, (II) Capa dopada delantera, (III) Límite de unión p-n, (IV) Capa dopada trasera, (V) Electrodo trasero.

Revestimiento antirreflejo

De acuerdo con la invención, se puede aplicar un revestimiento antirreflejo como la capa externa y a menudo como la capa más externa antes del electrodo sobre la cara delantera de la célula fotovoltaica. Los revestimientos antirreflejos preferidos de acuerdo con la invención son los que disminuyen la proporción de luz incidente reflejada por la cara delantera y aumentan la proporción de luz incidente que cruza la cara delantera para ser absorbida por la oblea. Los revestimientos antirreflejos que dan lugar a una relación de absorción/reflexión favorable, son susceptibles de grabado por la pasta electroconductora empleada, pero son por lo demás resistentes a las temperaturas requeridas para la etapa de cocción de la pasta electroconductora, y no contribuyen a una mayor recombinación de electrones y se favorece la presencia de huecos en las proximidades de la interfaz del electrodo. Se pueden emplear todos los

revestimientos antirreflejos conocidos por los expertos en la técnica y que ellos consideren adecuados en el contexto de la invención. Los revestimientos antirreflejos preferidos de acuerdo con la invención son SiN_x, SiO_2, Al_2O_3, TiO_2 o mezclas de al menos dos de los mismos y/o combinaciones de al menos dos capas del mismo, prefiriéndose especialmente SiN_x, en particular cuando se emplea una oblea de Si.

El espesor de los revestimientos antirreflejos es adecuado para la longitud de onda de la luz apropiada. De acuerdo con la invención, se prefiere que los revestimientos antirreflejos tengan un espesor en un intervalo de aproximadamente 20 a aproximadamente 300 nm, más preferiblemente en un intervalo de aproximadamente 40 a aproximadamente 200 nm y lo más preferible en un intervalo de aproximadamente 60 a aproximadamente 90 nm.

Capas pasivantes

De acuerdo con la invención, se puede aplicar una o más capas pasivantes a las caras delantera y/o trasera como la capa externa o como la capa más externa antes del electrodo, o antes de la capa antirreflejos, si está presente una. Las capas pasivantes preferidas son las que reducen la velocidad de recombinación de electrón/hueco en las proximidades de la interfaz del electrodo. Se puede emplear cualquier capa pasivante que sea conocida por los expertos en la materia y que ellos consideren que es adecuada en el contexto de la invención. Las capas pasivantes preferidas de acuerdo con la invención son silicio con nitruro, dióxido de silicio y dióxido de titanio, siendo el más preferido el nitruro de silicio. De acuerdo con la invención, se prefiere que la capa pasivante tenga un espesor en un intervalo de aproximadamente 0,1 nm a aproximadamente 2 µm, más preferiblemente en un intervalo de aproximadamente 10 nm a aproximadamente 1 µm y más preferiblemente en un intervalo de aproximadamente 30 nm a aproximadamente 200 nm.

Una sola capa puede servir como capa antirreflejos y capa pasivante. En una realización de la invención, una o más capas que actúan como capa antirreflejos y/o capa pasivante están presentes entre la capa dopada de tipo p y la primera pasta superpuesta en el precursor de la célula fotovoltaica. En un aspecto de esta realización, al menos una de las capas que funcionan como capa antirreflejos y/o capa pasivante comprende SiNx, en donde x representa un número positivo pero no necesariamente entero.

Capas protectoras adicionales

Además de las capas descritas anteriormente que contribuyen directamente a la función principal de la célula fotovoltaica, se pueden agregar capas adicionales para protección mecánica y química.

La célula puede ser encapsulada para proporcionar protección química. Las encapsulaciones son bien conocidas por los expertos en la técnica y se puede emplear cualquier encapsulación por ellos conocida y que consideren adecuada en el contexto de la invención. De acuerdo con la invención, se prefieren los polímeros transparentes, a menudo denominados resinas termoplásticas transparentes, como el material de encapsulación, si está presente dicha encapsulación. Los polímeros transparentes preferidos en este contexto son, por ejemplo, caucho de silicona y acetato de polivinilo (PVA).

Se puede agregar una lámina de vidrio transparente al frente de la célula fotovoltaica para proporcionar protección mecánica a la cara delantera de la célula. Las láminas de vidrio transparentes son bien conocidas por los expertos en la técnica y cualquier lámina de vidrio transparente por ellos conocida y que consideren adecuada en el contexto de la invención se puede emplear como protección en la cara delantera de la célula fotovoltaica.

Se puede agregar un material protector trasero a la cara trasera de la célula fotovoltaica para proporcionar protección mecánica. Los materiales protectores traseros son bien conocidos por los expertos en la técnica y cualquier material protector trasero que sea conocido por los expertos en la técnica y que ellos consideren adecuados en el contexto de la invención se puede emplear como protección en la cara trasera de la célula fotovoltaica. Los materiales protectores traseros preferidos de acuerdo con la invención son aquellos que tienen buenas propiedades mecánicas y resistencia a la intemperie. Los materiales de protección traseros preferidos de acuerdo con la invención son tereftalato de polietileno con una capa de fluoruro de polivinilo. De acuerdo con la invención, se prefiere que el material protector trasero esté presente debajo de la capa de encapsulación (en el caso de que estén presentes tanto una capa protectora trasera como una de encapsulación).

Se puede agregar un material como bastidor al exterior de la célula fotovoltaica para proporcionar un soporte mecánico. Los materiales de bastidor son bien conocidos por los expertos en la técnica y cualquier material de bastidor conocido por los expertos en la técnica y que ellos consideren adecuado en el contexto de la invención se puede emplear como material de bastidor. El material de bastidor preferido de acuerdo con la invención es aluminio.

Paneles solares

Una contribución para lograr al menos uno de los objetos anteriormente mencionados se realiza mediante un módulo que comprende al menos una célula fotovoltaica obtenida como se describió anteriormente, en particular de acuerdo con al menos una de las realizaciones descritas anteriormente, y al menos una célula fotovoltaica más. Una multiplicidad de células fotovoltaicas de acuerdo con la invención se puede disponer espacial y eléctricamente conectadas para formar una disposición colectiva denominada módulo. Los módulos preferidos de acuerdo con la

invención pueden adoptar una serie de formas, preferiblemente una superficie rectangular conocida como panel solar. Una gran variedad de formas de conectar eléctricamente las células fotovoltaicas, así como una gran variedad de formas para organizar y fijar mecánicamente dichas células para formar disposiciones colectivas, son bien conocidas por los expertos en la técnica y se puede emplear cualquier método conocido por ellos y que consideren adecuado en el contexto de la invención. Los métodos preferidos de acuerdo con la invención son aquellos que dan como resultado una baja relación de masa a potencia de salida, una baja relación de volumen a potencia de salida y alta durabilidad. El aluminio es el material preferido para la fijación mecánica de células fotovoltaicas de acuerdo con la invención.

Descripción de los dibujos

La invención se explica ahora por medio de figuras que están destinadas sólo a la ilustración y no se deben de considerar como limitativas del alcance de la invención. En breve,

La Figura 1 muestra una vista en sección transversal de la configuración de capa mínima para una célula fotovoltaica.

La Figura 2 muestra una vista en sección transversal de una configuración de capa común para una célula fotovoltaica.

Las figuras 3a, 3b y 3c juntas ilustran el procedimiento de cocción de una pasta de la cara frontal.

La Figura 4 muestra el posicionamiento de los cortes para el método de ensayo descrito a continuación para medir la resistencia de contacto específica.

La Figura 1 muestra una vista en sección transversal de una célula fotovoltaica 100 y representa la configuración de capa mínima requerida para una célula fotovoltaica de acuerdo con la invención. Comenzando desde la cara trasera y continuando hacia la cara delantera, la célula fotovoltaica 100 comprende un electrodo trasero 104, una cara dopada trasera 106, un límite de unión p-n 102, una capa dopada delantera 105 y un electrodo delantero 103, en donde el electrodo delantero penetra en la capa dopada delantera 105 de manera suficiente para formar un buen contacto eléctrico con ella, pero no tanto como para desviar el límite de unión p-n 102. La cara dopada trasera 106 y la capa dopada delantera 105 constituyen juntas una oblea de Si dopado individual 101. En el caso en que 100 represente una célula de tipo n, el electrodo trasero 104 es preferiblemente un electrodo de plata, la cara dopada trasera 106 es preferiblemente Si dopado ligeramente con P, la capa dopada delantera 105 es preferiblemente Si fuertemente dopado con B y el electrodo delantero 103 es preferiblemente un electrodo mixto de plata y aluminio. En el caso de que 100 represente una célula de tipo p, el electrodo trasero 104 es preferiblemente un electrodo mixto de plata y aluminio, la cara dopada trasera 106 es preferiblemente Si dopado ligeramente con B, la capa dopada delantera 105 es preferiblemente Si fuertemente dopado con P y el electrodo delantero 103 es preferiblemente un electrodo de plata y aluminio. El electrodo delantero 103 se ha representado en la Figura 1 como que consiste en tres cuerpos solamente para ilustrar esquemáticamente el hecho de que el electrodo delantero 103 no cubre la cara delantera en su totalidad. La invención no limita el electrodo delantero 103 sólo a los que consisten en tres cuerpos.

La Figura 2 muestra una vista en sección transversal de una configuración de capa común para una célula fotovoltaica 200 de acuerdo con la invención (excluyendo capas adicionales que sirven puramente para protección química y mecánica). Comenzando desde la cara trasera y continuando hacia la cara delantera, la célula fotovoltaica 200 comprende un electrodo trasero 104, una capa pasivante trasera 208, una capa trasera altamente dopada 210, una cara dopada trasera 106, un límite de unión p-n 102, una capa dopada delantera 105, una capa pasivante delantera 207, una capa antirreflejo 209, dedos de electrodo delantero 214 y barras colectoras de electrodo delantero 215, en donde los dedos del electrodo delantero penetran a través de la capa antirreflejo 209 y en la capa pasivante delantera 207 y en la capa dopada delantera 105 lo suficientemente adentro para formar un buen contacto eléctrico con la capa dopada delantera, pero no tan adentro como para desviar el límite de unión p-n 102. En el caso de que 200 represente una célula de tipo n, el electrodo trasero 104 es preferiblemente un electrodo de plata, la capa trasera altamente dopada 210 es preferiblemente Si fuertemente dopado con P, la cara dopada trasera 106 es preferiblemente Si dopado ligeramente con P, la capa dopada delantera 105 es preferiblemente Si fuertemente dopado con B, la capa antirreflejo 209 es preferiblemente una capa de nitruro de silicio y los dedos y las barras colectoras del electrodo delantero 214 y 215 son preferiblemente una mezcla de plata y aluminio. En el caso de que 200 represente una célula de tipo p, el electrodo trasero 104 es preferiblemente un electrodo mixto de plata y aluminio, la capa trasera altamente dopada 210 es preferiblemente Si fuertemente dopado con B, la cara dopada trasera 106 es preferiblemente Si ligeramente dopado con B, la capa dopada delantera 105 es preferiblemente Si fuertemente dopado con P, la capa antirreflejo 209 es preferiblemente una capa de nitruro de silicio y los dedos y las barras colectoras del electrodo delantero 214 y 215 son preferiblemente de plata. La Figura 2 es esquemática y la invención no limita el número de dedos del electrodo delantero a tres como se muestra. Esta vista en sección transversal es incapaz de mostrar eficazmente la multitud de barras colectoras del electrodo delantero 215 dispuestas en líneas paralelas perpendiculares a los dedos del electrodo delantero 214.

Las figuras 3a, 3b y 3c juntas ilustran el procedimiento de cocción de un pasta del lado frontal para producir un electrodo del lado frontal. Las figuras 3a, 3b y 3c son esquemáticas y generalizadas, y las capas adicionales además de las que constituyen la unión p-n se consideran simplemente como capas adicionales opcionales sin una consideración más detallada.

La Figura 3a ilustra una oblea antes de la aplicación del electrodo delantero, 300a. Comenzando desde la cara trasera y continuando hacia la cara delantera, la oblea antes de la aplicación del electrodo delantero 300a comprende opcionalmente capas adicionales en la cara trasera 311, una cara dopada trasera 106, un límite de unión p-n 102, una capa dopada delantera 105 y capas adicionales sobre la cara delantera 312. Las capas adicionales sobre la cara trasera 311 pueden comprender cualquiera de un electrodo trasero, una capa pasivante trasera, una capa trasera altamente dopada o ninguno de las anteriores. La capa adicional sobre la cara delantera 312 puede comprender cualquiera de una capa pasivante delantera, una capa antirreflejo o ninguna de las anteriores.

La Figura 3b muestra una oblea con pasta electroconductora aplicada a la cara delantera antes del etapa de cocción 300b. Además de las capas presentes en 300a descritas anteriormente, una pasta electroconductora 313 está presente en la superficie de la cara delantera.

La Figura 3c muestra una oblea con electrodo delantero aplicado 300c. Además de las capas presentes en 300a descritas anteriormente, está presente un electrodo del lado delantero 103 que penetra desde la superficie de la cara delantera a través de las capas delanteras adicionales 312 y en la capa dopada delantera 105 y se forma a partir de la pasta electroconductora 313 de la Figura 3b por cocción.

En las figuras 3b y 3c, la pasta electroconductora aplicada 313 y los electrodos delanteros 103 se muestran esquemáticamente como que están presentes como tres cuerpos. Esta es una forma puramente esquemática de representar una cobertura no completa de la cara delantera mediante la pasta/electrodos y la invención no limita la presencia de la pasta/electrodos a que estén presentes como tres cuerpos.

La Figura 4 muestra el posicionamiento de los cortes 421 con respecto a las líneas de dedos 422 en la oblea 420 para el siguiente método de ensayo para medir la resistencia de contacto específica.

Métodos de ensayo

Los siguientes métodos de ensayo se usan en la invención. En ausencia de un método de ensayo, se aplica el método de ensayo ISO para la característica que se va a medir más cercana a la fecha de presentación más antigua de la presente solicitud. En ausencia de condiciones de medición distintas, se aplica la temperatura y presión ambiente estándar (SATP) (temperatura de 298,15 K y una presión absoluta de 100 kPa).

Cristalinidad

En una habitación con aire acondicionado a una temperatura de 22 ± 1ºC, el equipo y los materiales se equilibraron antes de la medición. Las mediciones de cristalinidad se realizaron usando un "STOE Stadi P" de STOE & Cie GmbH, Darmstadt, Alemania, provisto de una fuente de rayos X $CuK_{\alpha l}$ (0,154056 nm), un monocromador Ge monocristalino (111) curvado, con equipo de transmisión (detector: PSD lineal (detector de posición sensible) de STOE), un generador "Seifert ISO-DEBYEFLEX 3003" de GE Sensing and inspection Technologies GmbH (40 kV, 40 mA) y el software "STOE Powder Diffraction Software (win x-pow) Versión 3.05" de STOE. Este dispositivo aplica el principio de medición de dispersión de rayos X. La calibración del dispositivo está de acuerdo con el estándar NIST Si (número de lote: 640 c). Como referencia para el análisis se aplica la base de datos ICDD. La muestra se colocó en una cantidad para lograr una película fina entre dos láminas (viene con el portamuestras de STOE) en el medio del portamuestras antes de colocarlo en el haz de rayos X. La muestra se midió en un modo de transmisión a 22ºC con los siguientes parámetros: 2θ: 3,0-99,8 °, ω: 1,5-49,9 °, etapa: 2θ 0,55 °, ω: 0,275 °, tiempo de etapa: 2θ s, tiempo de medida: 1,03 h. Cuando se graficó 2θ frente a la intensidad usando el paquete de software equipado, no se pudo detectar esencialmente ninguna cantidad amorfa de la muestra.

Viscosidad

Las mediciones de viscosidad se realizaron usando Thermo Fischer Scientific Corp. "Haake Rheostress 600" provisto de una placa de tierra MPC60 Ti y una placa de cono C20/0,5º Ti y el software "Haake RheoWin Job Manager 4.30.0". Después de establecer el punto cero de distancia, se colocó una muestra de pasta suficiente para la medición sobre la placa de tierra. El cono se movió a las posiciones de medición con una distancia de separación de 0,026 mm y el exceso de material se eliminó con una espátula. La muestra se equilibró a 25ºC durante tres minutos y se inició la medición rotacional. La velocidad de cizalla se incrementó de 0 a 20 s^{-1} en 48 s y 50 puntos de medición equidistantes y se aumentó aún más a 150 s^{-1} en 312 s y en 156 puntos de medición equidistantes. Después de un tiempo de espera de 60 s a una velocidad de cizalla de 150 s^{-1}, la velocidad de cizalla se redujo de 150 s^{-1} a 20 s^{-1} en 312 s y 156 puntos de medición equidistantes y se redujo aún más a 0 en 48 s y 50 puntos de medición equidistantes. Se activaron la corrección de par de torsión micro, el control de tensión micro y la corrección de inercia de masa. La viscosidad se da como el valor medido a una velocidad de cizalla de 100 s^{-1} de la rampa de cizalla descendente.

Superficie específica

Las mediciones BET para determinar la superficie específica de las partículas se realizaron de acuerdo con DIN ISO 9277: 1995. Para la medición se utilizó un Gemini 2360 (de Micromeritics) que funciona de acuerdo con el método SMART (Método de Sorción con Tasa de Dosificación Adaptable). Como material de referencia, se utilizó óxido de aluminio alfa CRM BAM-PM-102 disponible de BAM (Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung). Las varillas

de carga se agregan a las cubetas de referencia y muestra para reducir el volumen muerto. Las cubetas están montadas en el aparato BET. Se determina la presión de vapor de saturación del gas nitrógeno (N_2 5,0). Se pesa una muestra en una cubeta de vidrio en una cantidad de modo que la cubeta con las varillas de carga esté completamente llena y se crea un volumen muerto mínimo. La muestra se mantiene a 80ºC durante 2 horas con el fin de secarla. Después de enfriar, se registra el peso de la muestra. La cubeta de vidrio que contiene la muestra está montada en el aparato de medición. Para desgasificar la muestra, se evacua a una velocidad de bombeo seleccionada para que no se aspire ningún material al interior la bomba. La masa de la muestra después de la desgasificación se usó para el cálculo. El volumen muerto se determinó usando helio gaseoso (He 4,6). Las cubetas de vidrio se enfriaron a 77 K usando un baño de nitrógeno líquido. Para el adsorbente, se usó N_2 5,0 con un área de sección transversal molecular de 0,162 nm^2 a 77 K para el cálculo. Se realizó un análisis multipunto con 5 puntos de medición y la superficie específica resultante se proporciona en m^2/g.

Resistencia específica de contacto

En una habitación con aire acondicionado a una temperatura de 22 ± 1ºC, todos los equipos y materiales se equilibraron antes de la medición. Para medir la resistencia de contacto específica de electrodos de plata cocidos en la capa dopada delantera de una célula fotovoltaica de silicio, se utilizó un "GP4-Test Pro" provisto del paquete de software "GP-4 Test 1.6.6 Pro" de la empresa GP solar GmbH. Este dispositivo aplica el principio de medición de 4 puntos y estima la resistencia de contacto específica por el método de longitud de transferencia (TLM). Para medir la resistencia de contacto específica, se cortan dos tiras de 1 cm de anchura de la oblea perpendiculares a las líneas de dedos impresas de la oblea, como se muestra en la Figura 4. La anchura exacta de cada tira se mide con un micrómetro con una precisión de 0,05 mm. La anchura de los dedos de plata cocidos se mide en 3 puntos diferentes en la tira con un microscopio digital "VHX - 600D" provisto de una lente de zoom de amplio rango VH-Z100R de la empresa Keyence Corp. En cada punto, se determina la anchura diez veces por una medición de 2 puntos. El valor de la anchura del dedo es el promedio de las 30 mediciones. El paquete de software usa la anchura del dedo, la anchura de la tira y la distancia de los dedos impresos entre sí para calcular la resistencia de contacto específica. La corriente de medición se ajusta a 14 mA. Se instala un cabezal de medición de contacto múltiple (número de pieza 04.01.0016) adecuado para poner en contacto 6 líneas de dedos cercanas con 6 dedos cercanos. La medición se realiza en 5 puntos distribuidos por igual en cada tira. Después de comenzar la medición, el software determina el valor de la resistencia de contacto específica ($mOhm*cm^2$) para cada punto en las tiras. El promedio de los diez puntos se toma como el valor de la resistencia de contacto específica.

Determinación del tamaño de partículas Ag (d_{10}, d_{50}, d_{90})

La determinación del tamaño de partículas para partículas de Ag se realiza de acuerdo con ISO 13317-3:2001. Para la medición se utiliza un Sedigraph 5100 con el software Win 5100 V2.03.01 (de Micromeritics) que funciona de acuerdo con la técnica gravitacional de rayos X. Se pesa una muestra de aproximadamente 400 a 600 mg en un vaso de precipitados de vidrio de 50 ml y se agregan 40 ml de Sedisperse P11 (de Micromeritics, con una densidad de aproximadamente 0,74 a 0,76 g/cm^3 y una viscosidad de aproximadamente 1,25 a 1,9 mPa*s) como líquido de suspensión. Se utiliza una barra de agitación magnética en la suspensión. La muestra se dispersa usando una sonda ultrasónica Sonifer 250 (de Branson) operada a un nivel de potencia 2 durante 8 minutos mientras la suspensión se agita con la barra de agitación al mismo tiempo. Esta muestra pretratada se coloca en el instrumento y se inicia la medición. La temperatura de la suspensión se registra (intervalo típico de 24ºC a 45ºC) y se utilizan para los datos de cálculo de la viscosidad medida para la disolución de dispersión a esta temperatura. Usando la densidad y el peso de la muestra (densidad de 10,5 g/cm^3 para la plata), se determina la distribución del tamaño de partículas y se da como d_{50}, d_{10} y d_{90}.

Tamaño de partículas para Al, Si y Mg

Para la determinación del tamaño de partículas para las partículas que contienen Al, Si y Mg, se utilizó un método de difracción láser de acuerdo con la norma ISO 13320. Se empleó un Helos BR de Sympatec GmbH provisto de un helio-neón láser y una unidad de dispersión seca para las mediciones realizadas a temperatura ambiente de 23ºC. Las condiciones de la unidad de dispersión seca se ajustaron a 3 bares 40% 1 mm. Los valores para d_{10}, d_{50} y d_{90}, se determinaron utilizando el software WINDOX 5.1.2.0, HRLD, un factor de forma de 1 y la teoría de Fraunhofer. Como densidades se usaron los siguientes valores: 2,66 g/cm^3 para el polvo de Al-Si-Mg y 5,04 g/cm^3 para el polvo de Al-Si.

Nivel de dopante

Los niveles de dopante se miden usando espectroscopía de masa de iones secundarios.

Eficiencia, factor de carga, voltaje de circuito abierto, resistencia de contacto y resistencia de serie

La célula fotovoltaica de muestra se caracterizó utilizando un IV-tester comercial "cetisPV-CTLI" de Halm Elektronik GmbH. Todas las partes del equipo de medición, así como también la célula fotovoltaica que se sometió a ensayo, se mantuvieron a 25ºC durante la medición eléctrica. Esta temperatura siempre se mide simultáneamente en la superficie de la célula durante la medición real con una sonda de temperatura. La lámpara Xe Arc simula la luz solar con una intensidad AM 1.5 conocida de 1.000 W/m^2 en la superficie de la célula. Para llevar el simulador a esta intensidad, la lámpara se ilumina varias veces en un corto período de tiempo hasta que alcanza un nivel estable monitoreado por el

software "PVCTControl 4.313.0" del IV-tester. El IV-tester de Halm usa un método de contacto multipunto para medir la corriente (I) y el voltaje (V) para determinar la curva IV de la célula. Para hacerlo, la célula fotovoltaica se coloca entre las sondas de contacto multipunto de tal manera que los dedos de la sonda estén en contacto con las barras colectoras de la célula. Los números de líneas de sonda de contacto se ajustan al número de barras colectoras en la superficie de la célula. Todos los valores eléctricos se determinaron directamente a partir de esta curva mediante el paquete de software implementado. Como patrón de referencia, se sometió a ensayo una célula fotovoltaica calibrada de ISE Freiburg que constaba de las mismas dimensiones de área, el mismo material de oblea y se procesó utilizando el mismo diseño de lado frontal y los resultados se compararon con los valores certificados. Se midieron al menos 5 obleas procesadas de la misma manera y los resultados se interpretaron al calcular el promedio de cada valor. El software PVCTControl 4.313.0 proporciona valores de eficiencia, factor de carga, corriente de cortocircuito, resistencia en serie y voltaje de circuito abierto.

Perfil de temperatura en el horno de cocción

El perfil de temperatura para el procedimiento de cocción se midió con un registrador de datos Datapaq DQ 1860 A de Datapaq Ltd., Cambridge, Reino Unido conectado a un conjunto de ensayo de oblea 1-T / C 156 mm SQ de Despatch (número de pieza DES-300038). El registrador de datos está protegido por una caja de blindaje TB7250 de Datapaq Ltd., Cambridge, Reino Unido y conectado a los cables de termopar del conjunto de ensayo de oblea. El simulador de células solares se colocó en la cinta del horno de cocción directamente detrás de la última oblea de modo que el perfil de temperatura medido del procedimiento de cocción se midió con precisión. El registrador de datos blindado siguió el conjunto de ensayo de oblea a una distancia de aproximadamente 50 cm para no afectar la estabilidad del perfil de temperatura. Los datos fueron grabados por el registrador de datos y posteriormente analizados utilizando un ordenador con el software Datapaq Insight Reflow Tracker V7.05 de Datapaq Ltd., Cambridge, Reino Unido.

Ejemplos

La invención se explica ahora por medio de ejemplos que están destinados sólo a la ilustración y no se deben de considerar como limitativos del alcance de la invención.

Ejemplo 1 - preparación de la pasta

Se preparó una pasta mezclando, por medio de un mezclador Kenwood Major Titanium, las cantidades apropiadas de vehículo orgánico (Tabla 1), polvo de Ag (PV 4 de Ames Inc. con un d_{50} de 2 µm), vidrio fritado molido a d_{50} de 2 µm, óxido de cinc (Sigma Aldrich GmbH, número de artículo 204951) y polvo de Al-Si-Mg ("ECKA AlSi10Mg0,4", Ecka Granules Germany GmbH & Co KG, 89,84% en peso de Al, 9,7% en peso de Si, 0,46% en peso de Mg, d_{10} 4 µm, d_{50} 7,67 µm, d_{90} 11,88 µm) o polvo de Al-Si ("ECKA Aluminium-Silizium 12", Ecka Granules Germany GmbH & Co KG, 88% en peso de Al, 12% en peso de Si, d_{10} 7 µm, d_{50} 16 µm, d_{90} 34 µm). La pasta se pasó a través de un molino de 3 rodillos Exact 80 E con rodillos de acero inoxidable, con una primera separación de 120 µm y una segunda separación de 60 µm con separaciones progresivamente decrecientes hasta 20 µm para la primera separación y 10 µm para la segunda separación, varias veces hasta la homogeneidad. La viscosidad se midió como se mencionó anteriormente y se añadieron cantidades apropiadas de vehículo orgánico con la composición dada en la Tabla 1 para ajustar la viscosidad de la pasta hacia un objetivo en un intervalo de aproximadamente 16 a aproximadamente 20 Pas. Los % en peso de los constituyentes de la pasta se dan en la Tabla 2.

Tabla 1 – Constitución de vehículo orgánico

Componente de vehículo orgánico	Proporción de componente
2-(2-butoxietoxi)etanol) [disolvente]	84
Etil celulosa (DOW Ethocel 4) [aglutinante]	6
Thixcin ® E [agente tixotrópico]	10

Tabla 2 – Ejemplos de pastas

Ejemplo	Plata (% en peso)	Al-Si (% en peso)	Al-Si-Mg (% en peso)	Frita de vidrio (% en peso)	ZnO (% en peso)	Vehículo (% en peso)
1 (invención)	84,5	0	0,75	3,5	0,5	10,75
2 (comparativo)	84,5	0,75	0	3,5	0,5	10,75

Ejemplo 2: Preparación y medición de eficiencia, factor de llenado, voltaje de circuito abierto, resistencia de contacto y resistencia en serie de las células fotovoltaicas

Las pastas se aplicaron a obleas de silicio de tipo Cz-n monocristalino con una cara delantera dopada con boro y una cara trasera dopada con fósforo. Las obleas tenían dimensiones de 156 x 156 mm^2 y una forma pseudo-cuadrada. Las obleas tenían una capa antirreflejo/pasivante de SiN_x con un espesor de aproximadamente 75 nm en ambas caras. Las células fotovoltaicas utilizadas se texturizaron por grabado alcalino. El ejemplo de pasta se imprimió con serigrafía en la cara dopada de tipo p de la oblea utilizando una impresora de pantalla semiautomática X1 SL de Asys Group, EKRA Automatisierungssysteme con los siguientes parámetros de pantalla: malla 290, espesor de alambre 20 µm, emulsión de sobre malla de 18 µm, 72 dedos, abertura de dedo de 60 µm, 3 barras colectoras, anchura de barra colectora de 1,5 mm. Se imprimió una pasta de Ag disponible comercialmente, SOL9600A, disponible de Heraeus Precious Metals GmbH & Co. KG, en la cara dopada de tipo n trasera del dispositivo utilizando la misma impresora y los siguientes parámetros de pantalla: malla 325, espesor de alambre de 30 µm, emulsión de sobre malla de 18 µm, 156 dedos, apertura de dedo de 80 µm, 3 barras colectoras, anchura de barra colectora de 1,5 mm. El dispositivo con los patrones impresos se secó durante 10 minutos a 150ºC en un horno después de imprimir cada lado. A continuación, los sustratos se cocieron con el lado dopado de tipo p hacia arriba en un horno Centrotherm DO-FF 8600-300 durante 1,5 minutos. Para cada ejemplo, la cocción se llevó a cabo con una temperatura máxima de cocción de 800ºC. Las muestras procesadas por completo se sometieron a ensayo para determinar el rendimiento de IV con un trazador de curvas IV de HALM. La Tabla 3 muestra la eficiencia resultante, el factor de llenado, la resistencia de contacto, el voltaje de circuito abierto y la resistencia en serie, a la temperatura de cocción aplicada.

Tabla 3 – propiedades eléctricas de las células fotovoltaicas

Ejemplo	Voltaje de circuito abierto	Eficiencia de la célula	Factor de carga	Resistencia al contacto	Resistencia en serie
1	++	++	++	++	++
2	+	+	+	--	+
Los resultados se muestran como -- muy desfavorable, - desfavorable, + favorable, ++ muy favorable					

Lista de referencia

100	Célula fotovoltaica
101	Oblea de silicio dopado
102	Límite de unión p-n
103	Electrodo delantero
104	Electrodo trasero
105	Capa dopada delantera
106	Capa dopada trasera
200	Célula fotovoltaica
207	Capa pasivante delantera
208	Capa pasivante trasera
209	Capa antirreflejo
210	Capa trasera altamente dopada
300	Oblea
311	Capas adicionales en la cara trasera
312	Capas adicionales en la cara delantera
313	Pasta electroconductora
214	Dedos del electrodo delantero
215	Barras colectora de electrodo delantero
420	Oblea

421 Cortes

422 Líneas de dedo

REIVINDICACIONES

1. Una pasta (313) que comprende como constituyentes de pasta:

a. Al menos 80% en peso de polvo de plata, basado en el peso total de la pasta (313);

b. Un sistema de reacción inorgánico;

c. Un vehículo orgánico;

d. Partículas de aditivo que comprenden Al, Mg y Si como constituyentes de partículas,

en donde Al, Mg y Si están presentes en las partículas de aditivos como elementos o en una o más mezclas de una sola fase de elementos que comprenden uno o más de los constituyentes de partículas, o una combinación de uno o más elementos con una o más mezclas de una sola fase de elementos.

2. La pasta (313) de acuerdo con la reivindicación 1, en la que las partículas de aditivo están en el intervalo de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 5% en peso, basado en el peso total de la pasta (313).

3. La pasta (313) de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en la que las partículas de aditivo no contienen más de 0,1% en peso de elementos distintos de Al, Mg o Si, basado en el peso total de las partículas de aditivo.

4. La pasta (313) de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que las partículas de aditivo comprenden al menos 95% en peso, basado en el peso total de las partículas de aditivo, de al menos una mezcla de una sola fase de Al, Mg y Si.

5. La pasta (313) de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que las partículas de aditivo tienen una cristalinidad de al menos 75%.

6. La pasta (313) de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que las partículas de aditivo comprenden al menos 50% en peso de Al, basado en el peso total de las partículas de aditivo.

7. La pasta (313) de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que las partículas de aditivo comprenden Si en el intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 20% en peso, basado en el peso total de las partículas de aditivo.

8. La pasta (313) de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que las partículas de aditivo comprenden Mg en el intervalo de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 5% en peso, basado en el peso total de las partículas de aditivo.

9. La pasta (313) de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el sistema de reacción inorgánico está en el intervalo de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 7% en peso, basado en el peso total de la pasta (313).

10. La pasta (313) de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el sistema de reacción inorgánico es una frita de vidrio.

11. La pasta (313) de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que las partículas de aditivo tienen un valor de d_{50} en el intervalo de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 15 µm.

12. La pasta (313) de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que las partículas de aditivo tienen una superficie específica en el intervalo de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 25 m^2/g.

13. Un precursor de células fotovoltaicas (400) que comprende los siguientes constituyentes precursores de células fotovoltaicas:

a. Una oblea (401);

b. Una pasta (313) de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, superpuesta sobre la oblea (401).

14. El precursor de células fotovoltaicas (400) de acuerdo con la reivindicación 13, en el que la oblea (401) tiene una capa dopada de tipo p (404) y una capa dopada de tipo n (405).

15. El precursor de células fotovoltaicas (400) de acuerdo con la reivindicación 14, en el que la pasta (313) se superpone sobre la capa dopada de tipo p (404).

16. El precursor de células fotovoltaicas (400) de acuerdo con la reivindicación 14 o 15, en el que el espesor de la capa dopada de tipo n (405) es mayor que el espesor de la capa dopada de tipo p (404).

17. El precursor de células fotovoltaicas (400) de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 14 a 16, en el que la pasta (313) se superpone sobre el diluyente de las dos capas dopadas.

18. Un procedimiento para la preparación de una célula fotovoltaica que comprende las siguientes etapas de preparación:

a. proporcionar un precursor de células fotovoltaicas (400) de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 13 a 17;

b. cocer el precursor de células fotovoltaicas (400) para obtener una célula fotovoltaica.

19. Una célula fotovoltaica obtenible de acuerdo con la reivindicación 18.

20. La célula fotovoltaica de acuerdo con la reivindicación 19, en donde la célula fotovoltaica es una célula fotovoltaica de tipo n.

21. Un módulo que comprende al menos dos células fotovoltaicas, al menos una de las cuales es una célula fotovoltaica de acuerdo con la reivindicación 19 o 20.

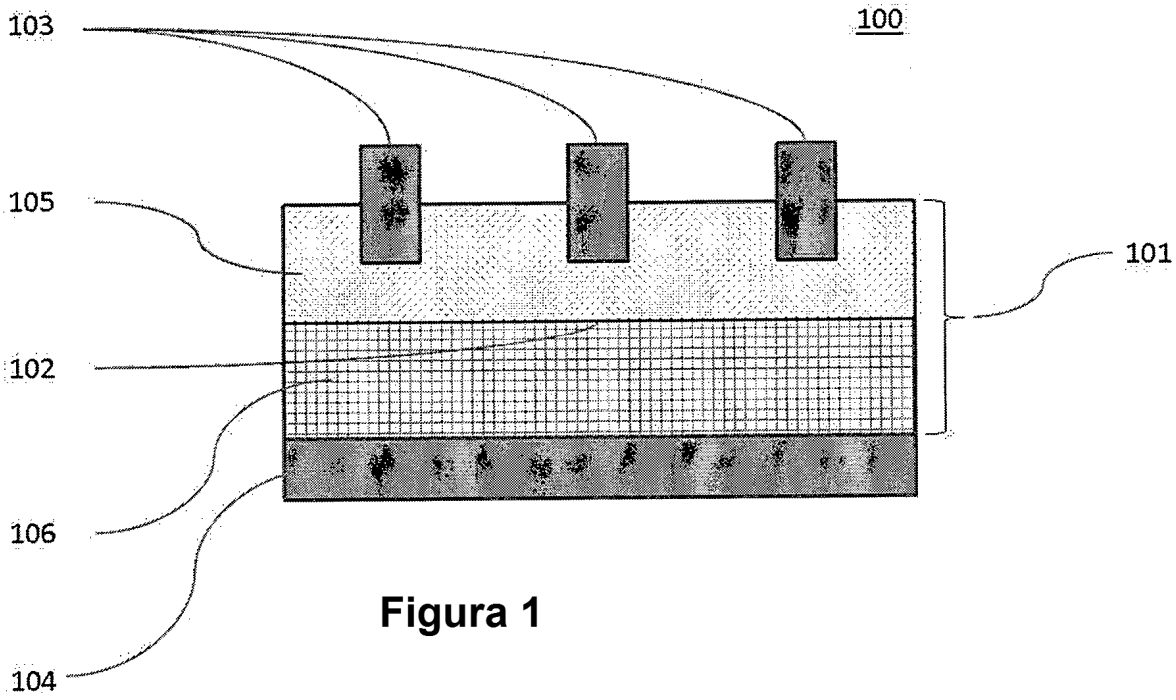

Figura 1

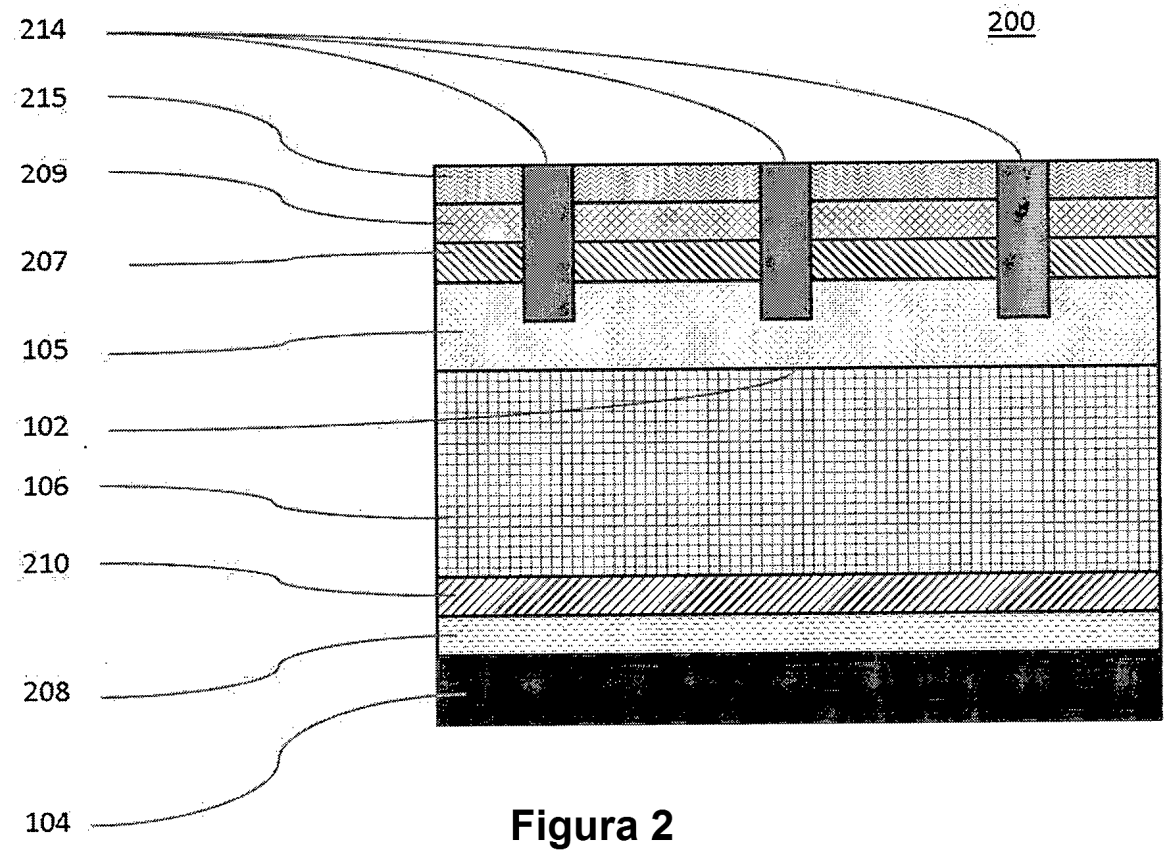

Figura 2

Figura 3a

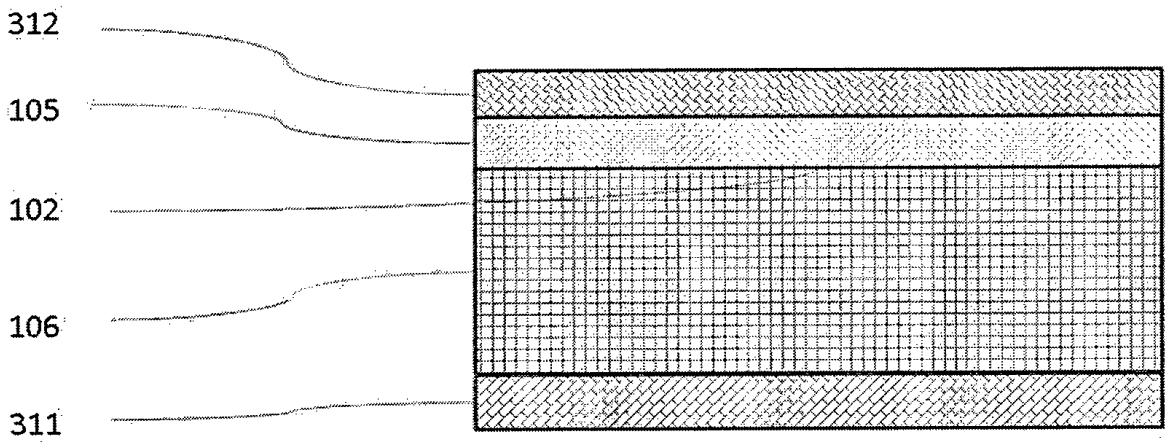

Figura 3b

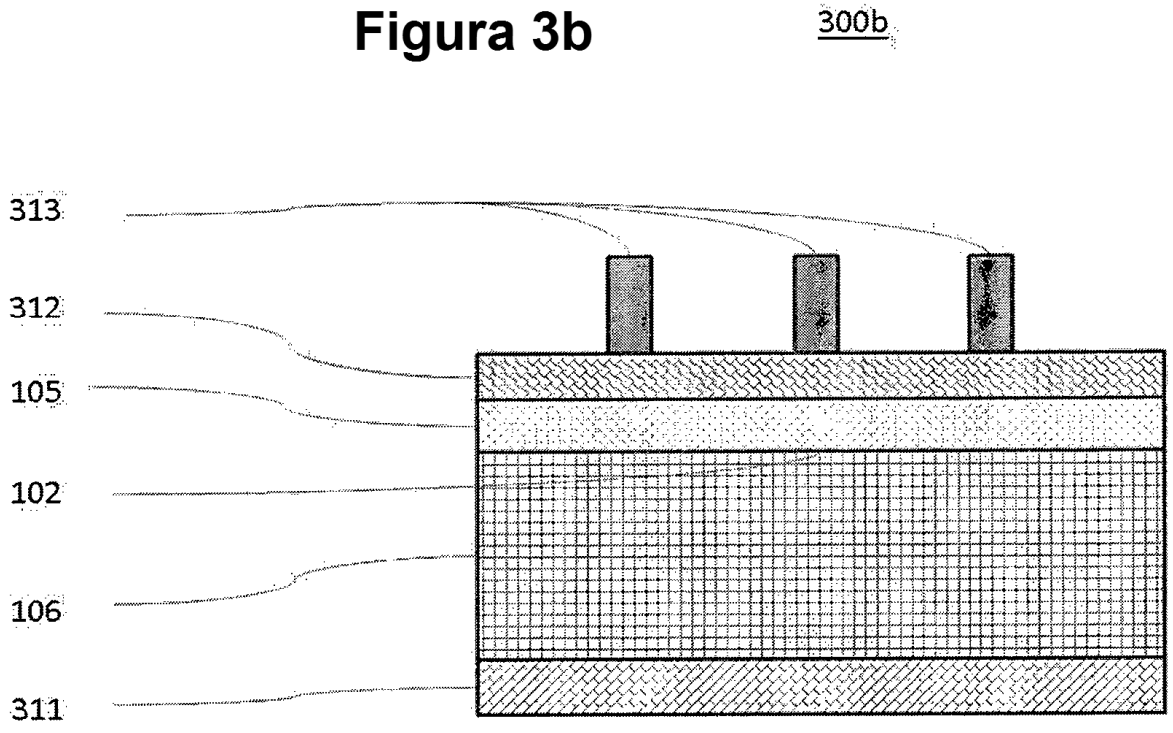

Figura 3c

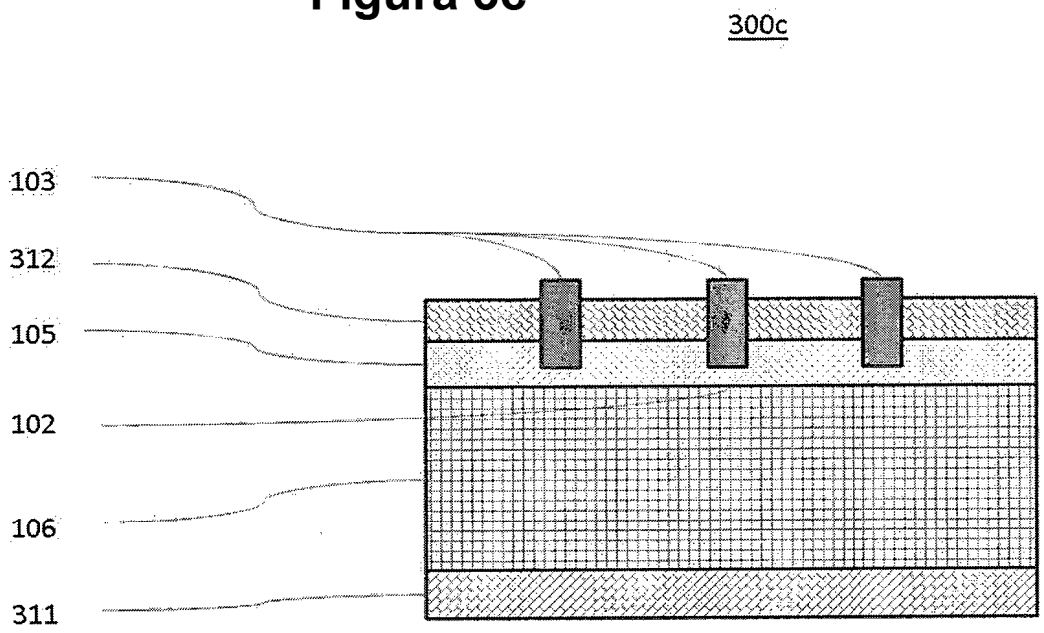
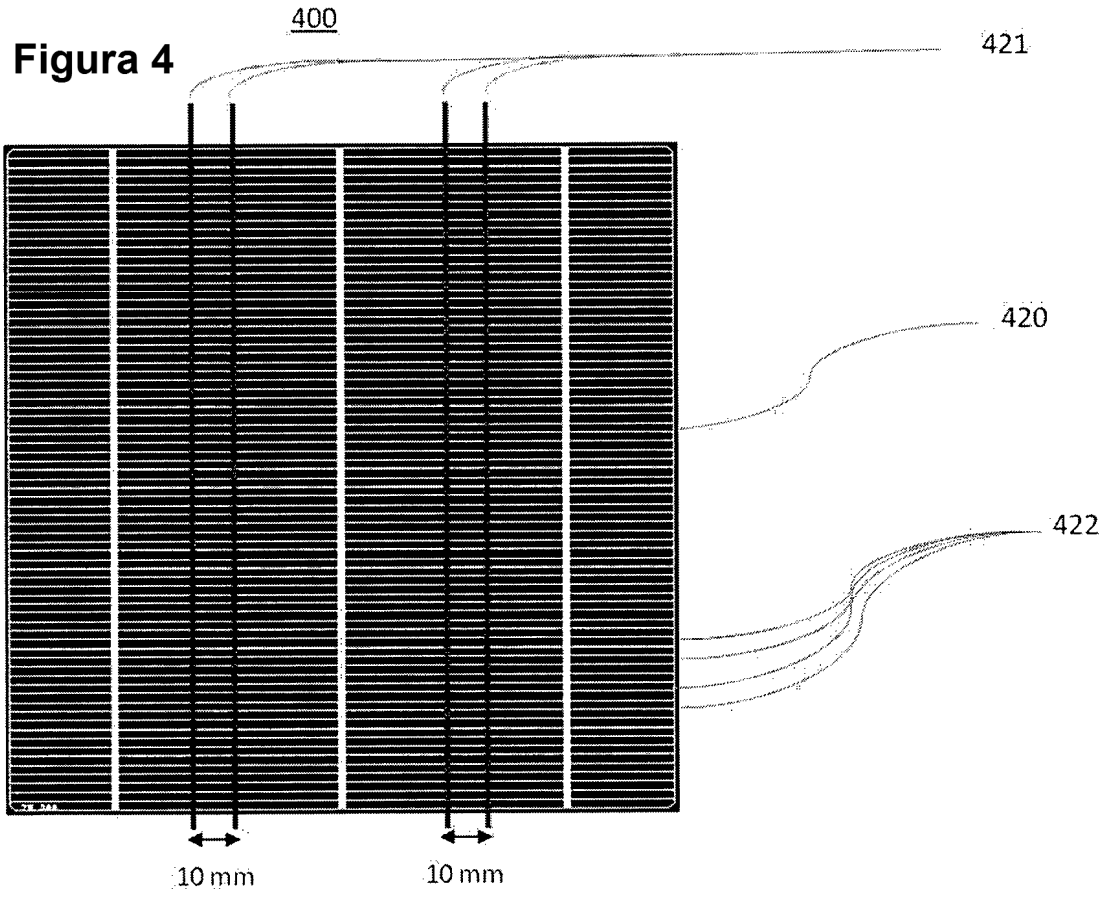
Figura 4