

# **FABRICACIÓN DE PANELES SOLARES FOTOVOLTAICOS**



**Malú Barrera Traver**

**Lidia Pajares San Gregorio**

**Óscar Clemente Izquierdo**

**Alfonso de Castro Calles**

**Vicente López Morte**

**Fernando Fuentes Moragrega**

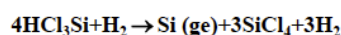
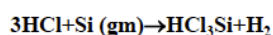
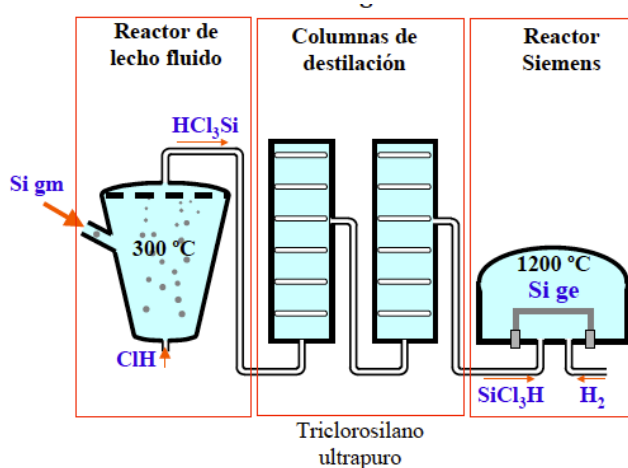
**SIH007**

## Índice

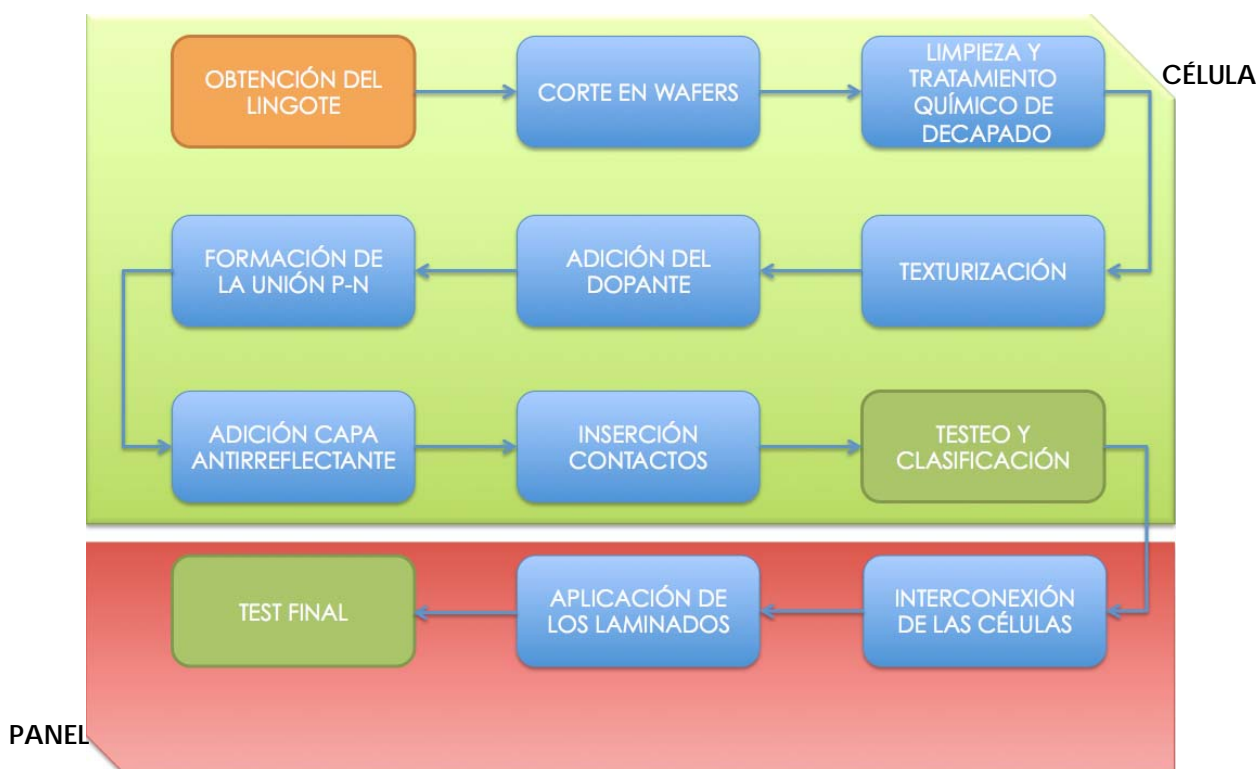
1. PROCESO DE FABRICACIÓN DE LOS PANELES SOLARES FOTOVOLTAICOS	3
2. PANELES SOLARES DE SILICIO AMORFO (a-Si)	14
3. PROCESO DE FABRICACIÓN DE LOS PANELES SOLARES DE CIS	21
4. PROCESO DE FABRICACIÓN DE LOS PANELES SOLARES DE CdTe	27
5. PROCESO DE FABRICACIÓN DE PANELES FOTOVOLTAICOS MEDIANTE CIGS	37
6. RECICLADO PANELES SOLARES FOTOVOLTAICOS	45
7. PROBLEMAS DE CONTAMINACIÓN EN LA FABRICACIÓN DE CÉLULAS Y PANELES SOLARES	53

## 1. PROCESO DE FABRICACIÓN DE LOS PANELES SOLARES FOTOVOLTAICOS

El silicio se obtiene principalmente de la sílice (óxido de silicio), de la que, por el método de reducción, se extrae el silicio llamado de grado metalúrgico, que dispone de una pureza del 98%. Que al no ser suficiente, ha de volverse a purificar hasta el extremo de llegar a un valor del 99.9999%. Este silicio puro, al que se le da el nombre de silicio de grado electrónico, es el comúnmente utilizado para la fabricación de células. No obstante, se está investigando en la obtención de un silicio denominado de grado solar, que no llegue a ser tan puro y costoso como lo es el de grado electrónico, pero pueda sustituirlo con eficacia reduciendo a la vez el coste.



Con el silicio puro, comienza el proceso de fabricación de las células fotovoltaicas y los paneles, que se resume en la siguiente secuencia de procesos/tratamientos:



## 1. OBTENCIÓN DEL LINGOTE

### 1.1. MÉTODOS DE CRISTALIZACIÓN DEL SILICIO MONOCRISTALINO (sc-Si)

#### PROCESO CZOCHRALSKI (CZ)

Este método para la obtención de silicio monocristalino obedece su nombre a J. Czochralski, que determinó en 1918 la velocidad de cristalización de metales al estirar monocristales y policristales venciendo la gravedad desde un crisol que contiene el material fundido.

A pesar que existen actualmente modificaciones del método Czochralski, como el asistido por fuertes campos magnéticos horizontales o verticales, aun este método es uno de los métodos que se utiliza usualmente para obtener los lingotes de silicio monocristalino, que consiste en fundir el silicio policristalino en crisoles de alta pureza de cuarzo, que rotan dentro de una atmósfera de argón a presión reducida, e ir formando el cristal mediante un cristal semilla que se pone en contacto con el silicio fundido y se va rotando en sentido contrario a la rotación del crisol cuarzo y elevando, a la misma vez, a una velocidad determinada arrastrando al silicio fundido que, al salir de la colada se va enfriando y cristalizando con la misma orientación que la semilla, dando lugar a un lingote monocristalino cilíndrico de diferentes diámetros y longitudes .



Fig. 2a. CZ set-up



Fig. 2b. <100> DF CZ growth



Fig. 2c. <100> CZ ingot

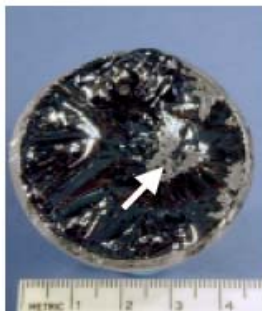
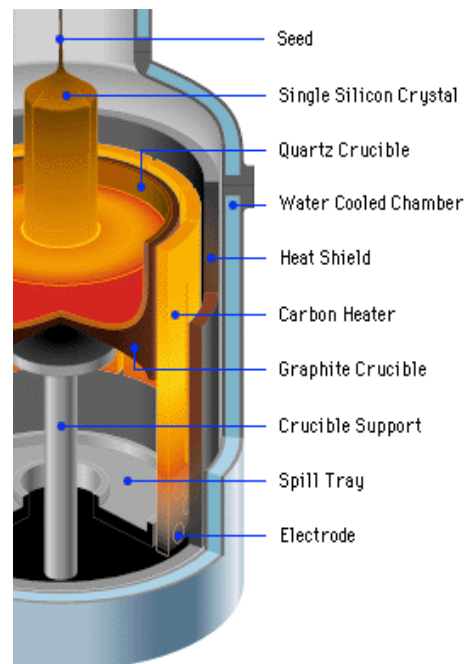


Fig. 2d. Particulate clumps



Cabe señalar que durante este proceso de producción, el crisol de cuarzo se va disolviendo paulatinamente, lo que resulta en la introducción de grandes cantidades de oxígeno en la mezcla fundida. Aunque más del 99% de este oxígeno se pierde en forma de gas SiO, todavía permanece en la mezcla una cantidad no despreciable de átomos de oxígeno que pasarán a formar parte del lingote final de silicio monocristalino.

La presencia de oxígeno en el silicio monocristalino presenta inconvenientes, aunque también ventajas. Un inconveniente es que la concentración relativamente elevada de oxígeno puede dar lugar a la formación de defectos activos eléctricamente, que pueden disminuir

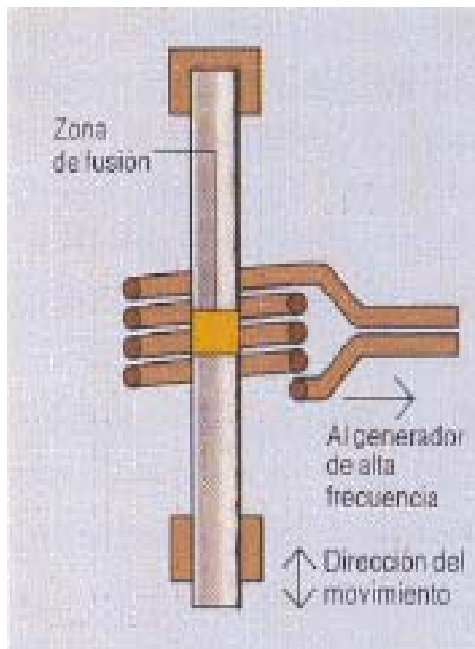
sensiblemente la resistividad de las obleas. Por otra parte la presencia de átomos de oxígeno en el silicio actúa como centros de atrapamiento de impurezas metálicas en el cristal y también contribuyen a fijar dislocaciones, lo que resulta una importante contribución al fortalecimiento mecánico del material.

#### PROCESO DE ZONA FLOTANTE (FZ)

El segundo método de obtención de silicio monocristalino, más difundido, es el método de zona flotante (ZF). Este método es de máximo interés para la fabricación de detectores de radiación de silicio ya que el silicio ZF presenta valores de resistividad considerablemente más elevados que el silicio CZ y, por lo tanto, permite procesar detectores cuyo voltaje de desertización total se mantenga bajo.

El método de zona flotante fue inventado por Theuerer en 1962 y se basa en hacer pasar una zona fundida a lo largo de una barra de silicio policristalino en forma vertical de aproximadamente las mismas dimensiones que el lingote final, encerrado en una atmósfera de gas inerte. La parte inferior se funde con un anillo de radiofrecuencia y se pone en contacto con una semilla de silicio orientada en la dirección deseada.

El anillo se va moviendo lentamente hacia arriba de manera que la zona fundida se desplaza a lo largo del lingote y el silicio va recrystalizando en forma de monocristal. En este método de obtención de silicio monocristalino, el silicio no entra en contacto con ninguna sustancia que no sea la atmósfera (arpon o vacío) de la cámara de crecimiento. Al moverse la zona flotante, las impurezas disueltas no se incorporan en la misma concentración que tienen en el líquido, acumulándose en esta última fase. Por lo tanto, resulta evidente que el silicio ZF permita alcanzar niveles de pureza mucho más elevados que el silicio CZ y con menos defectos reticulares, en donde se incorporan cantidades muy significativas de oxígeno, carbono, boro y otras impurezas metálicas presentes en las paredes del crisol, tal como se menciona en el método Czochralski.



## 1.2. MÉTODO DE CRISTALIZACIÓN DEL SILICIO MULTICRISTALINO (mc-Si)

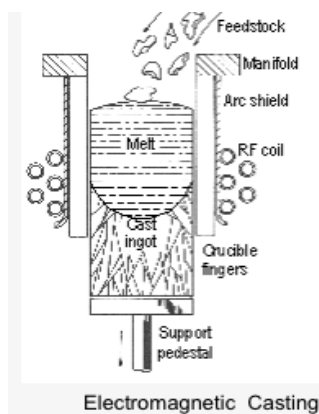
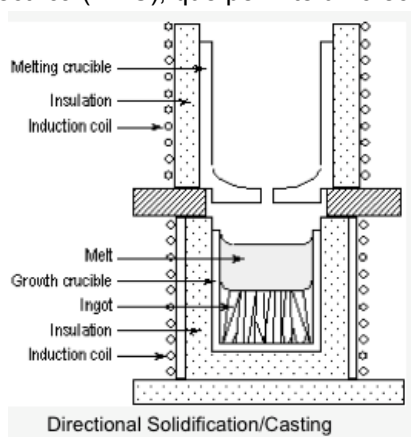
### PROCESOS DE FUNDICIÓN (DS, EMC, etc.)

El uso de este tipo de Silicio se debe a la necesidad de reducir costes e incrementar las tasas de producción en la industria fotovoltaica.

La obtención de silicio multicristalino se realiza básicamente mediante la fundición del material inicial a temperatura de enfriamiento controlada, permitiendo así que solidifique en una dirección determinada (DS) dentro del molde, normalmente de grafito/cuarzo y sección cuadrada.



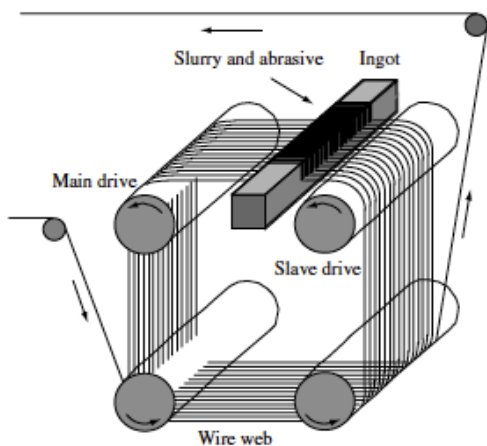
Este método tiene variantes en su aplicación, como el acoplamiento de un anillo introductor de corriente eléctrica (EMC), que permite un crecimiento de cristal más rápido.



La cristalización del mc-Si provoca que su calidad sea muy pobre inicialmente provocado por la introducción en el proceso de defectos cristalinos e impurezas, por lo que se introduce normalmente un paso intermedio en el cual se realiza una extracción de impurezas mediante una capa de óxido formada por Fósforo, o también incluyendo una capa de Aluminio en la parte trasera de la oblea que cree un campo eléctrico repulsivo (BSF).

## 2. CORTE DEL LINGOTE EN OBLEAS (WAFERS)

El lingote se corta en finas obleas (250-400  $\mu\text{m}$ ) con hilos de acero inox de 150 hasta 500  $\mu\text{m}$ . rociándolos con un abrasivo, lo que conlleva a una pérdida de 200-300  $\mu\text{m}$  de espesor en forma de polvo inservible, es decir se pierde alrededor del 50% del silicio de altísima calidad.

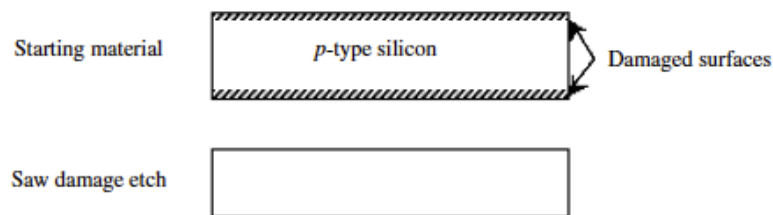




### 3. LIMPIEZA Y TRATAMIENTO QUÍMICO (DECAPADO) DE LAS OBLEAS

El corte mediante sierra de multi-hilo de los lingotes en obleas provoca la presencia de restos, metálicos principalmente, en las superficies de las mismas. Para pulir dichas imperfecciones se utilizan pulidoras con adición de ácidos con gran capacidad de disolver metales, como HCl, HNO<sub>3</sub> o combinaciones tipo HCl+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

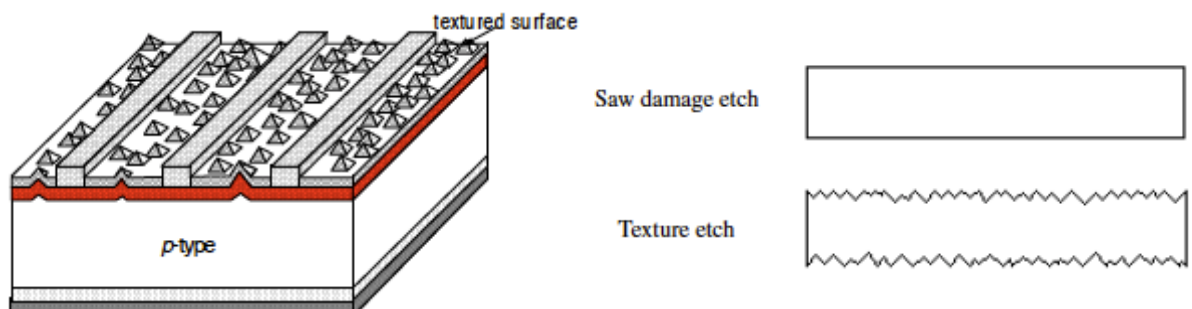
Una vez pulidas dichas imperfecciones, se procede a eliminar las posibles tensiones, irregularidades y defectos superficiales remanentes tras el corte en obleas. El proceso consiste en un decapado mediante inmersión de las obleas en una disolución acuosa de NaOH en caliente. El resultado es una mejora en los tiempos de vida de los portadores en la región del emisor próximo a la superficie, además de una ayuda en los tratamientos posteriores de texturización que requieren superficies muy lisas.



### 4. TEXTURIZACIÓN

#### 4.1 SILICIO MONOCRISTALINO (sc-Si)

Consiste en crear en la superficie unas micropirámides para conseguir reducir las pérdidas por reflexión del 30 al 10%, obligando a que se produzca una segunda absorción de la luz reflejada. La formación de las micropirámides se consigue atacando la superficie de las obleas cristalizadas en una orientación, con una disolución acuosa de NaOH y de KOH al 2%, dejando al descubierto los planos cristalográficos.



Este proceso no es aplicable a las obleas de silicio multicristalino, ya que no poseen una orientación definida.

#### 4.2 SILICIO MULTICRISTALINO (mc-Si)

El uso de las soluciones NaOH y KOH para la texturización del silicio multicristalino se siguen utilizando aún conociendo, como se ha comentado en el párrafo anterior, que ofrecen resultados muy pobres.

Por ello, se están siguiendo diversas líneas de investigación para mejorar la texturización en este tipo de silicio, algunas de ellas son:

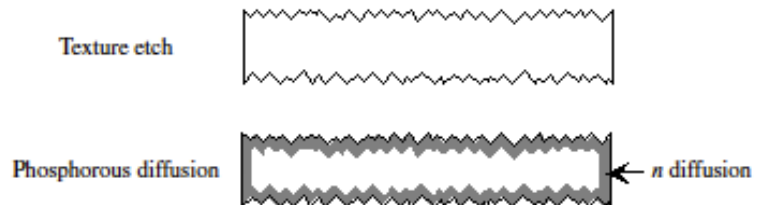
- Texturización química mediante  $\text{HNO}_3$ , HF y aditivos.
- Texturización mediante abrasión mecánica en forma de V.

## 5. ADICIÓN DEL DOPANTE

Previo limpieza de los posibles óxidos superficiales formados en las etapas anteriores, mediante inmersión en HF diluido, aclarado con agua y secado rápido, se procede a proyectar un dopante tipo n (el más comúnmente utilizado es el Fósforo) ya que las obleas suelen ser normalmente de tipo p debido a la introducción de Bromo antes de la etapa de cristalización.

Existen varios métodos de impregnar las obleas de dopante:

- Serigrafía.
- Centrifugación.
- Por fuente sólida, líquida o gaseosa.

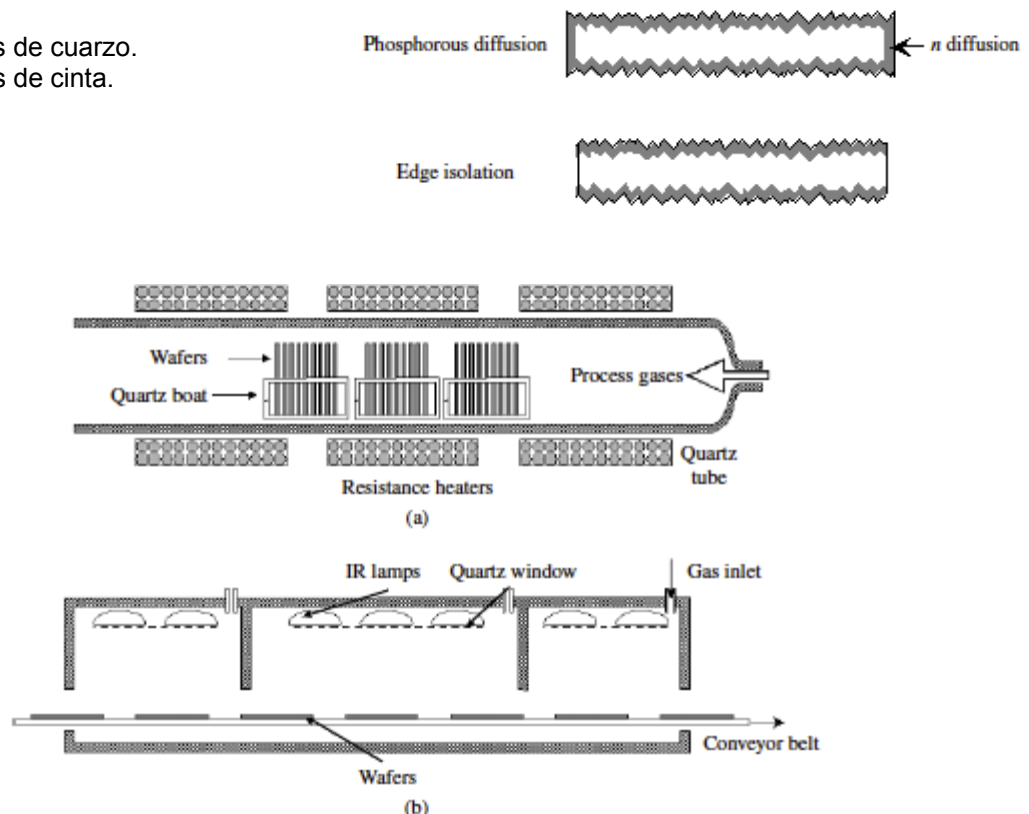


## 6. FORMACIÓN DE LA UNIÓN P-N

Predepositado el dopante sobre la superficie de la oblea, se debe inducir la sustitución de los átomos de silicio por los del dopante n en la red cristalina. Para ello, se introducen las obleas en hornos a altas temperaturas ( $900-1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), añadiendo durante el proceso productos químicos como fuente adicional de fósforo: Oxícloruro de Fósforo, Pentaóxido de Fósforo y Fosfina. Al final del proceso también se realiza normalmente una limpieza mediante baños ácidos con HF, HCl, para así eliminar posibles restos introducidos en el proceso de difusión en los hornos.

La difusión del fósforo en los hornos se hace de varias formas, se destacan entre ellas dos a nivel industrial:

- Hornos de cuarzo.
- Hornos de cinta.



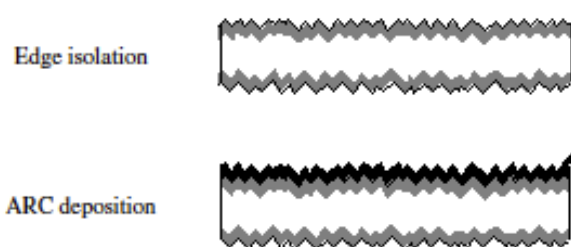
**Figure 7.7** (a) A quartz furnace; and (b) a belt furnace for the diffusion of phosphorus



## 7. ADICIÓN CAPA ANTIRREFLECTANTE (ARC)

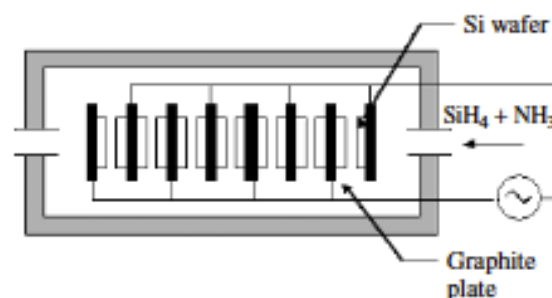
Consiste en la deposición de una capa fina de material transparente con índice de refracción óptimo  $n=2,3$  para adaptar los índices de refracción del silicio ( $n=3,6$  promedio) y el vidrio ( $n=1,5$ ).

El espesor de la capa se elige igual a  $\lambda/4$ , para producir un cero de reflexión a la longitud de onda, por sumarse en la superficie de la capa la onda incidente y la reflejada en oposición de fase. Ésta se elige en función de la respuesta espectral de la célula y del espectro solar, maximizando la absorción de fotones, que suele tomar un valor de  $\lambda=0,4\text{ }\mu\text{m}$ , con el objeto de minimizar la reflexión a una longitud de onda de  $0,6\text{ }\mu\text{m}$ , que coincide con el máximo del espectro solar. A otras longitudes de onda la reflexión se incrementa, no siendo superior al 20%-30%, para cualquier longitud de onda.



Se utilizan materiales como el  $\text{SiO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  o  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SiN/Si}$ ,  $\text{F}_2\text{Mg/SZn/Si}$ . El silicio pulido tiene coeficientes de reflexión entre el 33% y el 54% en el intervalo espectral de interés ( $0,35\mu\text{m}$ - $1,1\mu\text{m}$ ). Una capa antirreflexiva disminuye esta reflexión en promedio al 10%, dos pueden reducirla al 3%.

Un caso peculiar es la utilización del  $\text{Si}_3\text{N}_4$  como ARC en el mc-Si, ya que gracias al efecto de los átomos de H en el proceso de deposición (debidos a la introducción de  $\text{NH}_3$  y  $\text{SiH}_4$ ) por vapor químico (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition - PECVD), se reducen las impurezas y sus interacciones con las dislocaciones propias de este material debidas a su proceso de cristalización, se conoce como "bulk passivation".

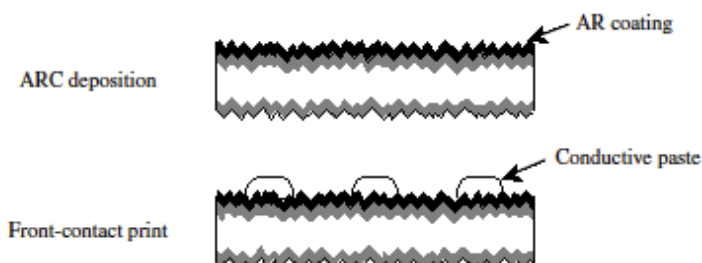


## 8. INSERCIÓN DE LOS CONTACTOS FRONTAL Y POSTERIOR

### CONTACTOS FRONTALES

En primera instancia se fijan los contactos de la parte frontal de la oblea, cuyos requisitos para una óptima instalación y funcionamiento son: baja resistencia de contacto con el sílice, baja resistividad, baja relación ancho-largo de los contactos, buena adhesión mecánica, facilidad de soldadura y compatibilidad con el encapsulado que tienen las células.

La Plata es el material comúnmente más utilizado debido a su relación resistividad-precio-disponibilidad, ya que el Cobre provoca problemas en el proceso de serigrafiado principalmente. Este proceso de serigrafiado es el que permite el "pegado" sobre la superficie de los contactos (fingers) de plata a la cara frontal de la célula.

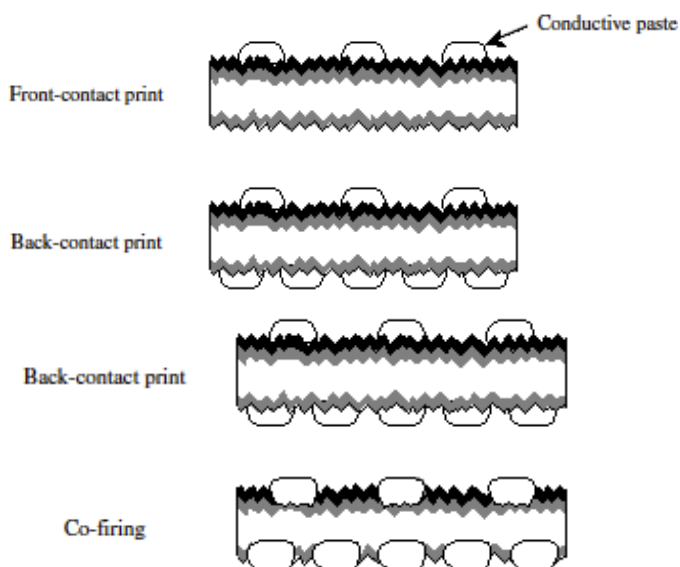


## CONTACTOS POSTERIORES

El proceso es similar al de los contactos frontales, salvo que el patrón de serigrafiado es distinto y la pasta de contacto para fijarlos contiene tanto Plata como Aluminio. Esto se debe a que la Plata no es capaz de formar contactos ohmicos con el silicio tipo p, pero tampoco puede usarse sólo Aluminio por su dificultad de soldadura.

## DEPOSICIÓN DE LOS CONTACTOS

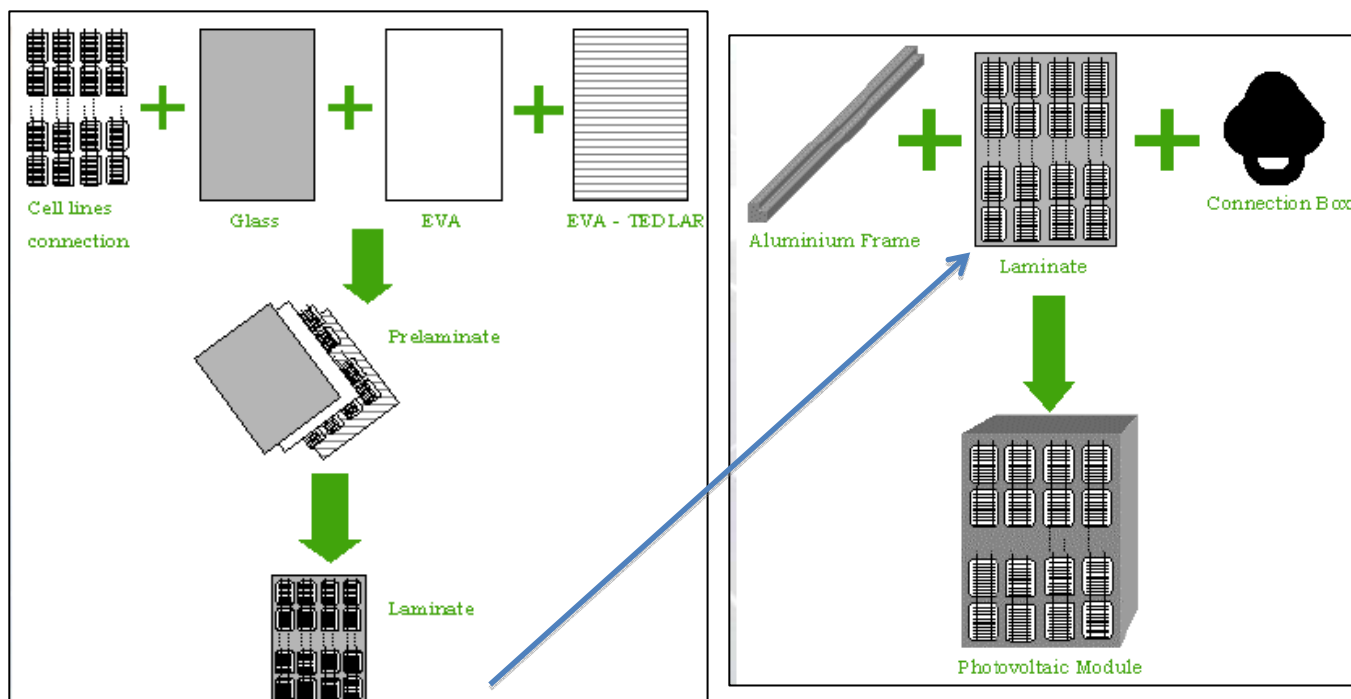
Colocados los contactos mediante serigrafía, se necesita que éstos se fundan con la oblea para así formar una buena conducción eléctrica. Los contactos frontales se unen con la capa ARC y los posteriores con la capa tipo n posterior de la oblea.



## 9. TEST Y CLASIFICACIÓN FINAL DE LAS CÉLULAS FOTOVOLTAICAS

Finalizado el proceso de fabricación de las células, se procede a retirar las defectuosas y clasificar las correctas en función de sus características de voltaje y corriente suministrados. Para realizar el test se obtiene la curva I-V de cada célula al someter éstas a una luz artificial que simula la solar en una atmósfera controlada según los parámetros marcados en la norma UNE-EN 61215:2006 "Módulos fotovoltaicos (FV) de silicio cristalino para uso terrestre. Cualificación del diseño y homologación": 25°C e irradiancia de 1000W/m<sup>2</sup>.

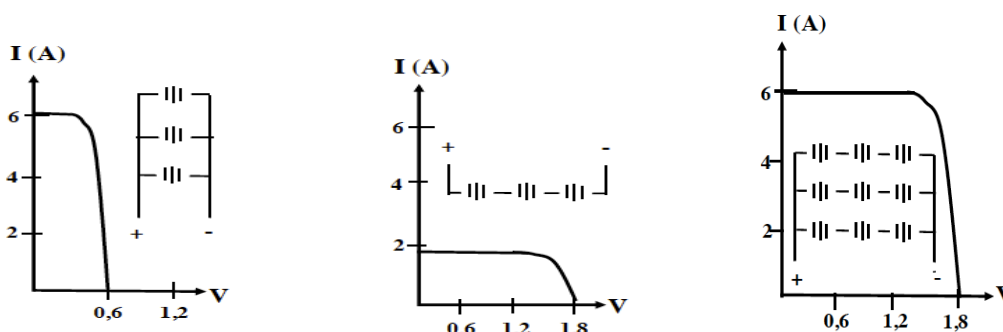
## 10. FABRICACIÓN DEL PANEL FOTOVOLTAICO



## 10.1 FORMACIÓN DE CADENAS Y MATRIZ DE CÉLULAS FOTOVOLTAICAS

Es importante destacar que al estar las células conectadas en serie y comportarse como fuentes de corriente, es necesario que todas las células sean idénticas en cuanto a características eléctricas, ya que de no ser así se producirían desequilibrios que impedirían funcionar de forma óptima al módulo.

La conexión de células en paralelo se utiliza para aumentar la intensidad total, y en serie para aumentar el voltaje. La forma de conexión típica para paneles comerciales, es la de conectar todas sus células en serie hasta conseguir el voltaje de las baterías (sistemas aislados de red) y una vez se tiene el voltaje deseado, interconectar paneles de características iguales en paralelo, hasta obtener la potencia requerida.



La forma de conectar las células en serie para obtener más tensión es mediante un cable de Cobre/Estaño plano uniendo el "positivo" de una célula con el "negativo" de la siguiente, mediante soldadura de contacto. Sin embargo, este tipo de soldadura puede provocar daños físicos a la célula, por lo que se está estudiando la posibilidad de soldar mediante láser evitando la necesidad de contacto.

## 10.2 COLOCACIÓN-LAMINADO-CURADO DEL ENCAPSULANTE

Son las encargadas de proteger las células solares y los contactos de interconexión. Los materiales utilizados (siliconas, etil-vinilo-acetileno "EVA", polivinilo butiral "PVB", etc.) deben presentar sobre todo de excelente transmisión a la radiación solar, así como una nula degradación frente a las radiaciones ultravioletas, ya que si no es así, puede disminuir el rendimiento del módulo. El encapsulante debe cumplir también la misión de proteger y amortiguar las posibles vibraciones e impactos que se puedan producir, así como actuar de adhesivo entre las cubiertas posterior e inferior.

## 10.3 INSTALACIÓN DE LA CUBIERTA EXTERIOR

Tiene una función eminentemente protectora ya que es la que debe sufrir la acción de los agentes atmosféricos. Por este motivo, se suele utilizar vidrio en vez de siliconas como hace algunos años, pues presentaban problemas de durabilidad. El vidrio, especialmente el templado, presenta unas cualidades que confieren al módulo fotovoltaico grandes ventajas respecto a otros tipos de materiales, ya que presenta una buena protección contra los impactos a la vez que tiene una excelente transmisión a la radiación del espectro solar.

El cristal utilizado para la fabricación de módulos y paneles fotovoltaicos debe ser, en su parte exterior, sumamente liso y capaz de no retener suciedad. No ocurre normalmente así en la posterior, que está en contacto con el encapsulante, y es rugosa con el fin de mejorar la penetración de la radiación y la adherencia con éste, donde están embutidas las células.

## 10.4 INSTALACIÓN DE LA PROTECCIÓN POSTERIOR

Su misión consiste fundamentalmente en proteger contra los agentes atmosféricos, ejerciendo una barrera infranqueable contra la humedad. Algunos fabricantes utilizan cristal, pero normalmente suelen emplearse materiales acrílicos, siliconas, TEDLAR o EVA. Estos últimos materiales, cada día más usados, proporcionan unas características inigualables, ya que son hasta 2300 veces menos absorbentes a la humedad que la silicona.

Habitualmente suele tener color blanco, ya que esto favorece el rendimiento del panel, debido a que al reflejar la radiación incidente entre los intersticios que dejan las células, ésta se refracta en las rugosidades del vidrio en su parte interior, haciendo que incida de nuevo sobre las células.

## 10.5 ENMARCADO DEL MÓDULO FOTOVOLTAICO

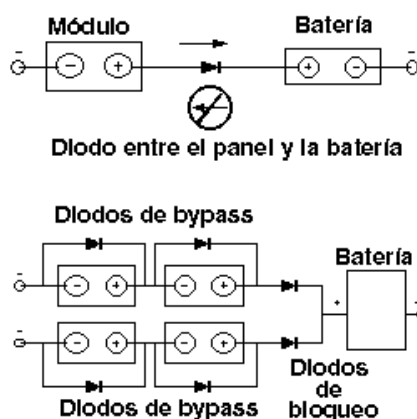
Es la parte que presta rigidez mecánica al conjunto y permite su inserción en estructuras que agruparán a más módulos. El marco suele ser de aluminio anodizado o acero inoxidable, y a veces puede aplicarse un tratamiento especial para hacerlo aún más resistente al ambiente marino, que tan perjudicial es para los metales. Los marcos soporte deberán llevar los taladros necesarios para su anclaje a un bastidor, evitando tener que ser manipulados posteriormente.

Un marco no debe ser taladrado bajo ningún concepto, ya que las vibraciones producidas pueden hacer estallar al cristal. Algunos módulos llevan acoplados una toma de tierra, que deberá ser utilizada, especialmente, si el número de unidades que van a ser instaladas es grande.

## 10.6 INSERCIÓN DE LOS CONTACTOS ELÉCTRICOS

Son aquellos que nos permitirán acceder a la energía producida por el módulo fotovoltaico. Las formas son variadas, pero normalmente suelen disponerse en una o dos cajas de conexión de intemperie, con los contactos accesibles mediante tornillo, clema, conector o cualquier otra forma de contacto eléctrico fiable. A veces, especialmente si se trata de módulos de pequeña potencia, se los dota de un cable de salida de longitud suficiente e incluso de unos simples contactos de tornillo que posteriormente se cubren mediante una protección de goma. Evidentemente, la protección mediante caja de conexiones de intemperie resulta ser la opción más fiable y duradera en el tiempo, además de poder incorporar en su interior ciertos elementos de protección como los diodos de by-pass, que evitarían los desperfectos por sombras parciales.

Los diodos presentes en la caja de conexiones permitirán proteger eléctricamente la instalación de la siguiente forma:



Los diodos de bloqueo impiden que la batería se descargue a través de los paneles fotovoltaicos en ausencia de luz solar. Evitan también que el flujo de corriente se invierta entre bloques de paneles conectados en paralelo, cuando en uno o más de ellos se produce una sombra.

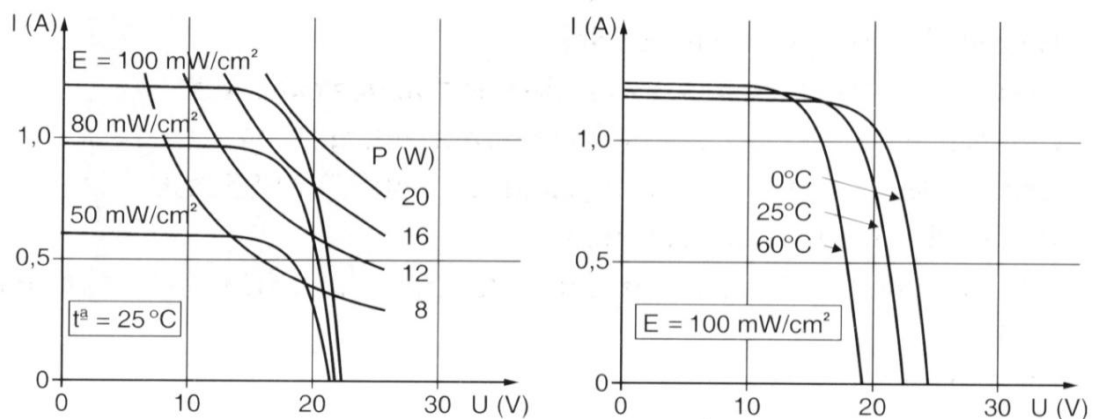
Los diodos de bypass protegen individualmente a cada panel de posibles daños ocasionados por sombras parciales. Deben ser utilizados en disposiciones en las que los módulos están conectados en serie. Generalmente no son necesarios en sistemas que funcionan a 24 V o menos.

Mientras que los diodos de bloqueo evitan que un grupo de paneles en serie absorba flujo de corriente de otro grupo conectado a él en paralelo, los diodos de bypass impiden que cada módulo individualmente absorba corriente de otro de los módulos del grupo, si en uno o más módulos del mismo se produce una sombra.

El tipo de diodos más eficaces para bajas tensiones son los Schottky debido a que sus tensiones umbrales se sitúan entre 0,2-0,4 V, bajas comparadas con la de 0,7 habitual de diodos de silicio, provocando una respuesta más rápida y menores caídas de voltaje, que se traducen en menores pérdidas de energía.

## 10.7 TEST FINAL DE FUNCIONAMIENTO

En última instancia se realizan las pruebas finales del módulo según la norma UNE-EN 61.215:2006, que permitirán clasificarlos por potencias para que, mediante algún código, puedan ser identificadas a la hora de su instalación y, al igual que las células, el conjunto de módulos presente características comunes que no permitan descompensaciones entre los grupos serie-paralelo. En la figura puede apreciarse la gama de curvas I-V que caracterizan a los módulos solares.



## 2. PANELES SOLARES DE SILICIO AMORFO (a-Si)

### 1. Aspectos Generales de las células de a-Si

#### 1.1 Fotodiodos *pin*

El fotodiodo fundamental de una célula solar basada en silicio amorfo tiene 3 capas depositadas en secuencia p-i-n, o en secuencia n-i-p. Las 3 capas son muy delgadas: (20 nm la capa p, la capa no dopada i tiene unos cientos nm, igual que la capa n). En esta estructura los electrones en exceso son donados desde la capa n hasta la capa p, dejando las capas positivamente y negativamente cargadas respectivamente y creando un campo eléctrico de más de 10000 V/cm.

La luz solar entra al fotodiodo como una corriente de fotones que pasa hacia la capa tipo p, que es casi transparente. Los fotones solares son mayormente absorbidos en la capa no dopada, cada fotón absorbido genera un electrón y un hueco. Los huecos son barridos hacia afuera por el campo eléctrico, generando la corriente eléctrica.

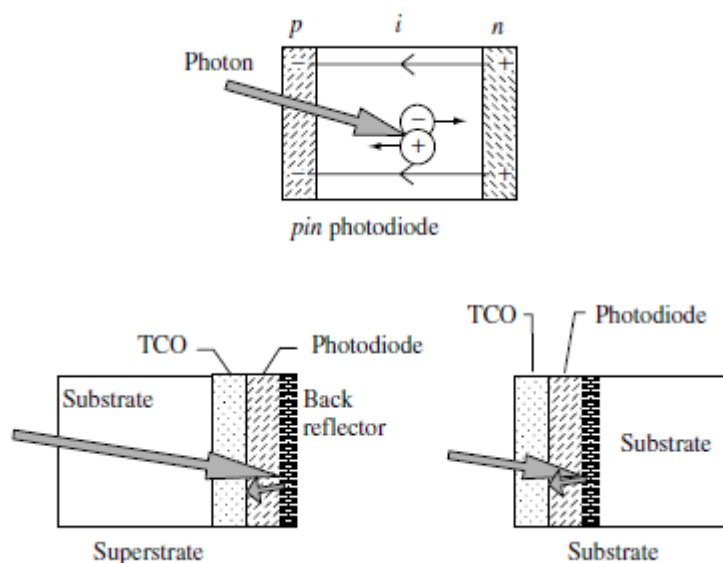
#### 1.2 Diseños en sustrato y superestrato

Hay dos diseños totalmente diferentes para las células solares de silicio amorfo, correspondientes con sustratos transparentes y opacos.

En el diseño de superestrato la luz solar entra hacia el sustrato transparente que es usualmente vidrio o plástico transparente. El sustrato aislante necesita una capa conductora, un óxido transparente conductor (TCO), que es  $\text{SnO}_2$ . El fotodiodo de silicio amorfo es entonces depositado en el TCO, comenzando con una capa tipo p. Finalmente un reflector trasero es depositado en el fotodiodo, este reflector actúa como un electrodo para la capa de tipo n.

En el diseño tipo sustrato, la luz solar entra al fotodiodo antes, antes de que llegue al sustrato. La célula es fabricada en el orden opuesto comparado con el diseño anterior. Primero se pone el reflector trasero, luego las capas del fotodiodo, (comenzando con la capa tipo n) y finalmente una capa TCO que actúa como un electrodo para el fotodiodo.

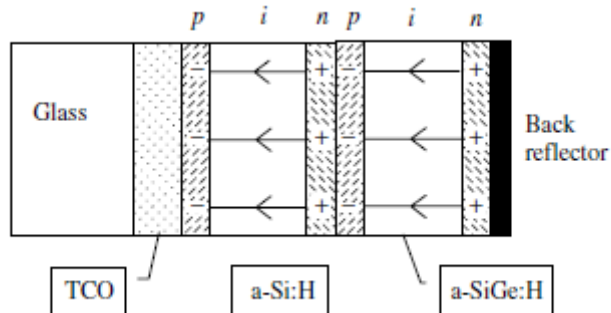
Estos dos diseños permiten un amplio rango de aplicaciones para las células solares de silicio amorfo. El diseño en superestrato es usado en células solares integradas en la arquitectura de edificios, en los cuales, el vidrio puede ser usado como un elemento arquitectónico. El diseño en sustrato ha sido aplicado a células solares usando acero inoxidable flexible como soporte.





### 1.3 Células solares multiunión

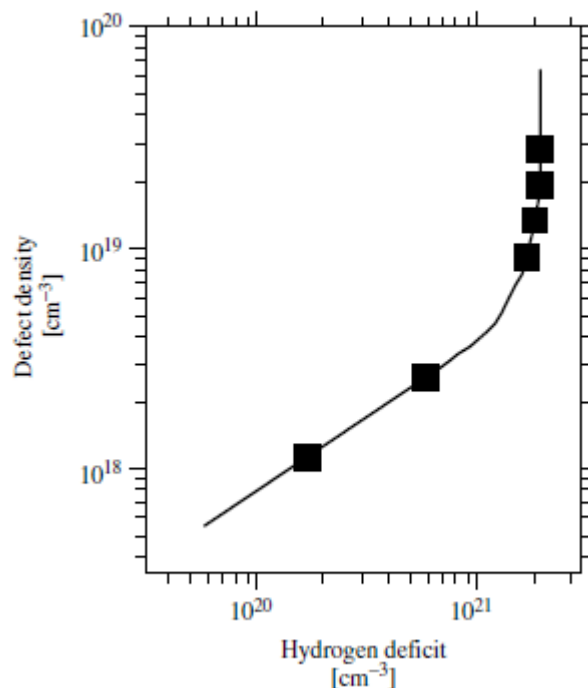
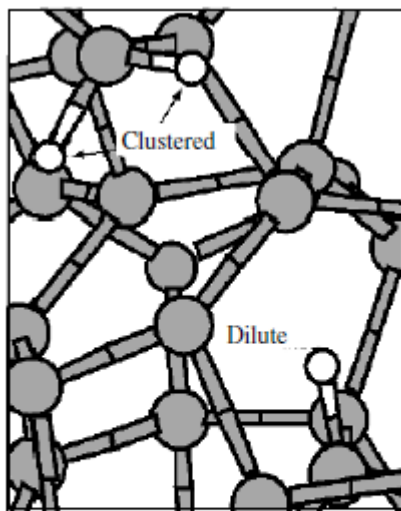
La eficiencia de conversión del fotodiodo pin de silicio amorfo puede ser mejorada depositando dos o 3 fotodiodos en serie, creando un dispositivo multiunión. En la siguiente figura se muestra una combinación de 2 fotodiodos pin, en él la célula inferior no está basada en silicio sino e una unión silicio-germanio. La ventaja principal de estos dispositivos respecto a los de unión simple es que aumentan el coeficiente de absorción, con la energía de los fotones, por lo que pueden absorber fotones de energía más elevada.



### 1.4 Estructura atómica del a-Si

Los átomos de silicio en el silicio amorfo retienen la misma estructura básica de los cristales de silicio: cada átomo de silicio está conectado por 4 enlaces covalentes a otros cuatro átomos de silicio vecinos, formando un tetraedro.

Sin embargo, esta estructura presenta defectos de forma y de enlace que deben ser corregidos introduciendo hidrógeno en la estructura interna.



## 2. TÉCNICAS DE DEPOSICIÓN DE HIDRÓGENO EN a-Si

Las primeras preparaciones de silicio amorfo hidrogenado desarrolladas por Chittick y Spear, usaban una descarga de silano inducida por un voltaje de radio frecuencia (RD), el método es ahora frecuentemente llamado: plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD). A partir de este método pionero, muchos métodos de deposición han sido explorados con la intención de mejorar la calidad del material y la tasa de deposición. Entre estos métodos PECVD usando radiofrecuencias de 13.56 MHz, es todavía, el más ampliamente usado en investigación y fabricación de materiales basados en silicio amorfo. Sin embargo métodos emergentes de deposición en película, orientados hacia más altas tasas de deposición han sido muy investigados en los últimos años. La siguiente tabla resume los más extensamente

estudiados procesos de deposición, así como sus ventajas y desventajas. Entre estos PECVD con very high frequency (VHF) y la deposición catalítica hot-wire (HW) tienen potenciales posibilidades de aplicación en el futuro. En la siguiente tabla se muestran las diferentes técnicas de deposición de hidrógeno, (Referencia: Handbook of Photovoltaic Science and Technology)

**Table 12.1** Various deposition processes used for depositing amorphous silicon-based materials

Processes	Maximum rate <sup>a</sup> [Å/s]	Advantages	Disadvantages	Manufacturers	References
RF PECVD	3	High quality uniform	Slow	Many	[60–62]
DC PECVD	3	High quality uniform	Slow	BP Solar	[63, 64]
VHF PECVD	15	Fast	Poor uniformity	None	[65, 66]
Microwave PECVD	50	Very fast	Film quality not as good	Canon	[67]
Hot-wire	50	Very fast	Poor uniformity	None	[68, 69]
Photo-CVD	1	High quality	Slow	None	[70, 71]
Sputtering	3		Poor quality, slow	None	[72, 73]

## 2.1 Método RF PECVD

La siguiente figura muestra un esquema típico de la cámara para el proceso RF PECVD.

Un gas que contiene silicio, como mezcla de SiH<sub>4</sub> y H<sub>2</sub> fluye hacia una cámara de vacío. Dos electrodos son instalados dentro y un potencial de radiofrecuencia es aplicado entre ellos, entre los platos una parte del gas se convierte en plasma. El plasma excita y descompone el gas generando radicales e iones en la cámara. Los sustratos se colocan en uno o ambos electrodos y una delgada capa de silicio hidrogenado crece en los sustratos como consecuencia de la difusión de los radicales en los mismos. Los sustratos son calentados para optimizar la calidad de la película, este efecto es debido a que la temperatura activa la difusión superficial de los átomos en la película creciente de silicio hidrogenado.

El sistema PECVD consiste en varias partes principales:

- 1) Un sistema de liberación del gas: reguladores de presión, controladores de flujo másico y válvulas para dirigir el flujo
- 2) Una cámara de deposición que tiene los electrodos, los sustratos y las fuentes de radiofrecuencia
- 3) Un sistema de bombeo
- 4) Un sistema de control de la presión con un manómetro capacitivo, con indicadores de ionización y térmicos para monitorizar y controlar la presión de la cámara
- 5) Un sistema para depurar los gases: un scrubber para neutralizar los gases o pirolizarlos.

El crecimiento de la película en el proceso PECVD consiste en varios pasos: difusión del gas, disociación de los electrones, reacción química en fase gas, difusión de radicales y deposición. Rango de presión entre 0.05-2 Torr, y rango de temperatura entre 150 y 350°C.

## 2.2 Deposición VHF

Un grupo de la Universidad de Neuchatel ha sido el pionero en investigar VHF plasma para unas tasas de deposición más altas, obteniendo películas de alta calidad con esta tecnología.

Aunque las ventajas de usar la deposición VHF para una mayor deposición han sido claramente demostradas, el proceso no ha sido todavía utilizado a gran escala. Hay dos problemas principales para aplicar esta tecnología:

- 1) Deposición no uniforme
- 2) Mal acoplamiento de la frecuencia. En esta área varios grupos de investigación están trabajando con progresos significativos.

### 2.3 Hot-wire Chemical Vapor Deposition

Varios años después el método Hot-Wire Chemical Vapor Deposition (HWCVD) fue introducido, mejorando la deposición y produciendo películas de silicio amorfo, desde entonces este proceso ha sido estudiado y usado a escala experimental para deposiciones de alta calidad.

El esquema para el sistema HWCVD es similar al del proceso RF-PECVD excepto que el electrodo RF es reemplazado por un filamento caliente. En este proceso el gas de SiH<sub>4</sub> o una mezcla de este y otros gases como hidrogeno o helio, es dirigido hacia la cámara. El gas es excitado catalíticamente o descompuesto en radicales o iones por un filamento metálico calentado a alta temperatura, alrededor de 1800-2000 °C. Los radicales de silicio difunden dentro de la cámara y se depositan en el sustrato emplazado varios centímetros hacia afuera y que esta calentado a 150-450 °C.

Estas películas han demostrado mayor estabilidad contra la degradación inducida por la luz comparadas con las del método RF PECVD. Aunque todavía esta tecnología no ha sido incorporada a gran escala presenta un tremendo interés, sin embargo tiene algunas desventajas:

- 1) La uniformidad es todavía peor que en el otro método, aunque algunas compañías están trabajando y mejorando este aspecto.
- 2) El filamento necesita ser mejorado para reducir el tiempo de mantenimiento de éste en la producción
- 3) Las células solares desarrolladas con esta tecnología aún no tienen el rendimiento que tienen las fabricadas usando el método RF PECVD

## 3. PROCESOS DE PRODUCCIÓN DE PANELES DE a-Si

Aunque la eficiencia de las células solares de silicio amorfo es más baja que la de otros tipos de células solares, éstas son bastante atractivas debido a que pueden ser producidas usando métodos de fabricación de bajo coste. En este sentido, comparando precios de paneles de a-Si con los precios para paneles de silicio monocristalino y policristalino, para modelos de 150-200 W tenemos para los de a-Si precios aproximados de 350 €, para los monocristalinos 500-600 € y para los policristalinos 450-500 €. (Referencias: [www.exposolar.es](http://www.exposolar.es) [www.solener.com](http://www.solener.com) )

Los procesos de producción pueden ser divididos en 2 categorías: productos tipo sustrato y tipo sustrato. Trataremos el proceso de producción utilizado por United Solar para el tipo sustrato y el proceso de BP Solar para el tipo sustrato.

### 3.1 Proceso continuo Roll-to-Roll en sustratos de acero Inoxidable

El proceso Roll-to-Roll fue desarrollado por Energy Conversion Devices ECD y ha sido usado por su colaborador United Solar principalmente. Se llama así porque un rollo flexible de silicio es desenrollado a la entrada del proceso de manufactura y luego es enrollado de nuevo cuando el proceso de fabricación ha sido completado. El proceso de producción puede ser separado en 2 distintas partes: el recubrimiento de la capa frontal y el proceso de ensamblaje final.

El recubrimiento frontal consiste en 4 pasos en máquinas separadas:

- 1) Lavado del sustrato
- 2) Deposición del reflector trasero
- 3) Deposición del semiconductor de a-Si
- 4) Deposición del electrodo colector

Los rollos tienen un espesor de 125 micras, un ancho de 0.35 m y una longitud de 700 m

La siguiente imagen muestra las máquinas implicadas en este proceso, diseñadas por ECD



En este punto, tenemos una célula solar gigante de 700 metros de longitud, que necesita ser convertida en una serie de células más pequeñas interconectadas entre sí. El proceso de ensamblaje incluye los siguientes pasos. El rollo de célula solar es cortado en bloques de tamaño determinado. Se aplica una capa Etching alrededor del perímetro definiendo el área efectiva de la célula solar. En este punto una muestra es seleccionada para el control de calidad. Las células solares entonces van a un proceso de pasivación con un baño electrolítico. Por último tiene lugar la integración de los colectores de cobre para completar la célula, que genera un voltaje de 2.3 V y una corriente de 2 A

### **3.2 Producción de Módulos de a-Si en sustrato de Vidrio**

Este proceso está siendo desarrollado por varias compañías incluidas BP Solar, Energy Phototronics (USA) Solartech GmbH (Alemania). El proceso desarrollado por BP solar es el siguiente:

Partimos de láminas de vidrio de 3 mm de espesor y un tamaño de 1x0.5 metros. Se deposita una capa de óxido TCO, después se colocan las barras colectoras de plata. Con un láser se escribe en la capa de sustrato una ranura de 9 mm de ancho. Luego se depositan 6 capas semiconductoras en tándem de a-Si/a-Ge. Continuamos con una deposición de una capa de ZnO. Se hace otra ranura con láser para depositar una capa de Aluminio que actúe como reflector en la parte de atrás. Para interconectar las células adyacentes se hace otra pasada con el láser y otro láser de alta potencia activa el área de los paneles. Finalmente se coloca una segunda capa de vidrio encima de la célula. Esta segunda pieza de vidrio es necesaria para encapsular la célula, aunque desafortunadamente añade peso y un mayor costo.

#### **Evaluación final de los módulos de a-Si**

Los 2 aspectos generalmente evaluados en paneles fotovoltaicos son:

- Máxima eficiencia de conversión
- Estabilidad medioambiental

La siguiente tabla reproduce los resultados de la eficiencia de los paneles desarrollados por diferentes compañías en el mundo separándolos en dos grupos: a escala laboratorio (actualmente en fase de desarrollo) y a escala industrial, producidas en fábrica, (Referencia: Handbook of Photovoltaic Science and Technology)

Structure	Stable $\eta$ [%]	Size [m <sup>2</sup> ]	Company	Reference
<i>R&amp;D modules</i>				
a-Si/a-SiGe/a-SiGe	10.5	0.09	United Solar	[186]
a-Si/a-SiGe	9.1	0.08	BP Solar	[160]
a-Si/a-SiGe	9.5	0.12	Sanyo	[192]
<i>Large-area modules</i>				
a-Si/a-SiGe	9.3	0.52	Sanyo	[193]
a-Si/a-SiGe/a-SiGe	9.0	0.32	Fuji	[160]
a-Si/a-SiGe	8.1	0.36	BP Solar	
a-Si/a-SiGe/a-SiGe	7.9	0.45	United Solar	
a-Si/a-Si/a-SiGe	7.8	0.39	ECD	[185]
a-Si/poly-Si	10.0	0.37	Kaneka	[194]

Los paneles fotovoltaicos son también evaluados mediante test medioambientales. Estos test generalmente incluyen ciclos térmicos entre -40 y 60 °C, ciclos de humedad y congelación así como resistencia al impacto de granizo. Para finalizar mostramos dos catálogos reales de paneles solares de silicio amorfo desarrollados por la empresa TSolar, ([www.tsolar.com](http://www.tsolar.com)) con sus características, dimensiones y eficiencia.

### Panel solar TS95

ESPECIFICACIONES ELÉCTRICAS	STC	NOCT
Potencia Máxima (W)	95 ± 2,5	73
Tensión a Potencia Máxima (V)	74	71
Corriente a Potencia Máxima (A)	1,26	1,02
Tensión de circuito abierto (V)	95	90
Corriente de cortocircuito (A)	1,57	1,27
FF	63,2%	63,5%
Eficiencia	6,65%	6,34%
Tensión máxima del sistema	1000	V
Diodos bypass	10	A
Máximo valor de fusible en serie	3	A

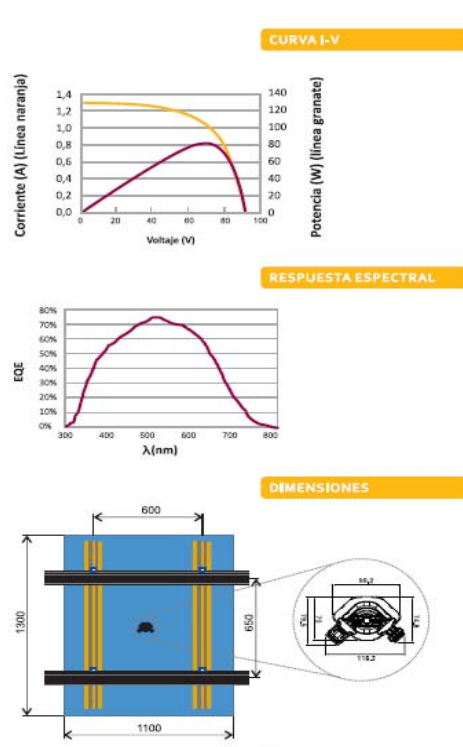
Rendimiento a condiciones estándar de medida (CEM): Irradiancia de 1000 W/m<sup>2</sup> y temperatura de célula de 25 °C. El rendimiento inicial de los paneles puede ser hasta un 20% superior a los valores estabilizados que aquí se indican. Rendimiento a NOCT (40,5°C) para una irradiancia de 800 W/m<sup>2</sup>.

La potencia mínima de la clase corresponde al máximo del rango especificado que está centrado en la potencia nominal.

A 200 W/m<sup>2</sup> los paneles pueden experimentar una disminución en la eficiencia de un 3,5% en comparación a la eficiencia a CEM.

COEFICIENTES DE TEMPERATURA		
Potencia Máxima	-0,21% ±	-0,02% C <sup>-1</sup>
Tensión a Potencia Máxima	-0,27% ±	-0,03% C <sup>-1</sup>
Corriente a Potencia Máxima	0,059% ±	0,012% C <sup>-1</sup>
Tensión de circuito abierto	-0,29% ±	-0,03% C <sup>-1</sup>
Corriente de cortocircuito	0,038% ±	0,008% C <sup>-1</sup>

ESPECIFICACIONES MECÁNICAS	
Tipo de Célula	a-Si, 106 células activas
Marco	No
Tipo de cubierta	Vidrio frontal flotado de 3,2 mm laminado a un vidrio trasero flotado de 3,2 mm
Peso máximo	30 Kg
Dimensiones	1100x1300 mm (espesor 7,5 mm)



Panel Solar TS410

ESPECIFICACIONES ELÉCTRICAS		STC	NOCT
Rango de Potencia Máxima (W)		390 ± 20	—
Potencia Máxima (W)		370	—
Tensión a Potencia Máxima (V)		149	142
Corriente a Potencia Máxima (A)		2,55	2,04
Tensión de circuito abierto (V)		190	181
Corriente de cortocircuito (A)		3,16	2,53
FF		63,3%	63,6%
Eficiencia		6,66%	6,34%
Tensión máxima del sistema		1000	V
Diodos bypass		10	A
Máximo valor de fusible en serie		5	A

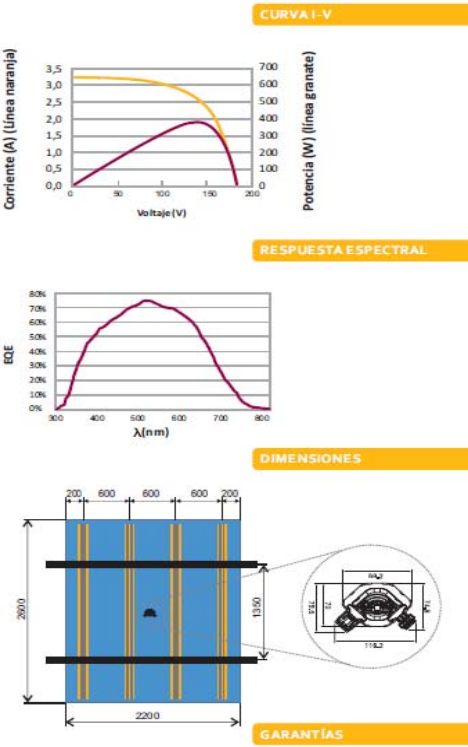
• El rendimiento en condiciones estándar de medida (CEM) es obtenido con una irradiación de 1000 W/m<sup>2</sup> y temperatura de célula de 25°C. De acuerdo con la norma IEC 61730 los valores de Isc y Voc especificados en la etiqueta deberán ser multiplicados por un factor de 1,25 para determinar el rango de voltaje de los componentes, el rango de corriente de los conductores, el tamaño de los fusibles y de los sistemas de control conectados a la salida del generador fotovoltaico.

• El rendimiento a NOCT es obtenido para una irradiación de 800 W/m<sup>2</sup>.

• A 200 W/m<sup>2</sup> y una temperatura de célula de 25°C los paneles pueden experimentar una disminución en la eficiencia de un 3,5% en comparación a la eficiencia a CEM.

COEFICIENTES DE TEMPERATURA	
Potencia Máxima	-0,21% ± -0,02% °C <sup>-1</sup>
Tensión a Potencia Máxima	-0,27% ± -0,03% °C <sup>-1</sup>
Corriente a Potencia Máxima	0,059% ± 0,012% °C <sup>-1</sup>
Tensión de circuito abierto	-0,29% ± -0,03% °C <sup>-1</sup>
Corriente de cortocircuito	0,038% ± 0,008% °C <sup>-1</sup>

ESPECIFICACIONES MECÁNICAS	
Tipo de célula	a-Si, 216 células activas
Marco	No
Soportes traseros	Acero S250GD (EN 10346) Terminación: Z275 (EN10326)
Tipo de cubierta	2 vidrios laminados de 3,2 mm
Peso	117,7 ± 5,9 Kg
Dimensiones	2598x2198 mm (espesor 7,5 mm)





### 3. PROCESO DE FABRICACIÓN DE LOS PANELES SOLARES DE CIS

#### 1. Introducción

El silicio cristalino (c-Silicio) es el conductor del mercado y material más avanzado en la producción por todo el mundo. En 2005 la cuota de mercado de los módulos basados c-Silicio estaba sobre el 90% del mercado total. Los materiales Thin-film como silicio amorfo y los semiconductores compuestos policristalinos como CdTe y Se del Cu (In, Ga)<sub>2</sub> (CIS o CIGS) están avanzando constantemente, pero las tecnologías de producción para los módulos área grande todavía no son tan avanzadas como las de Silicio. La tecnología solar thin-film CIS es el candidato más interesante y más prometedor a la producción rentable del módulo en competición con las de Silicio. El progreso se ha hecho hacia la fabricación a gran volumen. Würth solar está trabajando actualmente una nueva cadena de producción en Schwäbisch, que estará operativa a partir de enero de 2007 hacia adelante con una capacidad de 15 MWp. Otras líneas de montaje nuevas en la gama de la capacidad de 10 a 30 MWp/a ha sido anunciado por Showa Shell y Honda. CIS es el único material thin-film fabricado ya en un nivel de la alta calidad (eficacia) comparable a multi-Silicio. Junto con la maduración de aumento de las tecnologías de la producción, los módulos CIS-basados en thin-film serán producidos en los mismos costes o debajo que los de Silicio. Eso será acertado si los aspectos de la productividad tales como producción, rendimiento de procesamiento, y calidad del producto de la operación modelo se pueden transferir a una escala en la gama por lo menos de 10MWp capacidad/a. Por lo tanto la eficacia del módulo debe ser alta, y los costes de producción deben ser bajos. Los parámetros decisivos para los costes de producción son producción y rendimiento de procesamiento en la fabricación así como los costes del material a la entrada. Una ventaja muy grande para las películas finas es el rendimiento de procesamiento comparado al silicio debido a la deposición en área grande. Los módulos amorfos del silicio son ya baratos producir a un nivel de bajo rendimiento; hasta ahora se utilizan principalmente para la integración en productos de consumo pequeños. Además, los requisitos para construir la integración se pueden resolver mejor en unidades más grandes. Las tecnologías Thin-film basadas en CdTe y CIS siguen el principio la misma estrategia. CdTe (16.5%) ha demostrado eficacias potenciales medias en el laboratorio mientras que es CIS (19.5%) es ya tan bueno como el silicio del multicristalino. Sin embargo estas eficacias probadas del laboratorio todavía tienen que ser transferidas a área grande y a las producciones en grande.

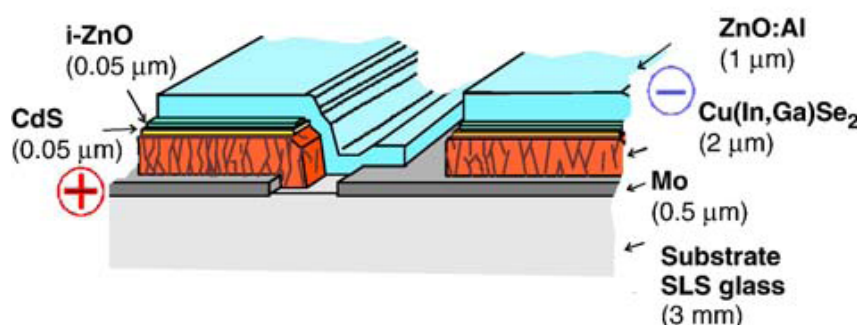


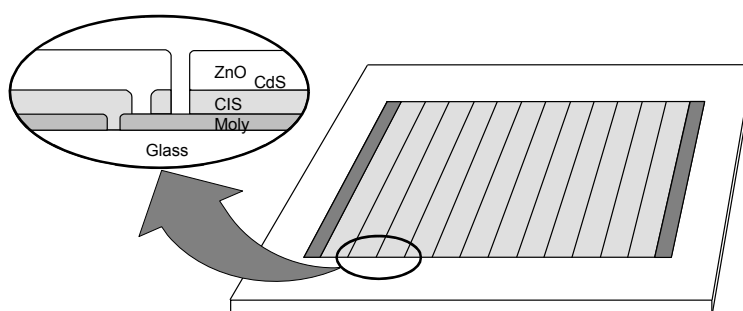
Fig. 1. El diseño de la célula y la interconexión CIS de dos células (Würth solar).

## 2. Producción del módulo

### 2.1. Producción

La compañía Würth solar realiza la eficacia máxima alrededor del 12% en módulos de 30 cm×30 cm. 60 cm×120 cm fue elegido como tamaño estándar del sustrato. Después del planeamiento y de la construcción del equipo, la línea experimental fue terminada y comenzó la operación a mediados del 2000. Al final de este año, todos los procesos estaban disponibles. Las optimizaciones de este proceso son continuas, se han realizado desde entonces para mejorar la calidad del módulo y la productividad de la línea. Los chequeos continuos de la calidad por métodos apropiados de control de calidad apoyados por análisis y la regeneración profundizados al proceso. La cadena de producción se equipa de sistemas automatizados del transporte.

Fig. 2.Estructura módulo CIS (Fisrt Solar)



### 2.2. Proceso de fabricación del módulo CIS

La mayoría de los productos fotovoltaicos se diseñan para 12v o usos más altos, pero el voltaje de la salida de una célula solar individual es típicamente cerca de 0.5 voltios. Las tecnologías basadas en Oblea acumulan el voltaje conectando las células solares individuales en serie. En cambio, los circuitos CIS se fabrican monolítico (Cuadro 1); la interconexión es lograda como parte de la secuencia de proceso para formar la célula solar alternativamente depositando una capa en la estructura de la célula y modelando la capa usando el laser o el trazador mecánico.

ZnO	2.2 $\mu\text{m}$
CdS	<0.05 $\mu\text{m}$
CIS	1.2 $\mu\text{m}$
Mo	0.35 $\mu\text{m}$
Glass	2 mm

Fig. 3. Estructura CIS de la célula.

La estructura de una célula solar CIS se muestra en la figura 3. El proceso completo para formar las placas CIS del circuito, incluyendo la integración monolítica, se muestra en el Figura 4. Este proceso comienza con el cristal ordinario, se limpia y una capa de SiO<sub>2</sub> barrera se deposita para controlar la difusión del sodio y para mejorar la adherencia entre del molibdeno (MES) y el electrodo bajo CIS. El electrodo bajo del MES se imprime sobre el sustrato (sputter). Esto es seguida por el primer paso que modela (designado "P1") para crear en las placas el circuito integrado - laser que traza para cortar un "camino" del aislamiento en el electrodo del MES. Los precursores del cobre, del galio y del indio a la formación CIS son depositados por sputter. La deposición de los precursores ocurre secuencialmente a partir de dos blancos en un sistema en línea de sputter, primero de un blanco de la aleación del cobre-

galio (17 at% Ga) y entonces de una blanco pura del indio. La formación CIS es lograda calentandolos en H<sub>2</sub>SE y H<sub>2</sub>S para formar el amortiguador CIS. Comenzando a temperatura ambiente, la temperatura del horno se calienta hasta los 400°C para el selenización vía H<sub>2</sub>El SE, y se calienta otra vez alrededor de 500°C para el sulfidación subsecuente vía H<sub>2</sub>S, seguido por un enfriamiento por debajo de la temperatura ambiente. Esta deposición de los precursores del cobre y del indio seguidos por la reacción para formar CIS se refiere a menudo como el proceso de dos etapas. Una capa muy fina de sulfuro de cadmio (CdS) es depositada por la deposición de baño químico (CBD). Esta capa se refiere a menudo como una capa del “almacenador intermediario”. Un segundo paso que modela (P2) es realizado por el trazador mecánico a través del amortiguador CIS al sustrato del MES de tal modo que forma una interconexión. Un contacto transparente es hecho por la deposición de vapor químico (CVD) del óxido del cinc (ZnO). Esta capa se refiere a menudo como una “capa de la ventana” u óxido conductor transparente (TCO). Simultáneamente, ZnO se deposita en la parte expuesta del sustrato del MES en la interconexión vía y de tal modo conecta los electrodos del MES y de ZnO de células adyacentes. Un tercer y final paso que modela (P3) es realizado por el trazado mecánico a través del ZnO y del amortiguador CIS para aislar las células adyacentes.

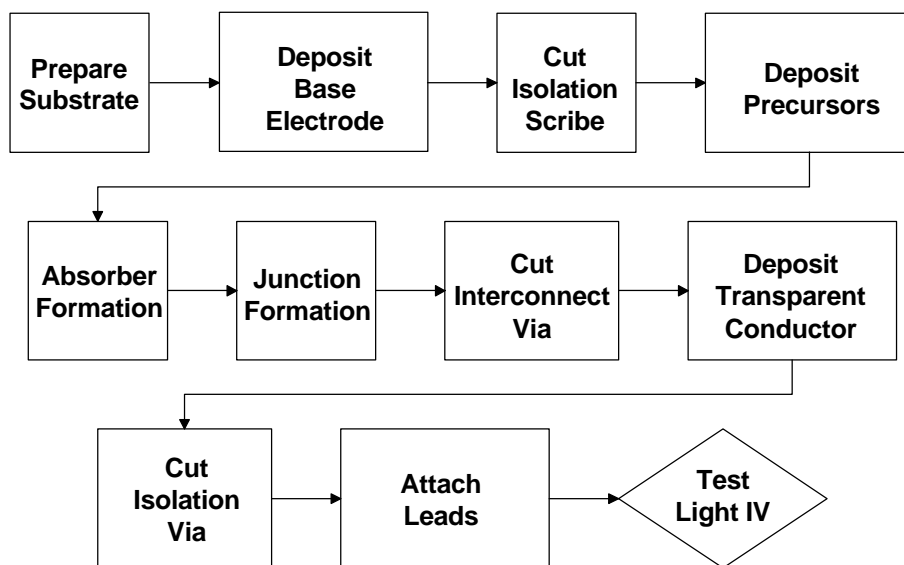


Fig. 4.. Secuencia de proceso de fabricación del CIS.

El amortiguador mencionado se compone de CuInSe<sub>2</sub> compuesto ternario combinado con el sulfuro y el galio para formar el compuesto multilineal Cu (In, Ga) (S, SE)<sub>2</sub>. El galio y el sulfuro no se distribuyen uniformemente a través del amortiguador pero se aprecian las concentraciones; por lo tanto, esta estructura se refiere como “amortiguador capacitado”. La estructura de Cu (In, Ga) (SE, S)<sub>2</sub> tiene una concentración más alta del sulfuro en el frente y la parte posterior y una concentración más alta de Ga en la parte posterior. Los perfiles elementales típicos de las estructuras calificadas SSI del amortiguador se presentan adentro

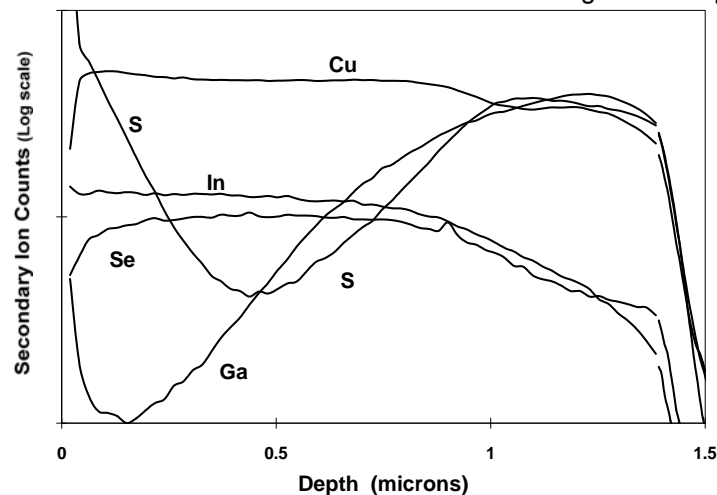


figura 5.

Fig. 5. El perfil elemental típico (NREL).

La siguiente figura ilustra la configuración del módulo usada para los prototipos y los productos. Utilizan EVA para laminar las placas del circuito a un cristal templado de la cubierta y un asiento posterior de Tedlar/polyester/Al/Tedlar (TPAT) que proporciona un sello hermético. Las conexiones de aluminio se utilizan para construir los marcos para los módulos. Además de proporcionar un sello hermético, la combinación del asiento de TPAT y de la compensación entre la placa del circuito y el marco proporciona el aislamiento eléctrico del marco.

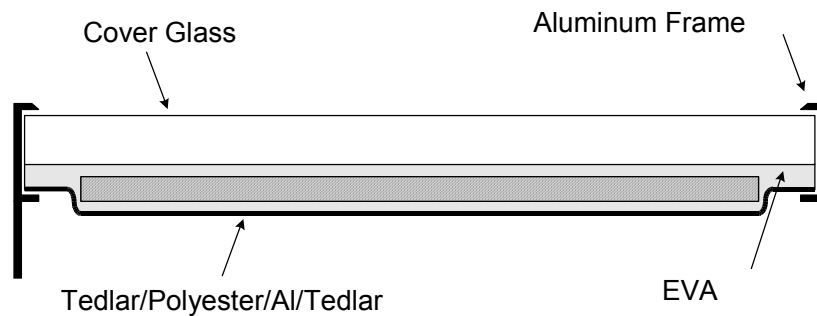


Fig. 6. Sola configuración del módulo de la placa del circuito con un backsheet de TPAT.

Los pasos finales para un producto comercial incluyen el retiro de las películas a lo largo del cristal, pegar contactos de la barra de distribución, cristal de seguridad. Una de las restricciones principales para la producción barata de módulos CIS es la duración de ciclo para las películas CIS de alta calidad. Por lo tanto la anchura de deposición debe ser de 120 cm para doblar el rendimiento de procesamiento en la deposición de la película de CIS.

### 3. Eficiencia del módulo

Todos los valores dados de la eficacia se refieren al área de la abertura. Después de una primera fase corta de optimización, los primeros módulos fueron fabricados y la eficacia medida fue del 8% en enero de 2001. Las eficacias medias del módulo han aumentado desde entonces a 9–10% en 2002, 10–11% en 2003, y de 11.0–11.5% en 2004.

Fig. 7. Eficacias del módulo (relacionadas con el área de la abertura) en promedio por año.

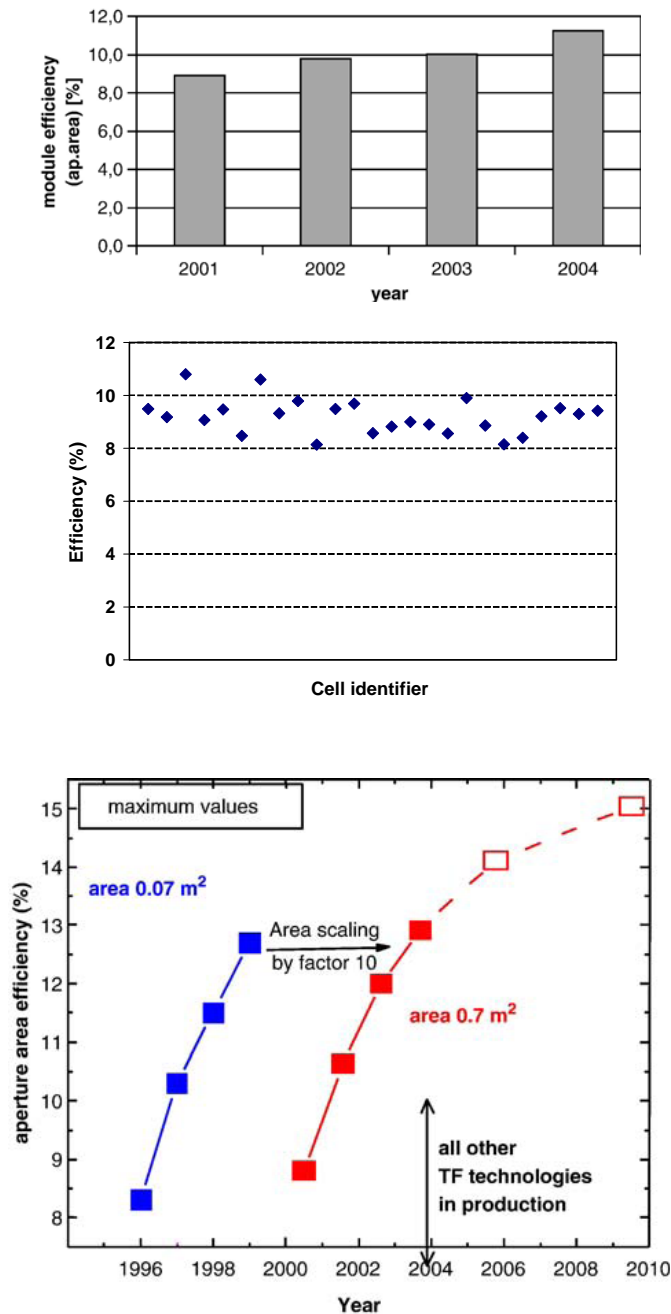


Fig. 8. Las medidas iniciales de la célula resultan con la efectividad más baja de la prevista (NREL).

Fig. 9. Estimación de la eficiencia en los próximos años (Würth Solar)

#### **4. Usos**

Una ventaja grande de la tecnología thin-film con respecto a c-Silicio es la flexibilidad de tamaño y forma del módulo y en los parámetros eléctricos del producto. Los módulos pueden ser integrados en cualquier producto que necesite la ayuda independiente de la energía.

Fig10 muestra una instalación en una azotea de la iglesia en Tübingen/Alemania. El sistema consiste en cerca de 200 módulos CIS estándares con una salida de energía total de 13 kilovatiosp (STC), es la rejilla conectada y fue instalada en 2003. Otra instalación interesante fue observada en diciembre de 2004 como ejemplo de la integración bien hecha en la fachada de una torre con una altura de 143 m. El generador del picovoltio consiste en 1400 módulos CIS del tamaño estándar frameless sostenidos por un sistema que fija especial. La energía total es áspero 100 kilovatiosp. Estas instalaciones son ejemplos atractivos de la integración arquitectónica apropiada en edificios de los módulos CIS.

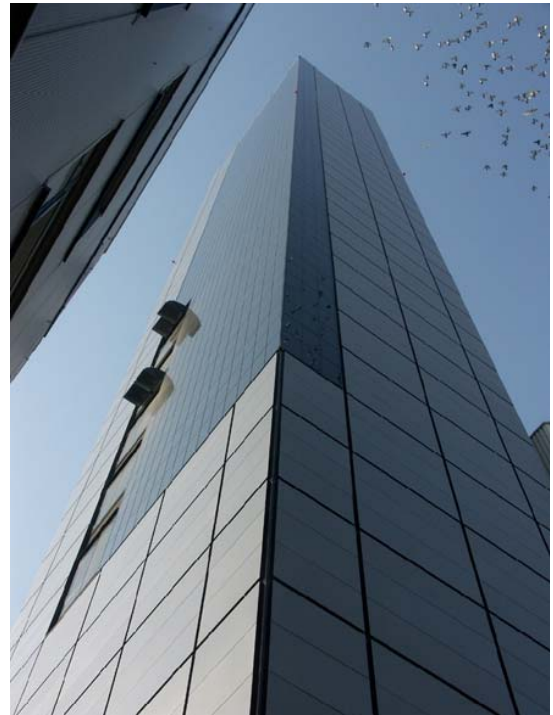


Fig. 10. Instalación de módulos CIS en una azotea de la iglesia en Tübingen/Alemania (Würth solar).

Fig. 11. La instalación del sistema CIS (área negra) en una torre para el almacenaje de la cosecha del cereal, Alemania, altura 143 m, instalación en diciembre. 2004 (Würth solar).



## 4. PROCESO DE FABRICACIÓN DE LOS PANELES SOLARES DE CdTe

### 1. Introducción

CdTe este componente exhibe el número atómico medio más alto, que por ejemplo ZnS, CdSe, y HgTe, menor entalpia negativa de la formación, la temperatura más baja de fusión, parámetro más grande del enrejado, y el factor de ionicidad más alto. Electrónicamente, CdTe exhibe un comportamiento semiconductor anfótero, haciéndolo posible comportarse como CdTe n y p- type. Todos estos factores complementan su coeficiente óptico casi ideal de absorción de para los dispositivos fotovoltaicos terrestres, haciéndole un material de la forma thin-film.

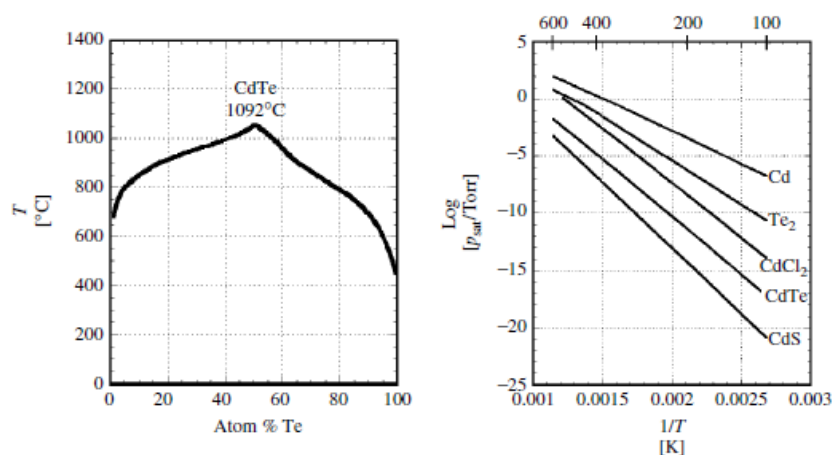
La reacción del equilibrio sólido de CdTe es  $\text{Cd} + 1/2\text{Te}_2 \rightleftharpoons \text{CdTe}$

La temperatura de composición de CdTe, T-x, se muestra en el cuadro 14.3 (a), diagrama de fase de la presión atmosférica. Los equilibrios vapor-sólidos individuales para CdTe, los CdS, el Cd, Te, y CdCl<sub>2</sub> se muestran en el cuadro 14.3 (b) sobre la gama de temperaturas empleada para fabricar las células solares, a partir el 100 a 600°C. La evaporación apropiada de CdTe facilita técnicas de la vapor-deposición, y las presiones comparativamente altas de la sublimación para el Cd y Te aseguran la composición monofásica en los depósitos formados en vacío por encima de 300°C. CdTe es también el producto estable de la reducción catódica de las soluciones que contienen los iones del Cd y de Te debido a los potenciales razonablemente cercanos de la reducción para el Cd y Te y al producto bajo de la solubilidad de CdTe.

T-x el equilibrio de la fase del sistema de CdTe en la presión atmosférica es caracterizado por Cd (x = 0) y Te (x = 1) puntos finales y por el CdTe compuesto (figura 14.3a).

Observe que la temperatura del fusión de CdTe, T<sub>m</sub> = 1092°C, más alta que para cualquier Cd, T<sub>m</sub> = 321°C, o Te, T<sub>m</sub> = 450°C.

Un examen detallado del T-x muestra que la proyección alrededor de la composición



**Figure 14.3** (a) CdTe T-x phase diagram (1 atm) [47] and (b) vapor-solid  $p_{\text{sat}}$  versus  $1/T$  diagram for CdTe, CdS, CdCl<sub>2</sub>, Cd, and Te [48]

estequiométrica indica un CdTe muy estrecho,  $\pm 10^{-6}$  el at.%,  $T < 500^\circ\text{C}$ . En temperaturas más altas, la composición es asimétrica siendo rica en Cd hasta 700°C y en temperaturas más altas es rica en Te. La zona de la presencia y la estructura intrínseca del compuesto son relacionadas por las condiciones de la preparación del material a gran escala y han sido el tema de investigación. Krüger publicó una revisión comprensiva de la química del defecto en 1977, y recientemente, los tratamientos teóricos de los niveles de CdTe han ampliado esta



base. Un asunto crítico del estudio es la fabricación a gran escala del CdTe thin-film. Las características de estado sólido de CdTe se derivan del carácter iónico del enlace de CdTe. CdTe tienen el valor más alto en la escala Phillips de ionicidad = 0.717, que está debajo del valor de umbral Phillips de 0.785 para la coordinación octaédrica. Las consideraciones geométricas demuestran que la coordinación tetraédrica está favorecida en los compuestos binarios iónicos que tienen cociente del catión/radio del anión entre 0.225 y 0.732, mientras que la coordinación octaédrica se favorece para un cociente mayor que 0.732. En CdTe, el cociente del catión/radio del anión está  $r(\text{Cd}^{2+})/r(\text{Te}^{2-}) = 0.444$ , así favoreciendo la coordinación tetraédrica. La coordinación atómica tetraédrica, con los cuatro vecinos más cercanos del otro elemento y los doce vecinos siguiente-más cercanos, conduce a la estructura del diamante en sólidos y estructuras monoatómicas en sólidos binarios. CdTe sólido a la presión atmosférica existe en una estructura y la longitud en enlace de CdTe de  $2.806 \text{ \AA}$ .

Fig. 1. CdTe en estado sólido

Las características ópticas y electrónicas a gran escala del CdTe se presentan en la estructura de la banda electrónica dentro del enrejado cerca del máximo de la banda de valencia (VBM) y del mínimo de la banda de conducción (CBM). Los VBM y los CBM ocurren en el mismo momento de posición, dando lugar a un band-gap del 1.5 eV a 300 K. La variación de la temperatura del band-gap es de  $1.7 \text{ meV/K}$ .

Cualitativamente, la estructura de la banda de CdTe se puede entender de su ionicidad relativamente alta, puesto que las partes de las funciones de Bloch que tienen la misma periodicidad que el enrejado se relacionan con los orbitarios atómicos del Cd y de Te. La banda de conducción se presenta del primer nivel vacante del catión, nivel 5s del Cd. La banda más alta de valencia consiste en el nivel ocupado más alto del anión, nivel 5p de Te. Se ha demostrado que catión d y anión p al juntarse reduce compensaciones de la banda de valencia en CdTe.

Las desviaciones de cristales perfectos causan cambios profundos en características electrónicas y ópticas. Las imperfecciones o los defectos interrumpen la estructura periódica, produciendo estados electrónicos localizados dentro del band-gap,  $E_g$ . Es normal referirse a los estados que tienen energía de ionización  $\approx E_g/2$  como “deep” y estados que tienen energía de la ionización cerca de las bandas como “shallow”. Los tipos de defectos que condicionan las características electrónicas son: defectos nativos, impurezas químicas, y complejos de eso; los defectos y las impurezas nativos pueden ocurrir sustitutivamente o intersticialmente.

Las células solares de alta eficiencia de CdTe se basan en p-type y n-type de los CDes. Las características eléctricas deseadas son obtenidas por los tratamientos de la activación que incorporan impurezas específicas en las capas de CdTe y de los CdS tales como tratamientos del posdeposición que introduzcan  $\text{CdCl}_2$ ,  $\text{O}_2$ , y Cu en CdTe, que puede activar o apaciguar los defectos nativos. Los efectos específicos de estos agentes en superficies y las características de la base se deben considerar por separado para explicar subida de la conductividad en p-type y de los límites de la pasivación eléctrica en películas después del tratamiento.

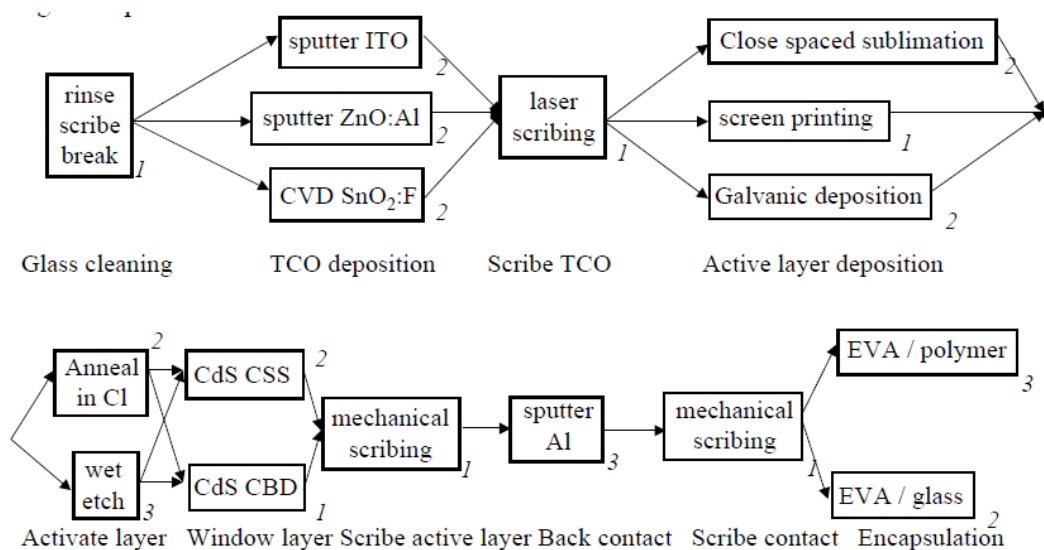
## **2. Producción del módulo**

### **2.1. Producción**

El aspecto polycrystalline de la fabricación de la célula da lugar a los desafíos críticos para el desarrollo de thin-film fotovoltaico: (1) separando la base de los efectos del conjunto; (2) descubriendo el efecto de los límites de átomo en características de la película y comportamiento de la ensambladura; y excedente (de 3) características de la película de área muy grande, conteniendo  $\approx 10^{12}$  granos por metro cuadrado para un módulo de CdTe que tiene  $1 \mu\text{m}$ . Para el desarrollo de la célula solar de CdTe/de los CDes, estos desafíos se ha resuelto con técnicas de la caracterización que avanzaban y la optimización empírica de los tratamientos de la deposición y de la pos deposición de la película.

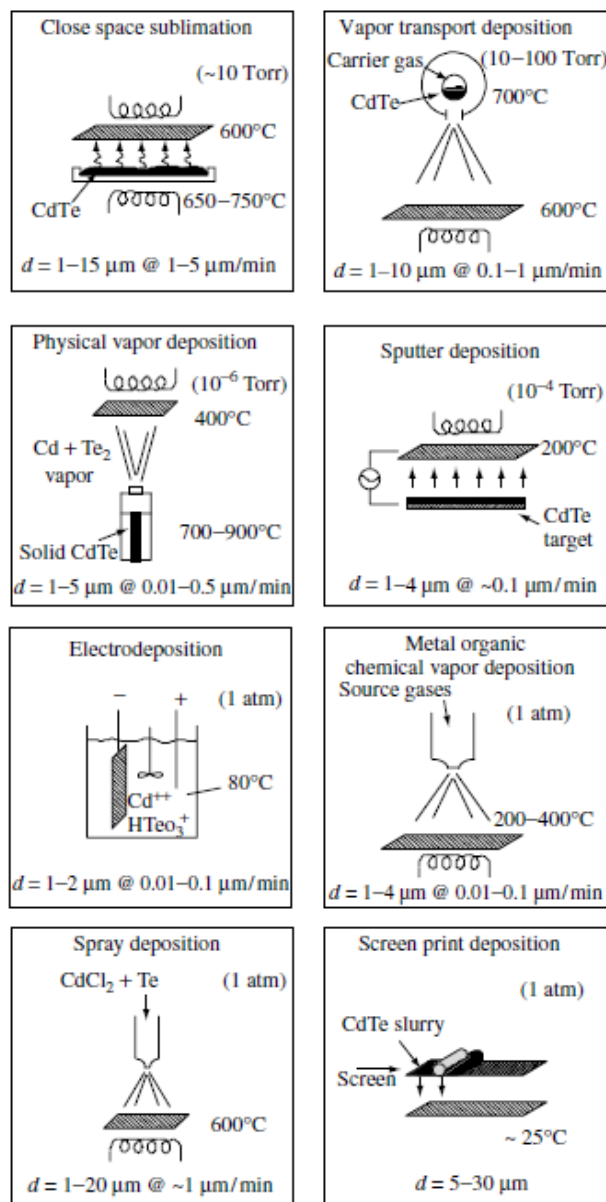
Algunos de estos métodos pueden encontrar en última instancia el uso de sensores de diagnóstico para la regeneración del proceso de control durante la fabricación del módulo. Éstos son enumerados abajo, las técnicas que se aplican a las células solares thin-film de CdTe/de los CdS.

Morfología y estructura:  
 Microscopia electrónica de la exploración  
 Microscopia electrónica de la transmisión  
 Microscopia atómica de la fuerza  
 Difracción de radiografía  
 Composición química a granel:  
 Espectroscopia dispersiva de la radiografía de la energía  
 Difracción de radiografía  
 Espectroscopia del electrón del taladro  
 Espectroscopia secundaria de la masa del ion  
 Composición química superficial:  
 Espectroscopia de la fotoemisión de la radiografía  
 Difracción de radiografía de la incidencia que echa un vistazo  
 Características optoelectrónicas:  
 Absorción óptica  
 Ellipsometry  
 Raman  
 Photoluminescence  
 Análisis de la ensambladura:  
 Current-voltage contra la iluminación y la temperatura (J –V –T )  
 Respuesta espectral  
 Capacitancia-voltaje (C–V )  
 Corriente inducida viga óptica  
 Corriente inducida del haz electrónico  
 Luminescencia del cátodo



## 2.2. Proceso de fabricación del módulo CdTe.

El cuadro 14.6 presenta vistas esquemáticas de cada procedimiento de fabricación, incluyendo condiciones nominales de la temperatura y de la presión, espesor del film, y tarifa de crecimiento. La presentación es organizada por tres conceptos químicos: (1) condensación/reacción del Cd y Te<sub>2</sub> vapores en una superficie (PVD, VTD, CSS), (2) galvánica reducción de los iones del Cd y de Te en una superficie (electrodeposition), reacción (de 3) de precursores en superficie [metal-organic chemical vapor deposition (MOCVD), screen-print deposition, and spray deposition].



**Figure 14.6** Schematic representations of eight CdTe thin-film deposition techniques. The substrate in each view is the cross-lined rectangle. Film thickness,  $d$ , and growth rate are shown at the bottom of each panel

## **2.3. Métodos de fabricación del módulo CdTe.**

### **2.3.1 Condensación/reacción del Cd y de Te<sub>2</sub> Vapores en superficie**

#### **2.3.1.1 Deposición física del vapor (PVD)**

La base para la deposición del vapor de CdTe es el equilibrio entre el Cd y Te<sub>2</sub> vapor y sólido de CdTe,  $\text{Cd} + 1/2\text{Te}_2 \rightleftharpoons \text{CdTe}$ . Como consecuencia, CdTe se puede depositar por coevaporación de fuentes elementales, por la sublimación directa de una fuente de CdTe o por transporte del vapor usando un gas portador para arrastrar y conferir el Cd y Te<sub>2</sub> vapores de fuentes elementales o de CdTe. La sublimación congruente del compuesto de CdTe fija la composición en fase gaseosa para la deposición de una fuente de CdTe, y la presión relativamente baja del vapor de CdTe comparada al Cd elemental y a Te facilita la deposición de películas sólidas monofásicas sobre una amplia gama de las temperaturas del sustrato (refiera al cuadro 14.3 (b)). Las consideraciones similares permiten el coevaporación de fuentes binarias múltiples de II-VI a las aleaciones del depósito en sistemas pseudobinario tales como  $\text{CdZn}_{1-x}\text{Te}_x$  y  $\text{CdTe}_{1-x}\text{S}_x$ .

La evaporación se puede realizar en crisoles abiertos o células tipo Knudsen de la efusión, con el control de abastecimiento superior sobre la distribución y la utilización de la viga. Para la formación de la célula, el índice de la deposición y la uniformidad con que llega el sustrato son controlados por temperatura de la fuente, geometría de la célula, fuente a la distancia del sustrato, y la presión del total. Dentro de la célula de deposición, el transporte de la masa a la salida del inyector ocurre en un régimen transitorio del flujo, entre el flujo molecular libre y el flujo de difusión limitado. Las células de deposición se construyen típicamente del nitruro o del grafito del boro. Para la deposición en vacío moderado,  $10^{-6}$  Torr, con una célula de deposición de la fuente de CdTe con 0.5 orificios del centímetro-diámetro y una temperatura de 800°C, en una fuente a la distancia del sustrato de 20 centímetros, un índice de la deposición de  $1 \mu\text{m}/\text{min}$  se obtiene en un sustrato en una temperatura suficientemente baja ( $100^\circ\text{C}$ ) para los coeficientes que se adhieren del Cd y de Te a la unidad. En temperaturas más altas del sustrato, los coeficientes que se adhieren de Cd y Te disminuyen, dando por resultado una tarifa más baja de la deposición, imponiendo un límite práctico a la temperatura del sustrato de menos de 400°C para la utilización modesta de CdTe. El proceso físico de la deposición del vapor (PVD) ha sido investigado por la universidad (universidad de Stanford, instituto de la conversión de la energía en la universidad de Delaware) y (Canrom y laboratorio de investigación central en Japón Energy Corporation) los grupos industriales.

#### **2.3.1.2 Sublimación en espacio cerrado (CSS)**

Para evaporar las películas de CdTe sobre los sustratos a las temperaturas superiores a 400°C, la re-evaporación del Cd y Te limita la velocidad de deposición y utilización de CdTe. Esto puede ser atenuado depositando a una presión más alta,  $10^{-1}$  Torr, pero la transferencia total de la fuente al sustrato llega a ser limitada, así que la fuente y el sustrato se deben transferir en contornos próximos. Para la CSS, el material fuente de CdTe se apoya en un sostenedor que tiene la misma área que el sustrato; la cubierta del sostenedor y del sustrato de la fuente sirve como susceptores para la calefacción radiativa y conduce calor a la fuente de CdTe y al sustrato, respectivamente. Un espaciador aislador permite el aislamiento térmico de la fuente del sustrato, para poder mantener un diferencial de temperatura durante la duración de la deposición. El ambiente para la deposición contiene típicamente un gas inerte para el proceso tal como N<sub>2</sub> o Ar. Una presión parcial pequeña de O<sub>2</sub> aparece ser crucial para obtener buena densidad de la película y calidad de la ensambladura de la célula solar. Películas depositadas del CSS sobre 550°C.

El proceso del CSS ha sido investigado intensivo por los grupos en Kodak [98], USF [99, 100], NREL [101], Matsushita [102], y Antec [103, 104]. El desarrollo comercial está actualmente en curso en Antec, GmbH.

#### **2.3.1.3 Deposición del vapor por transporte (VTD)**

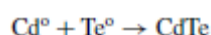
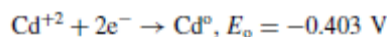
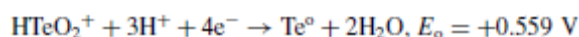
VTD permite la deposición en alta temperatura del sustrato en presiones que acercan a 0.1 atmósferas sobre los sustratos móviles. Mientras que el CSS es de limitado difusión, VTD trabaja por transferencia convectiva de una corriente del vapor saturada con Cd y Te al sustrato, donde la sobresaturación del Cd y del Te vaporiza resultados en la condensación y la reacción para formar CdTe. La fuente de CdTe consiste en un compartimiento calentado que contiene CdTe sólido en sobre el cual el gas portador se mezcla con los vapores del Cd y de

Te y se aloje a través de una hendedura, encima del sustrato móvil en una distancia en la orden de 1 centímetro. La configuración geométrica de la fuente influencia la uniformidad y la utilización de los vapores en el gas portador. La composición del gas portador se puede variar, como con el CSS, para incluir N<sub>2</sub>, Ar, él, y O<sub>2</sub>. Las películas depositadas de VTD son similares a las películas del CSS, con la orientación casi al azar y la distribución de tamaño normal. Actualmente está siendo investigado por el instituto de la conversión de la energía y está en el desarrollo por primer solar, LLC [106].

## **2.3.2. Reducción galvánica del Cd y de los iones de Te en una superficie**

### **2.3.2.1. Electrodeposición**

El Electrodeposición de CdTe consiste en la reducción galvánica del Cd y de Te del Cd<sup>2+</sup> y HTeO<sub>2</sub><sup>+</sup> + iones en electrolito acuoso ácido. La reducción de estos iones utiliza series de electrones en las reacciones siguientes:



La gran diferencia en potencial de la reducción hace necesario la limitación de la concentración de la especie más positiva, Te, para mantener el estequiometría en el depósito. En práctica, la concentración baja de la especie de Te (10<sup>-4</sup> M) limita la tarifa de crecimiento de CdTe debido al agotamiento de Te en la solución. Para superar esto, el electrolito se agita potentemente, y se emplean diversos métodos de relleno de Te. Las películas depositadas pueden fabricar como CdTe estequiométricamente, Te-rico (aumentando la concentración de la especie de Te en el baño) o Cd-rico (depositando en los potenciales bajos con la concentración limitada de la especie de Te). La Electrodeposición de CdTe ha sido estudiada por el grupo en Monosolar, Ametek, y la universidad de Tejas. En los años 80, el proceso de Monosolar fue transferido a SOHIO y por lo tanto a BP solar, donde el desarrollo comercial ocurrió en la fábrica en Fairfield, California. En los años 90 tempranos, el proceso de Ametek fue transferido a la escuela de Colorado de minas en Colorado de oro.

## **2.3.3. Reacción del precursor en una superficie**

### **2.3.3.1. Deposición de vapor químico orgánico en el metal (MOCVD)**

El MOCVD es una técnica para depositar las películas de CdTe a temperatura moderada baja de precursores orgánicos del Cd y de Te tales como dimethylcadmium y el diisopropyltellurium en gas portador del hidrógeno. Los sustratos se apoyan en susceptores del grafito y se pueden calentar radiativamente o juntándose a un generador. La deposición ocurre por la descomposición pirolítica de los gases de la fuente y de la reacción de la especie del Cd y de Te. Por consiguiente, la tarifa de crecimiento depende fuertemente de la temperatura del sustrato, que se extiende típicamente a partir del 200 a 400°C. películas depositadas de 2µm-grueso depositado en 400°C. Estructura acolumnada del objeto con diámetro lateral de 1 µm. El proceso del MOCVD ha sido investigado por los grupos en SMU/USF [113] y el instituto de Georgia de la tecnología [114].

### **2.3.3.2. Deposición del aerosol.**

La deposición del aerosol es una técnica para depositar CdTe de una mezcla que contiene CdTe, CdCl<sub>2</sub>, y un portador tales como glicol del propylene. La mezcla se puede rociar sobre los sustratos sin calentar o calentados, después de lo cual se realiza un tratamiento de la reacción de la recristalización. El uso de la deposición del aerosol a las películas de CdTe fue desarrollado por Juan Jordania (Photon Energy Corporation) durante los años 80. Vendieron a Coors en 1995. la eficacia de las Células son del >14% fue, pero el desarrollo comercial cesó en 1997. En este proceso, la mezcla fue rociada sobre los sustratos en la temperatura ambiente y cocida al horno en 200°C, seguida por un cocer al horno en presencia de O<sub>2</sub> en 350 a 550°C, un paso mecánico del densificación, y un tratamiento final en 550°C. Las películas producidas con este método varían de morfología, tamaño de grano, y porosidad, pero las películas usadas para hacer las células de alta eficiencia presentaron un 1 - a 2µ la región densa m-gruesa cerca de los CdTe-CdS interconecta, una región superficial trasera relativamente porosa, y orientación cristalográfica al azar. En las células de alta eficacia hechas por la deposición del aerosol, la difusión de los CdS y la formación subsecuente de la



aleación consumieron la mayor parte de los CdS, dando por resultado una respuesta espectral azul y correspondientemente altas densidades del cortocircuito.

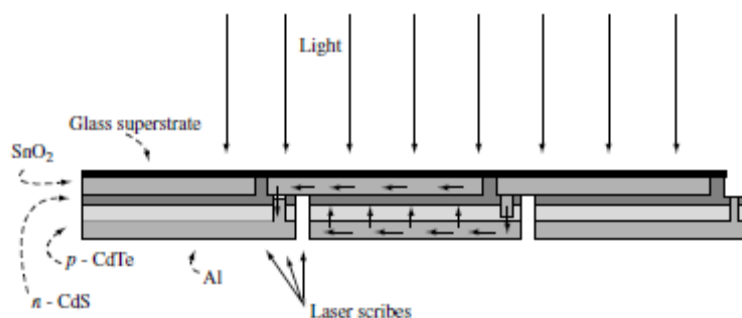
### **2.3.3.3. Screen-print deposición**

Screen-print deposición es quizás el más simple de las técnicas de CdTe, combinando el Cd, Te, CdCl<sub>2</sub>, y una carpeta conveniente en una goma que se aplica al sustrato a través de una pantalla. Después de un paso de sequía para quitar solventes de la carpeta, la capa se cuece al horno en temperaturas para encima de 700°C para recrystallizar la película y para activar la ensambladura. Las películas fabricadas con este método tienen típicamente un grueso del 10 a 20 µm con el dimensión lateral del grano de 5 µm y orientación al azar.

## **3. Módulos de CdTe**

Un módulo fotovoltaico de CdTe consiste en las células eléctricamente interconectadas de CdTe en una superficie que sirva como la ayuda mecánica. La salida eléctrica del módulo depende de salida de la célula, de esquema de la interconexión, y de las pérdidas individuales debido a las áreas no generativas y a las pérdidas por interconexión. La obtención de alta eficacia de la célula en la escala del módulo depende de la transferencia acertada de los pasos del procesamiento por lotes de área pequeña, tales como el tratamiento de CdCl<sub>2</sub>, la hornada de área grande o al proceso continuo, y en reducción al mínimo de área muerta y pérdidas resistentes así como las pérdidas ópticas debido al uso del cristal económico. En efecto, la meta del fabricante es obtener un arsenal de series de gran área de CdTe.

Las interconexiones eléctricas entre las células adyacentes se pueden hacer vía contactos externos o por la integración monolítica durante la deposición y el proceso. Para los módulos comerciales rentables, el principio de la integración monolítica se adopta a menudo, donde las células en un solo sustrato o superficie del gran área son aisladas e interconectadas trazando con las capas depositadas en diversas etapas de la fabricación. El trazado se puede alcanzar por medios mecánicos o, preferiblemente, por el laser que traza el punto determinado emparejando las características de la absorción de las diversas capas con la densidad apropiada de la longitud de onda y de energía. El primero aísla el contacto del frente de TCO, el segundo con los CdS y el CdTe proporciona una trayectoria eléctrica del TCO al contacto trasero de una célula adyacente, y el tercero aísla el contacto trasero entre las células. Un módulo monolítico interconectado se muestra en el cuadro 14.26. El voltaje del módulo es simplemente la suma de los voltajes de las células individuales conectadas serie. La estructura demostrada en el cuadro 14.26 utiliza una hoja del cristal como el superficie de soporte. La opción del cristal se basa en el coste por vatio, pérdida óptica, y la tolerancia termal del cristal. Por ejemplo, la corriente de luz generada en las células de CdTe depositadas sobre el cristal del borosilicato es 2 mA/cm<sup>2</sup> más que sobre el cristal de la cal de soda, debido a la alta absorción en el cristal de la cal de soda sobre 600 nanómetros. Sin embargo, los cristales de la alta transparencia, tales como borosilicatos, funden el cuarzo, requieren más refinación y es más costoso que el de uso general de cristal de la cal de soda para los cristales de una ventana. Además, el cristal barato de la cal de soda exhibe una temperatura de ablandamiento más baja, restringiendo su uso para el proceso de alta temperatura. La reducción del contenido del hierro en cristales de la cal de soda mejora la transparencia en las longitudes de onda mayores de 600 nanómetros y eleva la temperatura del derretimiento, es un costo más bajo que el borosilicato u otros tipos de cristal altamente refinados.



**Figure 14.26** Schematic of a series-connected integrated CdTe module having three laser scribes

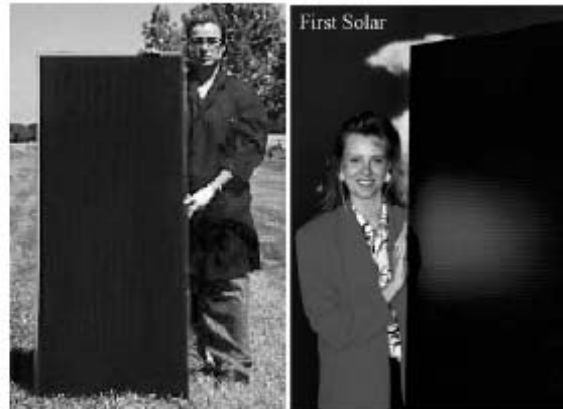
La comercialización de los módulos de CdTe confiará en una fuente constante de materias primas, especialmente de cadmio y de telurio. En términos de requisitos materiales, facilidad con capacidad de fabricación de 1MW/year, con la utilización 100% del Cd y de Te usando 2µm la capa gruesa, requerirá aproximadamente 1 tonelada métrica de CdTe, que traduce a 0.4 toneladas métricas de cadmio y a 0.6 toneladas métricas de telurio. Ambos elementos se obtienen como los subproductos en la fundición de minerales; el cadmio se obtiene del cinc, del cobre, y del plomo que se refina, mientras que el telurio se obtiene sobre todo de un producto del electrolitizado del cobre y los skimmings de la producción del plomo. El telurio es el más escaso y un componente más costoso, sin embargo, disponibilidad del telurio se estima de ser □1600 toneladas métricas por año. Actualmente, los costes para el cadmio y el telurio puros del 95% son □ 12\$US /lb (24 000\$US /ton) y □ 20\$US /lb (40 000\$US /ton), respectivamente.

Así, el cadmio y los costes totales del telurio para una planta de capacidad 1 MW serían □ 34 000\$US, que asciende a menos que 0.10\$US por vatio. Es perceptiblemente menos que el precio del TCO para los 100 000 m2 requerido para 1MW, que es actualmente es 10.80\$US /m2, igualando 1.08\$US por vatio.

Los módulos de CdTe actuales son de 1 m2 en área y han alcanzado eficacias sobre el 10%, con energía máxima en la orden de 90 W. Las únicas células comerciales de CdTe son fabricadas por Matsushita Battery Company en Japón, con una producción anual de 1.2 MW. Tres fabricantes de CdTe se están incorporando la producción: Primer solar, L.L.C., en Toledo, Ohio; BP solar, en Fairfield, California; y GmbH solar de Antec, en Alemania. Las características de estos módulos de estas compañías se enumeran en la tabla 14.4.

**Table 14.4** Summary of CdTe module performance, compiled by Zweibel. Consult the listed references for module fabrication details

Manufacturer	Country	CdTe method	Per-module power [W]	Aperture efficiency [%]	Module size [m <sup>2</sup> ]	Reference
Antec	Germany	CSS	47	7.0	0.66	[189]
BP Solar	USA	ED	92	11.0	0.84	[4]
First Solar	USA	VTD	67	10.1	0.66	[3]
Matsushita	Japan	Screen	59	11.0	0.54	[190]



**Figure 14.27** CdTe modules made by (a) BP Solar and (b) First Solar. (BP Solar photograph courtesy of D. Cunningham. First Solar photograph courtesy D. Rose)

#### **4. Eficiencia**

En la siguiente tabla se muestra una comparativa de la eficiencia, así como otros parámetros, del CdTe frente a otro tipo de tecnologías existentes.

Technology	mc-Si		a-Si <sup>a</sup>		HT-f-Si	CIGS		CdTe		DSC
	min	max	min	max		min	max	min	max	
Source	MusicFM	Maycock (2000)	MusicFM	Maycock (2000)	Tool (1999)	MusicFM	Kapur (1997)	MusicFM	Franzis (2000)	Grätzel (1994)
Costs (€/Wp)	0.91	1.22	0.69	0.75	0.76	0.7	0.96	0.72	0.95	0.60
Efficiency (%)	15.5	16	8	10	16	12	11.8	12	13	
Production scale (MW)	500	100	60	10		60	16	60	100	10
Used efficiency	16%		10%		14%	12%		10%		8%
Corrected costs	0.88	1.22	0.55	0.75	0.98	0.7	0.94	0.86	1.24	0.6

#### **5. Payback time**

La tiempo del reembolso de la energía de los módulos solares de CdTe es la más baja de todas las tecnologías evaluadas, entre 0.5 y 0.9 años. Estas tabla se calcula del mismo informe que para los CIGS (Alsema, 1992).

	mc-Si		a-Si <sup>a</sup>		HT-f-Si	CIGS		CdTe		DSC
	max	min	max	min		max	min	max	min	
Source	Alsema (2000)	Philipsen (1995)	Alsema (2000)	Engelburg (1993)	mc-Si	Alsema (1992)		Alsema (1992)		Ruseler (1999)
Energy input (MJ/m <sup>2</sup> )	2600	1440	1200	800	2600	360	255	150	85	325
Efficiency (%)	17	16	10	10		14	18	14	18	5
Used efficiency	16%		10%		14%	12%		10%		8%
Energy payback time (year)	4.1	2.3	3.0	1.9	4.7	1.8	1.3	0.9	0.5	1.0

## 5. PROCESO DE FABRICACIÓN DE PANELES FOTOVOLTAICOS MEDIANTE CIGS

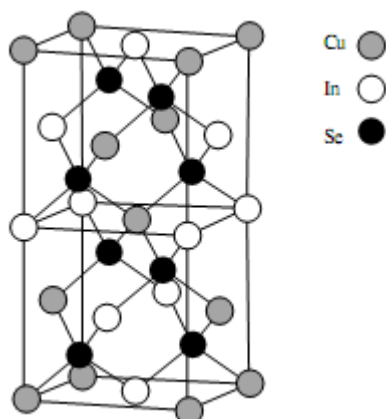
### Introducción

Para la fabricación de placas CIGS se utilizan métodos de deposición de capa fina de  $\text{Cu(InGa)Se}_2$ . Para determinar cuál es la técnica más prometedora para la fabricación comercial de módulos se tienen en cuenta criterios como:

- sistemas de deposición de bajo coste
- deposiciones altas
- alta rentabilidad de tasa de procesamiento
- reproducibles.

Para un mayor rendimiento debe existir uniformidad en la composición.

La capa de  $\text{Cu(InGa)Se}_2$  debe ser de al menos  $1\mu\text{m}$  de espesor y sus composiciones relativas deben permanecer dentro de los límites.



Para la fabricación de este tipo de células solares se suele depositar la capa fina de  $\text{Cu(InGa)Se}_2$  sobre un sustrato de vidrio recubierto con Molibdeno (Mo), aunque también se usan otro tipo de materiales como hojas de metal o plástico que pueden tener sus ventajas en el proceso.

Este tipo de tecnología, aún en fase experimental, está siendo investigada por diversas empresas como Miasolé (California), que desarrolla la fabricación sobre un sustrato de acero inoxidable flexible, Flisom (Suiza) o Shellsolar.

Los métodos de fabricación más prometedores son dos, ambos de alta eficacia demostrada en la fabricación experimental:

- Coevaporación en vacío: Todos los componentes se depositan simultáneamente sobre un sustrato de vidrio calentado a  $400\text{--}600^\circ\text{C}$  y la película se forma en un único proceso de crecimiento. Esto se suele conseguir por evaporación térmica de los elementos, a temperaturas superiores a  $1000^\circ\text{C}$  para Cu In Ga.
- Proceso en dos etapas: separa deposición y reacción de elementos para formar la película. Normalmente Cu y Ga se depositan usando métodos baratos a baja temperatura pero formando una composición uniforme. Después la película formada se recuece en una atmósfera de Se a  $400\text{--}600^\circ\text{C}$ . Los tiempos de este proceso suelen ser más largos que los de coevaporación pero es mejor método para la fabricación por lotes. Esto se puede conseguir poniendo los pasos en línea y manejando distintos Soportes en paralelo.

## Sustratos

### 1. Cristal convencional

El cristal que se usa en ventanas convencionales es el material más común ya que está disponible en grandes cantidades a precios bajos, incluso para los dispositivos de mayor eficiencia. Estos cristales deben alcanzar temperaturas de al menos 350°C o de 500°C para los de mayor eficiencia, temperaturas que resisten sin ablandarse demasiado.

El cristal hace de aislamiento y permite la integración monolítica en los módulos.

Este cristal tiene un coeficiente de expansión térmica de  $9 \times 10^{-6}/K$  y sirve de buena base para la película de  $Cu(InGa)Se_2$ . La composición del cristal incluye típicamente varios óxidos tales como  $Na_2O$ ,  $K_2O$ , y  $CaO$ . Éstos proporcionan impurezas al álcali que se difunden durante el proceso provocando efectos beneficiosos. Sin embargo, se prefieren procesos que proporcionen una fuente más controlable de Na que la difusión del sustrato de cristal. Esta puede ser alcanzada bloqueando el sodio del sustrato con una barrera de difusión tal como  $SiO_x$  o  $Al_2O_3$ . De esa manera el sodio se puede añadir directamente al proceso de crecimiento. Estos cristales pueden contener también defectos estructurales significativos que afecten negativamente al proceso de producción.

### 2. Cristal de borosilicato

El cristal del Borosilicato no contiene las impurezas del álcali y puede tener pocas imperfecciones estructurales pero tiene un coeficiente de expansión térmica mas bajo,  $4.6 \times 10^{-6}/K$  [64], y es más costoso.

#### Capa de contacto

La capa de contacto de Mo, que se utiliza para todos los dispositivos de alta eficiencia, se realiza mediante electrodeposición. El grosor depende de los requisitos de resistencia de las células específicas o al configurar módulos. La deposición por pulverización catódica de la capa de Mo requiere un control cuidadoso de la presión para controlar el estrés en la película y evitar problemas de adherencia. Durante la deposición de  $Cu(InGa)Se_2$ , se forma una capa de  $MoSe_2$  en la interfaz. Esta deposición se hace a presiones bajas. Esta capa no afectar al rendimiento del dispositivo.

## Métodos de deposición de capa fina

### 1. Coevaporación de $Cu(InGa)Se_2$

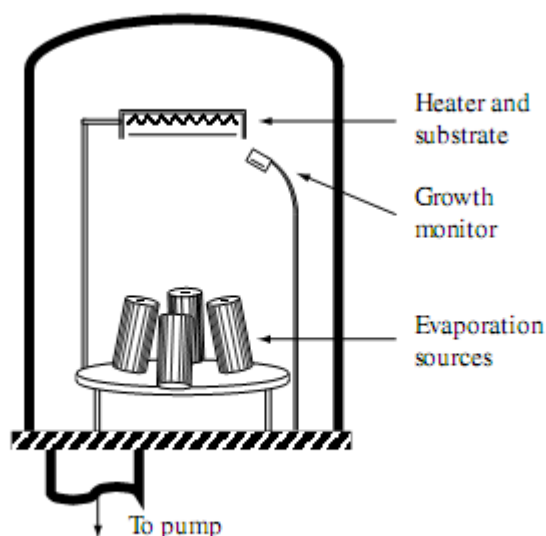
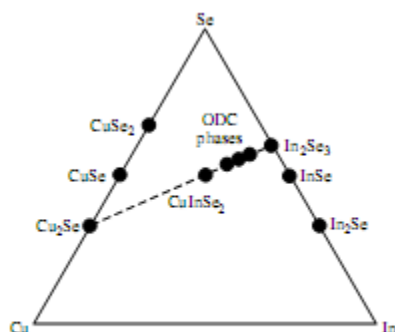


Figure 13.9 Configuration for multisource elemental coevaporation

Se trata de un sistema de evaporación estacionaria.

Utiliza la deposición de Cu In GA Se de las células de Knudsen sobre el sustrato calentado. Mientras que las temperaturas de evaporación para cada metal dependerá del diseño de fuentes específicas, los rangos típicos son 1300 a 1400 °C para el Cu, 1000 a 1100 °C para el In, 1150 a 1250 °C para el Ga, y 300 a 350 °C para la evaporación de Se. Los coeficiente de adherencia son muy altos, por lo que la tasa de crecimiento se determina simplemente por la distribución del flujo y la velocidad de flujo de cada elemento. La composición final de la película será:



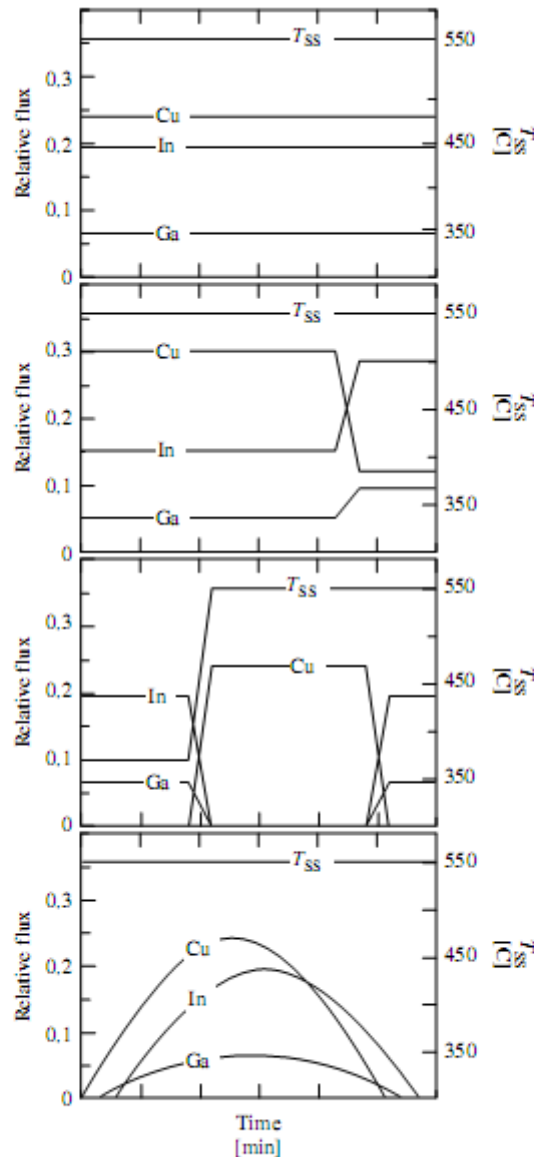
**Figure 13.4** Ternary phase diagram of the Cu-In-Se system. Thin-film composition is usually near the pseudobinary  $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3$  tie-line

Los tipos de flujo pueden variar en el transcurso de un depósito para cambiar la composición de la película a través de su espesor.

Para una presión de vapor mucho mayor, se obtiene menor coeficiente de adherencia, por lo que siempre se evapora más de lo necesario en la capa final. Una cantidad insuficiente de Se puede provocar una pérdida de In y Ga en forma de  $\text{In}_2\text{Se}$  o  $\text{Ga}_2\text{Se}$ .

Se han probado variaciones en los flujos de deposición respecto al tiempo. Se han utilizado cuatro secuencias diferentes para fabricar dispositivos con eficiencias mayores del 16%, según se muestra en la Figura 13.10. En cada caso, el objetivo es una composición final deficiente en  $\text{Cu}-\text{Cu} / (\text{In} + \text{Ga}) = 0.8 - 0.9$ . El tiempo de deposición total puede variar de 10 a 90 minutos, dependiendo de los tipos de deposición de los elementos.





**Figure 13.10** Relative metal fluxes and substrate temperature for different coevaporation processes. In all cases, a constant Se flux is also supplied

Así, para un espesor de película de 2 micras, las tasas típicas de deposición varían de 20 a 200 nm / min.

La primera secuencia es la más simple, se trata de un proceso estacionario en el que todos los flujos son constantes durante todo el proceso de deposición.

En el resto de experimentos, sin embargo, los flujos son muy variables con lo que se conoce como el proceso de Boeing en el que se cultiva la mayor parte de la película con la composición Curich general para que contenga una fase  $\text{Cu}_x\text{Se}$  además de Cu (INGA)  $\text{Se}_2$ .

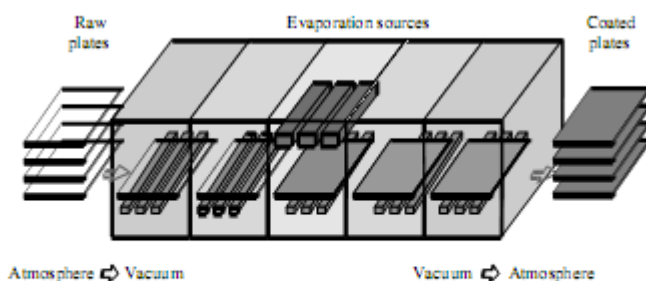
Los flujos se ajustan posteriormente para terminar con flujos de deposición ricos en Ga y obtener así una composición final de la capa fina pobre en Cu

Una modificación, es el segundo proceso que se muestra en la Figura 13.10. Este proceso fue implementado por primera vez con las películas  $\text{CuInSe}_2$  depositados en la no-Na que contienen sustratos en  $T_{ss} = 450^\circ\text{C}$ , produciendo películas con mayor tamaño de grano y un rendimiento del dispositivo mejorado. El efecto de  $\text{Cu}_x\text{Se}$  como fundente para el crecimiento de grano y una mayor eficiencia, fue propuesto por Klenk. Sin embargo, en los aparatos que contienen Na y Ga y a temperaturas  $> 500^\circ\text{C}$ , no se encontraron diferencias en el rendimiento del dispositivos con crecimientos ricos en Cu ni en procesos estacionarios.

El tercer experimento que se muestra en la Figura 13.10 es un proceso secuencial en el que el Ga y el Cu se depositan por separado. Fue propuesto por primera vez por Kessler mediante la deposición de un compuesto,  $x\text{Se}_y(\text{InGa})$ , seguido de una deposición de Cu y Se creciendo hasta que la capa llegue a la composición deseada. La interdifusión de los elementos forman la capa de Cu (INGA)  $\text{Se}_2$ .

En el último experimento, una modificación introducida por Gabor permite la deposición de Cu para conseguir una capa con una composición general rica en dicho elemento. A continuación, en un tercer paso, se agrega Ga al proceso, de nuevo en presencia de un exceso de Se, se evaporan para obtener de nuevo composiciones pobres en Cu. La interdifusión de metales, forma una capa de calcopirita ternaria. Este proceso se ha utilizado para producir dispositivos de alta eficiencia.

El rendimiento del dispositivo mejorado se ha atribuido a un gradiente de banda prohibida, resultado de la concentración de Ga, disminución de la concentración de Mo, y un nuevo contacto con la superficie libre de la película, mejorando su cristalinidad. La mayor parte del proceso que se muestra en la Figura 13.10 es un proceso en línea en el que el flujo de Cu y Ga se distribuye de forma secuencial sobre un sustrato en movimiento. Esta fue la primera simulación de un sistema de evaporación estacionaria y posteriormente ha sido aplicada por varios grupos en los sistemas de producción piloto.



**Figure 13.21** In-line coevaporation system for  $\text{Cu}(\text{InGa})\text{Se}_2$  with linear evaporation sources above the substrate plates and heaters below them [Courtesy of Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung (ZSW)]. Reproduced by permission of Michael Powalla, ZSW Stuttgart, 2001

### Ventajas e inconvenientes de la Coevaporación.

Las tasas de evaporación de cada elemento pueden ser controladas por la temperatura del elemento, se utiliza a menudo la medición directa in situ de los flujos para controlar la evaporación de elementos (espectroscopia).

La medición in situ puede ser perjudicial para el proceso de fabricación ya que la relación entre la temperatura del elemento y el tipo de deposición puede variar con el tiempo. Además el proceso puede ser controlado también por medición in situ del espesor de película utilizando un monitor de cristal de cuarzo, o espectroscopia óptica o de fluorescencia de rayos X de la película de crecimiento.

La principal ventaja de este tipo de deposición es su gran flexibilidad para elegir los detalles del proceso y de control de composición de la película y banda prohibida.

La principal desventaja es la dificultad en el control, sobre todo en la evaporación de Cu, la necesidad de mejoras en la deposición, diagnóstico y tecnología de control. Otro inconveniente es la falta en el mercado de dispositivos de evaporación térmica de gran superficie.

## 2. Proceso en dos pasos

También llamado selenización, tiene muchas variaciones, tanto en el depósito de precursores y las etapas de reacción de Se.

En la primera etapa se realiza la deposición a baja temperatura mediante métodos de bajo coste. En la segunda etapa se recuece la capa en una atmósfera de Se a temperaturas que varían entre  $400^\circ\text{C}$  y  $600^\circ\text{C}$ .

El precursor del metal se utiliza para determinar la composición final de la capa y para garantizar la uniformidad espacial. La pulverización catódica es un proceso atractivo porque es fácilmente escalable utilizando equipos de depósito disponibles en el mercado y pueden proporcionar una buena uniformidad en grandes superficies con índices de deposición altos. Sin embargo, otros procesos pueden tener menores costes. La formación de la capa de  $\text{CuInSe}_2$  se realiza mediante electrodeposición, por evaporación térmica del haz de electrones o por impresión de la pantalla y la aplicación de nanopartículas. Existen precursores que incluyen selenio, como las capas apiladas de  $\text{Cu} / \text{In} / \text{Se}$  o seleniuros binarios, que también se han utilizado como materiales precursores en varias secuencias y combinaciones. Para la electrodeposición de  $\text{Cu}$ ,  $\text{In}$ ,  $\text{Ga}$  y  $\text{Se}$  es necesaria una reacción intermedia de  $\text{Se}$ .

El precursor suele reaccionar, ya sea con vapor de  $\text{H}_2\text{Se}$  o  $\text{Se}$  a 400 o 500 °C durante 30 a 60 minutos para formar un dispositivo de mejor calidad. Aunque la adherencia es deficiente y la formación de una capa  $\text{MoSe}_2$  en la interfaz  $\text{Mo/CuInSe}_2$  pueden limitar la reacción tiempo y temperatura. La reacción en  $\text{H}_2\text{Se}$  tiene la ventaja de que puede hacerse a presión atmosférica y pueden ser controlados con precisión, pero el gas es altamente tóxico y requiere precauciones especiales para su uso. El precursor de la capa también se puede reaccionar en un vapor de  $\text{Se}$ , que puede ser obtenida por evaporación térmica, para formar la película  $\text{CuInSe}_2$ .

La química y la cinética de reacción para la conversión de  $\text{Cu}$  en los precursores de  $\text{CuInSe}_2$  se ha caracterizado por difracción de rayos X de las reacciones en función del tiempo y en calorimetría diferencial de barrido situ. Los resultados de estos experimentos describen la formación del  $\text{CuInSe}_2$  como una secuencia de reacciones a partir de la formación de  $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$  líquido, que contienen una pequeña concentración de cobre disuelto. Estos reaccionan con  $\text{Se}$  para formar una serie de compuestos binarios. La reacción completa de  $\text{CuInSe}_2$  tiene lugar en aproximadamente 15 minutos a 400 °C. El camino de reacción resultó ser el mismo para la reacción de  $\text{Cu}$  en las capas, ya sea en  $\text{H}_2\text{Se}$  o  $\text{Se}$  elemental.

Durante la reacción el  $\text{Ga}$  se acumula cerca del  $\text{Mo}$  formando una estructura  $\text{CuInSe}_2/\text{CuGaSe}_2$ , por lo que al final el dispositivo se comporta como  $\text{CuInSe}_2$ .

La inclusión de  $\text{Ga}$  proporciona una mejor adhesión de la  $\text{CuInSe}_2$  con la capa de contacto y un mayor rendimiento del dispositivo, posiblemente debido a una estructura con pocos defectos.

### **Ventajas e inconvenientes del proceso en dos pasos**

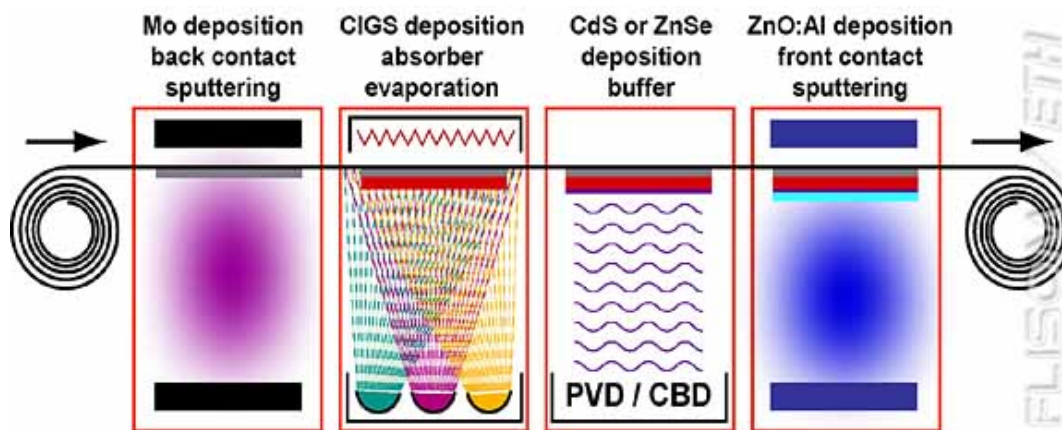
La principal ventaja de los procesos de dos etapas para la deposición de  $\text{Cu}(\text{InGa})\text{Se}_2$  es la capacidad de utilizar técnicas más estándar y bien establecidos para el depósito de metal, la reacción y el recocido y para compensar los tiempos de reacción RTP de  $\text{Se}$  que contienen precursores. La composición y la uniformidad son controlada por el depósito de precursores y se puede medir entre los dos pasos. Además se realiza a presión atmosférica.

El mayor Inconveniente es la generación de un gas muy toxico.

### **3. Otros métodos de deposición**

Otros métodos, además de los antes mencionados, que se han propuesto como posibles alternativas de bajo coste para la fabricación, incluyen la Electrodeposicion reactiva, híbrido de electrodeposicion en la que el  $\text{Cu}$ ,  $\text{In}$ ,  $\text{Ga}$  y  $\text{Se}$ , electrodeposita mientras se evapora  $\text{Se}$ , sublimación en espacio cerrado, la deposición de baño química (CDB), la evaporación láser, y la pirólisis de pulverización.

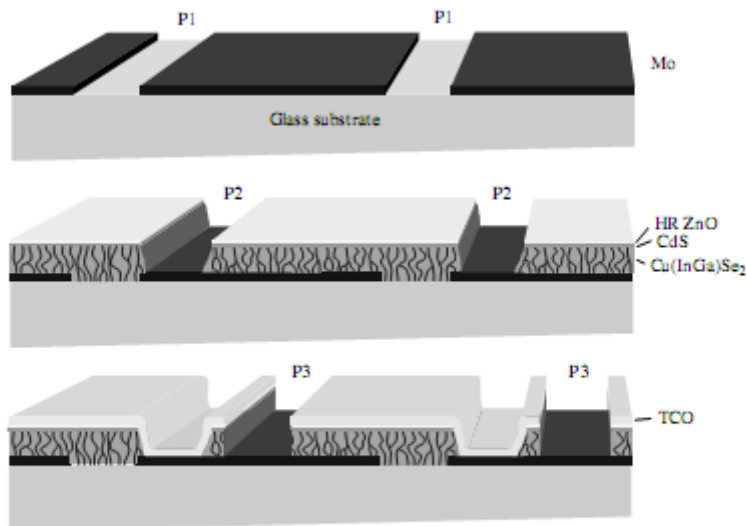
## Método de fabricación de módulos



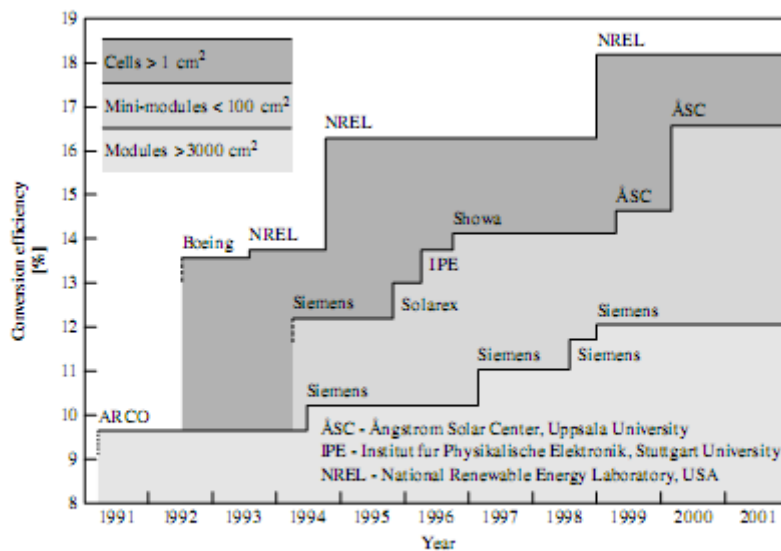
## Eficiencias

**Table 13.5** Highest-efficiency devices for different alloy absorber layers

Material	$E_g$ [eV]	Efficiency [%]	$V_{oc}$ [%]	$J_{sc}$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	$FF$ [%]	Reference
CuInSe <sub>2</sub>	1.02	15.4	515	41.2	72.6	[80]
Cu(InGa)Se <sub>2</sub>	1.12	18.8	678	35.2	78.6	[1]
CuGaSe <sub>2</sub>	1.68	8.3	861	14.2	67.9	[196]
CuInS <sub>2</sub>	1.53	11.4	729	21.8	71.7	[197]
Cu(InAl)Se <sub>2</sub>	1.16	16.9	621	36.0	75.5	[198]



**Figure 13.22** Schematic description of the manufacturing steps to make monolithic interconnections for thin-film  $\text{Cu(InGa)Se}_2$  PV modules



**Figure 13.23** Evolution of  $\text{Cu(InGa)Se}_2$  device record efficiencies in the past decade. All data are taken from the Solar Cell Efficiency Tables periodically published in *Progress in Photovoltaics*

## 6. RECICLADO PANELES SOLARES FOTOVOLTAICOS

### 1- INTRODUCCIÓN

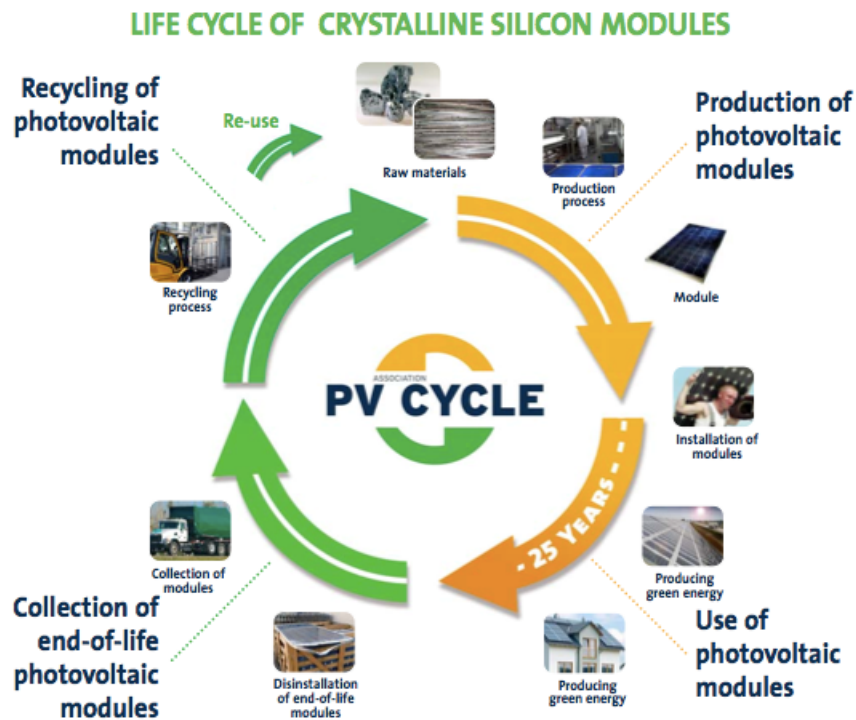
La rápida y ya antigua difusión del uso de paneles solares de silicio cristalino, ha dado lugar a la generación de nuevos residuos.

Aunque la cantidad de paneles que han llegado al final de su vida es aún pequeña, la industria está aceptando con antelación su responsabilidad de los flujos futuros de paneles en el final de su vida útil.

Los módulos fotovoltaicos contienen materiales que pueden ser recuperados y vueltos a usar en nuevos módulos o en otros productos.

Considerando el creciente uso de paneles solares, y el hecho de que los primeros que salieron al mercado ya están fuera de su vida útil y que en los siguientes años aumentará el volumen de este tipo de residuos, se espera que las autoridades europeas y nacionales cataloguen los residuos provenientes de los paneles solares y establezcan las directrices de su adecuado tratamiento, para no dejar esta labor a discreción de las empresas recicladoras.

A continuación mostramos el ciclo de vida de una célula solar:



## 2- OBJETIVOS DEL RECICLADO

Los objetivos principales en el reciclaje de células solares son los siguientes:

- Reducir el vertido de los paneles fotovoltaicos fuera de uso, evitando la consiguiente pérdida de materiales potencialmente reutilizables y favoreciendo el cierre de su ciclo de vida.
- Obtener un beneficio económico y medioambiental derivado de la reutilización de materiales contenidos en las células.
- Desarrollar tecnologías y nuevos diseños de paneles solares que aseguren la viabilidad económica del reciclado, promoviendo el desarrollo sostenible.
- Adelantarse a las posibles modificaciones en materia de legislación.
- Lograr un posicionamiento tecnológico ventajoso en materia de reciclado de paneles fotovoltaicos.

## 3- LEGISLACIÓN

En la actualidad no existe legislación europea que considere específicamente el tratamiento de los paneles útiles al final de su vida.

En el Artículo 13 (Adaptación al progreso científico y técnico) de la **Directiva 2002/96/CE** referente a los Residuos procedentes de Aparatos Eléctricos y Electrónicos (RAEE), se contempla la posibilidad de realizar futuras modificaciones para incluir nuevos residuos, citándose en particular los fotovoltaicos.

Cabe destacar que existen diversas iniciativas de reciclado de paneles solares fuera de uso y residuos de fabricación, destacando las realizadas en Alemania.

## 4- FABRICACIÓN Y COMPOSICIÓN

Hoy en día los paneles solares comúnmente más fabricados son los de Silicio dopado con fósforo y boro:

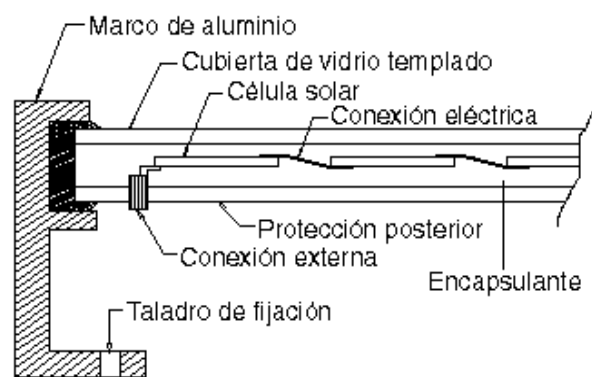
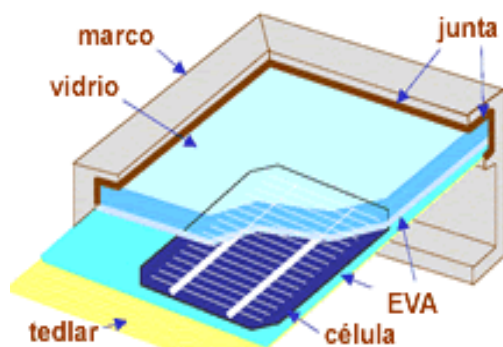
- Paneles de Silicio monocristalino, con un porcentaje en el mercado superior al 30%.
- Paneles de Silicio policristalino.
- Paneles de Silicio amorfo.

También se están potenciando nuevas tecnologías en los paneles solares entre las que destacamos:

- Paneles de Teluro de Cadmio.
- Paneles de CIS y CIGS.

A continuación se muestra la composición de un panel solar, para poder comprobar su disposición y realizar un posterior estudio del reciclado:





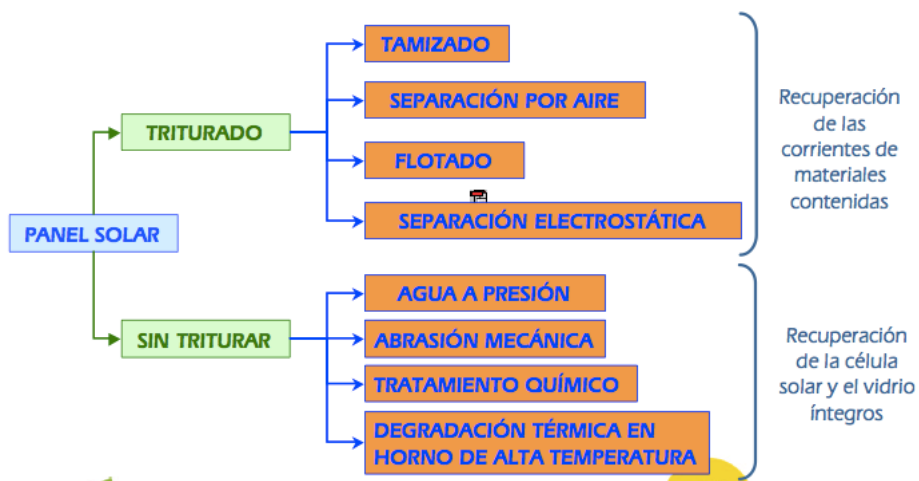
## 5- TECNOLOGÍAS DE RECUPERACIÓN

Las operaciones de acondicionamiento y separación se han orientado principalmente a la recuperación de las siguientes fracciones de materiales de las células solares de Silicio monocristalino (las más utilizadas):

- Células solares de Silicio.
- Vidrio.
- Aluminio de los marcos.

Estos materiales serán destinados tanto a la recuperación y reutilización en la fabricación de nuevos paneles solares como a recuperación y reciclado para aplicaciones secundarias inferiores a las de partida.

Para la recuperación de estos materiales se pueden utilizar diferentes técnicas, con o sin triturado. A continuación se presenta una tabla con las diferentes técnicas que vamos a estudiar:



Siguientemente se van a presentar distintos métodos de reciclado de paneles solares:

### 5.1 Desensamblado de marcos de aluminio y cajas eléctricas.

Para ello se realizan dos operaciones:

- Eliminación manual de los tornillos.
- Eliminación manual de marcos y cajas eléctricas.

### 5.2 Sistemas de reducción de tamaño.

Conlleva varias fases:

- Reducción del tamaño de los paneles (Tamaño adecuado para los ensayos posteriores.)
- Triturado de los paneles. Para ello se tritura a tamaños adecuados para posibles acciones posteriores (5, 8, 12mm).  
Durante este proceso se produce una separación del material, con una fracción de salida, que contiene material de la célula (triturado y polvo), restos de EVA y Tédlar y vidrio (triturado y polvo) y una fracción retenida que contiene principalmente trozos de EVA con la célula y el Tédlar adheridos.

*Nota: Durante las etapas de reducción y triturado se produce la rotura del panel y la generación de un polvo fino.*

### 5.3 Métodos mecánicos de separación

El objetivo principal de los métodos mecánicos es separar los diferentes materiales de los paneles solares en función de su diferente densidad, tamaño y propiedades electroestáticas.

Los métodos mecánicos utilizados son los siguientes:

- Tamizado.
- Separación electroestática.
- Separación por aire.

Las conclusiones que podemos extraer de estos métodos son:

- El triturado de los paneles solares genera un alto porcentaje de finos de complicada separación dada su heterogeneidad.
- Todas las fracciones separadas son muy heterogéneas. No se observa ningún material predominante en ninguna de las fracciones.
- A la vista de los objetivos de recuperación propuestos y los resultados obtenidos, no se justifica la elección de un proceso de reciclado que incluya el triturado de los paneles solares como proceso viable técnica y/o económicamente.

### 5.4 Métodos químicos

El objetivo de estos ensayos ha consistido en estudiar la posibilidad técnica de atacar químicamente la capa de EVA con el objeto de recuperar la célula solar íntegramente.

Los métodos químicos más utilizados son:

- Sumergir panel solar en tricloroetileno.
- Sumergir panel solar en Ácido Nítrico.

Las conclusiones que podemos extraer de estos métodos son:

- De todos los disolventes ensayados el tricloroetileno y el ácido nítrico son los que han mostrado una mayor capacidad de atacar químicamente al EVA. Sin embargo, sería necesario determinar la pérdida de propiedades del resto de los componentes.

- Tiempos de ensayo largos provocan que el EVA, en contacto con los disolventes, se hinche provocando la rotura inmediata de la célula solar. Por lo tanto, el tratamiento químico no se considera viable técnicamente.
- Necesidad de implantar un sistema de gestión de depuración de gases específico.

## 5.5 Degradación térmica

El objetivo principal de la degradación térmica es la descomposición térmica de la capa de EVA para la recuperación íntegra del vidrio y la célula solar.

Los métodos utilizados son los siguientes:

- Hornos de lecho fluidizado.
- Hornos de convección.

Las conclusiones que podemos extraer de este método son:

- Tratando los paneles solares en un horno de alta temperatura es posible la recuperación del vidrio, los metales y la célula solar contenidos.
- La recuperación íntegra de las células solares sólo será posible en el caso de utilizar un horno de alta temperatura que permita trabajar en **atmósfera inerte**:
  - En una atmósfera de oxígeno se favorece la combustión del EVA (reacción exotérmica, poco controlable) con el consecuente incremento de la temperatura y la degradación incontrolada del EVA, lo que provoca la rotura de la célula.
- Es necesario utilizar un gradiente de temperatura de forma que la degradación del EVA sea gradual y uniforme con el fin de que la célula no se vea afectada. Este hecho hace que sea necesario la utilización de un horno de convección o bien, un lecho de arena fluidizada, evitando fuentes de calentamiento que irradian directamente la muestra.
- En el caso emplear la degradación térmica con paneles solares completos, será necesario utilizar un horno que disponga de tratamiento específico de los gases tóxicos (principalmente, ácido fluorhídrico) emitidos por el Tédlar.
- Es necesario optimizar las condiciones de temperatura para el tratamiento de los paneles solares con el fin de definir el porcentaje de células solares recuperables íntegramente siguiendo el proceso definido.
- Se ha comprobado que es posible la recuperación íntegra de las células solares que se hayan recubierto previamente de un material flexible, como la silicona, debido a que este material es capaz de absorber el impacto puntual de los gases emitidos durante la degradación del EVA.

## 5.6 Análisis de toxicidad:

En este apartado vamos a comprobar cómo influye el proceso de degradación del Tédlar en la contaminación:

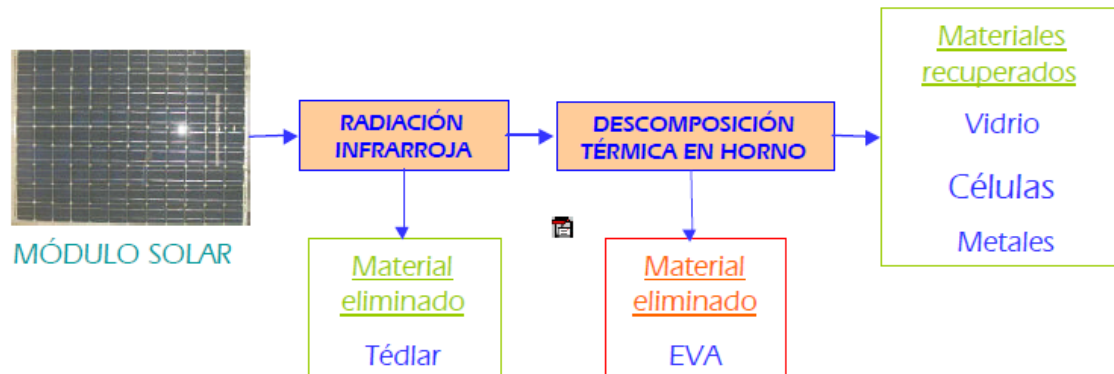
- Los humos emitidos en el proceso de eliminación del Tédlar mediante radiación infrarroja ( $T=200^{\circ}\text{C}$ ) no son tóxicos.
- En el caso de muestras con Tédlar, los gases emitidos en el proceso de degradación del EVA en un horno de alta temperatura son altamente tóxicos por lo que en este caso, será necesaria la instalación de un sistema de depuración de gases específico.

## 5.7 Opciones de reciclado

Existen diferentes opciones para la obtención por separado de los distintos materiales de las células solares, aquí vamos a ver dos de estas opciones:

### Opción I:

En esta opción trata de eliminar el Tédlar mediante radiación infrarroja para posteriormente eliminar el EVA por descomposición térmica en un horno a alta temperatura. Esta opción es la adecuada para paneles solares fuera de uso sin necesidad de instalar un horno con un sistema específico para el tratamiento de gases tóxicos.



### Opción II:

En esta opción elimina el Tédlar y el EVA mediante la descomposición térmica en un horno con tratamiento de gases obteniendo como materiales liberados vidrio, células y metales. Esta opción requiere la utilización de un horno a alta temperatura que integre un sistema específico para el tratamiento de gases tóxicos.



## 6- TÉCNICAS FAVORABLES AL RECICLADO

Actualmente se están introduciendo nuevas técnicas favorables al reciclado, incorporando nuevos materiales activos y métodos de activación, entre las que podemos destacar las siguientes:

- Recuperación de las células solares (Nuevos diseños de encapsulación de las células).
- Desensamblado de marcos de aluminio (Utilización de materiales activos en los puntos de unión de los marcos).
- Desensamblado de los marcos de aluminio y el laminado (Utilización de adhesivos activos en la unión)

### 6.1 Diseño de encapsulamiento de células

#### Diseño de módulos reciclables

Existen varias alternativas de fabricación de módulos que favorecen su reciclabilidad entre las cuales vamos a mostrar dos:

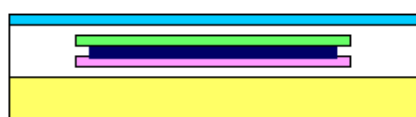
#### Utilización de capas PET o PMMA



- Vidrio Frontal
- Capas protectoras (PET, PMMA o silicona)
- Célula solar
- Encapsulante (EVA)
- Tédlar

- La utilización de capas PET o PMMA permite un fácil desensamblado del módulo. Sin embargo, el rendimiento de la célula baja en un 10 %.
- La utilización de capas de silicona reduce el rendimiento en sólo un 2% pero dificulta la recuperación de la célula solar.

#### Nuevo diseño propuesto



- Film frontal
- Encapsulante
- Capa protectora 1 (Silicona)
- Célula solar
- Capa protectora 2 (PET)
- Capa rígida posterior (Fibra de vidrio)

- Este nuevo diseño permite una recuperación sencilla y efectiva de célula solar.
- El rendimiento obtenido por estos módulos es igual o superior al obtenido por los módulos actuales

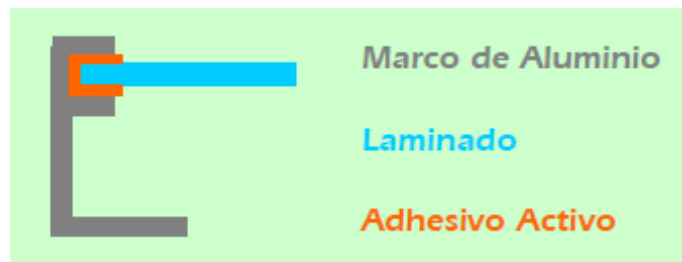
## 6.2 Desensamblado de marcos de aluminio.

Utilización de nuevos materiales en los puntos de unión entre los que podemos destacar:

- Aleaciones con memoria de forma (SMA):
  - Utilización en forma de remaches, grapas o clips.
  - Cambio de forma mediante activación térmica.
- Polímeros con memoria de forma (SMP):
  - Posibilidad de utilización en forma de clips o grapas.
  - Cambio de forma mediante activación térmica.
- Aleaciones de bajo punto de fusión (LMPA):
  - Utilización en forma de grapas, clips y remaches.
  - Fusión a baja temperatura.

## 6.3 Desensamblado de marcos de aluminio y el laminado.

Utilización de adhesivos activos en la unión entre los marcos de aluminio y el laminado del módulo solar.



## 7. PROBLEMAS DE CONTAMINACIÓN EN LA FABRICACIÓN DE CÉLULAS Y PANELES SOLARES

Los impactos ambientales más importantes se asocian con el proceso de fabricación de las células y los módulos, debido principalmente al uso de algunos materiales tóxicos y peligrosos tanto para el ser humano como para el medio ambiente. En las grandes industrias un derrame de estas sustancias solo suele ocurrir bajo situaciones accidentales por lo que suponen un pequeño riesgo a la salud pública. Los riesgos ocupacionales se corresponden a los riesgos en otras plantas químicas que utilicen en sus procesos gases tóxicos y mezclas explosivas de gases.

En la siguiente tabla se muestran los principales materiales tóxicos y peligrosos usados en la producción de celdas fotovoltaicas en función del tipo de celda, así como el riesgo de incendio y toxicidad de dichos materiales.

Tipo de celda	Material	Riesgo incendio	Toxicidad
<b>Sílice cristalino</b>	Triclorosilano ( $\text{SiHCl}_3$ )	Severo riesgo cuando es expuesto al calor, llamas o aire	Moderadamente tóxico en caso de ingestión o inhalación
	Óxido de fósforo ( $\text{P}_2\text{O}_5$ )	Potencialmente explosivo al reaccionar con agua	Tóxico luego de inhalación o ingestión
	Ácido Clorhídrico ( $\text{HCl}$ )		Ácido corrosivo
<b>Sílice Amorfo</b>	Silano ( $\text{SiH}_4$ )	Produce ignición en aire, puede autoexplotar	Medianamente tóxico en caso de inhalación
	Fosfina ( $\text{PH}_3$ )	Ignición espontánea en aire Riesgo severo de incendio en caso de reacción química	Muy tóxico
	Diborano ( $\text{B}_2\text{H}_6$ )	Reacciona violentamente en aire Reacciona con el agua para ceder hidrógeno lo cual es potencialmente explosivo	Extremadamente tóxico
<b>CdTe</b>	Cadmio		Metal pesado tóxico y sospechado de ser cancerígeno
<b>CIS</b>	Hidruro de selenio ( $\text{SeH}_2$ )	Riesgo de incendio cuando es expuesto al calor o a las llamas  Forma mezclas explosivas en aire	Extremadamente tóxico

Debido al uso de estos materiales en el proceso de fabricación, es necesario llevar a cabo una serie de medidas preventivas y sistemas de control en el proceso de producción con el fin de minimizar los riesgos para los trabajadores. Estas medidas y sistemas de control variaran en función de los materiales y deben de estar monitorizadas y controladas para asegurar las operaciones y las condiciones de trabajo de los operarios.

Además de estos materiales, existen otros productos empleados que también pueden suponer un riesgo.



En el caso de las células de silicio la arena ( $\text{SiO}_2$ ) de que se parte es inofensiva, pero el HCl y las elevadas temperaturas a las que se trabaja pueden constituir un riesgo para el medioambiente en caso de escape o accidente.

Además, la obtención de silicio de grado metalúrgico es requerida en grandes cantidades para la industria del acero, siendo una pequeña proporción de este material la dedicada a la fabricación de las obleas de silicio. La emisión de polvo de sílice es uno de los inconvenientes de esta industria.

En los paneles solares, existen además polímeros inertes como el EVA, el PVB o el Tédlar. Estos polímeros no son tóxicos, pero pueden producir gases tóxicos en caso de incendio de los paneles fotovoltaicos.

Finalmente se puede señalar la existencia de fuentes contaminantes relacionadas con la producción de energía solar fotovoltaica aunque no sean debidas a la producción de paneles solares. Esta contaminación proviene de la fabricación de equipos tales como inversores, reguladores, estructuras de soporte, cables y especialmente acumuladores.

En la producción del panel solar se produce un gasto energético que genera residuos, como partículas de  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CO}_2$  etc. Esto se debe a que la energía utilizada en la fabricación del panel solar tiene su origen en la mezcla de fuentes energéticas convencionales del país de fabricación. Sin embargo, se puede afirmar que la emisión de estas sustancias debida a la fabricación de paneles solares es reducida, en comparación con la disminución en la emisión de sustancias de este tipo que supone la producción de electricidad por medios fotovoltaicos, en vez de con fuentes convencionales de energía.

El "Energy Payback Time" es el tiempo que tarda un módulo en generar la misma energía que la utilizada para ser producido. El tiempo de recuperación de la energía invertida, se calcula dividiendo la energía cautiva de un panel entre la tasa de generación energética del sistema:

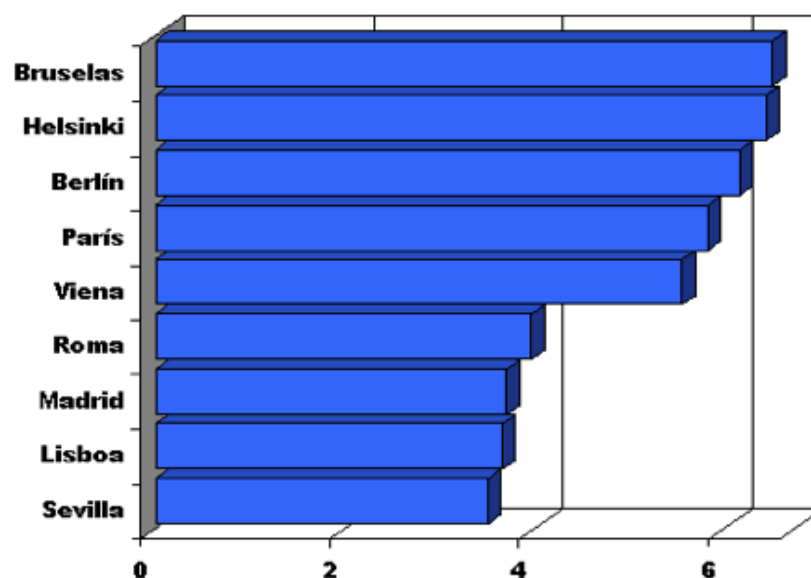
$$EPBT = \text{energía cautiva (kwh)} / \text{generación energética anual (kwh/año)}$$

El valor del EPBT no solo depende de la tecnología fotovoltaica usada, de la irradiancia del emplazamiento o de la eficiencia del panel, sino también de la eficiencia de los sistemas de generación de energía eléctrica a los que se sustituye.

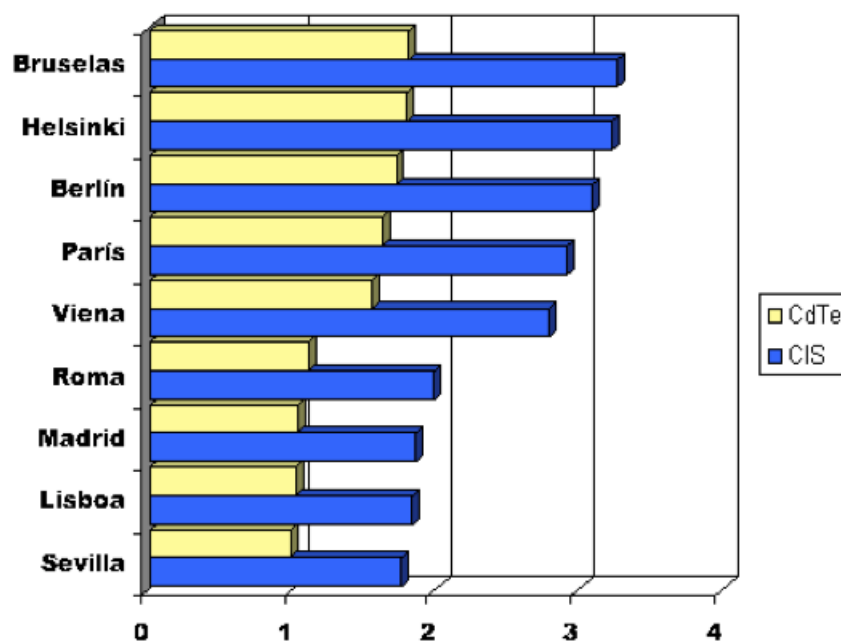
En la siguiente tabla se muestra el Energy payback time en función del tipo de celda.

Tipo de celda	Energy payback time
Sílice cristalino	4,1-2,3 años
Sílice amorfo	3-1,9 años
CdTe	0,5-0,9 años
CIGS	1,8-1,3 años

En la siguiente gráfica se muestra el Energy payback time de una célula de silicio policristalino en función del emplazamiento.



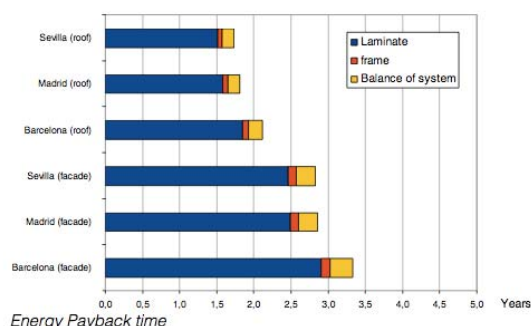
En la siguiente gráfica se muestra el Energy payback time de una célula de CdTe y CIS en función del emplazamiento.



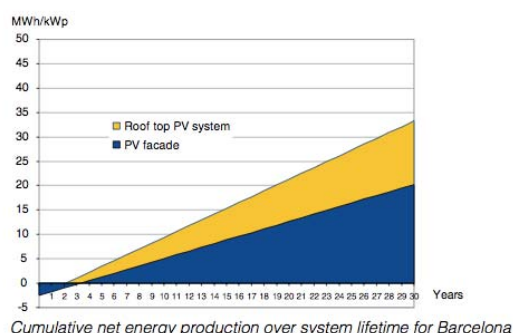
En las siguientes gráficas y tablas se muestra el estudio realizado sobre el Energy payback time de una célula de silicio instalada en cubierta y en fachada en distintos emplazamientos de España.



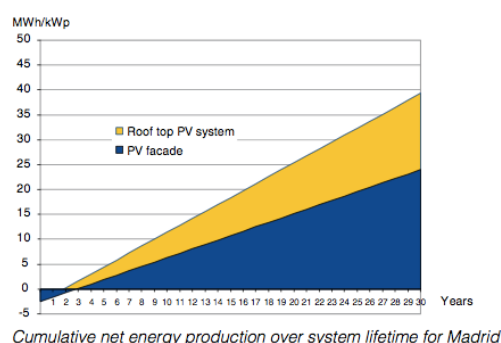
Location of studied cities



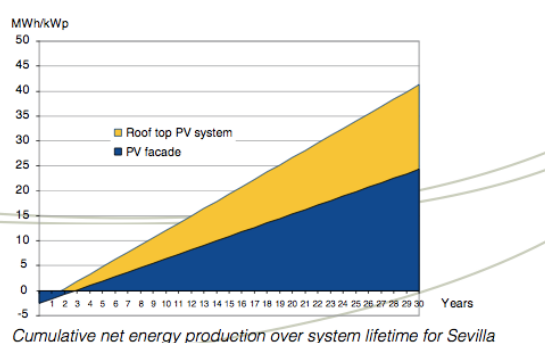
Barcelona	Global horizontal irradiation 1446 kWh/m <sup>2</sup>	
	Roof-top	Façade
Annual output [kWh/kWp]	1 193	759
Energy Pay-Back Time [years]	2,12	3,33
Energy Return Factor [number of times]	13,2	8,0
Potential for CO <sub>2</sub> mitigation [tCO <sub>2</sub> /kWp]	15,895	10,115



Madrid	Global horizontal irradiation 1660 kWh/m <sup>2</sup>	
	Roof-top	Façade
Annual output [kWh/kWp]	1 394	884
Energy Pay-Back Time [years]	1,81	2,86
Energy Return Factor [number of times]	15,6	9,5
Potential for CO <sub>2</sub> mitigation [tCO <sub>2</sub> /kWp]	18,579	11,778



Sevilla	Global horizontal irradiation 1754 kWh/m <sup>2</sup>	
	Roof-top	Façade
Annual output [kWh/kWp]	1 460	895
Energy Pay-Back Time [years]	1,73	2,82
Energy Return Factor [number of times]	16,3	9,6
Potential for CO <sub>2</sub> mitigation [tCO <sub>2</sub> /kWp]	19,456	11,919



## TOXICOLOGIA DE LOS PANELES INSTALADOS

En caso de incendio, se emitirá a la atmósfera sustancias tóxicas, pero precauciones contra incendios convencionales mitigarán este riesgo, haciéndolo comparable al de industrias que manejen sustancias peligrosas.

En la siguiente tabla se muestra el nivel de toxicidad en kg de masa corporal/m<sup>2</sup> celda en caso de incendio según el tipo de celda. De esta forma se puede comprobar como la célula de CdTe es la de mayor toxicidad, mientras que la célula de sílice amorfo es la de menor toxicidad.

Tipo de celda	Toxicidad (kg masa corporal/m <sup>2</sup> celda)
Sílice cristalino	0,086
Sílice amorfo	$4,8 \cdot 10^{-3}$
CdTe	2,5
CIGS	0,47

En caso de rotura o final de la vida útil de un panel, se están llevando a cabo y poniendo en funcionamiento distintas iniciativas voluntarias para el reciclado de los paneles, ya que en la actualidad no existe ninguna normativa que obligue al reciclado de los paneles fotovoltaicos.

En caso de disposición final de las celdas de CdTe, puede suponer un riesgo para la salud pública basado en la alta toxicidad del cadmio si la disposición final o el reciclaje no se realizan de acuerdo a la legislación de tratamiento de residuos peligrosos en plantas habilitadas.

Según la normativa de residuos peligrosos, el productor de un residuo peligroso debe cumplir con las siguientes obligaciones y requisitos:

- Autorización administrativa para la producción de residuos peligrosos
- Envasar y etiquetar adecuadamente los residuos.
- Almacenarlos en condiciones adecuadas y siempre por un tiempo inferior a 6 meses hasta a su entrega a gestor autorizado.
- Está prohibido el abandono vertido o eliminación incontrolada de residuos.
- Llevar un registro de los residuos peligrosos producidos o importados y del destino de los mismos (gestor autorizado).
- Anualmente el productor de residuos peligrosos cumplimentará la declaración anual de producción de residuos peligrosos.
- Notificar inmediatamente cualquier tipo de incidencia que pueda producirse durante la manipulación, almacenamiento y traslado de los residuos. Vertidos, derrames etc.
- Utilizar los documentos que la normativa establece para el traslado de residuos peligrosos.

Sin embargo el cadmio está presente en las celdas fotovoltaicas en concentraciones muy pequeñas (aproximadamente 10 gramos por m<sup>2</sup>) y además se encuentra en forma insoluble y con baja posibilidad de bioacumulación, por lo que los niveles de lixiviación en el caso de que estos residuos sean dispuestos en rellenos, se espera que sean bajos.

Según un estudio realizado por First Solar sobre sus células de CdTe, se han podido extraer las siguientes conclusiones:

Las propiedades físicas del CdTe, como su extremadamente baja presión de vapor, altos puntos de ebullición y fusión, junto con su insolubilidad en agua, limitan su movilidad. Además, la fina capa de CdTe presente en los módulos fotovoltaicos está sellada y protegida por dos láminas de vidrio. Por consiguiente, el riesgo de exposición para el medio ambiente o la salud en incendios, por roturas accidentales o fugas, es prácticamente inexistente.

- Una revisión por un panel de expertos, de los tres principales estudios sobre el perfil medioambiental de los paneles fotovoltaicos de CdTe, organizado por el Centro de Investigación Conjunto de la Comisión Europea y patrocinado por el Ministerio de Medio Ambiente de Alemania concluyó, "...el CdTe utilizado en los paneles fotovoltaicos está en una forma medioambiental estable que no tiene fugas en el medio ambiente durante su uso normal o accidentes previsibles, y por tanto éste puede considerarse el uso más seguro del cadmio en la actualidad, desde el punto de vista del medio ambiente".
- Análisis independientes indican que los módulos de CdTe no representan ningún riesgo durante incendios. El CdTe tiene una presión de vapor extremadamente baja, altos puntos de ebullición y fusión, y queda casi completamente sellado por vidrio fundido cuando se expone al fuego. La exposición de módulos fotovoltaicos de CdTe a temperaturas de llama entre 760° y 1100°C demostró que el CdTe se difunde en el interior del vidrio. en lugar de liberarse a la atmósfera. Temperaturas más altas producen una mayor difusión del CdTe en el vidrio.
- Durante experimentos de filtración al suelo, realizados al aire libre con pequeños fragmentos de módulos de CdTe, un estudio independiente estimó que, en el peor de los escenarios, los materiales filtrados al agua tendrían un nivel de concentración que no superaría en ningún caso el límite de concentración de cadmio máximo en el agua potable en Alemania.
- Los módulos de First Solar han sido probados de acuerdo con los protocolos estándar para el análisis de residuos, y se clasifican como residuos no peligrosos al final de su vida útil.

Otro impacto ambiental de la energía fotovoltaica está relacionado con las infraestructuras necesarias, la ocupación de espacio por parte de los paneles solares no integrados en la arquitectura. Una mejora sería apostar por un modo más simple, aprovechando la superficie de tejados y fachadas ya disponibles.