



Procesos innovadores basados en rutas químicas para tecnologías fotovoltaicas de capa fina de bajo coste y alta eficiencia

Bailo Bobi, Eduard,
autor

Monografía

"El trabajo presentado en esta tesis ha sido desarrollado en colaboración entre la empresa Francisco Albero S.A. U. (FAE) situada en L'Hospitalet de Llobregat (Barcelona, España) y el Institut de Recerca en Energia de Catalunya (IREC) situado en Sant Adrià del Besòs (Barcelona, España) entre los años 2016 y 2021. Este trabajo se enmarca dentro de los proyectos de carácter nacional: ECOART (RTC-2014-2294-3) y europeos: NOVACOST (PCIN-2013-128-CO2-01), RECLAIM (FP7-NMP-SME-6) Y MASTERPV (PCI2018-092945). El tema principal de la tesis es la investigación y el desarrollo de procesos de bajo coste basados en rutas químicas de impresión con el objetivo de demostrar su eficacia para abaratar costes en el proceso productivo de células fotovoltaicas de capa fina basadas en semiconductores calcogenuros, incluyendo calcopiritas (compuestos CuInSe_2 y CIGS (CuInGaSe_2)) y kesteritas (compuestos $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x, \text{Se}_{1-x})_4$). Además, en la tesis se ha abordado también el análisis del impacto de la pureza de los metales utilizados como materia prima en las tecnologías CIGS, simulando la presencia de impurezas derivadas de la utilización de In y Ga procedentes de procesos de reciclado y planteando la posible reducción de costes mediante la utilización de materias primas de menor pureza. La memoria está estructurada en 7 capítulos: El primer capítulo consta de una introducción y definición de los objetivos de la tesis, en el segundo capítulo se describe de forma detallada la metodología utilizada en el desarrollo de la tesis y los equipos y técnicas experimentales utilizados, mientras que en los capítulos 3 a 6 se aborda la descripción de los procesos desarrollados para la síntesis de las capas absorbedoras y contactos transparentes compatibles con el desarrollo de dispositivos de grado fotovoltaico y el estudio del impacto de la presencia de diferentes tipos de impurezas en las capas absorbedoras en tecnologías CIGS. Finalmente, el capítulo 7 presenta las principales conclusiones de la tesis. Seguidamente, se procede a un breve resumen de cada capítulo de forma individual: Capítulo 1: En las diferentes secciones de este capítulo se contextualiza el trabajo desarrollado dentro de la demanda energética tanto actual como futura, y se describe cómo el modelo de ciudades inteligentes o smart cities puede llegar a ser una respuesta sostenible a dicha demanda. En el modelo de ciudad inteligente, la generación de energía mediante fuentes renovables juega un papel relevante y, dentro del amplio abanico de energías renovables, la fotovoltaica se posiciona como una de las tecnologías clave. A continuación, se revisan los fundamentos teóricos en los que se basan los dispositivos fotovoltaicos, y se describen las diferentes generaciones de tecnologías fotovoltaicas analizando las ventajas y limitaciones potenciales de las diferentes tecnologías. Derivado del análisis aplicado, se identifica el potencial de los dispositivos de segunda generación basados en tecnologías de capa fina de calcogenuros (calcopirita y

kesterita) para el desarrollo de dispositivos "customizados" para nuevas aplicaciones de integración fotovoltaica avanzada. En este sentido, se plantea el interés en el desarrollo de rutas químicas de bajo coste y alta escalabilidad resultantes de los procesos de impresión para obtener una reducción relevante en los costes de producción de los dispositivos, y se describen los principios fundamentales de las tecnologías de impresión seleccionadas en el trabajo: serigrafía e inkjet. Por último, se especifican los objetivos de la tesis.

Capítulo 2: En este capítulo se describe la metodología empleada para la fabricación de los prototipos de células solares que han sido producidos durante el desarrollo de la tesis. Esto incluye la descripción de las diferentes capas funcionales que han sido integradas en la arquitectura de los dispositivos en función de la tecnología utilizada, explicando así las diferencias entre los diferentes dispositivos desarrollados. El capítulo incluye también una descripción de los equipos utilizados para el desarrollo de los diferentes procesos analizados en la tesis y para la caracterización de las diferentes capas desarrolladas y de los dispositivos fotovoltaicos.

Capítulo 3: En este capítulo se explora una ruta química para la síntesis de capas absorbedoras de CuInSe₂ de grado fotovoltaico a partir de la impresión por serigrafía de tintas basadas en nanopartículas de CuO e In₂O₃, evitando la utilización de compuestos altamente tóxicos como el H₂Se y gases explosivos como el H₂. En el capítulo se demuestra cómo mediante la utilización de mezclas Ar/H₂ con baja concentración de H₂ es posible reducir las nanopartículas de óxido a su forma metálica, acondicionando el material precursor para su posterior selenización. Este proceso térmico reactivo parece ser el paso crítico para obtener una calidad cristalina aceptable de las capas de CuInSe₂. La optimización de la ruta térmica propuesta basada en gases menos tóxicos, más seguros y más respetuosos con el medio ambiente ha permitido la demostración de dispositivos de grado fotovoltaico, obteniendo una célula solar de 2,4% de eficiencia. De la misma manera, se han identificado los factores claves que limitan en este momento la eficiencia de las células, que incluyen la presencia de las fases secundarias residuales asociadas a compuestos de In-O e In-Se y la existencia de efectos de sobreselenización del contacto posterior de Mo durante la recristalización de las capas.

Capítulo 4: En este capítulo se describe el análisis que se ha desarrollado sobre el impacto de la presencia de impurezas químicas en las capas CIGS absorbedoras que corresponden a impurezas típicas presentes en In y Ga procedentes de procesos de reciclado industrial- sobre las características de las células solares. Este estudio persigue el objetivo de demostrar la viabilidad de la utilización de materias primas de menor pureza para la fabricación de los dispositivos, con el objetivo de reducir los costes de producción, y plantear la posible re-utilización como materia prima de metales críticos por su escasez en la corteza terrestre (In, Ga) procedentes de procesos industriales de reciclado. Para ello se han caracterizado las capas funcionales obtenidas introduciendo de forma controlada diferentes concentraciones de las impurezas y se ha analizado su impacto sobre las propiedades optoelectrónicas de las células solares de calcopirita fabricadas. Cabe destacar que el presente trabajo, se ha realizado dentro del marco del proyecto RECLAIM (FP7-NMP-SME-6) donde el consorcio estaba compuesto por empresas de reciclado que han proporcionado información sobre procesos industriales de reciclado para la recuperación del In y el Ga. Esto ha permitido centrar el estudio a las impurezas detectadas en estos procesos: Al, Zn, Ge, Fe, V y Sb. Los resultados de este análisis indican cómo únicamente en el caso del Fe se observa un comportamiento claramente perjudicial sobre la eficiencia de los dispositivos, mientras que en los otros casos el impacto sobre las características optoelectrónicas de las células solares es muy reducido, observando en algunos casos una mejora de los dispositivos. En este trabajo, se ha aplicado la metodología de análisis basada en la utilización de la espectroscopia Raman que ha sido desarrollada para la caracterización avanzada de la región superficial de las capas absorbedoras

"El trabajo presentado en esta tesis ha sido desarrollado en colaboración entre la empresa Francisco Albero S.A. U. (FAE) situada en L'Hospitalet de Llobregat (Barcelona, España) y el Institut de Recerca en Energia de Catalunya (IREC) situado en Sant Adrià del Besòs (Barcelona, España) entre los años 2016 y 2021. Este trabajo se enmarca dentro de los proyectos de carácter nacional: ECOART (RTC-2014-2294-3) y europeos: NOVACOST (PCIN-2013-128-CO2-01), RECLAIM (FP7-NMP-SME-6) Y MASTERPV (PCI2018-092945). El tema principal de la tesis es la investigación y el desarrollo de procesos de bajo coste basados en rutas químicas de impresión con el objetivo de demostrar su eficacia para abaratar costes en el proceso productivo de células fotovoltaicas de capa fina basadas en semiconductores calcogenuros, incluyendo calcopiritas (compuestos CuInSe₂ y CIGS (CuInGaSe₂)) y kesteritas (compuestos Cu₂ZnSn(S_xSe_{1-x})₄). Además, en la tesis se ha abordado también el análisis del impacto de la pureza de los metales utilizados como materia prima en las tecnologías CIGS, simulando la presencia de impurezas derivadas de la utilización de In y Ga procedentes de procesos de reciclado y planteando la posible reducción de costes mediante la utilización de

materias primas de menor pureza. La memoria está estructurada en 7 capítulos: El primer capítulo consta de una introducción y definición de los objetivos de la tesis, en el segundo capítulo se describe de forma detallada la metodología utilizada en el desarrollo de la tesis y los equipos y técnicas experimentales utilizados, mientras que en los capítulos 3 a 6 se aborda la descripción de los procesos desarrollados para la síntesis de las capas absorbedoras y contactos transparentes compatibles con el desarrollo de dispositivos de grado fotovoltaico y el estudio del impacto de la presencia de diferentes tipos de impurezas en las capas absorbedoras en tecnologías CIGS. Finalmente, el capítulo 7 presenta las principales conclusiones de la tesis. Seguidamente, se procede a un breve resumen de cada capítulo de forma individual:

Capítulo 1: En las diferentes secciones de este capítulo se contextualiza el trabajo desarrollado dentro de la demanda energética tanto actual como futura, y se describe cómo el modelo de ciudades inteligentes o smart cities puede llegar a ser una respuesta sostenible a dicha demanda. En el modelo de ciudad inteligente, la generación de energía mediante fuentes renovables juega un papel relevante y, dentro del amplio abanico de energías renovables, la fotovoltaica se posiciona como una de las tecnologías clave. A continuación, se revisan los fundamentos teóricos en los que se basan los dispositivos fotovoltaicos, y se describen las diferentes generaciones de tecnologías fotovoltaicas analizando las ventajas y limitaciones potenciales de las diferentes tecnologías. Derivado del análisis aplicado, se identifica el potencial de los dispositivos de segunda generación basados en tecnologías de capa fina de calcogenuros (calcopirita y kesterita) para el desarrollo de dispositivos "customizados" para nuevas aplicaciones de integración fotovoltaica avanzada. En este sentido, se plantea el interés en el desarrollo de rutas químicas de bajo coste y alta escalabilidad resultantes de los procesos de impresión para obtener una reducción relevante en los costes de producción de los dispositivos, y se describen los principios fundamentales de las tecnologías de impresión seleccionadas en el trabajo: serigrafía e inkjet. Por último, se especifican los objetivos de la tesis.

Capítulo 2: En este capítulo se describe la metodología empleada para la fabricación de los prototipos de células solares que han sido producidos durante el desarrollo de la tesis. Esto incluye la descripción de las diferentes capas funcionales que han sido integradas en la arquitectura de los dispositivos en función de la tecnología utilizada, explicando así las diferencias entre los diferentes dispositivos desarrollados. El capítulo incluye también una descripción de los equipos utilizados para el desarrollo de los diferentes procesos analizados en la tesis y para la caracterización de las diferentes capas desarrolladas y de los dispositivos fotovoltaicos.

Capítulo 3: En este capítulo se explora una ruta química para la síntesis de capas absorbedoras de CuInSe₂ de grado fotovoltaico a partir de la impresión por serigrafía de tintas basadas en nanopartículas de CuO e In₂O₃, evitando la utilización de compuestos altamente tóxicos como el H₂Se y gases explosivos como el H₂. En el capítulo se demuestra cómo mediante la utilización de mezclas Ar/H₂ con baja concentración de H₂ es posible reducir las nanopartículas de óxido a su forma metálica, acondicionando el material precursor para su posterior selenización. Este proceso térmico reactivo parece ser el paso crítico para obtener una calidad cristalina aceptable de las capas de CuInSe₂. La optimización de la ruta térmica propuesta basada en gases menos tóxicos, más seguros y más respetuosos con el medio ambiente ha permitido la demostración de dispositivos de grado fotovoltaico, obteniendo una célula solar de 2,4% de eficiencia. De la misma manera, se han identificado los factores claves que limitan en este momento la eficiencia de las células, que incluyen la presencia de las fases secundarias residuales asociadas a compuestos de In-O e In-Se y la existencia de efectos de sobreselenización del contacto posterior de Mo durante la recristalización de las capas.

Capítulo 4: En este capítulo se describe el análisis que se ha desarrollado sobre el impacto de la presencia de impurezas químicas en las capas CIGS absorbedoras; que corresponden a impurezas típicas presentes en In y Ga procedentes de procesos de reciclado industrial- sobre las características de las células solares. Este estudio persigue el objetivo de demostrar la viabilidad de la utilización de materias primas de menor pureza para la fabricación de los dispositivos, con el objetivo de reducir los costes de producción, y plantear la posible re-utilización como materia prima de metales críticos por su escasez en la corteza terrestre (In, Ga) procedentes de procesos industriales de reciclado. Para ello se han caracterizado las capas funcionales obtenidas introduciendo de forma controlada diferentes concentraciones de las impurezas y se ha analizado su impacto sobre las propiedades optoelectrónicas de las células solares de calcopirita fabricadas. Cabe destacar que el presente trabajo, se ha realizado dentro del marco del proyecto RECLAIM (FP7-NMP-SME-6) donde el consorcio estaba compuesto por empresas de reciclado que han proporcionado información sobre procesos industriales de reciclado para la recuperación del In y el Ga. Esto ha permitido centrar el estudio a las impurezas detectadas en estos procesos: Al, Zn, Ge, Fe, V y Sb. Los resultados de este análisis indican cómo únicamente en el caso del Fe se observa un comportamiento claramente perjudicial sobre la eficiencia de los dispositivos, mientras que en los otros casos el

impacto sobre las características optoelectrónicas de las células solares es muy reducido, observando en algunos casos una mejora de los dispositivos. En este trabajo, se ha aplicado la metodología de análisis basada en la utilización de la espectroscopia Raman que ha sido desarrollada para la caracterización avanzada de la región superficial de las capas absorbedoras

<https://rebiunoda.pro.baratznet.cloud:28443/OpacDiscovery/public/catalog/detail/b2FpOmNlbGVicmF0aW9uOmVzLmJhcmF0ei5yZW4vMzYzNjlxMzI>

Título: Procesos innovadores basados en rutas químicas para tecnologías fotovoltaicas de capa fina de bajo coste y alta eficiencia

Edición: Unrestricted online access star

Editorial: [Barcelona] Universitat de Barcelona 2022

Descripción física: 1 recurs en línia (219 pàgines)

Nota general: Programa de Doctorat en Nanociències / Tesi realitzada a l'Institut de Recerca en Energia de Catalunya (IREC) i Francisco Albero S.A.U (FAE)

Tesis: Tesi Doctorat Universitat de Barcelona. Facultat de Física 2022

Enlace a lengua original: Cèl·lules fotovoltaiques thub

Enlace a suplemento/número especial: Pérez Rodríguez, Alejandro supervisor acadèmic

Baratz Innovación Documental

- Gran Vía, 59 28013 Madrid
- (+34) 91 456 03 60
- informa@baratz.es