



UNIVERSITAT DE
BARCELONA

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

Eduard Bailo Bobi



Aquesta tesi doctoral està subjecta a la llicència **Reconeixement- Compartiqual 4.0. Espanya de Creative Commons.**

Esta tesis doctoral está sujeta a la licencia **Reconocimiento - Compartiqual 4.0. España de Creative Commons.**

This doctoral thesis is licensed under the **Creative Commons Attribution-ShareAlike 4.0. Spain License.**

Tesi doctoral

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

Eduard Bailo Bobi



UNIVERSITAT_{DE}
BARCELONA

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



Memoria presentada para optar al grado de doctor por la
Universidad de Barcelona.

Programa de doctorado en Nanociencia

Autor: Eduard Bailo Bobi

Directors: Dr. Alejandro Pérez Rodríguez i Dr.
Francisco Ramos Pérez

Tutor: Dr. Alejandro Pérez Rodríguez



UNIVERSITAT DE
BARCELONA

“The wisdom of the fool won't set you free”

New order

“A mathematician is more than a machine that turns coffee into theorems”

Alfréd Rényi

Dedicada a las dos personas que más me han motivado a terminar esta tesis: a mi Padre y mi hijo Pablo que viene en camino. A uno por qué todavía no puede leerla, y otro por qué ya no puede leerla

Agradecimientos

Me gustaría empezar los agradecimientos haciendo especial mención a mis directores y tutor: Profesor Alejandro Pérez y Doctor Francisco Ramos por su tiempo, tutelaje, correcciones, buen hacer y buenos consejos. Sin duda, sin ellos el presente trabajo no habría sido posible. Con especial agradecimiento al Marcel, ya que es con quien he trabajado más estrechamente durante el proyecto de tesis y es para mí, un verdadero placer haber trabajado contigo y he disfrutado muchísimo hablando de ciencia, observando la infinita paciencia que tienes en frente de los problemas y viendo como siempre mantienes un rigor científico. Gracias de verdad, bajo mi opinión, debería de haber más investigadores/científicos como tú en este mundo. Aunque la normativa no ha permitido que fueses director de esta tesis, siempre te consideraré como tal.

También me gustaría hacer mención y agradecer a la comisión de seguimiento por sus tareas buen hacer y seguimiento durante la tesis: Dr. Edgardo Saucedo, Dr. Daniel Prades y el ya mencionado Dr. Marcel Placidi.

Quería agradecer encarecidamente a la propiedad y gerencia de la empresa Francisco Alberó S.A.U. por permitirme y darme el espacio de realizar la presente tesis. Es algo que nunca olvidaré y siempre llevaré con orgullo.

Siguiendo con la gente de IREC, también tengo un especial agradecimiento a la Dra. Mónica Colina, con ella hemos pasado muchas horas peleándonos para que las celdas funcionaran, analizando la causas, proponiendo acciones, etc. Sin tu trabajo, este proyecto de tesis no se habría podido hacer. Gracias de verdad. A Edgardo, siempre he admirado tu creatividad, tu rapidez en desarrollar una idea innovadora y agradezco tus consejos, así como tu apoyo en los primeros viajes que no fueron fáciles para mí.

En IREC he tenido la oportunidad de conocer gente maravillosa con ganas de investigar, con una forma de trabajar donde la idea de grupo es una realidad. Me gustaría agradecer a todo el equipo dedicando un tiempo a aquellas personas que he tenido más contacto y siempre han tenido un momento para ayudarme y tener una charla conmigo: Nacho, Víctor, Alex, Yudania, Pedro, Maxim y Dioldé.

Aparte de la gente de IREC, me gustaría agradecer al grupo de la UB del departamento de micro-electrónica liderado por el Dr. Albert Cirera por prestarnos sus instalaciones y tener paciencia con nosotros.

Siguiendo con la gente de FAE, a Ramos le tengo que estar muy agradecido por la oportunidad que me dio en el pasado además de la confianza que ha tenido en mí. Un aspecto que siempre he valorado, es que, aunque estuviera muy ocupado, siempre ha buscado un momento para transmitirme sus conocimientos y compartir conmigo su criterio. Contigo he aprendido a como soportar la presión del día a día y a desarrollarme laboralmente hablando.

Para el que lea este manuscrito, tiene que saber que FAE es una empresa familiar en la cual nos conocemos todos y se podría decir que la mayoría de gente pasa muchas horas de su día en la casa por qué están implicados en lo que hacen. En este sentido, tengo que estar agradecido a la propiedad y gerencia por crear un espacio dentro de la empresa en la cual este proyecto de tesis se haya plasmado en una realidad. Siempre recordaré mi primer día en el departamento de I+D cuando vi a tanta gente con conocimiento, trabajadora y buena gente. Me acuerdo que pensé: cuantísimo voy aprender y crecer aquí, quiero aprender de ellos.

Durante mis años en la casa, han pasado personas increíbles y por suerte algunas de ellas siguen pasando gran parte de su día conmigo. Para aquellas que no continúan tengo un bonito recuerdo además de un sentido agradecimiento. Empezando por Isabel, esa mujer con carácter del norte que siempre me ha dado tan buenos consejos, charlas, cafés y una visión pragmática de la vida además de contribuir activamente a que este proyecto empezara, se llevase a cabo y finalizara.

A Pau, David, Alberto, Rado y Joana: hemos pasado muy buenos momentos dentro y fuera del trabajo que han amenizado nuestro día a día que a veces se hace fácil, y otras veces no tanto. Gracias por vuestras opiniones, experiencia y forma de ser. En especial a Joana, gracias por esas charlas en los momentos malos, fueron un soplo de aire muy necesario en esos momentos. Te deseo lo mejor en tu vida y tu experiencia en el extranjero tanto a ti como a tu marido Alex.

Siguiendo con la gente de FAE que todavía sigue trabajando a mi lado, me gustaría empezar por el Dr. Xavi García. Desde mi paso por tu laboratorio en el *Edifici Florença* de prácticas cuando cursaba la licenciatura de Química hasta al día de hoy, siempre me has parecido una bellísima persona que escucha, aconseja y ameniza la vida como pocas personas he conocido. Espero seguir disfrutando de buenos momentos contigo durante mucho tiempo. Me gustaría seguir con la ya Dra. Mireia Blanes. Cuando empecé en FAE, fuiste una persona que me ayudó a adaptarme a FAE y con mi trabajo de Máster. Aprendí mucho de ti y siempre te estaré agradecido además de guardarte un sincero respeto. Siguiendo con gente a la que estoy agradecida de FAE, me gustaría agradecer a Bea su ayuda con este trabajo de tesis pasando un gran número de horas en la universidad imprimiendo tintas, pensando y planteando pruebas. Gran parte del material de esta tesis salió de esas tardes que se alargaban hasta la noche. También me gustaría agradecer a otros compañeros y algunos de ellos más que compañeros como Jose, Arrese, Ricardo, Alex, Evaristo, Koen y Ferrán por alegrarme y hacer más fácil todos los días en el trabajo. Fuera del contexto laboral, también tengo palabras de agradecimiento para aquellas personas que han contribuido en mi vida hasta al día de hoy en conseguir este objetivo.

Empezando por orden cronológico, no me puedo olvidar de mi familia. Siempre habéis estado allí en los momentos buenos y no tan buenos. Apoyándome y haciendo lo mejor para mí.

Gracias a mi tutora de la ESO, Dorotea Menacho, gracias a ti empecé a creer en mí y ver posible lo que me iba planteando. A mi profesor de química del Bachillerato, Dr. Tomás Marmolejo. Gracias a tus enseñanzas y tu pasión por qué me transmitiste la pasión por la química que me ha acompañado y me acompañará. Gracias también al Dr. Marco Stella por todo lo aprendido, enseñarme una forma de pensar que me ha ayudado en los últimos años y verdadero ejemplo en lo personal. Gracias por despertar y potenciar mis curiosidades.

No me puedo olvidar de mi tutora de máster, la Dra. Elvira Gómez. Persona que me ha enseñado el significado de la palabra constancia y rigor. Siempre te agradeceré tus consejos personales y todo lo aprendido durante la realización del máster.

Gracias a mi grupo de amigos de toda la vida o segunda familia, sin vosotros no sería la persona que soy hoy.

Y, por último, me gustaría dar las gracias a mi pareja Sara por aguantarme durante este trance, por tus consejos y amor. Contigo me siento mejor persona y me siento acompañado en este viaje que es la vida.

Preface and Publications

The work presented in this thesis was carried out between the company Francisco Albero S.A.U. (FAE) located in L'Hospitalet de Llobregat (Barcelona, Spain) and the Institut de Recerca en Energia de Catalunya (IREC) located in Sant Adrià del Besòs (Barcelona, Spain) between 2016 and 2021. This work is framed on national project: ECOART (RTC-2014-2294-3) and European projects: NOVACOST (PCIN-2013-128-CO2-01), RECLAIM (FP7-NMP-SME-6) and MASTERPV (PCI2018-092945). The main topic of the thesis is the research and development of low-cost processes based on chemical printing routes with the aim of demonstrating their effectiveness to reduce costs in the production process of thin-film photovoltaic cells based on chalcogenide semiconductors, including chalcopyrites (CuInSe_2 and CIGS (CuInGaSe_2) compounds) and kesterites ($\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ compounds). In addition, the thesis has also addressed the analysis of the impact of the purity of the metals used as raw materials in CIGS technologies, simulating the presence of impurities derived from the use of In and Ga from recycling processes and considering the possible cost reduction through the use of raw materials of lower purity.

The report is structured in 7 chapters: The first chapter consists of an introduction and definition of the objectives of the thesis, the second chapter describes in detail the methodology used in the development of the thesis and the experimental equipment and techniques used, while chapters 3 to 6 deal with the description of the processes developed for the synthesis of absorber layers and transparent contacts compatible with the development of photovoltaic grade devices and the study of the impact of the presence of different types of impurities in the absorber layers in CIGS technologies. Finally, chapter 7 presents the main conclusions of the thesis. This is followed by a brief summary of each chapter individually:

Chapter 1: The different sections of this chapter contextualise the work carried out within the current and future energy demand and describe how the smart city model can become a sustainable response to this demand. In the smart city model, energy generation through renewable sources plays a relevant role and, within the wide range of renewable energies, photovoltaic is positioned as one of the key technologies. In the following, the theoretical foundations on which photovoltaic devices are based are reviewed, and the different generations of photovoltaic technologies are described, analysing the potential advantages and limitations of the different technologies. Derived from the applied analysis, the potential of second generation devices based on chalcogenide thin film technologies (chalcopyrite and kesterite) is identified for the development of "customised" devices for new advanced photovoltaic integration applications. Derived from the applied analysis, the potential of second generation devices based on chalcogenides (chalcopyrite and kesterite) is identified, as well as the need to align production processes with the market. Therefore, the interest in the

development of low-cost and highly scalable chemical routes resulting from the printing processes to obtain a relevant reduction in the production costs of the devices is considered, and the main principles of the printing technologies selected in the work are described: screen printing and inkjet.

Finally, the objectives of the thesis are specified.

Chapter 2: This chapter describes the methodology used for the fabrication of the solar cell prototypes that have been produced during the development of the thesis. It includes the description of the different functional layers that have been integrated in the architecture of the devices depending on the technology used, thus explaining the differences between the different devices developed. The chapter also includes a description of the equipment used for the development of the different processes analysed in the thesis and for the characterisation of the different layers developed and of the photovoltaic devices.

Chapter 3: This chapter explores a chemical route for the synthesis of photovoltaic grade CuInSe_2 absorber layers from the screen printing of CuO and In_2O_3 nanoparticle-based inks, avoiding the use of highly toxic compounds such as H_2Se and explosive gases such as H_2 . The chapter demonstrates how by using Ar/H_2 mixtures with low H_2 concentration it is possible to reduce the oxide nanoparticles to their metallic form, conditioning the precursor material for subsequent selenisation. This reactive thermal process seems to be the critical step to obtain an acceptable crystalline quality of the CuInSe_2 layers. The optimisation of the proposed thermal route based on less toxic, safer and more environmentally friendly gases has allowed the demonstration of photovoltaic grade devices, obtaining a solar cell of 2.4% efficiency. Similarly, key factors limiting the efficiency of the cells have been identified, including the presence of residual secondary phases associated with In-O and In-Se compounds and the existence of over-selenisation effects of the Mo back contact during the recrystallisation of the layers.

Chapter 4: This chapter describes the analysis of the impact of the presence of chemical impurities in the absorber CIGS layers - which correspond to typical impurities present in In and Ga from industrial recycling processes - on the characteristics of solar cells. The aim of this study is to demonstrate the feasibility of using raw materials of lower purity for the manufacture of the devices, in order to reduce production costs, and to consider the possible re-use of critical metals (In, Ga) from industrial recycling processes as raw materials due to their scarcity in the earth's crust.

To this end, the functional layers obtained by introducing different concentrations of the impurities in a controlled manner have been characterised and their impact on the optoelectronic properties of the chalcopyrite solar cells manufactured has been analysed. It should be noted that the present work has been carried out within the framework of the RECLAIM project (FP7-NMP-SME-6) where the consortium was composed of recycling

companies that have provided information on industrial recycling processes for the recovery of In and Ga. This has allowed the study to focus on the impurities detected in these processes: Al, Zn, Ge, Fe, V and Sb.

The results of this analysis indicate that only in the case of Fe is a clearly detrimental behaviour on the efficiency of the devices observed, while in the other cases the impact on the optoelectronic characteristics of the solar cells is very low, and in some cases an improvement of the devices is observed.

In this work, we have applied the analysis methodology based on the use of Raman spectroscopy that has been developed for the advanced characterisation of the surface region of the absorber layers. The development of this methodology has given rise to the following publication:

Maxim Guc, Eduard Bailo, Robert Fonoll-Rubio, Fabien Atlan, Marcel Placidi, Philip Jackson, Dimitrios Hariskos, Xavier Alcobé, Paul Pistor, Ignacio Becerril-Romero, Alejandro Perez-Rodriguez, Francisco Ramos, Victor Izquierdo-Roca. *Evaluation of defect formation in chalcopyrite compounds under Cu-poor conditions by advanced structural and vibrational analyses*. Acta Materialia 223 (2022) 117507. doi.org/10.1016/j.actamat.2021.117507.

Chapter 5: This chapter describes the adaptation to alternative substrates to glass of the inkjet printing processes of precursor salt solutions for the synthesis of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ (Kesterite) absorber layers developed in the following publication:

M. Colina, E. Bailo, B. Medina-Rodríguez, R. Kondrotas, Y. Sanchez-González, D. Sylla, M. Placidi, M. Blanes, F. Ramos, A. Cirera, A. Pérez Rodríguez, E. Saucedo. Optimization of ink-jet printed precursors for $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ solar cells. Journal of Alloys and Compounds 735 (2018) 2462-2470. doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.12.035.

Substrates studied have included ceramic substrates for the integration of PV modules into architectural elements, and lightweight flexible steel substrates for the integration of PV modules into elements requiring low module weight or on non-flat surfaces. Such substrates are of high interest for advanced PV integration applications including emerging sectors such as Building Integrated PV (BIPV), Vehicle Integrated PV (VIPV) and Product Integrated PV (PIPV).

The chapter describes how process optimisation has demonstrated the feasibility of kesterite technologies based on inkjet printing processes of precursor salt solutions for the synthesis of PV-grade absorber layers on different types of alternative substrates, obtaining a PV conversion efficiency that corresponds to 60% of the maximum efficiency

and 75% of the average efficiency obtained in devices fabricated on reference SLG substrates.

Chapter 6: This chapter describes the development and demonstration of innovative low-cost processes for semi-transparent (ST) solutions in CIGS technology. This involves replacing the Mo back contact, deposited by high vacuum techniques in the traditional CIGS device architecture, with an ITO-based back contact as a TCO (transparent conductive oxide) material using chemical deposition processes that have a higher cost reduction potential than sputtering processes. For this purpose, two printing techniques with deposition capacity with the desired design (pattern) and high scalability, such as screen printing and inkjet, are studied and compared. The comparison includes the study, optimisation and development of inks based on ITO nanoparticles (NPs), printing processes and subsequent heat treatments.

The results obtained in this chapter indicate that the use of screen printing is not advisable due to the high thickness required and the high probability of obtaining aggregates originating from the ink preparation process. In contrast to these results, the use of inkjet technology has been shown to be suitable for the manufacture of ITO contacts with transmittance and square resistance values similar to those obtained by sputter deposition.

Finally, the compatibility of these processes with photovoltaic CIGS technologies has been demonstrated by performing a first proof of concept of a CIGS solar cell integrating the inkjet deposited layer as a back contact in the device architecture. The devices obtained show comparable performance to reference solar cells manufactured with standard Mo contacts, which has allowed demonstrating the compatibility of these processes with high-efficiency CIGS solar cell manufacturing processes.

A paper is being prepared with the results obtained in this chapter.

Prefacio y Publicaciones

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 CuInSe_2 de grado fotovoltaico a partir de la impresión por serigrafía de tintas basadas en nanopartículas de CuO e In_2O_3 , evitando la utilización de compuestos altamente tóxicos como el H_2Se y gases explosivos como el H_2 . En el capítulo se demuestra cómo mediante la utilización de mezclas Ar/H_2 con baja concentración de H_2 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 CuInSe_2 . 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 sobre-selenización 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 opto-electrónicas 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 desarrollo de esta metodología ha dado lugar a la siguiente publicación:

Maxim Guc, Eduard Bailo, Robert Fonoll-Rubio, Fabien Atlan, Marcel Placidi, Philip Jackson, Dimitrios Hariskos, Xavier Alcobé, Paul Pistor, Ignacio Becerril-Romero, Alejandro Perez-Rodriguez, Francisco Ramos, Victor Izquierdo-Roca. *Evaluation of defect formation in chalcopyrite compounds under Cu-poor conditions by advanced structural and vibrational analyses*. Acta Materialia 223 (2022) 117507. doi.org/10.1016/j.actamat.2021.117507.

Capítulo 5: En este capítulo se describe la adaptación a sustratos alternativos al vidrio de los procesos de impresión de disoluciones de sales precursoras por *inkjet* para la síntesis de capas absorbedores de $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ (Kesterita) desarrollados en la siguiente publicación:

M. Colina, E. Bailo, B. Medina-Rodríguez, R. Kondrotas, Y. Sanchez-González, D. Sylla, M. Placidi, M. Blanes, F. Ramos, A. Cirera, A. Pérez Rodríguez, E. Saucedo. *Optimization of ink-jet printed precursors for $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ solar cells*. Journal of Alloys and Compounds 735 (2018) 2462-2470. doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.12.035.

Los sustratos estudiados han incluido sustratos cerámicos para la integración de los módulos fotovoltaicos en elementos arquitectónicos, y sustratos flexibles de acero de bajo peso para la integración de los módulos fotovoltaicos en elementos que requieren un peso reducido del módulo o en superficies no planas. Dichos sustratos son de alto interés para aplicaciones de integración avanzada de la fotovoltaica que incluyen sectores

emergentes como son la fotovoltaica integrada en edificios (BIPV: Building Integrated PV), vehículos (VIPV: Vehicle Integrated PV) y diferentes tipos de productos (PIPV: Product Integrated PV).

En el capítulo se describe cómo la optimización de los procesos ha permitido demostrar la viabilidad de las tecnologías de kesteritas basadas en procesos de impresión *inkjet* de las disoluciones de sales precursoras para la síntesis de capas absorbedoras de grado fotovoltaico sobre los diferentes tipos de sustratos alternativos, obteniendo una eficiencia de conversión fotovoltaica que corresponde al 60% de la eficiencia máxima y 75% de la eficiencia media obtenida en los dispositivos fabricados sobre los sustratos SLG de referencia.

Capítulo 6: Este capítulo describe el desarrollo y demostración de procesos innovadores de bajo coste para soluciones semitransparentes (ST) en tecnología CIGS. Esto implica el reemplazo del contacto posterior de Mo, depositado mediante técnicas de alto vacío en la arquitectura tradicional del dispositivo CIGS, por un contacto posterior basado en ITO como material TCO (óxido conductor transparente) utilizando procesos químicos de depósito que tienen un mayor potencial de reducción de costes que los procesos de *sputtering*. Para ello, se estudia y comparan dos técnicas de impresión con capacidad de deposición con el diseño deseado (*pattern*) con alta escalabilidad como es el caso de la serigrafía e *inkjet*. La comparativa incluye el estudio, optimización y desarrollo de tintas basadas en nanopartículas (NPs) de ITO, los procesos de impresión y los tratamientos térmicos posteriores.

Los resultados obtenidos en este capítulo indican que el uso de la serigrafía no es aconsejable por el alto espesor necesario y la alta probabilidad de obtener agregados originados en el proceso de preparación de la tinta. En contraste con estos resultados, la utilización de la tecnología *inkjet* se ha demostrado como adecuada para la fabricación de contactos de ITO con valores de transmitancia y resistencia cuadro similares a los obtenidos por deposición mediante *sputtering*.

Por último, se ha demostrado la compatibilidad de estos procesos con las tecnologías CIGS fotovoltaicas, realizando una primera prueba de concepto de célula solar CIGS integrando la capa depositada por *inkjet* como contacto posterior en la arquitectura del dispositivo. Los dispositivos obtenidos presentan unas prestaciones comparables a las de células solares de referencia fabricadas con contactos estándar de Mo, lo que ha permitido demostrar la compatibilidad de estos procesos con los procesos de fabricación de células solares CIGS de alta eficiencia.

Con los resultados obtenidos en este capítulo, se está preparando la redacción de un artículo.

Contenido:

Preface and Publications.....	10
Prefacio y Publicaciones.....	14
Capítulo 1: Introducción y Objetivos.....	25
1.1 Demanda energética actual y futura en el contexto de las ciudades inteligentes y la movilidad eléctrica.....	26
1.2 Fundamentos y tecnologías fotovoltaicas.....	38
1.2.1 Fundamentos fotovoltaicos y parámetros opto-electrónicos	38
1.2.2 Tecnologías Fotovoltaicas.....	43
1.2.2.1 Primera Generación	44
1.2.2.2 Segunda generación	45
Si amorfo o a-Si.....	46
CdTe	47
Calcopirita	47
Kesterita: Abundancia de elementos en la corteza terrestre libres de toxicidad	50
1.2.2.3 Tercera generación	53
1.3 Rutas químicas de impresión de bajo coste	54
1.3.1 Serigrafía	54
1.3.2 Inkjet.....	57
1.4 Objetivos.....	61
1.5 Referencias.....	63

Capítulo 2: Metodología	68
2.1 Fabricación de células solares de capa fina CIGS y CZTS	69
2.1.1 Sustratos y contactos posteriores	71
Contacto posterior de Mo	71
Sustrato de vidrio.....	73
Sustrato cerámico	73
Sustrato flexible de acero inoxidable	75
Sustrato de vidrio/ITO impreso.....	76
2.1.2 Deposición de material precursor y síntesis de absorbedores	77
Absorbedores CIS obtenidos mediante serigrafía.....	77
Absorbedores CIS y CIGS dopados obtenidos mediante técnicas de vacío.....	78
Absorbedores CZTS obtenidos mediante <i>inkjet</i>	80
2.1.3 Deposición de capas CdS y TCO	81
2.1.4 Grabado de células fotovoltaicas.....	81
2.2 Técnicas y equipos de caracterización.....	83
2.2.1 Técnicas y equipos utilizados para la caracterización de capas funcionales y materiales obtenidos	83
2.2.2 Técnicas y equipos utilizados para la caracterización de células solares	86
2.3 Referencias.....	87

Capítulo 3: Síntesis de capas absorbedoras de CuInSe₂ de grado fotovoltaico mediante procesos de serigrafía: Desarrollo de procesos basados en tintas de nanopartículas de óxidos.....89

3.1	Introduction.....	90
3.2	Obtención de absorbedores CIS basados en NP de óxido metálico mediante serigrafía.....	92
3.2.1	Formulación de tintas precursoras con NP de CuO y In ₂ O ₃ y proceso de impresión por Serigrafía.....	92
3.2.2	Caracterización de los tratamientos de acondicionamiento y reducción del material precursor serigrafiado.	97
3.2.3	Procesos de selenización: Síntesis y caracterización de CuInSe ₂	106
3.3	Células solares de CuInSe₂	110
3.4	Conclusiones.....	112
3.5	Referencias	113

Capítulo 4: Influencia de las impurezas en las propiedades electrónicas de las células solares de calcopirita..... 117

4.1	Introducción	118
4.1.1	Estado del arte y motivación.....	118
4.1.2	Fabricación y estructura de las células solares	121
4.2	Resultados y Discusión.....	122
4.2.1	Influencia del aluminio.....	123
4.2.2	Influencia del Zinc	128
4.2.3	Influencia del germanio.....	131
4.2.4	Influencia del hierro	134
4.2.5	Influencia del vanadio	137
4.2.6	Influencia del antimonio	139
4.3	Conclusión	143
4.4	Referencias	144

Capítulo 5: Demostración de la tecnología basada en disoluciones de sales precursoras para la síntesis de $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ en sustratos alternativos para aplicaciones de integración fotovoltaica avanzada 146

5.1 Introducción 148

5.1.1 Introducción y motivación 148

5.2 Síntesis de absorbentes mediante tecnología basada en soluciones y fabricación de dispositivos de células solares en sustratos alternativos 152

5.2.1 Sustrato Cerámico 152

5.2.2 Sustrato de acero inoxidable flexible 158

5.2.3 Proceso de selenización y fabricación de dispositivos fotovoltaicos 159

5.3 Resultados y discusión 161

5.3.1 Síntesis del absorbedor sobre sustrato Cerámicos 161

5.3.2 Dispositivos fotovoltaicos obtenidos sobre sustrato cerámico 164

5.3.3 Síntesis de absorbedores sobre sustrato de acero 169

5.3.4 Dispositivos fotovoltaicos sobre sustrato flexible de acero 170

5.4 Conclusiones y futuros trabajos 174

5.5 Referencias: 176

Capítulo 6: Rutas químicas de bajo coste para el desarrollo de contactos posteriores semitransparentes para células solares de calcogenuro de capa fina 178

6.1 Introducción 180

6.2. Preparación de contactos traseros de ITO mediante serigrafía 185

6.2.1 Preparación de tinta basada en NP de ITO aptas para impresión por serigrafía y proceso de deposición 185

6.2.2 Caracterización de los depósitos de ITO obtenidos mediante serigrafía 188

6.3 Preparación de contactos traseros de ITO mediante Inkjet 192

6.3.1 Preparación de tinta basada en NP de ITO aptas para impresión por inkjet y proceso de deposición 193

6.3.2 Caracterización de los depósitos de ITO obtenidos mediante impresión por inkjet 195

6.3.3 Optimización de las capas depositadas mediante un tratamiento térmico (post-annealing) 200

6.4 Demostración de la viabilidad de contactos posteriores de ITO depositados por <i>inkjet</i> en células fotovoltaicas CIGS	206
6.5 Conclusiones.....	209
6.6 Referencias	210
Capítulo 7: Conclusiones y futuros trabajos.....	213

Capítulo 1: Introducción y Objetivos

1.1 Demanda energética actual y futura en el contexto de las ciudades inteligentes y la movilidad eléctrica

Desde los años 90, el impulso de la tecnología ha facilitado y abierto nuevos horizontes en las sociedades que año tras año, ven aumentar su población, urbanización, movilidad, producción de bienes, demanda de energía, etc. Como dato a tener en cuenta, según la ONU, se estima que en 2050 alrededor del 70% de la población mundial vivirá en ciudades. Este crecimiento acelerado pondrá probablemente en riesgo la sostenibilidad del sistema en cuanto a los recursos necesarios para soportar el crecimiento de la demanda en términos generales, así como el impacto ambiental derivado de un aumento del consumo y de las necesidades de forma incontrolada. Teniendo en cuenta este contexto, es de vital importancia trabajar y encontrar soluciones en los modelos de sostenibilidad para corregir la deriva que han adquirido las sociedades a nivel mundial. Un modelo que se ha posicionado desde hace años como una solución para mitigar los efectos negativos del aumento de la población y la urbanización es el conocido como *Smart Cities* o ciudades inteligentes.

Smart Cities:

Existen muchas definiciones y clasificaciones de ciudad inteligente en la literatura [1,2], pero la mayoría de ellas mencionan una mayor eficiencia y optimización de los recursos, suministro energético, gestión de residuos y la movilidad. Como ejemplos de definiciones nacionales y de la UE, según AENOR (Asociación Española de Normalización y Certificación), una ciudad inteligente es la visión holística de una ciudad que aplica las Tecnologías de la Información y la Comunicación (TIC) y el Internet de las Cosas (IoT) para mejorar la calidad de vida, la accesibilidad de sus habitantes y asegura un desarrollo económico, social y medioambiental sostenible en permanente mejora. Una ciudad inteligente permite a los ciudadanos interactuar con ella de forma multidisciplinar y se adapta en tiempo real a sus necesidades, de forma eficiente en calidad y costes, ofreciendo datos abiertos, soluciones y servicios orientados a los ciudadanos como personas, para resolver los efectos del crecimiento de las ciudades, en los ámbitos público y privado, a través de la integración innovadora de infraestructuras con sistemas de gestión inteligentes. La Unión Europea (UE) define la ciudad inteligente como un lugar en el que las redes y servicios tradicionales se hacen más eficientes con el uso de tecnologías digitales y de telecomunicaciones en beneficio de sus habitantes y empresas. Una ciudad inteligente va más allá del uso de las tecnologías de la información y la comunicación (TIC) para un mejor uso de los recursos y menos emisiones. Esto implica redes de transporte urbano más inteligentes, instalaciones mejoradas de suministro de agua y eliminación de residuos, así como formas más eficientes de iluminar y calentar los edificios. También significa una administración municipal más interactiva y receptiva, espacios públicos más seguros y la satisfacción de las necesidades de una población que envejece.

Independientemente de la definición que se dé, está claro que uno de los ejes más importantes en el modelo de ciudad inteligente es promover el uso de fuentes de generación de energía sostenibles acompañadas de la optimización en la red de suministro para reducir el derroche energético. Este aspecto debe focalizar los esfuerzos especiales por parte de la comunidad científico-tecnológica y de los gobiernos de cada territorio. Según los datos de los últimos años en cuanto a generación global de energía, existe aún una gran dependencia de las fuentes de energía no sostenibles. Tal y como se refleja en diversos estudios, desde los últimos años hasta la actualidad, en 2018 alrededor del 85% de la generación energética mundial proviene de fuentes con alta huella de carbono (carbón, petróleo, gas natural) y nuclear [3]. La figura 1 muestra un desglose por GWh de la generación mundial de energía procedente de diferentes fuentes a lo largo de los años hasta 2017.

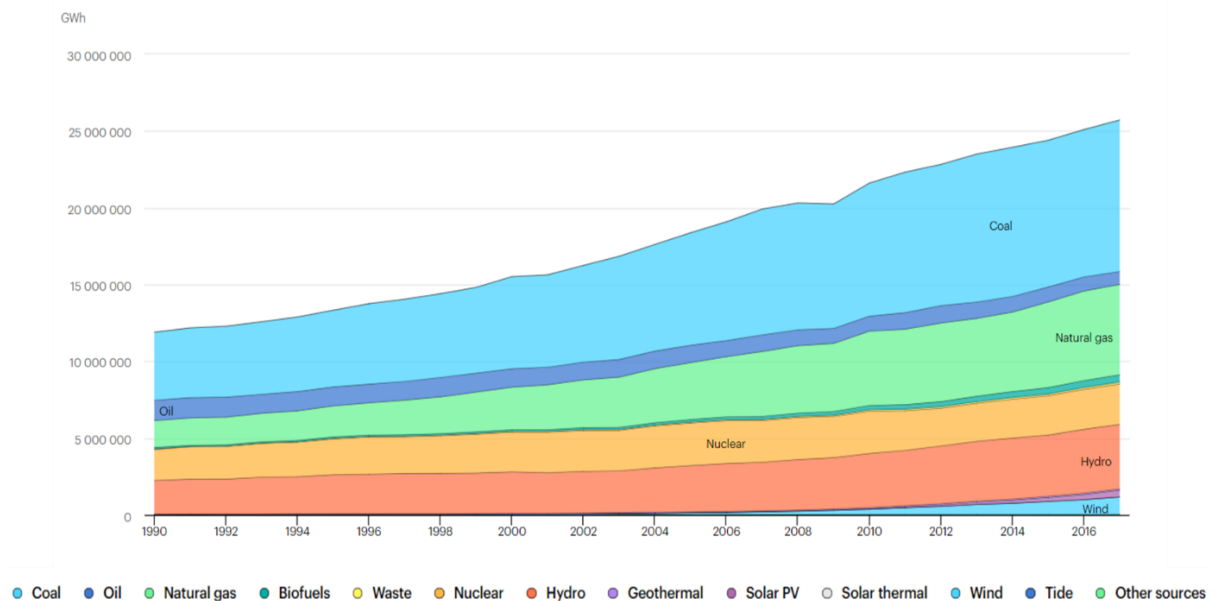


Fig. 1. Generación mundial de electricidad por fuentes, 1990-2017 [3].

Estos datos son especialmente impactantes si se tienen en cuenta las previsiones de demanda energética para los próximos 30 años (2050). Los estudios prevén un aumento estimado del 80% de la demanda energética [4]. Este crecimiento vendrá provocado fundamentalmente por un aumento de la demanda energética en el sector residencial, industrial y del transporte. Este aumento se producirá principalmente en Asia, derivado de un aumento de la producción de bienes debido a los bajos costes de producción que ofrecen los países no pertenecientes a la OCDE (Organización de Cooperación y Desarrollo Económicos) en esta zona del mundo (figura 2). El uso de la electricidad crece en el sector residencial, ya que el aumento de la población y del nivel de vida en los países no pertenecientes a la OCDE incrementa la demanda de electrodomésticos y equipos personales. El uso de la electricidad también aumenta en el sector del transporte como

consecuencia del uso de vehículos eléctricos y de vehículos eléctricos enchufables en lugar del uso de vehículos convencionales con motores de combustión de hidrocarburos.

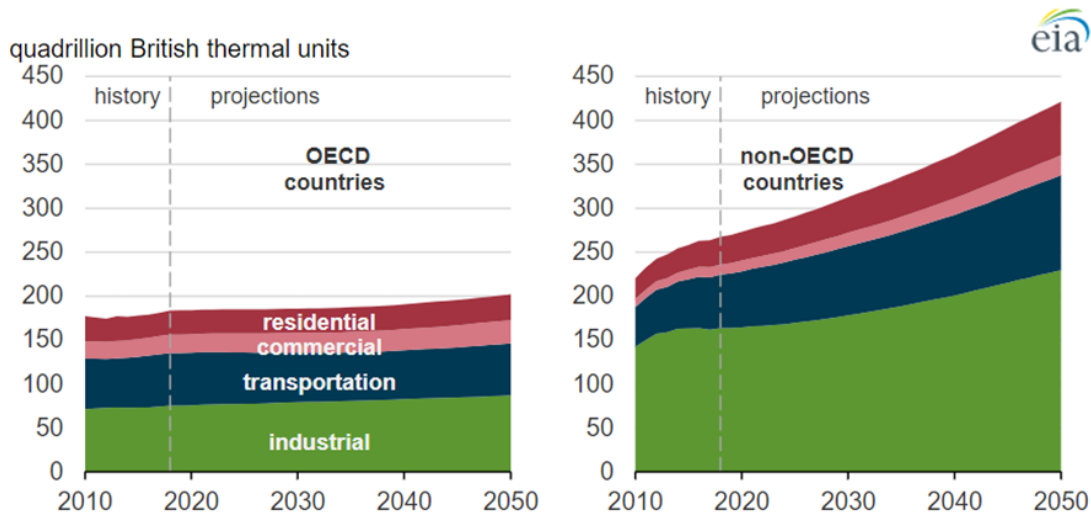


Fig. 2. Consumo global por sectores (2010-2050) [4].

En relación con lo anteriormente mencionado, es útil recordar los proyectos a gran escala de las ciudades inteligentes que se implementaron en Masdar (Abu Dhabi), Estocolmo (Suecia), Ámsterdam (Países Bajos) y Yokohama (Japón). La mayoría de estos proyectos se centran en el desarrollo de la energía verde mediante el uso de fuentes de energía renovables (FER), el desarrollo de sistemas de iluminación eléctrica eficientes, movilidad eléctrica y el ahorro de energía [5]. Teniendo en cuenta los resultados exitosos en estos proyectos de ciudades inteligentes, como estimación, se puede cambiar la tendencia en la producción de energía situando la producción mundial de energía renovable en torno al 30% a nivel mundial, duplicando la producción actual de energía verde (figura 3).

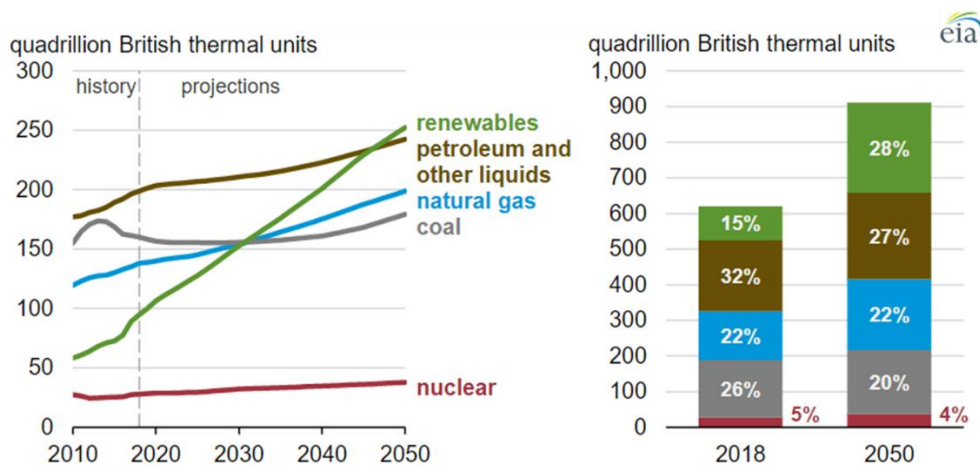


Fig. 3. Global primary energy consumption by energy source (2010-2050).

Hoy en día, es bien conocido que las llamadas fuentes de generación de energía renovable son el apoyo de otras fuentes menos ecológicas que como la nuclear, el petróleo, la combinación de calor con gas natural y la generación de biomasa (considerando esta última como una alternativa por ser menos contaminante que las otras) suponen la mayor parte de la producción energética. Ante esta situación, el modelo de Smart City propone una utilización más extendida de energías verdes y una optimización de la red de distribución para mitigar las pérdidas de energía por transporte de la misma, así como un mayor aprovechamiento de la energía generada mediante las llamadas *Smart Grids*. Este concepto no es una solución determinante, pero es una medida que puede tener un impacto notable a corto-medio plazo hasta que las energías verdes tengan un papel más destacado en la generación masiva de energía.

En relación con el aumento de la demanda energética y los problemas medioambientales que plantean las fuentes convencionales de generación de energía, el modelo de Smart City propone un incremento e incentivo frontal a través de políticas verdes de las fuentes de energía renovables acompañado de un impulso a la investigación y desarrollo (I+D) para mejorar la eficiencia de estas soluciones. Entre las diferentes formas de generación de energía verde, la fotovoltaica (FV) presenta un gran interés por los resultados en las eficiencias que presenta, su posibilidad de integración en los edificios (BIPV: *Building Integrated PV*) y el mobiliario urbano (PIPV: *Product Integrated PV*), entre otras aplicaciones, así como el margen de mejora existente vía I+D en nuevos materiales y tecnologías de fabricación, tanto en términos de eficiencia de conversión fotovoltaica como de costes.

En los últimos años han aumentado los trabajos centrados en la obtención de dispositivos fotovoltaicos basados en materiales alternativos al Si en el marco de las tecnologías de capa fina. A diferencia de los paneles rígidos basados en el Si, las tecnologías de capa fina permiten obtener materiales semiconductores de grado fotovoltaico en sustratos de forma compleja y flexible con un alto valor añadido. Además, hay que añadir el hecho de que, debido al bajo grosor del dispositivo y la posibilidad de tener sustratos transparentes como el vidrio, éste podría tener propiedades ópticas semitransparentes (ST). La gran versatilidad de esta tecnología ha despertado un gran interés en el mercado por el uso de dispositivos de capa fina en la llamada fotovoltaica integrada en edificios (BIPV) en mobiliario urbano no convencional o complejo, en automoción (coche eléctrico) y en aplicaciones textiles.



Fig. 5. Imágenes de dispositivos solares de capa fina en aplicaciones BIPV, de automoción y textiles.

Mobilidad eléctrica:

Como indica la tendencia, debido al desarrollo socioeconómico y a la mejora del nivel de vida, los problemas causados por el transporte, como el exceso de consumo de petróleo, la contaminación atmosférica y las emisiones de gases de efecto invernadero, aumentarán en el futuro [6]. Hay que tener en cuenta que el sector del transporte es fundamental para la industria y la sociedad contemporáneas y desempeña un papel importante en el crecimiento económico a nivel mundial. En este contexto, los vehículos

con combustibles fósiles principalmente, los vehículos eléctricos híbridos (*Híbrid Electric Vehicle*) y los vehículos eléctricos híbridos enchufables (*Plug Hybrid Electric Vehicle*) son la realidad del parque automovilístico actual. El uso de los HEV y PHEV es minoritario en este momento frente a los vehículos con motor de combustión. Por otra parte, los vehículos de combustible fósil tienen un futuro incierto, ya que las normativas de emisiones gubernamentales son cada vez más estrictas debido a la situación medioambiental generada que en gran medida está provocada por el uso de estos vehículos. Una solución para revertir esta tendencia reside en el fomento de la utilización del vehículo eléctrico en cualquiera de sus tecnologías. Esto es así ya que la eficiencia energética de los Vehículos eléctricos o *electric vehicle* (EV) es mayor que la de los coches tradicionales y la electricidad para la carga puede obtenerse de fuentes de energía eólica, solar, hidroeléctrica y otras energías verdes. Con esto en mente, el fomento de la adopción del EV puede reducir nuestro consumo y dependencia de los combustibles fósiles. Por este motivo, la industria del automóvil se está centrando en el desarrollo de coches con motor eléctrico más eficientes [7].

Más en profundidad, tecnológicamente, el coche eléctrico tiene muchas variantes, desde las electrificaciones suaves hasta los vehículos totalmente eléctricos, sin olvidar los híbridos y los híbridos enchufables. Aparte de los vehículos híbridos e híbridos enchufables descritos anteriormente, existe una tercera variante de vehículo híbrido denominada vehículos eléctricos híbridos de autonomía extendida (EREHV). Estos tienen una mecánica compuesta también por un motor de combustión de gasolina y uno o varios motores eléctricos. La diferencia con los anteriores es que el motor de combustión no mueve al vehículo en ningún caso. Funciona como un generador eléctrico que recarga la batería que, a su vez, alimenta el motor eléctrico que mueve el vehículo. Además, esta batería tiene la posibilidad de conectarse a la red para recargarse.

Dejando a un lado los vehículos eléctricos híbridos, existen vehículos totalmente eléctricos como los vehículos eléctricos de batería (BEV) y los vehículos eléctricos de pila de combustible de hidrógeno (FCEV). Los BEV se mueven únicamente con la ayuda a la intervención de uno o varios motores eléctricos alimentados por una batería, que se alimenta directamente de la red eléctrica. La mayoría de los modelos incorporan un sistema de recuperación de energía en las frenadas y deceleraciones. A través de la electrónica de potencia del motor, ésta puede convertirse en un generador de corriente capaz de introducir energía en la batería.

En el caso de los FCEV, la diferencia fundamental es que la energía que utilizan sus motores eléctricos no procede de una batería, sino de una reacción electro-química (Redox) que tiene lugar en el interior de su pila de combustible, alimentada por hidrógeno. En el interior de la pila de combustible, el hidrógeno se oxida donando electrones que son captados para generar una corriente eléctrica que alimenta al motor eléctrico, resultando de la reacción el agua como único producto de reacción y residuo (figura 6).

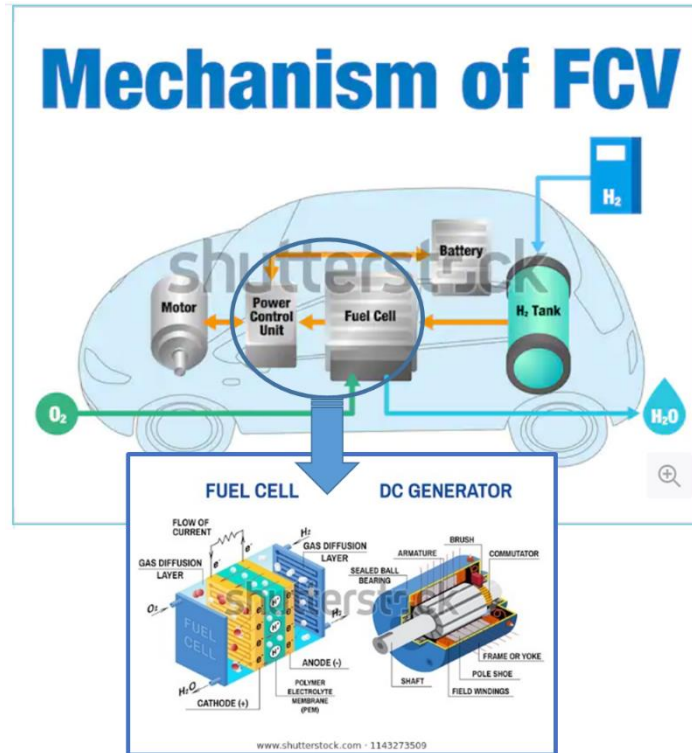


Fig. 6. Mecanismo de los FCEV y su generación de energía a partir de H₂ y O₂.

El hidrógeno se obtiene generalmente aplicando procesos químicos durante la extracción y el refinado del petróleo y, a partir del proceso electroquímico de electrólisis por el que la molécula de agua proporciona H₂ y O₂ como productos de reacción que implica un consumo eléctrico. Si el hidrógeno se obtiene de forma masiva pensando en su uso en el FVS, es importante asegurar que la producción se realiza de forma sostenible. Para ello, las energías renovables ofrecen de nuevo la solución si pensamos en un sistema de generación de electricidad renovable que suministre la energía necesaria en la reacción de hidrólisis del agua. Si este hidrógeno se utiliza en un vehículo eléctrico de hidrógeno en el que el residuo vuelve a ser el agua, se obtiene un ciclo de movilidad 100% sostenible (figura 7).

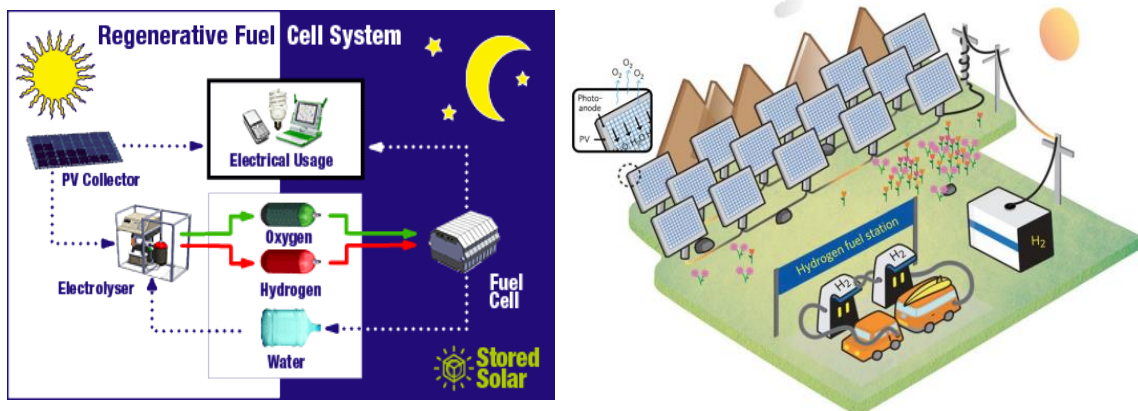


Fig. 7. Ejemplo de movilidad eléctrica sostenible en la que el H₂ se obtiene de fuentes de energía verdes.

En la actualidad, no está claro qué tecnología de vehículos eléctricos se impondrá en el mercado, ya que esta tecnología tiene que cubrir los hitos tecnológicos, como son el caso de la autonomía y la seguridad en el caso de los FCEV. Además de los aspectos técnicos, el modelo de negocio vendrá determinado por la idoneidad y optimización de la red eléctrica para suministrar electricidad para una rápida carga de las baterías o hidrógeno en forma de estaciones de H₂. Para tener una idea, dependiendo del voltaje, el amperaje y la potencia, la carga de la batería de un vehículo 100% eléctrico puede llevar desde 20min para una conexión de 200-600V/DC (carga rápida) hasta 7h para una conexión doméstica de 240V/AC [8]. En este sentido, una red inteligente optimizada en el suministro de energía tiene que garantizar suficientes puntos de carga rápida, así como de puesto de repostaje suficientes en el caso de la tecnología de hidrógeno. Esto implica la necesidad de realizar una considerable inversión en infraestructura por parte de los gobiernos a nivel global para que sea una realidad tangible.

El modelo de negocio del vehículo eléctrico en las ciudades inteligentes se orienta hacia el car-sharing, el transporte intermodal, el vehicle-to-grid y el intercambio de baterías recargables [9] centrado en el transporte intra-urbano debido a la autonomía que ofrecen las baterías (entre 70km y 300km). Un aspecto importante del modelo de negocio y comercialización es la etiqueta de cero emisiones, a la que sólo pueden acceder aquellos particulares o entidades que dispongan de una fuente de energía renovable en su zona de aparcamiento, normalmente de carácter fotovoltaico (figura 8).



Fig. 8. Examples of 0-emission on car sharing and domestic applications.

IOT:

Además del uso de las energías renovables para el consumo eléctrico en las redes inteligentes y en la movilidad, en el contexto de las Smart cities, destaca la creciente

demanda de una serie de dispositivos que requieren bajos niveles de potencia. En los últimos años, la optimización de los dispositivos electrónicos ha permitido mejorar su rendimiento energético, reduciendo los niveles eléctricos requeridos para su alimentación a niveles compatibles con pequeños sistemas de generación de energía eléctrica. La figura 9 muestra los picos de consumo de diferentes tipos de dispositivos electrónicos/sensores, en los que se pueden ver sistemas implementados de serie en muchos dispositivos, como los osciladores de cuarzo, o sistemas de espera.

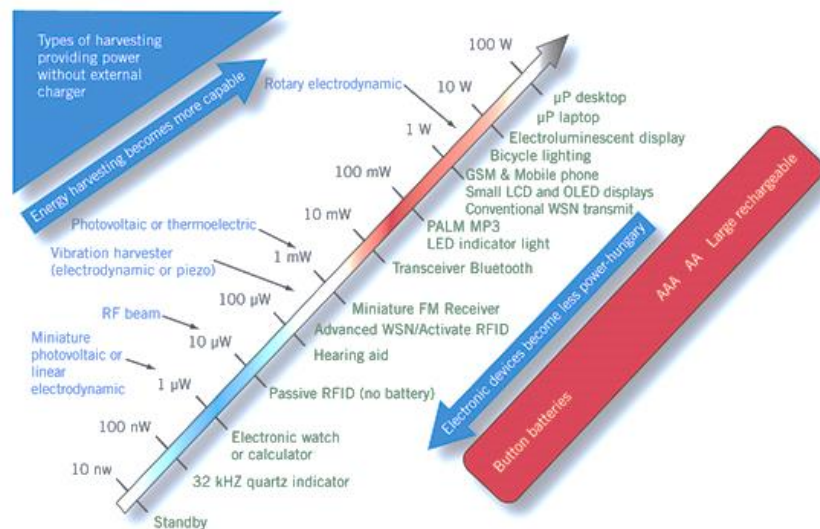
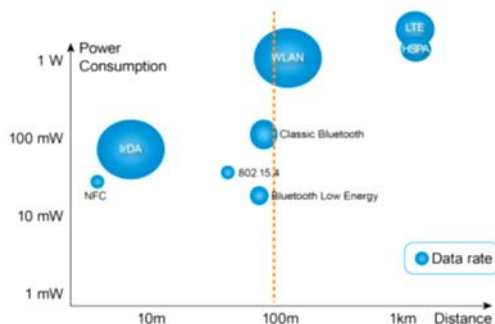


Fig. 9. Comparación de las necesidades energéticas de diferentes sistemas con la alimentación del sistema de generación de energía y de las baterías [7].

De hecho, la barrera de los 100 mW es de especial interés para el desarrollo de aplicaciones inalámbricas IoT, tanto a escala industrial (concepto de Industria 4.0) como para aplicaciones domésticas, ya que corresponde al pico máximo de energía necesario para la implementación de un sistema de comunicación inalámbrica de corto alcance (<100m) (Figura 10). Un sistema de este tipo permite la comunicación continua entre los sensores autónomos, las estaciones de procesamiento de datos, los actuadores, la base de datos, etc. Esto constituye un aspecto técnico de vital importancia en el modelo de ciudad inteligente puesto que es en este entorno es necesario un flujo continuo de datos (*inputs*) que derivarán en unas respuestas (*outputs*) necesarias para la gestión de la ciudad inteligente.



Company	Module	IEEE Protocol	VDD (Volt)	ITX (mA)	IRx (mA)	Isleep (µA)	Max.Bit Rate (Mb/S)
Microchip	RN171	WLAN 802.11 b/g	3.3	190	40	4	54
QualComm	QCA4004	WLAN 802.11 n	3.3	250	75	130	10
RTX	RTX41x Series	WLAN 802.11 b/g/n	3.3	0.76	0.76	3	10
ANS	ANY900	802.15.4 (ZigBee)	3.3	33	17	<6	250
Dresden Elektronik	deRFmega 128-22M00	802.15.4 (ZigBee + 6lowpan)	3.3	12.7	17.6	<1	250
Dresden Elektronik	deRFsam3 23M10-2	802.15.4 (ZigBee + 6lowpan)	3.3	42	40	<2	250

Fig. 10. (Izquierda) Mapa de las tecnologías de corto alcance con el consumo de energía, la distancia y la velocidad de datos. (Derecha) Tabla comparativa de consumo de transmisión (ITX), consumo de emisión (IRx) y espera (Isleep) para los protocolos WLAN (alta tasa de datos) y 802-15-4 (baja tasa de datos) [10,11].

Internet se conecta a una multitud de dispositivos que no se limitan exclusivamente a ordenadores, teléfonos inteligentes y tabletas. Hay una multitud de dispositivos electrónicos "al borde de la red", como sensores, que recogen, analizan y transmiten datos, así como controladores, que reciben instrucciones. Se estima que en los próximos años habrá un despliegue masivo de estos dispositivos en el entorno, en los hogares, en las oficinas e incluso en nuestro cuerpo. Ya hay edificios que incorporan dispositivos y sistemas para regular la temperatura de los ambientes interiores en tiempo real, incluyendo termostatos inteligentes que permiten su regulación y control a través del móvil o *tablet*, así como otras muchas funcionalidades [12]. Otro ejemplo es la geolocalización que utiliza Google con los smartphones, aprovechando el acceso a los datos de multitud de usuarios de móviles Android, para informar del tráfico de vehículos en tiempo real [13]. El beneficio potencial del IoT es un mundo más inteligente, eficiente y seguro, y su expansión a mayor escala es sólo cuestión de tiempo. Una de las principales limitaciones para el despliegue masivo de estas redes interconectadas de sensores y sistemas es la necesidad de contar con fuentes de alimentación adecuadas que permitan a los sensores funcionar de forma autónoma. En la actualidad, la mayoría de estos dispositivos utilizan baterías, o están conectados a la red eléctrica, pero su previsible aumento exponencial en los próximos años, así como la variedad de sus posibles ubicaciones (como en tejados o paredes de edificios), hace imposible su conexión a las redes eléctricas, y la sustitución o recarga de las baterías es inviable, además del impacto medioambiental que supondría tanto la producción de estas baterías como su reciclaje al final de su vida útil. La solución más plausible es la autoalimentación, mediante el uso de la energía del entorno local en el que se encuentra el dispositivo, posiblemente acoplada a superacumuladores o baterías recargables. Entre las diversas fuentes de energía del entorno que pueden utilizarse para este tipo de aplicaciones (fotovoltaica, cinética, térmica, eólica y vibratoria), la energía fotovoltaica es la que presenta una mayor densidad energética y una mayor fiabilidad [14].

Estas aplicaciones representan un sector del mercado que se caracteriza por unas expectativas de crecimiento especialmente elevadas. En la figura 11 se muestra la evolución histórica (hasta 2015) y prevista (a partir de 2016) del número de dispositivos conectados a Internet, según el estudio de Ericsson y Cisco [10,11,15]. El fuerte crecimiento previsto en este estudio (hasta valores del orden de 50.000 millones de componentes en 2020) se ha visto confirmado en estudios más recientes, en que se espera que el número de pequeños dispositivos interconectados en redes de IoT supere al de los teléfonos móviles en los próximos años [12], hasta alcanzar un valor de alrededor de un millón de unidades en 2035 [16]. Casi la mitad de estos dispositivos están asociados a sistemas de comunicación de redes IoT con funciones como el control en tiempo real con sensores remotos, en líneas de montaje, el almacenamiento o la comunicación entre equipos que podrían mantenerse de forma autónoma con un consumo de energía inferior a 100 mW. Esto supone un volumen de negocio que se espera que sea de unos 19.000 millones de dólares en los próximos 10 años [10,11,15].

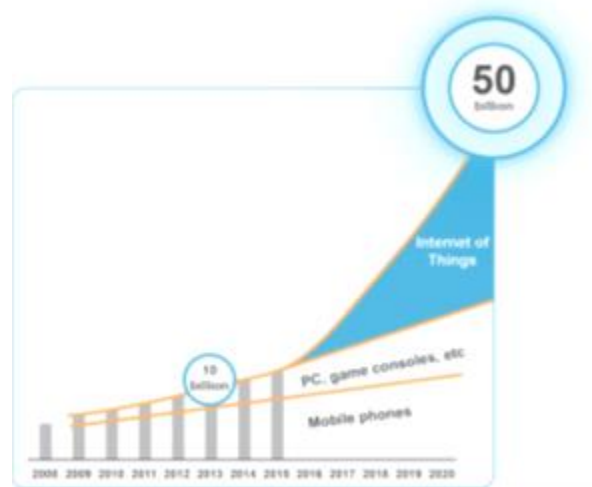


Fig. 11. Predicción de la evolución de los dispositivos conectados a Internet, de Ericsson y Cisco [10, 11].

El estudio de la demanda energética actual y la previsión para los próximos años, teniendo en cuenta los aspectos socioeconómicos, muestra que es necesario un cambio de tendencia. Para cambiar los posibles efectos devastadores que el aumento de la población puede tener sobre el sistema de producción de energía existente, nuevos modelos de urbanización como la Smart City pueden ser útiles para optimizar y aumentar la eficiencia en el uso de los recursos, la movilidad, las comunicaciones, etc. Para ello, este modelo se basa en diferentes herramientas como el IoT y apuesta decididamente por la producción de energía verde en masa.

Dentro de las diferentes fuentes de energía verde, la energía fotovoltaica tendrá un papel destacado en la producción de energía en los inmuebles urbanos, también para satisfacer las necesidades del vehículo eléctrico, así como para el suministro de gadgets y

dispositivos inteligente autónomos tan necesarios en el modelo de ciudad inteligente. Dada su importancia, una pregunta que podría surgir de forma natural sería: ¿Qué tecnologías fotovoltaicas existen y cuáles son sus ventajas e inconvenientes para su uso en un modelo de sociedad más sostenible?

1.2 Fundamentos y tecnologías fotovoltaicas

1.2.1 Fundamentos fotovoltaicos y parámetros opto-electrónicos

Una célula solar es un dispositivo electrónico que convierte directamente la luz solar en electricidad. Para generar energía, hay que generar una tensión y una corriente. La tensión se genera en una célula solar mediante un proceso conocido como "efecto fotovoltaico". La luz irradiada en la célula solar produce tanto una corriente como una tensión para generar energía eléctrica. Este proceso requiere, en primer lugar, un material en el que la absorción de la luz eleve un electrón a un estado de mayor energía situado en la banda de conducción desde un estado inicial situado en la banda de valencia. Esto implica la necesidad de iluminar con una energía superior a la banda prohibida del semiconductor (*bandgap* E_g) que se define como la distancia energética entre la banda de valencia y la banda de conducción. El movimiento de este electrón deja una carga positiva llamada hueco en la banda de valencia y, en consecuencia, el electrón excitado puede generar una corriente desde la célula solar hasta un circuito externo. A continuación, el electrón disipa su energía en el circuito externo y vuelve a la célula solar. Hay una gran variedad de materiales y procesos que pueden cumplir los requisitos para la conversión de energía fotovoltaica, pero en la práctica casi toda la conversión de energía fotovoltaica utiliza materiales semiconductores en forma de unión p-n.

Las uniones p-n se forman al unir materiales semiconductores de tipo n (dopados con impurezas químicas con un exceso de electrones de valencia, lo que da lugar a semiconductores con un valor superior de electrones en la banda de conducción) y de tipo p (dopados con impurezas químicas con un defecto de electrones de valencia, lo que da lugar a semiconductores con un valor superior de huecos en la banda de valencia). Dado que la región de tipo n tiene una alta concentración de electrones y la región de tipo p tiene una alta concentración de huecos, el movimiento de electrones va desde el material tipo n hacia al tipo p. Del mismo modo, los huecos difunden desde el lado tipo p hacia el lado de tipo n. Sin embargo, en una unión p-n, cuando los electrones y los huecos se desplazan de lado a lado de la unión, dejan cargas eléctricas asociadas a los átomos dopantes, que están fijados en la red cristalina y no pueden moverse, y que quedan sin compensar con los portadores de carga (electrones y huecos). En el lado tipo n, los átomos dopantes tipo N están ionizados con carga positiva, lo que deja una carga eléctrica positiva en la región próxima a la unión pn sin compensar por la carga eléctrica negativa de los electrones. De forma análoga, en el lado tipo p, los átomos dopantes tipo P están ionizados con carga negativa, lo que deja una carga eléctrica negativa en la región próxima a la unión pn sin compensar por la carga eléctrica positiva de los huecos. De este modo, se forma un campo eléctrico E entre los núcleos de iones positivos del material tipo n y los núcleos de iones negativos del material tipo p. Esta región se denomina "zona de carga

espacial”, y es una región que está prácticamente vacía de portadores de carga, ya que el campo eléctrico barre rápidamente los portadores libres (electrones y huecos). La energía potencial asociada a este campo eléctrico produce una curvatura de la estructura de bandas que permite que las bandas del semiconductor tipo p se alineen con las bandas del semiconductor tipo n.

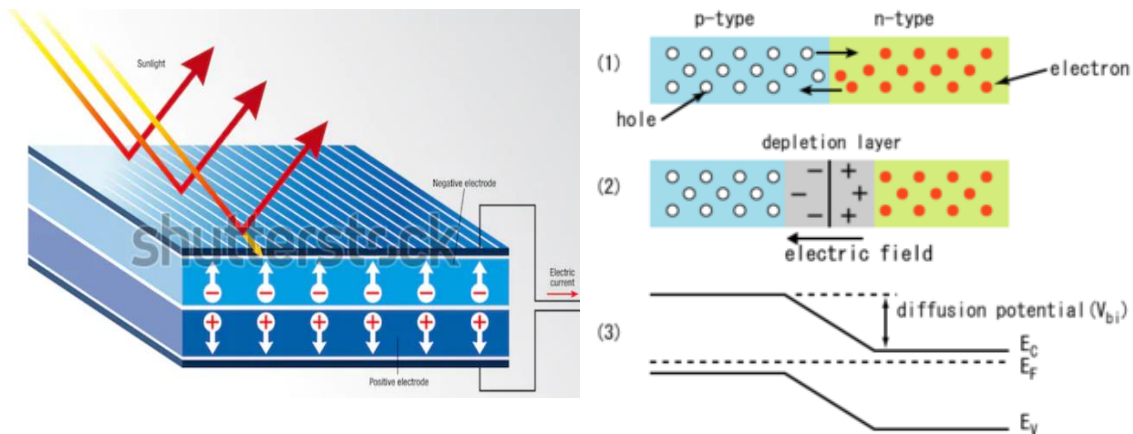


Fig. 12. Representación gráfica de unión pn, zona de carga y alineación de bandas.

Cuando la célula se ilumina, además de la corriente característica de un diodo (condiciones de oscuridad), se genera una fotocorriente que convierte la expresión $I(V)$ del diodo en la siguiente expresión donde aparece el término I_L .

$$I = I_0 \left[\exp \left(\frac{qV}{nkT} \right) - 1 \right] - I_L$$

Eq. 1. Ecuación del diodo incluyendo el término de fotocorriente generada.

donde I_0 es la corriente inversa de saturación del diodo y η es el factor de idealidad. El término -1 en la ecuación anterior puede despreciarse en general, ya que el término exponencial es significativamente mayor que 1 para tensiones superiores a 100 mV. Así, la ecuación 1 se simplifica a la expresión que se muestra a continuación:

$$I = I_L - I_0 \left[\exp \left(\frac{qV}{nkT} \right) \right]$$

Eq. 2. Aproximación de la ecuación del diodo incluyendo el término de fotocorriente generada.

En esta expresión se ha cambiado el convenio de signos de la corriente respecto el convenio tradicional utilizado en los diodos, ya que es una representación estándar en

células solares. Representando la Ecuación 2 anterior, se obtiene la curva I-V (Fig. 13) con los puntos relevantes de la curva. El producto de V por I corresponde a la potencia eléctrica suministrada por la célula, que presenta un valor máximo P_{MP} para una tensión V_{MP} y una corriente I_{MP} . En esta misma curva, es importante destacar el valor de corriente correspondiente cuando la tensión es 0. Este valor de corriente se denomina corriente de cortocircuito (I_{sc}) (y corresponde a la corriente I_L en la ecuación 2) e indica el valor de corriente que puede llegar a generar la célula. Del mismo modo, la tensión en circuito abierto V_{oc} corresponde al valor máximo de tensión que puede llegar a generar la célula.

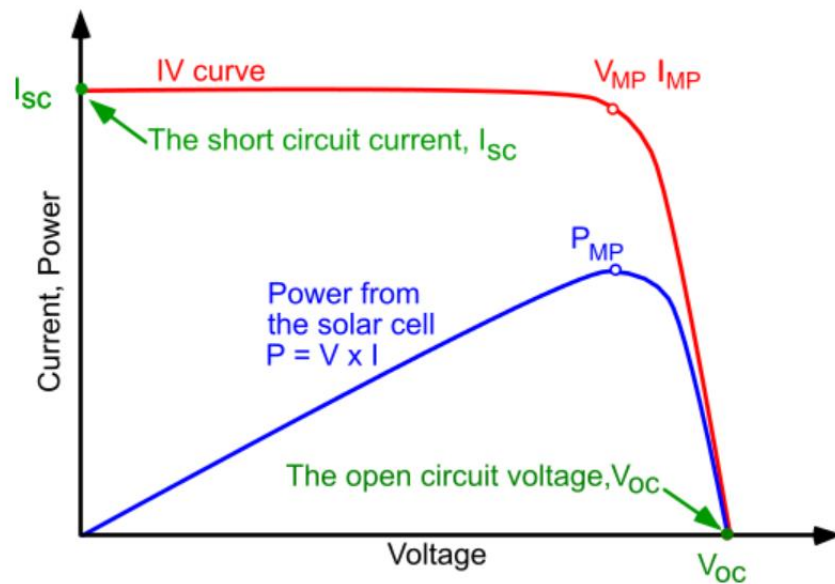


Fig. 13. Curva I-V de una célula solar que muestra la corriente de cortocircuito y la tensión de circuito abierto

Los valores máximos de corriente I_{sc} y de tensión V_{oc} corresponden a un valor de potencia igual a cero por definición. Teniendo esto en cuenta, para obtener el valor máximo de potencia P_{max} que puede entregar el dispositivo, entra en juego el valor del factor de llenado o *fill factor* (FF) que es básicamente la relación entre los valores máximos de corriente, tensión y potencia según la expresión presente en la figura 15. Gráficamente, el FF es el área del mayor rectángulo que cabe en la curva I-V. Cuanto mayor sea el área del rectángulo, más próximos serán los valores de V_{mp} y de I_{mp} a los valores máximos de tensión (V_{oc}) y corriente (I_{sc}) del dispositivo, y mayor será la potencia máxima P_{MAX} de la célula.

De este modo, los valores de los distintos parámetros opto-electrónicos determinan la eficiencia del dispositivo. La eficiencia es el parámetro más utilizado para comparar el rendimiento de una célula solar con otra. La eficiencia se define como la relación entre la energía eléctrica suministrada por la célula solar y la energía de iluminación de la célula, y normalmente se mide para condiciones estándar de iluminación AM1.5 (que reproducen el espectro de iluminación del sol sobre la superficie de la tierra para un ángulo de incidencia de 48.2° respecto la normal de la superficie y teniendo en cuenta las

pérdidas asociadas a efectos de absorción y dispersión de la luz solar en la atmósfera). Sus valores se determinan mediante la expresión presente en la figura 14.

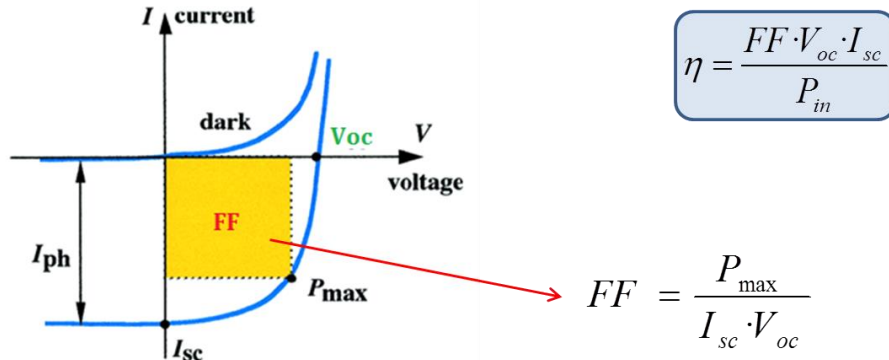


Fig. 14. Ejemplo de curva I-V y parámetros de una célula solar [15].

Por otra parte, en los dispositivos reales es necesario tener en cuenta la existencia de resistencias parásitas que reducen el valor de FF. Estas resistencias dependerán de la calidad de las capas que componen el dispositivo, así como de la calidad de las diferentes interfaces entre capas funcionales. Las resistencias parásitas más comunes son la resistencia en serie (R_s) y la resistencia en paralelo o *shunt* (R_{sh}). La resistencia en serie afecta principalmente el FF y tiene como origen incompatibilidad entre las diferentes capas tanto las interficies de la hetero-unión como las interficies frontales/traseras (resultando en un mal alineamiento de bandas), falta de conductividad lateral de los diferentes electrodos (especialmente el frontal con el óxido conductor transparente). Un grosor excesivo de la capa absorbadora podría limitar la corriente de los portadores mayoritarios, impidiendo que los mismos puedan llegar a la interficie trasea, y resultar en un aumento de la resistencia serie. Por otra parte, la resistencia en paralelo viene determinada por la existencia de caminos de fuga debido a efectos de conexión parásita entre los terminales del dispositivo, y es a menudo debido a limitaciones del procesado. La figura 15 muestra el circuito equivalente de la célula solar que incluye una unión PN ideal con una resistencia en serie R_s y una resistencia en paralelo R_{SH} . Para un dispositivo ideal $R_s = 0$ y $R_{SH} = \infty$.

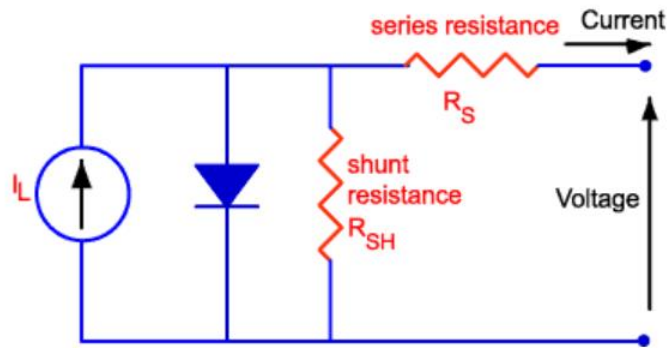


Fig. 15. Resistencias parásitas en serie y en paralelo en el circuito equivalente de células solares .

Otro parámetro relevante para evaluar el comportamiento de una célula solar es la eficiencia cuántica (QE), que se define como la relación entre el número de portadores de carga eléctrica extraídos de los terminales de la célula solar y el número de fotones de una energía determinada que inciden en la célula solar. La eficiencia cuántica depende de la longitud de onda o de la energía de los fotones. De esta forma, si todos los fotones de una determinada longitud de onda son absorbidos y los portadores de carga resultantes son recogidos en los terminales, entonces la eficiencia cuántica a esa longitud de onda concreta es la unidad (célula ideal). En las células no ideales, a diferentes longitudes de onda, se analiza la eficiencia cuántica de los diferentes materiales que componen el dispositivo, dando así información sobre la presencia de defectos en diferentes regiones del dispositivo. Además, la eficiencia cuántica para los fotones con energía inferior a la banda prohibida es nula y esto sirve para determinar experimentalmente este parámetro. En la figura 16 se muestra una curva de eficiencia cuántica para una célula solar no ideal.

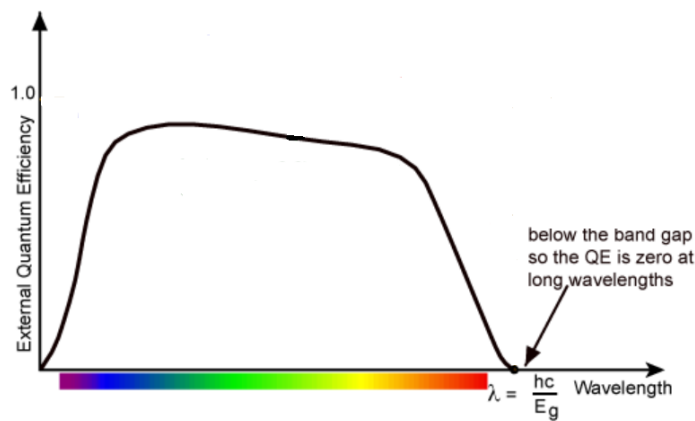


Fig. 16. Ejemplo gráfico de curva QE en función de la longitud de onda de una celda solar no ideal.

1.2.2 Tecnologías Fotovoltaicas

Hoy en día, la comunidad científica clasifica las tecnologías fotovoltaicas en tres generaciones. Esto responde al hecho de que la investigación en el campo fotovoltaico ha intensificado los esfuerzos en la búsqueda de nuevos materiales, estructuras de células y propiedades asociadas al espesor de las capas funcionales. En este contexto, la primera generación de energía fotovoltaica consiste principalmente en la energía fotovoltaica basada en tecnologías de Si monocristalino y multicristalino. La segunda generación de energía fotovoltaica consiste en la energía fotovoltaica de capa fina con la introducción de materiales alternativos al silicio y procesos de capa fina. Por último, la tercera generación incluye conceptos emergentes y novedosos como el uso de materiales orgánicos y nuevos materiales órgano-metálicos de capa fina. En resumen, la figura 17 representa de forma gráfica los principales materiales estudiados, las características, las oportunidades y los retos a resolver para cada generación fotovoltaica.

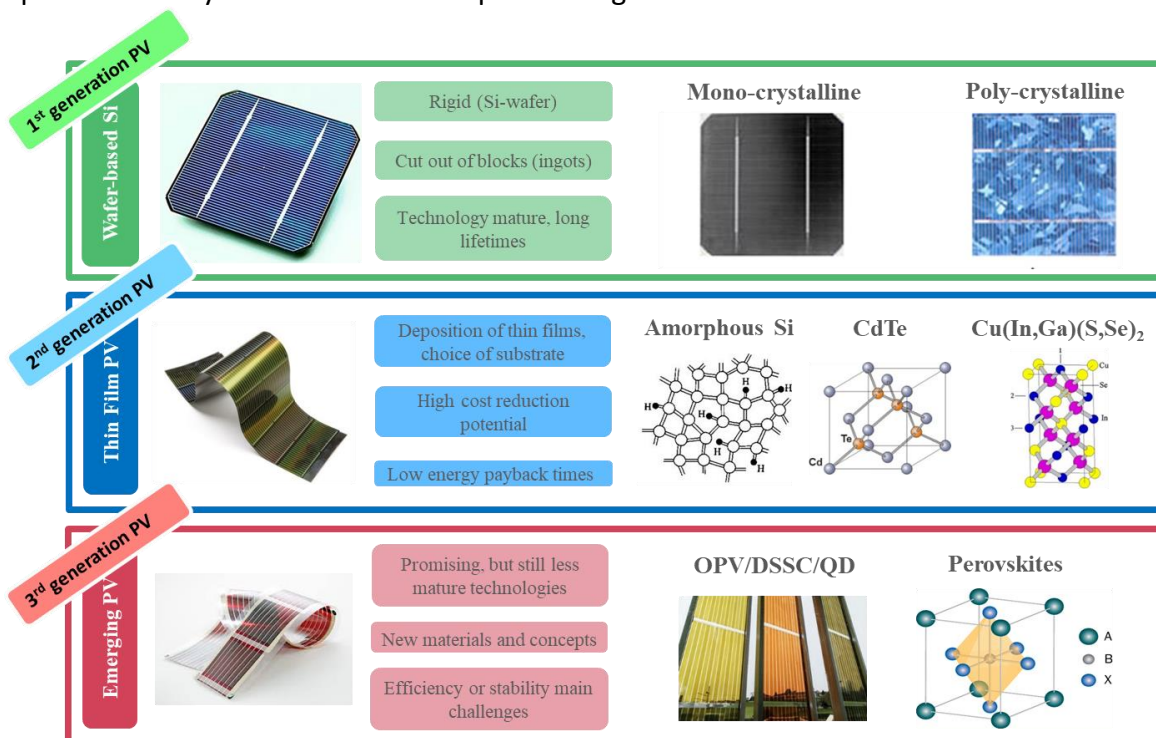


Fig. 17. Clasificación y principales características de las tecnologías fotovoltaicas disponibles [16].

1.2.2.1 Primera Generación

Como se ha mencionado anteriormente, la primera generación de dispositivos fotovoltaicos es la que engloba toda la fotovoltaica basada en el Si como material semiconductor. Hoy en día son las tecnologías más maduras y robustas, y constituyen claramente las tecnologías dominantes en el mercado. Estas tecnologías incluyen dispositivos basados en Si monocristalino (c-Si) y Si multicristalino (mc-Si). El desarrollo de estas tecnologías se ha visto favorecido por el fuerte desarrollo experimentado en la tecnología microelectrónica del Si, que constituye el elemento más abundante en la corteza terrestre [17]. La vida útil de los módulos fotovoltaicos de Si es de unos 25 años, con una gran estabilidad y fiabilidad debido a la alta calidad y pureza de las obleas de Si utilizadas. El elevado grado de madurez de estas tecnologías ha posibilitado la obtención de valores record de eficiencia a nivel de célula del 26.7% (para c-Si) y 24.4% (para mc-Si), que son muy próximos al máximo teórico que se puede obtener con estos dispositivos (del orden del 30%) [18]. La elevada eficiencia y estabilidad obtenidas hacen que estas tecnologías sean claramente las tecnologías dominantes en el mercado fotovoltaico, constituyendo el 95% de la producción total de energía fotovoltaica en 2020 [18].

Por otra parte, el Si presenta una desventaja potencial para estas aplicaciones debido a su absorción óptica relativamente baja, al tratarse de un semiconductor de banda prohibida indirecta. Esto implica la necesidad de tener un espesor de Si en los dispositivos del orden de 200 μm para absorber la radiación solar. Otro aspecto que limita el posible desarrollo de aplicaciones “customizadas” para productos y sistemas con fotovoltaica integrada es la necesidad de trabajar con obleas de Si como sustrato, lo que limita de forma importante la flexibilidad de la tecnología. Finalmente, aún cuando el coste de los módulos de Si se ha reducido de forma importante en los últimos años, un aspecto que es necesario tener en cuenta desde el punto de vista de la sostenibilidad de los procesos es el elevado coste energético necesario para la fabricación de los módulos, debido a las elevadas energías requeridas para la producción de obleas de Si monocristalino de muy alta pureza. Esto condiciona el balance energético de las tecnologías, que se evalúa a partir del parámetro “Energy Return On Energy Investment” (EROI). Para las tecnologías fotovoltaicas este parámetro se define como la relación entre la energía producida por los módulos durante todo su ciclo de vida respecto la energía necesaria para la fabricación, instalación, operación y retirada de los módulos al final de su vida útil, incluyendo también la energía de extracción de las materias primas necesarias para la fabricación de los módulos. La figura 18 muestra los valores de EROI calculados para diferentes tecnologías fotovoltaicas, comparados con los niveles de EROI asociados a energías no renovables.

Tal como se muestra en la figura, las tecnologías de Si presentan valores de EROI del orden 10:1, que son inferiores a los obtenidos con tecnologías de segunda generación y son muy inferiores a los valores característicos de tecnologías asociadas a energías no renovables.

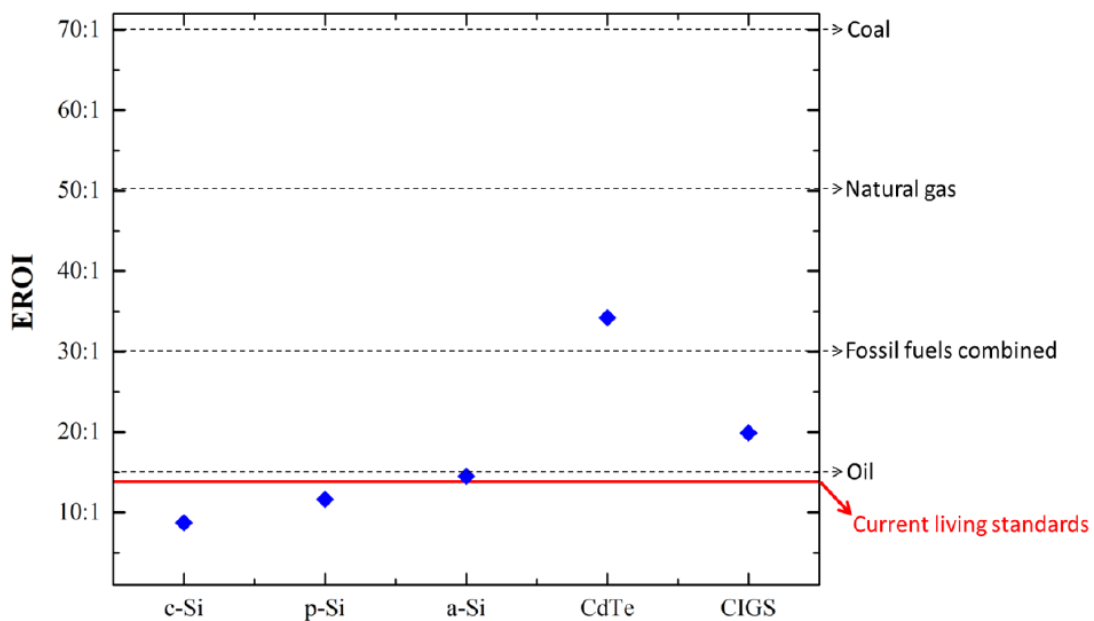


Fig. 18. EROI de las principales tecnologías fotovoltaicas en comparación con las fuentes de energía convencionales [19,20,21].

1.2.2.2 Segunda generación

La segunda generación fotovoltaica se basa en dispositivos de capa fina. Las tecnologías fotovoltaicas de capa fina se basan generalmente en materiales absorbentes con banda prohibida directa con altos coeficientes de absorción. Esto hace que, a diferencia de la fotovoltaica basada en el Si, en este caso se requieren espesores de capa del orden de 10 veces más finos [12]. Otro aspecto relevante de estas tecnologías es la utilización de capas policristalinas y/o amorfas, lo que permite obtener una reducción muy importante del coste energético de los procesos, utilizando en este caso procesos de tecnología de capa fina

Las principales tecnologías fotovoltaicas de capa fina comerciales son: el Si amorfo (a-Si:H) que presentan una eficiencia record (a nivel de célula) de alrededor del 14% [22], la basada en telurio de cadmio (CdTe) con eficiencias record (a nivel de célula) del 21% [22] y las tecnologías basadas en calcopiritas (CIGS, compuestos $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$) con una eficiencia récord del 23.4% (a nivel de célula) [18]

En cuanto al proceso de fabricación de dispositivos fotovoltaicos de capa fina, existe una gama más amplia de tecnologías de deposición en comparación con el caso del Si mono y poli-cristalino para la fabricación de dispositivos. Aunque la tecnología de deposición

predominante es de naturaleza física (basada en procesos de co-evaporación y/o sputtering), existe un gran número de trabajos en los que se introducen tecnologías de deposición química y electroquímica para obtener material semiconductor de grado fotovoltaico [20]. Esto hace que a diferencia de la tecnología basada en Si, exista un evidente margen de mejora de los costes del proceso implementando procesos de fabricación no físicos de bajo coste y alta flexibilidad. Hoy en día, el desarrollo de este tipo de procesos constituye un aspecto clave para explotar de forma más completa el potencial de reducción de costes asociado a las tecnologías de capa fina para la producción en masa de dispositivos fotovoltaicos.

Además de lo anteriormente mencionado, las tecnologías de película fina o de segunda generación tienen una ventaja que hace aumentar su atractivo en el mercado. La ventaja se basa en la versatilidad de los sustratos en los que se pueden producir este tipo de dispositivos gracias al bajo espesor requerido (1-3 μ m). Además del sustrato de vidrio estándar y rígido, la fabricación de estos dispositivos de segunda generación ha sido demostrada en sustratos flexibles como el acero y la poliimida, así como en sustratos de gran interés en aplicaciones arquitectónicas como es el caso de la cerámica. En este sentido, la elevada flexibilidad tecnológica de los procesos da un interés adicional a las tecnologías de segunda generación, ya que las hace adecuadas para el desarrollo de aplicaciones “customizadas” para el desarrollo de productos y sistemas con fotovoltaica integrada, adaptando los procesos a diferentes tipos de sustrato tal como se muestra en la figura 5.

Si amorfo o a-Si

Empezando por orden de mención, el silicio amorfo se consideró inicialmente un material muy prometedor ya que se basaba en el uso de Si (que, tal como se ha mencionado, es el elemento más abundante en la corteza terrestre) y no requiere de la utilización de obleas de Si mono o multicristalino de alta pureza. Esta tecnología presenta las ventajas típicas asociadas a las tecnologías de capa fina: capa absorbidora alrededor de 1 μ m de grosor, y posibilidad de controlar la banda prohibida entre 1,4 y 1,7 eV dependiendo de los procesos de hidrogenación. La presencia de hidrógeno que puede alcanzar valores de hasta el 20at% durante el depósito de la capa ayuda a mejorar la calidad de las capas pasivando enlaces derivados de su estructura amorfa [23]. Además, en la fabricación de las células y los módulos son aplicables procesos de deposición flexible. Sin embargo, las bajas eficiencias obtenidas (7% en módulos comerciales) con respecto a las otras tecnologías de primera y segunda generación han colocado a esta tecnología a una tendencia a la baja, y la producción de módulos de Si amorfo se ha reducido de forma continua desde el año 2011 (en que tuvo un máximo por encima de 1 GWp), con una producción por debajo de 0.2 GWp en 2020 [18].

CdTe

El CdTe es actualmente la segunda tecnología fotovoltaica más común en el mercado, sólo por detrás del c-Si, compartiendo el 3% del mercado. Las células solares de CdTe presentan un band gap situado en 1,45eV [25] y se benefician de su facilidad y bajo coste de fabricación. El bajo coste energético de los procesos utilizados en esta tecnología determina un valor de EROI muy elevado, superior a 30:1, tal como se muestra en la Figura 18, lo que la posiciona como la tecnología fotovoltaica más sostenible desde el punto de vista energético. Es una tecnología que se caracteriza también por una alta estabilidad de los módulos - similar a la obtenida en tecnologías de Si – y presenta una eficiencia record a nivel de módulo del 19% [18].

No obstante, la utilización del Cd representa una barrera potencial que limita el crecimiento de esta tecnología. En este sentido, la alta toxicidad del Cd compromete el desarrollo de módulos para aplicaciones próximas a los usuarios, como la BIPV [28]. Otro aspecto que puede limitar también un crecimiento mayor de la tecnología es la escasez del Te en la corteza terrestre, que ha sido identificado por la Unión Europea como un “Critical Raw Material” (CRM).

Calcopirita

El CIGS (basado en semiconductores CuInGaSe_2 y Cu(InGa)(S,Se)_2) es la tecnología de capa fina fotovoltaica que ha alcanzado las mayores eficiencias, con un valor de eficiencia record de 23,35% a nivel de célula [26] A nivel de módulo, se ha obtenido un valor record de eficiencia del 19.23%, aunque los módulos CIGS comerciales presentan valores de eficiencia típicamente entre el 14% y 18% [27,28]. A nivel de mercado, representa del orden del 2% de la generación de energía fotovoltaica. Los módulos CIGS presentan una elevada estabilidad, similar a la de los módulos de Si cristalino, y desde el punto de vista energético los procesos se caracterizan por un EROI del orden de 20:1, que es significativamente superior al obtenido con las tecnologías dominantes de Si cristalino, tal como se muestra en la Figura 18.

El CIGS corresponde a una aleación $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ entre las calcopiritas CuInSe_2 y CuGaSe_2 . Un aspecto relevante para conseguir los elevados valores de eficiencia en esta tecnología viene determinado por la posibilidad de controlar la banda prohibida de la capa absorbidora con el contenido relativo de Ga/(In+Ga), variando la banda prohibida con el contenido de Ga entre 1 eV (CuInSe_2) y 1,7 eV (CuGaSe_2) [29]. Del mismo modo, también es posible variar la banda prohibida trabajando con una aleación $\text{CuIn(S}_y\text{,Se}_{1-y})_2$ en que

parte de los átomos de Se son substituidos por átomos de S o, de forma más general, con compuestos $CuIn_{1-x}Ga_x(S_ySe_{1-y})_2$ [30]

La figura 19 muestra la arquitectura típica de una célula CIGS que incluye típicamente un substrato de vidrio, una capa de Mo que actúa como contacto posterior, la capa absorbidora de CIGS (que es típicamente tipo p), una capa "buffer" de CdS tipo n y las capas ventana que están formadas por una capa manométrica de óxido de zinc intrínseco (i-ZnO), seguida de una capa de óxido de estaño-indio (ITO) o de óxido de Zn dopado con Al (AZO). A nivel industrial, las capas absorbedoras se sintetizan mediante procesos PVD. Básicamente, existen dos aproximaciones: depósito del CIGS mediante un proceso de coevaporación (que se desarrolla a temperaturas típicamente entre 500° C y 600° C) o procesos secuenciales que incluyen una primera etapa de depósito de los precursores metálicos (típicamente mediante procesos de sputtering) seguida de una recristalización reactiva de las capas que se realiza en condiciones de selenización o sulfurización.

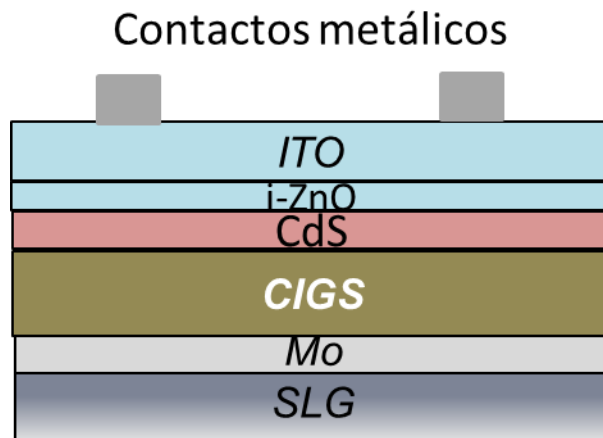


Figura 19. Estructura clásica de célula fotovoltaica CIGS.

Tal como se ha comentado, el desarrollo de procesos de síntesis de las capas basados en la utilización de rutas químicas o electroquímicas permitiría explotar de forma mucho más eficiente el potencial de reducción de costes de estas tecnologías. No obstante, el principal reto durante la fabricación de estos dispositivos reside en la obtención del compuesto cuaternario con la estequiometría y uniformidad óptima, ya que ligeros cambios en la composición local de los diferentes elementos precursores pueden tener un gran impacto en la eficiencia de los dispositivos. Este hecho hace que mediante procesos de deposición físicos de deposición de alta precisión como es el caso de la coevaporación y el sputtering, se hayan obtenido los mejores resultados comparando con los resultados obtenidos mediante procesos químicos basados en soluciones de sales y

de electo-depósito. En relación a este último aspecto, el uso de procesos basados en disoluciones para la síntesis del material absorbedor ha mostrado la posibilidad de alcanzar eficiencias de hasta 15,6% [31]. No obstante, este resultado fue conseguido con la utilización de una solución que contiene hidracina, compuesto altamente tóxico y de difícil manipulación pensando en procesos de fabricación masiva. Además, la técnica de impresión utilizada en dicho estudio es la conocida como *spin-coating*, que es una excelente técnica a nivel laboratorio pero que no tiene rec, pero sin recorrido alguno en el ámbito industrial puesto que no es escalable a causa de que no hay equipos de *spin-coating* para grandes áreas. El resultado con mayor eficiencia empleando disoluciones de sales libres de hidracina y métodos de impresión de carácter industrial como es el caso de la inkjet es el recogido en el trabajo de Xianzhong Lin et al. [32]. En dicho trabajo se reporta una eficiencia del 11,3% a nivel laboratorio, que aun alejándose de los mejores resultados empleando técnicas de vacío, representa un resultado prometedor en cuanto a la utilización de métodos de tintas libres de compuestos tóxicos en conjunción con la utilización de técnica de impresión de bajo coste y alta escalabilidad. El hándicap de este trabajo es la utilización de la atmósfera compuesta por Se/H₂S durante el proceso de selenización. Hecho que dificulta la industrialización de proceso a causa de la baja seguridad en términos de toxicidad que ofrece el gas empleado.

Como consecuencia de la necesidad de técnicas de alto vacío, actualmente, la explotación masiva de estos dispositivos es hoy en día un reto ya que la utilización de procesos de depósito de alto vacío es necesaria una alta inversión y alto gasto en el mantenimiento como un alto coste derivado de las materias primas o *raw material* utilizadas en sendos procesos. Otro hándicap a tener en cuenta en la explotación de los dispositivos CIGS es la utilización intrínseca de elementos como en In y el Ga, materiales limitantes o críticos que, debido a su escasez en la corteza terrestre, pueden condicionar el escalado de estas tecnologías para niveles más allá del tera-watio [33,34]. Además, en toda la bibliografía, la materia prima utilizada para la síntesis de absorbedores de grado fotovoltaica es de alta pureza y no hay un conocimiento claro de cómo afectan impurezas de otros elementos y si es posible la utilización de material de partida de menor pureza pudiendo ser este, de naturaleza reciclada.

Kesterita: Abundancia de elementos en la corteza terrestre libres de toxicidad

A la luz de los favorables resultados obtenidos con módulos fotovoltaicos basados en CIGS y el ánimo de superar el escenario de escasez del In y el Ga, la comunidad científica comenzó a buscar materiales alternativos basados en elementos diferentes al In y Ga con estructura química parecida a la calcopirita. En 1988 se publicó el primer resultado en el cual, el material denominado kesterita basado en Cu, Zn y Sn apareció como alternativa plausible al CIGS. No fue hasta 1997 donde se encuentra el primer trabajo de un dispositivo funcional de eficiencia 0,66% [35]. A partir de ese resultado, el número de publicaciones con la utilización de kesterita como absorbedor en células solares de capa fina ha ido creciendo exponencialmente.

Además de ser un material compuesto por los elementos más abundantes en la corteza terrestre, presentan una clara ventaja de precio y baja toxicidad si comparamos con dispositivos basados en CIGS y CdTe.

Las tecnologías de kesterita se basan en la utilización de compuestos $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ (CZTS), $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ y aleaciones $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$. De forma análoga a las calcopiritas, la banda prohibida del absorbedor se puede controlar entre 1.0 eV ($\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$) y 1,5 eV ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$) con el contenido relativo S/(S+Se) en la aleación, y es posible también trabajar con aleaciones de germanio (substituyendo parte de los átomos de Sn por Ge) para extender más el rango de valores de la banda prohibida. Se trata de una tecnología que tiene un elevado grado de compatibilidad con las tecnologías CIGS, y de hecho la arquitectura tradicional de la célula de CZTS es similar a la de la célula de CIGS, reemplazando la capa absorbidora de calcopirita por una capa de kesterita.

Por otra parte, se trata de tecnologías que están en un nivel mucho menos maduro, y que aún no han iniciado su transferencia a etapas de producción industrial. Las tecnologías CTS presentan un valor record de eficiencia de 12.7% [36], y el principal problema que limita la eficiencia en este momento se ha asociado con la necesidad de controlar mejor la presencia de niveles profundos asociados al Sn que actúan como centros de recombinación no radiativa degradando la tensión en circuito abierto de los dispositivos. Esto está asociado con la necesidad de controlar de forma más eficiente la composición de las capas de kesterita. En este sentido es importante tener en cuenta la existencia de una región mucho más reducida de existencia de la fase de kesterita en comparación con la calcopirita (tal como se muestra en la figura 20), lo que puede determinar un mayor grado de formación de fases secundarias al trabajar con composiciones no estequiométricas (que por otra parte son necesarias para tener capas dopadas tipo p).

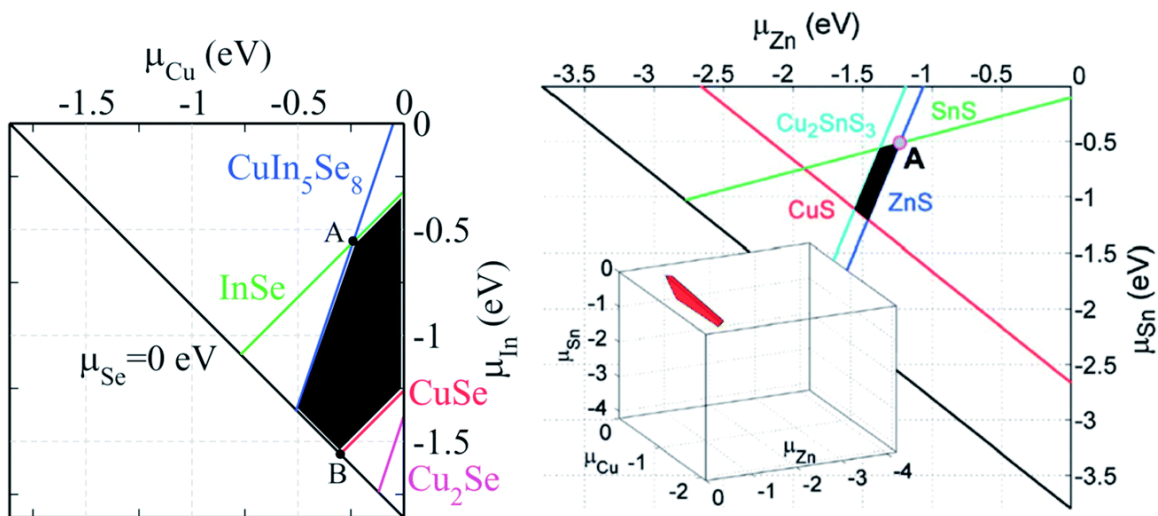


Figura 20. El diagrama de potencial químico calculado de (izquierda) CuInSe_2 en el plano $(\mu_{\text{Cu}}, \mu_{\text{In}})$ y (derecha) $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ en un plano 2D rico en Cu (la región 3D estable se muestra en el recuadro). El área negra muestra los potenciales químicos bajo los cuales CuInSe_2 y $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ son termodinámicamente estables frente a diferentes compuestos o fases secundarios [37].

Dejando a un lado las limitaciones de la kesterita, a diferencia del CIGS, los mejores resultados obtenidos en kesterita se han obtenido utilizando tanto rutas PVD como rutas químicas para el depósito de la capa absorbadora. En este sentido, empleando técnicas de depósito físicas de alto vacío como es el caso del *sputtering* o *co-sputtering*, en el estado del arte se encuentran trabajos en los que se han logrado records de eficiencia del 11,8% para células de $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ [38], 11,4% para la kesterita de Se o CZTSe [39] y 11% para la kesterita basada en azufre con band-gap de 1,5eV [40].

Haciendo el mismo análisis para tecnologías de depósito químicas, se encuentran resultados igualmente interesantes si se comparan las eficiencias y los demás parámetros opto-electrónicos. Más en detalle, para el caso de las capas de $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$, mediante el depósito por *spin-coating* de soluciones basadas en hidracina, en la bibliografía se encuentra un record de eficiencia del 12,6% [41] y eficiencias contenidas entre el 10,3% y 11,6% utilizando tintas libres de hidracina depositadas mediante técnicas de impresión como *spin-coating* y *doctor blade*.

Por otra parte, en el caso de las capas de $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ y mediante rutas químicas se han obtenidos eficiencias del 9,3% [42] con tinta basadas en nanopartículas impresas por el método de *doctor-blade*, y para su análogo basado en azufre ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$) se han obtenido eficiencias del 8,8% con depósito sol-gel mediante *spin-coating* [43].

Los prometedores resultados obtenidos mediante rutas químicas para los diferentes compuestos de kesterita incrementan aún más la alineación de este material con el mercado puesto que la utilización de rutas químicas abarata aún más los costes de producción en un escenario de producción en masa si se compara con el escenario de

utilización de técnicas de depósito físicas de más alto CAPEX y OPEX. Para que esto sea una realidad, es necesario un esfuerzo adicional en el desarrollo de procesos escalables y no tóxicos (verdes) ya que los mejores resultados mediante rutas químicas han sido posibles mediante la utilización de técnicas de impresión sin carácter industrial como es el caso del *spin-coating* o, con la utilización de soluciones basadas en hidracina, compuesto tóxico con poco recorrido en un proceso productivo teniendo en cuenta la normativa de buenas prácticas existente en la actualidad.

En referencia a la metodología de *doctor-blade*, esta técnica no sólo permite una deposición de gran superficie, sino también una utilización más adecuada de la tinta precursora en comparación con el recubrimiento por *spin-coating* disminuyendo el material “*waste*” de desecho. Sin embargo, para la fabricación de módulos siguen siendo necesarias etapas adicionales para la interconexión de las células. Una técnica de impresión directa podría ofrecer una solución muy interesante para la fabricación de los módulos, utilizando una técnica que permita definir exactamente los patrones deseados para la interconexión de las células. Esto da interés al desarrollo de tecnologías basadas en procesos de impresión “*inkjet*”. Esta es una técnica que reúne todos los requisitos: Alta escalabilidad y compatibilidad con procesos en serie para impresiones en grandes áreas, bajo material *waste* y alta resolución en la impresión de patrones definidos necesaria para las uniones de células fotovoltaicas en serie. Mediante la utilización de *inkjet* para el depósito de material precursor, el resultado con mayor eficiencia encontrado en la bibliografía es de 6,55% sobre sustrato vidrio sin utilizar ninguna fuente de dopaje alcalino extrínseca distinta de las presentes de forma natural en el SLG, ni añadir ningún dopante adicional de elementos que mejoran la calidad del absorbedor como es el caso del Ge, contactos metálicos ni recubrimiento anti-refractante [44].

1.2.2.3 Tercera generación

La tercera generación de energía fotovoltaica reúne las ideas más innovadoras y avanzadas en el campo de la energía fotovoltaica. Incluso con el objetivo de superar los límites de eficiencia teórica de Shockley-Queisser [27,45] para las células solares de unión simple. Pero siempre intentando mantener los costes económicos y medioambientales en línea con las ventajas de la capa fina. Por lo tanto, en la tercera generación fotovoltaica se pueden encontrar varias tecnologías como: La fotovoltaica de concentración (CPV), las células solares de tándem o de multiunión que están recibiendo una atención creciente, ya que tienen el potencial de alcanzar eficiencias superiores al 50% [32]. Otro enorme campo de investigación en la fotovoltaica de tercera generación se centra en la introducción de materiales orgánicos en la fotovoltaica orgánica (OPV), tecnologías híbridas como la perovskita , y la termofotovoltaica (TPV). Las células solares basadas en perovskita se presentan como una solución muy prometedora con eficiencias superiores al 25% [46] pero con problemas de estabilidad y fiabilidad [47] debido al uso de materiales de naturaleza organometálica inestables a las condiciones medioambientales de aplicación. Esto es un hecho significativo que también ocurre en el caso de las tecnologías orgánicas, donde los materiales semiconductores están basados en polímeros conductores, pequeñas moléculas orgánicas y compuestos basados en fullerenos con un alto grado de inestabilidad química.

1.3 Rutas químicas de impresión de bajo coste

Existen diferentes técnicas de impresión demostradas para el depósito de capas funcionales en células fotovoltaicas de capa fina, ejemplos de estas son: *Spin-coating*, *Doctor blade*, *spray*, serigrafía o *screen printing* e *inkjet*. En el presente trabajo de tesis se ha decidido trabajar aquellas técnicas con alta escalabilidad, técnicas que son capaces de la impresión directa de un patrón determinado con alta resolución sin ayuda de máscaras y, aquellas que permiten minimizar la cantidad de tinta no aprovechada durante el proceso de deposición (*wasted material*).

Con esto en mente, las técnicas de impresión localizadas que cumplen dichos requisitos son la serigrafía e *inkjet*. A continuación, se hace un resumen de sus principios, filosofía, capacidades y características de dichas técnicas.

1.3.1 Serigrafía

La serigrafía es una técnica de impresión convencional y madura conocida probablemente por ser el primer método en la fabricación de electrónica impresa. Concretamente, se utilizaba en la década de los 40 para la producción en masa de circuitos electrónicos. Hoy en día es habitual en la industria del arte gráfico, en la fabricación de placas de circuitos impresos, y en la impresión de contactos metálicos de células solares entre otras aplicaciones.

La serigrafía permite la impresión de patrones 2D y se puede utilizar para la impresión de tinta en sistemas de multi-hojas apiladas y así como en continuo con otros procesos de impresión. A nivel de capacidades, la serigrafía es capaz de la impresión de depósitos con resolución horizontal de hasta 125 μ m a velocidades de depósito habitualmente entre 80mm/s y 250mm/s. Esto hace que esta técnica sea una candidata apropiada para el desarrollo de procesos de impresión en masa como los procesos "*Roll to Roll*", atractivos para las tecnologías FV de capa fina.

El principio fundamental de todas las técnicas de impresión es el mismo: el depósito de una cantidad determinada de tinta o pasta sobre un sustrato con un patrón y un grosor controlados. En el caso de la serigrafía, se trata de trasladar la tinta o pasta a través de una malla sobre el sustrato que se encuentra en la parte inferior de la pantalla. Para ello, la tinta es conducida a lo largo de la superficie de la pantalla con la ayuda de una rasqueta o *squeegee*.

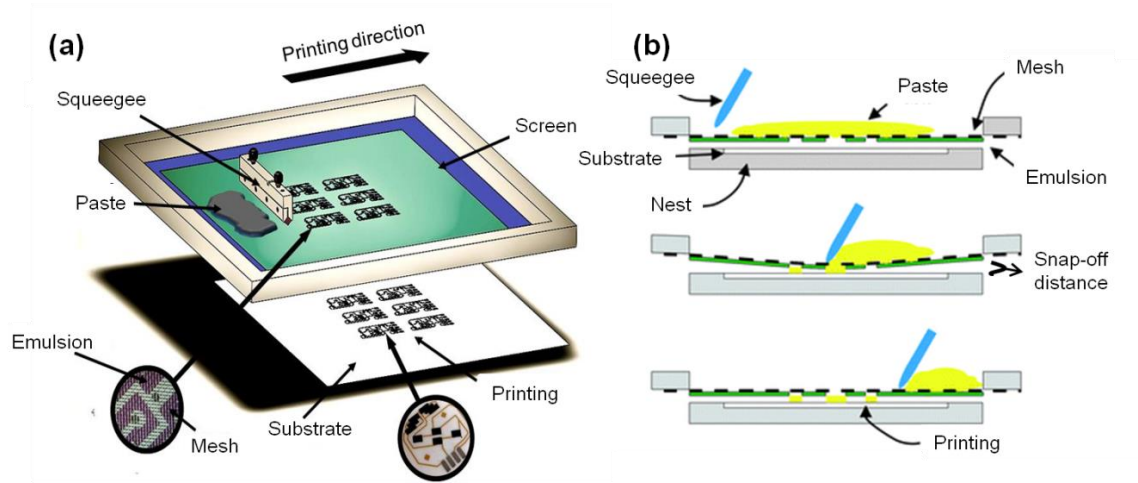


Figura 21. (a) Diferentes componentes de la serigrafía y (b) proceso de serigrafía.

La característica más importante de esta técnica reside en la naturaleza físico-química de las tintas. Para que las tintas puedan fluir de forma controlada a través de la malla, estas deben de poseer viscosidades del orden de miles de cP con un comportamiento reológico determinado conocido como pseudoplástico. Este comportamiento es común en fluidos no newtonianos, es decir, aquellos fluidos en que su viscosidad varía al aplicarse al fluido un determinado esfuerzo mecánico. Esto no ocurre en los fluidos Newtonianos, que, por el contrario, no ven alterada su viscosidad al aplicar un esfuerzo mecánico. Además, los altos rangos de viscosidades empleadas por las tintas de serigrafía permiten una menor dependencia de la capa depositada respecto de la tensión superficial del sustrato, lo que hace posible la aplicación de la técnica de serigrafía en un amplio abanico de sustratos. Si se estudia comportamiento reológico con el tiempo, se observa como el fluido pseudo-plástico o tinta recupera en mayor o menor medida su viscosidad inicial. Este fenómeno es conocido como tixotropía. La tixotropía es otro parámetro a tener en cuenta en la serigrafía, ya que, si la tinta sufre un cambio sustancial en su viscosidad, y la matriz no recupera la viscosidad inicial en un tiempo razonable, el siguiente proceso de impresión se realizará con una tinta más fluida y sería más difícil de controlar la calidad del depósito. Las variaciones reológicas de la pasta durante el proceso de impresión son entonces función de la velocidad de cizalla o *shear rate* y del tiempo. La figura 22 muestra una representación del comportamiento de la pasta antes, durante y después de la impresión. El valor máximo de la velocidad de cizalla se encuentra habitualmente alrededor de 1000 s^{-1} cuando la pasta es forzada a pasar a través de la pantalla. Este valor puede alcanzar hasta 6000 s^{-1} dependiendo de los parámetros del proceso y de la malla de la pantalla [48].

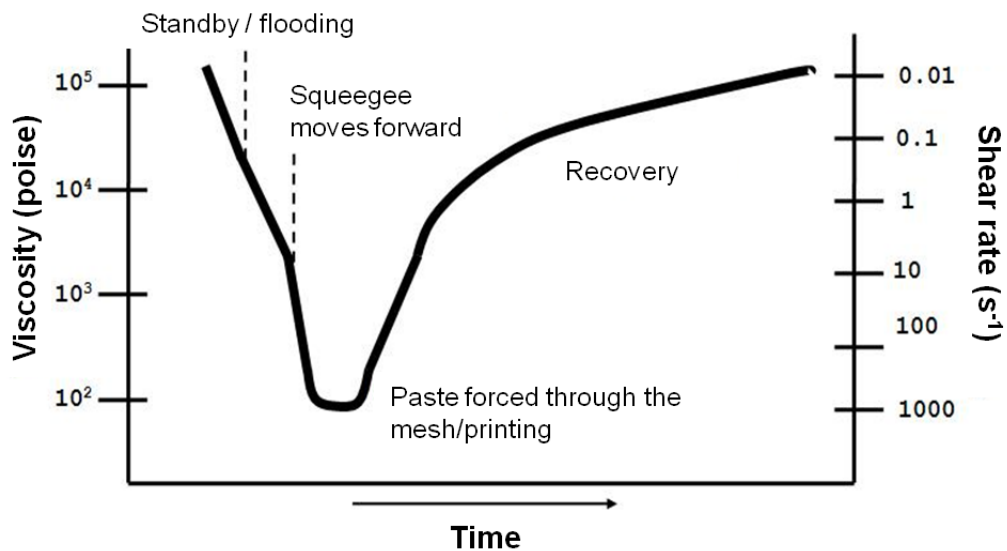


Figura 22. Representación del comportamiento reológico de una pasta durante el proceso de serigrafía [49].

Aparte del comportamiento reológico de la tinta, las características de la pantalla o malla juegan un papel importante en la calidad y espesor del depósito. Hay varias especificaciones que hay que tener en cuenta a la hora de elegir una malla. Los materiales convencionales de las mallas son el acero inoxidable, el poliéster o el nailon. La selección del material depende de la precisión y la deposición de espesor que se requiera para la impresión. Independientemente del material de la malla, el número de hilos por cm, el diámetro del hilo o el área abierta son importantes y cruciales para obtener el resultado esperado en cuanto a la definición de la impresión y a la cantidad de pasta depositada. Es importante destacar que la abertura de la malla debe ser al menos de tres veces el tamaño de las partículas sólidas que componen la tinta de serigrafía y la anchura mínima de la línea que puede imprimirse es de tres veces el diámetro del hilo de la malla. La superficie abierta de la malla tiene un gran efecto en el paso de la pasta a través de la pantalla y depende de los parámetros mencionados anteriormente.

La tensión de la malla es recomendada por el fabricante y depende del tipo de material. Es necesario que la malla esté estirada aplicando una tensión lo suficientemente alta para que se desprenda del sustrato después de la impresión y también para mantener la dimensión adecuada del patrón. También es crucial tener una buena distribución de la tensión siendo el máximo de homogénea posible en toda la superficie de impresión.

El valor recomendado de la tensión de la pantalla está siempre por debajo del límite elástico del material para que la deformación causada por la impresión sea reversible y la pantalla se pueda volver a utilizar.

El patrón de impresión se desarrolla cubriendo la malla con una resina o capa fotosensible en la que el patrón en negativo se expone a los rayos UV y el patrón en positivo se cubre con un patrón opaco impreso en plástico transparente. La emulsión expuesta se polimeriza y endurece, mientras que las zonas protegidas de los rayos UV permanecen blandas y solubles en agua. Después de la exposición, la pantalla se lava con agua caliente, lo que disuelve las partes no expuestas, dejando así zonas abiertas definidas para el paso de la pasta.

El grosor de la emulsión es controlable. En general, es necesario un espesor de emulsión de al menos 10 μm , pero para espesores superiores a 30 μm , la pasta tenderá a pegarse en la pantalla en lugar de transferirse al sustrato. Aumentar el grosor de la emulsión dentro de dicho margen puede ayudar a ajustar el grosor de la impresión, especialmente si el patrón a imprimir está por debajo de los 10 mm^2 , para área de depósito mayores, el aumento del grosor deja de ser apreciable en el espesor obtenido.

1.3.2 Inkjet

La tecnología de inyección de tinta o *inkjet* consiste en un proceso de impresión de una tinta sobre un sustrato determinado gota a gota (gota a demanda) recreando directamente un diseño o patrón determinado por *software*. Para ello, la tinta se inyecta sobre el sustrato mediante el movimiento de un material piezoeléctrico en el inyector que es estimulado eléctricamente de forma programada. Este estímulo crea una gota de tinta con un tamaño y una forma determinados que se transmitirá al sustrato desde una distancia de trabajo programada.

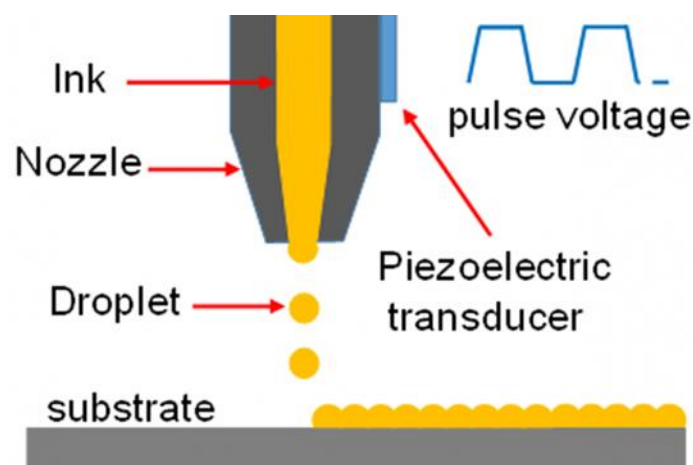


Figura 23. Esquema técnico de la funcionalidad de la inyección de tinta [50].

A nivel de capacidades, la impresión por *inkjet* está demostrada para el depósito de capas manométricas y micrométricas a velocidades de depósito elevadas de hasta 20mm/s o superiores dependiendo del número de inyectores que contenga el cabezal con una resolución horizontal de 25µm.

En el proceso de impresión de gotas de tinta bajo demanda (DOP), para obtener una resolución elevada es necesario la utilización de una formulación adecuada de la tinta, lo que implica también una profunda comprensión de sus propiedades físico-químicas para predecir la dinámica del fluido o la tinta. Para ello, es importante entender los diferentes aspectos de la formación de las gotas [51,52], el impacto, y la propagación de la tinta en el sustrato después de la inyección [53]. Se ha demostrado que los parámetros tridimensionales como el número de Reynolds, el número de Weber y el número de Ohnesorge, que se derivan de los parámetros reológicos (viscosidad, tensión superficial y densidad de la tinta) desempeñan un papel importante en el comportamiento de la formación de gotas de líquido, su naturaleza y su humectabilidad sobre el sustrato seleccionado [54].

La calidad, la naturaleza y la caída de la gota pueden predecirse mediante el número Z, que equivale a la inversa del parámetro Ohnesorge (Oh) [51] y que es independiente de la velocidad del fluido. Esteámetro puede definirse como la relación entre el número de Reynolds (Re) y la raíz cuadrada del número de Weber (We). Las expresiones de cada parámetro son:

$$NRe = \frac{\rho va}{\eta} \quad \text{and} \quad NWe = \frac{v^2 \rho a}{\gamma}$$
$$Oh = \frac{\sqrt{NWe}}{NRe} = \frac{\eta}{\sqrt{\gamma \rho a}} \quad \text{and} \quad Z = \frac{1}{Oh}$$

Donde ρ , η y γ son la densidad, la viscosidad dinámica y la tensión superficial respectivamente. v es la velocidad del fluido y a es la dimensión de la longitud. Así, cuando $Z > 10$, surgen las gotas satélites en lugar de una sola gota, mientras que si $Z < 2$, el fluido no puede salir por la boquilla. Por lo tanto, la formación de una gota estable está teóricamente contenida en valores de Z comprendidos entre 2 y 10 como se muestra en la figura 24:

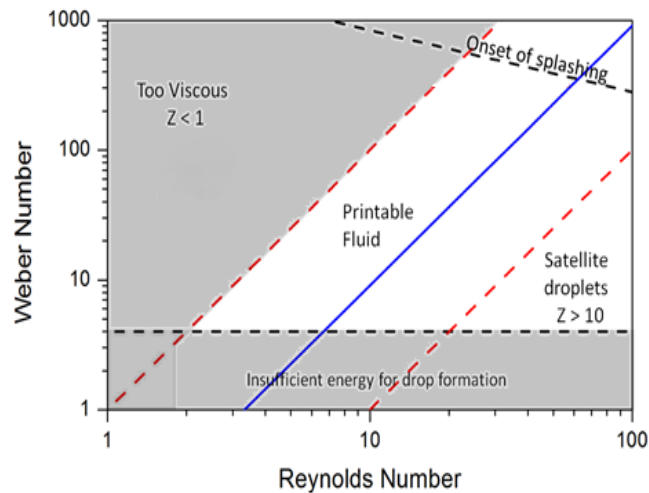


Fig. 24. Régimen de propiedades del fluido en el que es posible la eyección de gotas mediante la impresión por inkjet.

En la obtención de un depósito óptimo de *inkjet*, la química de la tinta desempeña un papel fundamental. La técnica de impresión implica el uso de tintas de baja viscosidad (8cP-18cP) de naturaleza newtoniana, es decir, la viscosidad no varía cuando se aplica una tensión mecánica. Por esta razón, la formulación de las tintas diseñadas para su uso por inyección de tinta no requiere la adición de agentes reológicos de naturaleza polimérica que aumenten la carga orgánica de la tinta. Otro aspecto crucial a tener en cuenta es el tamaño de las partículas, ya que se recomienda que el tamaño del sólido a depositar no supere el 10% del tamaño del inyector para evitar la obstrucción del mismo. Por último, el disolvente utilizado no debe ser un disolvente muy volátil, ya que un secado rápido de la tinta en el inyector provocaría una indeseable obstrucción de la mismo.

En cuanto al contenido sólido, puede añadirse en la tinta en forma de sales solubles o compuesto orgánico (tecnología basada en la solución) o micro o nano partículas de material con un tamaño de partícula adecuado teniendo en cuenta el tamaño del inyector. En el caso de material sólido no soluble, será necesaria la adición de compuestos orgánicos como agentes surfactantes para dispersar la partícula en la tinta.

Tanto si la estabilización de las partículas se lleva a cabo durante la síntesis como si se realiza posteriormente en los polvos añadidos, la formación de agregados puede evitarse mediante dos mecanismos: estabilización electrostática y/o estérica, utilizando tensioactivos iónicos o no iónicos, respectivamente (véase la Fig. 25). Cuando se utilizan disolventes polares, los dispersantes iónicos se adsorben a las partículas, repeliéndose unas a otras por fuerzas electrostáticas y manteniendo una suspensión coloidal estable. Sin embargo, en el medio no acuoso con bajo dieléctrico, como un medio alcohólico, las barreras eléctricas que impiden las aglomeraciones son bastante ineficaces porque el medio tiene una fuerza iónica muy baja y prevalece la estabilización estérica. Los

dispersantes no iónicos suelen ser poliméricos que contienen un grupo funcional que actúa como ancla a la superficie de la partícula y una cadena polimérica que actúa como barrera que impide las fuertes interacciones entre las partículas. El estabilizador no iónico más común es la poli (N-vinil-2-pirrolidona), PVP, de diferentes pesos moleculares [59,60,61].

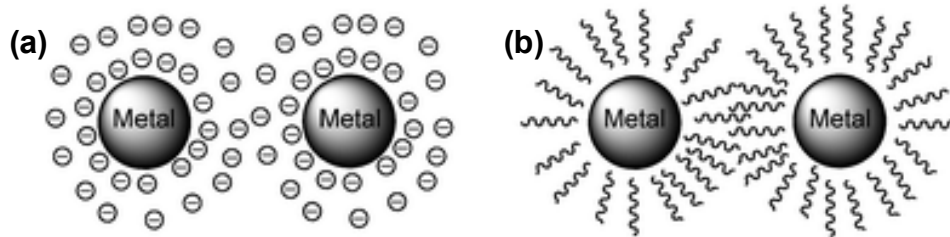


Fig. 25: Partícula metálica estabilizada por (a) fuerzas electrostáticas o (b) efecto estérico.

La adición de este tipo de compuestos orgánicos es también útil para modular la mojabilidad de la tinta y mejorar la adhesión al sustrato y la morfología de la capa funcional final. La mojabilidad de la tinta se controla fácilmente mediante el estudio del ángulo de contacto de la tinta sobre el sustrato.

1.4 Objetivos

Los objetivos de esta tesis doctoral se centran en el desarrollo y demostración de procesos de bajo coste compatibles con su implantación industrial para la fabricación de dispositivos fotovoltaicos de calcogenuros, basados en la utilización de técnicas de impresión aptas para producción de capas funcionales fácilmente escalables. El desarrollo de dichos procesos está pensado para su implementación en la deposición de capas precursoras finas (1 - 2 μm) para la síntesis de las capas absorbedoras (planteando como objetivo la síntesis de capas de grado fotovoltaico) y contactos traseros con alto impacto en el coste final de módulos fotovoltaicos de capa fina. Y, por tanto, demostrar una vía de reducción de costes en la fabricación de dispositivos de capa fina basados en calcogenuros CIGS y CZTS.

En el caso del desarrollo de capas precursoras para la síntesis de material absorbedor, durante el proyecto de tesis se pretende demostrar también su viabilidad con la deposición de capas precursoras sobre sustratos alternativos al vidrio. De esta manera se pretende dar valor al uso de rutas químicas de bajo coste con una orientación frontal de esta tecnología para aplicaciones que requieran el desarrollo de dispositivos "customizados" adecuados para el desarrollo de nuevos conceptos de integración fotovoltaica en los campos de la BIPV, AIPV y PIPV.

En línea con estos objetivos, y además del depósito de material precursor para la síntesis del absorbedor, la tesis contempla también el desarrollo de nuevos procesos de impresión de contactos traseros semitransparentes que permitan substituir los contactos de Mo en la arquitectura tradicional de las células de calcogenuros, desarrollando nuevas arquitecturas adecuadas para aplicaciones que requieren de un grado controlable de transparencia en el visible (como, por ejemplo, para el desarrollo de ventanas solares y/o fachadas semitransparentes en edificios).

Para lograr estos objetivos, se ha realizado un estudio de los procesos que ha incluido el estudio y desarrollo de tintas de material precursor adecuados para tecnologías de bajo coste. Esto ha implicado un estudio sistemático de las propiedades químico-físicas de las tintas, así como el estudio y optimización de los procesos de impresión, curado y tratamientos térmicos necesarios para el desarrollo de capas de grado fotovoltaico.

Por otro lado, y en línea con los objetivos de reducción de costes, la tesis incluye también un estudio del impacto de la presencia de impurezas metálicas en la síntesis de las capas absorbedoras, con el objetivo de evaluar la utilización de materias primas de bajo coste procedentes de procesos de reciclado.

1.5 Referencias

- [1] Chourabi H, Taewoo Nam, Walker S, Gil-Garcia JR, Mellouli S, Nahon K, Pardo, TA, Scholl HJ. Understanding smart cities: an integrative framework. In: Proceedings of 45th Hawaii international conference on system science (HICSS), 2289 –2297;2012.
- [2] IBM, The Smarter City – ENERGY&UTILITIES, (<http://www-03.ibm.com/innovation/us/thesmartercity/energy/index.html>).
- [3] IEA. ELECTRICITY INFORMATION: DATABASE DOCUMENTATION (2019 final edition)
- [4] U.S. Energy Information Administration, International Energy Outlook 2019.
- [5] Wadim Strielkowski, Tatyana Veinbender, Manuela Tvaronavičienė & Natalja Lace (2020) Economic efficiency and energy security of smart cities, *Economic Research-Ekonomska Istraživanja*, 33:1, 788-803.
- [6] Zhang Y, Peng H, Liu Z, Tan W. Direct energy rebound effect for road passenger transport in China: a dynamic panel quantile regression approach. *Energy Policy* 2015;87:303–13.
- [7] W. Li et al. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 78 (2017) 318–328.
- [8] F. Mwasilu et al. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 34 (2014) 501–516.
- [9] Katja Laurischkat et al. *Procedia CIRP* 47 (2016) 483 – 488.
- [7] Energy Harvesting Efforts Are Picking Up Steam, *Power Electronics*, 2012 (<http://powerelectronics.com/energy-harvesting/energy-harvesting-efforts-are-picking-steam>).
- [8] Short range low power wireless devices and Internet of Things (IoT), White paper U-blox, doc. number UBX-14054570, fev. 2015 ([https://www.u-blox.com/sites/default/files/ShortRange-InternetOfThings_WhitePaper_\(UBX-14054570\).pdf](https://www.u-blox.com/sites/default/files/ShortRange-InternetOfThings_WhitePaper_(UBX-14054570).pdf))
- [9] M. S. Mahmoud et al. *Advances in Internet of Things* 6, 19 (2016).
- [10] www.ecobee.com
- [11] Matthews, Susan E. (July 3, 2013), "How Google Tracks Traffic". *The Connectivist*, <http://www.utrc2.org/sites/default/files/documents/How%20Does%20Google%20Maps%20Traffic%20Maps%20Work.pdf>; <https://www.ncta.com/whats-new/how-google-tracks-traffic>.
- [12] J.A. Paradiso et al., *IEEE Pervasive Computing* 4, 18 (2005); D. Jia et al., *Frontiers of Energy and Power Engineering in China* 3, 262 (2009); R. Caso et al., *IEEE 2nd World Forum on Internet of Things (WF-IoT)*, 2015; J. Park et al., *ACM Transactions on Embedded Computing Systems* 16, 156 (2017).
- [13] D. Evans, "The Internet of Things: How the Next Evolution of the Internet is Changing Everything", *CISCO white paper* (2011),
- [14] R. Haight et al. *Science* 353, 124 (2016); The route to a trillion devices, *The Outlook for IoT investment to 2035*, P. Sparks, *ARM White paper*, june 2017.

-
- [15] D B. Medina-Rodríguez (2016). Inkjet and screen printing for electronic applications. PhD. Barcelona, Spain.
- [16] S. Giraldo (2018). Advanced strategies for high efficiency kesterite thin film solar cells. PhD. Barcelona, Spain
- [17] Si PV research <https://www.energy.gov/eere/solar/crystalline-silicon-photovoltaics-research>.
- [18] Fraunhofer ISE photovoltaics report, July 2021, [Photovoltaics Report - Fraunhofer ISE](#).
- [19] J. Lambert, C. Hall, S. Balogh, A. Poisson, A. Gupta, EROI of Global Energy Resources: Preliminary Status, State University of New York, 2012.
[http://www.dpuc.state.ct.us/DEEPEnergy.nsf/fb04ff2e3777b0b98525797c00471aef/a546c841171f7a8485257ac90053565a/\\$FILE/R.%20Fromer%20Attachment%20-%20EROI%20of%20Global%20Energy%20Resoruces.pdf](http://www.dpuc.state.ct.us/DEEPEnergy.nsf/fb04ff2e3777b0b98525797c00471aef/a546c841171f7a8485257ac90053565a/$FILE/R.%20Fromer%20Attachment%20-%20EROI%20of%20Global%20Energy%20Resoruces.pdf) (accessed April 25, 2018).
- [20] V. Court, F. Fizaine, Long-Term Estimates of the Energy-Return-on-Investment (EROI) of Coal, Oil, and Gas Global Productions, *Ecol. Econ.* 138 (2017) 145–159. doi:10.1016/j.ecolecon.2017.03.015.
- [21] K.P. Bhandari, J.M. Collier, R.J. Ellingson, D.S. Apul, Energy payback time (EPBT) and energy return on energy invested (EROI) of solar photovoltaic systems: A systematic review and meta-analysis, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 47 (2015) 133–141. doi:10.1016/j.rser.2015.02.057.
- [22] Smith, D.D. Cousins, P. Westerberg, S. Jesus-Tabajonda, R. De Aneiero, G Shen, Y.C. Towards the practical Limits of Silicon Solar Cells. *IEEE J photovoltaics* 2014, 4 (6), 1465–1469.
- [23] Arno smets. *Solar Energy- The Physics and Engineering of Photovoltaic Conversion*. 1970, 13 (April), 1970.
- [24] C. Singh Solanki, *Solar Photovoltaics: Fundamentals, Technologies And Applications*, PHI Learning Pvt. Ltd., 2015.
- [25] CdTe info <https://www.energy.gov/eere/solar/cadmium-telluride>.
- [26] C. Candelise, J.F. Speirs, R.J.K. Gross, Materials availability for thin film (TF) PV technologies development: A real concern?, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 15 (2011) 4972–4981. doi:10.1016/j.rser.2011.06.012.
- [27] M.J. (Mariska) de Wild-Scholten, Energy payback time and carbon footprint of commercial photovoltaic systems, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 119 (2013) 296–305. doi:10.1016/j.solmat.2013.08.037.
- [28] Solar Frontier, SFK185-S datasheet, (n.d.). http://www.solar-frontier.com/eng/solutions/products/pdf/SAB120745_01_Product_Data_Sheet_SFK185-S.PDF (accessed March 15, 2019).

-
- [29] B.J. Stanbery, Copper Indium Selenides and Related Materials for Photovoltaic Devices, *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* 27 (2002) 73–117. doi:10.1080/20014091104215.
- [30] V. Izquierdo-Roca, X. Fontané, J. Álvarez-García, L. Calvo-Barrio, A. Pérez-Rodríguez, J.R. Morante, C.M. Ruiz, E. Saucedo, V. Bermúdez, Electrochemical synthesis of $\text{CuIn}(\text{S,Se})_2$ alloys with graded composition for high efficiency solar cells, *Appl. Phys. Lett.* 94 (2009) 061915. doi:10.1063/1.3080654.
- [31] [1] T. K. Todorov et al. *Prog. Photovolt: Res. Appl.* 2013; 21:82–87.
- [32] Xianzhong Lin et al. 11.3% efficiency $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ thin film solar cells via drop-on-demand inkjet printing. *Energy Environ. Sci.*, 2016, 9, 2037-2043.
- [33] Andersson, B. A. Materials Availability for Large-Scale Thin-Film Photovoltaics. In *Prog. Photovolt: Res. Appl.*; 2000; Vol. 8, pp 61–76.
- [34] Green, M. A. Estimates of Te and In Prices from Direct Mining of Known Ores. *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* 2009, 17 (5), 347–359.
- [35] H. Katagiri, N. Sasaguchi, S. Hando, S. Hoshino, J. Ohashi, T. Yokota, Preparation and evaluation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films by sulfurization of E-B evaporated precursors, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 49 (1997) 407–414. doi:10.1016/S0927-0248(97)00119-0.
- [36] J. Zhou et al. Regulating crystal growth via organic lithium salt additive for efficient Kesterite solar cells. *Nano Energy* 89 (2021) 106405.
- [37] Hamed Azimi et al. Towards low-cost, environmentally friendly printed chalcopyrite and kesterite solar cells. (Review Article) *Energy Environ. Sci.*, 2014, 7, 1829-1849.
- [38] M.G. Gang, S.W. Shin, M.P. Suryawanshi, U.V. Ghorpade, Z. Song, J.S. Jang, J.H. Yun, H. Cheong, Y. Yan, J.H. Kim, Band Tail Engineering in Kesterite $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ Thin-Film Solar Cells with 11.8% Efficiency, *J. Phys. Chem. Lett.* 9 (2018) 4555–4561.
- [39] T. Taskesen, J. Neerken, J. Schoneberg, D. Pareek, V. Steininger, J. Parisi, L. Gütay, Device Characteristics of an 11.4% CZTSe Solar Cell Fabricated from Sputtered Precursors, *Adv. Energy Mater.* (2018) 1703295.
- [40] C. Yan, J. Huang, K. Sun, S. Johnston, Y. Zhang, H. Sun, A. Pu, M. He, F. Liu, K. Eder, L. Yang, J.M. Cairney, N.J. Ekins-Daukes, Z. Hameiri, J.A. Stride, S. Chen, M.A. Green, X. Hao, $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ solar cells with over 10% power conversion efficiency enabled by heterojunction heat treatment, *Nat. Energy.* 3 (2018) 764–772.
- [41] W. Wang, M.T. Winkler, O. Gunawan, T. Gokmen, T.K. Todorov, Y. Zhu, D.B. Mitzi, Device Characteristics of CZTSSe Thin-Film Solar Cells with 12.6% Efficiency, *Adv. Energy Mater.* 4 (2014).
- [42] C.J. Hages, M.J. Koeper, C.K. Miskin, K.W. Brew, R. Agrawal, Controlled Grain Growth for High Performance Nanoparticle-Based Kesterite Solar Cells, *Chem. Mater.* 28 (2016) 7703–7714.
- [43] K. Sun, C. Yan, F. Liu, X. Hao, Towards 9% sulfide CZTS solar cells fabricated by a sol-gel process, in: 2018 IEEE 7th World Conf. Photovolt. Energy Convers. WCPEC Jt. Conf. 45th IEEE PVSC 28th PVSEC 34th EU PVSEC, IEEE, Waikoloa Village, HI, 2018: pp. 0856–0858.
- [44] M. Colina et al. Optimization of ink-jet printed precursors for $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ solar

-
- Cells. *Journal of Alloys and Compounds* 735 (2018) 2462-2470.
- [45] Rühle, S. Tabulated Values of the Shockley–Queisser Limit for Single Junction Solar Cells. *Sol. Energy* 2016, 130, 139–147.
- [46] Green, M. A.; Hishikawa, Y.; Dunlop, E. D.; Levi, D. H.; Hohl-Ebinger, J.; Yoshita, M.; Ho-Baillie, A. W. Y. Solar Cell Efficiency Tables (Version 53). *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* 2019, 27 (1), 3–12.
- [47] L.L. Kazmerski, F.R. White, G.K. Morgan, Thin-film CuInSe₂/CdS heterojunction solar cells, *Appl. Phys. Lett.* 29 (1976) 268–270. doi:10.1063/1.89041.
- [48] J. M. Fernández (2013), Noves estructures LTCC i HTCC per a sensors de pressió capacitius i per a sensors lambda de tipus resistiu, PhD. Dissertation, Barcelona, Spain.
- [49] M. Neidert, W. Zhang, D. Zhang, A. Kipka (2008), Screen-printing simulation study on solar cell front side Ag paste, Photovoltaic Specialist Conference, PVSC'08 33rd IEEE
- [50] J. Tai, et al., Control of droplet formation in inkjet printing using Ohnesorge number category: materials and processes. 2008 10th Electronics Packaging Technology Conference. IEEE, 2008.
- [51] J. R. Castrejón-Pita, et al., A simple large-scale droplet generator for studies of inkjet printing, *Rev. Sci. Instrum.*, 2008, 79(7), 075108.
- [52] T. Lim, et al., Experimental study on spreading and evaporation of inkjet printed pico-liter droplet on a heated substrate, *Int. J. Heat Mass Transfer*, 2009, 52(1–2), 431–441.
- [53] B. Derby and N. Reis, Inkjet printing of highly loaded particulate suspensions, *MRS Bull.*, 2003, 28(11), 815–818.
- [54] Laxmidhar Nayak et Al, *J. Mater. Chem. C*, 2019, 7, 8771–8795/8771
- [55] P. Y. Silvert, R. Herrera-Urbina, N. Duvauchelle, V. Vijayakrishnan, K. T. Elhsissen (1996), Preparation of colloidal silver dispersions by the polyol process. Part 1 – synthesis and characterization. *Journal of Materials Chemistry* 6, 573.
- [56] A. Sarkar, S. Kapoor, T. Mukherjee (2005), Preparation, characterization, and surface modification of silver nanoparticles in formamide, *Journal of Physical Chemistry B*. 109, 7698.
- [57] X. Yang, W. He, S. Wang (2012), Effect of the different shapes of silver particles in conductive ink on electrical performance and microstructure of the conductive tracks, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 23 (11), 1980.

Capítulo 2: Metodología

2.1 Fabricación de células solares de capa fina CIGS y CZTS

Los dispositivos de células tipo CIGS y CZTS clásicamente se componen de la estructura SLG/Mo/Absorbedor/CdS/TCO/contacto metálico (figura 1), donde la capa de Mo actúa como contacto posterior del dispositivo, la capa absorbadora es una capa policristalina de un semiconductor calcogenuro tipo p (CIS, CIGS o CZTS) con un espesor típico de 2-3 μm , la capa de CdS es una capa nanométrica tipo n que, junto con la capa absorbadora, forma la hetero-unión pn del dispositivo y que se conoce como capa "buffer", y la capa ventana de TCO constituye el electrodo superior. Como se ha plasmado en el capítulo introductorio y objetivos, en el presente trabajo de tesis doctoral, se plantea la sustitución del proceso de depósito de alto vacío por procesos químicos de bajo coste con alta escalabilidad para la obtención del contacto trasero y de la capa absorbadora en dispositivos CIS, CIGS y CZTS. Además, también se explora la utilización de sustratos alternativos al vidrio para alinear los dispositivos de capa fina CZTS para aplicaciones BIPV. Y, se estudia el efecto de la pureza del material de partida para la síntesis de absorbadores CIS y CIGS. Con todo esto en mente, en este capítulo se describe la metodología empleada en la obtención de las diferentes capas funcionales en cada uno de los dispositivos opto-electrónicos o células solares desarrollados en el presente proyecto de tesis.

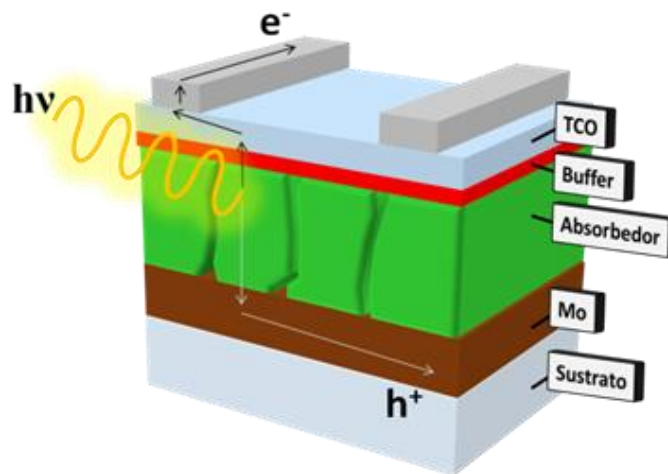


Figura 1. Estructura clásica de célula fotovoltaica de capa fina de calcogenuro.

En la tabla 1, se desglosa las diferentes arquitecturas de células solares en cuanto a tipo de sustrato utilizado, contacto trasero y técnica de depósito empleada para la obtención de la capa absorbadora. En todos los dispositivos obtenidos, la capa de CdS y ventana de

TCO se ha obtenido de igual forma, de acuerdo con el proceso “baseline” definido en el Laboratorio de Materiales y Sistemas para Energía Solar de IREC.

Tipo de celda	Sustrato Utilizado	Contacto trasero	Deposición material precursor	Observaciones
CIS	Vidrio	Mo,A	Impresión Serigrafía	Capítulo 3
CIS/CIGS	Vidrio	Mo,A	Sputtering/Evaporación	Capítulo 4
CZTSS	Cerámico	Mo tri-capa	Impresión <i>Inkjet</i>	Capítulo 5
CZTSS	Acero	Cr/Mo tri-capa	Impresión <i>Inkjet</i>	Capítulo 5
CIGS	Vidrio	ITO impreso	Co-Evaporación	Células fabricadas por grupo Universidad de Halle; Capítulo 6

Tabla 1. Resumen de arquitectura de células fotovoltaicas desarrolladas mediante el proyecto de tesis doctoral.

En los siguientes apartados se arroja luz sobre el desarrollo y obtención de las diferentes capas funcionales que constituyen las diferentes células solares conformadas durante el proyecto de tesis. Un aspecto interesante a destacar en los procesos desarrollados es el dopado de las capas absorbedoras con impurezas de Na, que es relevante para favorecer una calidad cristalina óptima de las capas. En el caso de los dispositivos desarrollados sobre sustrato de vidrio, el dopado con Na se ha producido por difusión del Na del propio sustrato de vidrio a la capa absorbedora. Por otra parte, en el caso de los sustratos cerámicos, el Na se ha incorporado (en forma de Na_2O) como impureza en los esmaltes que se han desarrollado sobre los sustratos, tal como se describe a continuación. Finalmente, en el caso de los procesos desarrollados sobre sustratos de acero flexible, no se ha incluido una etapa de dopado con Na en los procesos.

2.1.1 Sustratos y contactos posteriores

Contacto posterior de Mo

Una vez aplicado un proceso de limpieza de los sustratos, se ha procedido al depósito de Mo mediante un proceso de pulverización cátodica o “DC magnetron sputtering” utilizando un equipo modelo Alliance CT100 (figura 2, cámara izquierda). El material blanco utilizado en el proceso es Mo del proveedor Neyco, 99.99% de pureza, 101 mm diámetro.

De forma resumida, la pulverización catódica consiste en bombardear un material objetivo o blanco con partículas de alta energía que arrancan átomos del blanco que se depositan sobre el sustrato. Los sustratos se colocan en una cámara a alto vacío que contiene un gas inerte, normalmente Argón. Entre el sustrato a depositar y el material blanco se aplica una diferencia de potencial que genera un plasma en la cámara. Normalmente el sustrato sobre el que se realiza el depósito se coloca en el ánodo y el blanco en el cátodo.

Los átomos o las partículas nanométricas son arrancados del material del blanco mediante colisiones con los átomos del plasma de Argón, y se depositan como una película fina sobre el sustrato. Se utilizan varios métodos diferentes de sistemas de recubrimiento por deposición de vapor de plasma, como el “sputtering” con haz de iones, elastido por iones, el “sputtering” reactivo que se desarrolla en presencia de un gas (como oxígeno en el caso del depósito de capas de óxidos), y el sputtering por magnetrón.

El sputtering por magnetrón utiliza imanes para confinar los electrones sobre el blanco, de modo que no sean libres de bombardear el sustrato, evitando que el objeto a recubrir se sobrecaliente o se dañe, y permitiendo una tasa de deposición de película fina más rápida. Los sistemas de sputtering por magnetrón suelen estar configurados en línea, donde los sustratos se desplazan junto al material blanco en algún tipo de cinta transportadora, o en forma circular (y rotación del sustrato) para aplicaciones más pequeñas. Utilizan varios métodos para inducir el estado de alta energía, y dependiendo de la naturaleza del material en el blanco, incluyendo fuentes de magnetrón de corriente continua (DC), corriente alterna (AC) y radiofrecuencia (RF).

Para el depósito de Mo se utilizan dos condiciones de deposición diferentes, lo que da lugar a dos tipos diferentes de material, el Mo tipo A, y el Mo tipo B. Las condiciones de deposición utilizadas para los diferentes tipos de molibdeno se presentan en la Tabla 2.

Layer	Power (W/cm ²)	Pressure (mbar)
MoA	4.2	1.3×10^{-3}
MoB	2.8	5×10^{-3}

Tabla 2. Condiciones de deposición del cátodo por pulverización utilizadas para el depósito de capas de Mo tipo A y tipo B.

En el caso del MoA, es posible obtener contactos con una buena conductividad (con valores de resistencia cuadro de 0,2-0,3 Ω) utilizando capas con un espesor de 800 nm. Por otra parte, las condiciones de depósito del Mo tipo B dan lugar a capas que presentan una conductividad eléctrica es menor que con el Mo tipo A (con una resistencia cuadro de 1.2 Ω para una capa con un espesor de 500 nm). En el caso de los sustratos de vidrio, se ha utilizado como contacto de Mo una capa de Mo tipo A con un espesor de 800nm. No obstante, para los sustratos alternativos al vidrio, las capas de Mo tipo A presentan problemas de adherencia, por lo que se ha desarrollado una configuración tricapa más compleja que incluye una capa inferior de Mo tipo A con un espesor de 250 nm, una capa intermedia de Mo tipo B con un espesor de 500 nm y una capa superficial de Mo tipo A con un espesor de 30 nm. Tal como se describe en [1], esta configuración permite obtener contactos que combinan una buena adherencia al sustrato con una conductividad eléctrica adecuada. Por otra parte, la capa superficial de 30 nm de Mo tipo A actúa como una capa sacrificial que se seleniza durante el proceso de recristalización reactiva de las capas precursoras metálicas, lo que permite controlar de forma precisa el espesor de la capa de MoSe₂ que se forma en la interficie entre la capa absorbadora y el contacto posterior de Mo. Este comportamiento es debido a la alta resistencia a la selenización característica de las capas de Mo tipo B (que presenta una estructura más compacta que el Mo tipo A).



Figura 2. Equipo de pulverización catódica magnetrón Alliance Concept CT100 de las instalaciones de IREC, utilizado durante el proyecto de tesis

Sustrato de vidrio

En el caso de los dispositivos fabricados sobre sustrato de vidrio, se ha utilizado como sustrato vidrio soda-cálcico (SLG: Soda Lime Glass) con un espesor típico de 2 mm. Antes del depósito de Mo, los sustratos se sometieron a un proceso de limpieza por baño de ultrasonidos con la siguiente secuencia de disolventes: acetona, isopropanol y agua des-ionizada. El tiempo del tratamiento ultrasónico en cada disolvente fue de aproximadamente 10 minutos a una temperatura de 55°C. A continuación, los sustratos se secaron bajo un flujo de nitrógeno.

Sustrato cerámico

Los sustratos cerámicos utilizados son de tamaño 5x5cm² y están compuestos por una pasta cerámica formulada con la adición de residuos industriales como vidrio reciclado y lodos. El sustrato se limpia en etanol en ultra sonidos durante 30 minutos y tras el secado, se recubre con esmaltes vítreos que contienen diferentes concentraciones de Na₂O que oscilan entre el 2% y el 8% (en peso). El esmalte actúa como fuente de dopado con Na por difusión de este elemento durante la síntesis del absorbedor (selenización). Antes de la deposición del contacto posterior de Mo, los sustratos se limpian con agua, etanol y

finalmente se aplica una limpieza superficial mediante un plasma de radiofrecuencia (RF) (100W, 2×10^{-3} mbar de presión de Ar) a temperatura ambiente durante 5 min con el objetivo de eliminar cualquier impureza y así, mejorar la adhesión de la capa de Mo sobre el sustrato cerámico. Tal como se ha comentado, para este tipo de sustratos se ha depositado una estructura tricapa formada por una capa inferior de Mo tipo A, una capa intermedia de Mo tipo B y una capa superficial de Mo tipo A. En la figura 3 se muestra una representación esquemática del contacto.

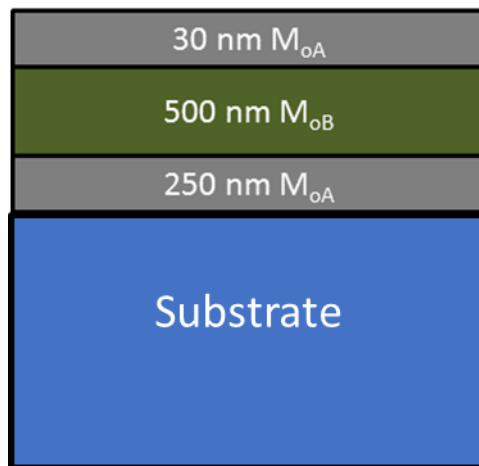


Fig 3. Configuración tri-capa de Mo depositada sobre sustrato cerámico ecológico.

Tal como se describe en el trabajo de I. Becerril et al, el aumento del porcentaje de Na_2O en el esmalte implica una mayor densidad de defectos superficiales visibles tras la deposición del contacto de Mo [2]. La presencia de estos defectos puede tener un alto impacto negativo en la mojabilidad de la tinta cuando se emplean técnicas de impresión para la deposición del material precursor sobre el contacto de Mo, debido a posibles cambios locales de tensión superficial. Por este motivo, en la fabricación de los dispositivos se han seleccionado los sustratos que tienen la capa de esmalte con el menor porcentaje de Na_2O equivalente al 2% teniendo en cuenta que este sustrato presenta una menor densidad de defectos manteniendo un aporte de Na tal como se muestra en la figura 4.

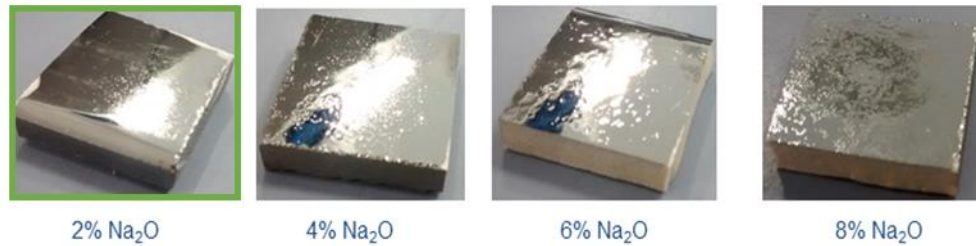


Fig 4. Contactos posteriores de Mo depositados sobre un sustrato cerámico en el que cambia el porcentaje de Na₂O en la capa de esmalte. En verde se ve la configuración elegida para la fabricación de los dispositivos finales.

Sustrato flexible de acero inoxidable

Es bien sabido que las impurezas de Fe influyen negativamente en todos los parámetros opto-electrónicos de la célula solar de capa fina. Por lo tanto, en los dispositivos fotovoltaicos fabricados sobre sustratos que contienen Fe como es el caso del acero, es necesario introducir un material barrera que impida la difusión de átomos de Fe al absorbedor. El material seleccionado como barrera de difusión es el Cr debido a que se ha demostrado que funciona correctamente como barrera en las células CIGS [3]. S. Lopez-Marino et al. han demostrado también la eficacia del Cr como barrera para células solares de capa fina basadas en material CZTS [1]. Además, el Cr puede ser depositado por sputtering en el mismo reactor donde se deposita el Mo en el contacto posterior, lo que facilita significativamente el proceso de fabricación. Con esto en mente, en una lámina de acero con espesor 0,250mm de espesor de sustratos SS340 austeníticos con una rugosidad media inferior a 20nm previamente limpiada en etanol en ultrasónicos durante 30 minutos, se depositan 500nm de capa de barrera de Cr antes del contacto posterior de Mo tricapa como se muestra en la figura 5.

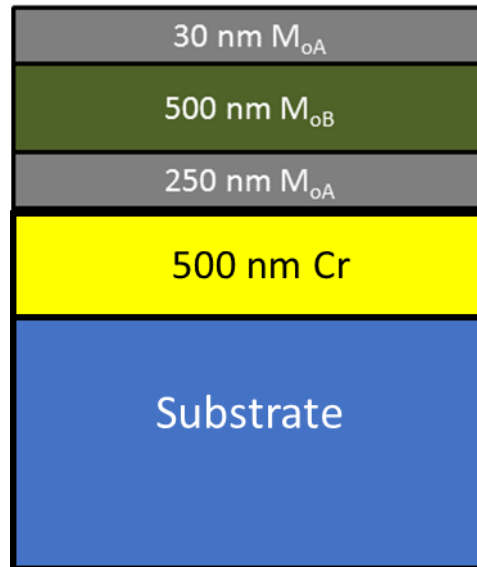
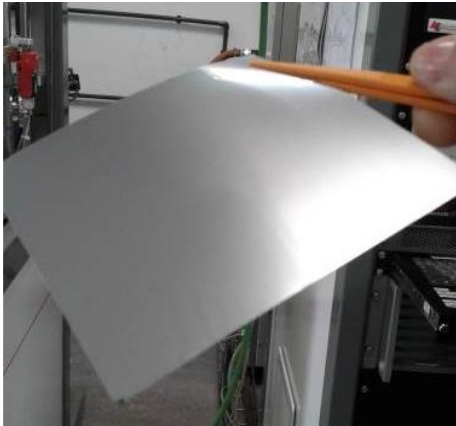


Figura 5. Configuración de la tricapa de Mo depositada sobre la capa de barrera de Cr para el sustrato flexible de acero inoxidable.

Sustrato de vidrio/ITO impreso

Para el depósito de los contactos traseros semi-transparentes desarrollados en el capítulo 6, la estrategia en la obtención de dichos sustratos cambia sustancialmente. Para ello, sobre sustratos $5 \times 5 \text{ cm}^2$ de vidrio previamente limpiados con el mismo procedimiento llevado a cabo para los sustratos de vidrio, se imprime una tinta funcional basada en nanopartículas de ITO en lugar de emplear técnicas de depósito de vacío como el caso del *sputtering*. La impresión de tinta basada en ITO se realiza mediante serigrafía e inkjet con el objetivo de estudiar y comparar las capacidades que ofrece cada tecnología de impresión. Los equipos utilizados son: impresora inkjet Dimatix DMP-2850 (lado izquierdo figura 6) y equipo de serigrafía DEK Horizon (lado derecho figura 6).



Figura 6. Imágenes de los equipos de impresión empleados para la impresión de tintas basadas en nanopartículas de ITO.

Para las muestras obtenidas con ambas técnicas de impresión, una vez depositada la tinta, las muestras son sometidas a un proceso de curado a baja temperatura (80°C - 120°C) y un posterior recocido a más alta temperatura (200°C - 500°C) para la obtención de las propiedades ópticas y eléctricas finales de los contactos semitransparentes de ITO. El curado de las muestras se lleva a cabo en una estufa y el posterior recocido en un horno tubular con capacidad de aplicación de vacío y generación de atmosferas inertes o reactivas durante el tratamiento térmico.

Las tintas empleadas no son comerciales y esto implica que se han desarrollado en el marco de este trabajo. La formulación y elaboración de las tintas se explica en detalle en el capítulo 6.

2.1.2 Deposición de material precursor y síntesis de absorbedores

Absorbedores CIS obtenidos mediante serigrafía

Para la síntesis de absorbedor CIS empleando serigrafía como método de deposición del material precursor el proceso comienza con la formulación de tinta apta para serigrafía compuesta de NPs de material precursor CuO y In_2O_3 . La tinta es impresa con un equipo de serigrafía DEK Horizon sobre sustrato de vidrio con contacto de Mo. Tras el depósito de material precursor, la muestra es curada a 120°C . Una vez la muestra está curada, secuencialmente la muestra es sometida en primer lugar a recocido en atmósfera de aire a temperaturas entre 300°C y 400°C para la eliminación de material orgánico proveniente de la formulación de la tinta. A continuación, el material precursor es acondicionado con

un tratamiento de reducción en atmósfera reductora H_2/Ar a temperaturas dentro del rango de $200^\circ C$ y $500^\circ C$. Finalmente, el material precursor acondicionado es selenizado mediante un recocido reactivo en un horno tubular en atmósfera de Se a temperaturas de $500^\circ C$ a $600^\circ C$ para la síntesis de material absorbedor CIS. El diagrama de flujo se representa en la figura 7.

Los detalles de formulación de la tinta e impresión por serigrafía y la optimización de los procesos para la síntesis de capas absorbedoras de grado fotovoltaico se detallan en el capítulo 3.

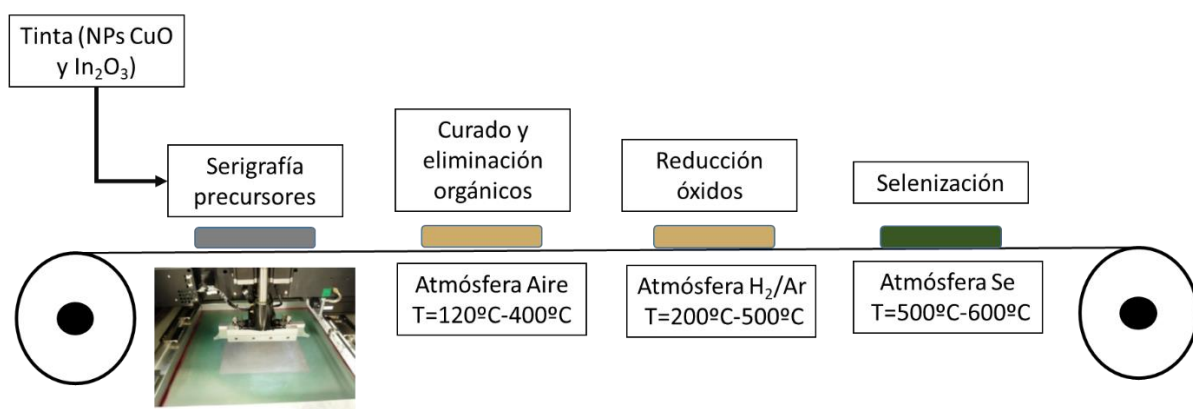


Figura 7. Diagrama de flujo de obtención de absorbedores utilizando serigrafía como método de deposición de material precursor.

Absorbedores CIS y CIGS dopados obtenidos mediante técnicas de vacío

Para el análisis del impacto de la presencia de diferentes tipos de impurezas en las capas absorbedoras de los dispositivos que se aborda en el capítulo 4, se ha utilizado un proceso secuencial basado en el depósito por sputtering de capas precursoras metálicas y una segunda etapa de recristalización reactiva en atmósfera de Se para la síntesis de las capas absorbedoras, de acuerdo con los procesos secuenciales utilizados en la fabricación de módulos CIGS a nivel industrial.

En este proceso la síntesis de la calcopirita se hace a partir de la selenización de las capas de material precursor depositadas por sputtering DC de Cu/In (capa CIS: CuInSe₂) o Cu/In/Cu-Ga en el caso de calcopirita con Ga (capa CIGS: CuInGaSe₂). Para la calcopirita sin presencia de Ga, los espesores de cada precursor son: 150nm Cu + 320nm de In. Esta última capa (In) es depositada mediante evaporación térmica (Oerlikon Univex 250). Para el caso de la calcopirita con Ga, todas las capas precursoras son depositadas mediante sputtering y los grosores son: 120 nm Cu + 150nm Cu-Ga + 275nm In. Las impurezas que han sido estudiadas en el capítulo 4 se introdujeron por evaporación térmica (Oerlikon

Univex 250) depositando una capa muy fina sobre el precursor antes del proceso de selenización (grosor contenido entre 1nm y 10nm). Los elementos contaminantes escogidos son: Al, Zn, Fe, Ge, Fe, V y Sb para investigar la posible concentración crítica de la impureza, así como la posible influencia positiva o negativa en el rendimiento final de las células. En la figura 8 se muestra el equipo de evaporación empleado.



Figura 8. Evaporador térmico Oerlikon Univex 250 de las instalaciones del IREC utilizado durante el proyecto de tesis.

La selenización se lleva a cabo en un horno tubular a 550°C a 1 bar bajo atmósfera de Ar, y en presencia de Se elemental. En el caso de las impurezas V y Sb en los absorbedores de CIS, las capas se prepararon de forma similar a las capas deCIGS, pero la selenización del material precursor de Cu/In se ha realizado en dos etapas, con un primer tratamiento a 350°C durante 30 min bajo un flujo de Ar de 1 mbar, seguido de un segundo tratamiento a 550°C durante 15 min a presión atmosférica. En la figura 9 se resume de forma gráfica el proceso completo de obtención de absorbedores contaminados.

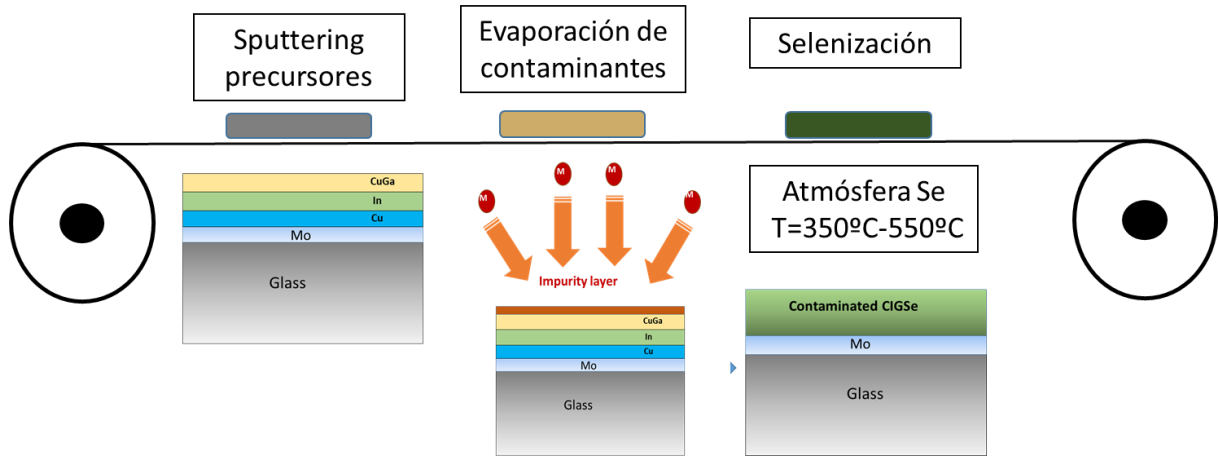


Figura 9. Diagrama de flujo de obtención de absorbentes contaminados mediante sputtering y evaporación.

Absorbentes CZTS obtenidos mediante *inkjet*

Para la síntesis de absorbentes CZTS se prepara una tinta formulada en base a sales de los diferentes elementos precursores para su correcta impresión, optimizando sus propiedades de viscosidad, solubilidad y estabilidad térmica. Los detalles de formulación, composición y elaboración de la tinta se recogen en el capítulo 5.

Antes de la impresión, la tinta se sonica durante 5min, se filtra con filtro de Polietrafluoroetileno (PTFE) de $0,45\mu\text{m}$ apto para disolventes orgánicos y el sustrato se limpia con una solución de amoníaco (NH_3) al 10% p/p bajo condiciones de sonicado durante 5min. Después de la etapa de limpieza, el sustrato se limpia en un baño de agua desionizada y se seca bajo flujo de N_2 . A continuación, se cargan 2 ml de tinta en el cartucho de 10 pico-litros (DMC-11610) de la boquilla piezoeléctrica. Para una correcta impresión, el sustrato se calienta a temperatura de 60°C para mejorar la mojabilidad de la tinta y se ajustan los siguientes parámetros de la máquina: Frente de onda, separación de gotas ($35\mu\text{m}$) y voltaje del elemento piezoeléctrico (22-23V). La impresión de la tinta se lleva a cabo en un equipo de impresión inkjet Dimatix DMP 2850 imprimiendo secuencialmente capa a capa hasta conseguir el espesor de capa precursora deseada. Entre proceso y proceso de impresión, la muestra se cura en un *hot-plate* durante 2 minutos a temperatura de 280°C al aire. Una vez realizada la impresión del número de capas deseado, la muestra se somete a un tratamiento reactivo o selenización bajo atmósfera de Se y Sn en un horno tubular a 550°C . El proceso completo se resume visualmente en la figura 10.

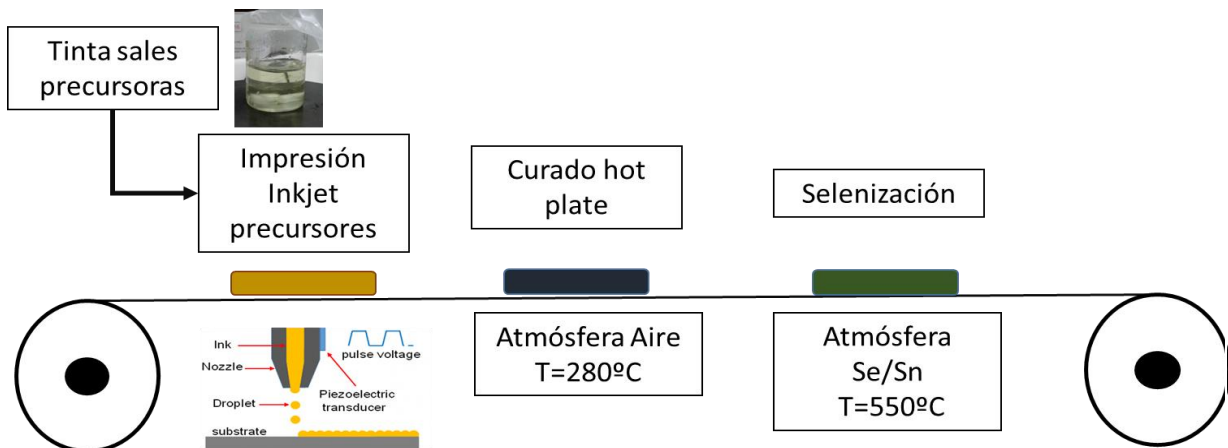


Figura 10. Diagrama de flujo de obtención de absorbedores utilizando *inkjet* como método de deposición de material precursor.

2.1.3 Deposición de capas CdS y TCO

Tras la síntesis de la capa absorbidora, la muestra es sometida a un proceso de limpieza química para la eliminación superficial de posibles fases secundarias (como las fases de SnSe [4] y ZnSe [5] en el caso de capas absorbidoras de CZTS, y se procede al depósito de la capa “buffer” de CdS de 60 nm por un proceso de deposición en baño químico. Para ello, se emplea $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ (0,12 M) como sal precursora del cadmio junto con tiourea (0,3 M) como fuente de azufre. La deposición se llevó a cabo con una solución de pH = 9,5 y a 70°C durante 40 min. Inmediatamente después, se depositan las capas de TCO, que incluyen una primera capa de ZnO intrínseco de 50 nm de espesor y un electrodo frontal de óxido de estaño-indio (ITO) con un espesor de 250nm, mediante “sputtering”. Los procesos se han realizado en un equipo CT100 Alliance obteniendo un contacto con resistencia cuadro de 25 Ω/sq para completar la célula solar.

2.1.4 Grabado de células fotovoltaicas

Una vez completada la estructura de capas, se aislaron eléctricamente células solares individuales de 3x3 mm² (8,7 mm² de área activa) empleando un rayador manual de microdiamante (OEG MR200) (Figura 11). Las líneas de trazado se realizaron hasta el contacto posterior. Se rayó una pequeña zona en uno de los bordes de la muestra para dejar al descubierto el contacto trasero y se vertió algo de In en él. Debido al pequeño tamaño de las células, no se utilizaron contactos adicionales y las mediciones eléctricas se realizaron contactando directamente el ITO de cada célula y la soldadura de In, utilizando contactos de puntas.

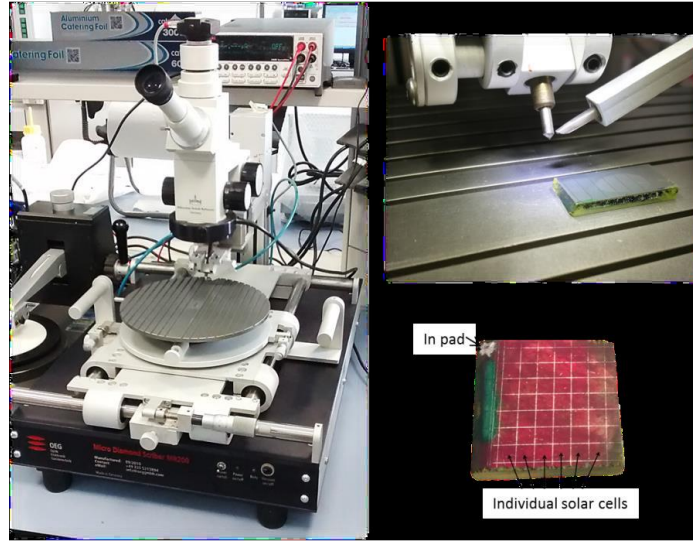


Figura 11. Equipo de micro-grabado e imagen del aspecto de una muestra grabada con contacto de In soldado.

2.2 Técnicas y equipos de caracterización

En esta sección, se presenta una descripción resumida de las principales técnicas de caracterización..

2.2.1 Técnicas y equipos utilizados para la caracterización de capas funcionales y materiales obtenidos

Perfilometro CYBERSCAN. Empleado para medición de capas impresas mediante sistema laser con movimiento en los tres ejes controlado por material pecio-eléctrico. Las medidas de espesor se realizan con velocidad de scan de 20 μ m por segundo.

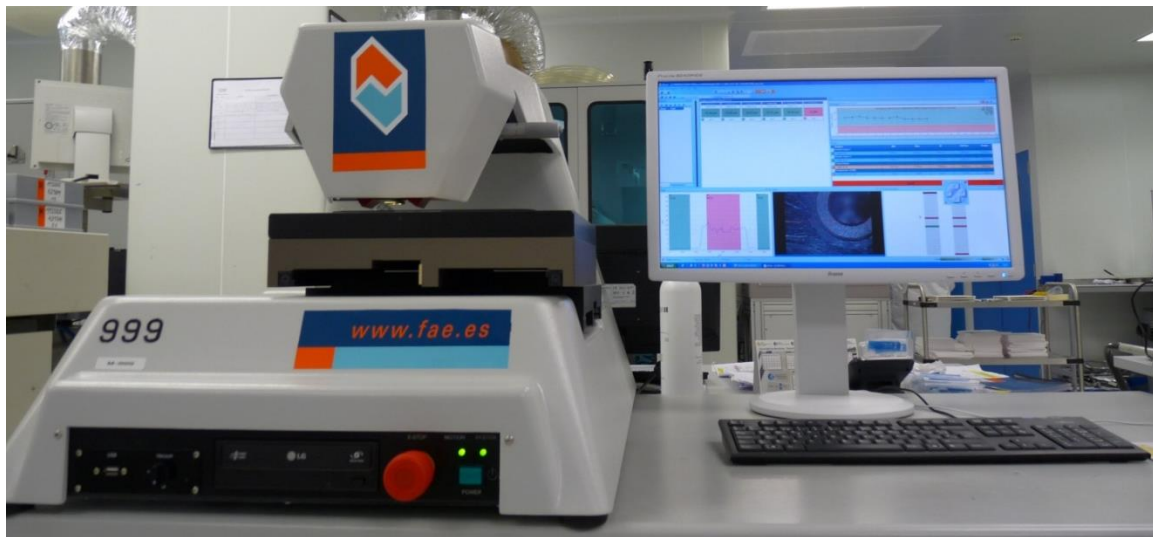


Figura 12. Imagen de equipo de perfilometría empleado para la caracterización del espesor de las capas impresas.

Microscopio Electrónico de Barrido SEM de sobre mesa. Equipo HITACHI TM 3000 con detector EDS con capacidad hasta x12000 aumentos con detector EDS Buckler para análisis composicional de mapeo.

Microscopía electrónica de barrido (FE-SEM). Las imágenes de SEM se obtuvieron a través de un microscopio ZEISS Series Auriga utilizando un voltaje de aceleración (5-10 kV), con una distancia de trabajo de 4-7 mm y un rango de aumentos de 10000x a 50000x. El equipo incluye detectores de Back scattered electrons y Secondary electrons para el estudio morfológico y, detector de Rayos X para el análisis composicional (figura 13).



Figura 13. Equipo ZEISS Series Auriga FE-SEM utilizado

Difracción de rayos X (XRD). Las mediciones de DRX se realizaron utilizando un difractómetro PANalytical X'Pert ProMPD con radiación Cu K α ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$) monocromática y un monocromador de grafito secundario.

Espectroscopia Raman (RS). Las mediciones de dispersión Raman se realizaron en configuración de retrodispersión utilizando un espectrómetro Horiba Jobin Yvon fHR-640 para las longitudes de onda de excitación de 325nm, 442nm y 532nm y un espectrómetro iHR-320 para la longitud de onda de excitación de 785nm. Los espectrómetros están acoplados con sondas Raman desarrolladas en el IREC y un detector CCD de bajo ruido refrigerado a -70°C . La excitación y la captación de la luz se realizaron mediante un sistema macro-óptico con un diámetro de punto láser del orden de $50 \mu\text{m}$. Para evitar efectos térmicos en los espectros, la densidad de potencia en la superficie de las muestras se mantuvo por debajo de 150 W/cm^2 . La posición de todos los espectros se ha corregido teniendo en cuenta el espectro Raman de primer orden del silicio monocristalino como referencia medido antes de cada adquisición e imponiendo su posición a 520 cm^{-1} .

Espectroscopia de fluorescencia de rayos X (XRF). Se ha utilizado un sistema Fischerscope XVD para la medición de la composición y el espesor de los precursores metálicos y de las capas absorbedoras. El sistema se ha calibrado con un conjunto de patrones cuya composición se ha determinado mediante espectroscopia de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES, 34. Perkin-Elmer Optima 3200 RL). Por lo general, los valores medios se obtuvieron midiendo 9 o 16 puntos para cada muestra.

Espectroscopia Auger. Se ha utilizado una nano-sonda de barrido Phi670 para cuantificar el contenido de carbono en los precursores y estudiar la eliminación de compuestos orgánicos de las capas precursoras obtenidas por serigrafía.

Espectroscopia ultravioleta-visible-infrarrojo cercano. Se ha empleado el espectrofotómetro Perkin Elmer Lambda 950 para analizar la transparencia de los diferentes configuraciones de sustrato transparente/contacto posterior de ITO desarroyados. Está equipado con fuentes de luz de deuterio (para UV-vis) y halógena (para vis-NIR), un 41 monocromador, una esfera integradora, un fotomultiplicador de alta sensibilidad y detectores de PbS controlados por Peltier.

Equipo de caracterización de resistencia cuadro de cuatro puntas. El equipo de cuatro puntas de prueba es una configuración de medición eléctrica que consta de cuatro terminales: un par de electrodos exteriores conductores de corriente y un par de electrodos interiores sensores de tensión. Al aplicar una corriente a través de los electrodos exteriores y debido a la alta impedancia del voltímetro, casi no fluye corriente a través de los cables sensores, lo que evita las resistencias de contacto y de los cables y permite medir resistencias muy bajas. Este equipo está conectado a una fuente Keithley 2420 que se encarga de proporcionar el voltaje o corriente deseada y gestiona la medida en cuestión.

Esta técnica se empleó para medir la resistencia de lámina (Rcuadro) de capas conductoras como el Mo y los TCO

2.2.2 Técnicas y equipos utilizados para la caracterización de células solares

Mediciones de densidad de corriente y voltaje (J-V). Las curvas J-V a oscuras y bajo condiciones de iluminación se han obtenido utilizando un simulador solar ABET Technologies Sun 3000 Clase AAA calibrado por una referencia de célula solar de silicio a 1 sol, AM 1,5G y 25 °C (figura 12).

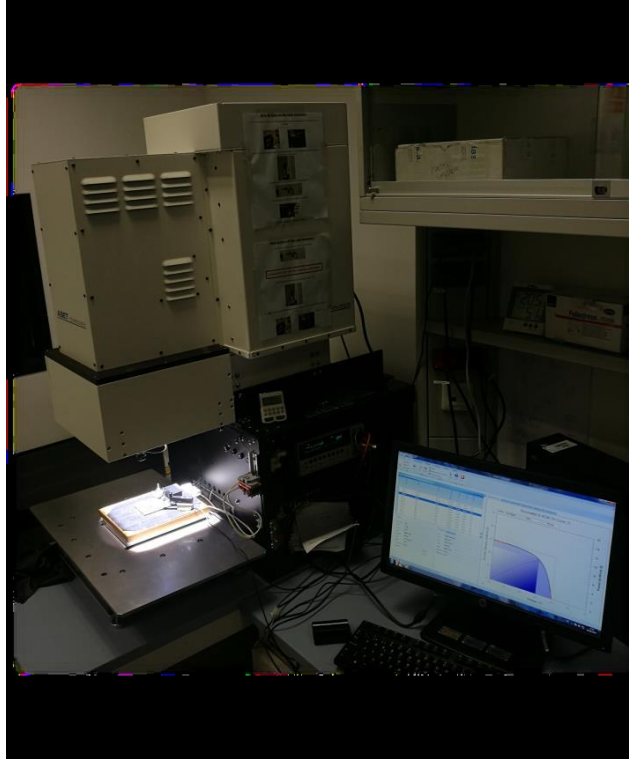


Figura 13. Configuración de análisis J-V basada en un simulador solar Sun 3000 Clase AAA calibrado de Abet Technologies.

Eficiencia cuántica externa (EQE). La eficiencia cuántica externa de los dispositivos se ha obtenido en un sistema Bentham PVE300, calibrado por fotodetectores de Si y Ge. El rango máximo de medición es de 300-1600 nm.

2.3 Referencias

- [1] S. Lopez-Marino et Al. The importance of back contact modification in Cu₂ZnSnSe₄ solar cells: The role of a thin MoO₂ layer. *Nano Energy* 26 (2016) 708–721.
- [2] I. Becerril-Romero et Al. Vitreous enamel as sodium source for efficient kesterite solar cells on commercial ceramic tiles. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 154 (2016) 11–17
- [3] C. Platzer-Björkman et Al. *Thin Solid Films*, vol. 535, no. 1, pp. 188–192, 2013.
- [4] H. Xie, Y. Sanchez, S. Lopez-Marino, M. Espíndola-Rodríguez, M. Neuschitzer, D. Sylla, A. Fairbrother, V. Izquierdo-Roca, A. Perez-Rodríguez, E. Saucedo, Impact of Sn (S, Se) secondary phases in Cu₂ZnSn(S,Se)₄ solar cells: a chemical route for their selective removal and absorber surface passivation, *J. Appl. Mater. Interfaces* 6 (2014) 12744e12751. <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/am502609c>. (Accessed 28 September 2015).
- [5] S. Lopez-Marino, Y. Sanchez, M. Placidi, A. Fairbrother, M. Espindola-Rodríguez, X. Fontane, V. Izquierdo-Roca, J. Lopez-García, L. Calvo-Barrio, A. Perez-Rodríguez, E. Saucedo, ZnSe etching of Zn-rich Cu₂ZnSnSe₄: An oxidation route for improved solar-cell efficiency, *Chemistry* 19 (2013) 14814e14822, <https://doi.org/10.1002/chem.201302589>.

Capítulo 3: Síntesis de capas absorbedoras de CuInSe_2 de grado fotovoltaico mediante procesos de serigrafía: Desarrollo de procesos basados en tintas de nanopartículas de óxidos.

3.1 Introduction

Los métodos de fabricación basados en impresión de tinta para el desarrollo de células solares tienen un alto potencial para la reducción de costes de producción para la tecnología de capas finas en células solares tipo $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ (CIGS) de segunda generación. Esta tecnología sin vacío se basa en el uso de diferentes tipos de precursores, incluido el uso de tintas preparadas con diferentes tipos de nanopartículas (NP), sales metálicas solubles o soluciones híbridas en suspensión que incluyen ambos conceptos [1-4]. El uso de nanopartículas en las formulaciones tiene varias ventajas que incluyen un mejor control de la reología de las tintas con menores cantidades de compuestos orgánicos, altos límites de solubilidad para el caso del uso de sales, típicamente mayor estabilidad con el tiempo, etc. [3]. En el ámbito de las nanopartículas, existen varios tipos de nanopartículas que pueden ser estudiadas para la formulación de las tintas. Las fuentes más comunes de NP utilizadas en este tipo de tecnología son los compuestos calcogenuros en diferentes formas (binarios, ternarios o cuaternarios) [4].

Por ejemplo, NP binarias como Cu_xSe y In_2Se_3 han sido utilizadas para sintetizar absorbentes de CuInSe_2 [5]. Además, se han procesado nanopartículas de compuestos ternarios y cuaternarios para obtener diferentes tipos de absorbentes como CuInSe_2 (CIS), CuInS_2 [3,4,6], CuInGaSe_2 (CIGS) [3,4,7] y también el compuesto estructuralmente similar basado en kesterita $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) [4,8]. Se han obtenido dispositivos basados en NP de CIGS con una eficiencia del 12% [7] utilizando esta ruta. Por el contrario, se han reportado eficiencias de hasta el 15% utilizando sales disueltas en hidracina [2]. No obstante, tal como se ha mencionado anteriormente en el capítulo introductorio, el uso de hidracina no es viable desde el punto de vista industrial debido a su toxicidad.

Estas eficiencias son inferiores a la eficiencia récord reportada de 23.4% [9] para dispositivos de CIGS preparados utilizando tecnologías convencionales basadas en métodos de alto vacío sobre sustratos de vidrio. Las principales limitaciones de las rutas basadas en NP de calcogenuros están relacionadas con el proceso de síntesis; problemas como el escalado y la dificultad para un control preciso de la composición durante la síntesis limitan esta tecnología ya que pequeños cambios en la estequiometría de los compuestos ternarios y cuaternarios pueden tener un efecto negativo en las características de los dispositivos. Una alternativa interesante frente a estos procesos es la utilización de NPs de óxidos metálicos, que son compuestos mucho más abundantes y más sencillos de sintetizar que las NPs de compuestos ternarios y cuaternarios de calcogenuros.

El uso de NPs de óxidos metálicos presenta un mayor potencial para la reducción de los costes de las materias prima y los procesos. Se ha explorado el uso de NP de óxidos metálicos como base para desarrollar la tecnología de películas delgadas fotovoltaicas

[3,10]. Siguiendo esta ruta de fabricación, en la bibliografía están reportados trabajos donde se han obtenido capas finas CIGS de grado fotovoltaico, las cuales han dado lugar a células solares con una eficiencia de hasta 13% [10]. No obstante, y aunque este valor es muy prometedor, esta tecnología se basa en el uso de gas H_2Se altamente tóxico como fuente de Se para la reducción y cristalización de capas precursoras, lo que complica esta tecnología pensando en la seguridad en un proceso industrial a gran escala. Por este motivo, es necesario buscar e introducir alternativas menos tóxicas que el H_2Se que permitan la síntesis de absorbedores de calcogenuros de alta calidad fotovoltaica. En este capítulo se explora el uso de una alternativa de baja toxicidad basada en la recristalización de las capas precursoras mediante selenio elemental.

Además, el presente trabajo plantea la deposición de material precursor (NP de óxidos metálicos) mediante serigrafía, técnica de impresión ampliamente usada y excelente candidata en la reducción de costes para procesos de fabricación a gran escala. Debido a las propiedades intrínsecas de la tecnología de impresión basada en NP de óxido (serigrafía), es necesario introducir pasos adicionales para acondicionar el precursor oxidado para la selenización. Generalmente se ha utilizado hidrógeno para la reducción de los óxidos metálicos a su estado metálico [11], pero este gas tiene un inconveniente por ser altamente explosivo. Inconveniente que se solventa con el uso de H_2 a bajas concentraciones como es habitual en la industria química. Con esto en mente, en el presente capítulo se llevan a cabo tratamientos térmicos de carácter innovador para la reducción de óxidos NPs utilizando la segura y conocida mezcla de gases de Ar (95%) / H_2 (5%).

3.2 Obtención de absorbedores CIS basados en NP de óxido metálico mediante serigrafía

3.2.1 Formulación de tintas precursoras con NP de CuO y In₂O₃ y proceso de impresión por Serigrafía.

En los dispositivos CISE₂, convencionalmente, el material precursor metálico es depositado mediante técnicas de PVD secuencialmente (deposición por “sputtering” de precursores metálicos seguida de un tratamiento térmico reactivo de recristalización) o mediante la co-evaporación del material precursor metálico sobre el contacto posterior de Mo depositado previamente sobre el sustrato de vidrio. En lugar de esto, en este caso de estudio, el material precursor se deposita por vía química de bajo coste utilizando tinta precursora especialmente formulada para ser impresa mediante la técnica de serigrafía.

Para la preparación de las tintas se utilizaron nanopartículas comerciales de CuO e In₂O₃ (American Elements, 99,99% de pureza, 20 nm de diámetro). El polvo se coloca en un molino de bolas planetario y se agita a 300 r.p.m. durante 30 min utilizando etanol como medio de dispersión. Este paso asegura la homogeneidad en la distribución del metal y el tamaño de las partículas. La muestra se seca a 45°C durante la noche para evaporar completamente el etanol.

La relación elemental se fijó en [Cu]/[In] = 1,00, las NPs se dispersaron con 2-mercaptoetanol (Fluka, 99,99% de pureza) y la dispersión se mezcló en un molino planetario de bolas para homogeneizar la mezcla de nanopartículas. Posteriormente, se añadió etilcelulosa (Fluka 99,9% de pureza) como ligante o *binder* y se llevó a cabo una segunda etapa de molienda por rodillos tri-cilíndricos. Durante esta etapa, la tinta es conducida a través de tres rodillos distanciados por un ancho de separación conocido de 50, 35 y 5µm. Este proceso asegura la homogenización de la tinta y la destrucción de agregados con tamaño de partícula superior a 5µm.

Como se ha explicado en el capítulo de introducción, en los procesos de serigrafía es muy importante ajustar de forma adecuada las propiedades reológicas de la tinta. Por este motivo, cuando se formula una nueva tinta es necesario realizar un estudio reológico en función de la concentración de sólidos. Para ello, se formulan tintas con contenidos en sólidos entre 40 y 55%. De acuerdo con el “know-how” disponible en FAE, para polvos de esta naturaleza la utilización de porcentajes inferiores al 40% da lugar a tintas demasiado fluidas que son difíciles de controlar durante su aplicación en máquina. Por otra parte, tintas con concentraciones de sólidos superiores al 60% dan como resultado tintas con poca capacidad de fluir difíciles de aplicar a través de la pantalla en el rango de presión permitido en serigrafía (4-14N).

En la Tabla 1 se muestra la evolución de los valores característicos estudiados para las curvas de reología en función de la proporción de sólidos (%SSf).

%SSf	μ (Pa·s)	τ (Pa)	Tixotropía (Pa/s)
53,4	249	5090	425384
52,0	248	5069	439658
50,7	233	4733	408048
49,5	201	4092	269506
48,4	121	2464	171726
46,3	76	1550	37865
43,6	58	1191	10031

Tabla 1. Evolución de los parámetros reológicos de las tintas de serigrafía con la modificación de la formulación.

Tal como puede observarse, se empezó por valores altos de sólidos y se fue modificando este porcentaje hasta conseguir valores de viscosidad y tixotropía adecuados para realizar de una manera correcta la serigrafía. Para cada uno de los parámetros estudiados, estos valores aparecen delimitados por las líneas rojas discontinuas indicadas en las figuras 1 a 3, en que se presenta la evolución de la viscosidad, fuerza de cizalla y tixotropía estudiadas.

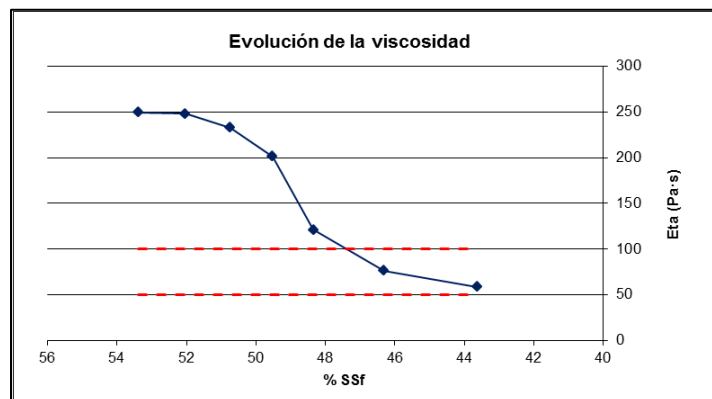


Figura 1. Evolución de la viscosidad a altos gradientes con el porcentaje de sólidos en la tinta.

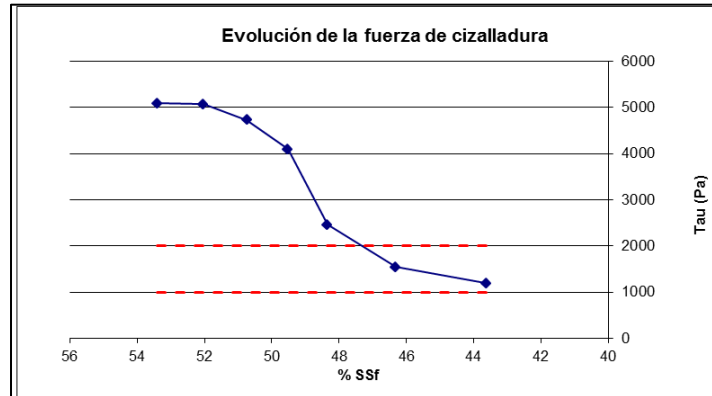


Figura 2. Evolución de la fuerza de cizalladura con el porcentaje de sólidos en la tinta.

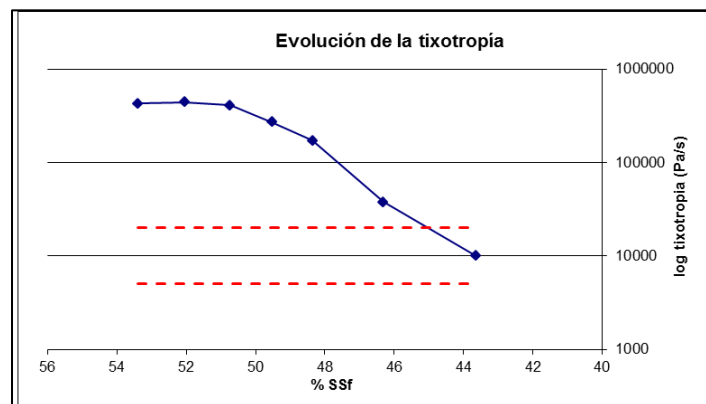


Figura 3. Evolución de la tixotropía con el porcentaje de sólidos en la tinta.

Los rangos de trabajo se han establecido a partir de las medidas realizadas con el interferómetro laser una vez ajustados los parámetros de la serigrafía. El procedimiento se describe a continuación. Una vez listas las tintas se realizan las serigrafías. Para ello se necesita una pantalla con una malla de acero con un motivo a serigrafiar, en el caso de la capa absorbadora se ha utilizado como pantalla un cuadrado que queda centrado sobre los sustratos de vidrio con Mo depositado en la superficie. Los parámetros se especifican en la tabla 2.

P(N)	G(mm)	TPI pantalla	Vel. Dep. (mm/s)	Pasadas	Temperatura secado (°C)	Tiempo secado (min)
6	3.5	325	80	1	80	10

Tabla 2. Principales parámetros de impresión para pruebas sobre sustratos Mo/vidrio.

Los sustratos con las capas depositadas se analizan con el perfilómetro para caracterizar la homogeneidad de la capa y la altura depositada. Estas mediciones se realizan en húmedo (recién salidos de la máquina de serigrafía) y en seco (una vez extraídos de la estufa) para relacionar la cantidad de disolvente perdida y como ésta afecta en la aparición de grietas, defectos etc. En la Figura 4 se muestra el perfil obtenido (2D) así como el análisis 3D de la capa depositada para una tinta con unos valores de viscosidad y tixotropía fuera del rango que se ha señalado como óptimo operacional.

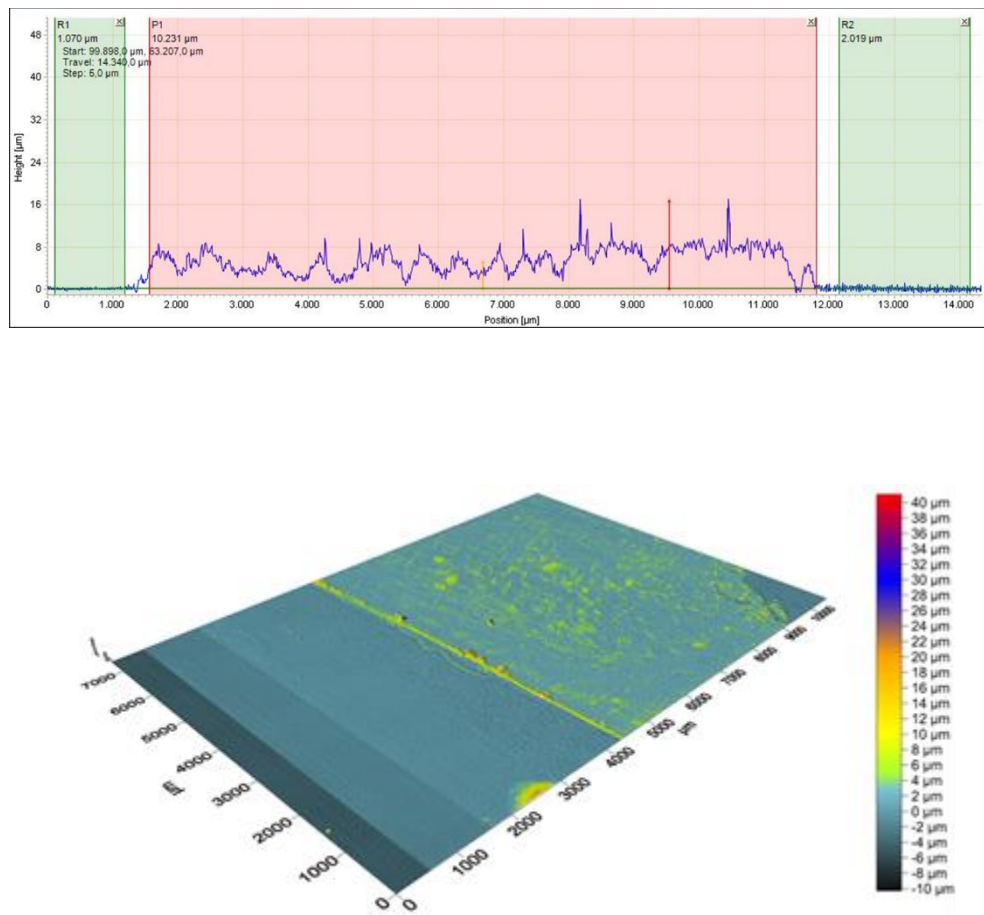


Figura 4. Resultados 2D y 3D del análisis por perfilometría.

Tal y como puede observarse en los análisis 2D y 3D, fuera del rango óptimo de los parámetros hay una dispersión de espesores muy grande y el depósito no es constante en la zona serigrafiada.

A continuación, se presenta el análisis en dos dimensiones de un sustrato en húmedo y en seco con una tinta dentro del rango definido donde se observa claramente como el espesor medio disminuye de 11,68µm a 3,52µm.

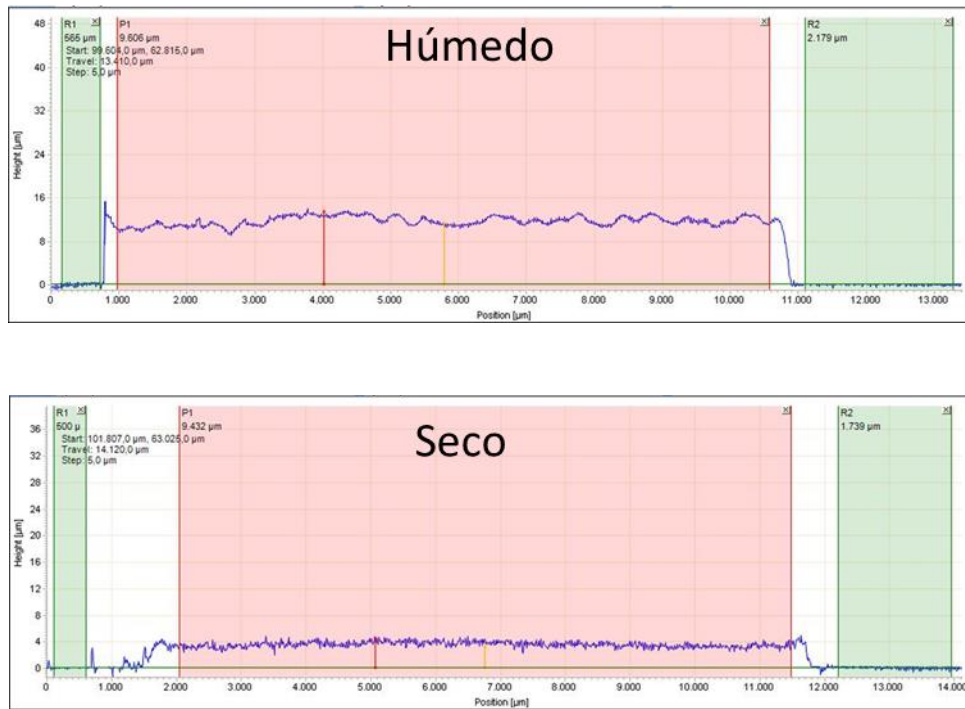


Figura 5. Resultados 2D de depósito a partir de tinta dentro de parámetros reológicos en húmedo y seco.

En el gráfico 3D (figura 6) se observa una alta homogeneidad a lo largo del sustrato una vez el depósito de tinta está seco. La tinta se ha repartido de una manera uniforme por toda la superficie y no se observan grietas tras la evaporación del solvente. Esto confirma que tanto la formulación de la tinta como los parámetros de máquina elegidos son los óptimos. De acuerdo con este estudio, los porcentajes en sólidos óptimos para las tintas se encuentran en el rango entre 44 y 46%.

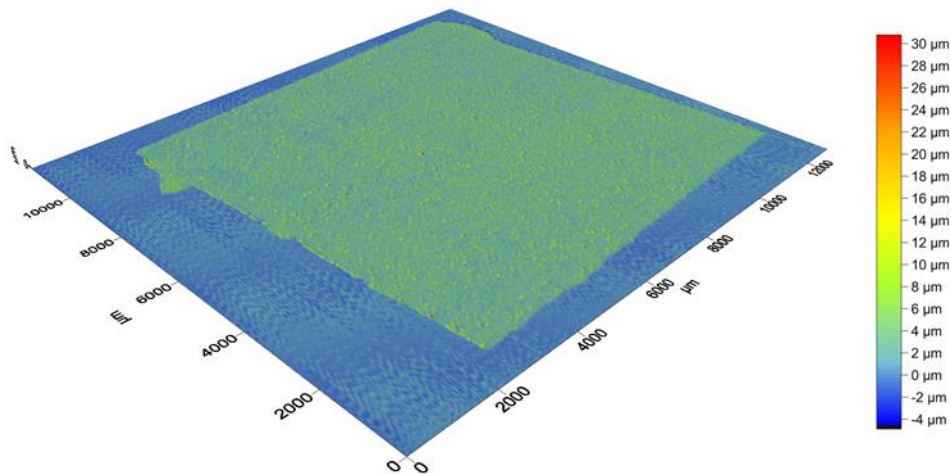


Figura 6. Resultado del perfilómetro 3D de la tinta optimizada, en seco.

Con tintas dentro de rango operacional de reología, se han obtenido depósitos con espesores superiores a las $3\mu\text{m}$, que son superiores al rango de espesor deseado de $2\mu\text{m}$. Para disminuir el espesor depositado, se ha diseñado una pantalla con un mallado especial más restrictivo de 525 TPI, lo que ha permitido obtener valores de espesor de capa entre $2\text{-}3\mu\text{m}$, que están al límite de la tecnología de serigrafía.

Tras la última modificación del proceso, se han depositado capas precursoras sobre sustratos de Mo/vidrio de $5\times 5\text{ cm}^2$ listos para el estudio de reducción de los precursores previo a la selenización o síntesis del material absorbedor CuInSe_2 .

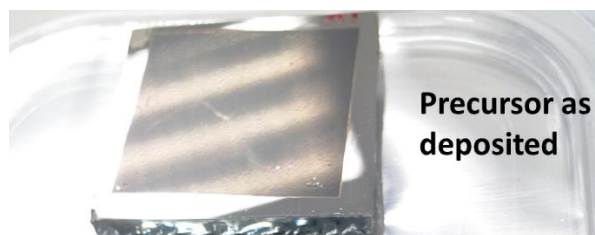


Figura 7. Imagen de precursor depositado sobre sustrato de vidrio Mo / Soda-lime mediante serigrafía.

3.2.2 Caracterización de los tratamientos de acondicionamiento y reducción del material precursor serigrafado.

El material precursor de partida se compone de NP de óxidos metálicos de Cu e In, por consiguiente, este material ha de ser reducido para facilitar al máximo la formación o síntesis del material ternario o absorbedor. Para ello es necesario la aplicación de procesos térmicos para acondicionar el material precursor. Los tratamientos térmicos se realizaron en un horno tubular conectado a un sistema de vacío (vacío base: 1×10^{-4} milibar), con la posibilidad de crear atmósfera reductora durante el tratamiento introduciendo diferentes mezclas de gases compuesta por Ar (95%) / H_2 (5%), y aire. El funcionamiento del horno está totalmente automatizado y controlado por software. Más en detalle, el tratamiento consta de las siguientes etapas: i) combustión orgánica (en atmósfera de aire), (ii) reducción de óxido (en atmósfera de Ar (95%) / H_2 (5%)) y (iii) cristalización (en atmósfera de Ar y Se).

El objetivo de la primera etapa es acabar de evaporar y descomponer (eliminar) los compuestos de carbono empleados en la preparación de tintas tales como la etilcelulosa y solvente empleando temperaturas superiores a la del secado contenidas entre 300°C y 400°C bajo atmósfera de aire a 1 bar de presión con un tiempo de permanencia de 1h. Este tratamiento es importante ya que la presencia de carbono o material orgánico puede dificultar o imposibilitar el crecimiento de grano durante la síntesis del absorbedor [3]. El siguiente paso del proceso tiene como objetivo reducir las capas precursoras. Este proceso se lleva a cabo con temperaturas dentro del rango de temperaturas de 200°C–500 °C a una presión de 1 bar en atmósfera reductora con la ayuda del gas Varigon (Ar (95%)/H₂ (5%)) durante 1h.

Después del segundo tratamiento, se lleva a cabo la etapa de enfriamiento de forma controlada que incluye una primera etapa de enfriamiento lento hasta una cierta temperatura de transición de enfriamiento (TT) para luego completarse de forma más rápida e abriendo el horno para enfriar rápidamente temperatura ambiente (22-25°C). Se ha hecho un estudio del efecto de la temperatura de enfriamiento a tres valores diferentes de temperatura de tratamiento en el proceso de enfriamiento lento: 300 °C, 350 °C y 375 °C.

En relación con la primera etapa (eliminación de compuestos de carbono), teniendo en cuenta la composición de la tinta, la etilcelulosa es la fuente principal de C con mayor temperatura de combustión (380 °C), por lo que se espera que la temperatura óptima para este proceso se acerque a este valor. La Figura 8 muestran las medidas de espectroscopía Auger del contenido de C y O en función de la profundidad en las capas impresas antes (Fig. 8(a)) y después (Fig 8(b)) de una etapa de quemado a 400° C. En las medidas se han incluido también el perfil de Mo para tener una referencia del contacto posterior de la capa.

Es interesante destacar que la espectroscopía Auger es muy sensible para detectar la presencia de C, y puede detectarse incluso ppms de este elemento. En el precursor impreso, se observa una concentración alta y constante de C desde la superficie hasta el contacto posterior de Mo, y un contenido bajo de oxígeno. Este carbono proviene de la presencia de etilcelulosa y restos de solvente butilcarbitol. Tras el tratamiento térmico al aire a 400 °C, la evolución de las concentraciones cambia drásticamente como se observa en la Fig. 8 (b). La concentración de C disminuye notablemente y es apenas perceptible con respecto al ruido de la señal, lo que indica que la mayor parte del carbono presente en las capas ha sido eliminada en el proceso.

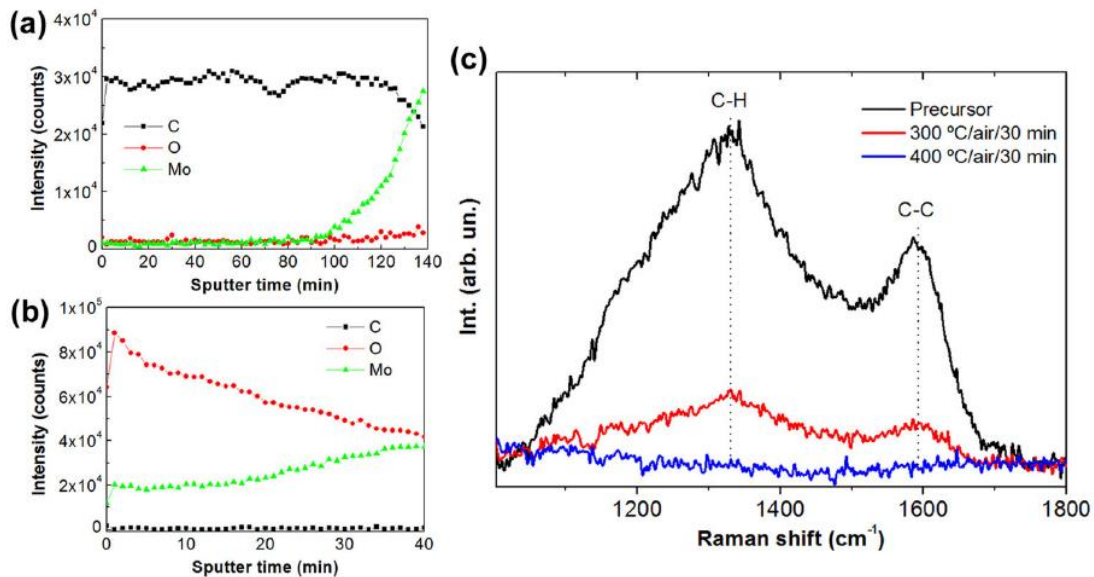


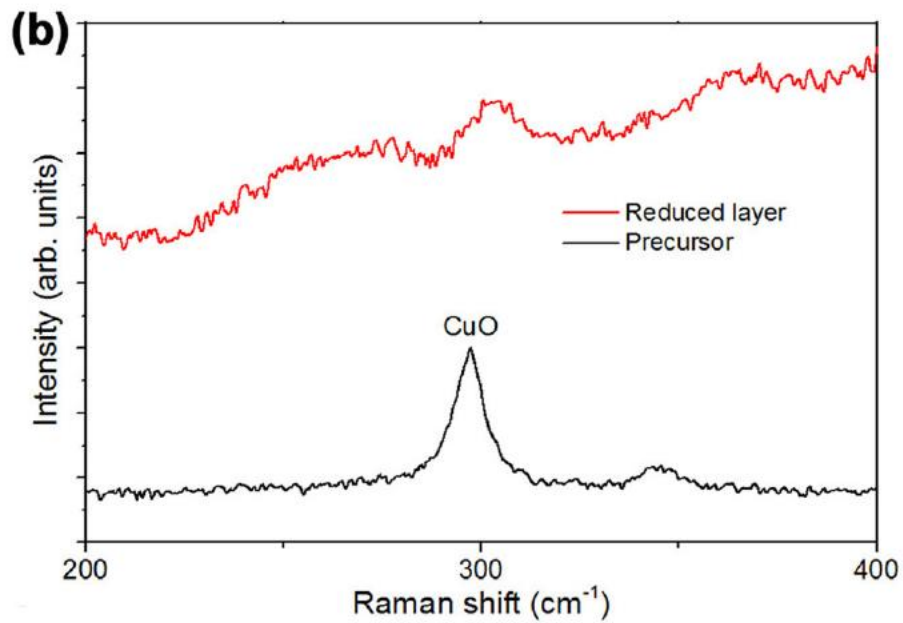
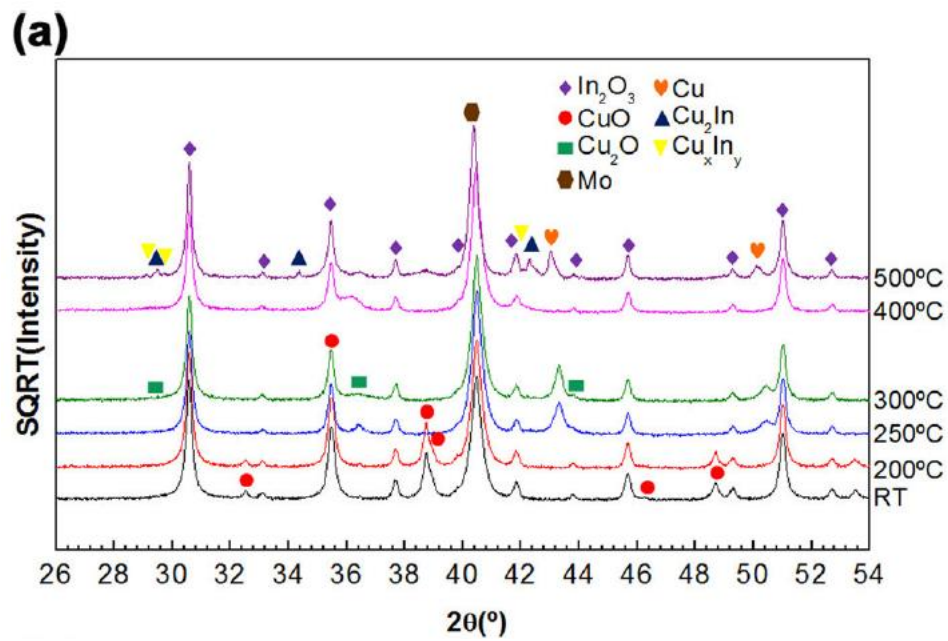
Fig. 8. Perfiles de concentración de C, O y Mo medidos mediante espectroscopía Auger en el precursor impreso (a) y después de la combustión a 400 °C (b). Espectros Raman del precursor impreso antes y después de procesos de quemado a 300 °C y 400°C (c). Los espectros Raman se obtuvieron utilizando un láser de 785nm como fuente de excitación [44].

Por otro lado, el oxígeno se detecta claramente a lo largo de todo el espesor de la muestra, hecho estrechamente relacionado con la oxidación debido al proceso de quemado. Como era de esperar, la concentración de oxígeno disminuye desde la superficie hacia la región del contacto posterior de Mo. La concentración de O aumenta en la región en la que el Mo aparece en las muestras tratadas a 400°C en comparación con las muestras no tratadas. Esto puede ser debido a una oxidación superficial del contacto posterior.

Los espectros Raman medidos en las capas después del proceso de impresión y después de tratamiento de combustión a 300°C y 400°C al aire se presentan en la Fig. 7 (c). En la región de frecuencia estudiada, existen varios modos de vibración asociados a C-C y C-H [12], que son útiles para seguir la evolución de los compuestos de carbono durante el tratamiento térmico. En particular, la banda centrada en 1338 cm^{-1} está asociada a modos de vibración C-H, mientras que la banda centrada en 1600 cm^{-1} esta asociada a modos de vibración C-C [12]. Los espectros de la Fig. 7 (c) muestran que a 300°C hay una reducción significativa en la intensidad de los picos Raman asociados a los modos C-C y C-H, lo que indica una eliminación parcial de los compuestos orgánicos. A temperaturas más altas (400°C), no se observa la presencia de estos modos, lo que corrobora las medidas de espectroscopia Auger con la eliminación prácticamente completa de los compuestos que contienen C a esta temperatura. Por tanto, la combinación de la espectroscopia Raman y Auger corrobora la eficacia del proceso a 400°C en aire para eliminar los compuestos orgánicos de las capas precursoras. Sin embargo, el alto grado de oxidación inducido por

las drásticas condiciones del proceso de quemado, podría afectar al menos las propiedades del contacto posterior debido a la oxidación de la capa de Mo.

A continuación se ha hecho un estudio de los procesos de reducción de la capa precursora que se han realizado a una presión de 1 bar en atmósfera de Varigon (Ar (95%)/H₂ (5%)). En la Fig. 9 (a) se muestran los patrones de XRD obtenidos en muestras procesadas de acuerdo con las diferentes temperaturas de reducción. En la muestra impresa, y como era de esperar, se observan claramente CuO e In₂O₃ junto con el pico correspondiente al plano de difracción de Mo (100) del sustrato. El recocido a 200°C no introduce cambios significativos en el patrón XRD con respecto a la muestra impresa, lo que sugiere que esta temperatura es demasiado baja para observar la reducción de las especies oxidadas. Para temperaturas superiores a 200°C, se produce una disminución significativa de la intensidad del pico de difracción de CuO, con aparición de las fases Cu₂O y Cu elemental más reducidas. La intensidad pico de Cu tiene un máximo a 300°C y luego disminuye para temperaturas de reducción más altas. Esto se debe a la reacción entre Cu e In para formar aleaciones inter-metálicas. El pico de intensidad de Cu₂O tiene un máximo a 250°C y disminuye a temperaturas más altas. A 500°C no hay evidencia aparente de la presencia de Cu₂O, lo que indica que, a esta temperatura, la fase Cu-O se reduce completamente a Cu-metálicos. El comportamiento de In₂O₃ es completamente diferente. Se observa que este óxido es considerablemente más difícil de reducir en estas condiciones. La intensidad de los picos asociados a esta fase disminuye muy levemente con la temperatura hasta los 400°C. A 500°C se observa una disminución más marcada en la intensidad de los picos de difracción de In₂O₃, sugiriendo al menos una reducción parcial. Pero, incluso a 500°C se observa la presencia de los picos de In₂O₃, lo que indica que las condiciones empleadas en este trabajo no permiten eliminar completamente esta fase. No se han detectado ni el In elemental libre ni los óxidos inter-metálicos (Cu-In-O), lo que sugiere que el In₂O₃ se reduce directamente a In metálico, que reacciona inmediatamente con el Cu para formar aleaciones de Cu-In. De hecho, las aleaciones de Cu-In se detectan claramente a 500°C, coincidiendo con la marcada reducción del pico de óxido de indio. Esto apoya la hipótesis de que el In elemental reacciona inmediatamente con Cu. En cuanto a las fases de las aleaciones, las medidas de XRD muestran la presencia de picos de Cu₂In y Cu_xIn_y (que podrían ser Cu₁₁In₉ o Cu₁₆In₉), lo que sugiere la formación de aleaciones metálicas ricas en Cu. Esto estaría de acuerdo con la reducción parcial del In₂O₃.



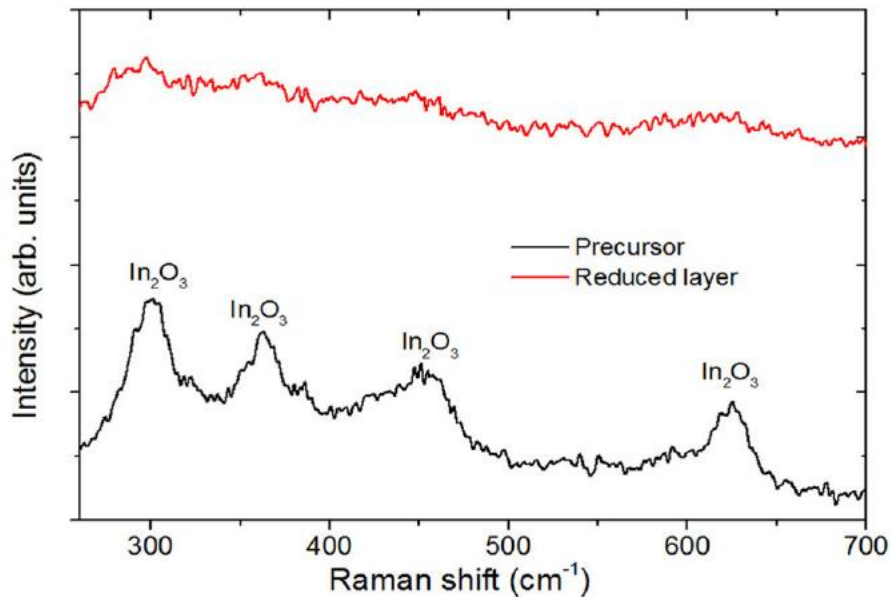


Fig 9. Patrones de difracción de rayos X para el precursor impreso y tratados a diferentes temperaturas de reducción (a). Espectros Raman como precursores impresos (negro) y reducidos a 500 °C (rojo) usando láser de 514 nm (b) y 325 nm (c) como longitud de onda [44].

En las Figs. 9 (b) y 9 (c) se muestran los espectros Raman medidos en las muestras impresa y reducida a 500° C utilizando dos longitudes de onda de excitación diferentes: 514 nm para detectar CuO y 325 nm para detectar In₂O₃. El espectro Raman obtenido con una excitación de 514 nm en la capa precursora está dominado por un pico a 290 cm⁻¹ correspondiente al modo de vibración Ag de CuO [13]. Usando excitación ultravioleta (Fig.9 (c)), es posible identificar el modo Eg de In₂O₃ a 448 cm⁻¹, y también dos modos de baja frecuencia a 307 y 366 cm⁻¹ y uno a alta frecuencia (630 cm⁻¹). Todos estos picos pertenecen a los modos de vibración de In₂O₃ [14]. A 500°C se observa una reducción drástica de los picos asociados al CuO y al In₂O₃. Es importante señalar que la espectroscopia Raman es una técnica sensible a la superficie. Esto implica que los óxidos están prácticamente ausentes en los primeros cien nanómetros de la superficie de las capas. Las medidas de XRD corroboran la reducción del CuO en todo el volumen de las capas. Por el contrario, mientras que por espectroscopia Raman se observa una reducción notable de In₂O₃ en la superficie, las medidas de XRD indican que esta disminución es menos pronunciada en volumen. Esto significa que las condiciones utilizadas en este estudio parecen ser efectivas para reducir la fase In₂O₃ en la superficie, reduciéndose solo parcialmente en la profundidad de la capa.

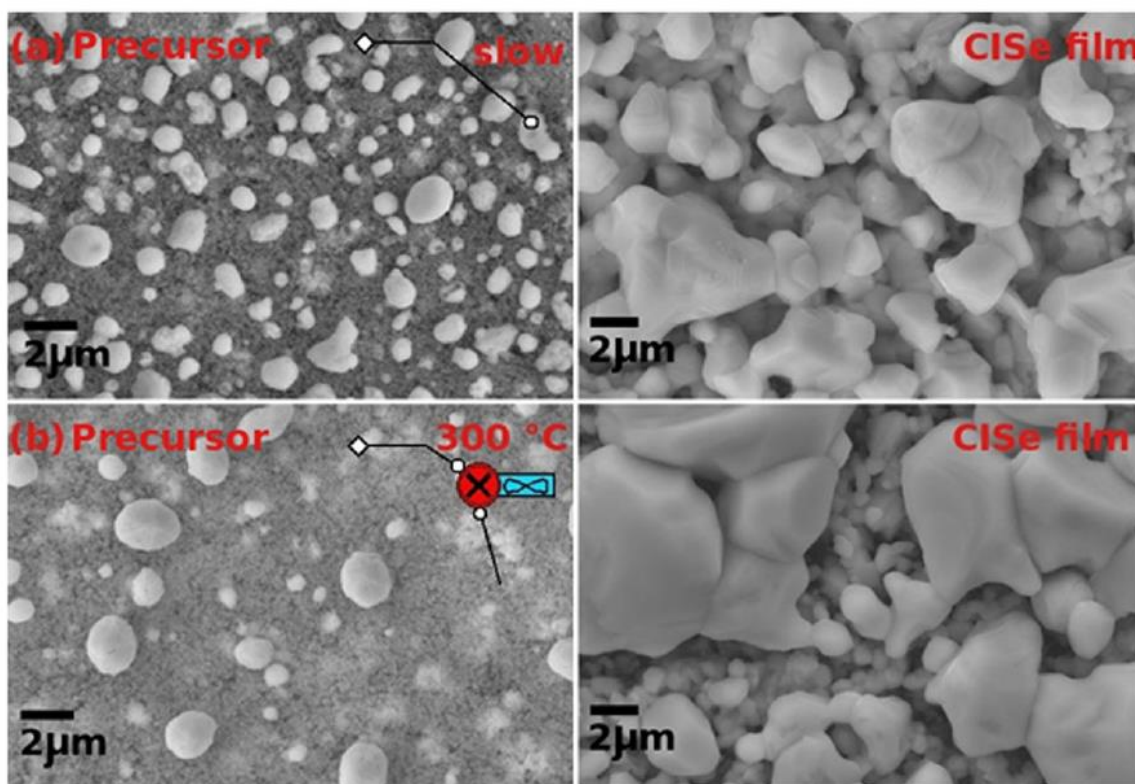
Teniendo en cuenta la energía libre de Gibbs, la reducción de In₂O₃ no es termodinámicamente favorable ($\Delta G = 65,6 \text{ kJ/mol}$) incluso a temperaturas elevadas [15]. Se ha descubierto que es posible reducir completamente el In₂O₃ fuera de las condiciones de equilibrio, pero es necesario utilizar una cantidad adicional de hidrógeno o H₂Se [8]. Otro método para la reducción efectiva del óxido es añadir en pequeñas cantidades

calcógeno en la tinta y realizar el tratamiento térmico a temperaturas superiores a 550°C en una atmósfera de H₂. Aunque es eficaz para eliminar óxidos, este proceso parece ser muy agresivo para el contacto posterior de Mo [16]. Así, la metodología desarrollada en este trabajo es altamente efectiva para reducir los óxidos de Cu, mientras que solo puede reducir parcialmente los óxidos de In. También es importante destacar que las temperaturas de reducción superiores a 500°C conducen a un deterioro general del precursor con la aparición de grietas y huecos y por estos motivos estos tratamientos han sido descartados. Además, el contacto posterior de Mo se ve afectado a temperaturas tan altas en una atmósfera reductora que contiene H₂.

Una vez definida la mejor temperatura de reducción, se ha estudiado el impacto del proceso de enfriamiento sobre las características morfológicas de las capas reducidas. Estas características tienen un impacto importante sobre las características de las capas selenizadas, afectando de forma importante a la compacticidad de los granos cristalinos en las capas absorbedoras. Se ha realizado un estudio sistemático para encontrar un perfil de enfriamiento adecuado de estos precursores, que incluye una etapa inicial de enfriamiento lento hasta una temperatura de transición TT, seguido de un enfriamiento rápido hasta temperatura ambiente. En las Figs. 10 (a) –10 (d), se muestran las imágenes FESEM obtenidas para un grupo de muestras con diferentes perfiles de enfriamiento. Todas las capas impresas se han reducido a 500°C, a una presión de 1 bar (Ar (95%) / H₂ (5%)), durante 1 hora. En el lado izquierdo de las figuras, se incluye como inserto una representación esquemática del proceso de enfriamiento. En la Fig. 10 (a) el esquema muestra el proceso de enfriamiento lento, mientras que en las Figs. 10 (b) a 10 (d) el esquema muestra primero un enfriamiento lento y luego un enfriamiento rápido, con valores de la TT de 300° C, 350° C y 375° C, respectivamente.

Como se observa en la Fig. 10 (a), utilizando un enfriamiento natural (se estima una tasa de enfriamiento promedio de 5°C / min), se obtiene una subcapa con granos finos recubiertos de granos de cristalitas grandes de forma esférica. El análisis composicional por EDX confirma que la capa inferior es rica en In (Cu/In ≈ 0,5), mientras que los cristales esféricos son claramente ricos en Cu (Cu/In ≈ 1,4). A la derecha, se presentan las capas absorbedoras obtenidas después del proceso de selenización. Tal como se muestra en la imagen de FESEM, en el caso (a) se obtiene una capa rugosa y no uniforme que presenta una amplia distribución granulométrica, desde varios micrómetros hasta cientos de nanómetros. Por el contrario, cuando se incluye la etapa de enfriamiento rápido, la morfología de las capas reducidas cambia drásticamente. Al aumentar la temperatura de transición de 300°C a 375°C, se reduce considerablemente el tamaño de grano y principalmente la densidad de los granos en forma de esfera. De hecho, con el proceso que introduce la transición de enfriamiento lento a rápido a 375°C se obtiene una capa de grano fino y bastante uniforme. El análisis EDX corrobora la mejora en la uniformidad de la capa, donde analizando varios puntos en la superficie obtenemos una composición promedio de Cu/In ≈ 0.95-0.98, no muy lejos de la composición de la tinta preparada

(Cu/In \approx 1.00). Estas medidas corroboran el fuerte impacto del proceso de enfriamiento de las capas reducidas sobre la morfología de las capas absorbedoras. Aumentando la temperatura de transición TT se observa una reducción de la densidad de granos con un tamaño de grano más pequeño en los absorbedores. A una temperatura de transición de 375°C, se obtiene una capa absorbedora uniforme con granos de tamaño superior a 1 μ m, con una morfología comparable a las obtenidas mediante técnicas de vacío en la etapa de deposición del material precursor [17-19]. Por lo tanto, este hecho demuestra que se requiere un control estricto del proceso de enfriamiento durante la etapa de reducción para lograr una mejor morfología de la capa absorbedora que permita la síntesis de capas de grado fotovoltaico.



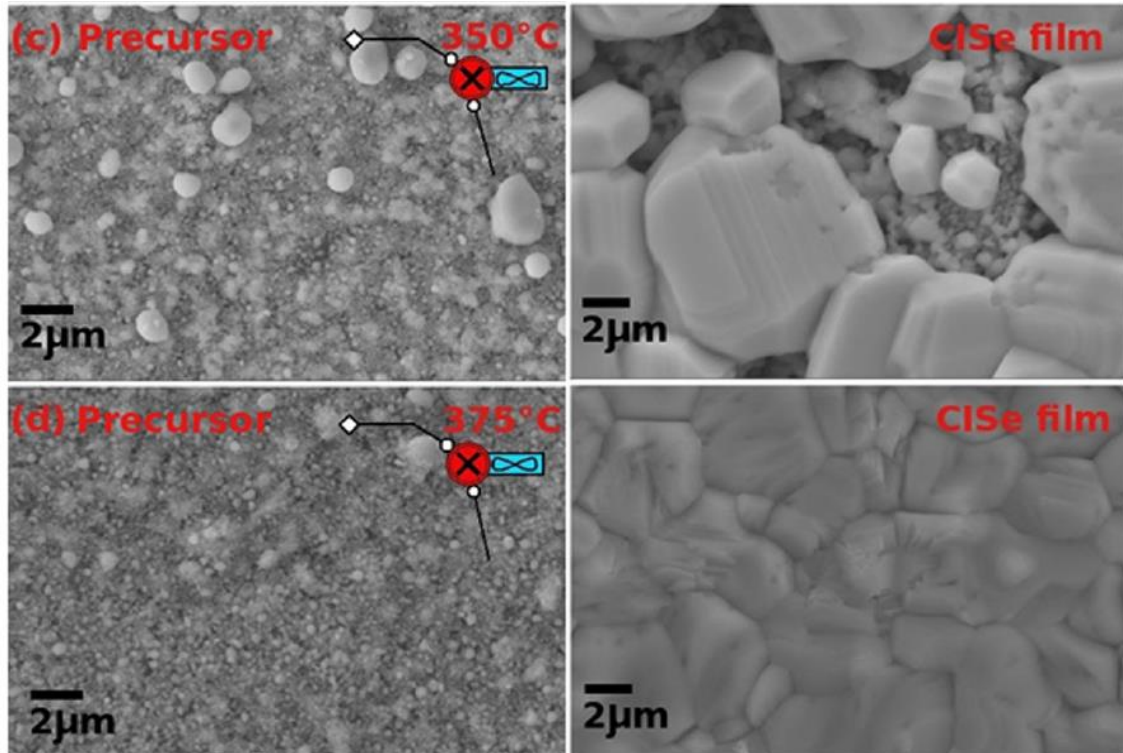


Fig. 10. Imágenes FESEM del precursor de nanopartículas de óxido reducido después del proceso de enfriamiento (izquierda) y los absorbedores correspondientes obtenidos después de la selenización (derecha). El grupo de imágenes se clasifica a través del perfil de enfriamiento correspondiente al enfriamiento natural lento (a); y proceso de enfriamiento lento-rápido con temperaturas de transición T_T de 300°C (b), 350°C (c) y 375°C (d) [44].

3.2.3 Procesos de selenización: Síntesis y caracterización de CuInSe_2 .

Después de la reducción del material precursor, las capas se tratan térmicamente bajo una atmósfera de Se llevándose a cabo el conocido proceso de selenización o síntesis de la capa absorbidora. El proceso de selenización se realiza en un horno de las mismas características descritas anteriormente, en el que la muestra se introduce en una caja de grafito semi-cerrada (volumen libre = $23,5 \text{ cm}^3$). Dentro de la caja se introduce una cubeta con polvo de selenio elemental (50 mg) como fuente de este elemento precursor. Este proceso térmico se lleva a cabo a una presión total de 1 bar bajo atmósfera de argón y se estudia nuevamente el efecto de la temperatura empleando cuatro temperaturas de proceso: 600°C , 575°C , 550°C y 525°C . Dichas temperaturas son alcanzadas mediante una rampa de calentamiento de $20^\circ\text{C}/\text{min}$ en todos los casos y la temperatura de consigna se mantiene durante 1h. Por último, el sistema se deja enfriar libremente hasta temperatura ambiente.

Las Figuras 11a-11d muestran las imágenes FESEM de la superficie de absorbedores preparados a diferentes temperaturas de selenización. Como era de esperar, al aumentar la temperatura, el tamaño del grano aumenta desde un valor promedio de $1 \mu\text{m}$ a 525°C hasta un valor promedio de $3\text{-}4 \mu\text{m}$ a 600°C . Esto implica que, con el rango de temperatura propuesto, se obtiene una cristalización adecuada (desde el punto de vista morfológico), confirmando el alto potencial del uso de Se elemental para la cristalización del precursor pre-tratado impreso.

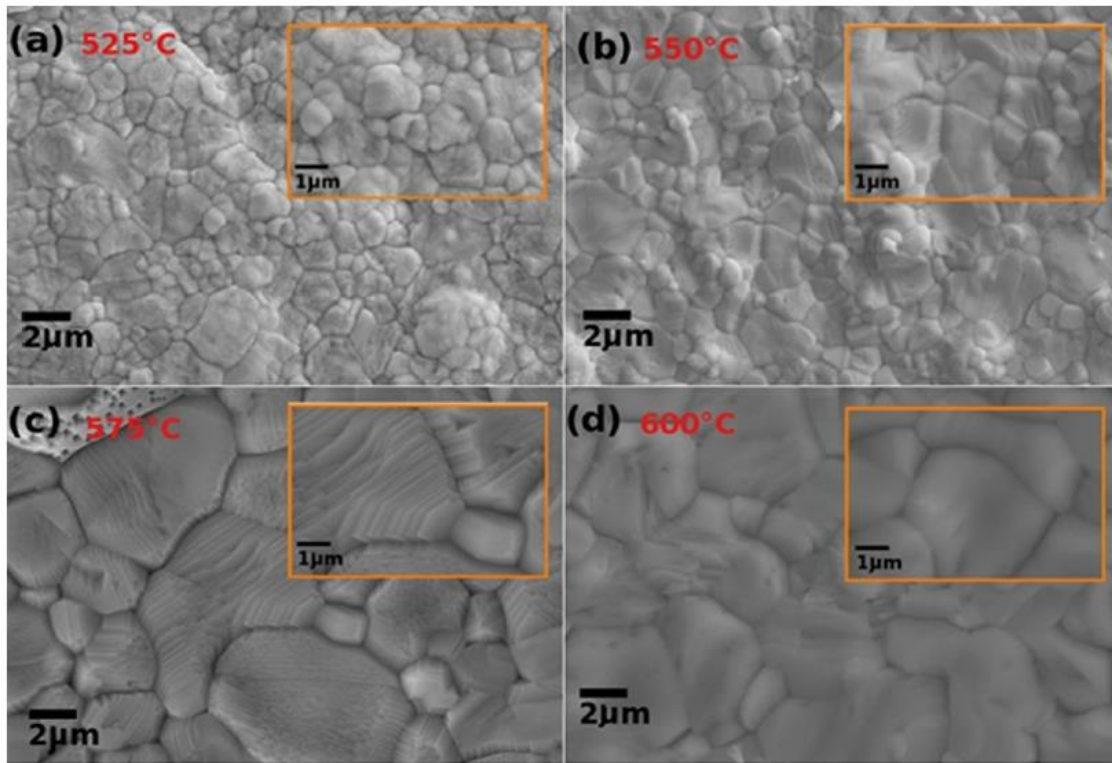


Fig 11. Imágenes FESEM para absorbedores de calcopirita obtenidas con precursores de NP de óxido. Las imágenes corresponden a un estudio basado en la temperatura de selenización, (a) 525°C, (b) 550°C, (c) 575°C, y (d) 600°C [44].

Para evaluar más a fondo aspectos tales como, la calidad cristalina de las capas de CIS y la posible formación de fase secundaria, se han realizado una caracterización por espectroscopia Raman que se muestra en la Fig. 12. Los espectros medidos sobre estas capas están dominados por un pico intenso situado a aproximadamente 173 cm^{-1} que ha sido identificado con el modo vibracional A1 de la calcopirita CuInSe_2 [20,21]. En los espectros se observan también picos de menor intensidad que han sido identificados con modos de vibración E/B del CuInSe_2 [20, 21]. Por otra parte, no se observa la presencia de picos asociados a posibles fases secundarias de Cu-Se [22,23] o In-Se [24]. Teniendo en cuenta la profundidad de penetración de la luz (del orden de 100nm) para la longitud de onda de excitación utilizada en estas medias (532nm), esto sugiere la ausencia de estas fase secundarias en la región superficial de las capas. Por otra parte, el pico A1 medido en la capa selenizada a 525° C presenta una anchura a media altura (FWHM) del orden de 8 cm^{-1} , lo que indica una calidad cristalina relativamente pobre de la capa. El pico muestra también un desplazamiento hacia frecuencias más bajas, lo que sugiere también que la capa selenizada a esta temperatura se encuentra sometida a una tensión de tipo tensil. Esto podría estar relacionado con la presencia de fases de In_2O_3 residuales presentes en la capa después del proceso de reducción. Aumentando la temperatura de selenización

se observa una disminución de la anchura a media altura del pico A1, obteniendo a temperaturas superiores a 550° C un pico con una anchura de 4 cm⁻¹ comparable a la obtenida en capas de referencia de alta calidad cristalina. A estas temperaturas se observa también una relajación de los efectos de tensión en las capas, con una disminución relevante del corrimiento hacia bajas frecuencias de la posición del pico. Estos resultados corroboran la alta calidad cristalina observada en las medidas de FESEM para las capas selenizadas a temperaturas entre 550° C y 600° C, con resultados comparables a los encontrados en la literatura para capas absorbedoras de alta calidad cristalina [20,23].

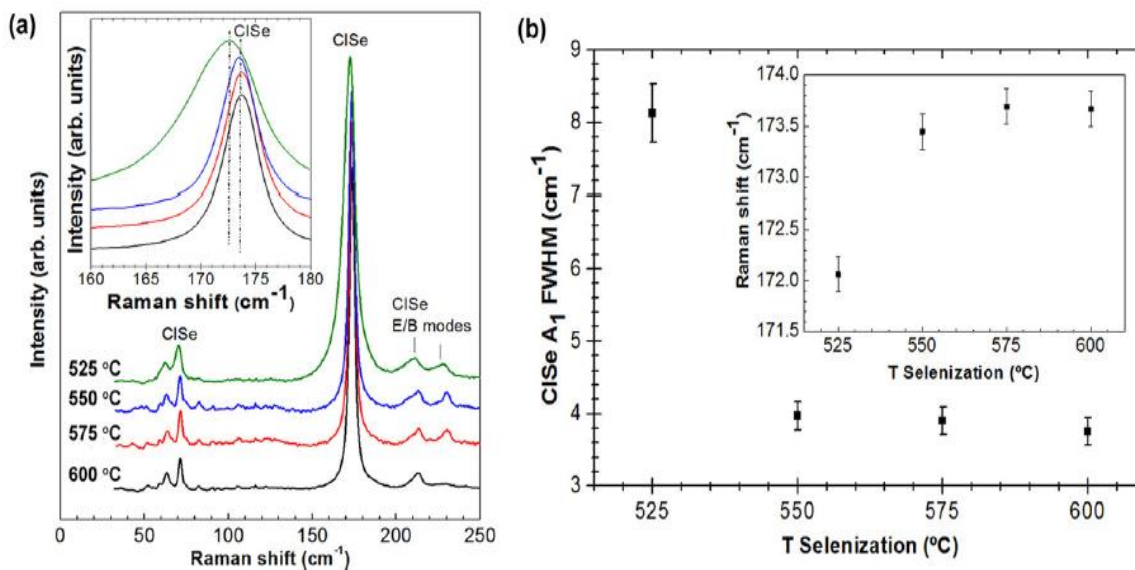


Fig 12. Espectros Raman de los absorbedores obtenidos a diferentes temperaturas de selenización, utilizando una longitud de onda de excitación de 514 nm (a). A la derecha se representa la anchura a media altura y la posición del pico Raman del modo A1 de CuInSe₂ en función de la temperatura de selenización [44].

La técnica Raman es una técnica de caracterización potente y sensible para estudiar la superficie de los materiales, pero para detectar la posible presencia de fases sin reaccionar o fases secundarias en el interior de las capas, se han complementado estas medidas con medidas de difracción de rayos X (XRD). La figura 13 muestra los difractogramas medios en la región 2θ característica de los picos de CuInSe₂, Cu_xSe e In₂Se₃. El estudio XRD muestra la presencia de cantidades relativamente bajas de In₂Se₃ como fase secundaria, que tiende a disminuir mientras aumenta la temperatura de selenización, lo que estaría de acuerdo con la mejora de la calidad cristalina y la reducción de los efectos de tensión observados por espectroscopia Raman. La composición inicial de las capas es Cu/In = 1,00, lo que indica que algunos precursores de In no reaccionan, incluso a 600°C. Es importante resaltar también que, para temperaturas superiores a 550°C (575°C y 600°C) los contactos posteriores de Mo se ven fuertemente afectados por

el proceso de selenización, formando una capa gruesa de MoSe_2 que compromete la integridad de los dispositivos finales. Por esta razón, considerando la morfología, cristalinidad, fases secundarias y propiedades de contacto posterior, 550°C parece ser la temperatura de selenización más prometedora para la producción de capas de grado fotovoltaico. Analizando la capa preparada a 550°C por EDX, obtenemos las siguientes relaciones de composición: $[\text{Cu}] / [\text{In}] = 0,96$ y $[\text{Se}] / ([\text{Cu}] / [\text{In}]) = 1,03$. Esto indica que la composición está muy cerca de la relación estequiométrica de 1: 1: 2 para CuInSe_2 , con una ligera deficiencia de Cu. Esta falta de Cu podría estar relacionada con la presencia de fases secundarias In-Se e In-O detectadas por XRD.

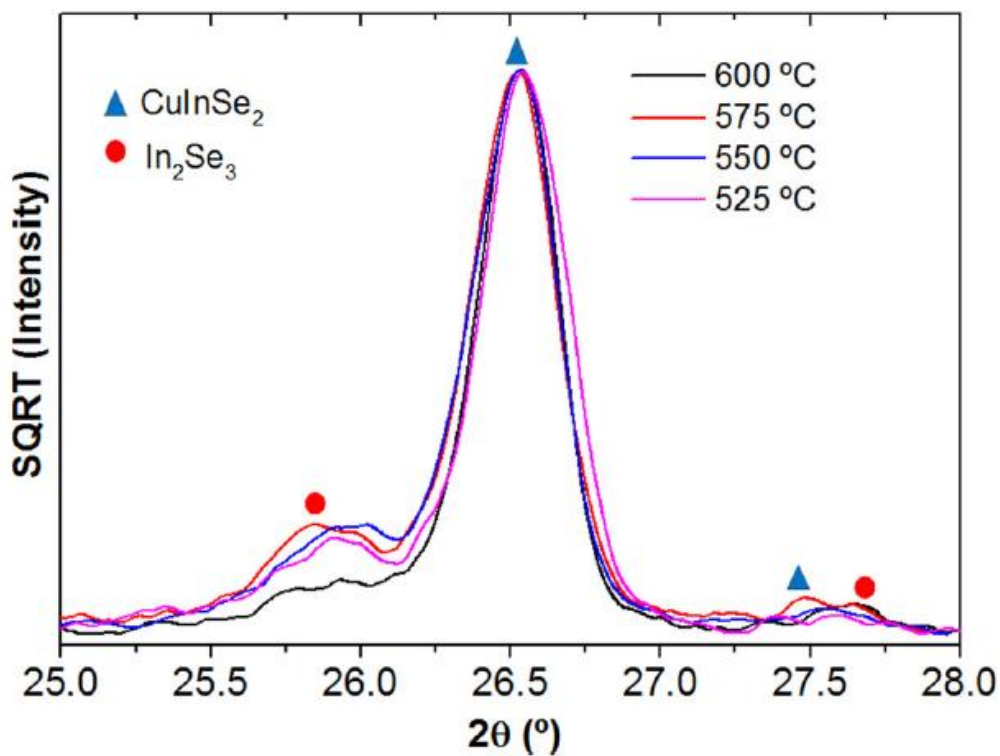


Fig 13. Patrón XRD de capas de CuInSe_2 obtenido tras tratamiento de selenización a diferentes temperaturas (de 525°C a 600°C) [44].

3.3 Células solares de CuInSe₂

Las capas absorbedoras sintetizadas utilizando los tratamientos térmicos optimizados descritos en las secciones anteriores (proceso de quemado de orgánicos a 400°C, proceso de reducción de precursores a 500°C y selenización con temperaturas desde 525 hasta 600°C), se han utilizado para la fabricación de células solares. La Fig. 8a muestra la curva I(V) bajo condiciones de iluminación (AM1.5) para la mejores células obtenidas con la temperatura de selenización de 550°C. Con estas condiciones se obtiene una célula solar con una eficiencia de conversión fotovoltaica de 2.4%, que no está lejos de las eficiencias reportadas para dispositivos preparados con diferentes tipos de nanopartículas y con procesos de selenización en Se elemental [4]. Los parámetros optoelectrónicos obtenidos para este dispositivo son los siguientes: Voc=257.4 mV, Jsc=24.1 mA/cm², FF=38.2%, Rsh=23.38 Ωcm², y Rs=2.81 Ωcm².

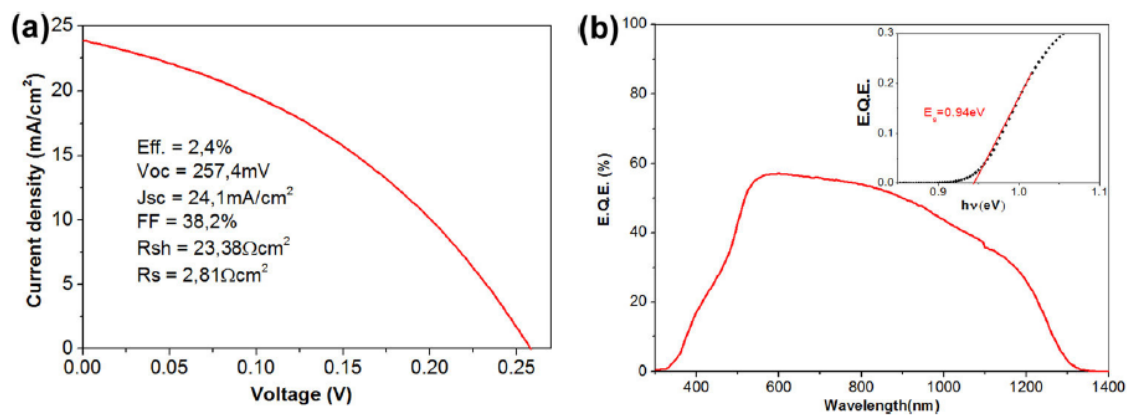


Fig 14. J-V characteristic of a 2.4% efficiency solar cell (a) and external quantum efficiency of the same cell (b) [44].

Los resultados muestran que el Voc y Jsc podría mejorarse mejorando la morfología del volumen y también las propiedades del contacto posterior que se ven afectadas de forma importante por los tres tratamientos térmicos combinados necesarios para la cristalización de las películas, lo que puede producir efectos de sobreselenización del contacto [15]. Los mejores resultados obtenidos con las diferentes temperaturas de selenización se muestran en la tabla 2.

Temperaturas Selenización (°C)	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF (%)	η (%)
600	22.39	239.65	36.15	2.11
575	22.75	230.54	37.25	2.21
550	23.38	257.40	38.20	2.40
525	20.93	111.76	28.89	0.68

Tabla 2. Resumen de los principales parámetros opto-electrónicos obtenidos a partir de las mejores células solares selenizadas a diferentes temperaturas.

Además, la presencia en las capas absorbedoras de fases secundarias de In-O e In-Se podría explicar también los bajos valores obtenidos para la tensión en circuito abierto (V_{oc}). Estos compuestos se detectan en el interior de las capas, lo que sugiere que tanto los óxidos como los seleniuros podrían inducir la presencia de centros de recombinación, impactando fuertemente en el voltaje de las células solares. La reducción de la presencia de estas fases perjudiciales plantea la necesidad de una mayor optimización de los tratamientos térmicos. Una alternativa interesante en este sentido sería la modificación de las tintas con la adición de Se, lo que podría colaborar a reducir la presencia de fases secundarias. La reducción del contenido orgánico total de las tintas también es relevante para mejorar la morfología final de las capas.

Finalmente, en la Fig. 13b se representan las medidas de EQE de la célula solar de la figura 13a. La reducción que se observa en el valor de la EQE en las longitudes de onda correspondientes a la absorción en la unión confirma la necesidad de la optimización de la heterounión. El análisis de estas medidas ha permitido realizar una estimación de la banda prohibida de la capa absorbidora, obteniendo un valor de 0,94 eV que está de acuerdo con los valores reportados en la literatura para el $CuInSe_2$ [25].

3.4 Conclusiones

En resumen, se ha demostrado la posibilidad de obtener películas absorbedoras de grado fotovoltaico de CuInSe_2 utilizando procesos de serigrafía con tintas de NPs de óxidos en combinación con una ruta térmica que no involucra gases altamente tóxicos o explosivos. Los procesos propuestos implican una impresión de tintas funcionales de bajo coste compatible con los conceptos de producción masiva que podrían tener un gran impacto en la reducción de costos de las tecnologías fotovoltaicas de película delgada en el futuro.

Se ha estudiado y optimizado los pasos necesarios para activar el precursor nanocristalino formado por nanopartículas de CuO e In_2O_3 , incluyendo: eliminación de los compuestos orgánicos de la tinta, reducción de las NPs de óxidos precursores y selenización bajo una atmósfera de Se elemental. La eliminación de los compuestos orgánicos es necesaria para la buena cristalización del absorbedor y para evitar la contaminación por carbono, y debe realizarse a temperaturas alrededor de 400°C para asegurar la eficiente eliminación de los compuestos de carbono. La etapa de reducción parece ser un paso crítico que determina en gran medida las propiedades morfológicas de las capas absorbedoras formadas después del proceso de selenización. La optimización del proceso implica un tratamiento de reducción a 500°C seguido de un proceso de enfriamiento lento hasta 375°C acompañado un enfriamiento rápido desde esta temperatura hasta la temperatura ambiente. En este sentido, se ha de seguir investigando en el proceso para conseguir una completa reducción de los óxidos de In, reduciendo la presencia de fases secundarias asociadas a compuestos de In-O e In-Se.

Finalmente, la caracterización de los procesos de selenización ha permitido identificar los parámetros necesarios para la obtención de capas absorbedoras de grado fotovoltaico, compatibles con la obtención de dispositivos fotovoltaicos operaciones. Por otra parte, la presencia de las fases secundarias residuales asociadas a compuestos de In-O e In-Se explican los bajos valores obtenidos para la eficiencia de estos dispositivos, lo que plantea la necesidad de optimizar los procesos con el objetivo de minimizar la formación de estas fases secundarias, así como mejorar la calidad de la interficie entre la capa absorbedora y el contacto posterior de Mo, evitando posibles efectos de sobre-selenización del contacto.

3.5 Referencias

- [1] M. Kaelin, D. Rudmann, F. Kurdesau, H. Zogg, T. Meyer, and A. N. Tiwari, *Thin Solid Films* 480–481, 486 (2005).
- [2] T. K. Todorov, O. Gunawan, T. Gokmen, and D. B. Mitzi, *Prog. Photovoltaics* 21, 82 (2013).
- [3] C. J. Hibberd, E. Chassaing, W. Liu, D. B. Mitzi, D. Lincot, and N. Tiwari, *Prog. Photovoltaics* 18, 434 (2010).
- [4] V. A. Akhavan, B. W. Goodfellow, M. G. Panthani, C. Steinhagen, T. B. Harvey, C. J. Stolle, and B. A. Korgel, *J. Solid State Chem.* 189, 2 (2012).
- [5] S. Yoon, T. Yoon, K.-S. Lee, S. Yoon, J. M. Ha, and S. Choe, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 93, 783 (2009).
- [6] M. G. Panthani, V. Akhavan, B. Goodfellow, J. P. Schmidtke, L. Dunn, A. Dodabalapur, P. F. Barbara, and B. A. Korgel, *J. Am. Chem. Soc.* 130, 16770 (2008).
- [7] Q. Guo, G. M. Ford, R. Agrawal, and H. W. Hillhouse, *Prog. Photovoltaics* 21, 64 (2013).
- [8] Q. Guo, G. M. Ford, W.-C. Yang, B. C. Walker, E. A. Stach, H. W. Hillhouse, and R. Agrawal, *J. Am. Chem. Soc.* 132, 17384 (2010).
- [9] Fraunhofer ISE photovoltaics report, July 2021, [Photovoltaics Report - Fraunhofer ISE](#). 19, 894 (2011).
- [10] V. K. Kapur, A. Bansal, P. Le, and O. I. Asensio, *Thin Solid Films* 431–432, 53 (2003).
- [11] S. Jiang, G.-S. Jiang, W.-F. Liu, and C.-F. Zhu, *Chin. J. Chem. Phys.* 23, 587 (2010).
- [12] R. J. Nemanich, J. T. Glass, G. Lucovsky, and R. E. Shroder, *J. Vac. Sci. Technol. A* 6, 1783 (1988).
- [13] A. K. Arora, M. Rajalakshmi, T. R. Ravindran, and V. Sivasubramanian, *J. Raman Spectrosc.* 38, 604 (2007).
- [14] Ch. Y. Wang, Y. Dai, J. Pezoldt, B. Lu, Th. Kups, V. Cimalla, and O. Ambacher, *Cryst. Growth Des.* 8, 1257 (2008).
- [15] X. C. Li, I. Soltesz, M. Wu, F. Ziobro, R. Amidon, and Z. Kiss, *Proc. SPIE* 7047, 70470E (2008).
- [16] Q. Cao, O. Gunawan, M. Copel, K. B. Reuter, S. J. Chey, V. R. Deline, and D. B. Mitzi, *Adv. Energy Mater.* 1, 845 (2011).
- [17] R. Caballero, C. Guill_en, M. T. Guti_erez, and C. A. Kaufmann, *Prog. Photovoltaics* 14, 145 (2006).
- [18] D. Rudmann, D. Br_emaud, H. Zogg, and A. N. Tiwari, *J. Appl. Phys.* 97, 084903 (2005).
- [19] S. Agilan, D. Mangalaraj, S. K. Narayandass, S. Velumani, and A. Ignatiev, *Vacuum* 81, 813 (2007).
- [20] V. Izquierdo-Roca, X. Fontane, E. Saucedo, J. S. Jaime-Ferrer, J. Alvarez-Garcia, A. Pérez-Rodríguez, V. Bermúdez, and J. R. Morante, *New J. Chem.* 35, 453 (2011).

-
- [21] J. Alvarez-Garcia, B. Barcones, A. Perez-Rodriguez, A. Romano-Rodriguez, J. R. Morante, A. Janotti, S.-H. Wei, and R. Scheer, *Phys. Rev. B* 71, 54303 (2005).
- [22] E. Saucedo, C. M. Ruiz, E. Chassaing, J. S. Jaime-Ferrer, P. P. Grand, G. Savidand, and V. Bermudez, *Thin Solid Films* 518, 3674 (2010).
- [23] E. Saucedo, V. Izquierdo-Roca, C. M. Ruiz, L. Parissi, C. Broussillou, P.P. Grand, J. S. Jaime-Ferrer, A. Perez-Rodriguez, J. R. Morante, and V. Bermúdez, *Thin Solid Films* 517, 2268 (2009).
- [24] R. Lewandowska, R. Bacewicz, J. Filipowicz, and W. Paszkowicz, *Mater. Res. Bull.* 36, 2577 (2001).
- [25] F. C. Wana, F. L. Tanga, Z. X. Zhua, H. T. Xuea, W. J. Lua, Y. D. Feng, and Z. Y. Rui, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 16, 1422 (2013).
- [26] G.M. Ford, Q. Guo, R. Agrawal, *Thin Solid Films* 520 (2011) 523-528.
- [27] C.H. Chung, B. Lei, B. Bob, S.H. Li, W.W. Hou, H.S. Duan, Y. Yang, *Chem. Mater.* 23 (2011) 4941-4946.
- [28] M. Gloeckler, J.R. Sites, *J. Phys. Chem. Solids* 66 (2005) 1891-1894.
- [29] O. Lundberg, M. Bodegård, J. Malmstrom, L. Stolt, *Prog. Photovolt.* 11 (2003) 77-88.
- [30] V. Izquierdo-Roca, X. Fontane, J. Alvarez-Garcia, L. Calvo-Barrio, A. Pérez-Rodríguez, J.R. Morante, C.M. Ruiz, E. Saucedo, V. Bermudez, *Appl. Phys. Lett.* 94 (2009) 61915.
- [31] V. Izquierdo-Roca, A. Pérez-Rodríguez, J.R. Morante, J. Alvarez-Garcia, L. Calvo-Barrio, V. Bermudez, P.P. Grand, L. Parissi, C. Broussillon, O. Kerrec, *J. Appl. Phys.* 103 (2008).
- [32] J. Titus, H.W. Schock, R.W. Birkmire, W.N. Shafarman, *Materials Research Society Symposium e Proceedings*, 2001, pp. H151-H156.
- [33] R. Scheer, A. Perez-Rodriguez, W.K. Metzger, *Prog. Photovolt.* 18 (2010) 467-480.
- [34] J. Álvarez-García, B. Barcones, A. Pérez-Rodríguez, A. Romano-Rodríguez, J.R. Morante, A. Janotti, S.H. Wei, R. Scheer, *Phys. Rev. B* 71 (2005) 54303.
- [35] V. Izquierdo-Roca, A. Shavel, E. Saucedo, S. Jaime-Ferrer, J. Alvarez-Garcia, A. Cabot, A. Perez-Rodriguez, V. Bermúdez, J.R. Morante, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 95 (2011) S83-S88.
- [36] F.A. Pulgarín-Agudelo, S. Lopez-Marino, A. Fairbrother, M. Placidi, V. Izquierdo-Roca, P.J. Sebastian, F. Ramos, B. Pina, A. Pérez-Rodríguez, E. Saucedo, *J. Renew. Sustain. Energ.* 5 (2013) 053140-053152.
- [37] D. Abou-Ras, G. Kostorz, D. Bremaud, M. Kalin, F.V. Kurdesau, A.N. Tiwari, M. Dobeli, *Thin Solid Films* 480-481 (2005) 433-438.
- [38] H.W. Schock, U. Rau, *Phys. B Condens. Matter* 308-310 (2001) 1081-1085.
- [39] T. Todorov, D.B. Mitzi, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2010) 17-28.
- [40] C.M. Sutter-Fella, J.A. Stückelberger, H. Hagendorfer, F. La Mattina, L. Kranz, S. Nishiwaki, A.R. Uhl, Y.E. Romanyuk, A.N. Tiwari, *Chem. Mater.* 26 (2014) 1420-1425.
- [41] S. Nishiwaki, S. Siebentritt, P. Walk, M.C. Lux-Steiner, *Prog. Photovolt.* 11 (2003) 243-248.

-
- [42] T.K. Todorov, J. Tang, S. Bag, O. Gunawan, T. Gokmen, Y. Zhu, D.B. Mitzi, *Adv. Energy Mater.* 3 (2013) 34-38.
- [43] M.A. Contreras, L.M. Mansfield, B. Egaas, J. Li, M. Romero, R. Noufi, E. Rudiger-Voigt, W. Mannstadt, *IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, 2011, pp. 000026-000031.
- [44] F. A. Pulgarin-Agudelo et Al. A thermal route to synthesize photovoltaic grade CuInSe₂ films from printed CuO/In₂O₃ nanoparticle-based inks under Se atmosphere. *J. Renewable Sustainable Energy* 5, (2013). 053140

Capítulo 4: Influencia de las impurezas en las propiedades electrónicas de las células solares de calcopirita

4.1 Introducción

4.1.1 Estado del arte y motivación

Las impurezas pueden tener una gran influencia en las propiedades electrónicas de las capas funcionales de un dispositivo fotovoltaico y afectar al rendimiento de dichos dispositivos. Pueden tener un efecto beneficioso o perjudicial en función de su actividad electrónica, su concentración y su ubicación en el dispositivo. Algunos de ellos pueden ser beneficiosos, como los álcalis como en el caso del sodio, que es considerado claramente un contaminante benigno (especialmente en pequeñas cantidades). Si el elemento es introducido en la conformación de capas finas de material semiconductor, este ayuda al crecimiento del grano de las capas policristalinas y a la pasivación de las fronteras de grano [1-4]. Por el contrario, otras impurezas pueden ser fuertemente perjudiciales, incluso en cantidades muy pequeñas, especialmente si forman defectos que actúan como centros de recombinación de los portadores de carga en el seno de la capa semiconductor. Otro factor de interés, es la concentración a la que se encuentra la impureza. Siguiendo con el ejemplo del sodio, es bien sabido que el Na en exceso también puede ser perjudicial para el rendimiento de la célula solar, lo que indica que existe sin duda una concentración óptima que resulta beneficiosa para el rendimiento. Los mecanismos en los que interviene el Na no se conocen bien y siguen siendo objeto de debate. Sin embargo, mientras que la adición de pequeñas cantidades de Na tiene un efecto beneficioso en las propiedades electrónicas de las películas delgadas de CIGS, la presencia de algunas impurezas como el Fe o el Ni son claramente perjudiciales, ya que introducen niveles de defectos profundos que actúan como centros de recombinación [5, 6] y degradan el rendimiento del dispositivo. Sin embargo, hay poca información sobre los límites de tolerancia de las impurezas para un absorbedor, y si algunas de ellas podrían también revelar algunas ventajas de rendimiento en cantidades controladas como para el álcali.

Dichas impurezas pueden introducirse normalmente de diferentes maneras, a partir de la difusión no deseada desde los sustratos (como por ejemplo el sodio del vidrio sodocálcico o el hierro del acero inoxidable), a partir de la contaminación por material de partida si este es de baja pureza (que a menudo contiene diferentes elementos de impureza) o añadiéndolas intencionadamente si por ejemplo son añadidas a partir de la evaporación de la capa de impurezas sobre el sustrato.

Además de lo anteriormente mencionado, actualmente, en Europa existe una creciente preocupación por la cantidad de material desechado de los dispositivos electrónicos que produce una considerable acumulación de residuos que contienen metales pesados,

materiales semiconductores y tierras raras. Estos residuos que contienen materiales semiconductores proceden principalmente de dispositivos en desuso como: pantallas de televisión y ordenadores basados en tecnología de cristal líquido (LCD), teléfonos móviles y dispositivos de iluminación de diodos emisores de luz (LED) (tabla 1).

	Gallium	Indium
Electronics		
Fluorescent Lighting	-	-
Cathode Ray Tubes	-	-
Liquid Crystal Displays	-	In ₂ O ₃
Integrated Circuits	GaAs	InP
Photovoltaics (CIGS solar panels)	GaN, InGaN, GaAs, Cu(In,Ga)Se ₂	In ₂ O ₃ , Cu(In,Ga)Se ₂
Solid-state lighting (LEDs)	GaN, InGaN, GaAsP, GaAs, GaP, AlGaInP	AlGaInP, InGaN, AlGaInP

Tabla 1. Asignación de los metales clave seleccionados en los tipos de residuos electrónicos actuales y futuros

Estos residuos pueden contener materiales como el galio (Ga) y el indio (In) que, mediante procesos de reciclaje, podrían recuperarse e introducirse de nuevo en el proceso de fabricación de nuevos dispositivos de capa fina, como es el caso los paneles solares de película fina basados en calcogenuros (CIGS). La evolución del mercado de dichos dispositivos dependerá entre otros factores de la abundancia de las materias primas como el Ga y el In, y de la competitividad en precios de dichas materias primas. Hecho en el cual, la pureza de las materias primas juega un papel fundamental. En este sentido, la utilización de materias primas provenientes de procesos de reciclaje o de más baja pureza, puede ser una vía para abaratar costes de fabricación en dispositivos fotovoltaicos de capa fina.

Como es sabido, el resultado de cualquier proceso de reciclaje, es la obtención de un material con una pureza inferior al 100%. Por tanto, siempre se obtendrá un material con un alto porcentaje de pureza seguido de ciertas impurezas en un determinado porcentaje que dependerá del mismo proceso de recuperación. Es por ello que resulta de crucial interés conocer qué efecto tienen las posibles impurezas presentes en material reciclado en la aplicación final (célula solar) para definir la viabilidad técnica de la utilización de

materias primas recicladas. En el presente trabajo se analiza la influencia de las impurezas de elementos como: Al, Zn, Ge, Fe, V y Sb, que son los elementos encontrados en procesos reales de reciclado de Ga e In. Además de ser impurezas que pueden estar presentes en material de partida no reciclado o puedan ser incorporadas en el proceso de fabricación dependiendo del sustrato utilizado.

Este capítulo pretende arrojar luz estudiado la influencia de varias impurezas añadidas intencionadamente durante la preparación simulando su presencia el material de partida para la síntesis de las calcopiritas y así, estudiar el impacto positivo o negativo que tienen en el dispositivo final. Para ello se caracterizan capas las capas funcionales obtenidas introduciendo de forma controlada diferentes concentraciones de la impureza y se analiza su impacto sobre las propiedades optoelectrónicas de las células solares fabricadas con estas capas.

4.1.2 Fabricación y estructura de las células solares

Las células solares CIGS se han preparado sobre sustratos de vidrio sodocálcico (SLG), que tienen una concentración moderada de iones de Na [1], conocidos por potenciar el crecimiento del grano y mejorar los parámetros eléctricos de las células. Sobre el sustrato de SLG se deposita una configuración de tres capas de Mo [7] mediante sputtering DC (Alliance Concept AC 450) que actúa como contacto posterior. A continuación, la síntesis de calcopirita se hace a partir de la selenización de las capas de material precursor depositadas por sputtering DC de Cu/In (capa CIS: CuInSe_2) o Cu/In/Cu-Ga en el caso de calcopirita con Ga (capa CIGS: CuInGaSe_2). Para la calcopirita sin presencias de Ga, los espesores de cada precursor son: 150nm Cu + 320nm de In. Esta última capa (In) es depositada mediante evaporación térmica (Oerlikon Univex 250). Para el caso de la calcopirita con Ga, todas las capas precursoras son depositadas mediante sputtering y los grosores son: 120 nm Cu + 150nm Cu-Ga + 275nm In. Las impurezas se introdujeron por evaporación térmica (Oerlikon Univex 250) depositando una capa muy fina sobre el precursor antes del proceso de selenización, como se muestra en la figura 1. Cabe destacar que las células que contienen V y Sb, se han fabricada en ausencia de Ga ya que para estudiar la presencia estos elementos, se ha decidido eliminar el efecto del Ga para simplificar el sistema y así poder estudiar de forma más clara su impacto sobre la formación de fases OVC (Ordered Vacancy Compounds) en la superficie de la capa.

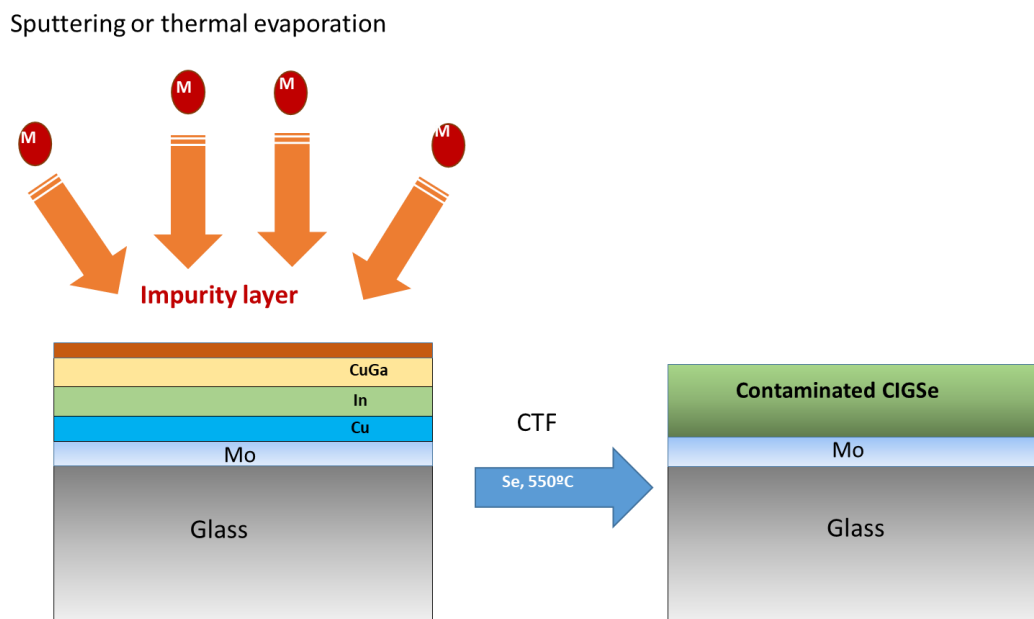


Fig. 1. Sección transversal ejemplo esquemática de la preparación del absorbedor "contaminado". Se incorpora una capa de impurezas al stack de precursoras depositado sobre un vidrio recubierto de Mo.

Se han depositado diferentes espesores de capas de impurezas (Al, Zn, Fe, Ge, Fe, V y Sb) para investigar la posible concentración crítica de la impureza, así como la posible influencia positiva o negativa en el rendimiento de las células final. La selenización se lleva a cabo a 550°C a 1 bar bajo atmósfera de Ar. En el caso de las impurezas V y Sb en los absorbedores de CIS se prepararon de forma similar a los de CIGS, pero la selenización del material precursor de Cu/In se ha realizado en dos etapas, con un primer tratamiento a 350°C durante 30 min bajo un flujo de Ar de 1 mbar, seguido de un segundo tratamiento a 550°C durante 15 min a presión atmosférica. Antes de la deposición de la capa buffer o semiconductor p de sulfuro de cadmio (CdS), los absorbedores se tratan utilizando una solución de KCN diluida para eliminar posibles fases secundarias de Cu. A continuación, se depositó la capa de CdS (con un grosor de ~50 nm) sobre los absorbedores mediante deposición por baño químico. La estructura completa de la célula se completó con el depósito de una capa de óxido de zinc intrínseco (i-ZnO, con un grosor de ~50 nm) y el depósito de una capa de óxido de indio-estaño (ITO, con un grosor de ~250 nm). En ambos casos, las capas se depositaron por sputtering de corriente continua pulsada (Alliance Concept CT100).

Las células solares se han caracterizado mediante medidas de I(V) bajo iluminación AM1.5G con un simulador solar Sun 3000 Clase AAA pre-calibrado de Abet Technologies y se han realizado medidas de eficiencia cuántica externa (EQE) con un sistema Bentham PVE300 precalibrado. La superficie y la sección transversal de las capas absorbedoras absorbedoras se examinaron con un microscopio FEI NovaTM Nano SEM 230. Los espectros Raman de los absorbedores se realizaron en configuración de retrodispersión con un espectrómetro Horiba Jobin Yvon LabRam HR800-UV equipado con un láser de excitación de 633 nm.

4.2 Resultados y Discusión

4.2.1 Influencia del aluminio

Aparte de la utilización de este metal en diversos componentes electrónicos, la presencia de aluminio en células basadas en calcopirita puede provenir del sustrato. Así se refleja en la bibliografía en la cual se puede encontrar trabajos que emplean láminas de aluminio como sustrato [8]. Los autores del trabajo señalan la contaminación con Al del absorbedor de CIGS por difusión del sustrato de Al si no se utiliza ninguna barrera o la barrera presenta defectos. Aunque en la bibliografía no se encuentra estudios sobre el efecto en el rendimiento de la célula solar [8].

Al caracterizar el primer lote de células CIGS fabricadas con dopaje de Al en distintas concentraciones se estudian las propiedades optoelectrónicas más relevantes de los dispositivos tal como se muestran en la figura 2. Las mejores eficiencias se obtuvieron dentro del rango de concentraciones contenido entre un 2-4% de impurezas de Al en comparación con los dispositivos de las muestras de referencia, donde la eficiencia es ligeramente inferior. La densidad de corriente de cortocircuito es casi idéntica para todas las células, siendo ligeramente superior para las que tienen un 2-4% de impurezas de Al. En cuanto a la tensión de circuito abierto, también se observa que se alcanzan valores ligeramente superiores con las impurezas de Al del 2-4%. Esto podría corresponder a una pequeña variación del bandgap inducida por la impureza de Al que podría resultar en una ligera variación de la relación $(Ga+Al)/(In+Ga+Al)$ del absorbedor, explicando así los mayores valores de V_{oc} observados.

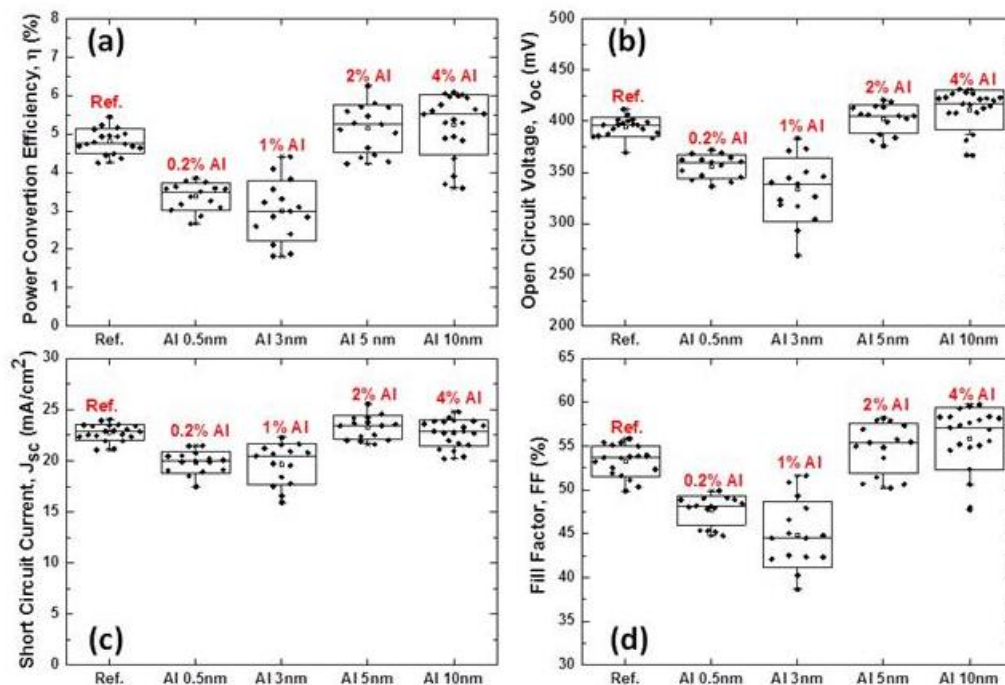


Fig. 2. Diferentes parámetros eléctricos de las células solares en función de la concentración de Al para el primer lote de células solares de CIGS.

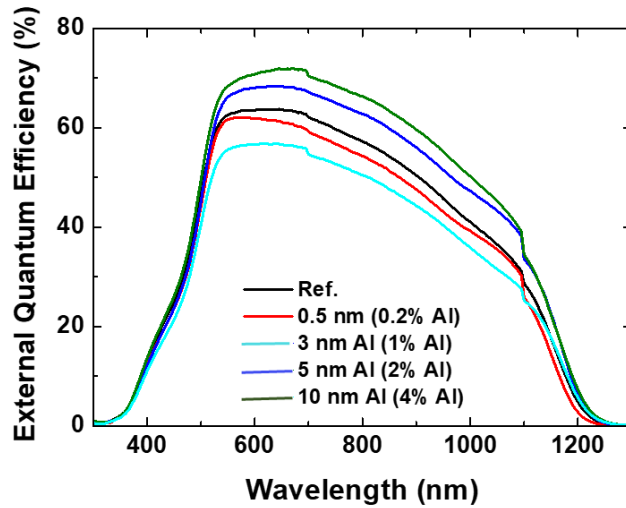


Fig. 3. Eficiencias cuánticas externas (EQE) de las mejores células de cada muestra con diferentes concentraciones de Al.

Si se observan las eficiencias cuánticas externas mostradas en la figura 4, parece que efectivamente se observa un pequeño desplazamiento para la célula con un 4% de impurezas de Al en el borde de longitud de onda larga que podría indicar un cambio en la composición del absorbedor. Además, en la gráfica se puede observar que la célula con un 2% y 4% de impurezas de Al muestra una mayor captación de portadores que la muestra de referencia.

Para investigar más a fondo la reproducibilidad de los resultados obtenidos con impurezas de Al, se ha preparado un segundo lote de muestras y los resultados eléctricos de los dispositivos se muestran en la figura 4. Al repetir el proceso de fabricación para porcentajes del 2% y 4%, con un 2% de aluminio los parámetros eléctricos son ligeramente peores que los de las muestras de referencia. Especialmente la corriente, que disminuyó manteniendo con un Voc más alto. Analizando los resultados de las muestras con un 4% de impurezas de Al, se han ratificado los resultados anteriormente discutidos los cuales, se obtiene un mejor rendimiento que la muestra de referencia. Este hecho indica, que la concentración del 2% es un contenido al límite en tanto en cuanto a poder afirmar la influencia positiva de esta impureza en células basadas en CIGS. Y, por tanto, contenidos por encima del 2% hasta el 4% si son contenidos que realmente mejoran las características de los dispositivos opto-electrónicos.

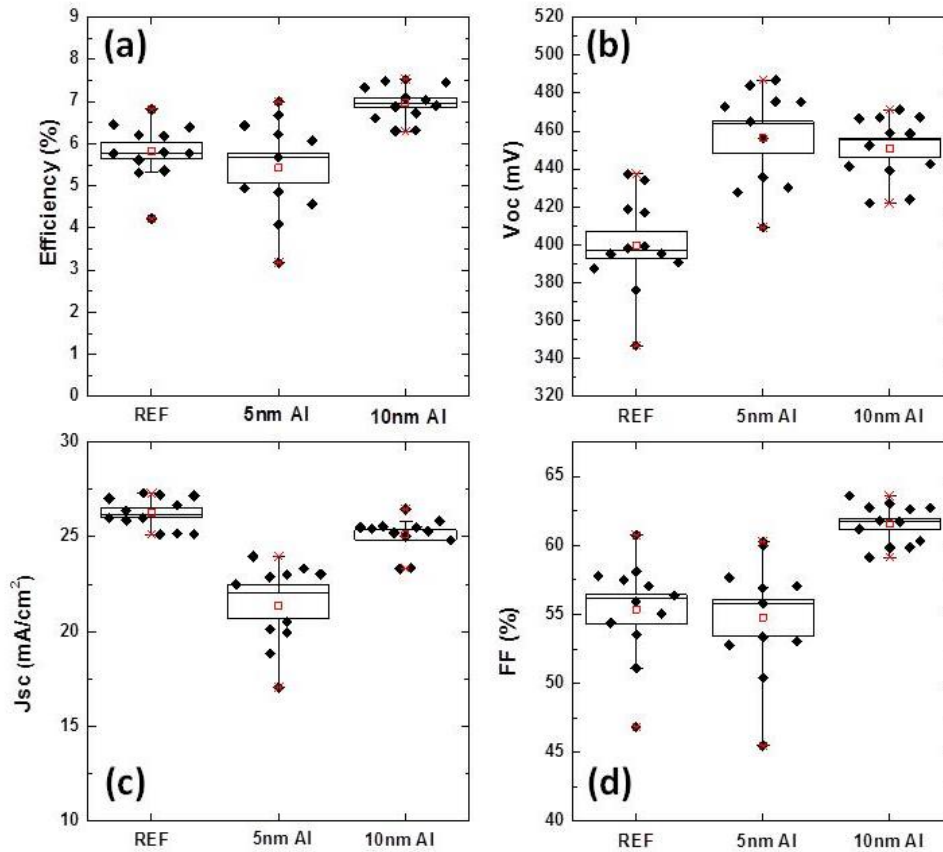


Fig. 4. Diferentes parámetros eléctricos de las células solares en función de la concentración de Al para el segundo lote de células solares de CIGS.

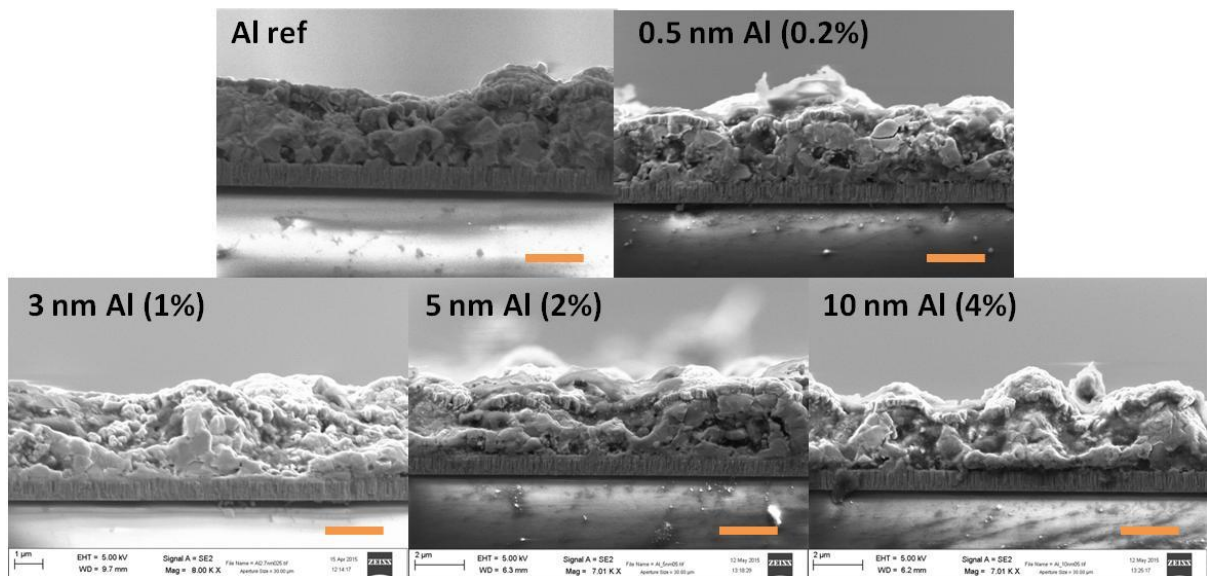


Fig. 5 Imágenes SEM de sección transversal de las células solares con los absorbentes que contienen diferentes concentraciones de Al. La barra de escala es de 2 μm.

Las micrografías SEM en sección transversal de la figura 5 no muestran ninguna mejora o diferencia clara en el tamaño de grano o la morfología del absorbedor con el contenido de Al. Sin embargo, observando la morfología superficial de los absorbedores, si se aprecia diferencias en la calidad en forma de huecos en las capas al introducir contenido igual al 2% de Al durante la síntesis del absorbedor (figura 6). Este hecho justifica la disminución de corriente para este porcentaje y porcentajes menores al 2%.

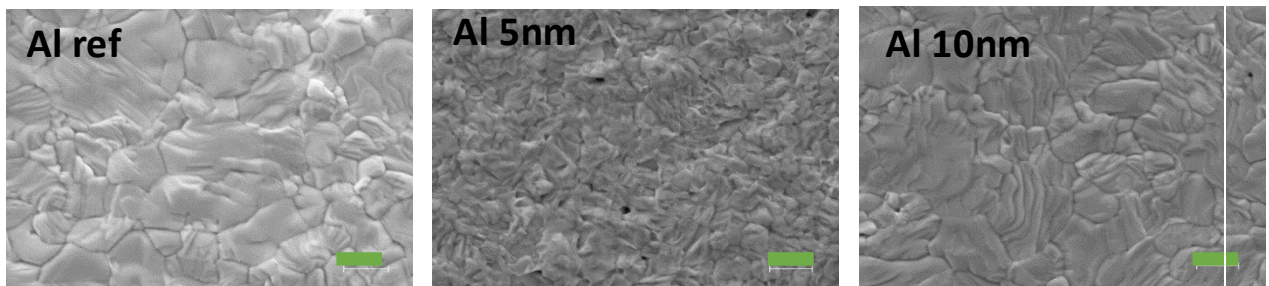


Fig. 6. Imágenes SEM de la superficie del absorbente con diferentes concentraciones de Al. La barra de escala es de 1 μ m.

La caracterización Raman de las muestras (figura 7) revela un leve desplazamiento hacia frecuencias más altas en las muestras dopadas con Al (2% y 4%). Este desplazamiento se puede asociar a sustitución de átomos de In o Ga por Al en la red cristalina de material absorbedor. Para arrojar más luz sobre este hecho, un estudio composicional más profundo sería necesario.

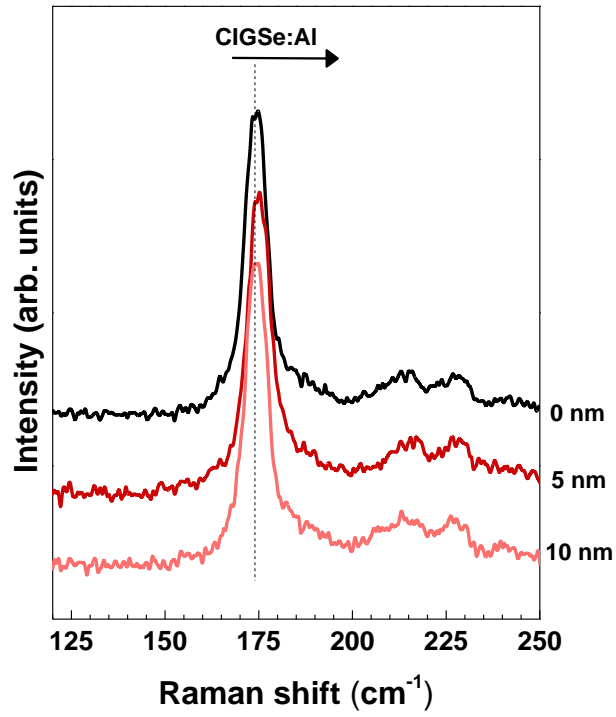


Fig. 7. Espectros Raman de las muestras de CIGS contaminadas con diferentes concentraciones de impurezas de Al.

4.2.2 Influencia del Zinc

El zinc también fue otra impureza investigada en este trabajo. En la literatura se ha reportado que el zinc puede actuar como elemento dopante para CIGS, de forma similar al Cd [9, 10]. Se ha demostrado que el Zn y el Cd se comportan como impurezas eléctricamente activas que producen una eficiente conductividad de tipo n en los absorbedores, y se cree que ésta es la razón principal del uso de buffers basados en Zn y Cd en los absorbedores de calcogenuro para formar la unión PN.

En la figura 8 se muestran las propiedades eléctricas más relevantes de un primer lote de células solares de CIGS que han sido fabricadas con diferentes concentraciones de impurezas de Zn. Se puede observar que todos los parámetros aumentan con la concentración de Zn, y los dispositivos CIGS:Zn muestran en líneas generales una eficiencia mayor que los de referencia.

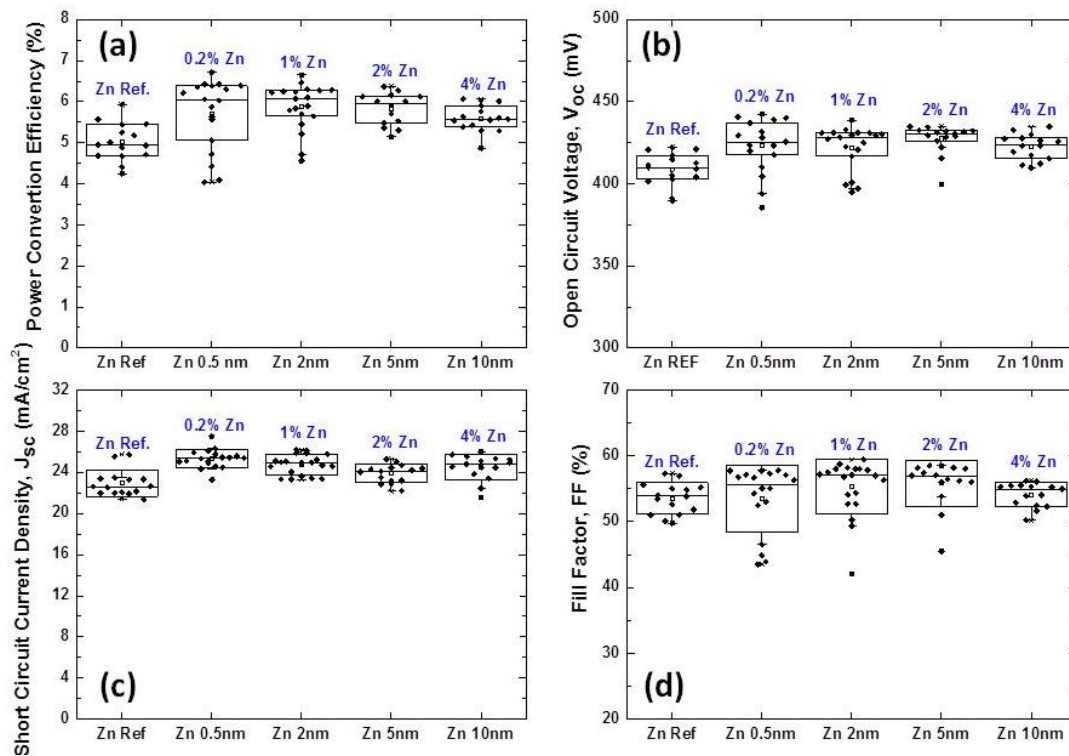


Fig. 8. Diferentes parámetros eléctricos de las células solares en función de la concentración de Zn para el primer lote de células solares de CIGS.

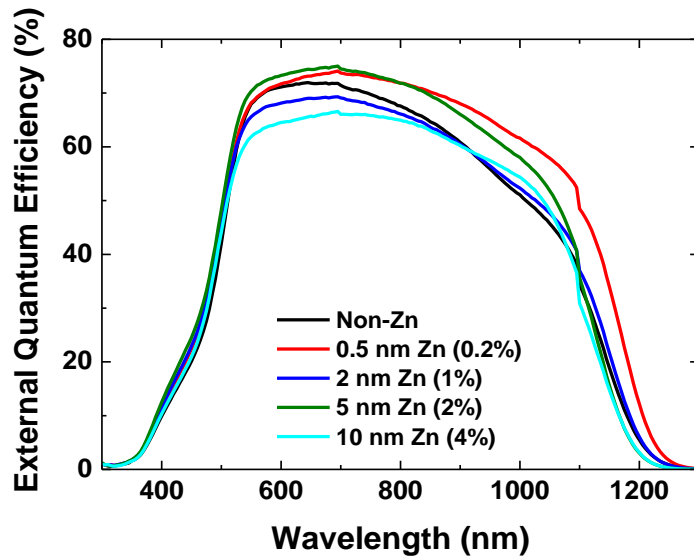


Fig. 9. Eficiencias cuánticas externas (EQE) de las mejores células de cada muestra con diferentes concentraciones de Zn.

Las curvas de EQE también muestran una mejor absorción con los dispositivos dopados, en particular con las concentraciones de 0,2 y 2% de Zn. Las micrografías SEM de las figuras 10 y 11 que muestran las secciones transversales de los dispositivos y de las superficies absorbentes demuestran claramente que el Zn ayuda a obtener granos más grandes. Estos resultados demuestran claramente que el Zn en pequeñas cantidades es una impureza prometedora para mejorar el rendimiento de las células solares de CIGS.

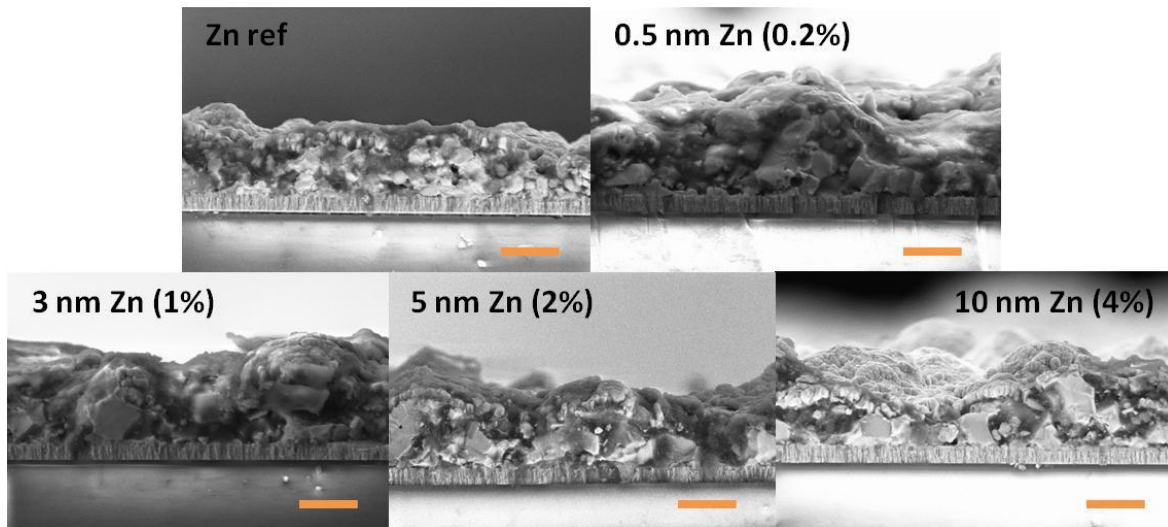


Fig. 10. Imágenes SEM de sección transversal de las células solares con los absorbentes que contienen diferentes concentraciones de Zn. La barra de escala es de 2 μm .

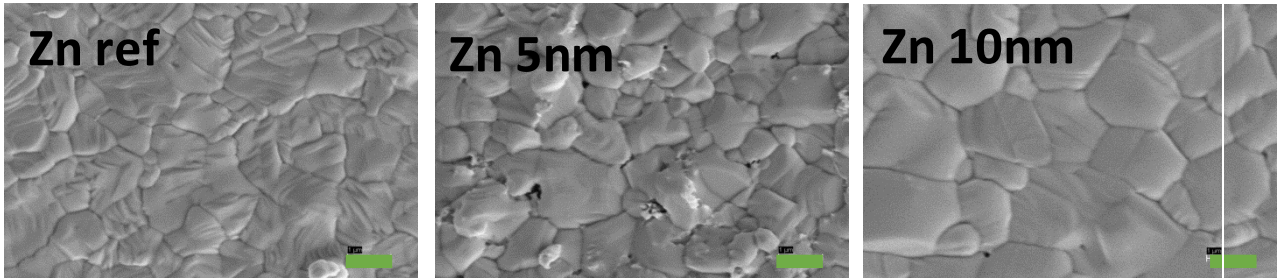


Fig. 11. Imágenes SEM de la superficie del absorbedor con diferentes concentraciones de Al. La barra de escala es de 1 μm .

Los espectros Raman (figura 12) no muestran ninguna variación clara al aumentar la concentración de Zn.

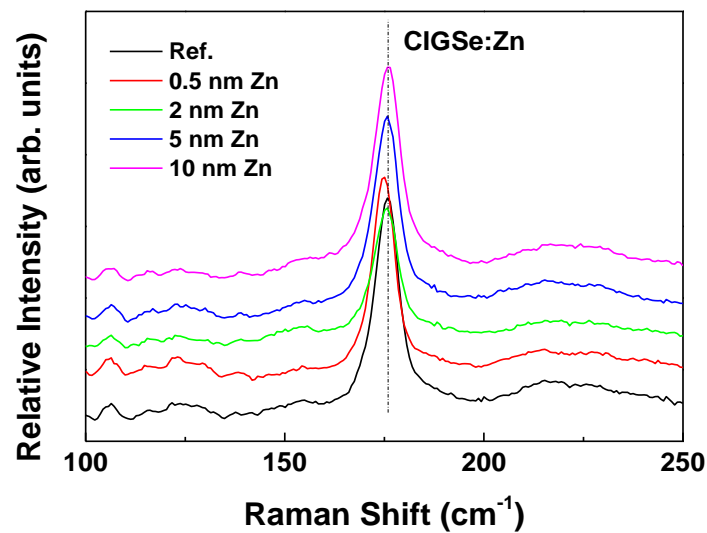


Fig. 12. Espectros Raman de las muestras de CIGS contaminadas con diferentes concentraciones de impurezas de Zn.

4.2.3 Influencia del germanio

El germanio no es un elemento que puede encontrarse en material reciclado proveniente de componentes o dispositivos en desuso. Pero se estudiado su efecto puesto que en células CZTS se ha demostrado que la incorporación de Ge tiene un efecto positivo en cuanto al crecimiento de grano del absorbedor y la eficiencia en el dispositivo final [11, 12]. Por lo tanto, en el caso del Ge, el presente estudio pretende estudiar la influencia de este elemento en contenidos bajos pensando en la posibilidad de incorporar trazas de Ge en el material de partida como vía de mejora en lugar de abaratar costes.

En la figura 12 se muestran los parámetros opto-electrónicos de los dispositivos CIGS dopados con diferentes concentraciones de Ge. Es interesante observar que las concentraciones de 2 y 4% de Ge han permitido la obtención dispositivos de mayor eficiencia que los de referencia en términos generales, aunque de forma más clara en los dispositivos con contenido de Ge del 2%. También es importante resaltar que la introducción de Ge aumenta de forma clara los demás parámetros. En este sentido, cabe destacar que dispositivos con concentraciones del 4% no presentan mejores prestaciones que los del 2%. Este hecho parece estar justificado por la disminución del FF, asociado siempre a defectos en la capa funcional. Para entender mejor esta tendencia, son necesarias imágenes SEM de la superficie del material obtenido.

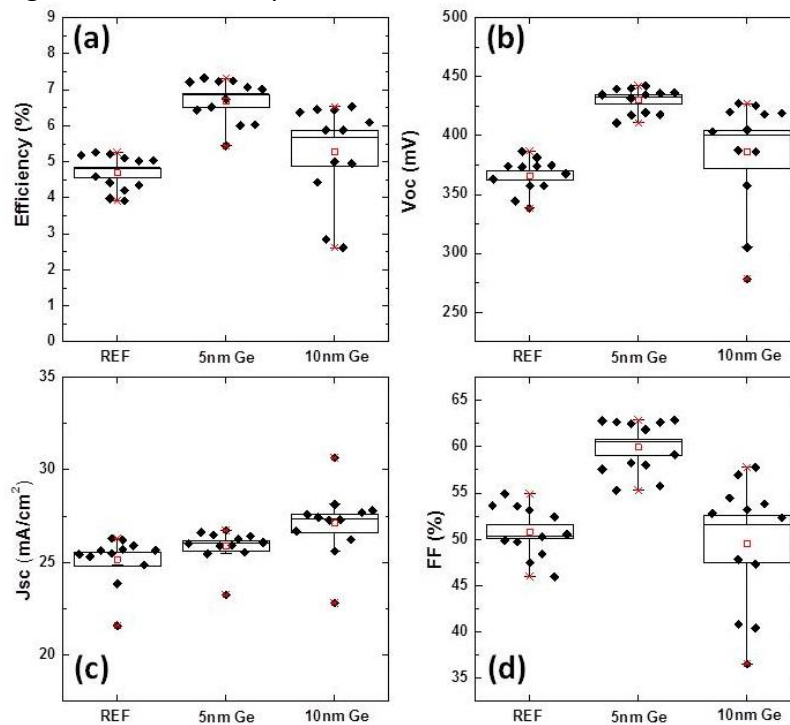


Fig. 13. Diferentes parámetros eléctricos de las células solares de CIGS en función de la concentración de impurezas de Ge.

Observando la morfología superficial de las capas absorbedoras obtenidos se puede observar que al incorporar un contenido del 2% de Ge el crecimiento de grano es notable. Hecho que explica el aumento y mejora de los parámetros opto-electrónicos de los dispositivos fabricados. En cambio, un porcentaje del 4% en la capa absorbedora conlleva un crecimiento de grano aún mayor pero aparentemente descontrolado. Como consecuencia de una velocidad de crecimiento de grano mayor, se aprecia una no-homogeneidad en el llenado de la capa funcional dejando regiones con un grado de recubrimiento menor. Este hecho es bien sabido que puede influir en FF ya que puede aumentar corrientes de signo opuesto por posibles contactos entre el contacto trasero y la capa buffer de CdS.

Por ende, se puede afirmar que contenidos por debajo del 4% son apropiados para aumentar el tamaño de grano y la calidad de la célula fotovoltaica.

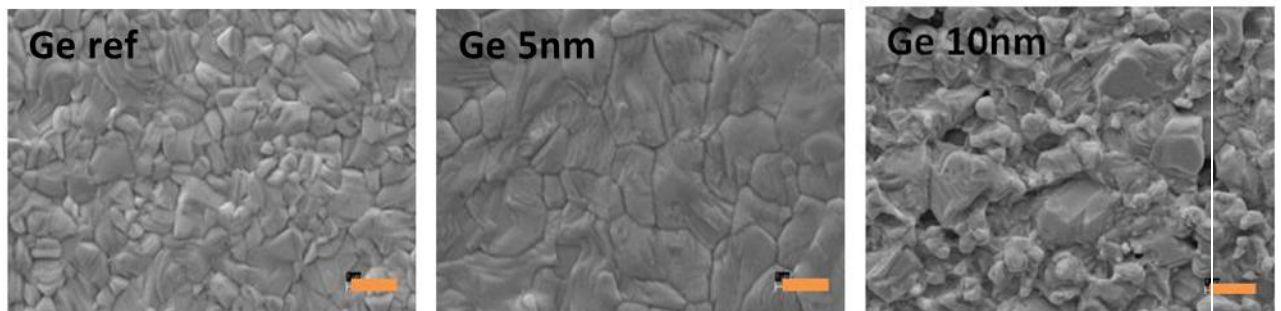


Fig. 14. Imágenes SEM de la superficie del absorbedor con diferentes concentraciones de Ge. La barra de escala es de 1 μm .

La caracterización Raman en las diferentes muestras no permitió identificar ninguna diferencia entre ellas. Estos resultados son un indicativo más de que la impureza de Ge, en pequeña cantidad (por debajo del 4%), es beneficiosa para aumentar la eficiencia en dispositivos fotovoltaicos de capa fina basados en calcopirita como ocurre en el caso de la Kesterita

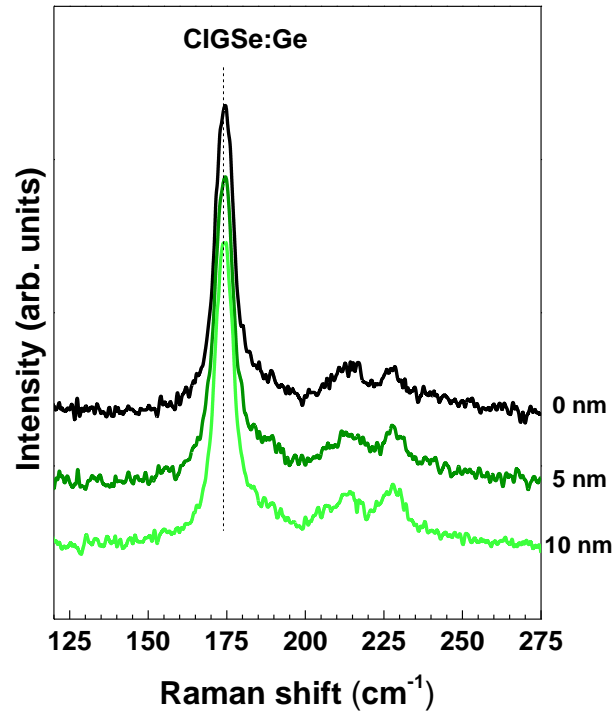


Fig. Espectros Raman de las muestras de CIGS contaminadas con diferentes concentraciones de impurezas de Ge.

4.2.4 Influencia del hierro

Con respecto al hierro, se pueden encontrar varios trabajos en la literatura ya que es una fuente común de contaminación del sustrato de acero inoxidable. En general, el hierro se difunde fácilmente desde el acero inoxidable hacia la película de CIGS, lo que provoca una disminución del rendimiento de las células solares [5, 13]. Hay un amplio consenso sobre la influencia negativa de metal sobre las características de los dispositivos de capa fina, pero no existe un conocimiento profundo del papel que juega el contenido de este metal en el absorbedor.

En la figura 16 se muestran los efectos de la introducción de impurezas de Fe en los parámetros opto-electrónicos de las células solares de CIGS. Los resultados muestran como desde contenidos realmente bajos (0,3%) y a medida que aumenta la concentración de Fe, se produce un claro deterioro de todos los parámetros optoelectrónicos de los dispositivos.

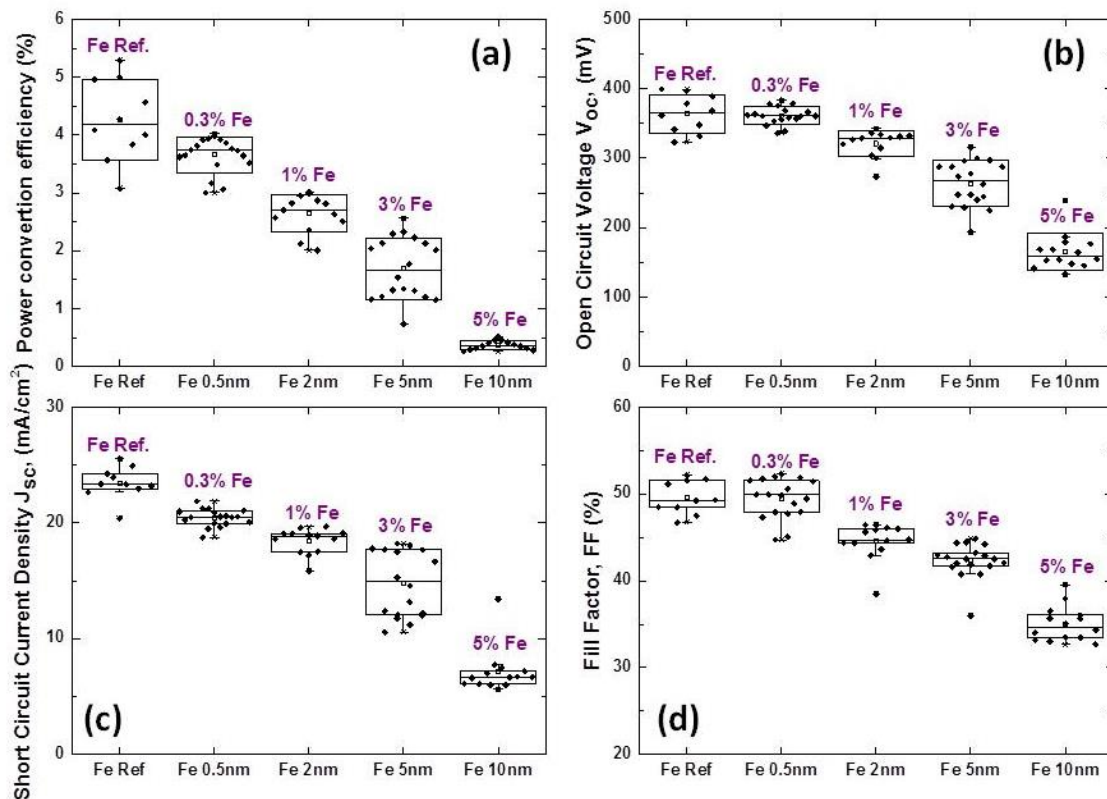


Fig. 16. Diferentes parámetros eléctricos de las células solares de CIGS en función de la concentración de impurezas de Fe.

La EQE simplemente corrobora los resultados obtenidos en el simulador solar ya que es claramente visible la disminución de la absorción en todo el rango de longitudes de onda a medida que la concentración de hierro aumenta.

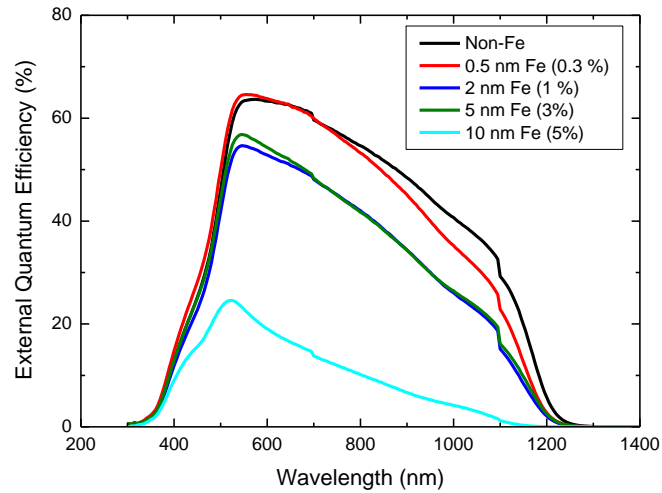


Fig. 17. EQE de las mejores células de cada muestra con diferentes concentraciones de Fe.

En cuanto a la morfología, parece que no hay tanta variación entre las diferentes muestras, como se muestra en las imágenes de SEM de la figura 18.

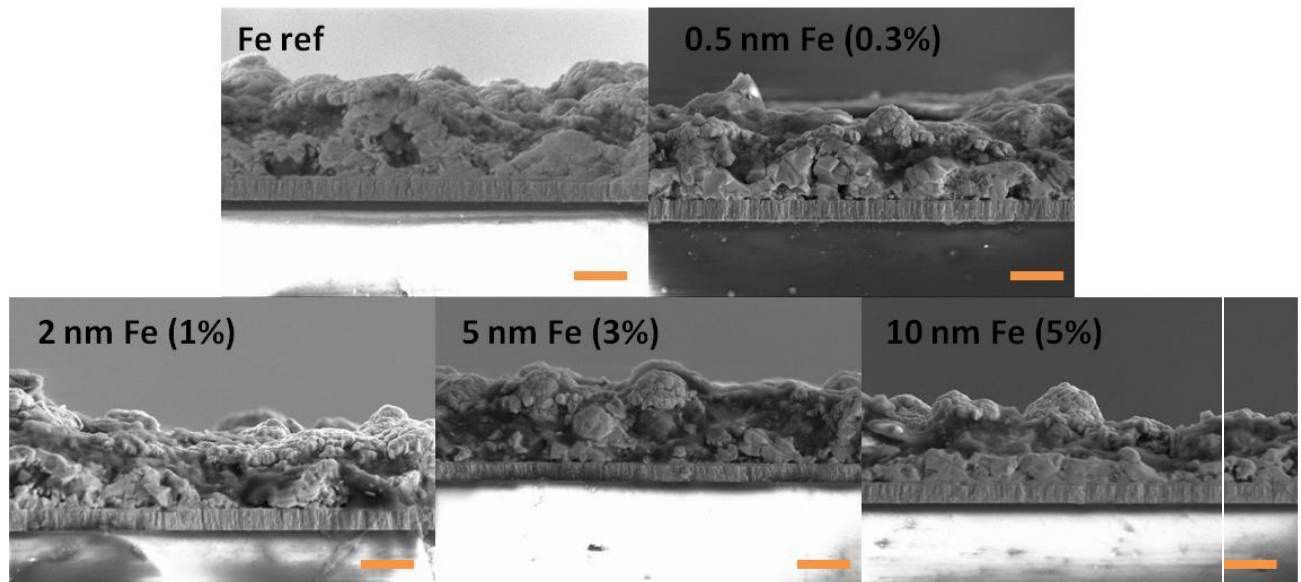


Fig. 18. Imágenes SEM de sección transversal de las células solares con los absorbentes que contienen diferentes concentraciones de Fe. La barra de escala es de 2 μm.

A la luz de los resultados, es evidente que la presencia de hierro tiene que ser eliminado de las materias primas y corrobora el hecho de la utilización de capas barrera que evitan o minimizan al máximo la difusión de hierro a la capa absorbedora en los dispositivos fabricados sobre sustrato de acero. A la luz de los resultados, se puede decir que la presencia de Fe no se traduce en una variación de la calidad microcristalina de las capas, sino que se produce mediante la introducción de centros de re-combinación que disminuyen la eficiencia de colección de los portadores fotogenerados en los dispositivo.

4.2.5 Influencia del vanadio

Respecto la influencia de este elemento en la calidad del absorbedor y su efecto en el dispositivo fotovoltaico, no ha sido posible encontrar ningún trabajo en la bibliografía que trate el efecto de la impureza de vanadio en el rendimiento de las células solares de calcopirita. Por ende, en el presente trabajo, se pretende caracterizar y arrojar luz sobre este hecho en células solares CIS. Para ello se han preparado muestras con un porcentaje en peso equivalente de 0,5%, 1%, 2% y 4% de V (equivalentes al espesor de capa 1nm, 2nm, 5nm y 10nm correspondientemente. En la figura 19, se muestran los resultados sobre las curvas características J-V. Dicha caracterización muestra como cantidades por debajo del 4% (10nm) de V no afectan negativamente al rendimiento de los dispositivos e incluso, parecen mejorar mejora los parámetros opto-electrónicos de los dispositivos. Únicamente la muestra con una concentración de V del 4% presenta una degradación de la eficiencia, así como una disminución del V_{oc} , J_{sc} y FF. La disminución de la corriente también se refleja en las curvas EQE de los dispositivos mostradas en la figura 20 donde a medida que se aumenta el contenido de V, la absorción disminuye.

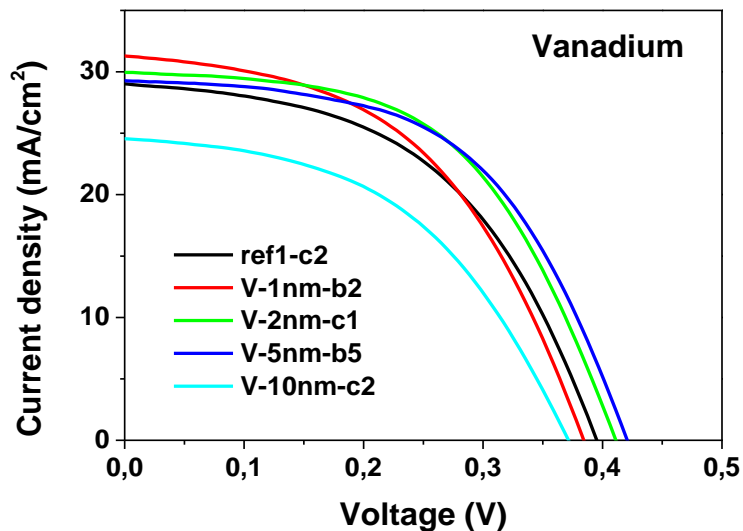


Fig. 19. Curvas J-V de las células solares de CIS preparadas con diferentes concentraciones de V.

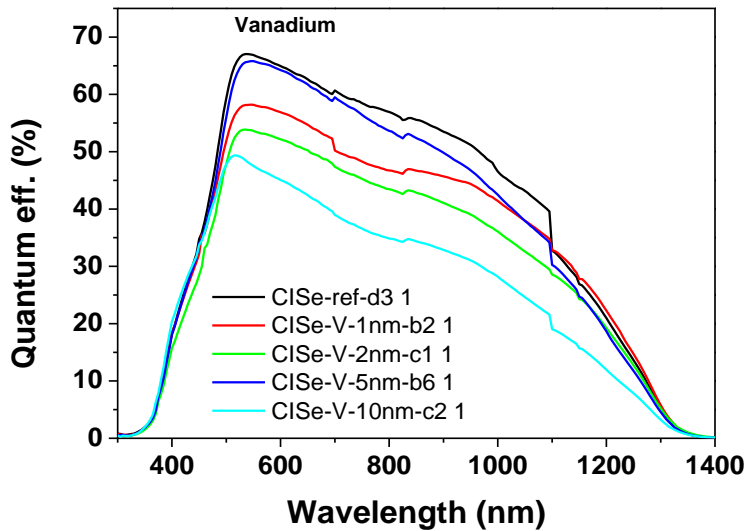


Fig. 20. EQE de las mejores células de cada muestra con diferentes concentraciones de V.

Al realizar la caracterización Raman de las diferentes muestras de CIS dopadas con V, se observa un pico Raman característico de una fase secundaria del compuesto de vacantes ordenadas (OVC) que varía en intensidad en función de la concentración de V (pico alrededor de 150 cm^{-1}). En los dispositivos CIGS [14] se ha demostrado la existencia de una correlación entre los datos de dispersión Raman y los parámetros opto-electrónicos de los dispositivos, con la existencia de un rango óptimo de contenido de OVC que da lugar a dispositivos con mayor voltaje de circuito abierto y eficiencia. El recuadro de la figura muestra la variación de la intensidad relativa del pico Raman del OVC en torno a 150 cm^{-1} en relación con la del pico Raman principal del CIS (en torno a 175 cm^{-1}). En función de la concentración de V (es decir, el espesor correspondiente en la figura), se puede observar que esta relación aumenta con la concentración de V. Esto indica un aumento de la fase OVC en la superficie de la capa absorbadora con el contenido de Va. A la izquierda se muestran los diferentes parámetros optoelectrónicos de los dispositivos en función de esta relación. En todos los casos se consigue una clara correlación con la presencia de una concentración óptima de OVC para capas con un contenido de Va entre $^{**}\%$ y $^{**}\%$, lo que explica el aumento en la eficiencia observada para estos dispositivos.

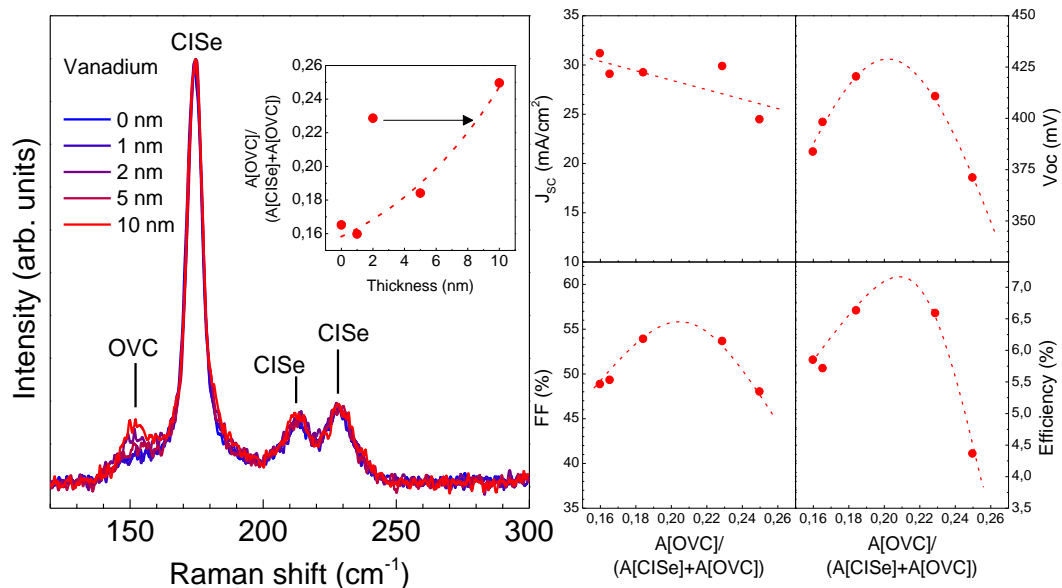


Fig. 21. (Izquierda) Espectros Raman de los absorbidos de CIS:V. Inseto: relación del pico OVC en relación con el pico principal de CIS en función del espesor de V. (Derecha) Los diferentes parámetros eléctricos de los mejores dispositivos de cada muestra en función de la relación del pico OVC en relación con el pico principal de CIS.

No se observa un efecto claro en la morfología de la superficie del absorbido con V, excepto en el caso de 10 nm, que muestra claramente una degradación de los tamaños de grano (figura 22), indicativo que también puede explicar la disminución de los parámetros característicos de las células.

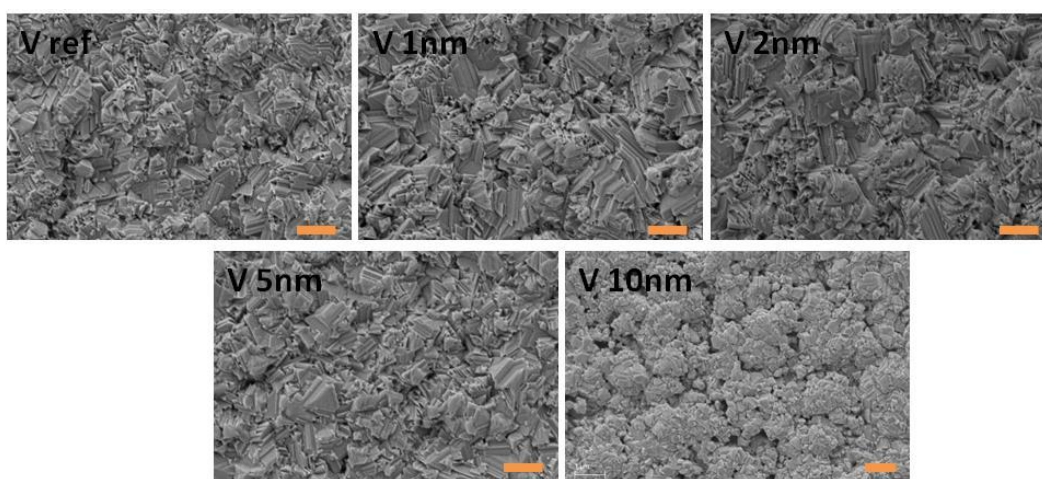


Fig. 22. Imágenes SEM de la superficie de los absorbidos CIS dopados con diferentes cantidades de V. La barra de escala es de 1 μm.

4.2.6 Influencia del antimonio

El antimonio es un elemento que ha sido más investigado como impureza para las células solares de CIGS porque ha demostrado mejorar el tamaño de grano de los absorbedores y por ende el rendimiento de los dispositivos [15,16].

En la figura 22 se muestra el efecto del uso de diferentes concentraciones de 0,5%, 1%, 2% y 4% de Sb (equivalentes al espesor de capa 1nm, 2nm, 5nm y 10nm correspondientemente) en el rendimiento de las células solares de CIS. La adición de la impureza de Sb en el absorbedor de CIS mejora claramente el rendimiento opto-eléctrico de los dispositivos en comparación con el de referencia, aumentando el Voc, el Jsc y el FF. Si se observa el EQE (figura 23) se observa también la misma tendencia, con una clara mejora de la absorción de portadores con una mayor concentración de Sb.

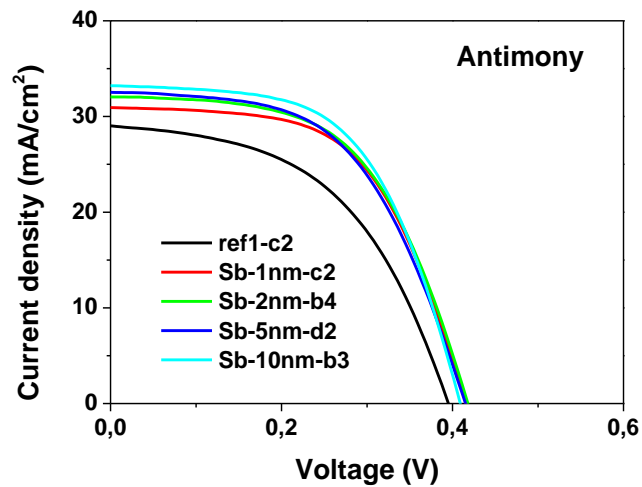


Fig. 23. Curvas J-V de las células solares de CIGS preparadas con diferentes concentraciones de impurezas de Sb.

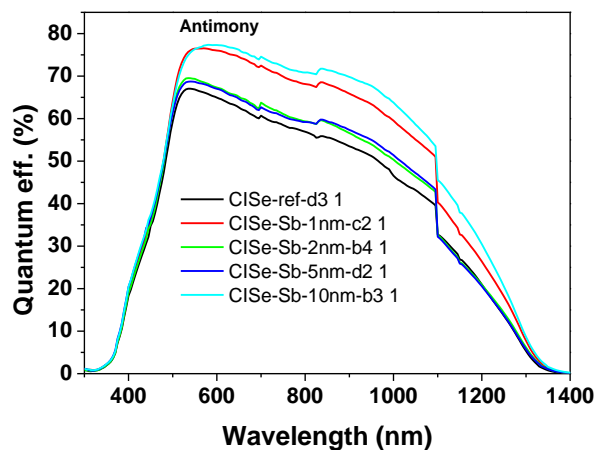


Fig. 24. EQE de las mejores células de cada muestra con diferentes concentraciones de Sb.

La caracterización por Raman muestra que en este caso, y de forma análoga al del V, la presencia del Sb induce un aumento en la fase OVC formada en la superficie de las capas absorbedoras. No obstante, en este caso la correlación de los parámetros optoelectrónicos con la intensidad relativa del pico Raman de la fase OVC no es tan clara, lo que sugiere la existencia de un comportamiento más complejo en el que la mejora de la eficiencia de los dispositivos no viene determinada únicamente por la variación en el contenido de la fase OVC.

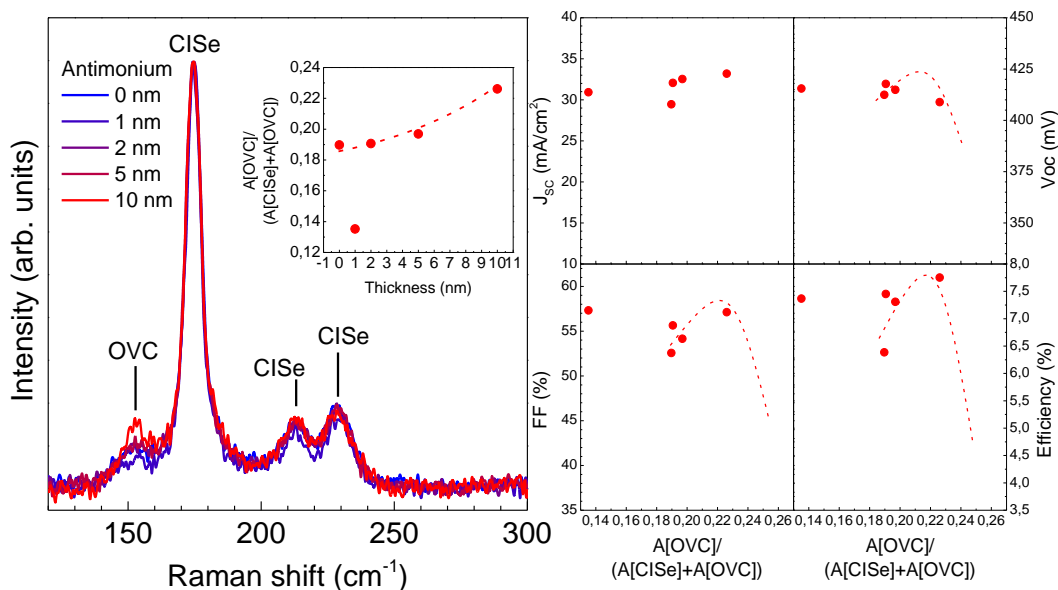


Fig. 25. Izquierda) Espectros Raman de los absorbedores CIS:Sb. Inserto: relación del pico OVC en relación con el pico principal de CIS en función del espesor de Sb. (Derecha) Los diferentes parámetros eléctricos de los mejores dispositivos de cada muestra en función de la relación del pico OVC en relación con el pico principal de CIS.

La existencia de un comportamiento más complejo en este caso se pone de manifiesto en la figura 26, en la que se muestra la morfología de la superficie de los absorbentes obtenidos. En este caso se observa un claro aumento del tamaño de los granos cuando se añade Sb paulatinamente, y especialmente observable para las muestras con contenido de correspondiente al 4% (10nm). La mejora de la calidad microcristalina de las capas contribuye en este caso a la mejora de las propiedades optoelectrónicas de las células solares, además del impacto asociado a la variación del contenido en la fase OVC. Esto explicaría la falta de una correlación clara entre los parámetros optoelectrónicos de los dispositivos y el contenido de la fase OVC en la superficie de las capas absorbedoras.

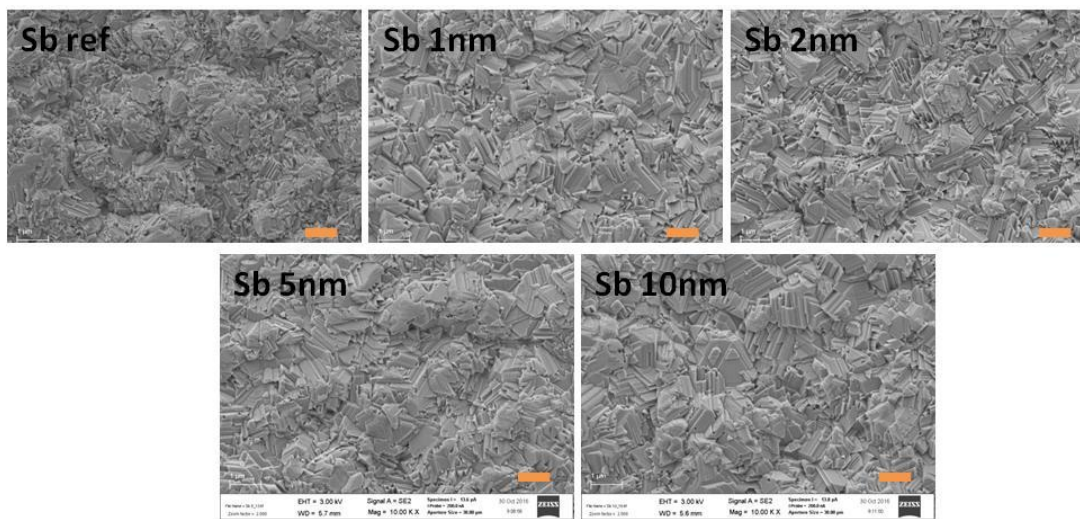


Fig. 26. Imágenes SEM de la superficie de los absorbentes CIS dopados con diferentes cantidades de V. La barra de escala es de 1 μm.

4.3 Conclusión

En conclusión, se ha investigado la influencia de varias impurezas en la eficiencia y principales parámetros opto-electrónicos en las células solares de calcopirita (CIGS y CIS). En términos generales, se puede afirmar que el rendimiento de los dispositivos se vio ligeramente afectado y, en algunos casos, incluso mejorado con pequeñas cantidades de impurezas como es el caso de Sb, V, Zn, Ge y Al en un rango de concentraciones determinado para cada impureza. En la tabla 2 se resumen los mejores resultados obtenidos con impurezas (y las cantidades utilizadas) en comparación con el valor medio de la muestra de referencia. Sólo el caso con impureza de Fe mostró claramente un peor rendimiento.

Este resultado es importante y demuestra claramente que una menor pureza del material de partida puede utilizarse abaratando así, la fabricación de dispositivos de capa fina basados en calcopirita y puede ser, incluso, beneficioso si el contenido se ajusta y se controla adecuadamente. De esta manera, también se demuestra que el reciclaje de dispositivos CIGS [17, 18] así como otros componentes electrónicos en el futuro también podría ayudar garantizar el suministro de materiales de origen para la misma tecnología y, puesto que no es necesaria una pureza tan elevada, el consiguiente coste de fabricación de los paneles fotovoltaicos podría reducirse considerablemente.

Impurities (quantity)	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF (%)	η (%)
Ref (average value)	~25	~400	~55	~6
Zn (0.3%)	27.5	423	57.7	6.7
Fe (0.3%)	19.4	346	56.5	3.8
Al (2%)	25.5	420	58.2	6.3
Ge (2%)	27.4	418	62.6	7.3
V (2%)	29.3	420	54	6.6
Sb (4%)	33.2	409	57	7.8

Tabla 2. Mejores resultados obtenidos con las diferentes impurezas (y cantidades) en las células solares CIGS y CIS.

4.4 Referencias

- [1] A. Rockett, The effect of Na in polycrystalline and epitaxial single-crystal $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ Thin Solid Films Volumes 480–481, 1 (2005), 2-7.
- [2] W.M. Hlaing, et al., Grain size and texture of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films synthesized by cosputtering binary sulfides and annealing: effects of processing conditions and sodium, J. Electron. Mater. 40 (2011) 2214–2221.
- [3] B. T. Gershon et al., Appl. Phys. Lett. 106, 123905 (2015)
- [4] T. Gershon et al., Adv. Energy Mater. 5, 1400849 (2015)
- [5] R. Wuerz et al., Sol. Energ. Mat. Sol. Cells 130, 107 (2014)
- [6] F. Pianezzi et al., Prog. Photovolt: Res. Appl. 23, 892 (2015)
- [7] S. Lopez-Marino et al., Nano Energy 26, 708 (2016)
- [8] D. Brémaud et al., Thin Solid Films 515, 5857 (2007)
- [9] Z.Q. Li et al., Solid-State Electronics 68, 80 (2012)
- [10] P. W. Yu et al., Applied Physics Letters 26, 384 (1975)
- [11] S. Giraldo et al., Adv. Energy Mater., 5, 1501070 (2015)
- [12] M. Neuschitzer et al., The Journal of Physical Chemistry C, 120, 9661 (2016)
- [13] T. Eisenbarth et al., Prog. Photovolt: Res. Appl. 20, 568 (2012)
- [14] C. Insignares et al., Applied Physics Letters 105, 021905 (2014).
- [15] T. Nakada et al., in proceedings of the 37th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), Seattle, WA, 2011, pp. 003527-003531.
- [16] M. Yuan et al., Chem. Mater. 22, 285 (2010)
- [17] A. M. K. Gustafsson et al., The Scientific World Journal, 2015, 494015 (2015)
- [18] A. M. K. Gustafsson et al., Waste Management 34, 1775 (2014)

Capítulo 5: Demostración de la tecnología basada en disoluciones de sales precursoras para la síntesis de $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ en sustratos alternativos para aplicaciones de integración fotovoltaica avanzada

5.1 Introducción

5.1.1 Introducción y motivación

Las tecnologías de calcopiritas constituyen en este momento las tecnologías dominantes fotovoltaicas de capa delgada. En estas tecnologías, la fabricación de los dispositivos se basa en la utilización de material absorbedor con estructura y composición basada en calcopirita de cobre-indio-calcogenuro (compuestos $\text{CuIn}(\text{S,Se})_2$) y cobre-indio-galio-calcogenuro (compuestos $\text{CuInGa}(\text{S,Se})_2$) dependiendo de la banda prohibida deseada. En la producción de dichos dispositivos, actualmente existen dos principales retos de carácter industrial y económico para llevar este tipo de dispositivos a niveles de producción con costes comparables y competitivos a la tecnología predominante en el mercado basada en silicio. Por un lado, existe la necesidad de reducir costes de producción derivada de la utilización de materiales como es el caso del indio (In) y galio (Ga) denominados como críticos a su escasez en la corteza terrestre. Y, por otro lado, a nivel de costes de procesos, la utilización de procesos de deposición de alto vacío es un hándicap en la producción en masa de este tipo de dispositivos por el alto coste de amortización y mantenimiento que supone la utilización de dichos procesos. En relación a este último aspecto, el uso de procesos basados en disoluciones para la síntesis del material absorbedor ha mostrado la posibilidad de alcanzar eficiencias altas en dispositivos funcionales, habiéndose obtenido resultados de eficiencias del 15,6% similares comparando con dispositivos obtenidos mediante deposición de material precursor por procesos físicos de alto vacío [1]. En referencia al problema relacionado con el coste de las materias primas, existen materiales alternativos como la Kesterita de azufre-selenio $\text{Cu}_2\text{Zn,Sn}(\text{S,Se})_4$ que ofrece una solución muy interesante para la reducción de costes ya que este material está compuesto de elementos como el zinc y estaño más abundantes en la corteza terrestre y por ende, más económico en términos de “*raw material*” y más adecuados para el escalado de los procesos para niveles de producción en masa, evitando además, la dependencia de mercados extracomunitarios. Es por este motivo que, la utilización de material absorbedor basado en kesterita sumado al desarrollo de procesos basados en rutas químicas de bajo coste y alta escalabilidad, pueden ser la solución para equiparar los costes de fabricación de la tecnología de capa fina a la del silicio en un futuro no muy lejano.

Para acercarse al horizonte anteriormente mencionado, es de vital importancia la investigación y desarrollo de procesos químicos de impresión de alto rendimiento puesto que los mejores resultados han sido obtenidos mediante la utilización de la técnica de impresión *spin-coating* con baja capacidad de escalado y, la formulación de tintas compuestas por material precursor e hidracina, que es una sustancia tóxica en bajas concentraciones que hace difícil su utilización en un contexto industrial de producción masiva.

De ahí que, en los últimos años, parte de la comunidad científica ha focalizado sus esfuerzos en la investigación y desarrollo de procesos de síntesis de kesteritas basados en soluciones o tintas libres de hidracina, y en el empleo de técnicas de impresión pensadas para la producción en masa compatibles con procesos en continuo roll-to-roll. Entre estas técnicas, los procesos de *inkjet* tienen una ventaja adicional relacionada con la posibilidad de definir procesos de alta resolución con un patrón deseado, lo que proporciona un mayor grado de flexibilidad en el diseño y fabricación de dispositivos facilitando las uniones de las celdas que conforman el módulo fotovoltaico y abriendo la posibilidad para el diseño de módulos complejos para aplicaciones específicas. Además, esta técnica de impresión se caracteriza por una clara disminución del “*material waste*” ya que se trata de un proceso de impresión denominado “*drop on demand*”. Esto significa que la tinta inyectada es depositada directamente en la región de interés o patrón deseado, minimizando así al máximo la cantidad de material desperdiciada o *waste material*. Utilizando esta técnica, en la figura 1 se muestra el mejor resultado en el estado del arte logrado por el equipo de la FAE-IREC-UB en la síntesis de kesterita mediante procesos de impresión *inkjet*. Estos procesos han permitido obtener una célula solar con una eficiencia del 6,55% sobre sustrato vidrio (SLG: *Soda-Lime-Glass*) sin utilizar ninguna fuente de dopaje alcalino extrínseca distinta de las presentes de forma natural en el SLG, ni añadir ningún dopante adicional de elementos que mejoran la calidad del absorbedor como es el caso del Ge, contactos metálicos ni recubrimiento antirrefractivo [2].

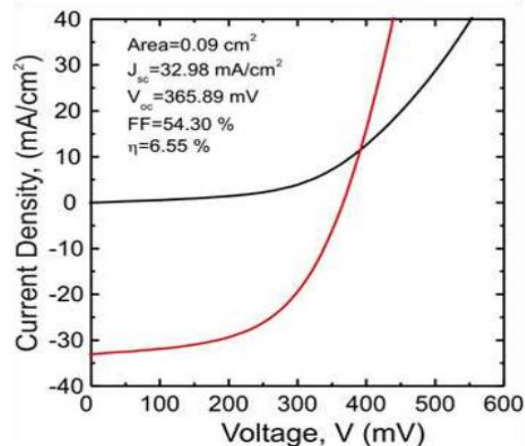


Fig. 1. J(V) Curva de la mejor célula solar de kesterita obtenida sobre un sustrato SLG en la que el material precursor se deposita por inyección de tinta.

Sobre el mismo sustrato, utilizando la técnica de impresión conocida como *Doctor Blade*, los mejores resultados de esta tecnología son respectivamente el 7,5 y el 8,4% para las células solares de $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ [3] y $\text{Cu}_2\text{ZnSnGe}(\text{S},\text{Se})_4$ [4]. Pero esta técnica no permite definir un patrón específico durante la impresión, lo que la hace menos flexible para el

desarrollo de dispositivos con diseños más complejos adaptados a aplicaciones específicas.

Estos resultados tienen margen de mejora como se demuestra en trabajos utilizando la técnica de spin-coating, en los que se han obtenido valores de eficiencia alrededor del 10% [5,6] añadiendo dopaje alcalino. Por todo lo mencionado anteriormente, la tecnología basada en la solución de inyección de tinta (*inkjet*) es una opción prometedora para la sustitución de las tecnologías de vacío para la síntesis de absorbedores de grado fotovoltaico en la fabricación de dispositivos solares basados en kesteritas de película fina.

Otro aspecto que puede hacer ganar mercado a la tecnología de capa fina es la relacionada con la flexibilidad de estas tecnologías para utilizar diferentes tipos de sustratos alternativos al vidrio. Esto es un aspecto especialmente importante para el desarrollo de nuevas aplicaciones de integración fotovoltaica, en las que el diseño del dispositivo se tiene que adaptar a las características del sistema en que el dispositivo se integra. Esto está abriendo un nuevo campo de aplicaciones fotovoltaicas que incluye la fotovoltaica integrada en edificios (BIPV: *Building Integrated PV*), vehículos (VIPV: *Vehicle Integrated PV*) y diferentes tipos de productos (PIPV: *Product Integrated PV*). Esto incluye sustratos cerámicos para la integración de los módulos fotovoltaicos en elementos arquitectónicos – y sustratos flexibles de acero de bajo peso para la integración de los módulos fotovoltaicos en elementos que requieren un peso reducido del módulo o en superficies no planas. Estos son aspectos difíciles de resolver en la tecnología de silicio a causa de los grosores de capa funcional necesarios.

En este campo, existen resultados como el publicado por I. Becerril-Romero et al. donde se ha demostrado la viabilidad de la tecnología de kesterita sobre sustrato cerámico obteniendo un 7,5% de eficiencia con dispositivos de $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, estudiando también la influencia del elemento dopante alcalino que ofrece el mismo sustrato [7]. En el caso del sustrato de acero flexible, el trabajo de referencia consiste en la obtención de un 6,1% mediante el uso de un recubrimiento barrera de Cr que evita en gran parte la difusión o contaminación de átomos de Fe hacia el absorbedor. En dicho trabajo, también se ha estudiado como la presencia de Ge durante la síntesis de la kesterita mejora la cristalinidad del absorbedor obtenido [8]. Cabe decir, que dichos resultados han sido obtenidos mediante la utilización de procesos de depósito físicos de alto vacío en la síntesis del material absorbedor. En cuanto a los mejores resultados encontrados en la bibliografía centrados en el uso de procesos basados en soluciones,, los resultados de alta eficiencia encontrados en la bibliografía son de alrededor del 2% en sustrato cerámico [9], 1,94% en láminas de Al [10] y 2,41% en láminas de Mo [11].

A la luz de los resultados obtenidos hasta el momento, se puede decir que los resultados obtenidos por técnica de vacío son una clara demostración de que la kesterita es un candidato adecuado para las aplicaciones de integración fotovoltaica avanzada como las planteadas en los campos de la BIPV, VIPV y PIPV en general. Además de lo anteriormente mencionado, los resultados obtenidos por la tecnología basada en soluciones, constituyen una prometedora prueba de concepto con un amplio margen de mejora para su implementación como tecnología de bajo coste en la síntesis de absorbedores de capa fina para aplicaciones BIPV si una mejora de las eficiencias se convierte en una realidad tangible.

El trabajo recopilado en este capítulo se centra en la demostración de la viabilidad de los procesos de impresión *inkjet* para la síntesis de dispositivos fotovoltaicos de kesterita en sustratos alternativos al vidrio de alto valor añadido para aplicaciones avanzadas de integración fotovoltaica, como los sustratos cerámicos y los sustratos de acero flexible. Para ello se han adaptado los procesos desarrollados para la síntesis de capas de kesterita en sustratos SLG, demostrando para los diferentes tipos de sustrato su capacidad para la síntesis de capas de grado fotovoltaico. Este trabajo servirá como prueba de concepto y pretende sentar las bases para el desarrollo de un proceso industrial que permita una fabricación a gran escala de absorbedores basados en kesterita.

5.2 Síntesis de absorbentes mediante tecnología basada en soluciones y fabricación de dispositivos de células solares en sustratos alternativos

5.2.1 Sustrato Cerámico

Para la formulación de las tintas precursoras, se ha utilizado como punto de partida las tintas desarrolladas para los procesos de impresión en sustratos de referencia SLG. El proceso de formulación de esta tinta precursora comienza con la disolución de las sales metálicas de forma secuencial y en un orden específico según los procedimientos reportados en el trabajo realizado por el grupo sobre sustrato de vidrio [2]. En primer lugar, se realiza una disolución a 0,46M de acetato de cobre (II) monohidratado, $\text{Cu}(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (99,99% de Sigma-Aldrich). Instantáneamente unos segundos después, en condiciones de agitación sin esperar a la disolución total de la sal de cobre, se añade la cantidad de cloruro de estaño (II) dihidratado $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (99,995% de Sigma-Aldrich) para obtener una concentración de 0,32M. Posteriormente, se añade la cantidad determinada de cloruro de zinc (II) anhidro, ZnCl_2 (99,99% de Alpha-Aesar) para obtener una concentración de 0,32M y finalmente, sin detener la agitación en ningún momento, se añade el precursor de azufre tiourea $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ (99% de Sigma-Aldrich) a la solución a una concentración de 1,51M. Se continúa la agitación durante varias horas hasta la completa disolución de las sales. El resultado final es una solución de color amarillo claro, como se muestra en la figura 2 tras la etapa de adición y disolución de las sales metálicas en DMSO. Las concentraciones de las diferentes sales metálicas se han calculado de forma que la relación molar entre los elementos precursores sea $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn}) = 0,72$ y $\text{Zn}/\text{Sn} = 1,0$. Finalmente, se añade BYK380N al 1% p/p para mejorar la mojabilidad de la tinta en el sustrato.

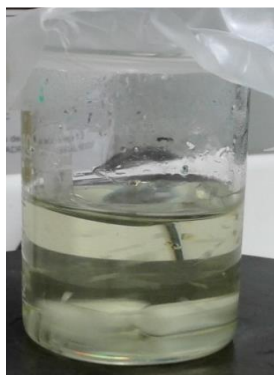


Fig. 2. Resultado de la dilución final utilizada en la deposición del precursor.

En los primeros procesos de impresión *inkjet* con esta tinta sobre los sustratos cerámicos se ha observado la presencia de discontinuidades en el depósito de las primeras capas impresas en aquellas zonas del sustrato donde la densidad de defectos es mayor. Dichas discontinuidades son causadas por cambios locales en la tensión superficial del sustrato con la tinta causados por los defectos en el sustrato. Cuando se deposita más material precursor capa a capa, la falta de continuidad del depósito se corrige notablemente, pero el aspecto final no es significativamente el obtenido sobre un sustrato de vidrio. Además, estas discontinuidades provocan que el espesor final de la capa sea desigual en toda la superficie trabajada, lo que puede tener un efecto negativo en el dispositivo final. Por este motivo, se realiza una dilución del 15% con solvente DMSO de la tinta (15% diluted ink) con el objetivo de mejorar la humectabilidad para asegurar un depósito total y uniforme de la tinta sobre la superficie del sustrato. Al aplicar este cambio en la formulación de la tinta, se corrigen en gran medida los defectos que se producían anteriormente (figura 3).

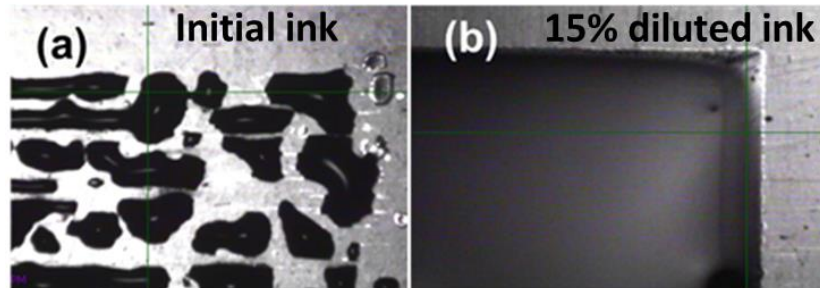


Fig. 3. Discontinuidades de recubrimiento con la tinta inicial a) y recubrimiento uniforme conseguido con la tinta diluida al 15% b).

Cuando la dilución es superior al 15%, la viscosidad de la tinta disminuye excesivamente ($\eta < 8\text{cP}$), comprometiendo el proceso de impresión. Por otro lado, además de mejorar la humectabilidad alcanzada, la utilización de una tinta con una dilución del 15% respecto a la inicial puede contribuir a reducir la formación de fases secundarias o formas alotrópicas de azufre (coronas) indeseables de azufre que se forman a temperaturas superiores a 400°C debido un exceso en la concentración de este elemento como se concluye en el trabajo de M.Colina et Al. Al estudiar el comportamiento de la tinta a temperatura mediante calorimetría [2]. Sin embargo, en un primer estudio se decidió utilizar tanto la tinta inicial (tinta A) como la tinta diluida al 15% (tinta B) para estudiar las diferencias entre las dos tintas. La siguiente tabla resume las propiedades de las tintas utilizadas en la síntesis del material absorbente.

Componentes	Initial ink (A)	15%-Diluted ink (B)
Cu(CO ₂ CH ₃) ₂ · H ₂ O	0.46 M	0.40M
SnCl ₂ · 2H ₂ O	0.32 M	0.28 M
ZnCl ₂	0.32 M	0.28 M
SC(NH ₂) ₂	1.51 M	1.31 M
DMSO	5 ml	5.75 ml
BYK380N	1 % w/w	1 % w/w
Cu/(Zn+Sn)	0.72	0.72
Zn/Sn	1.00	1.00
Viscosity	15 cP	10 cP

Tabla 1. Concentración de sales precursoras, aditivo, volumen y proporciones de elementos precursoros de la tinta inicial y de la tinta diluida al 15%.

Antes de la impresión, la tinta se sonica durante 5min, se filtra con filtro de PTFE de 0,45µm apto para disolventes orgánicos y el sustrato se limpia con una solución de amoníaco (NH₃) al 10% p/p bajo condiciones de sonicado durante 5min. Después de la etapa de limpieza, el sustrato se limpia en un baño de agua desionizada y se seca bajo flujo de N₂. A continuación, se cargan 2 ml de tinta en el cartucho de 10 picolitros (DMC-11610) de la boquilla piezoeléctrica. Para una correcta impresión, el sustrato alcanza temperaturas de 60°C para mejorar la mojabilidad de la tinta y se ajustan los siguientes parámetros de la máquina: Frente de onda, separación de gotas (35µm) y voltaje del elemento piezoeléctrico (22-23V).

Mediante la impresión de varias capas se consigue el material precursor sobre un sustrato cerámico de 5x5cm² deseado. Entre los procesos de impresión, la tinta se seca en una placa calefactora o *hot plate* a 280°C durante 5min. En cambio, en el vidrio sodo-cálcico (SLG) el tiempo de secado es de 2min, ya que el sustrato cerámico necesita un tiempo extra para alcanzar la temperatura deseada. Anteriormente, se estudió el efecto de la temperatura de secado en la calidad de la capa precursora formada sobre el sustrato SLG de referencia. En este estudio realizado, se optimizó la temperatura de secado estudiando el comportamiento térmico de la tinta mediante TGA/DSC. Como conclusión de este estudio, se puede decir que la temperatura de 280°C es adecuada para eliminar los compuestos orgánicos (disolvente y aditivo) y los contra-iones de las sales precursoras (acetato, cloruro y urea). Así, el uso de temperaturas inferiores a 280°C tiene un efecto negativo ya que un proceso de eliminación de materia orgánica es ineficiente y esto permite que se produzcan fases secundarias no deseadas de CuSn(S,Se), defectos morfológicos y de composición en los absorbentes obtenidos [2]. Para contrarrestar este hecho, sobre el sustrato SLG se depositaron y selenizaron varias capas (3L y 5L en el caso de la temperatura de secado de 280°C). Con estas muestras se realizó un estudio de rayos X y SEM que demostró la no presencia de fases secundarias a 280°C (figura 4). Además, en la figura 5 se presentan las imágenes en sección de algunos de los absorbentes secados

a diferentes temperaturas. Se observa claramente una capa de grano fino, entremezclada con algunos granos cristalinos, en todos los absorbedores obtenidos tras tres ciclos de impresión. Como se puede ver, el espesor de la capa de grano fino disminuye a medida que aumenta la temperatura de secado. De hecho, la capa gana uniformidad en el espesor a medida que aumenta la temperatura de secado.

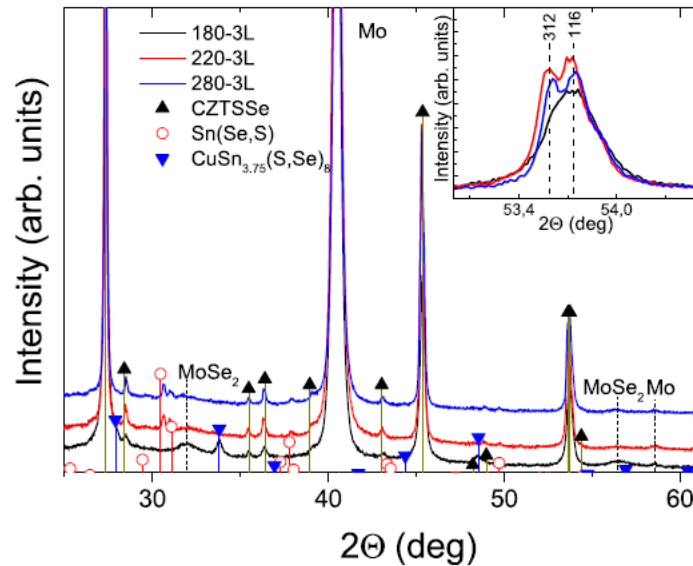


Fig. 4. Los patrones de XRD de las capas de CZTSSe fabricadas a partir de precursores secados a 180 °C (negro), 220 °C (rojo) y 280 °C (azul). El número de ciclos (capas depositadas) para todas las muestras fue el mismo: 3 [2].

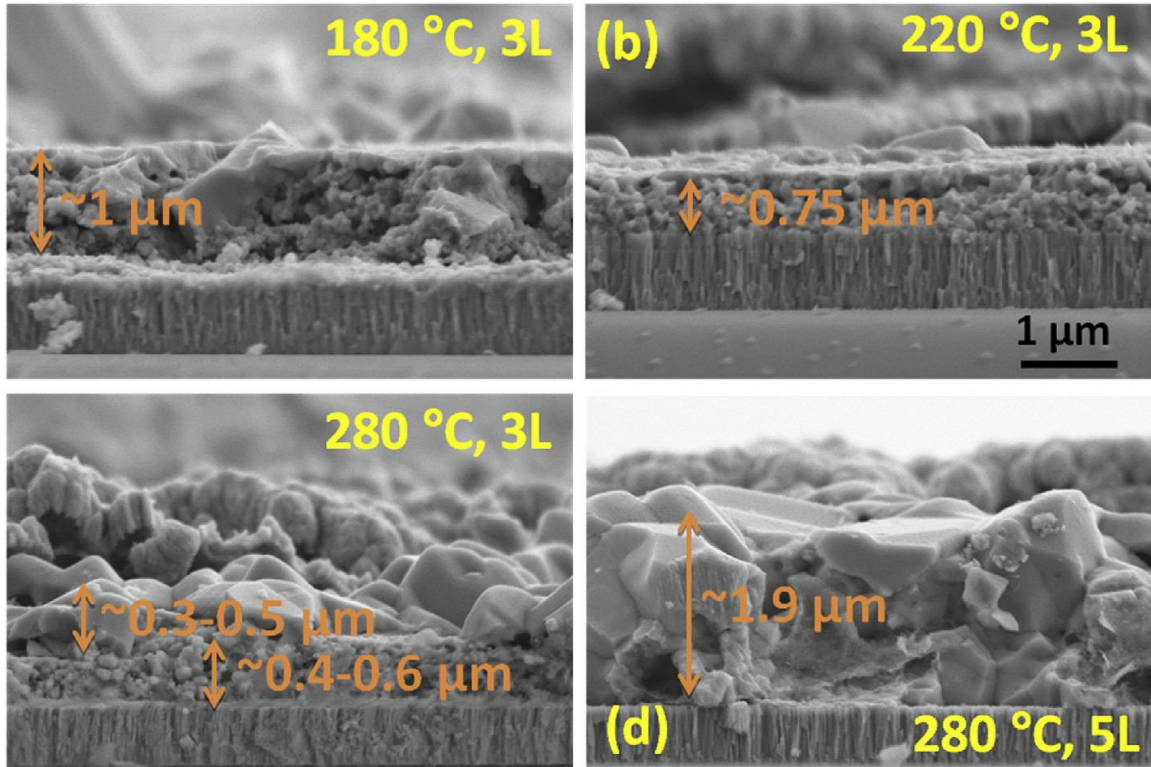


Fig. 5. Imágenes SEM de sección transversal de los absorbentes secados a diferentes temperaturas: (a) 180°C-3 capas, (b) 220°C-3 capas, (c) 280°C-3 capas, (d) 280°C 5 capas [2].

Sobre el sustrato de vidrio, la optimización del espesor del precursor permitió alcanzar los resultados de mayor eficiencia, así como los demás parámetros opto-electrónicos. Aplicando 5-6 capas, que corresponden a un espesor del precursor alrededor de 1200nm-1300nm y del absorbente alrededor de 1800nm-2000nm después de la selenización. Los mejores resultados de este estudio previo se muestran en la figura 6 y la tabla 2.

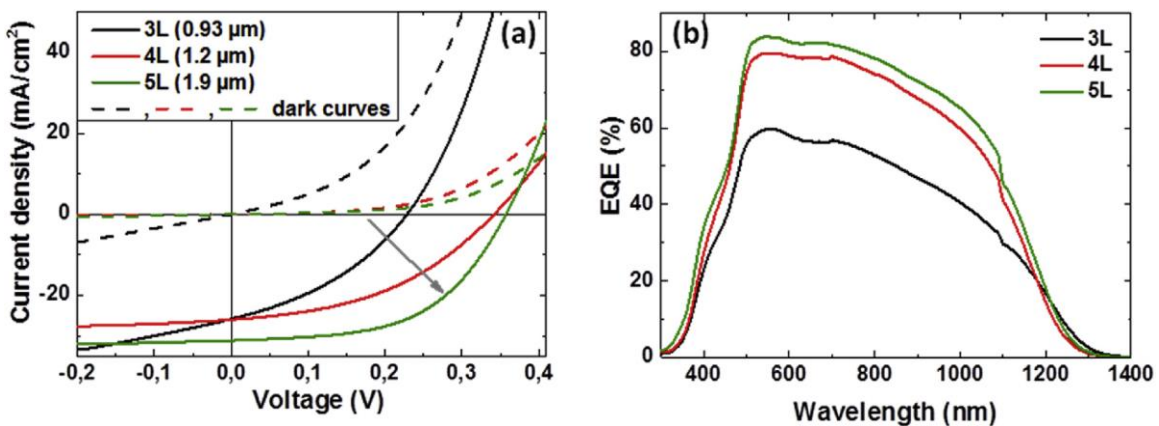


Fig. 6. (a) Curvas J-V de células solares de CZTSSe fabricadas con ciclos de deposición gradualmente crecientes de tres a cinco. (b) Curvas EQE de las mismas muestras [2].

#Capas aplicadas	J_{sc} (mA/cm ²)	Voc (mV)	FF%	PCE(%)	R_{shunt} (Ohm·cm ²)	R_{serie} (Ohm·cm ²)	Eg. eV
3L	25.5	228	37	2.2	19	2.4	1.0
4L	25.8	341	43	3.8	67	3.5	1.04
5L-6L	31.0	356	54	6.5	149	1.4	1.04

Tabla 2. Resumen de las características de los mejores dispositivos de células solares obtenidas mediante utilizando una temperatura de secado del material precursor de 280°C y un número creciente de ciclos de impresión (3L, 4L, 5L-6L) [2].

Con esto en mente, se trata de obtener un grosor de precursor similar imprimiendo con la impresora *inkjet* con la tinta inicial (A) (la misma tinta utilizada en el sustrato SLG) y la tinta diluida al 15% (B). Para ello, con la tinta inicial se prepararon muestras compuestas por cinco y seis capas en función del número de boquillas utilizadas durante la impresión. Con la tinta diluida al 15% se lleva a cabo la impresión de diferentes espesores: cuatro, cinco, seis y siete capas, ya que al tratarse de una nueva tinta con mojabilidad optimizada, se cree interesante el estudio del impacto del espesor para conseguir el espesor adecuado del precursor y la síntesis del absorbente óptima.

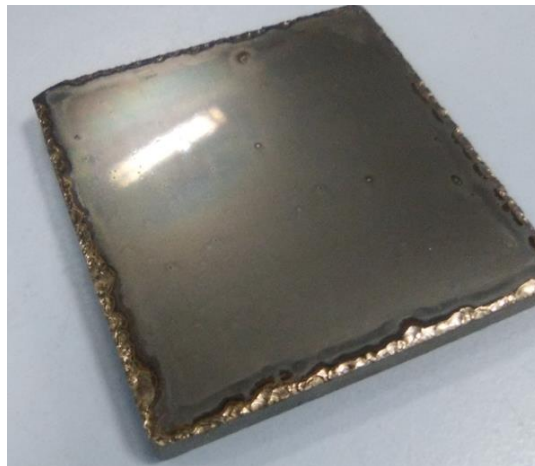


Fig. 7. Imagen de material precursor depositado sobre sustrato cerámico de 5x5cm² con tinta diluida al 15% aplicando 3 capas y secado a 280°C.

5.2.2 Sustrato de acero inoxidable flexible

La deposición del material precursor sobre el sustrato de acero flexible ha seguido la misma metodología que para el sustrato de vidrio.

En el caso del sustrato de acero, no fue necesario modificar la tinta precursora ya que, por su naturaleza, la capa de molibdeno depositada sobre el acero tiene una densidad de defectos comparando con el sustrato de referencia. Por lo tanto, en base a los resultados obtenidos sobre el sustrato de vidrio, se ha decidido imprimir mediante inkjet, un número de capas igual a 5 y 6 capas sobre sustratos de $5 \times 5 \text{ cm}^2$ ya que, con este espesor, se obtuvieron absorbentes de grado fotovoltaico de calidad sobre vidrio.

Los parámetros de impresión se describen en el apartado correspondiente al sustrato de referencia de vidrio y la deposición se realiza sin incidencias a destacar. Tras la deposición de cada capa, se aplica el proceso de secado a 280°C durante 2 minutos ya que la conductividad térmica del sustrato es elevada, y por tanto, no es necesario un tiempo extra de secado. La figura 8 muestra el aspecto de las muestras de 5 y 6 capas ($5 \times 5 \text{ cm}^2$) tras el correspondiente proceso de secado después de cada capa.

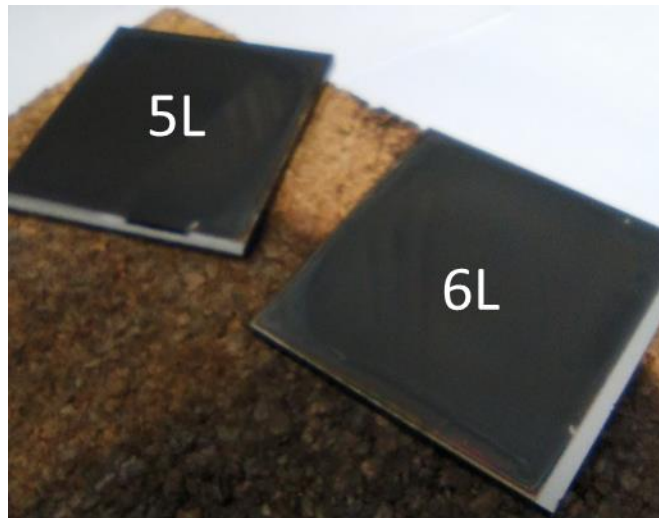


Fig. 8. Ejemplo de material precursor de $5 \times 5 \text{ cm}^2$ impreso sobre sustrato de acero flexible después de 5 y 6 capas (layers) depositadas y secadas a 280°C .

5.2.3 Proceso de selenización y fabricación de dispositivos fotovoltaicos.

Para la síntesis de los absorbentes $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_2$ sobre sustratos alternativos, las capas precursoras sobre Mo secas se sometieron a un recocido reactivo con atmósfera saturada de Se en un horno tubular convencional añadiendo en la cámara de reacción 100 mg de Se y 5 mg de Sn, utilizando cajas de grafito ($23,5\text{cm}^3$ de volumen). Se añaden 5mg de Sn ya que a 550°C parte del Sn presente en la muestra se evapora y de esta manera se compensa dicha pérdida. El tratamiento térmico se lleva a cabo un único paso a temperatura de 550°C bajo 1 Bar de presión Ar-Se durante 45 min de. La temperatura objetivo se consigue mediante una rampa térmica de $20^\circ\text{C}/\text{min}$ y tras la etapa a 550°C , el sistema se deja a libre enfriamiento hasta temperatura ambiente con 1 Bar de atmósfera de Ar (figura 9).

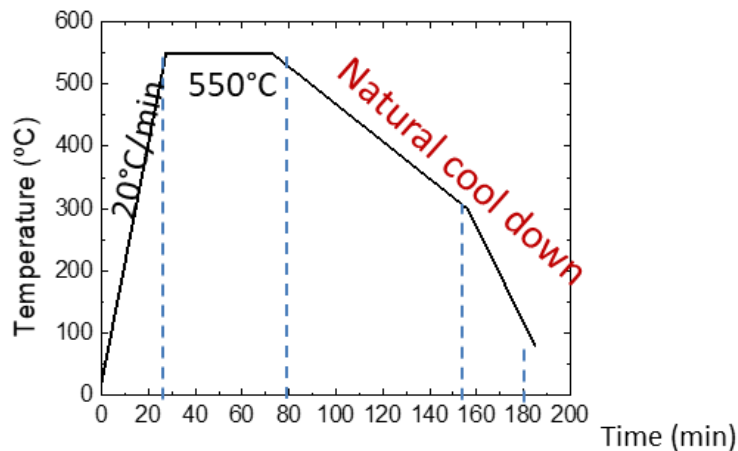


Fig. 9. Perfil de tratamiento térmico de selenización aplicado en el proceso de síntesis del absorbedor.

Tras la síntesis del material absorbedor, se aplicaron 3 tratamientos de limpieza química en una solución de $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$, luego en una solución de $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ y, por último, en KCN diluido. para la eliminación superficial de las fases secundarias de SnSe [15] y ZnSe [16] existentes tras la selenización. A continuación se deposita mediante baño químico (CBD) capa material semiconductor de CdS de 50 nm de espesor. Finalmente, la ventana intrínseca de ZnO y el electrodo frontal de ITO se depositaron mediante sputtering reactivo de corriente continua para completar los dispositivos de las células solares. Para su caracterización, se ha utilizado un espectrómetro de fluorescencia de rayos X (Fisherscope XVD) para evaluar la composición química de los precursores y absorbentes. Además, se realizó un análisis cristalográfico mediante un difractómetro de rayos X (Siemens D500) con una radiación Cu-K a en una configuración $\theta - 2\theta$ que va de 12° a 80° . La caracterización morfológica de las diferentes muestras se evaluó mediante microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM) a través de un microscopio Zeiss serie Auriga utilizando una tensión de aceleración de 5 kV. Finalmente, se empleó un simulador solar ABET Technologies Sun 3000 Class AAA para las medidas de

la curva J-V de las células solares, y un sistema Bentham PVE300 precalibrado para las medidas de eficiencia cuántica externa (EQE) de los dispositivos.

5.3 Resultados y discusión

5.3.1 Síntesis del absorbedor sobre sustrato Cerámicos

La influencia del número de depósitos en el espesor final es visible en la tabla 3, donde se puede observar cómo el aumento del número de capas hace que el espesor aumente independientemente de la tinta utilizada. Como se muestra en el ejemplo de la imagen de sección transversal de la figura 10 de precursores obtenidos mediante 3 y 5 capas con tinta B diluida, la impresión sucesiva de capas da como resultado una capa homogénea de material precursor. La homogeneidad del material precursor es mayor cuanto mayor es el número de capas impresas, así como cada proceso de impresión ayuda a rectificar los defectos causados por la naturaleza del sustrato.

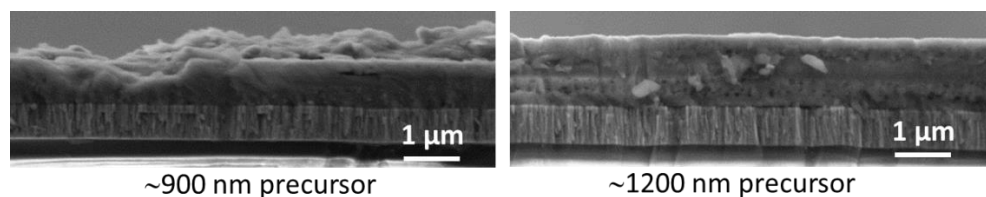


Fig. 10. Imágen en sección de capas precursoras conseguidas mediante impresión de 4 y 6 capas mediante tinta B secadas a 280°C

Tinta	#Capas	Espesor (μm)
Initial ink (A)	5	1.29
Initial ink (A)	6	1.40
15%-Diluted ink (B)	4	0.88
15%-Diluted ink (B)	5	1.02
15%-Diluted ink (B)	6	1.16
15%-Diluted ink (B)	7	1.38

Tabla 3. Resumen del grosor del precursor imprimiendo varias capas con tinta A y B.

Tras el proceso de selenización, se ha analizado la morfología y la calidad de las diferentes capas absorbedoras mediante imágenes de vista superior de SEM. Respecto a los absorbedores obtenidos con la tinta A (inicial), las imágenes revelan una morfología no uniforme en la que se observan zonas de pico-valle que muestran diferencias locales en el espesor de las capas obtenidas con esta tinta. Estas diferencias disminuyen sin acabar de desaparecer a medida que se imprime más material precursor como se observa en la imagen correspondiente al absorbente obtenido imprimiendo 6 capas de tinta

precursora. Las diferencias locales en el grosor de las capas se atribuyen a defectos durante el proceso de impresión del material precursor causados por una mojabilidad no óptima de la tinta sobre el sustrato. Como se ha explicado anteriormente, el aumento del grosor de la capa de precursor muestra una aparente mejora en la homogeneidad de la capa final obtenida. Esta mejora no es suficiente, ya que tras el proceso de selenización, las capas absorbentes presentan diferencias locales de espesor a nivel microscópico. Por otro lado, a medida que aumenta el espesor del material precursor, se observa una disminución del tamaño de los *pin-holes* en la capa absorbente, que se manifiesta en una mayor interconexión entre los granos de tamaño inferior a la micra observada en la dirección X.

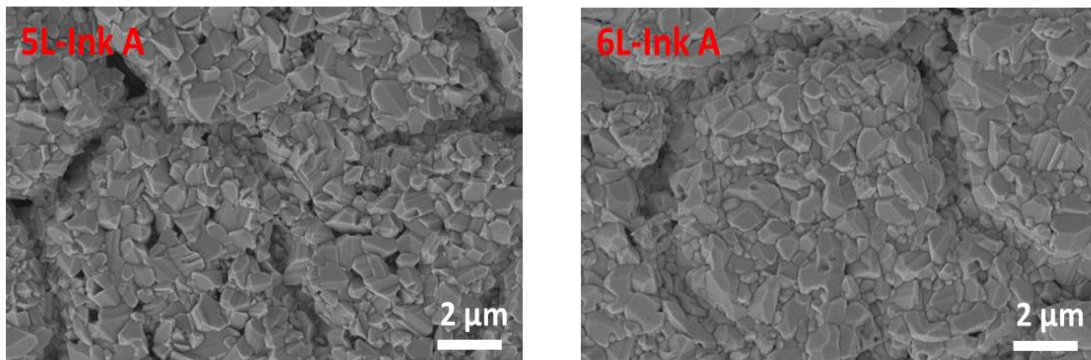


Fig. 11. Imágenes SEM de vista superior del material absorbente obtenido por la deposición de utilizando la tinta A .

En cuanto a las capas de material absorbedor obtenidas mediante la impresión de la tinta B (diluida al 15%), las imágenes de la superficie de las capas muestran una morfología uniforme sin cambios locales de espesor debido a la óptima humectabilidad de esta tinta sobre el sustrato cerámico. En más detalle, las imágenes muestran el notable impacto que tiene el espesor del material precursor depositado en la obtención de capas absorbedoras más compactadas y con una densidad menor de "*pin-holes*", observando capas con un alto grado de interconexión entre granos cuando se depositan 6 o más capas de material precursor. En concreto, la muestra obtenida mediante la impresión de 7 capas de material precursor es la que presenta un mayor grado de interconexión inter-granular.

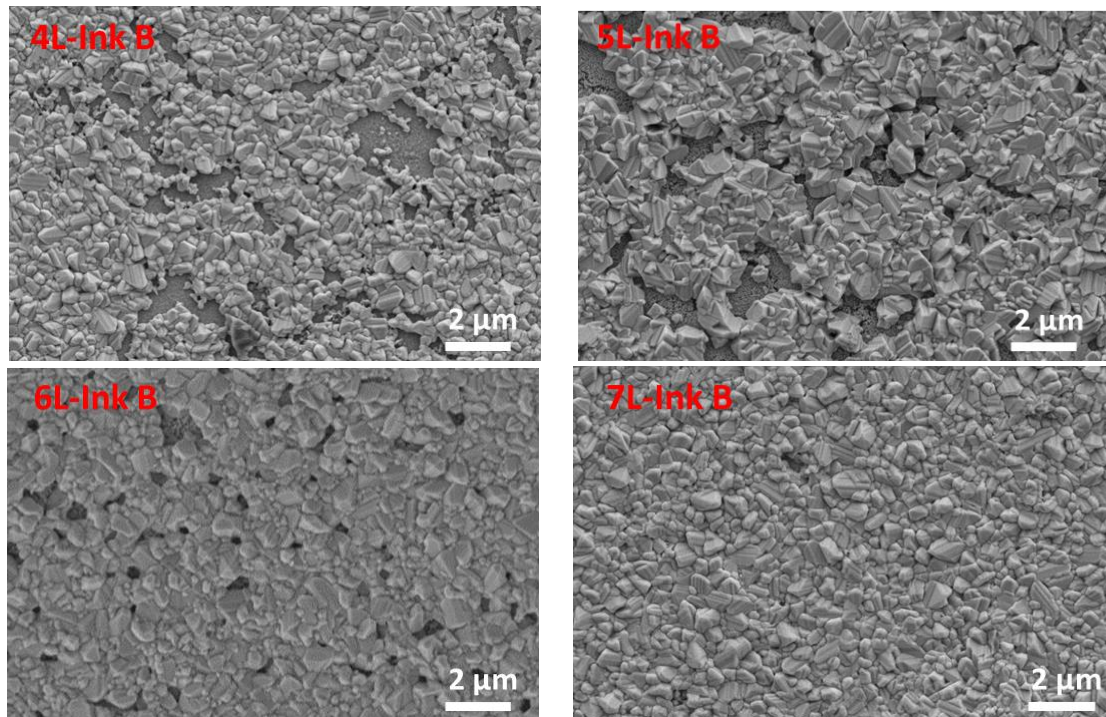


Fig. 12. Imágenes de SEM de la superficie de las capas absorbedoras obtenidas por la deposición de 4, 5, 6 y 7 capas utilizando la tinta B.

La caracterización de XFR de las capas absorbedoras obtenidas muestran una relación constante $Cu/(Zn+Sn) = 0,86$ y $Zn/Sn = 1,03$. Estos valores difieren ligeramente de los previstos teniendo en cuenta la formulación de la tinta y pueden explicarse por dos fenómenos. Por un lado, la sal de Zn utilizada en la formulación de la tinta tiende a hidratarse fácilmente y puede dar lugar a un error empírico en la determinación del contenido de este ion. Por otro lado, durante el proceso de selenización a $550^{\circ}C$, se evapora una cierta cantidad de Sn. Por esta razón, se añaden 5mg de Sn en polvo en la caja de grafito durante el tratamiento térmico. Esta cantidad puede no ser óptima para la síntesis del absorbedor en solución.

En cuanto a la relación S y Se, la capa absorbedora sintetizada muestra una composición pobre en S con una relación $S/S+Se$ dentro de 0,13-0,15 según el contenido de tiourea en la tinta.

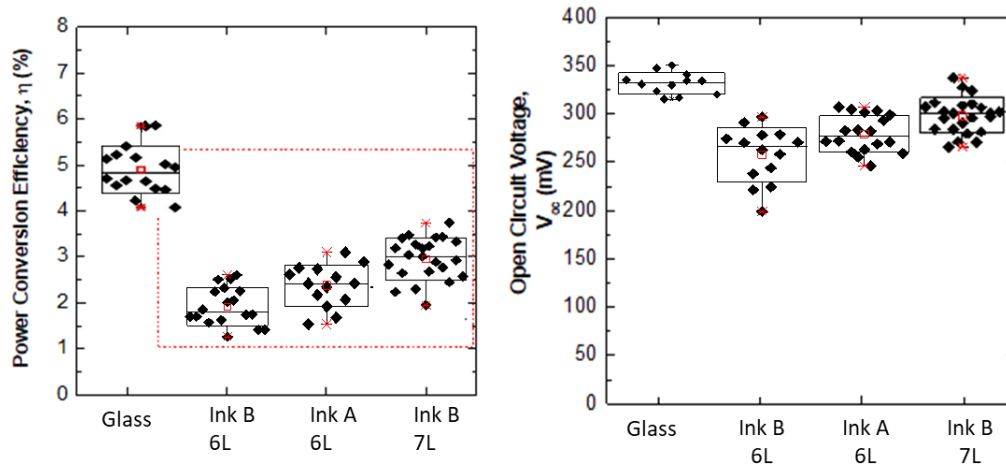
5.3.2 Dispositivos fotovoltaicos obtenidos sobre sustrato cerámico

Tras la síntesis de los absorbedores, se finalizan los dispositivos y se estudian los diferentes parámetros opto-electrónicos en un simulador solar. La tabla 5 muestra los parámetros de las mejores células obtenidas con diferentes espesores de material precursor obtenido con las tintas A y B sobre sustrato cerámico comparándolo con el mejor resultado obtenido sobre el sustrato SLG de referencia. Un análisis más detallado muestra una mejora progresiva de los valores de los diferentes parámetros opto-electrónicos a medida que se aumenta el número de capas aplicadas o, lo que es lo mismo, cuando el espesor del material precursor es mayor. Como se ha observado en el análisis de la calidad del material absorbedor, el aumento del aporte de material precursor con la aplicación de sucesivas capas facilita la obtención de un material más compacto y con menor densidad de defectos. Este hecho ayuda a entender el aumento del valor de Voc que está estrechamente relacionado con la naturaleza del material absorbedor. También es significativo el incremento del valor de la resistencia en paralelo "*Rshunt*" con el aumento del número de capas depositadas, lo que se puede relacionar con la disminución de la densidad de "*pin.holes*" observada en las capas absorbedoras al aumentar el número de depósitos. Por otra parte, la mejor interconectividad de los granos se traduce también en una disminución de la resistencia serie, y estos dos parámetros determinan la mejora observada del "Fill Factor" FF. La reducción de la cantidad de defectos en las capas se traduce también en una reducción de la recombinación de los portadores foto-generados con una mejora en la eficiencia de colección de los portadores en los terminales de los dispositivos, lo que determina el aumento observado en la corriente en cortocircuito Jsc. Todo esto determina el aumento observado en la eficiencia de conversión fotovoltaica de los dispositivos al aumentar el número de capas depositadas.

La figura 13 pretende mostrar un análisis más visual y con más población de como varían los principales parámetros (PCE, Voc, Jsc y FF) con el número de capas mostrando un número de celdas en torno a 15 muestras de área 0,09cm². En esta representación se verifica la tendencia descrita anteriormente, así como un distanciamiento en todos los parámetros en comparación con los dispositivos obtenidos sobre el sustrato de vidrio. En este sentido, cabe destacar el prometedor resultado obtenido de PCE del 3,8%, que representa alrededor del 75% de eficiencia en comparación con el valor medio y 60% del valor máximo obtenido sobre vidrio de referencia.

Dispositivo	Jsc (mA/cm ²)	Voc (mV)	FF (%)	PCE (%)	Rshunt (Ohm·cm ²)	Rseries (Ohm·cm ²)
Ink B 4L	15	250	30	1,1	25	7,46
Ink B 5L	19	283	36	1.9	31	5.7
Ink B 6L	23	292	38	2.6	32	5.2
Ink B 7L	27	332	46	3.8	86	3.7
Ink A 5L	20	283	36	2.1	32	5.4
Ink A 6L	24	296	44	3.1	44	4.0
Ink A 6L SLG	31	352	54	6.5	105	1.2

Tabla 4. Parámetros opto-electrónicos de la mejor célula solar fabricada con la tinta precursora impresa A y B en comparación con el mejor dispositivo obtenido con la tinta A sobre SLG.



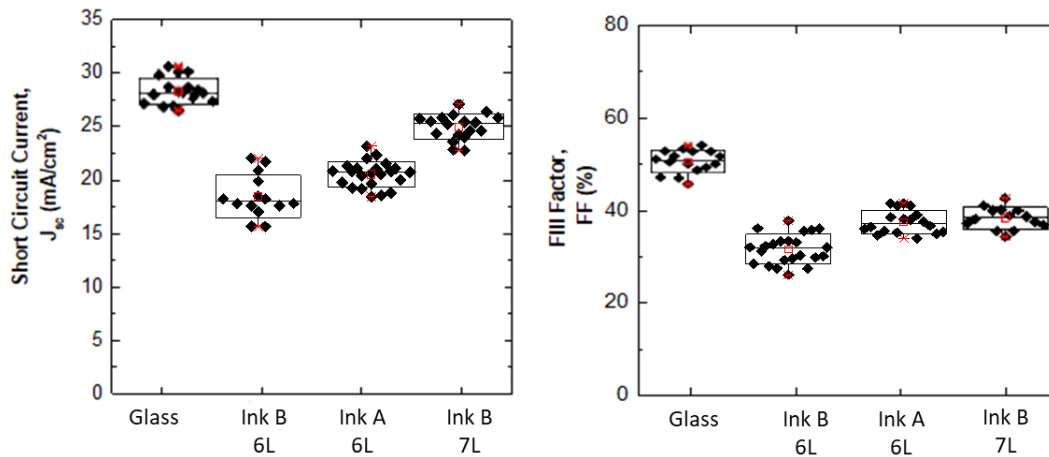


Fig. 13. Parámetros opto-electrónicos obtenidos a partir de dispositivos de células solares preparadas a partir de diferentes tintas precursoras y espesores de absorbedores sobre sustrato cerámico. En las figuras se incluyen también los parámetros medidos en las células solares fabricadas sobre el sustrato de referencia SLG.

Para una mejor comprensión de las diferencias observadas entre los dispositivos fabricados con sustrato cerámico y de vidrio, en la figura 14 se pueden ver imágenes SEM de la sección transversal de las capas absorbedoras correspondientes a los mejores dispositivos sintetizados sobre sustrato cerámico y sobre el sustrato SLG de referencia. En ambas imágenes se puede observar que el espesor del material absorbedor obtenido es cercano a los $2\mu\text{m}$. Comparando el aspecto de la sección transversal de ambos materiales, es evidente que en el caso del sustrato cerámico existen dos dominios de cristalización. La zona del absorbedor más cercana al Mo presenta un grano más fino debido a un crecimiento más discreto comparándolo con la zona superior donde el crecimiento cristalino es mayor y más similar al aspecto encontrado en el sustrato de vidrio. Esto puede explicarse porque durante el proceso de sinterización existe una mayor diferencia de contracciones térmicas entre el sustrato cerámico y el Mo en comparación con el sistema vidrio-Mo. Este hecho puede influir en el crecimiento de los cristales en la zona cercana al Mo. La existencia de ambos dominios cristalinos puede explicar la disminución del valor de la tensión Voc en el caso de los dispositivos fabricados sobre sustrato cerámico.

En la zona del absorbedor cercana al Mo, también es visible la existencia de vacantes de material absorbedor en forma de huecos. Este hecho puede ayudar a entender el mayor valor de resistencia serie en los dispositivos sobre cerámica ya que la existencia de estos huecos ofrece una impedancia extra entre el Mo y la capa absorbedora, lo que determina también una disminución del valor de J_{sc} . Es muy probable que estos huecos estén causados por los defectos y la falta de planitud en la superficie de las capas de Mo depositadas sobre los sustratos cerámicos. Como resultado, los cambios locales en la

tensión superficial pueden conducir a una peor mojabilidad de la tinta con el sustrato, causando micro/nano-discontinuidades en el material absorbedor.

Los defectos descritos anteriormente en el sustrato también podrían dar lugar a nano/microhuecos a lo largo del espesor de la capa absorbedor, que corresponden a los “pin-holes” observados en las imágenes de microscopía SEM de la superficie de las capas sintetizadas. Esto determina una disminución de la resistencia paralelo de los dispositivos, aumentando así la posibilidad de contacto eléctrico entre la capa “buffer” de CdS y el contacto posterior de Mo. Este hecho explicaría la diferencia en la resistencia paralelo obtenida en ambos sustratos. El menor valor de resistencia paralelo en los dispositivos fabricados sobre sustrato cerámico determina un valor menor del FF y de la J_{sc} . Esto incluso podría ser un limitante de la eficiencia de la tecnología sobre cerámica. Hecho que hace necesaria la búsqueda de estrategias para reducir la rugosidad del sustrato.

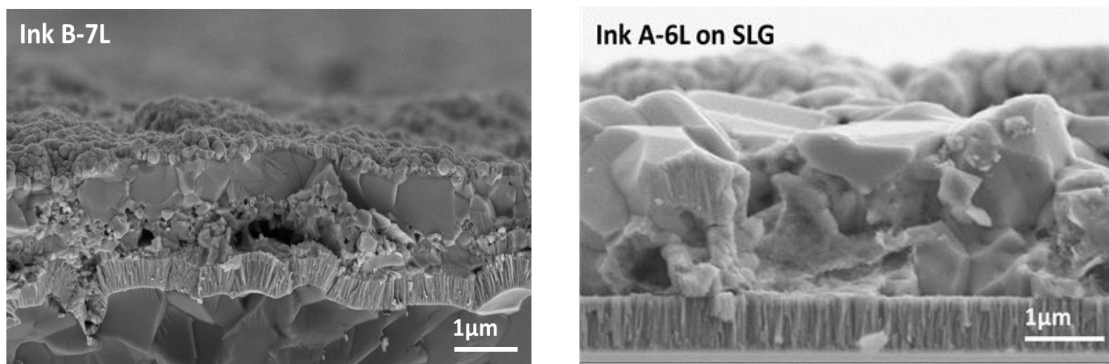


Fig. 14. Imágenes SEM de sección transversal de los absorbedores obtenidos en sustrato cerámico y SLG [2].

Las diferencias descritas anteriormente ayudan a entender las diferencias observadas en la eficiencia cuántica externa (EQE) de los dispositivos sobre los sustratos de cerámica y vidrio SLG que se muestran en la figura 15. Estas diferencias sugieren la existencia de una mayor recombinación en la capa sintetizada sobre sustrato cerámico, lo que determina una reducción del rendimiento del espectro en el rango comprendido entre 400nm-800nm correspondiente a la región del absorbedor si se compara con el dispositivo realizado sobre sustrato SLG. Este exceso de recombinación podría estar alimentado por la existencia de los dos dominios cristalinos en la capa sintetizada sobre el sustrato cerámico, con la presencia de un dominio nanocristalino de peor calidad cristalina en la región posterior de la capa. En el caso del absorbedor realizado sobre sustrato SLG, se obtiene un grano más grande reduciendo así las recombinaciones en las fronteras de grano.

Del EQE del mejor dispositivo fabricado sobre sustrato cerámico, se ha podido extraer la banda prohibida de la capa absorbadora, obteniendo un valor de $E_g = 1,03$ eV,

prácticamente equivalente al valor obtenido del mejor dispositivo fabricado sobre SLG (1,04eV). La banda prohibida obtenida coherente con la composición pobre en azufre de las capas sintetizadas, y se encuentra dentro del rango contenido entre la banda prohibida de la kesterita pura de Se (de 0,96 eV [17]) y la banda prohibida de la kesterita pura de azufre (de 1,5 eV [18]). El material sintetizado en este estudio es una solución sólida con bajo contenido en azufre ($S/S+Se=0,14$), y por lo tanto, muestra un valor más cercano a la kesterita basada en el selenio.

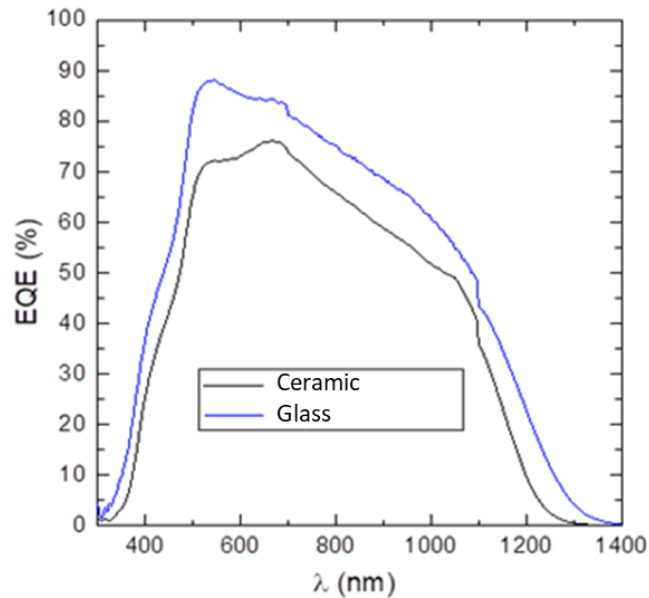


Fig. 15. Eficiencia cuántica externa frente a la longitud de onda de las células solares de mayor eficiencia fabricadas sobre sustrato cerámico y sobre el sustrato de vidrio SLG de referencia.

5.3.3 Síntesis de absorbedores sobre sustrato de acero

En el caso de los sustratos de acero flexible, la impresión de 5L y 6L lleva a obtener capas de precursores con espesores contenidos entre 1150nm y 1300nm. Tras el proceso de selenización para la síntesis del absorbedor de grado fotovoltaico se obtiene un resultado similar al que se tiene sobre los sustratos SLG, observando la obtención de una capa más continua a medida que aumenta el número de depósitos por impresión del material precursor. La figura 16 muestra las imágenes de microscopia SEM de la superficie de las capas absorbedoras obtenidas. La capa de kesterita derivada de la deposición de 5L de material precursor muestra una capa casi contigua compuesta por cristales de tamaño contenido entre $0,5\mu\text{m}$ y $1,5\mu\text{m}$ en sentido horizontal donde aún es visible la presencia de huecos o “*pinholes*”. En el caso de la capa obtenida mediante deposición de 6L se tiene una capa con un mayor grado de interconexión inter-cristalina y con una densidad menor de defectos.

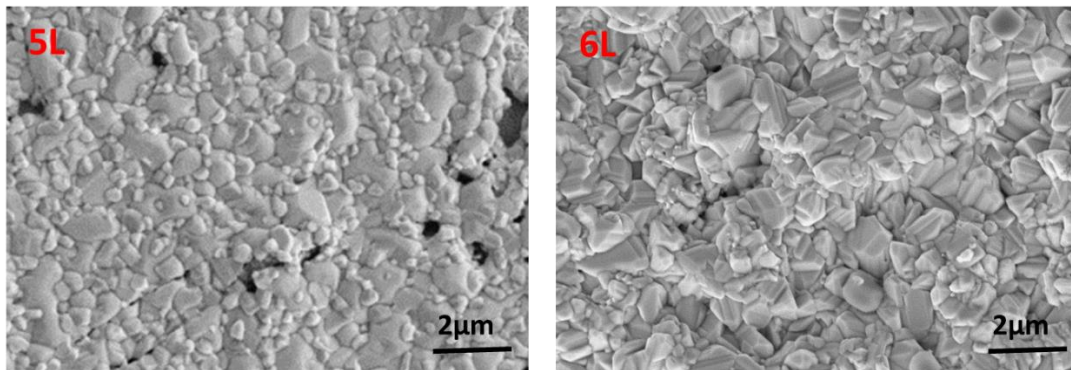


Fig. 16. Imágenes SEM de la superficie de las capas absorbedoras depositas sobre sustratos de acero flexible a partir del proceso de impresión de la tinta precursora A de 5L y 6L.

En cuanto al análisis de composición por XFR, los valores de composición muestran proporciones entre los diferentes elementos similares a las obtenidas en el sustrato de vidrio. Esto es esperable ya que se ha utilizado la misma tinta con los mismos procesos de secado y selenización. En concreto, el análisis en diferentes puntos de las capas muestra una relación $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn})= 0,85-0,87$ y $\text{Zn}/\text{Sn}= 1,01-1,04$. En cuanto a la relación $\text{S}/\text{S}+\text{Se}$, se obtienen valores entre 0,12 y 0,14.

3.3.4 Dispositivos fotovoltaicos sobre sustrato flexible de acero

Se han analizado 10 celdas de $0,09\text{cm}^2$ de cada muestra (5L y 6L) para estudiar el impacto del número de capas en los parámetros opto-electrónicos. Los principales parámetros mejoran al aumentar el número de capas del precursor, como es el caso del sustrato de vidrio. Esto se debe a que, al aumentar el número de capas impresas, y por tanto el material precursor depositado, disminuye el número de defectos en la capa absorbidora. La tabla 5 muestra los parámetros de las mejores células obtenidas en el sustrato de acero.

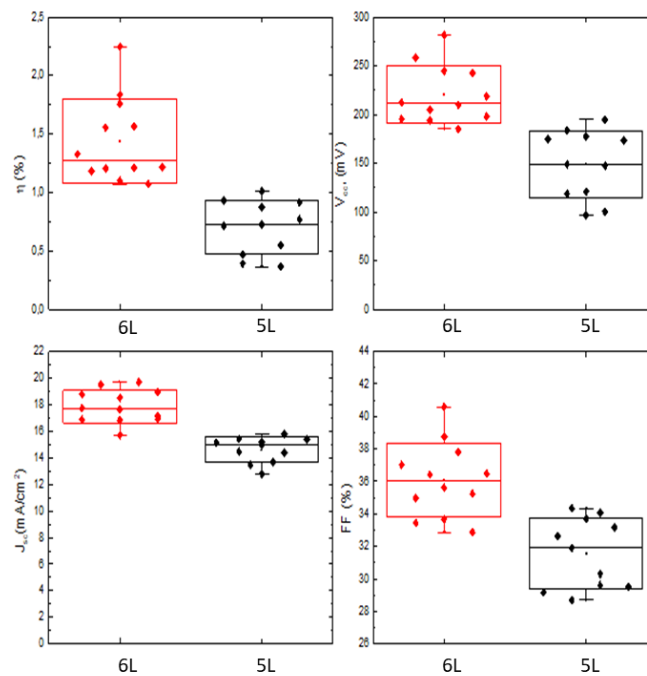


Fig. 17. Parámetros opto-electrónicos obtenidos de dispositivos de células solares de 5L y 6L preparados sobre sustrato de acero.

Conditions	PCE (%)	V_{OC} (mV)	J_{SC} (mA/cm²)	FF (%)
5L	1.0	200	16.0	34
6L	2.3	275	18.5	41

Tabla 5. Parámetros opto-electrónicos de la mejor célula solar fabricada con tinta precursora A impresa sobre sustrato de acero.

A la vista de estos resultados, es evidente que los valores de todos los parámetros opto-electrónicos muestran valores inferiores en comparación con los obtenidos en los dispositivos fabricados sobre sustrato de vidrio. La explicación a este hecho se encuentra en el aspecto del absorbedor cuando se estudia en sección transversal mostrado en la parte a) de la figura 9 donde se muestra el mejor dispositivo como ejemplo ilustrativo. En la imagen SEM de este dispositivo es observable cómo el absorbedor está compuesto por cristales más pequeños y con fronteras de grano más evidentes. Esto se debe a la posible presencia de tensiones provocadas durante el crecimiento cristalino que se produce durante el proceso de selenización por las mayores diferencias de contracción térmica entre el acero y la kesterita. Este hecho explicaría la disminución observada en el Voc. Además, la existencia de fronteras de grano más marcadas y la reducción del tamaño de grano determinan también una mayor recombinación de los portadores de carga en las fronteras de grano, lo que determina una disminución de la foto-corriente generada disminuyendo la FF en consecuencia. Este hecho se refleja en el EQE de la parte b) de la misma figura donde se aprecia una disminución del rendimiento cuántico en el rango de longitudes de onda del material absorbedor (400-800nm).

Además de lo anteriormente mencionado, la imagen de la sección transversal muestra un grosor de la capa absorbedor no homogéneo, con zonas en las que el grosor de la capa es cercano a los 2µm y otras zonas en las que el grosor es inferior a 1,5µm. Este defecto estructural radica en diferencias locales en el secado de la tinta en la etapa de obtención del material precursor. Esto está relacionado con la mayor conductividad térmica del acero, lo que hace que durante el proceso de secado de la capa depositada las zonas del sustrato con el contacto más íntimo sobre la placa caliente se secan antes, provocando un movimiento de la tinta durante el proceso de secado. Para eliminar este problema, sería aconsejable estudiar condiciones de secado más suaves.

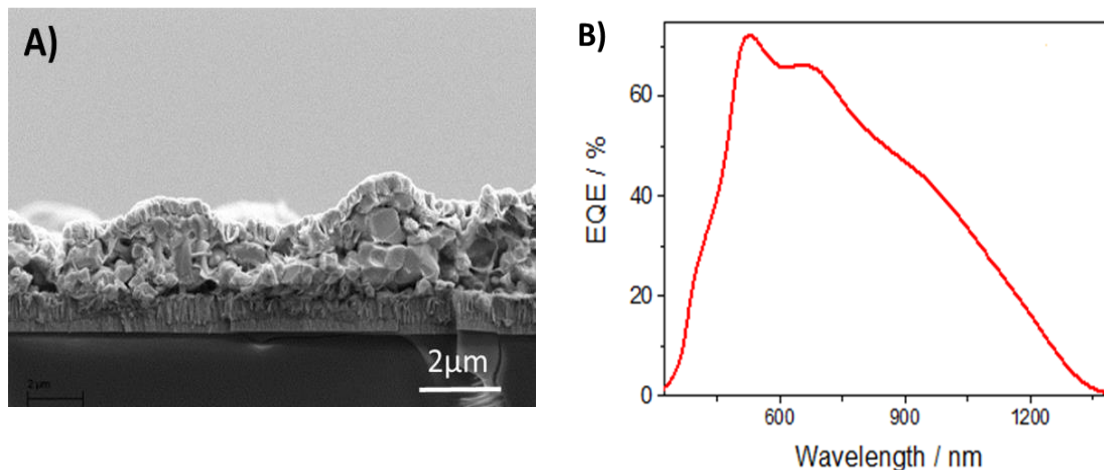


Fig. 18. Imágenes SEM de sección transversal del absorbedor obtenido del mejor dispositivo sobre sustrato de acero flexible a partir de tinta precursora impresa 6L, parte a). Eficiencia cuántica externa frente a la longitud de onda de la mejor célula solar fabricada sobre sustrato de acero, parte b).

Por último, se ha observado también que las células fabricadas sobre los sustratos de acero experimentan un aumento de la eficiencia del dispositivo después de un día de almacenamiento en condiciones de oscuridad. Esto sugiere la existencia de un efecto de “light soaking” que determina un aumento significativo de los parámetros opto-electrónicos del dispositivo después de su primera iluminación. Los efectos de “light-soaking” están asociados normalmente a la modificación inducida por la iluminación del estado de carga de defectos situados en la región próxima a la interficie entre la capa absorbidora y la capa “buffer”, lo que determina una disminución de la barrera en la interficie en la estructura de bandas del dispositivo [19]. Esta última mejora e hipótesis tiene que ser estudiada más profundamente en futuros experimentos. Los resultados del dispositivo campeón sobre sustrato de acero flexible se muestran en la tabla 6 y también el cambio en la curva J-V cuando la muestra se almacena o envejece durante 1 día en condiciones de oscuridad en la figura 19.

Condiciones	PCE (%)	V _{oc} (mV)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	R _{serie} (Ω·cm ²)	R _{shunt} (Ω·cm ²)
Recien medida	2.3	275	18.5	41	5.7	51
Medida 1 día después	3.4	291	25.5	48	2.5	53

Tabla 6. Parámetros opto-electrónicos de la célula solar fabricada con tinta precursora impresa A sobre un sustrato de acero recién medido y después de 1 día en condiciones de oscuridad.

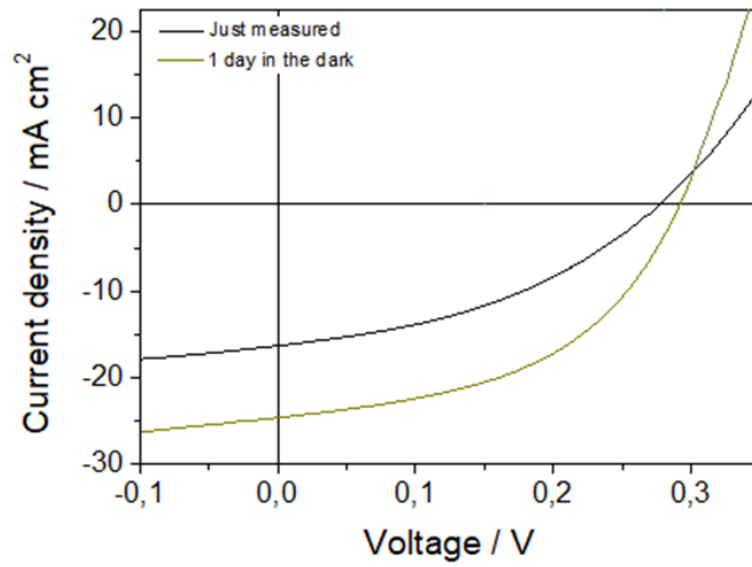


Fig. 19. Curva J-V de la célula solar fabricada con tinta precursora impresa A sobre un sustrato de acero recién medido y después de 1 día en condiciones de oscuridad.

5.4 Conclusiones y futuros trabajos

A la luz de los prometedores resultados obtenidos sobre sustrato cerámico y de acero flexible, puede decirse que se ha demostrado la viabilidad de la tecnología kesterita basada en disoluciones de material precursor para la síntesis de absorbedores de capa fina de grado fotovoltaico sobre sustratos alternativos al vidrio de alto valor añadido para aplicaciones de integración fotovoltaica avanzada. En concreto, se ha demostrado una primera prueba de concepto de dispositivos sinterizados mediante procesos de impresión *inkjet* sobre sustratos cerámicos y sobre sustratos de acero flexible. Esta conclusión se extrae de haber obtenido en estos dispositivos una eficiencia que corresponde al 60% de la eficiencia máxima y 75% de la eficiencia media obtenida en los dispositivos fabricados sobre los sustratos SLG de referencia. Para la obtención de este resultado, la optimización de la tinta y el proceso de impresión juegan un papel fundamental. Con esto en mente, cabe decir que los resultados obtenidos tienen un margen significativo de mejora. Por este motivo, se cree oportuno hacer mención a líneas de mejoras a llevar a cabo como futuros trabajos al margen del proyecto de esta tesis.

La primera línea de mejora va en línea con la mejora de la interficie entre el contacto posterior de Mo y el sustrato, reduciendo la densidad de defectos morfológicos en la superficie de la capa de Mo que se traducen a su vez en la generación de defectos estructurales en las capas depositadas. En este sentido, los resultados obtenidos muestran que la disminución de defectos en la superficie del sustrato es un aspecto importante para mitigar los defectos en la impresión del material precursor que, a su vez, son precursores de defectos en los dispositivos finales.

La segunda línea de trabajo para aumentar la calidad cristalina del material absorbedor se basa en la introducción de un elemento de dopaje beneficioso, como es el caso del Ge o el Na, que han demostrado tener un impacto positivo en el crecimiento de grano durante la síntesis del absorbedor. Un aspecto especialmente interesante es la posible mejora de la calidad cristalina de la región nanocristalina observada en la parte posterior de las capas depositadas sobre los sustratos cerámicos mediante la introducción en esta región de especies dopantes que se han reportado beneficiosas para la recristalización de las capas, como el Ge o los elementos alcalinos (Na, K, Rb...). En paralelo, sería importante extender el rango de espesores analizados, evaluando el espesor óptimo de las capas absorbedoras para los diferentes tipos de sustrato.

Otra línea interesante de mejora es la basada en la introducción de Se en la tinta precursora para mejorar la síntesis del material cuaternario o absorbedor durante su síntesis en el proceso de recocido reactivo.

Por último, la adición y optimización de los contactos metálicos mediante rutas electroquímicas como es el caso de *electroless*, puede mejorar la colección de cargas y de esta forma, incrementa la corriente efectiva de los dispositivos fotovoltaicos.

5.5 Referencias:

- [1] T. K. Todorov et al. *Prog. Photovolt: Res. Appl.* 2013; 21:82–87.
- [2] M. Colina et al. *Journal of Alloys and Compounds* 735 (2018) 2462-2470.
- [3] T. Schnabel et Al. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 117 (2013) 324-328.
- [4] Q. Guo et Al. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 105 (2012) 132-136.
- [5] S.G. Haass et Al. *Adv. Energy Mater.* (2017),1701-760,
- [6] M. Werner et Al. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 7 (2015) 12141-12146.
- [7] I. Becerril-Romero et Al. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 154 (2016) 11–17.
- [8] S. López-Marino et Al. *J. Mater. Chem. A*, 2016, 4, 1895–1907 / 1895.
- [9] I. Calvet et Al. *Mater. Lett.* 161(2015)636–639.
- [10] Q. Tian et Al. *CrystEngComm*, 2012, 14, 3847–3850.
- [11] F. Liu, in *International Photonics and Optoelectronics Meetings (POEM)*, Wuhan, China, May, 2013.
- [12] C. Candelise et Al. *Prog. Photovolt. Res. Appl.* 20 (2012) 816–831.
- [13] S. Lopez-Marino et Al. *Nano Energy* 26 (2016) 708–721.
- [14] C. Platzer-Björkman et Al. *Thin Solid Films*, vol. 535, no. 1, pp. 188–192, 2013.
- [15] H. Xie et Al. *J. Appl. Mater. Interfaces* 6 (2014) 12744-12751.
- [16] S. López-Marino et Al. *Chemistry* 19 (2013) 14814-14822.
- [17] H. Xie et AL. *ACS Applied Materials and Interfaces* 4 (6) (2014), 12744.
- [18] S. Lopez-Marino et Al. *Journal of Material Chemistry A* (2016), 4, 189.
- [19] Neuschitzer M et Al. *E 2016 J. Phys. D: Appl. Phys.* 49 125602.

Capítulo 6: Rutas químicas de bajo coste para el desarrollo de contactos posteriores semitransparentes para células solares de calcogenuro de capa fina

6.1 Introducción

Los módulos fotovoltaicos basados en CIGS constituyen una solución muy interesante y madura que combina la alta eficiencia y la estabilidad típicas de los enfoques basados en materiales inorgánicos. Las tecnologías CIGS han alcanzado recientemente una etapa de madurez industrial y están bien posicionadas para convertirse en los próximos años en las dominantes en el sector fotovoltaico de película delgada por haber logrado una eficiencia record del 23.4% a nivel de célula y 19.2% a nivel de módulo [1]. A nivel de costes, son tecnologías competitivas con las tecnologías dominantes de Si, a pesar de que su volumen de producción es mucho menor. Por otra parte, el elevado grado de flexibilidad tecnológica de estas tecnologías las hacen especialmente adecuadas para aplicaciones avanzadas de integración fotovoltaica, como la integración en edificios (BIPV), productos de consumo (PIPV), automoción (VIPV) y Agrovoltaica, tal como se describió en el capítulo 1.

En el caso de las aplicaciones para BIPV y Agrovoltaica, existe un interés creciente en el desarrollo de módulos semi-transparentes. Las soluciones desarrolladas hasta este momento se basan en el desarrollo de soluciones segmentadas en las que los módulos incluyen regiones sin la capa absorbidora que permiten el paso de la luz visible, tal como se muestra en la figura 1, donde se presentan ejemplos basados en la utilización de células de Si cristalino que se distribuyen dejando espacios vacíos entre ellas. La utilización de tecnologías de capa delgada como la tecnología CIGS permite avanzar un paso más en el desarrollo de soluciones de mayor calidad estética, y se basan en la aplicación de un proceso de gravado selectivo de la capa absorbidora utilizando típicamente procesos laser que permiten obtener gravados con una alta resolución espacial. Realizando un gravado suficientemente fino y con una densidad adecuada es posible obtener dispositivos semi-transparentes con transparencias en el rango 20 – 40% que presentan una buena homogeneidad óptica, en contraste con las soluciones basadas en la utilización de obleas de Si cristalino, tal como se muestra en la Figura 2.



Fig 1. Imagen de ejemplos de módulos fotovoltaicos semi-transparentes para aplicaciones de BIPV y Agrovoltaica basados en la integración de células de Si cristalino.

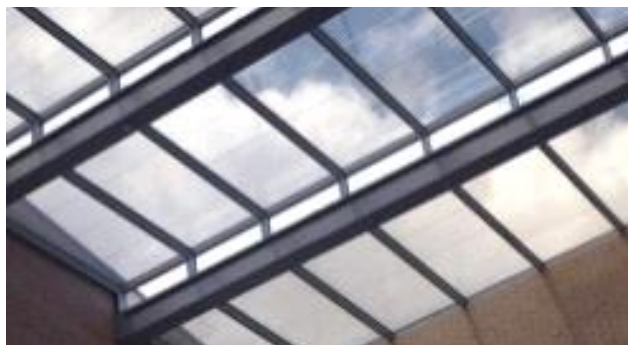


Fig2. Ejemplo de integración en BIPV de módulos semi-transparentes basados en utilización de tecnologías de capa delgada (Si amorfo) utilizando procesos de gravado selectivo de la capa absorbidora de alta resolución espacial.

No obstante, la aplicación de las tecnologías CIGS para estas aplicaciones se ve condicionada por la presencia en la arquitectura de la célula de un contacto posterior de Mo que determina un efecto de reflexión especular en la superficie posterior de los módulos, lo que degrada la calidad estética de los dispositivos. Esto plantea el interés en el desarrollo de soluciones alternativas basadas en la utilización de capas de TCOs (óxidos transparentes conductores), tal como se muestra en la Figura 3. Estas soluciones permitirían eliminar el efecto de reflexión especular característico de las capas metálicas de Mo. Además, la utilización de contactos semi-transparentes permitiría simplificar los procesos, no siendo necesario en este caso atacar el contacto posterior en los dispositivos para definir las regiones transparentes.

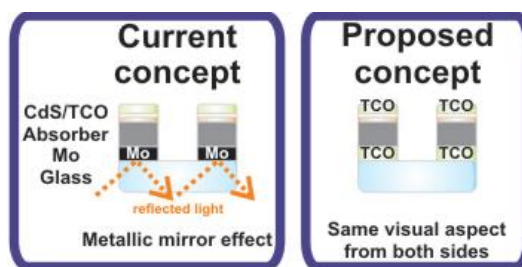


Fig. 3. Derecha: representación esquemática de dispositivo CIGS semi-transparente mostrando el problema asociado a la capa metálica de Mo. Izquierda: solución propuesta basada en la sustitución del contacto de Mo por contactos alternativos basados en capas de TCOs

Dentro del contexto del desarrollo de módulos fotovoltaicos semi-transparentes, la mejora de la calidad estética de los dispositivos CIGS es de gran importancia para garantizar un mayor nivel de aceptación de estas soluciones en el mercado. Esto implica un esfuerzo especial en la optimización y desarrollo de contactos basados en óxidos transparentes conductores o TCOs aptos para dispositivos de alta eficiencia fabricados

mediante tecnologías de bajo coste para grandes superficies de alta resolución horizontal y vertical. Esta propuesta implica una explotación más eficiente del potencial de las tecnologías CIGS, con el reemplazo de los procesos de deposición de pulverización catódica de Mo (sputtering) basados en vacío por enfoques de menor costo que se basan en estrategias químicas sin vacío de bajo CAPEX para reducir los costes de fabricación.

Además, el uso de material metálico en el contacto posterior de los dispositivos no permite la interconectividad de la celda superior en dispositivos tándem porque es imposible que la luz pase a través de la capa de electrodo metálico, ni permite el paso de la luz en dispositivos bifaciales diseñados para aprovechar la absorción de luz en ambos lados del dispositivo [2,3]. Para resolver este problema, Nakada et al, proponen el uso de materiales conductores transparentes o semitransparentes conocidos como óxidos conductores transparentes (TCO) en la arquitectura de las células que se muestra en la figura 4.

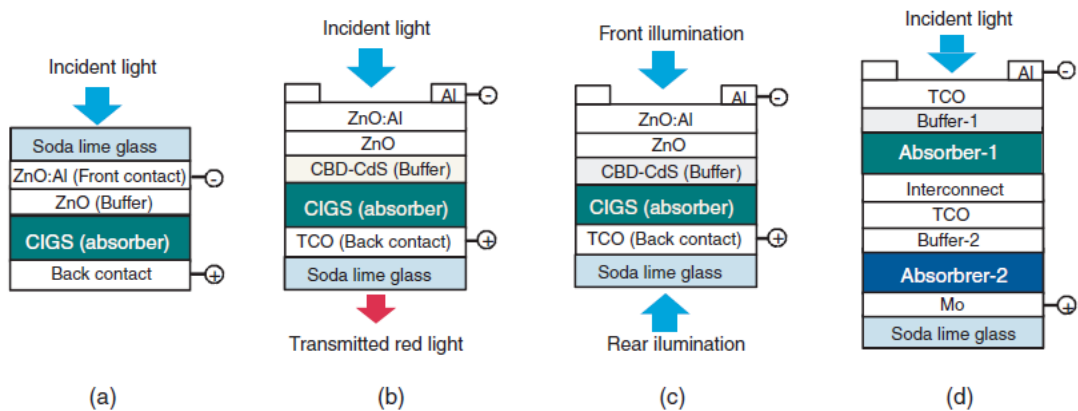


Fig 4. Estructuras de dispositivos de (a) tipo superestrato, (b) semitransparente, (c) bifacial y (d) célula solar de película delgada basadas en CIGS en tándem fabricadas utilizando contactos TCO.

En el trabajo de Tanaka et al., se han utilizado diferentes materiales TCO como: óxido de indio y estaño (ITO), ZnO dopado con Al (AZO), óxido de estaño (IV) y ITO dopado con Mn en células de estructura simple basadas en material CIGS y CGS (CuGaSe_2), estudiando también la temperatura en proceso de co-evaporación utilizado para el depósito de la capa absorbidora. En el estudio realizado, el TCO que ha permitido obtener dispositivos con los mejores parámetros opto-electrónicos ha sido el ITO en combinación con procesos de co-evaporación a 520°C , como se muestra en la tabla 1.

Absorber	Back contact	T_{sub} (°C)	V_{oc}	J_{sc} (mA/cm ²)	FF	η (%)
CIGS	SnO ₂	500	608	36.1	0.626	13.7
CIGS	ITO	520	682	34.4	0.682	15.2
CIGS	ZnO:Al	520	267	0.45	0.269	0.04
CIGS	ITO	550	564	33.7	0.518	9.6
CIGS	Mn/ITO	550	546	34.5	0.678	12.8
CIGS	SnO ₂	500	528	14.0	0.446	3.3
CGS	ITO	520	673	13.4	0.438	4.0

Tabla 1. Rendimiento celular de las células solares de película delgada CIGS y CGS fabricadas con contactos traseros de SnO₂, ITO y ZnO: Al.

El ITO es un material ampliamente conocido por sus propiedades ópticas favorables en términos de alta transmisión de luz y baja resistividad eléctrica. Es por estas propiedades que actualmente se utiliza en la fabricación de dispositivos optoelectrónicos como pantallas táctiles para maquinaria, teléfonos móviles o tabletas, pantallas en plasma (PDP), pantallas de cristal líquido (LCD) y otras aplicaciones [4-6]. Para la obtención de capas ITO funcionales, las principales tecnologías de deposición que se utilizan son las basadas en procesos de pulverización catódica o “sputtering” [7,8].

El coste de fabricación de las células y los módulos fotovoltaicos se puede reducir significativamente mediante la sustitución de los pasos de vacío por rutas químicas para acercarnos a una solución de industrialización de bajo costo. Pensando en ITO como un contacto posterior, existen varios trabajos enfocados a la sustitución del proceso de sputtering por vías húmedas para los electrodos ITO y AgNW / ITO (ITO con nanohilos de plata) que se han desarrollado para fotovoltaica orgánica (OPV) y diodos de emisión de luz orgánicos (OLEDs) [9-13]. En estos trabajos, la vía química basada en técnicas de impresión como *inkjet* y *spin-coating* ha sido demostrada con resultados prometedores en la fabricación de electrodos semitransparentes logrando valores de transmitancia superiores al 80% y valores de R_{sq} entre 200-515 Ω que permita un valor de resistividad de alrededor de $1 \cdot 10^{-2} \Omega\text{cm}$. Estos valores, no obstante, son demasiado elevados para la integración de los contactos en células CIGS (donde se requieren de capas con resistencia cuadro $\leq 30 \Omega$ para evitar una degradación significativa de la eficiencia de los dispositivos por efectos de resistencia serie). La introducción de nanohilos de plata permite mejorar la conductividad de las capas, obteniendo capas con una resistividad eléctrica del orden de $3 \cdot 10^{-4} \Omega\text{cm}$, similar a la obtenida en capas de ITO depositadas por sputtering. No obstante, para ello es necesario integrar una densidad elevada de nanohilos de plata que degradan la transparencia óptica de las capas [9].

Debido a los resultados prometedores obtenidos utilizando rutas químicas, es muy interesante centrar los esfuerzos en la adaptación de este tipo de tecnologías de bajo coste en la fabricación de contactos posteriores para dispositivos de película delgada de calcogenuro inorgánico. Para ello es necesario realizar un estudio de los procesos, analizando parámetros como la uniformidad y compacticidad de las capas, el control del

espesor y la presencia de defectos estructurales en la morfología de las capas que pueden afectar sus propiedades eléctricas y ópticas. A nivel cuantitativo, el objetivo que se plantea es el desarrollo de capas compatibles con los requisitos de resistencia cuadro ($\leq 30 \Omega \square$) y transparencia óptica en el visible ($\geq 80\%$) característicos de los procesos de sputtering.

Por todo lo mencionado anteriormente, este capítulo describe el desarrollo y demostración de procesos innovadores de bajo coste para soluciones semitransparentes (ST) en tecnología CIGS. Esto implica el reemplazo del contacto posterior de Mo, depositado mediante técnicas de alto vacío en la arquitectura tradicional del dispositivo CIGS, por un contacto posterior sintetizado basado en ITO como material TCO (óxido conductor transparente) utilizando procesos químicos que tienen un mayor potencial de reducción de costes que los procesos de sputtering. Para ello, se estudia y compara dos técnicas de impresión con capacidad de deposición con diseño deseado (*pattern*) con alta escalabilidad como es el caso de la serigrafía e *inkjet*.

6.2. Preparación de contactos traseros de ITO mediante serigrafía

En la siguiente sección se detalla la preparación del material precursor o tinta, su aplicación sobre sustratos de vidrio mediante procesos de serigrafía y tratamientos térmicos y la caracterización de las propiedades eléctricas (resistencia cuadrada y resistividad) y ópticas (trasparencia en el espectro visible) relevantes para su aplicación como contacto posterior semitransparente.

6.2.1 Preparación de tinta basada en NP de ITO aptas para impresión por serigrafía y proceso de deposición

Como es bien sabido, una tinta de serigrafía se compone generalmente de un sólido, vehículo o matriz, y puede contar con la presencia o no de aditivos como es el caso de dispersantes, agentes nivelantes, etc. Para la presente elaboración, el material sólido se compone de nanopartículas (NPs) de ITO. Para ello, una cantidad adecuada de nanopartículas de ITO pre-dispersadas en isopropanol (IPA, Sigma Aldrich, 30%, tamaño de partícula <100 nm) se coloca en un molino de bolas planetario y se agita a 300 r.p.m. durante 30 minutos. El impacto de los barriles en el interior del molino planetario pretende asegurar la homogeneidad en el tamaño de partícula de la distribución de NPs de ITO y ayuda a romper los agregados que pudieran estar presentes en la dispersión inicial. En la figura 5 se muestra el equipo empleado. Tras la primera molienda, la muestra se seca a 45 °C durante una noche (12 horas) para evaporar completamente el disolvente. Gracias a este paso, se consigue un fino polvo azul listo para la preparación de la tinta o pasta de serigrafía.

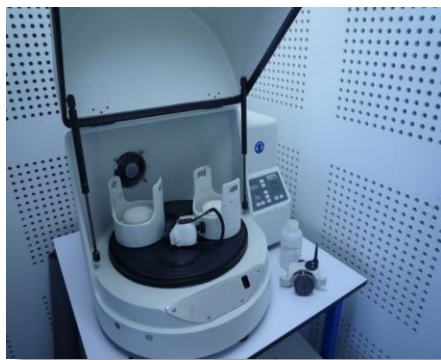


Fig. 5. Molino planetario de bolas utilizada en la etapa de pre-dispersión.

El vehículo o matriz consiste principalmente en una mezcla del disolvente con el plastificante (también conocido como “*binder*”). El contenido de plastificante se ajusta para obtener una viscosidad adecuada mínima de 18.000cP y permite obtener las propiedades reológicas pseudoplásticas necesarias para el proceso de deposición por serigrafía. Para ello, se añade un 20% en peso de etilcelulosa (Etocell® E-8003, Sigma

Aldrich) en butilcarbitol ya que con contenidos menores se obtienen viscosidades menores y, por ende, tintas demasiado fluidas, y si el contenido de *binder* es mayor, se obtendrían tintas más viscosas con un mayor contenido de materia orgánica a eliminar en posteriores tratamientos térmicos. El proceso de obtención del vehículo culmina tras la total disolución de la etilcelulosa (EC) en el disolvente tras 12 horas en condiciones de agitación a una temperatura de 60°C. En este momento, el contenido en sólido se añade al vehículo y la mezcla se agita durante 30 minutos hasta su total homogenización. La tinta semielaborada es conducida a través de tres rodillos distanciados por un ancho de separación conocido de 50, 35 y 5 μm. Este proceso asegura la homogenización de la tinta y la destrucción de agregados con tamaño de partícula superior a 5 μm. Con este procedimiento se ha preparado una serie de tintas con diferentes contenidos en sólidos (20%, 30%, 40% y 50%) y se han estudiado sus propiedades reológicas. Los resultados se plasman en la tabla 2.

%SSf	μ (Pa·s)	Tixotropía (Pa/s)
50	93	36987
40	77	23687
30	62	11486
20	40	7810

Tabla 2. Evolución de los parámetros reológicos de las tintas de serigrafía con la modificación de la formulación.

Teniendo en cuenta los límites de viscosidad (50Pa·s -100Pa·s) y de tixotropía (7500Pa/s – 20000Pa/s) definidos a partir del “knowhow” disponible en FAE para estos procesos, la tinta con 30% de contenido de NPs de ITO es la única candidata que reúne unos parámetros reológicos adecuados para su aplicación en procesos de serigrafía. Por lo tanto, se ha fijado el 30% en sólidos para el desarrollo de las tintas de serigrafía.

Tras la preparación de la tinta, ésta se agita en una máquina centrífuga antes de su aplicación mediante el equipo de serigrafía DEK Horizon. Para la deposición de la tinta sobre el sustrato, la tinta se dispone en una pantalla especialmente preparada, a través de la cual sólo un área específica permite que la tinta atraviese el material de la pantalla sobre el sustrato. Se utiliza una pantalla de hilo de acero adecuada para el uso de disolventes orgánicos con un TPI (*threads per inch*) de 325 y 625 (figura 6-A). El espesor de la película capilar elegido es de 10 μm (espesor definido para los depósitos finos mediante esta técnica).

Una vez realizada la preparación de la máquina se limpia el sustrato de vidrio de dimensiones 5x5cm² con acetona y etanol secuencialmente secando los sustratos con aire tras cada limpieza. Tras el proceso de limpieza, se realizan impresiones obteniendo

muestras con el equipo semiautomático con diferentes espesores de depósito imprimiendo capa a capa (1-4 capas) para estudiar la influencia del espesor en las propiedades ópticas y eléctricas de las capas depositadas. Los espesores de las capas se han medido con un perfilómetro Cyberscan. Finalmente, la tinta depositada se seca a 100° C durante 30 min para asegurar la evaporación del disolvente y el material precursor está listo para iniciar el proceso de sinterización y obtener el contacto posterior de TCO final. Tal como se muestra en la figura 6-B, las capas obtenidas resultantes del proceso de impresión muestran un aspecto homogéneo semi-transparente en toda la superficie.

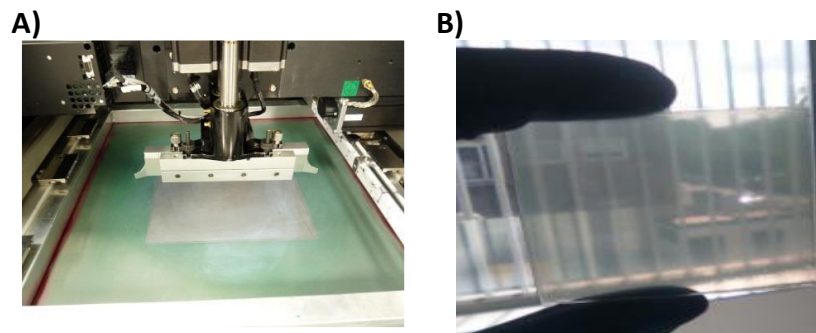


Fig 6. Equipo de serigrafía utilizado en la preparación de las muestras en la sección A) e imágenes del aspecto de las muestras secas antes del proceso de sinterización en la sección B).

A continuación, se ha realizado un tratamiento térmico para eliminar los compuestos orgánicos presentes en la capa. Para ello, se utiliza una atmósfera de aire que favorece la descomposición y quemado de los compuestos orgánicos. Se programa una rampa de incremento de temperatura de 10° C/min para obtener la temperatura final deseada, seguida de una etapa de permanencia en la temperatura objetivo de 2 horas. A continuación, el tratamiento térmico finaliza dejando que las muestras se enfríen de forma libre hasta la temperatura ambiente. Este tratamiento se ha aplicado a todas las muestras utilizando diferentes temperaturas de permanencia para estudiar el impacto de la temperatura de sinterización en las propiedades finales de la capa funcional. Las temperaturas elegidas son 400°C, 475°C y 550°C, que son superiores a la temperatura de descomposición de la etilcelulosa entre 350°C y 400°C dependiendo de la masa molecular de este compuesto polimérico.

6.2.2 Caracterización de los depósitos de ITO obtenidos mediante serigrafía

Se han obtenido muestras semitransparentes de tonalidad amarilla y diferentes espesores mediante tratamientos de sinterización realizados con diferentes temperaturas de permanencia. Como primer objetivo del estudio propuesto, se han elegido muestras con el mismo espesor de ITO para analizar el impacto de la temperatura en el proceso de sinterización sobre la transparencia y propiedades eléctricas (resistencia cuadro R_{sq} y resistividad eléctrica) de las capas. Para ello, se han elegido muestras de un espesor intermedio de unos $4.5 \mu\text{m}$.

La tabla 3 muestra los valores de R_{sq} en relación con los diferentes tratamientos térmicos a los que se han sometido las muestras. Como es evidente, a medida que aumenta la temperatura de sinterización el valor de R_{sq} disminuye, así como la resistividad del material, aunque esta disminución no es tan pronunciada como cabría esperar. Por un lado, esto es debido a que el aumento de la temperatura permite que la interconectividad de las NPs de ITO mejore y, por lo tanto, aumentan los caminos de conducción eléctrica en el material [12]. Por otro lado, es bien sabido que al aumentar la temperatura a la que se somete el material ITO, el oxígeno presente en la atmósfera del aire puede reaccionar con el propio material eliminando vacantes de oxígeno. Hay que recordar que la conducción del ITO se debe al dopaje de iones de estaño y a la existencia de vacantes de oxígeno [14]. Por tanto, la eliminación de cada vacante de oxígeno limita la posibilidad de que se conduzcan dos electrones como sugiere el mecanismo de conducción de este material [15,16], lo que limitaría el aumento de resistividad con la temperatura de sinterización debido a la mejora de la interconectividad de las NPs de ITO.

Proceso de sinterizado	R_{sq} (Ω/\square)	ρ (Ωcm)
550°C @ 10°C/min + 2h dwell	400	$3,76 \cdot 10^{-1}$
475°C @ 10°C/min + 2h dwell	650	$3,06 \cdot 10^{-1}$
400°C @ 10°C/min + 2h dwell	800	$1,88 \cdot 10^{-1}$

Tabla 3. Valores R_{sq} y ρ de muestras con el mismo espesor obtenidas por tratamiento térmico en el que varían las temperaturas de objetivo en el tratamiento.

La figura 5 muestra el comportamiento en términos de transmitancia luminosa de las muestras sinterizadas a diferentes temperaturas. Observando los valores de transmitancia en el espectro visible, donde el valor de referencia se ha elegido en 600nm para poder comparar entre las muestras, es visible cómo el aumento de la temperatura

de sinterización de 400°C a 550°C permite un aumento de la transmitancia de la luz del 40% al 50% (10%). Este hecho está relacionado con un posible aumento del tamaño de grano en las muestras al aumentar la temperatura del tratamiento térmico. Este aumento del tamaño de grano entre las partículas de ITO reduce los límites de grano entre las partículas, lo que facilita el paso de la luz a través de la capa en lugar de ser dispersada.

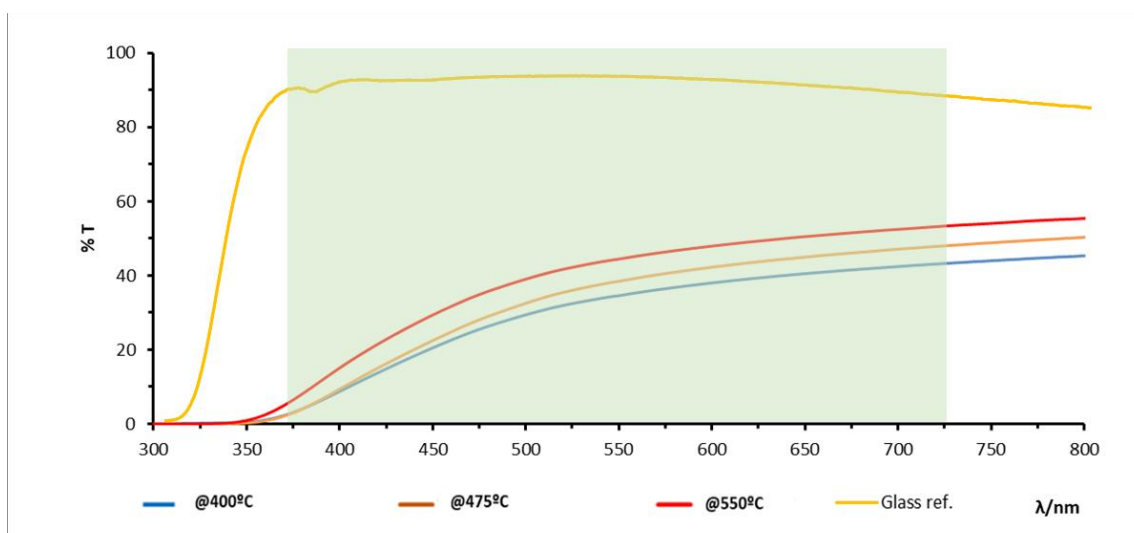


Fig. 7. Gráfico de transmitancia de las muestras obtenidas variando las temperaturas de sinterización: 400°C azul, 475°C marrón y 550°C rojo. En amarillo se representa la transmitancia del vidrio. En verde se representa el rango de longitudes de onda del espectro visible.

Una vez estudiado el impacto de la temperatura de sinterización en las propiedades ópticas y eléctricas de las capas, se ha realizado un estudio del impacto del espesor de la capa fijando la temperatura del proceso térmico en 550°C ya que es la temperatura con la que se han obtenido los mejores resultados ópticos.

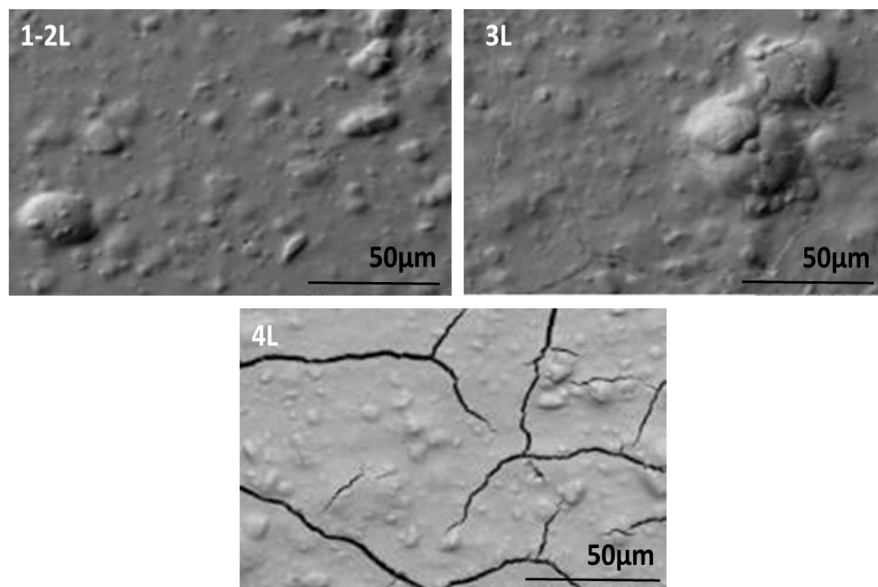
En el apartado a) de la figura 8 se muestra la tabla en la que aparecen los valores de R_{sq} y resistividad medidos en las capas depositadas con diferentes espesores. Las mediciones muestran una disminución del valor de R_{sq} a medida que aumenta el espesor de la capa. Esta disminución se produce hasta que el espesor de la capa supera los 8 μm . En el apartado b) de la figura 8 se muestran las imágenes por SEM obtenidas a pocos aumentos, en las que se observa la existencia de agregados en la superficie de todas las capas. Cuando se superan los espesores mencionados anteriormente, se observa también la aparición de grietas, lo que implica la aparición de tensiones estructurales durante el proceso de sinterización que estarían asociadas a un espesor excesivo de las capas. Estos defectos determinan unos valores de resistividad superiores a los esperados, y permiten entender los bajos valores de transmitancia óptica de las capas en comparación con los obtenidos en capas de referencia depositadas por sputtering, tal como se puede ver en la

figura 6 c. El resultado más favorable en términos de transmitancia a 600 nm (espectro visible) es del 60% para las capas de espesor más reducido (procesos 1L).

A)

#Layers	Espesor (μm)	$R_{sq}(\Omega/\square)$	$\rho (\Omega\text{cm})$
1	2.2	650	$1,43 \cdot 10^{-1}$
2	4.7	400	$1,88 \cdot 10^{-1}$
3	7.4	200	$1,48 \cdot 10^{-1}$
4	12.2	450	$5,49 \cdot 10^{-1}$

B)



c)

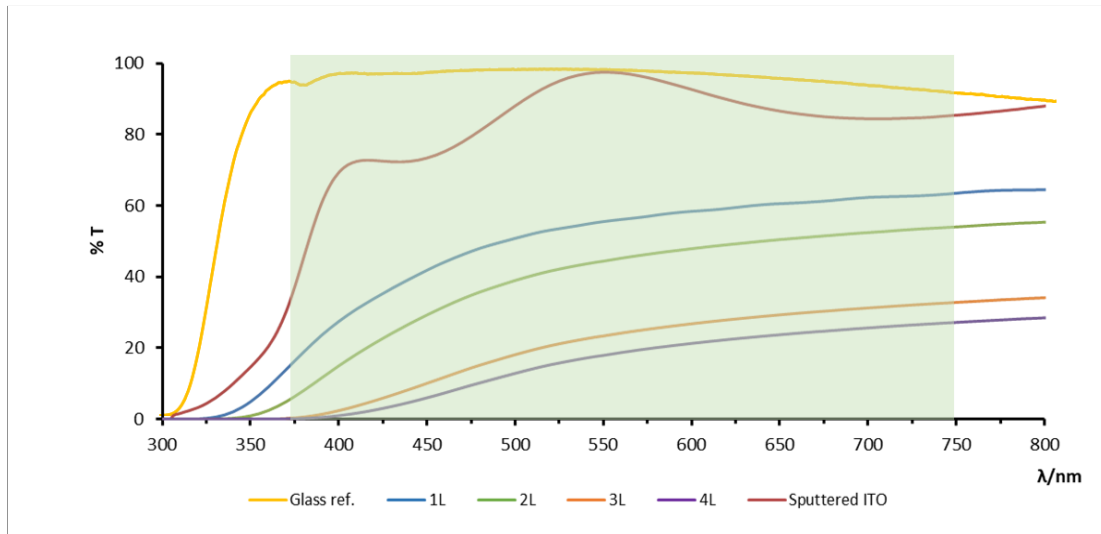


Fig. 8. A: Valores R_{sq} y ρ de las capas depositadas con diferentes espesores y sinterizadas a 550°C . B: Imágenes SEM de la superficie de las capas. C: Transmitancia óptica de las capas. Se incluye también la transmitancia del sustrato de vidrio y la transmitancia de una capa de ITO de referencia depositada sobre el sustrato de vidrio mediante procesos de “sputtering”.

Los agregados observados en las imágenes de SEM están intrínsecamente relacionados con el propio proceso de fabricación de las tintas y a la vista de los resultados obtenidos, parece difícil que exista un margen claro de mejora utilizando la técnica de serigrafía para la impresión de tintas basadas en NP de ITO. Esto ha llevado a plantear el desarrollo de procesos alternativos de impresión que permitan resolver los problemas planteados para el depósito de capas de ITO con propiedades de transparencia y resistencia cuadro compatibles con los requisitos necesarios para su utilización como contacto posterior semi-transparente en las células solares.

6.3 Preparación de contactos traseros de ITO mediante Inkjet

Un punto clave para resolver los problemas planteados en los procesos de serigrafía es la utilización de técnicas de impresión que permitan una formulación de tintas con un mayor grado de dispersión. En este sentido, se ha planteado la utilización de una técnica de impresión por chorro de tinta o “*inkjet*”.

Así, la formulación de las tintas de chorro de tinta no requiere de un aglutinante plástico que proporcione un determinado comportamiento reológico necesario para el proceso de deposición. Por lo tanto, la viscosidad requerida es notablemente menor (8-20cP). El hecho de no necesitar aglutinante en la formulación de la tinta tiene connotaciones positivas en la dispersión de la carga sólida, ya que la energía suministrada a la mezcla se focaliza directamente en la rotura de los agregados sin la presencia de compuestos plásticos que puedan absorber estos impactos. Además, el uso de la técnica de inyección de tinta es compatible con los métodos de fabricación de rollo a rollo, y permite reducir el material sobrante en comparación con otras técnicas de impresión o deposición física. Otro aspecto interesante de la técnica es que permite la impresión de patrones complejos con alta resolución lateral, lo que es especialmente interesante para el desarrollo de módulos con geometrías complejas adaptados al diseño del producto en el que se plantea su integración. La técnica de inyección de tinta es un método de deposición con un potencial elevado de reducción de costes y compatible con el escalado de la producción para su integración en procesos industriales de fabricación de los módulos.

En las siguientes secciones se describe el estudio realizado para el desarrollo de los procesos, incluyendo la preparación del material precursor o tinta, su aplicación sobre sustrato de vidrio mediante procesos de impresión *inkjet* y tratamientos térmicos y su caracterización eléctrica y óptica. En el desarrollo de los procesos se han tenido en cuenta las lecciones aprendidas durante el estudio de la técnica de serigrafía, que se han aplicado al desarrollo de los procesos de inyección de tinta o *inkjet*.

6.3.1 Preparación de tinta basada en NP de ITO aptas para impresión por *inkjet* y proceso de deposición

Para la formulación de las tintas aptas para su aplicación por *inkjet* se sigue una estrategia similar a la de la producción de tintas de serigrafía salvando las diferencias entre ambas técnicas. Como se ha explicado en el capítulo introductorio, la técnica de impresión conocida como *inkjet* implica el uso de tintas de baja viscosidad (8cP-18cP) de naturaleza newtoniana, es decir, la viscosidad no varía cuando se aplica un esfuerzo de cizalla. Por esta razón, la formulación de las tintas diseñadas para su uso por inyección de tinta no requiere la adición de aglutinantes o *binders* de naturaleza polimérica que aumenten la carga orgánica de la tinta. Otro aspecto crucial a tener en cuenta es el tamaño de partícula del sólido utilizado, ya que se recomienda que el tamaño del sólido a depositar no supere el 10% del tamaño de la boquilla para evitar la obstrucción de la misma. Por último, el disolvente utilizado no debe ser un disolvente altamente volátil, ya que un secado rápido de la tinta en la boquilla provocaría una indeseable obstrucción de la misma.

Teniendo en cuenta estas premisas, la formulación de la tinta ITO para la inyección de tinta se ha realizado siguiendo los siguientes pasos. El primer paso es común al utilizado en las técnicas de serigrafía, y consiste en la dispersión en un molino planetario (300 rpm, 30 min) de la pre-dispersión de las nanopartículas (ITO Sigma Aldrich, 30% p/p en IPA, tamaño de partícula <100 nm). Después de la molienda, el disolvente se seca a una temperatura superior a 45°C durante el tiempo necesario para la eliminación total del disolvente. El residuo sólido azul resultante de esta etapa se añade al vehículo que, en el caso de la tinta preparada para *inkjet*, se compone de 50% p/p de etilenglicol y 50% de IPA. A la mezcla del contenido sólido más el vehículo, se añade un 1% p/p de monoetanolamida (MEA), se sónica durante 30 minutos y se deja la mezcla en condiciones de agitación durante 24 horas. El valor del dispersante ha sido escogido tras un estudio de sedimentación con diferentes concentraciones de dispersante en peso (0,1%, 0,2%, 0,5%, 1% y 1,5%). Para llevar a cabo este estudio se prepararon diferentes tintas con el método descrito anteriormente y tras la adición del dispersante, la tinta fue sometida a un tratamiento de ultrasonidos durante 24 horas. Tras este tiempo, se dejó la tinta en reposo y se observó si existe o no sedimentación del contenido sólido en el fondo del vial. De este estudio, se ha deducido que concentraciones a partir del 1% en peso de monoetanolamina son suficientes para dispersar de forma adecuada el contenido de NP ya que no se observa sedimentación pasada una semana desde su preparación.

Al final del proceso de preparación de la tinta, se mide la viscosidad con la ayuda de viscosímetro. La tinta tiene un valor de viscosidad de 12cP a temperatura ambiente.

Antes de la impresión, la tinta se vuelve a sonicar durante 5 min, se filtra en un filtro de fibra de vidrio de $1,2 \mu\text{m}$ apto para disolventes orgánicos y se limpia el sustrato con acetona y etanol. A continuación, se cargan 2 ml de tinta en la boquilla piezoeléctrica del cartucho de 10 pico-litros (DMC-11610) y el sistema está listo para el proceso de impresión. Para una correcta impresión, el sustrato se calienta a temperaturas de 60°C lo que permite mejorar la mojabilidad de la tinta, y se ajustan los siguientes parámetros de la máquina: Frente de onda, distancia entre gotas ($35 \mu\text{m}$) y voltaje del elemento piezoeléctrico (20 V). Los depósitos se realizan sobre un sustrato de vidrio de $5 \times 5 \text{ cm}^2$ y se secan a 100°C durante 30 min. Una vez seco el depósito, se introduce la muestra en el horno para aplicar el siguiente tratamiento térmico de sinterización: rampa de subida de temperatura a $10^\circ\text{C}/\text{min}$ desde temperatura ambiente hasta 550°C , tiempo de permanencia de 1 hora a 550°C y enfriamiento libre hasta temperatura ambiente. Los depósitos se han realizado con la impresora Dimatix Materials DMP-2850 Fujifilm imprimiendo diferentes espesores de depósito capa a capa (1-4 capas) para estudiar el impacto del espesor de la capa en sus propiedades eléctricas y ópticas. La figura 9 muestra el aspecto de las capas depositadas con diferentes espesores después del proceso de sinterización.

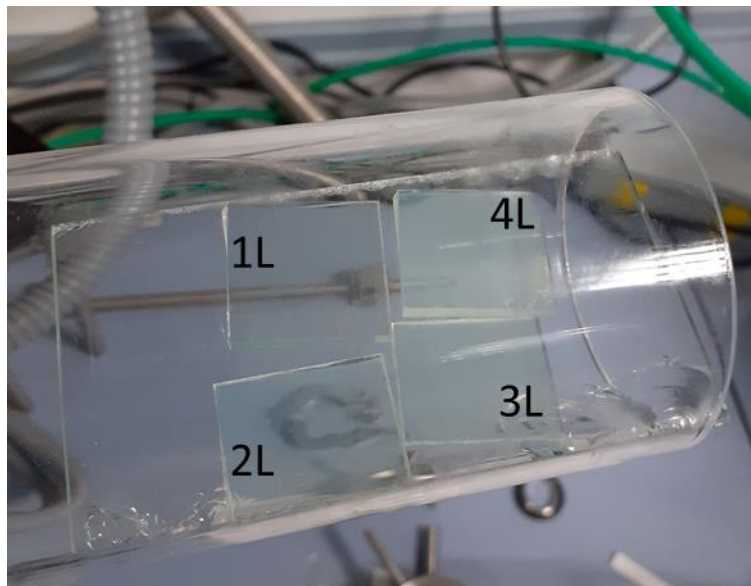
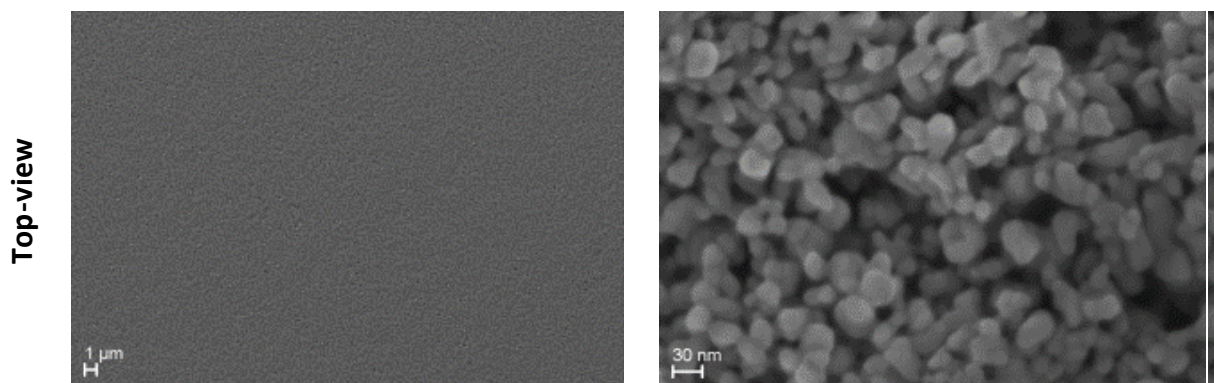


Fig9. Aspecto de las muestras obtenidas mediante técnica de inyección de tinta con diferentes espesores después del proceso de sinterización.

6.3.2 Caracterización de los depósitos de ITO obtenidos mediante impresión por inkjet

Tal como se muestra en la figura 9, los depósitos obtenidos por *inkjet* tienen un aspecto homogéneo en toda la superficie, y presentan un grado elevado de transparencia aunque con una cierta tonalidad amarilla. La caracterización SEM de la superficie de las capas depositadas (figura 10) muestra capas de ITO de alta calidad libres de agregados y de defectos morfológicos como grietas o *pin-holes*, a diferencia de lo que se observó en los depósitos obtenidos por serigrafía donde estos defectos sí están presentes en las capas depositadas. Las imágenes SEM obtenidas a mayor magnificación muestran un elevado grado de interconexión de las nanopartículas, con un tamaño de partícula que está dentro del rango esperado de la materia prima (20-30 nm). Las imágenes en sección transversal dejan clara también la alta homogeneidad de los depósitos, que se caracterizan por presentar un espesor constante a lo largo de la superficie de las muestras. Más en detalle, las imágenes SEM obtenidas a mayores aumentos muestran también la presencia de huecos de dimensiones nanométricas en el interior de las capas. Este fenómeno es común en capas obtenidas tras un proceso de sinterización, ya que durante el recocido el material orgánico se evapora o descompone formando especies gaseosas que tienden a escapar a la atmósfera. Otra posible causa se debe a la existencia de burbujas de aire que pueden haber quedado atrapadas en la tinta y que han sido eliminadas durante el proceso térmico de sinterización, dejando estos huecos nanométricos. La presencia de estos defectos sugiere el interés en implementar un tratamiento adicional de post-recocido que permita mitigar su efecto sobre las propiedades eléctricas y ópticas de las capas.



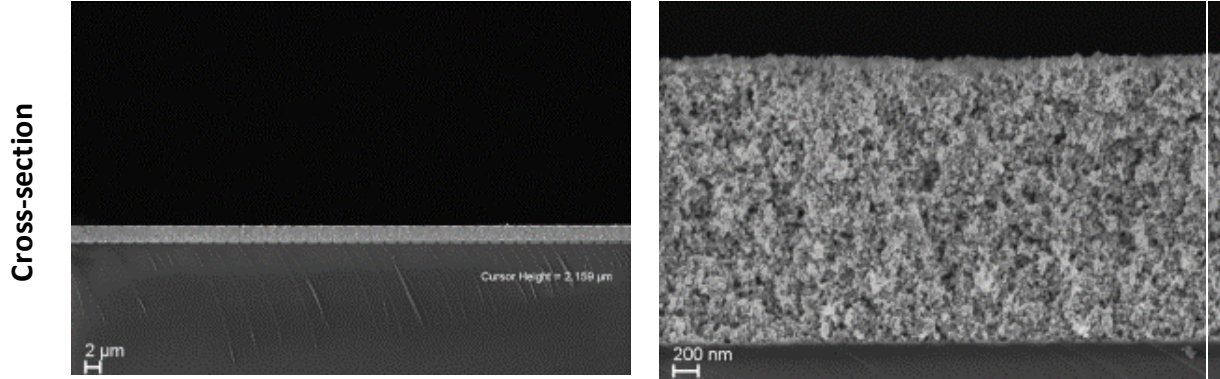


Fig. 10. Imágenes SEM de la superficie y de sección transversal de la muestra obtenida por inyección de tinta (2 capas) después del proceso de sinterización.

En cuanto a las propiedades eléctricas de las capas obtenidas, en la tabla d4 se muestra cómo el aumento del espesor de la capa conlleva una reducción del parámetro R_{sq} . Por otra parte, no se observa una variación notable en la resistividad del material obtenido. Además, la disminución de la R_{sq} al aumentar el espesor de la capa va acompañada también de una disminución de la variabilidad de este valor, tal como se muestra en la Figura 11, donde se han representado los valores de R_{sq} medidos en diferentes muestras depositadas con los diferentes espesores analizados.

#Layers	Thickness (μm)	$R_{sq}(\Omega/\square)$	$\rho (\Omega\text{cm})$
1	0.96	328	$3.31 \cdot 10^{-2}$
2	1.80	174	$3.60 \cdot 10^{-2}$
3	2.77	138	$3.88 \cdot 10^{-2}$
4	3.68	111	$3.68 \cdot 10^{-2}$

Tabla 4. Valores R_{sq} y ρ de las muestras con diferentes espesores por inkjet.

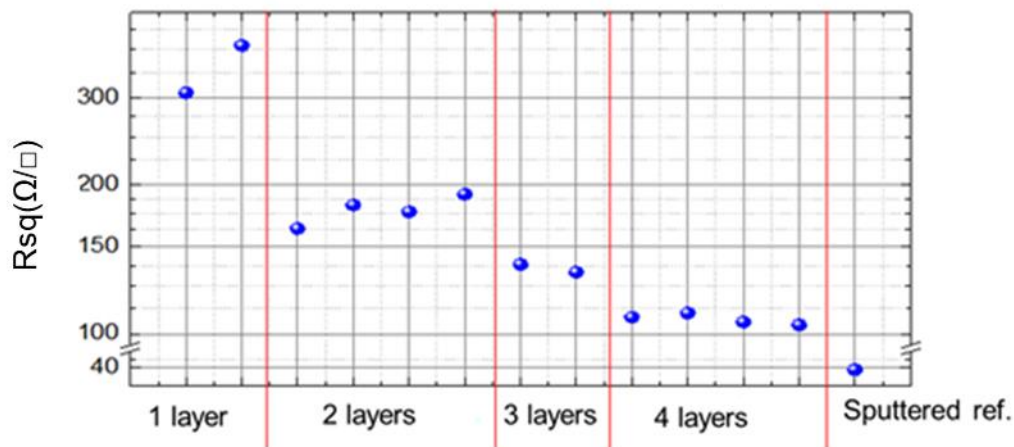


Fig. 11. Valores de R_{sq} de muestras con el mismo tratamiento térmico en el que varía el espesor de la capa de ITO.

El comportamiento óptico de las muestras se ha estudiado con mediciones de la transmitancia de las capas funcionales a diferentes longitudes de onda como en el caso de las muestras serigrafiadas. El estudio en un amplio rango de longitudes de onda (330 nm a 3000 nm) muestra diferencias de transmitancia entre las muestras a longitudes de onda contenidas entre 1500 nm y 2000 nm. Así, las muestras con menor espesor de capa presentan una transmitancia (a 1500 nm) en torno al 70% que disminuye hasta el 60% al aumentar el espesor de la capa (muestras con 4 capas). Este hecho se ha asociado con la presencia de un efecto de Resonancia de Plasmón Superficial (SPR), que viene afectado por parámetros como la composición del material entre las nanopartículas de ITO, el tamaño de las partículas y la morfología que da lugar a un empaquetamiento de estas NPs en la superficie [17], lo que explicaría las variaciones observadas entre las diferentes muestras.

Dentro del rango espectral del visible (longitudes de onda entre 375 nm y 725 nm) se puede observar cómo todas las muestras presentan una transmitancia igual o superior al 80% a la longitud de onda de 600nm. Cuando la longitud de onda se aproxima al UV, se observa una disminución de la transmitancia al aumentar el espesor de la capa, siendo en todos los casos el valor de la transmitancia mayor que el obtenido en las capas depositadas por serigrafía.

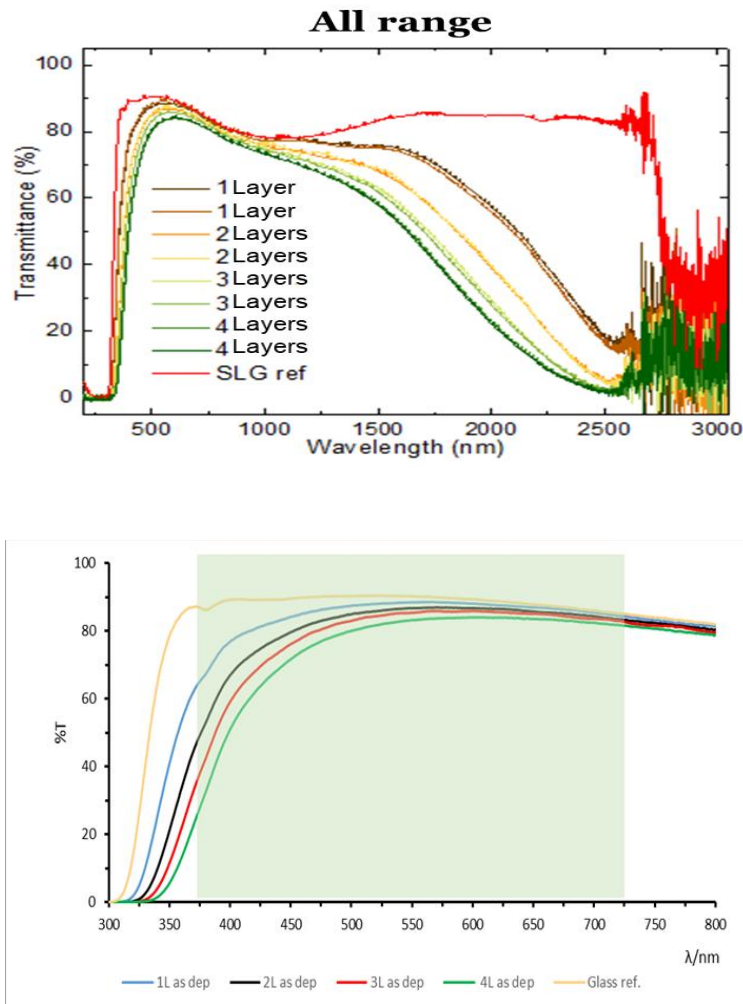


Fig. 12. Gráfico de transmitancia óptica de las muestras de ITO obtenido variando el grosor de la muestra en todo el rango espectral (arriba) y en el rango espectral del visible (abajo).

Las capas de ITO depositadas mediante *inkjet* muestran por tanto una mejora considerable en sus propiedades eléctricas y ópticas respecto las obtenidos en las capas depositadas por serigrafía. No obstante, los valores de R_{sq} son aún demasiado elevados para la implementación de las capas como contactos eléctricos en los dispositivos fotovoltaicos. Para ello se requiere de valores de resistencia cuadro del orden o inferiores a $30 \Omega/\square$, similares a los obtendios en capas de ITO depositadas por procesos de sputtering. La tabla 5 muestra la comparación entre los parámetros eléctricos (R_{sq} y resistividad eléctrica) y ópticos (transmitancia a 600 nm) obtenidos en una capa de ITO de referencia depositada mediante un proceso de sputtering, y las capas depositadas por impresión *inkjet* de mayor y menor espesor (correspondientes a los procesos 1L y 4L). La mayor resistencia de los contactos depositados por *inkjet* se ha asociado con la presencia

de los defectos estructurales (huecos nanométricos) observados en las imágenes de SEM de sección transversal de alta magnificación.

Muestra	Espesor (μm)	$R_{sq}(\Omega/\square)$	$\rho (\Omega\text{cm})$	%transmitancia (600nm)
ITO Sputtering	0.5	30	$1.54 \cdot 10^{-4}$	85
ITO inkjet 1L	0.96	328	$3.31 \cdot 10^{-2}$	85
ITO inkjet 4L	3.68	111	$3.68 \cdot 10^{-2}$	80

Tabla 5. Comparativa entre Contactos de ITO impresos por *inkjet* que han dado mejores valores de resistencia y % transmitancia enfrentadas con valores de contacto de ITO obtenido mediante *sputtering*.

Para alinear las propiedades opto-electrónicas de los contactos de ITO impresos con los que ofrecen las muestras obtenidas mediante técnicas de depósito físicas de alto vacío (lo que implica fundamentalmente reducir la resistencia eléctrica de las capas) se ha estudiado la implementación de un tratamiento térmico adicional (post-annealing) de optimización de las capas, que se describe en el siguiente apartado.

6.3.3 Optimización de las capas depositadas mediante un tratamiento térmico (post-annealing)

Una vez obtenidas y caracterizadas las muestras mediante técnicas de impresión con tinta precursora con NP de ITO y su posterior proceso de sinterización, se ha estudiado el efecto del post-annealing o posterior recocido sobre las propiedades opto-electrónicas de las muestras. En la literatura se encuentran estudios donde se estudia el efecto de un post-annealing en las propiedades del ITO depositado aplicando diferentes atmosferas con muestras depositadas por técnicas de deposición de alto vacío, pero sin estudiar la posible influencia del espesor de las capas depositadas [10,11,22]. En este estudio, se ha analizado tanto el efecto del espesor de las capas depositadas como la temperatura del proceso de post-annealing. Más en detalle, se han estudiado procesos de recocido en diferentes atmósferas (en aire y en vacío suave, con un nivel de vacío en torno de 10^{-2} bar) y a diferentes temperaturas: 200° C, 300° C, 400° C y 500° C. Estos tratamientos se han llevado a cabo mediante una rampa de temperatura de 20° C/min ascendiendo desde la temperatura ambiente hasta la temperatura objetivo, seguida de un tiempo de permanencia de 1 hora y posterior enfriamiento libre hasta temperatura ambiente.

En la figura 13 se representan los valores de R_{sq} medidos en las capas depositadas y recocidas en vacío a diferentes temperaturas, en función del espesor de las capas. Tal como se muestra en la figura, el proceso de “post-annealing” determina una disminución relevante de la resistencia cuadro de las capas, que se observa en todo el rango de temperaturas analizado (desde 200°C hasta 500°C). Esta disminución es más pronunciada y más uniforme cuando aumenta el espesor de las capas, de manera que para las capas depositadas con mayor espesor la resistencia cuadro de la capa muestra una menor dependencia de la temperatura del proceso. Más en detalle, para las capas depositadas con espesores inferiores a 1 μm se obtienen valores de R_{sq} después del proceso de post-annealing cercanos a 100 $\Omega \square$, con valores en el rango entre 90 y 128 $\Omega \square$ (en función de la temperatura del proceso). Al aumentar el espesor de la capa tanto el valor de R_{sq} como su variación con la temperatura del proceso disminuyen, obteniendo para las capas depositadas con un espesor de 3.68 μm (proceso 4L) un valor de R_{sq} en el rango 20-30 $\Omega \square$ para todo el rango de temperaturas utilizadas en el proceso de post-annealing. Es importante destacar que estos valores son similares a los valores típicos de resistencia cuadro obtenidos en capas de ITO depositadas mediante procesos de sputtering (ver tabla 6), y son compatibles con la implementación de las capas como contactos eléctricos en dispositivos fotovoltaicos.

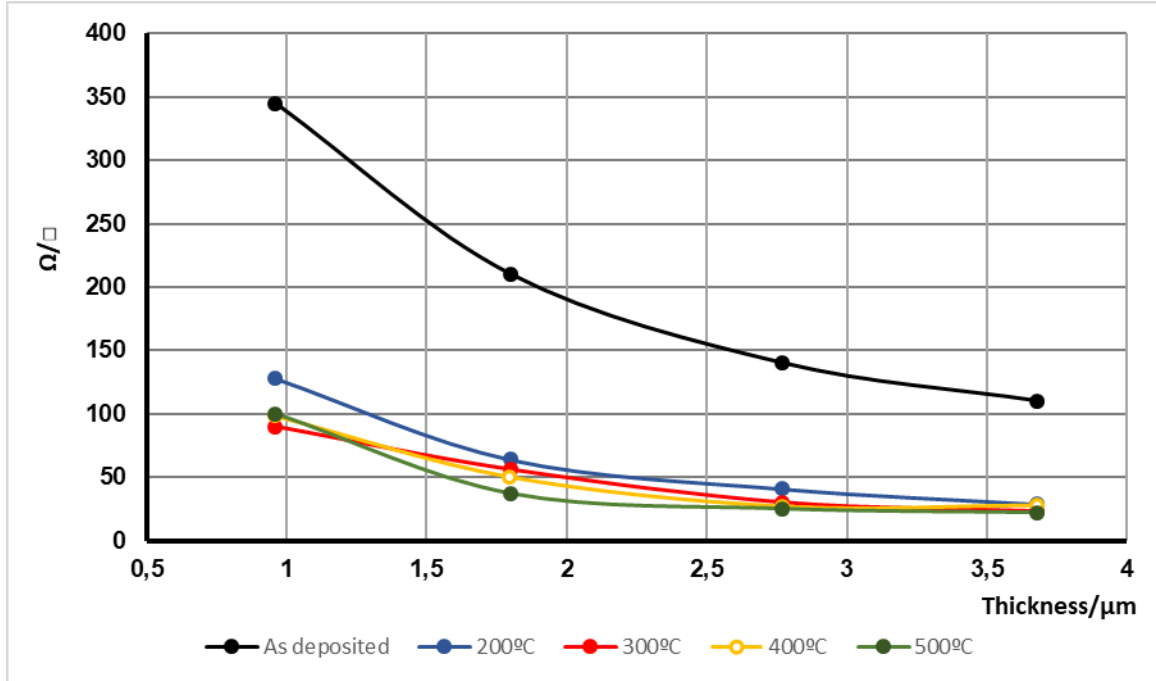


Fig. 13. Valores de R_{sq} en relación con el efecto de la temperatura de post-annealing en muestras de diferentes espesores.

Thickness (μm)	Post-annealing $T(^{\circ}\text{C})$	$R_{sq}(\Omega/\square)$	$\rho(\Omega\text{cm})$
0.96 (1L)	200	128	1.23E-02
	300	90	8.64E-03
	400	98	9.41E-03
	500	100	9.60E-03
1.8 (2L)	200	64	1.15E-02
	300	56	1.01E-02
	400	50	9.00E-03
	500	37	6.66E-03
2.77 (3L)	200	41	1.14E-02
	300	30	8.31E-03
	400	27	7.48E-03
	500	25	6.93E-03
3.68 (4L)	200	26	9.57E-03
	300	26	9.57E-03
	400	27	9.94E-03
	500	22	8.10E-03

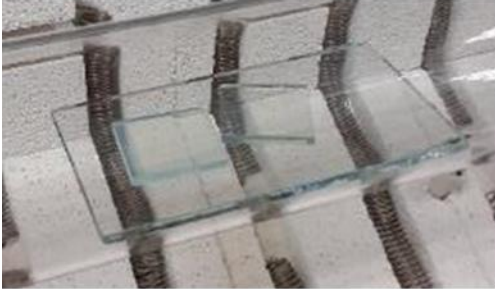
Tabla 6. Valores R_{sq} y ρ de los contactos de ITO preparados con diferentes espesores por *inkjet* después del *post-annealing* en atmósfera de vacío.

Este comportamiento viene determinado por el impacto del proceso de post-annealing en la resistividad eléctrica de las capas: tal como se muestra en la Tabla 6, el proceso de post-annealing determina una reducción de la resistividad eléctrica de las capas desde un valor en el rango de $(3-4) \times 10^{-2} \Omega \text{ cm}$ (después del proceso de sinterizado, Tabla 4) a valores en el rango de $(8-10) \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$, lo que implica una reducción en un factor ~ 4 de este parámetro. Esta disminución de la resistividad eléctrica está estrechamente relacionada con la atmósfera utilizada durante el tratamiento de post-annealing. En principio, el desarrollo de los procesos térmicos en atmósfera de vacío cabe esperar que produzca una disminución del contenido de oxígeno en las capas [18,19], lo que determina un aumento del número de vacantes de oxígeno que contribuyen a aumentar la conductividad eléctrica de las capas, de acuerdo con los mecanismos de conducción propuestos en el ITO [20,21]. Esto contrasta con los resultados reportados en la literatura cuando los procesos térmicos se realizan en una atmósfera rica en oxígeno o en aire, en los que se observa un aumento de la resistividad del ITO que ha sido asociado con una reducción en la concentración de vacantes de oxígeno como resultado de la incorporación de oxígeno en las capas [11,22]. Para confirmar este efecto, se ha realizado un tratamiento de recocido en aire a 500°C en las capas depositadas de mayor espesor (proceso 4L) después del tratamiento de post-annealing en vacío, observando en este caso un aumento de la resistencia cuadrada de las capas en más de un orden de magnitud (hasta valores del orden de $1000 \Omega \square$).

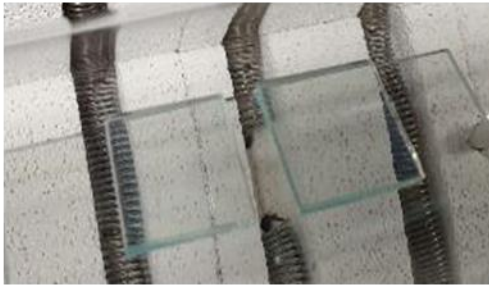
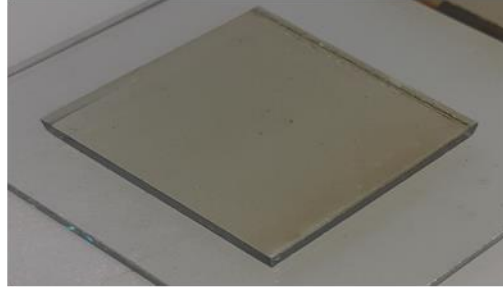
Por otra parte, los procesos de post-annealing realizados en vacío a $T = 200^\circ \text{C}$ mejoran también la calidad óptica de las capas, observando una reducción de la coloración amarilla de los depósitos junto con una mejora de la transparencia en el visible de las capas (figuras 14 y 15). Para temperaturas superiores a 300°C se observa un efecto de oscurecimiento gradual de las capas que aumenta con la temperatura del proceso y que está asociado a una pérdida de transparencia óptica (figuras 14 y 15).

Este comportamiento ha sido asociado con una pérdida de la cristalinidad de las capas [31] que vendría determinada por la disminución del contenido de oxígeno en los procesos de recocido en vacío. En el caso de las muestras tratadas a 200°C , en las cuales la transparencia aumenta, el compactamiento y ordenamiento de las capas inducidos por el tratamiento térmico tienen lugar sin que se produzca una pérdida excesiva de oxígeno en la estructura, ya que a 200°C la difusividad del oxígeno es menor. Esto explicaría el aumento observado en la transparencia óptica de las capas procesadas a esta temperatura.

As deposited



300°C – 400°C



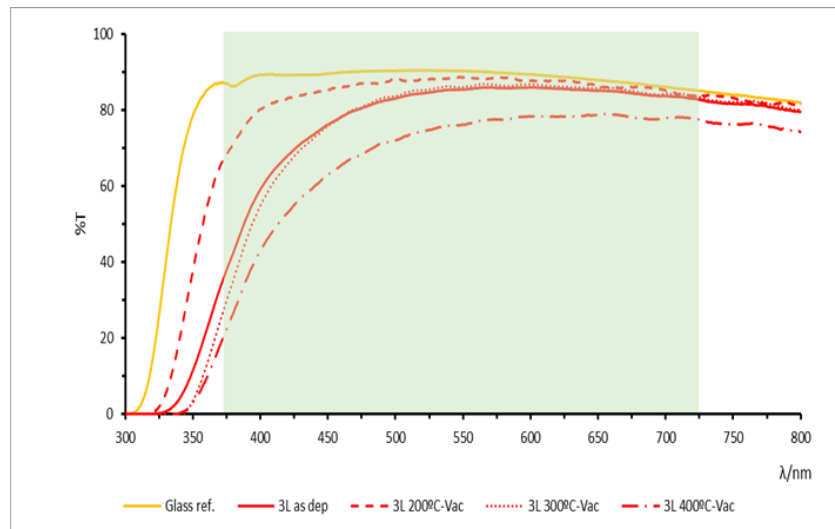
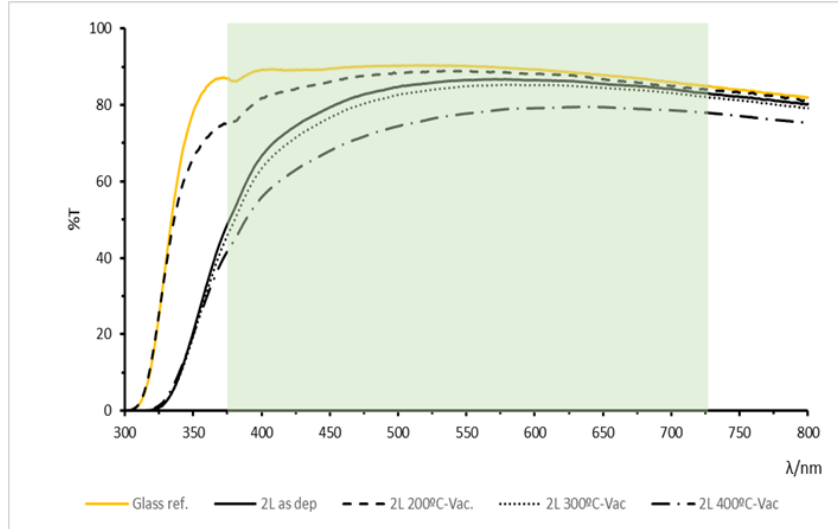
200°C



500°C

Fig 14. Imágenes de las muestras tras el tratamiento de recocido o post-annealing en vacío llevado a cabo diferentes temperaturas de trabajo.

El análisis de los resultados obtenidos ha permitido identificar el proceso de depósito de 4 capas (4L) seguido de un tratamiento de post-annealing en vacío a 200° C como el proceso óptimo que permite obtener capas de ITO con un valor adecuado de resistencia cuadro ($26 \Omega \square$) y una transparencia óptica en el visible superior al 80%, obteniendo resultados similares a los obtenidos en electrodos transparentes de ITO depositados mediante procesos de “sputtering”.



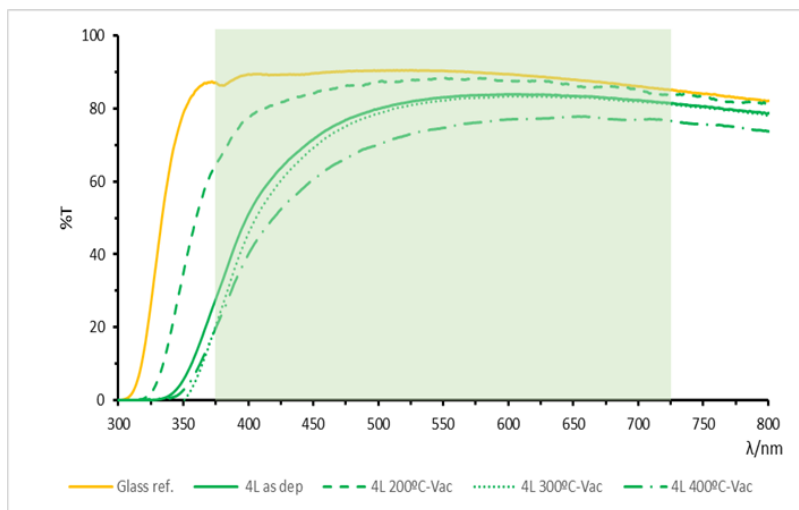


Fig. 15. Espectros de transmitancia en el rango de longitudes de onda del espectro visible de las capas de ITO obtenidas con diferentes espesores mediante *inkjet* con posterior recocido al vacío a diferentes temperaturas.

6.4 Demostración de la viabilidad de contactos posteriores de ITO depositados por *inkjet* en células fotovoltaicas CIGS

Los resultados obtenidos en la optimización de los procesos de impresión por *inkjet* mediante el tratamiento de post-anealing permiten plantear la sustitución de los procesos de “sputtering” utilizados tradicionalmente para el depósito de los contactos eléctricos en las células fotovoltaicas por procesos de impresión *inkjet* que corresponden a procesos químicos con un potencial más elevado de reducción de costes y que no requieren de la utilización de etapas de alto vacío, como en el caso de los procesos de sputtering.

Para demostrar la viabilidad de las capas de ITO desarrolladas en estos procesos, se ha estudiado la implementación de las capas como contacto posterior en una célula solar de CIGS. Tal como se ha descrito en la sección 6.1, la sustitución de la capa de Mo por un contacto semi-transparente permitiría abordar el desarrollo de dispositivos CIGS semitransparentes eliminando el efecto de “back mirror” asociado al Mo que compromete la calidad estética de los dispositivos sin necesidad de atacar los contactos en el proceso de ataque selectivo de las capas absorbedoras. La disponibilidad de contactos posteriores semitransparentes es también especialmente relevante para el desarrollo de dispositivos bifaciales o células tándem de alta eficiencia.

En este contexto, se ha realizado una prueba de concepto de célula solar integrando como contacto posterior la capa de ITO desarrollada de acuerdo con el proceso optimizado descrito en la sección anterior (proceso 4L con espesor $\approx 3.7 \mu\text{m}$, sinterización a 500°C durante 1 h y recocido de “post-annealing” a 200°C durante 1 h en atmósfera de vacío). Las células solares se han producido en las instalaciones de la “Martin Luther University” (MLU) de Halle-Wittenberg (Alemania), en el marco del proyecto de cooperación MasterPV que se ha desarrollado entre este centro, FAE e IREC [[24]. De acuerdo con los resultados obtenidos en este proyecto, y previamente al depósito de la capa absorbidora de CIGS, se depositó por evaporación una capa nanométrica de Mo. Esta capa se seleniza durante el proceso de depósito de la capa CIGS, dando lugar a una capa nanométrica de MoSe_2 que permite optimizar la interficie entre la capa absorbidora y el contacto posterior de ITO, tal como se ha reportado en tecnologías de kesteritas que tienen un alto grado de compatibilidad con las tecnologías CIGS [[25]. La capa de CIGS se ha depositado mediante el proceso de coevaporación en tres etapas descrito en la ref. [26] en el que la segunda y tercera etapas se realizaron a una temperatura de 540°C , y las células se completaron mediante el depósito por CBD de la capa buffer de CdS y el depósito por sputtering de la capa ventana, de acuerdo con los procesos definidos en la tecnología CIGS baseline de la MLU. En los mismos procesos se han fabricado también células solares utilizando capas de ITO depositadas por sputtering en IREC y en el grupo de la MLU, así

como células de referencia fabricadas con el contacto de Mo estándar de la tecnología CIGS.

La figura 16 muestra las características I-V medidas en las células solares fabricadas sobre los diferentes tipos de contacto, a oscuras y bajo iluminación AM 1.5, y la Tabla 7 resume los parámetros optoelectrónicos de los mejores dispositivos fotovoltaicos. Tal como se muestra, el contacto de ITO depositado por sputtering desarrollado en la MLU presenta el valor de eficiencia más próximo al valor obtenido en las células solares de referencia de Mo. No obstante, se ha observado que el escalado de este proceso presenta problemas de reproducibilidad, debido a la formación de una fase de Ga_2O_3 que tiene lugar en regiones localizadas dentro de la interficie entre la capa absorbadora y el contacto posterior. Por otra parte, es interesante destacar que los dispositivos fabricados con los contactos desarrollados por el proceso de impresión *inkjet* presentan una eficiencia de conversión fotovoltaica del 65% de la eficiencia obtenida en los dispositivos de referencia, muy similar a la eficiencia obtenida en las capas de ITO depositadas por sputtering en la MLU. En este caso no se ha observado la formación de fases secundarias de Ga_2O_3 que puedan comprometer la escalabilidad de los procesos. Estos resultados demuestran la compatibilidad de los procesos desarrollados para la impresión de las capas de ITO con los procesos de fabricación de los dispositivos fotovoltaicos en tecnologías CIGS, y los dispositivos fabricados constituyen una primera prueba de concepto que demuestra la viabilidad de las capas de ITO desarrolladas por procesos de impresión de bajo coste como contacto posterior de las células solares, obteniendo dispositivos con eficiencias comparables a la obtenida en las células CIGS de referencia. Estos resultados dan interés al estudio de la optimización de los procesos mediante la optimización de las capas nanométricas de funcionalización utilizadas en la interficie entre la capa absorbadora y el contacto posterior, planteando la posibilidad de obtención de eficiencias similares a las obtenidas en la arquitectura clásica de estos dispositivos basada en la utilización de capas de Mo, analizando la utilización de capas de funcionalización alternativas al MoSe_2 .

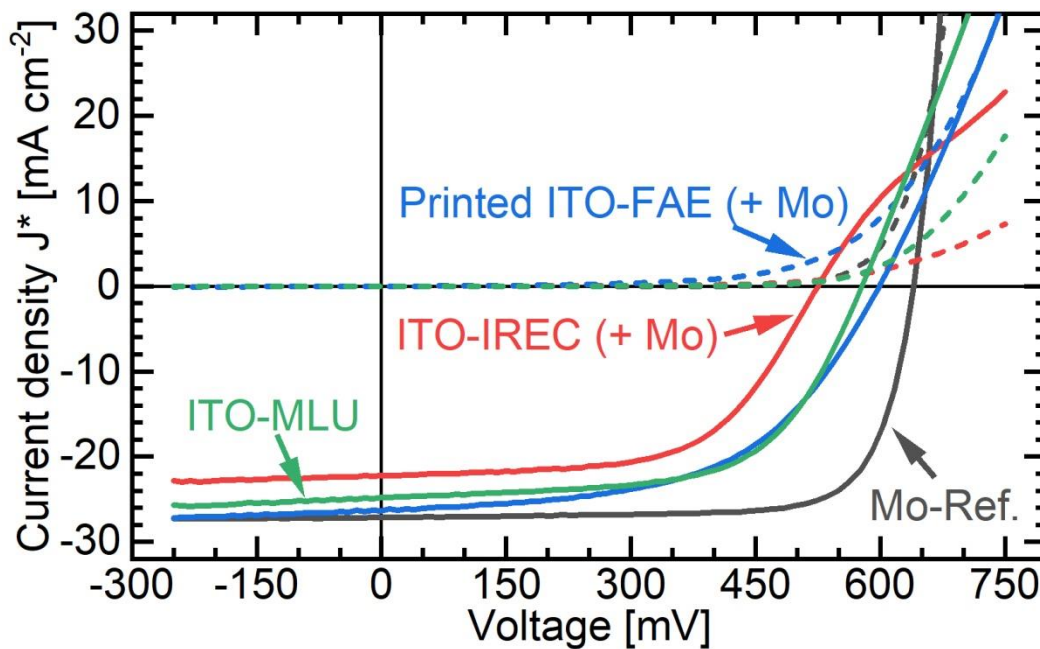


Fig.16. Curvas J-V de las mejores células fotovoltaicas obtenidas con diferentes configuraciones de contactos traseros: ITO impreso+10nm de Mo, ITO depositado por sputtering (IREC) + 10 nm de Mo, ITO depositado por sputtering (MLU), Mo depositado por sputtering (dispositivo de referencia)

<i>Parámetros J-V</i>	<i>ITO-IREC (+10nm Mo)</i>	<i>ITO-FAE (+10nm Mo)</i>	<i>ITO-MLU</i>	<i>Mo-ref.</i>
VOC (mV)	525	599	578	640
J*SC (mA·cm ⁻²)	22.2	26.4	24.8	27.1
FF (%)	59.4	54.1	61.4	76.1
η (%)	6.9	8.5	8.8	13.1

Tabla 7. Resumen de las mejores células fabricadas con diferentes configuraciones de contacto trasero.

6.5 Conclusiones

Del trabajo realizado en el presente capítulo se puede concluir que es posible obtener contactos o electrodos de ITO mediante rutas químicas de bajo coste basadas en procesos de impresión de tintas compuestas por nanopartículas.

Por otro lado, de la comparación entre técnicas de impresión realizada entre serigrafía e *inkjet*, se concluye que el uso de la serigrafía no es aconsejable por el alto espesor necesario y la alta probabilidad de obtener agregados originados en el proceso de preparación de la tinta. Estos dos aspectos dificultan extremadamente la obtención mediante procesos de serigrafía de contactos traseros de ITO semi-transparentes con prestaciones opto-electrónicas comparables a los obtenidos mediante técnicas de depósito físicas de alto vacío.

En contraste con estos resultados, la utilización de la tecnología *inkjet* se ha demostrado como adecuada para la fabricación de contactos de ITO con valores de transmitancia y resistencia cuadro similares a los obtenidos por deposición mediante *sputtering*. Esto es posible gracias a la correcta dispersión de las NP de ITO en la preparación de la tinta, el control del espesor de capa durante el proceso de impresión, la optimización de la temperatura de sinterización y la optimización de los procesos mediante la implementación de un tratamiento térmico de post-recocido en atmosfera de vacío a baja temperatura.

Por último, se ha demostrado la compatibilidad de estos procesos con las tecnologías CIGS fotovoltaicas, realizando una primera prueba de concepto de célula solar CIGS integrando la capa depositada por *inkjet* como contacto posterior en la arquitectura del dispositivo. Los dispositivos obtenidos presentan unas prestaciones comparables a las de células solares de referencia fabricadas con contactos estándar de Mo. Estos resultados son especialmente relevantes, ya que permiten plantear la sustitución en las tecnologías CIGS de las capas de Mo por contactos alternativos fabricados utilizando procesos con un mayor potencial de reducción e costes, para lo que es necesario plantear la optimización de los procesos y el estudio de su escalado a nivel de módulos.

6.6 Referencias

- [1] Fraunhofer ISE photovoltaics report, July 2021, [Photovoltaics Report - Fraunhofer ISE](#)
- [2] Nakada T et Al. Cu(In_{1-x}, Ga_x)Se₂ Based Thin Film Solar Cells Using Transparent Conducting Back Contacts Jpn J Appl Phys 2002; 41.
- [3] Safi I et Al. Thin Solid Films 1999; 343-344: 115-8.
- [4] R.N Josh, V.P Singh, J.C McClure Thin Solid Films, 257 (1995), p. 32.
- [5] W. A. Badway, H. H. Afifi, and E. M. Elgair, J. Electrochem. Soc. 137, 1592 (1990).
- [6] Wu WT, Chiou BS. Properties of radio-frequency magnetron sputtered ITO films without in-situ substrate heating and post-deposition annealing. Thin Solid Films (1994), Pages 201-207.
- [7] Ray S, Banerjee R, Basu N, BatabyalAK, Barua AK. Properties of tin doped indium oxide thin films prepared by magnetron sputtering Journal of Applied Physics 54, 3497 (1983).
- [8] Zhang, Keran, Zhu, Furong, Huan, C. H. A., Wee, A. T. S. (1999) Effect of hydrogen partial pressure on optoelectronic properties of indium tin oxide thin films deposited by radio frequency magnetron sputtering method. Journal of Applied Physics, 86 (2). 974-980.
- [9] J.A. Jeong et al. Ag grid/ITO hybrid transparent electrodes prepared by inkjet printing. Solar Energy Materials & Solar Cells 95 (2011) 1974–1978.
- [10] N. Al-Dahoudi, M.A. Aegerter, Comparative Study of Transparent Conductive In₂O₃:Sn (ITO) Coatings Made Using a sol and a Nanoparticle Suspension. Thin Solid Films 502 (2006) 193–197.
- [11] S.J. Hong et al. Improvement of electrical properties of printed ITO thin films by heat-treatments conditions. Current Applied Physics 11 (2011) S202-S205
- [12] M.S. Hwang et al. Inkjet-printing of indium tin oxide (ITO) films for transparent conducting electrodes. Materials Science and Engineering B 176 (2011) 1128– 1131.
- [13] H.K. Kim et al. Organic solar cells fabricated on inkjet-printed indium tin oxide electrodes. Surface & Coatings Technology 211 (2012) 33–36.
- [14] Bhagwat S, Howson RP. Use of the magnetron-sputtering technique for the control of the properties of indium tin oxide thin films. Surf Coat Technol (1999); vol111, p163-171.
- [15] Shigesato Y, Paine DC. Study of the effect of Sn doping on the electronic transport properties of thin film indium oxide. ApplPhys Lett 1993;62:1268.
- [16] Adurodija FO, Izumi H, Ishihara T, et al. J Appl Phys 2000;86:814.
- [17] Ma et al. Tunable surface plasmon resonance frequencies of monodisperse indium tin oxide nanoparticles by controlling composition, size, and morphology. Nanoscale Research Letters 2014, 9:547.

-
- [18] H.C. Lee. The behaviors of the carrier concentrations and mobilities in indium–tin-oxide thin films by DC and RF-superimposed DC reactive magnetron sputtering at the various process temperatures. *Applied Surface Science*, 252 (2006) 2647-2656.
- [19] Bhagwat S, Howson RP. *Surf Coat Technol* (1999) ;111-163.
- [20] Adurodija FO et al. *J Appl Phys*2000; 86-814.
- [21] Li-Jian Meng et Al. *Thin Solid Films* (1996); 289-65.
- [22] Y. Hu et Al. Effects of heat treatment on properties of ITO films prepared by rf magnetron sputtering. *Vacuum* 75 (2004) 183-188.
- [23] A.S.A.C. Diniz. The effects of various annealing regimes on the microstructure and physical properties of ITO (In₂O₃:Sn) thin films deposited by electron beam evaporation for solar energy applications. *Renewable Energy* 36 (2011) 1153-1165.
- [24] MasterPV: Innovative manufacturing solutions for cost-efficient semitransparent BIPV. SOLAR-ERA.NET Cofund 1 N° 024 project 2018-2021
- [25] I. Becerril-Romero et al., “Transition-Metal Oxides for Kesterite Solar Cells Developed on Transparent Substrates,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 12, no. 30, pp. 33656–33669, Jul. 2020, doi: 10.1021/acsami.0c0699
- [26] E. Jarzembowski, M. Maiberg, F. Obereigner, K. Kaufmann, S. Krause, and R. Scheer, “Optical and electrical characterization of Cu(In,Ga)Se₂ thin film solar cells with varied absorber layer thickness,” *Thin Solid Films*, vol. 576, pp. 75–80, Feb. 2015, doi: 10.1016/j.tsf.2015.01.004.

Capítulo 7. Conclusiones y futuros trabajos

El trabajo llevado a cabo en esta tesis doctoral ha demostrado la viabilidad de diferentes tipos de procesos de depósito basados en tecnologías de impresión para la obtención de capas finas de semiconductores calcogenuros de grado fotovoltaico y para el desarrollo de nuevas arquitecturas de dispositivos semi-transparentes de alta eficiencia mediante la sustitución del contacto posterior de Mo en la arquitectura tradicional de estos dispositivos por contactos alternativos basados en capas de ITO. Los procesos desarrollados en la tesis son compatibles con su escalado a etapas de producción industrial y se caracterizan por presentar un potencial de reducción de costes significativo respecto de los procesos utilizados en estas tecnologías fotovoltaicas a escala industrial, que se basan en la utilización de técnicas físicas de depósito que requieren de la utilización de etapas de muy alto vacío. El estudio se ha centrado en el desarrollo de dispositivos basados en capas absorbedoras de calcopiritas (que constituyen en este momento una de las principales tecnologías fotovoltaicas industriales de capa delgada) y en kesteritas (que constituyen una de las principales tecnologías fotovoltaicas emergentes basadas en la utilización de elementos abundantes en la corteza terrestre). En el caso de las kesteritas, se ha demostrado también la viabilidad de los procesos para el desarrollo de dispositivos fotovoltaicos en sustratos alternativos al vidrio relevantes para aplicaciones de integración fotovoltaica en edificios (BIPV: Building Integrated Photovoltaics) y en diferentes tipos de productos (PIPV: Product Integrated Photovoltaics), como son los sustratos cerámicos para aplicaciones arquitecturales y sustratos flexibles de acero para el desarrollo de módulos flexibles y de bajo peso. La utilización de técnicas de depósito que permiten la impresión selectiva en regiones predeterminadas de los sustratos con una buena resolución espacial abre también posibilidades especialmente interesantes para el desarrollo de módulos de formas complejas adaptados al diseño y características del producto o sistema en el que se propone la integración de los módulos, respondiendo a las necesidades de adaptación de los módulos que se están planteando en el desarrollo de nuevos conceptos de integración fotovoltaica.

En el caso de las capas tecnologías de calcopiritas, la tesis se ha centrado en el estudio de procesos de serigrafía utilizando tintas basadas en nanopartículas de óxidos que presentan un mayor potencial para la reducción de los costes de las materias prima y los procesos frente a otros tipos de nanopartículas que se han utilizado en la literatura, como las basadas en compuestos binarios, ternarios y cuaternarios de calcogenuros. El estudio se ha centrado en el desarrollo de capas absorbedoras de CuInSe_2 , y se han estudiado y optimizado los procesos necesarios para activar el precursor nanocrystalino formado por nanopartículas de CuO e In_2O_3 , incluyendo: eliminación de los compuestos orgánicos de la tinta para evitar la contaminación de carbono, reducción de las nanopartículas de óxidos precursores y selenización bajo una atmósfera de Se elemental. El estudio desarrollado ha permitido demostrar la eliminación del material orgánico en las capas depositadas mediante la utilización de un tratamiento térmico a temperaturas de 400°C . Respecto de las etapas de reducción y selenización, se ha observado la presencia de las fases secundarias residuales asociadas a compuestos de In-O e In-Se que tienen un efecto negativo sobre los parámetros opto-electrónicos de los dispositivos obtenidos, lo que

plantea la necesidad de optimizar los procesos para reducir al máximo la presencia de estas fases secundarias. En paralelo, se ha de mejorar también la calidad de la interficie entre la capa absorbidora y el contacto posterior de Mo, evitando posibles efectos de sobre-selenización del contacto que pueden comprometer la eficiencia de los dispositivos.

En el caso de las tecnologías de kesterita, se ha demostrado la viabilidad de los procesos de impresión por *inkjet* para el desarrollo de dispositivos sobre sustratos alternativos al vidrio relevantes para aplicaciones BIPV y PIPV. Esto ha implicado el estudio y adaptación de los procesos desarrollados sobre sustrato de vidrio SLG, en los que se obtuvo una eficiencia record del 6,55% sin utilizar ninguna fuente de dopaje alcalino extrínseca distinta de las presentes de forma natural en el SLG, ni añadir ningún dopado adicional con elementos que mejoran la calidad del absorbedor como es el caso del Ge, contactos metálicos ni recubrimiento antireflectivo. El estudio ha implicado la reformulación de las tintas y la adaptación de los procesos de impresión, secado y recristalización reactiva de las capas a las características de los sustratos, obteniendo primeros prototipos de células solares que presentan una eficiencia de conversión fotovoltaica que corresponde al 75% del valor medio y 60% del valor máximo de la eficiencia obtenida en los dispositivos fabricados sobre los sustratos SLG de referencia. Estos resultados constituyen una primera prueba de concepto que permite sentar las bases para el posible desarrollo de un proceso industrial que permita una fabricación de dispositivos fotovoltaicos basados en kesterita “customizados” para aplicaciones de integración fotovoltaica avanzada. El presente trabajo ha permitido identificar también los aspectos más relevantes que es necesario desarrollar para la mejora de la eficiencia de los dispositivos, que incluyen:

1. Mejora de la interficie entre el contacto posterior de Mo y el sustrato, reduciendo la densidad de defectos morfológicos en la superficie de la capa de Mo que se traducen a su vez en la generación de defectos estructurales en las capas depositadas;
2. Introducción de elementos dopantes como Ge, Na, K y Rb que pueden mejorar la calidad cristalina de la región nanocristalina observada en la parte posterior de las capas absorbedoras depositadas sobre los sustratos alternativos;
3. Introducción de Se en la tinta precursora para mejorar la síntesis del material cuaternario o absorbedor durante su síntesis en el proceso de recocido reactivo.
4. La adición y optimización de los contactos metálicos mediante rutas electroquímicas como es el caso de *electroless*, puede mejorar la colección de cargas y de esta forma, incrementa la corriente efectiva de los dispositivos fotovoltaicos.

Por otra parte, en la tesis se ha estudiado también la extensión de los procesos de impresión para el depósito de contactos semi-transparentes alternativos al Mo en la arquitectura tradicional de las células solares de calcogenuros. Este tipo de contactos son

necesarios para el desarrollo de dispositivos semi-transparentes para aplicaciones en BIPV, y para el desarrollo de nuevas arquitecturas de dispositivos de mayor eficiencia como dispositivos bifaciales o células tándem. El estudio desarrollado se ha centrado en la definición y demostración de procesos innovadores de bajo coste para soluciones semitransparentes (ST) en tecnología de CuInGaSe_2 (CIGS), con la sustitución del contacto posterior de Mo depositado mediante técnicas de alto vacío en la arquitectura tradicional del dispositivo CIGS, por un contacto posterior basado en capas de ITO depositadas mediante los procesos de impresión. En el estudio se han utilizado dos técnicas de impresión compatibles con el escalado de los procesos para etapas de producción a nivel industrial y que permiten el desarrollo de procesos de deposición de capas con geometrías complejas (pattern) como son las técnicas de serigrafía e *inkjet*.

Del estudio llevado a cabo se ha concluido que el uso de la serigrafía no es aconsejable por el alto espesor necesario y la alta probabilidad de obtener agregados originados en el proceso de preparación de la tinta. En contraste con estos resultados, la utilización de la tecnología *inkjet* se ha demostrado como adecuada para la fabricación de capas de ITO con valores de transmitancia y resistencia cuadro similares a los obtenidos por deposición mediante técnicas de *sputtering* y compatibles con los requisitos de conductividad y transparencia necesarios para la integración de las capas como contactos posteriores en dispositivos semi-transparentes. El trabajo ha incluido el desarrollo y optimización de nuevas formulaciones de tintas basadas en nanopartículas (NPs) de ITO. La optimización de los procesos ha incluido la correcta dispersión de las NP's en la preparación de la tinta, el control del espesor de capa durante el proceso de impresión, la optimización de la temperatura de sinterización y la optimización de los procesos mediante la implementación de un tratamiento térmico de post-recocido en atmosfera de vacío ligero a baja temperatura. Por último, se ha demostrado la compatibilidad de estos procesos con las tecnologías CIGS fotovoltaicas, realizando una primera prueba de concepto de célula solar CIGS integrando la capa depositada por *inkjet* como contacto posterior en la arquitectura del dispositivo, obteniendo dispositivos con una eficiencia de conversión fotovoltaica comparable a la de las células de referencia fabricadas con contactos estándar de Mo. Estos resultados demuestran la compatibilidad de los contactos desarrollados basados en capas de ITO depositadas mediante procesos de impresión *inkjet* con los procesos de fabricación de células CIGS de alta eficiencia, Por último, en la tesis se ha realizado también un estudio del impacto de la pureza de las materias primas utilizadas en la síntesis de capas absorbedoras de CuInSe_2 y CuInGaSe_2 sobre las características de los dispositivos fotovoltaicos. El grado de pureza requerido para las materias primas utilizadas en estos procesos es un factor relevante que afecta de forma directa al coste de los procesos y que condiciona la posible utilización de elementos procedentes de procesos de reciclado para la fabricación de los dispositivos. Esto es un aspecto especialmente relevante en las tecnologías CIGS en las que se utilizan elementos

escasos en la corteza terrestre como son el In y el Ga, lo que da interés a la posible utilización de In y Ga procedentes de procesos de reciclado. En este contexto, se ha investigado la influencia de varias impurezas en la eficiencia y principales parámetros opto-electrónicos en las células solares de calcopirita, fabricando dispositivos fotovoltaicos en los que se ha introducido de forma intencionada en la capa absorbedora diferentes concentraciones de impurezas de Al, Zn, Ge, Fe, V y Sb, que son los elementos encontrados en procesos reales de reciclado de Ga e In. A la luz de los resultados de este estudio, se puede afirmar que el rendimiento de los dispositivos no se ve afectado de forma relevante con pequeñas cantidades de impurezas de Sb, V, Zn, Ge y Al, observando incluso un efecto beneficioso en algunos casos que está relacionado de forma directa con la presencia de las impurezas, dentro de los rangos de concentración de las impurezas analizados en el estudio. Estos resultados son especialmente relevantes, ya que permiten plantear la utilización de metales de menor pureza para la fabricación de los dispositivos fotovoltaicos, posibilitando incluso la utilización de metales procedentes del reciclado de In y de Ga. No obstante, es importante tener en cuenta la necesidad de evitar impurezas específicas que son especialmente perjudiciales para la eficiencia de los dispositivos, como es el caso del Fe. Esto plantea la necesidad de desarrollar capas barrera adecuadas que eviten la contaminación con este elemento de las capas absorbedoras sintetizadas sobre sustratos de acero flexible.

