

Ponencia nº 44- C1

DESARROLLO DE DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS DE BAJO COSTE SOBRE SUSTRATOS CERAMICOS COMERCIALES

Orozco-Messana, J.⁽¹⁾; Donderis, V.⁽¹⁾; Cembrero, J.⁽¹⁾; Hernández-Fenollosa, M. A.⁽²⁾

⁽¹⁾ Universidad Politécnica de Valencia, Instituto de Tecnología de Materiales

Camino de Vera s/n, Valencia (España); jaormes@cst.upv.es

⁽²⁾ Departamento de Física Aplicada, Universidad Politécnica de Valencia, Camí de Vera s/n, 46071, Valencia, (España)

Palabras clave: Electrodeposición, PECVD, Baldosa fotovoltaica, óxidos metálicos

RESUMEN:

El presente estudio desarrolla la fabricación de materiales fotovoltaicos obtenidos mediante tecnologías de bajo coste aplicados en la producción de células fotovoltaicas en proceso pre-industrial. En concreto, se ha trabajado mediante electrodeposición (ED) y deposición química asistida por plasma (PECVD). El objetivo del estudio es analizar la influencia de las características de estos materiales en la conversión fotovoltaica del correspondiente dispositivo, y comparar esos resultados con los obtenidos en obleas comerciales difundidas en hornos de difusión. Siendo el objetivo final proponer nuevos procesos de elaboración y deposición de materiales fotovoltaicos más económicos y que permitan la utilización de sustratos cerámicos comerciales.

Los materiales óptimos elegidos para ser utilizados en el objetivo que nos proponemos cumplen la condición de comportarse como un dispositivo fotovoltaico de lámina delgada. Es decir, se requieren espesores menores de 2 micras en todo el conjunto del dispositivo para realizar la conversión eléctrica requerida. Los materiales base con los que hemos trabajado han sido semiconductores nanocrystalinos mesoporosos (ZnO y TiO₂) para la elaboración de células fotovoltaicas híbridas y capas semiconductoras de silicio amorfo con distintos tipos de dopantes, que configuran las diferentes capas de la célula tipo diodo PIN. Estos materiales han sido caracterizados usando técnicas diversas para cuantificar la aptitud fotovoltaica del material y, al tiempo, establecer una correlación entre morfología y propiedades optoelectrónicas. Particularmente, se han analizado las propiedades ópticas, eléctricas y estructurales de los mas indicados para la aplicación propuesta.

El sustrato desarrollado se basa en las formulaciones de cerámicas comerciales de revestimiento exterior adaptadas a los requerimientos superficiales de plenitud y ausencia de contaminantes. Se incide en el uso de materias primas de alta calidad como arcillas y feldespatos, y cementos vítreos superficiales, ecocompatibles y reciclables. Se utilizan capas de esmalte específicamente diseñadas para conseguir su adaptación al material fotovoltaico dentro de los ciclos cerámicos, con lo cual, se trascienden las dimensiones clásicas, al tiempo que garantizan las diversas fases del proceso a través de una serie de rigurosos controles en todas ellas.

1. INTRODUCCION

La integración de la cerámica y la función de captación solar es un reto importante de cara a la industria cerámica actual. En efecto, el desarrollo de paneles cerámicos para fachada y tejas para cubiertas con capacidad de generación de energía eléctrica mediante materiales fotovoltaicos aporta un valor añadido intrínseco a la cerámica con un potencial de retorno de la inversión altísimo teniendo en cuenta la evolución del sector energético y los bajos costes de mantenimiento previsible. Las premisas de estos productos requieren de una construcción flexible y parametrizable que permita optimizar las variables para el aprovechamiento de la energía solar, así como su integración en fachadas y tejados con una perfecta asimilación por los instaladores. En segundo término, aunque no por ello con menor importancia, se debe asegurar una operación continuada durante al menos 25 años con un diseño pensado en la mantenibilidad de la instalación.

En la actualidad, el mercado cerámico está buscando ávidamente diversificar la producción a través de la integración de nuevas funcionalidades tecnológicas para así establecer una barrera comercial a los productos fabricados en países asiáticos. En la medida que se desarrolle un producto fiable e integrado, con un bajo coste de producción, se estará en disposición de abastecer de forma competitiva el prometedor mercado energético sostenible.

Las células fotovoltaicas con implantación industrial en la actualidad son dispositivos laminares estratificados, de hasta varios dm^2 de superficie externa, fabricados mediante el apilamiento sucesivo de películas compactas de distinto espesor y composición, cada una de las cuales desempeña una función distinta y complementaria dentro del dispositivo. De entre los aspectos principales a mejorar en estas últimas células está su eficiencia en cuanto a la conversión de la energía, el coste precio de fabricación, y su integración funcional en grandes superficies, como la edificación, siendo este el problema que se aborda en el trabajo que presentamos

El rendimiento de las células fotovoltaicas comerciales actuales (basadas en semiconductores III-V, en las de Si poli o monocristalino, o las de calcogenuros) está determinado por los distintos procesos de fabricación de las mismas [1,2]. En todas ellas la formación de diversas intercaras son procesos comunes y el tipo de crecimiento de la capa, el tipo de frontera entre ellas, la aparición de nuevas especies químicas, etc., van a condicionar el rendimiento final de la célula y, por tanto, la calidad del producto final y el grado de competitividad de la empresa fabricante [3,4]. La optimización de esas intercaras constituye un reto para la industria fotovoltaica, optimización que se tiene que basar en un conocimiento exhaustivo de las diversas uniones. En este sentido, el primer paso consiste en detectar la influencia de los distintos procesos de la fabricación en el rendimiento de la célula.

Así mismo, el éxito en la implantación de la energía fotovoltaica pasa por obtener células fotovoltaicas más baratas y más eficientes. Es por lo tanto necesario disminuir los costes y el tiempo de producción de las células sin disminuir su rendimiento; y para ello es necesario utilizar procesos de producción más eficaces y más rápidos. Estas metas son comunes a todos los fabricantes de células fotovoltaicas, su consecución se traduce en una mayor competitividad con todas las consecuencias económicas y sociales que supone aumentar la penetración en un mercado emergente y tan competitivo como el de la energía solar. Teniendo en cuenta el escenario presentado se han seleccionado las dos técnicas más prometedoras en el sector fotovoltaico para fabricar paneles fotovoltaicos de bajo coste y rendimiento aceptable. Estos procesos básicos se han desarrollado utilizando como base un sustrato cerámico de bajo coste con resultados prometedores. Los pormenores de este trabajo se describen a continuación.

2. EXPERIMENTAL

2.1. MATERIAL CERAMICO

Se utilizó arcilla blanca comercial suministrada por Atomix S.A. (Onda) a partir de las canteras de: San Juan de Moró (Castellón). Se realizó una caracterización completa con los resultados mostrados en el difractograma de rayos X de la Fig.1 y que se describen en el siguiente análisis.

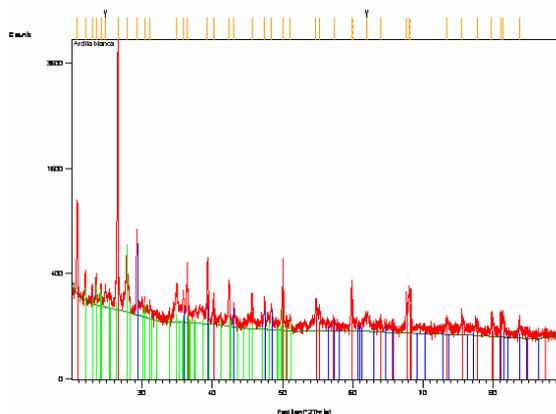


Fig.1 Difractograma de rayos X de la arcilla.

Especies cristalinas (semicuantitativo):

Sepiolita: 3% ; Calcita: 5% ; Caolinita: 18% ; Cuarzo: 34% ; Feldespaio potásico: 6% ; Illita (o mica): 30% ; Otros: 4% ;

Características fisico-químicas para proceso:

Carbonatos: 12 - 13%; Humedad de prensado: 5 - 7%; Resistencia mecánica en cocido: > 200 kg/cm²; Temperatura de cocción: 1070 - 1140 °C; Contracción lineal: < 0.5%; Absorción de agua: 8-10 %; Rechazo a 63 m: 1%

Propiedades tras cocción (a 1040°C):

Absorción H₂O: 10-12 %; Resistencia a la rotura: 760 N; Resistencia a la flexión: 14'6 N/mm²

La citada arcilla fué prensada en doble etapa siendo después engobada y esmaltada en campana con una composición base ZnO adaptada a las características dilatométricas de la arcilla.

La composición del esmalte se ajustó sobre un 5% base de ZnO para mejorar su compatibilidad cristalográfica y variando el porcentaje de fundente para que la dilatometría esperada para el rango de temperaturas en proceso y servicio no crease problemas de agrietamiento.

2.2. RECUBRIMIENTOS POR ELECTRODEPOSICION

Se partió de una capa conductora de ITO (resistividad a temperatura ambiente 10 Ω/cm²) sobre la muestra. Las muestras con la capa conductora fueron limpiadas inutilizando agitación ultrasónica en una mezcla de acetona y etanol durante 5 minutos para ser posteriormente enjuagadas en agua destilada justo antes de ser recubiertas.

Posteriormente, las muestras fueron recubiertas electrolíticamente por el método galvanostático, optimizándose las condiciones de deposición a 1 mA/cm² durante 10 minutos, utilizando un electrolito con una composición 0'005 M de ZnCl₂ y 0'1 M de KCl. La temperatura se fijó a 80°C mediante un baño termostatzado para la celda. La célula garantizaba las condiciones de trabajo y barboteo en oxígeno para un contraelectrodo de platino y electrodo de referencia de calomelanos.

Se probaron en forma secuencial distintos electrolitos simultáneos, InCl₂ y Al₂Cl₃, a fin de intentar dopar las estructuras de ZnO. También se sometieron las muestras a un recocido a 300°C durante una hora en atmósfera normal. Todas estas condiciones de trabajo se habían experimentado en trabajos previos [7].

No se procedió a la terminación del dispositivo con la capa orgánica dada la baja homogeneidad de la capa depositada.

2.3. RECUBRIMIENTOS POR PECVD

Las muestras cerámicas fueron sometidas a un metalizado con cromo a vacío con un espesor medio de 10 nm. Posteriormente, se depositaron en pasos sucesivos 4 capas de silicio amorfo con distintos dopantes en un reactor PECVD de la Universidad Politécnica de Paris según el proceso descrito en [8]. Se ajustaron los espesores de las distintas capas a fin de optimizar las condiciones de anclaje y rendimiento fotovoltaico. Al final, se desarrolló el "sándwich" que se observa en la figura siguiente.

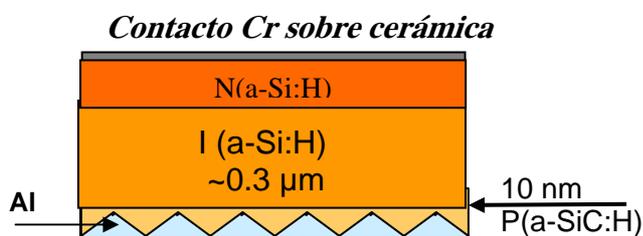


Fig.2 Estructura del dispositivo fotovoltaica en silicio amorfo

3. RESULTADOS

3.1. ELECTRODEPOSICION

En primer lugar se analizó la presencia de indio y aluminio como dopante intersticial en la red cristalina del ZnO. Mediante difracción de rayos X se verificó la existencia y evolución de la concentración de indio y aluminio intersticiales (Fig. 3).

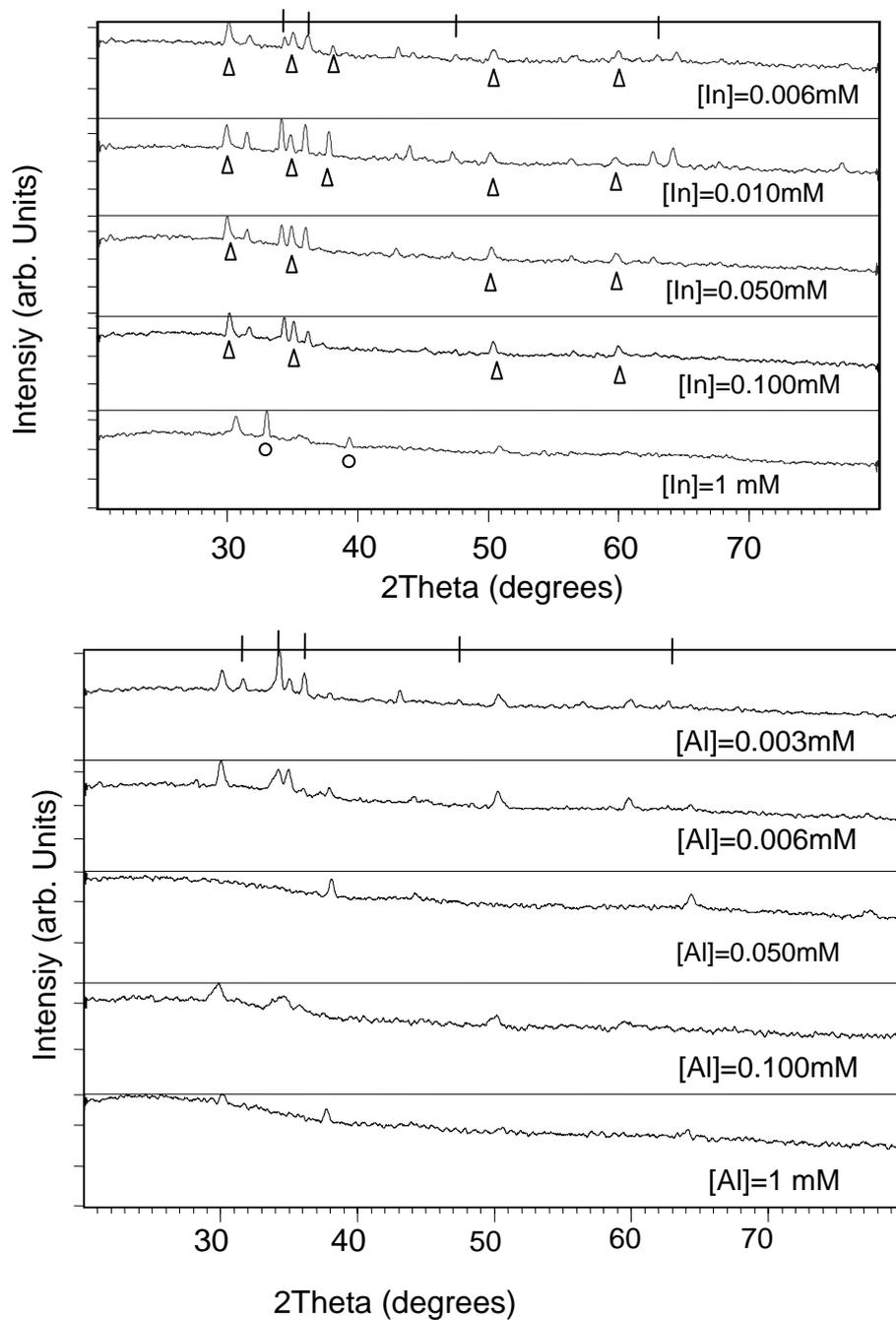


Fig.3 Difractograma de rayos X con la evolución de In y Al intersticiales en matriz de ZnO.

Posteriormente se analizó la morfología de las columnas mediante microscopía electrónica de barrido y EDX verificándose la naturaleza nanocolumnar de los cristales de ZnO, su composición, y su potencial como formadores de dispositivos fotovoltaicos. Sin embargo, esta capa no era uniforme ni homogénea por lo que variaban de forma importante las morfologías presentes (figura 4). La naturaleza cristalina de las nanocolumnas se comprobó mediante EBSD definiéndose esta en Wurtzita.

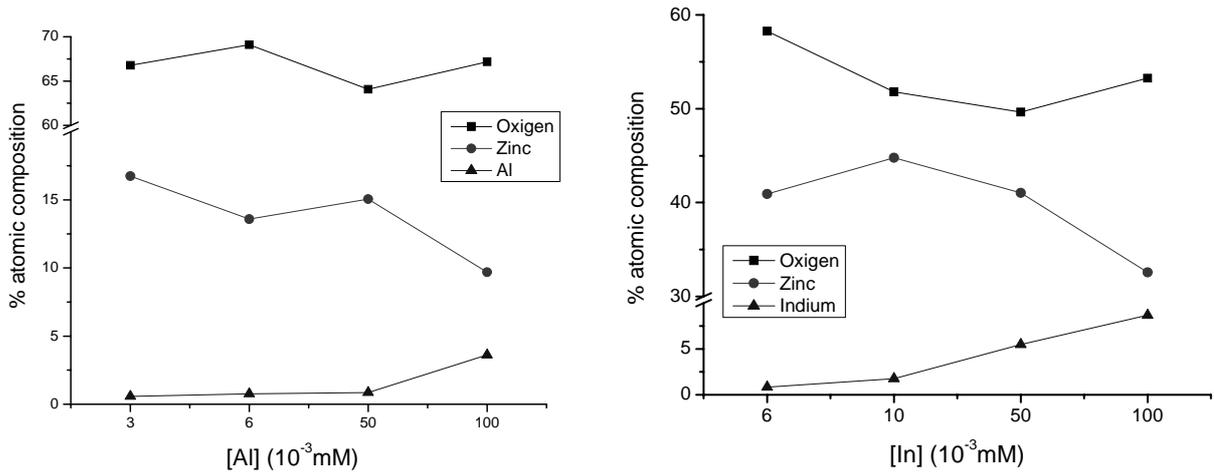
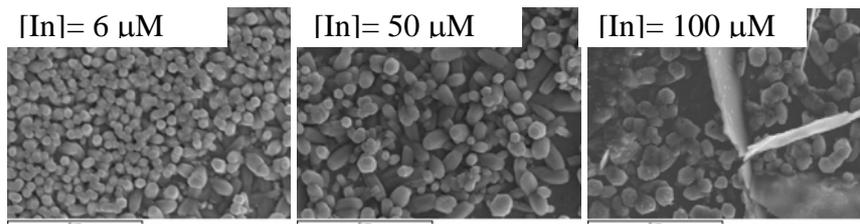


Fig.4 SEM y composición de las nanocolumnas de ZnO.

Por último, la movilidad de los portadores mayoritarios se realizó mediante medidas de efecto Hall. Los resultados presentados en la figura 5 muestran una movilidad de portadores, en el caso del dopado con Indio, de 21 cm²/Vs, adecuada para el desarrollo de dispositivos.

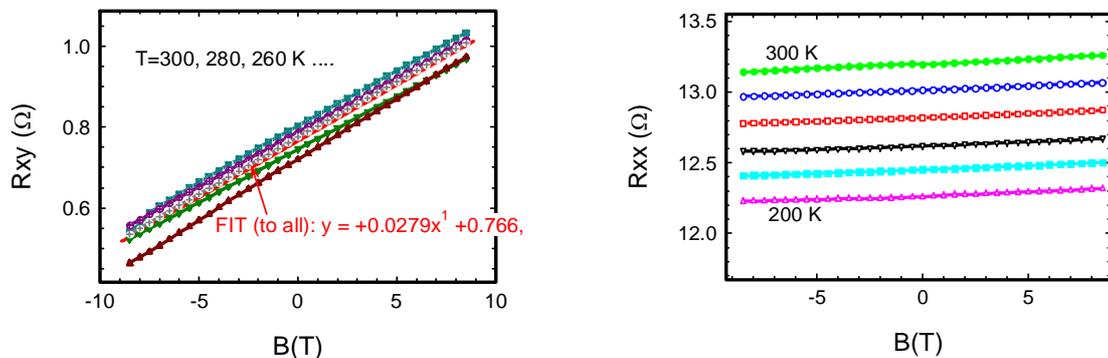


Fig.5 Concentración de portadores

3.2. PECVD

Se realizó en primer lugar un análisis morfológico por SEM del dispositivo fotovoltaico fabricado. En la figura 6 se puede observar la naturaleza amorfa de la capa de silicio. Teniendo en cuenta que la capa de metalizado en cromo replica en pocos nanómetros la topografía inferior, la presencia de irregularidades superficiales se debe a la capa de esmalte sobre el sustrato cerámico. También se observaron pequeños puntos negros en la superficie, que tras un estudio detallado, se comprobó correspondían a cortocircuitos que perjudicaban la integridad del dispositivo fotovoltaico.

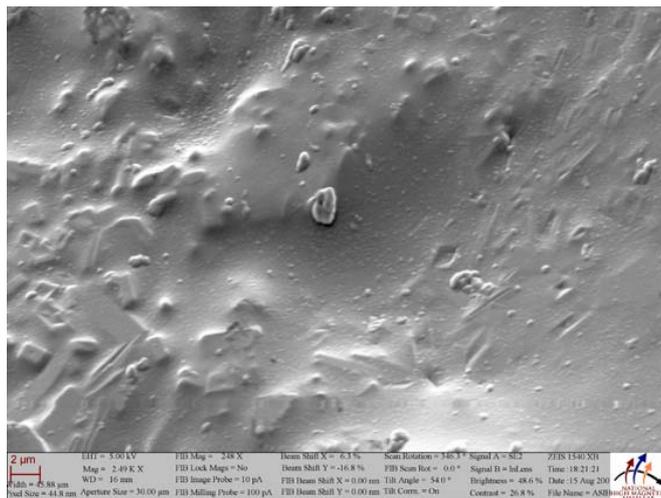


Fig.6 SEM de la muestra de silicio amorfo.

Posteriormente, se obtuvo la curva IV de todo el dispositivo para verificar la naturaleza fotovoltaica real tal y como aparece en la figura 7. Esta curva tuvo que realizarse de forma puntual pues la existencia de cortocircuitos en algunas zonas impedía analizar toda la superficie en su conjunto.

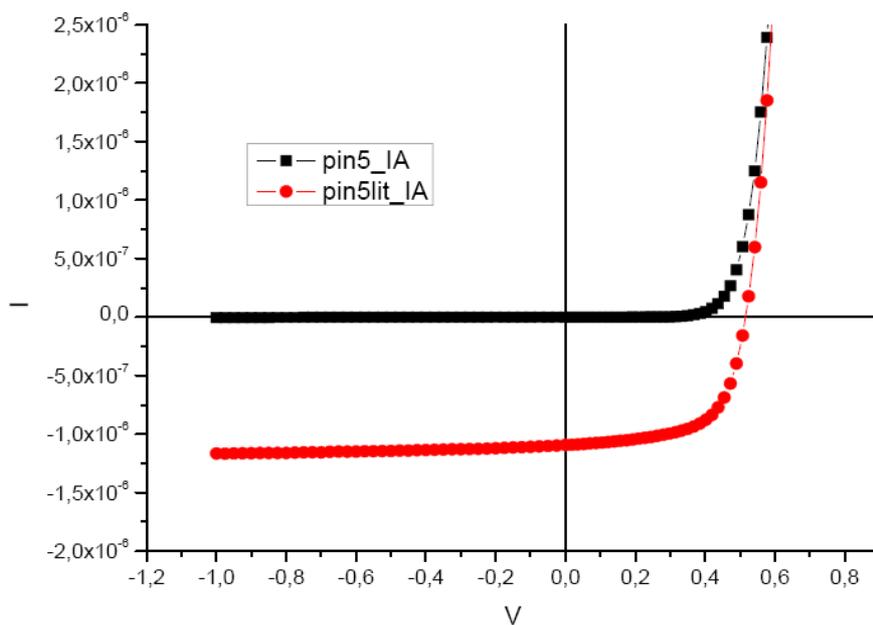


Fig.7 Curva IV del dispositivo elaborado con silicio amorfo.

4. CONCLUSIONES

A la vista de los resultados expuestos se demuestra la posibilidad real de obtener dispositivos fotovoltaicos industriales directamente sobre sustratos cerámicos. Las técnicas utilizadas presentan el potencial de obtener un coste razonable para poder alcanzar la producción industrial en soportes cerámicos con una integración directa sobre la construcción y así reducir los costes operativos del aprovechamiento solar en edificios.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer su colaboración de l'Ecole Polytechnique de Paris (Francia) y del National High Magnetic Field Laboratory de Tallahassee (EEUU) sin cuya colaboración no hubiera podido llevarse a cabo este trabajo. También se quiere destacar la desinteresada colaboración de la empresa de

Onda Cerámicas Miura por su inestimable ayuda y el soporte financiero de la Generalitat Valenciana (Conselleria d'Empresa, Universitat i Ciència), GV06/015.

6. REFERENCIAS

- [1] Fath P; Nussbaume H; Burkhardt R., SOL ENERG MAT AND SOLC 74 (2002) 127-131
- [2] Neu W et al., SOL ENERG MAT AND SOLC, 74 (2002) 139-146
- [3] Bruton TM, SOL ENERG MAT AND SOLC 72 (2002), 3-10
- [4] Geigerr P et al, SOL ENERG MAT AND SOLC 72 (2002) 155-163
- [5] Donderis, V.; Orozco, J.; Curiel, J.; Cembrero, J.; Hernández-Fenollosa, M.A.; Role of dopants on morphology and optical properties of ZnO nanostructures Films obtained by electrodeposition. E-MRS symposium 2007.
- [6] Hamma, S.; Roca i Cabarrocas, P.; Long range effects of hydrogen during microcrystalline silicon growth. Thin Solid Films , Volume 296, Issues 1-2, March 1997, Pages 11-14 .
- [7] Cembrero, J.; Elmanoumi, A.; Hartiti, B.; Mollar, M.; Marí, B. Thin Solid Films 2004, 451-452, 198
- [8] M. Izaki, S. Watase, H. Takahashi, Appl. Phys. Lett. 83 (2003) 4930.
- [9] M. Izaki, S. Watase, H. Takahashi, Adv. Mater. 15 (2003) 2000.
- [10] R. Könenkamp, R.C. Word, M. Godinez; Nano Letters 5, 2005 (2005).
- [11] B. Marí, M. Mollar, A. Mechkour, B. Hartiti, M. Perales, J. Cembrero, Microelectron. J. 35 (2004) 79-82
- [12] Marí, B.; Manjón, F.J.; Mollar, M.; Cembrero, J.; Gómez, R. Applied Surface Science 2826, 2831 (2006)
- [13] Marí, B.; Cembrero, J.; Manjon, F. J.; Mollar, M.; Gómez, R. Physica Status Solidi (a) 2005, 202, 1602
- [14] Q. Wang, G. Wang, J. Jie, X. Han, B. Xu, J.G. Hou. Thin solid films 492 (2005) 61-65
- [15] J. Wang, G. Du, Y. Zhang, B. Zhao, X. Yang, D. Liu. Journal of Crystal Growth 263 (2004) 269-272.
- [16] F.Leiter, H.Alves, D.Pfisterer, N.G.Romano, D.M.Hofmann, B.K.Meyer; Physica B 340-342, 201 (2003).