

FABRICAÇÃO DE CÉLULAS SOLARES COM TEXTURIZAÇÃO EM HIDRÓXIDO DE AMÔNIO

LUIS DA SILVA ZAMBOM¹

¹Fatec São Paulo – Coordenadoria de Microeletrônica
luis.zambom@fatec.sp.gov.br

Manufacture of Solar Cells with Ammonium Hydroxide Texturing

Eixo Tecnológico: *Controle e Processos Industriais*

Resumo

A fabricação de células solares, na prática um diodo semicondutor com junção pn, depende da dopagem do silício monocristalino ou policristalino. A fonte dopante pode ser sólida, líquida e gasosa. Independente da fonte, do grau de dopagem a ser alcançada e do tempo de validade, a toxicidade é uma preocupação a ser considerada na escolha do produto químico. Neste projeto fabricou-se células solares, 1,5 cm x 1,5 cm, a partir de lâminas de silício monocristalinas do mesmo tipo utilizadas para fabricação de componentes semicondutores, dopando-as com fonte líquida dopante do tipo n (fósforo). Foram definidas duas máscaras, fabricadas em fotolito, em que a primeira define a área da célula solar e a segunda define a região de metalização dentro da célula. A sequência de fabricação utilizou as seguintes técnicas: limpeza por meio de soluções químicas, oxidação térmica, litografia, texturização, difusão térmica, corrosão úmida e evaporação térmica. Neste trabalho, o principal parâmetro analisado, para a caracterização da eficiência das células solares, realizado em simulador solar para 1 sol, foi a texturização da superfície do silício, realizada com soluções de hidróxido de amônio.

Palavras-chave: Célula solar, Difusão, Texturização, Hidróxido.

Abstract

The manufacture of solar cells, in practice a semiconductor diode with a pn junction, depends on the doping of monocrystalline or polycrystalline silicon. The doping source can be solid, liquid and gaseous. Regardless of the source, the degree of doping to be achieved and the shelf life, toxicity is a concern to be considered when choosing the chemical product. In this project, solar cells, 1.5 cm x 1.5 cm, were manufactured from monocrystalline silicon wafers of the same type used to manufacture semiconductor components, doping them with an n-type liquid doping source (phosphorus). Two masks were defined, manufactured in photolith, where the first defines the area of the solar cell and the second defines the metallization region within the cell. The manufacturing sequence used the following techniques: silicon wafer cleaning, thermal oxidation, lithography, texturing, thermal diffusion, wet etching and thermal evaporation. In this work, the main parameter analysed to characterize the efficiency of solar cells, carried out in a solar simulator for 1 sun, was the texturing of the silicon surface, carried out with solutions of ammonium hydroxide.

Key words: Solar Cell, Diffusion, Texturing, Hydroxide.

1. Introdução

A energia elétrica é fundamental para o crescimento e desenvolvimento das atividades dos seres humanos. As principais fontes de geração de energia ainda residem na utilização de combustíveis fósseis, que são fontes não renováveis.

O uso de fontes não renováveis provoca grandes impactos negativos no meio ambiente, em virtude da emissão de gases poluentes na atmosfera, agravando problemas como aquecimento global e efeito estufa [1].

As fontes não renováveis são versáteis e apresentam elevada produtividade, sendo essas suas principais vantagens.

Como desvantagem estão os impactos ambientais ocasionados pela queima de combustíveis fósseis e pelo manejo inadequado dos elementos radioativos e rejeitos das usinas.

Como alternativa e de forma a buscar redução dos poluentes emitidos na atmosfera, procura-se realizar a transição energética de fontes não renováveis (combustíveis fósseis: carvão, gás natural, petróleo; fontes nucleares: urânio e plutônio) para fontes alternativas renováveis (geradores eólicos, sistemas solares térmicos, células solares fotovoltaicas, oceânica, geotérmica e biomassa) [2,3].

A energia solar fotovoltaica possui grande potencial para utilização no Brasil, devido ao grande fluxo de energia solar incidente regularmente sobre todo o seu território, fazendo da energia solar uma excelente alternativa como fonte de energia.

1.1. Texturização do silício

A texturização é um processo químico realizado por meio de reação química entre hidróxidos e a lâmina de silício, para diminuir a sua refletividade ao torná-la extremamente rugosa, com a intenção de aumentar a sua área de exposição superficial à luz solar para o melhor aproveitamento da luz incidente e aumentar a geração de corrente elétrica.

O melhor aproveitamento da luz solar incidente é quantificado pelo parâmetro eficiência da célula solar (η).

Para a redução da refletância do silício cristalino, microtexturas de base piramidal podem ser obtidas a partir da corrosão da superfície utilizando soluções alcalinas: hidróxidos de sódio (NaOH), potássio (KOH), amônio (NH_4OH) e tetrametilamônio (TMAH), juntamente com álcool isopropílico, considerado catalisador para a reação química [4,5,6].

Estes reagentes têm uma dependência direcional na taxa de corrosão com relação aos planos cristalinos do silício, sendo maior para o plano cristalino (100) em comparação ao (111), em função da menor quantidade de ligações químicas disponíveis por unidade de área. Portanto, o plano cristalino (100) apresentará taxa de corrosão maior do que o plano cristalino (111). Dessa forma, estruturas piramidais são criadas e cujas faces angulam $54,7^\circ$ entre os planos cristalinos (100) e (111) [4,7,8].

2. Materiais e Métodos

2.1. Limpeza das lâminas de silício

Lâminas de silício, orientação cristalina $\langle 100 \rangle$, tipo p, resistividade entre $1 \Omega.\text{cm}$ a $10 \Omega.\text{cm}$, foram utilizadas na fabricação das células solares.

A limpeza foi realizada em solução de $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ e em solução de HF. Após cada solução química é realizado enxágue em água deionizada de $18,2 \text{ M}\Omega.\text{cm}$.

2.2. Oxidação térmica úmida do silício

A oxidação térmica do silício foi realizada em ambiente de vapor d'água, temperatura de 1150 °C e tempo de 120 min. Dessa forma, a espessura média do óxido de silício é de 1,0 µm.

2.3. Litografia 1: abertura das regiões da célula solar

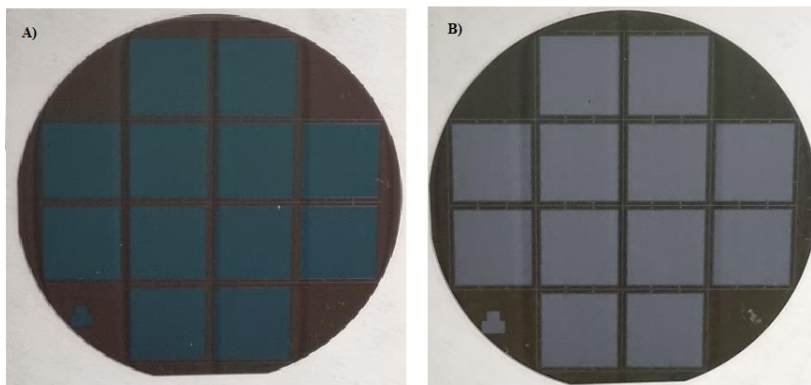
As lâminas com SiO₂ receberam uma cobertura de composto orgânico, fotorresiste positivo, sensível a luz ultravioleta. A figura 1 mostra o resultado dos processos empregados.

As regiões sensibilizadas do fotorresiste foram removidas por meio de reação química com solução química, 1,672 % m/m, de hidróxido de potássio, figura 1a.

2.4. Corrosão do óxido de silício

Após o endurecimento do fotorresiste, as regiões expostas do SiO₂ foram removidas por reação química com solução química de HF + NH₄F, figura 1b.

Fig. 1 - a) Lâmina com óxido de silício exposto e b) lâmina após remoção do óxido de silício.

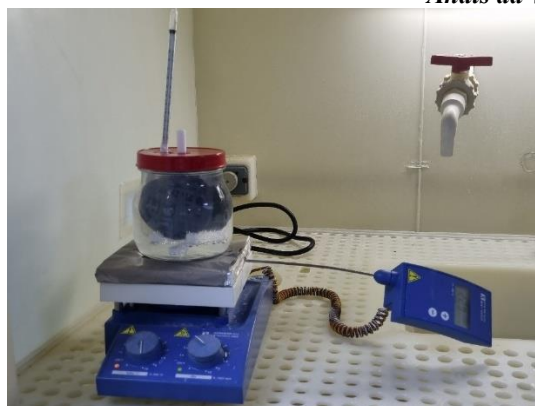


Fonte: (Zambom, 2024).

2.5. Texturização das lâminas de silício

Para a texturização das regiões expostas da lâmina silício, utilizou-se o sistema mostrado na figura 2. Soluções de hidróxido de amônio foram preparadas entre 1 % e 40 % m/m. A temperatura foi mantida entre 72 °C e 75 °C, para tempo constante de 60 minutos.

Fig. 2 – Sistema utilizado para texturização da lâmina de silício.



Fonte: (Zambom, 2024)

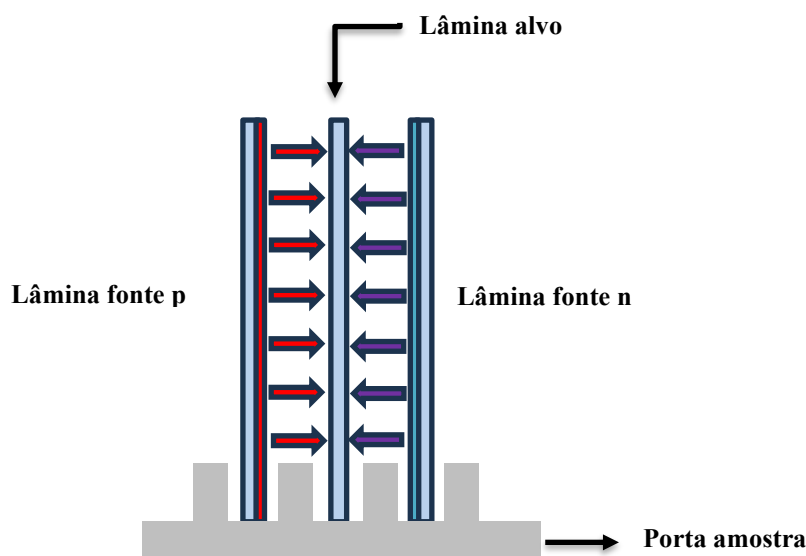
2.6. Difusão de dopantes tipo p e tipo n

As fontes dopantes n e p foram sintetizadas previamente e utilizadas na etapa de difusão de dopantes. A fonte dopante n foi utilizada na parte frontal da lâmina. A fonte dopante p foi utilizada no lado não polido.

Esse processo foi realizado individualmente, conforme a figura 3, na temperatura de 950 °C, tempo de 60 minutos e ambiente de N₂ (5 L/min).

Em seguida as lâminas passaram por remoção de óxido de silício residual, em solução de HF + NH₄F, que se formou após a difusão de dopantes e que comprometeria a metalização.

Fig. 3 - Representação da disposição das lâminas no porta-amostra.



Fonte: (Zambom, 2024).

2.7. Evaporação de alumínio para contato elétrico frontal

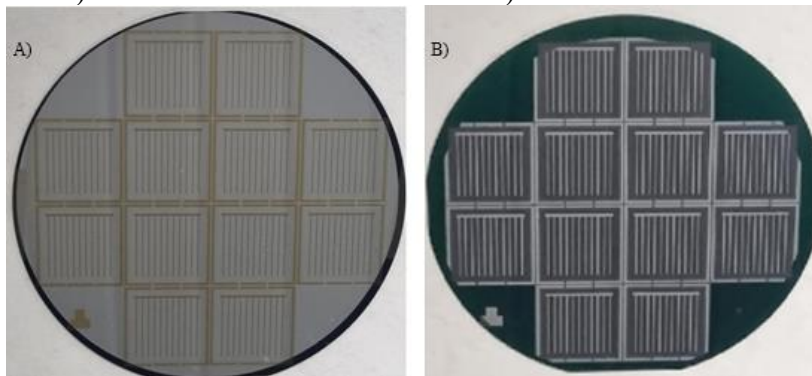
As condições de deposição do alumínio foram: filamento de W, massa do Al 0,300 g, pressão 4,0.10⁻⁵ Torr, tempo total de processo 40 min., corrente elétrica 60 A. Espessura estimada de alumínio (0,50 – 0,70) μm.

2.8. Litografia 2: definição do contato elétrico frontal

As regiões de alumínio, não protegidas pelo fotorresiste, foram removidas pelo uso da solução química de $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{HNO}_3$, sem aquecimento, no tempo de 10 minutos.

A figura 4a mostra o resultado após a remoção do fotorresiste na revelação e a figura 4b mostra o resultado após a corrosão do alumínio.

Fig. 4 – a) lâmina com Al e fotorresiste e b) células solares metalizadas.



Fonte: (Zambom, 2024).

2.9. Análises Realizadas

Resistência de folha foi obtida utilizando-se o medidor Quatro Pontas, FPP500 Four Point Probe - Veeco, do Laboratório de Sistemas Integráveis - PSI - EPUSP.

Refletividade da superfície do silício, com e sem texturização, foi obtida no espectrofotômetro Ocean Optics - USB 2000, do Laboratório de Sistemas Integráveis - PSI - EPUSP.

Eficiência e outros parâmetros das células solares foram obtidos em um simulador solar utilizando a potência de 100 mW/cm^2 na temperatura de 25°C , do Laboratório de Microeletrônica – PSI – EPUSP.

3. Resultados e discussão

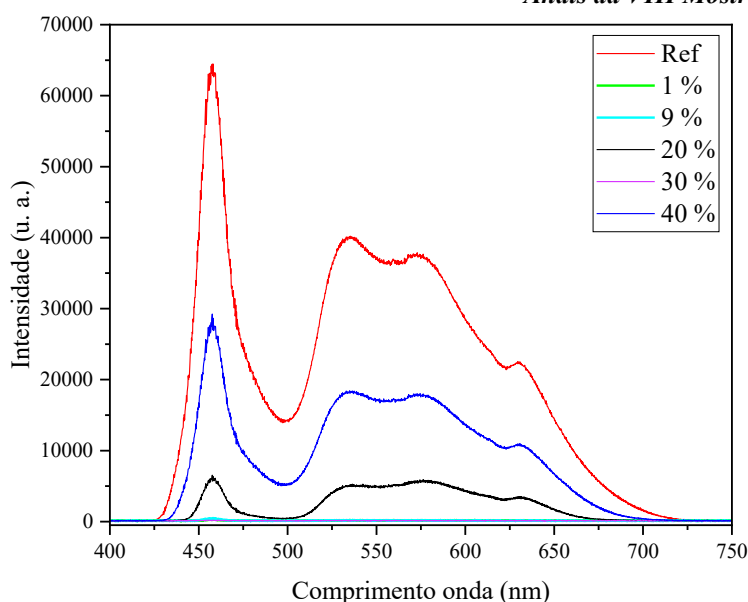
3.1. Refletividade do silício

A figura 5 apresenta o resultado da refletividade, das superfícies das lâminas de silício, com incidência de luz branca, após a texturização.

Independente da concentração das soluções de hidróxido de amônio, a texturização ocorreu de maneira significativa em todas as soluções químicas, sendo a solução de 40 % m/m a que apresentou a menor texturização.

Fig. 5 - Intensidade da luz branca para texturização em diferentes concentrações de hidróxido de amônio.

Anais da VIII Mostra de Docentes em RJ



Fonte: (Zambom, 2024).

3.2. Análise das células solares sem sinterização

Células solares foram produzidas sem sinterização do alumínio.

Das 12 células solares presentes por lâmina de silício, 4 células solares no centro da lâmina foram analisadas.

A tabela 1 mostra os valores de resistência de folha, obtidos no equipamento 4 Pontas, alcançados após a difusão de dopantes.

A figura 6 mostra uma curva corrente x tensão (IV) da célula solar texturizada em solução química de 20 %, da qual foram extraídos valores para os cálculos da qualidade da célula solar.

Tab. 1 – Valores de resistência de folha.

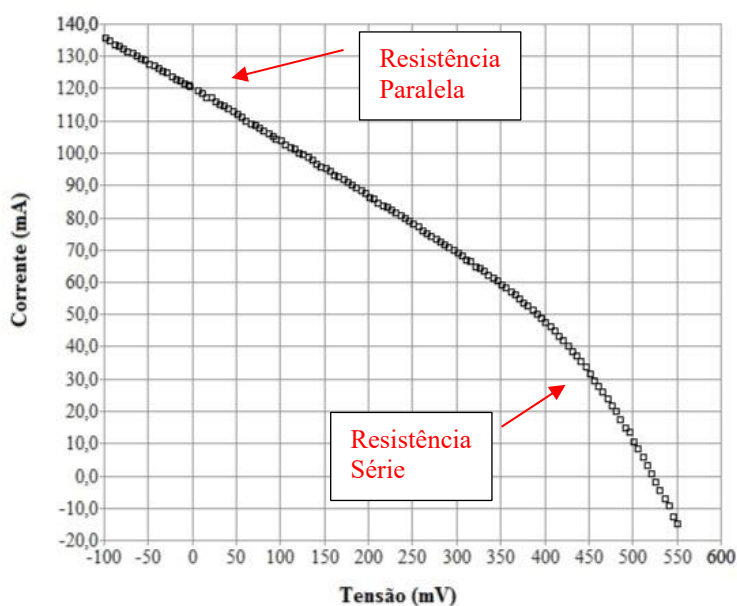
Solução (%)	Resistência folha antes ($\Omega/\square$) - p	Resistência folha frente ($\Omega/\square$) - n	Resistência folha costas ($\Omega/\square$) - p
1	213	18,24	35,13
9	220	21,59	32,20
20	218	20,83	36,83
30	225	16,26	34,18
40	210	16,56	37,80

Fonte: (Zambom, 2024).

Dentre as amostras texturizadas em diferentes concentrações de hidróxido de amônio, a de 20 % apresentou o maior valor de I_{sc} (corrente de curto-circuito), resultando na maior eficiência. No entanto, a inclinação da curva, de 500 mV a – 100 mV, mostra presença de resistências paralela e série significativamente altas, que prejudicaram o desempenho da célula solar.

Fig. 6 – Curva IV de uma célula solar obtida no simulador solar.

Anais da VIII Mostra de Docentes em RJ



Fonte: (Zambom, 2024).

A tabela 2 apresenta os valores médios das 4 células solares analisadas por lâmina e da referência sem texturização, fabricada para este trabalho.

Excetuando-se os valores da solução química de 1 %, as demais texturizações contribuíram com valores razoáveis de eficiência quando comparados com a referência.

A célula solar fabricada com a texturização de 20 % m/m de hidróxido de amônio apresentou o menor valor de resistência paralela e, conseqüente, maior valor de eficiência, apesar do baixo valor do seu fator de forma. De qualquer forma, todos os valores dos fatores de forma ficaram muito abaixo do valor de 0,75 [9], valor ideal de qualidade, decorrente das altas inclinações observadas nas resistências série e paralela.

Tab. 2 - Valores das células solares texturizadas em soluções de NH_4OH , sem sinterização.

Solução (%)	Isc (mA)	Voc (V)	Jsc (mA/cm^2)	Pmax (mW)	Fator Forma	η (%)	R. Série (Ω)	R. Paral. (Ω)
1	40,86	0,4269	18,16	3,98	0,220	1,77	1,209	271,67
9	62,23	0,5235	27,66	14,86	0,476	6,60	0,726	131,93
20	118,45	0,4979	52,64	19,16	0,324	8,52	0,379	80,33
30	60,94	0,509	27,08	14,08	0,492	6,26	0,791	85,40
40	63,14	0,5366	28,06	15,06	0,462	6,69	0,725	176,06
Referência	186,84	0,4960	82,98	28,46	0,308	12,65	0,228	36,587

Voc = tensão de circuito aberto – Jsc = densidade de corrente – Pmax = Potência máxima – η = eficiência

Fonte: (Zambom, 2024).

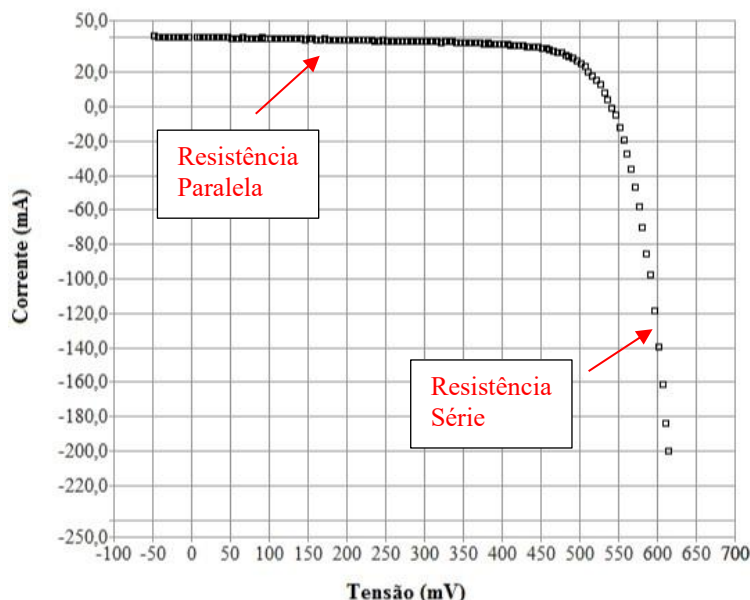
3.3. Análise das células solares com sinterização

Com o intuito de diminuir as resistências série e paralela procedeu-se à sinterização do alumínio em 450°C / 30 min. / $\text{N}_2 + 8\% \text{H}_2$ (*forming gas*). *Forming gas* diminui a resistência de contato, melhorando o contato ôhmico e, portanto, melhorando o desempenho da célula solar.

A figura 7 mostra uma curva corrente x tensão (IV) da célula solar, texturizada em solução química de 20 % m/m, após sinterização, em que se observa que as inclinações associadas às

resistências série e paralela estão menores, possibilitando menor perda de eficiência da célula solar.

Fig. 7 – Curva IV de uma célula solar obtida no simulador solar.



Fonte: (Zambom, 2024).

A tabela 3 apresenta os valores médios das 4 células solares analisadas, por lâmina e da referência, sem texturização e com sinterização.

A diminuição, em particular, da resistência paralela foi muito significativa para todas as células solares, especialmente para as células texturizadas em solução química de 1 % m/m, que proporcionou aumento expressivo na eficiência, mostrando a importância da sinterização.

Tab. 3 - Valores das células solares texturizadas em soluções de NH_4OH e com sinterização.

Solução (%)	Isc (mA)	Voc (V)	Jsc (mA/cm^2)	Pmax (mW)	Fator Forma	η (%)	R. Série (Ω)	R. Paral. (Ω)
1	51,53	0,5115	22,90	15,82	0,601	7,03	0,817	10,83
9	58,66	0,5285	26,07	17,52	0,581	7,79	0,740	11,41
20	105,62	0,5260	46,94	18,57	0,335	8,26	0,419	13,73
30	87,38	0,5203	38,84	18,66	0,410	8,29	0,499	10,70
40	78,68	0,5364	34,97	18,22	0,432	8,10	0,552	15,00
Referência	147,33	0,5021	65,48	27,41	0,371	12,18	0,273	13,77

Fonte: (Zambom, 2024).

Considerando a célula solar texturizada em 20 % m/m, a pequena diminuição da eficiência está associada ao aumento da resistência série. Essa mesma situação é observada no valor de eficiência da referência. Entretanto, a texturização em 1 % m/m apresenta-se como as melhores células em função, principalmente, dos valores de fator de forma e eficiência.

4. Considerações finais

Neste trabalho foram fabricadas células solares, de 1,5 cm x 1,5 cm, texturizadas em diferentes soluções de hidróxido de amônio.

Anais da VIII Mostra de Docentes em RJ

Além da texturização, a sinterização do alumínio, também, foi realizada para relacioná-la com a eficiência das células solares, pois a sinterização diminui as resistências série e paralela que leva à diminuição da corrente de fuga entre células solares vizinhas e, também, diminui a degradação da célula provocado pelo seu aquecimento.

Referências

- [1] CAMPOS, R. C. **Desenvolvimento e comparação de células solares finas com estruturas p+nn+ e n+np+**. 2014. Dissertação (Mestrado na Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul). 2014.
- [2] VILLALVA, M. G.; GAZOLI, J. R. **Energia Solar Fotovoltaica: Conceitos e Aplicações**. São Paulo. Editora Érica Ltda. 2013.
- [3] MACHADO, C. T.; MIRANDA, F. S. **Energia Solar Fotovoltaica: Uma Breve Revisão**. Revista Virtual de Química, v.7, n.1, p. 126-143, 2015.
- [4] ALVAREZ, H. S. **Materiais e processos para aplicação em células fotovoltaicas de silício**. 2021. Tese (Doutorado em Engenharia Elétrica). Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2021.
- [5] SILVA, A. R. **Texturização da superfície de silício monocristalino com NH₄OH e camada antirrefletora para aplicações em células fotovoltaicas compatíveis com tecnologia CMOS**. 2012. Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica). Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2012.
- [6] YEROKHOV, V. Y. et. al. Cost-effective methods of texturing for silicon solar cells. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 72, p. 291–298, 2002. [https://doi: 10.1016/S0927-0248\(01\)00177-5](https://doi.org/10.1016/S0927-0248(01)00177-5).
- [7] NAKAMURA, K. et. al. Texturization control for fabrication of high efficiency mono-crystalline Si solar cell. **IMS Microwave Symposium Digest**, 2004, p. 2239–2242.
- [8] LIEN, S.-Y. et. al. Optimization of textured structure on crystalline silicon wafer for heterojunction solar cell. **Materials Chemistry and Physics**, v. 133, p. 63–68, 2012.
- [9] VILLALVA, Marcelo. Fator de forma como indicador de qualidade dos módulos FV. **Canal Solar**. Disponível em: <<https://canalsolar.com.br/fator-de-forma-como-indicador-de-qualidade-dos-modulos-fv/>>. Acesso em 31 de mar. 2025.