ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIEROS INDUSTRIALES Y DE TELECOMUNICACIÓN

UNIVERSIDAD DE CANTABRIA



Proyecto Fin de Carrera

### Análisis Espectroscópico del Procesado Láser de Células Fotovoltaicas (Spectroscopic analysis of photovoltaic cells laser processing)

Para acceder al Título de

INGENIERO DE TELECOMUNICACIÓN

Autor: Jurema Ruiz Diez

# INGENIERÍA DE TELECOMUNICACIÓN

## CALIFICACIÓN DEL PROYECTO FIN DE CARRERA

Realizado por: Jurema Ruiz Diez Director del PFC: Adolfo Cobo Garcia, Jesús Mirapeix Serrano

**Título:** "Análisis espectroscópico del procesado láser de células fotovoltaicas " **Title:** "Spectroscopic Analysis of Photovoltaic Cells Laser Processing "

Presentado a examen el día: 27 de Julio de 2017

para acceder al Título de

## INGENIERO DE TELECOMUNICACIÓN

<u>Composición del Tribunal:</u> Presidente (Apellidos, Nombre): Quintela Incera, Mª Ángeles Secretario (Apellidos, Nombre): Cobo García, Adolfo Vocal (Apellidos, Nombre): Lomer Barboza, Mauro

Este Tribunal ha resuelto otorgar la calificación de: .....

Fdo.: El Presidente

Fdo.: El Secretario

Fdo.: El Vocal

Fdo.: El Director del PFC (sólo si es distinto del Secretario)

| V° B° | del | Subdirector |
|-------|-----|-------------|
|-------|-----|-------------|

Proyecto Fin de Carrera N° asignar por Secretaría)

(a

# ÍNDICE GENERAL

| Motiva | ción del tra          | abajo, Objetivos y Estructura del documento |  |  |  |
|--------|-----------------------|---------------------------------------------|--|--|--|
| 1.     | Introducción          |                                             |  |  |  |
|        | 1.1                   | Energía Fotovoltaica                        |  |  |  |
|        | 1.1.1                 | El efecto fotovoltaico                      |  |  |  |
|        | 1.1.2                 | Las células fotovoltaicas 9                 |  |  |  |
|        | 1.2                   | Situación actual                            |  |  |  |
|        | 1.3                   | Legislación                                 |  |  |  |
|        | 1.4                   | Instalación en España                       |  |  |  |
| 2.     | Estado de             | l arte                                      |  |  |  |
|        | 2.1                   | Laser – induced breakdown Spectroscopy      |  |  |  |
|        | 2.1.1                 | Historia de LIBS                            |  |  |  |
|        | 2.1.2                 | Montaje experimental típico                 |  |  |  |
|        | 2.1.3                 | Software especializado 22                   |  |  |  |
| 3.     | Análisis experimental |                                             |  |  |  |
|        | 3.1                   | Célula solar rígida                         |  |  |  |
|        | 3.1.1                 | Célula solar rígida sin conector            |  |  |  |
|        | 3.1.2                 | Célula solar rígida con conector            |  |  |  |
|        | 3.2                   | Célula solar flexible                       |  |  |  |
|        | 3.2.1                 | Célula solar flexible sin conector          |  |  |  |
|        | 3.2.2                 | Célula solar flexible con conector          |  |  |  |
| 4.     | Conclusio             | nes y Líneas Futuras                        |  |  |  |
| Refere | ncias                 |                                             |  |  |  |

# Motivación del trabajo

En el proceso de fabricación de células solares se generan estructuras complejas de diferentes materiales. Será imprescindible llevar a cabo un seguimiento y control a lo largo de las distintas etapas de fabricación para asegurar el rendimiento deseado final.

Lo que se plantea conseguir es un método on-line que, basado en la espectroscopía de emisión atómica, permita llevar a cabo el control de calidad de las células solares sin necesidad de utilizar muestras previas ni de ponerlas en contacto con ningún dispositivo físico.

# Objetivos

Se pretende llevar a cabo un proceso de control para la fabricación de las células solares de tal forma que, mediante la técnica de espectroscopía LIBS, se permita averiguar y cuantificar la concentración de distintos elementos a lo largo de la estructura de las células.

Para ello, se ha realizado el proceso de análisis sobre dos tipos de células distintas, una rígida y una flexible, y en distintos puntos de su estructura.

# Estructura del documento

En primer lugar se muestra una breve introducción sobre la energía fotovoltaica así como el resto de energías renovables, para posteriormente detallar los distintos tipos de células fotovoltaicas y las diferencias entre ellas.

A continuación se enmarca la situación actual de la energía solar fotovoltaica tanto en términos de implantación como de legislación.

Lo siguiente que se resume son las distintas técnicas que se usan en los procesos de control de calidad mediante la aplicación sobre la superficie de las muestras de haces electrónicos, fotónicos, iónicos, neutrónicos y acústicos.

En el tercer capítulo será donde se muestren las pruebas experimentales realizadas y los resultados obtenidos, en primer lugar actuando sobre una célula rígida en varios puntos así como sobre el conector, y a continuación se repetirá el mismo procedimiento sobre una célula flexible.

# 1. INTRODUCCIÓN

La energía fotovoltaica se encuadra dentro de las denominadas energías renovables, es decir, que se obtienen a partir de fuentes o recursos naturales y que respetan el medio ambiente. Estas energías también tienen efectos negativos en el entorno, pero son mucho menores que los ocasionados por las no renovables (nuclear y fósil). En la actualidad, debido al calentamiento global, están cobrando mayor relevancia.

Las fuentes de energía renovables se dividen en dos grandes grupos: limpias o contaminantes. Las contaminantes se obtienen a partir de la materia orgánica o biomasa y pueden usarse como combustible convertido en bioetanol mediante fermentación orgánica o en biodiesel mediante reacciones de transesterificación.

Las fuentes de energía limpia son:

- Ríos o corrientes de agua dulce → energía hidráulica;
- Viento → energía eólica;
- Calor de la Tierra → energía geotérmica;
- Mares y océanos → energía mareomotriz y energía maremotérmica;
- ■Olas → energía undimotriz;
- Masas de agua dulce y salada → energía azul u osmótica.

A continuación se presenta una breve descripción de cada una de ellas.

#### Energía hidráulica:

Se obtiene energía eléctrica a partir del potencial acumulado en los saltos de agua. Las centrales hidroeléctricas disponen de unas turbinas que ponen en funcionamiento un generador eléctrico. Estas turbinas se accionan con la energía de los ríos. Sus principales inconvenientes son la dependencia de la climatología (lluvia, deshielo), las alteraciones en los ecosistemas acuáticos o posibles alteraciones de la actividad tectónica.

En España, en 2016 cubrió el 14.1% de la demanda eléctrica total.

#### Energía eólica:

Se transforma la fuerza del viento en energía eléctrica. Para ello se dispone de aerogeneradores, que son unas turbinas accionadas por medio de unas aspas, que al moverse por el viento, hacen girar un eje central conectado a un generador. El generador transforma la energía mecánica de rotación en energía eléctrica. La dependencia de las condiciones climatológicas, los efectos sobre la avifauna, el ruido o el impacto paisajístico son los efectos negativos.

En 2016, significó el 19.2% de la demanda eléctrica total española.

### Energía geotérmica:

Generación de energía eléctrica a partir del calor interno de la Tierra. En algunas zonas cercanas a la superficie, las aguas subterráneas pueden alcanzar temperaturas de ebullición, lo que se usa para generar electricidad (accionando turbinas eléctricas), para sistemas de calefacción y agua caliente sanitaria (ACS) o refrigeración por absorción. Los inconvenientes principales son la emisión de ácido sulfhídrico, la contaminación de aguas cercanas, el deterioro del paisaje y su limitada disponibilidad a determinadas localizaciones terrestres.

España cuenta con potencial de desarrollo de sistemas de alta temperatura (200°C) asociados a los fenómenos del volcanismo activo en las Islas Canarias, de media temperatura (150-180°C) asociados a acuíferos profundos y sistemas de baja temperatura (menos de 120°C) para alimentación de sistemas de calefacción y refrigeración.

Según la Asociación de Productores de Energías Renovables (APPA), para el año 2020 podría aportar unos 1800 MW al sistema energético español, contribuyendo en 1050 MW eléctricos y 750 MW térmicos.

### Energía mareomotriz:

Generación de energía eléctrica a partir de las mareas, que son originadas por las fuerzas gravitatorias entre la Tierra, el Sol y la Luna. Se colocan turbinas hidráulicas con mecanismos de canalización y depósito, y se acoplan a un alternador. Las mareas accionan su eje y el alternador lo convierte en energía eléctrica. Sólo en aquellos puntos de la costa en los que la mar alta y la baja difieren más de cinco metros de altura es rentable instalar una central mareomotriz. Su principal inconveniente es el coste económico asociado a la implantación de los dispositivos y su impacto ambiental.

#### Energía undimotriz:

Se obtiene energía a raíz del movimiento de las olas, que se generan por el rozamiento del aire con la superficie del mar. Se trata de una boya, situada frente a la costa, que aprovecha el movimiento vertical producido por el oleaje para generar energía. La boya cuenta con una bomba hidráulica que traslada la energía mecánica obtenida a un alternador, cuya corriente puede ser luego trasmitida a tierra mediante un cable submarino. Además ocasiona un menor impacto ambiental.

En España, la zona costera con mayor potencial para este tipo de energía es Galicia, con potencias medias de 40-45 KW/m, seguida de Cantabria y de la zona norte de las Islas Canarias, según el Instituto de Hidráulica Ambiental de la Universidad de Cantabria. El 9 de octubre de 2008 se inauguró en Santoña (Cantabria) la primera planta de este tipo en Europa, que prevé alcanzar 1.35MW.

### Energía maremotérmica:

Es la energía debida al gradiente térmico oceánico, que marca una diferencia de temperaturas entre la superficie y las aguas profundas. Para ello se necesita que el gradiente térmico sea de al menos 20°C. Las plantas maremotérmicas transforman la energía térmica en energía eléctrica utilizando el ciclo termodinámico denominado "ciclo de Rankine" para producir energía eléctrica cuyo foco caliente es el agua de la superficie del mar y el foco frío el agua de las profundidades. Sus principales inconvenientes son los altos costos de implantación y el daño en arrecifes y ecosistemas marinos cercanos.

### Energía osmótica:

Se genera debido a la diferencia en la concentración de salinidad por la llegada de masas de agua dulce a masas de agua salada mediante los procesos de ósmosis. Para ello se alimentan dos cámaras separadas por una membrana de agua dulce y agua salada. La sal del agua marina provoca el movimiento del agua dulce a través de la membrana, con lo que se aumenta la presión en la cámara del agua salada. Esta presión es de un valor equivalente al de un salto de agua de grandes dimensiones, y actuando sobre una turbina se genera la electricidad.

En 2009 se ha creado una planta prototipo situada en Tofte (Oslo) dimensionada para 10KW.

### Energía solar:

Se obtiene captando la luz y el calor que el sol emite, y se convierte mediante colectores solares a energía térmica, o mediante paneles fotovoltaicos a energía eléctrica.

España, gracias a su situación y climatología, tiene mejores condiciones para estos sistemas, ya que por cada m<sup>2</sup> de terreno inciden unos 1500 KW-hora de energía, que pueden ser aprovechados directamente o transformados en energía eléctrica o térmica.

Su principal inconveniente es la vulnerabilidad respecto de las condiciones climatológicas. Una gran ventaja es la posibilidad de generar energía en el mismo lugar donde se consume y evitando las pérdidas relacionadas con el transporte mediante la integración arquitectónica. Respecto al impacto medioambiental, la energía solar es una de las menos agresivas.

### Energía solar térmica:

Un colector capta los rayos solares, absorbiendo su energía en forma de calor. Ese calor es absorbido por un fluido, normalmente agua, que, tras recorrer el panel se almacena o se lleva hasta el punto de consumo. Sus aplicaciones más comunes son sistemas de ACS, calefacción por suelo radiante y precalentamiento de agua para procesos industriales, pero también en sistemas de climatización alimentando máquinas de refrigeración por absorción.

Desde el 30 de marzo de 2007, mediante el Real Decreto 314/2006 que aprobaba el código Técnico de la Edificación (CTE), se obliga a todas las obras de nueva construcción a instalar sistemas de aprovechamiento de energía solar térmica. Esto queda especificado en su documento básico DB HE.

### Energía solar fotovoltaica:

Al incidir la luz sobre materiales semiconductores se genera un flujo de electrones en el interior y una diferencia de potencial que se usa para generar electricidad. Sus aplicaciones van desde la alimentación de aparatos autónomos al abastecimiento de edificios aislados o la producción de electricidad para redes de distribución.

Según la mencionada normativa DB HE, los edificios que superen los siguientes límites deberán incorporar sistemas de captación y transformación de energía solar por procedimientos fotovoltaicos:

| Uso                             | Límite de aplicación             |  |  |
|---------------------------------|----------------------------------|--|--|
| Hipermercado                    | 5000 m <sup>2</sup> construidos  |  |  |
| Multitienda y centros de ocio   | 3000 m <sup>2</sup> construidos  |  |  |
| Nave de almacenamiento          | 10000 m <sup>2</sup> construidos |  |  |
| Administrativos                 | 4000 m <sup>2</sup> construidos  |  |  |
| Hoteles y hostales              | 100 plazas                       |  |  |
| Hospitales y clínicas           | 100 camas                        |  |  |
| Pabellones de recintos feriales | 10000 m <sup>2</sup> construidos |  |  |

#### Energía solar termoeléctrica:

Se genera corriente eléctrica mediante el calentamiento de un fluido. Para alcanzar un rendimiento óptimo, se deben alcanzar temperaturas de 300-1000°C. Los rayos solares se captan mediante espejos orientados a una torre central en la que se calienta el fluido. Se suelen usar concentradores solares por reflexión para alcanzar las temperaturas necesarias.

Datos aportados por el Operador del Sistema Eléctrico, Red Eléctrica de España (REE), la electricidad de origen solar cubrió un 5% de la demanda nacional en 2016; la energía fotovoltaica aporta la mayor parte, un 3%, aunque la termoeléctrica, con más horas operativas aporta cada vez más.

En los meses de verano, el porcentaje cubierto por la energía fotovoltaica aumenta hasta el 4% de la demanda total.

# **1.1 ENERGÍA FOTOVOLTAICA**

La tecnología de células fotovoltaicas se basa en la conversión directa de la luz del sol a energía eléctrica.

## 1.1.1 El efecto fotovoltaico

Tiene su origen en las primeras investigaciones del físico francés Alexandre Edmond Becquerel<sup>[1]</sup>, que observó el incremento de corriente causado por la exposición a la luz sobre una pila electrolítica con electrodos de platino.

En 1873, Willoughby Smith<sup>[2]</sup> descubrió el efecto fotovoltaico en el Selenio: al estar sometido a una fuente de luz su resistencia eléctrica variaba.

En 1883, Charles Fritts desarrolló la primera célula solar de Selenio sobre una capa fina de oro. El rendimiento no superaba el 1%.

En 1888, Edward Weston presento las primeras patentes de células solares en los Estados Unidos.

En 1921, Einstein<sup>[3]</sup> gana el premio Nobel por sus teorías sobre el efecto fotoeléctrico.

En 1954, en los laboratorios Bell de Nueva Jersey, D.M.Chaplin, C.S.Fuller y G.L.Pearson producen la primera célula de Silicio con un rendimiento del 6%.

En 1962 se lanza el primer satélite comercial de telecomunicaciones con potencia fotovoltaica de 14W, el satélite Telstar.

En 1974, la Universidad de Delaware(EEUU) construye "Solar One", vivienda con paneles fotovoltaicos en el techo, y en 1980 desarrollaron la primera célula de capa fina con un rendimiento mayor que el 10%.

En 1985, la Universidad de New South Wales creó células con rendimiento del 20%.

Así, de los 1000MW de sistemas fotovoltaicos instalados mundialmente en 1998, se pasa a los más de 75000MW instalados en 2016, de tal forma que la potencia total instalada en todo el mundo llega a 305.600 MW en el pasado año.

## 1.1.2 Las células fotovoltaicas

La fabricación de las células fotovoltaicas se compone de varias fases. A partir de la arena común, se separan sus dos componentes básicos y se obtiene una barra de silicio amorfo. Tras ello se dopa la parte p del sustrato con boro y la parte n con fósforo para conseguir polaridad positiva y negativa. La frontera de separación de dichos materiales forma un fotodiodo, que permitirá la entrada de la luz en la estructura cristalina lo que provoca el movimiento de electrones dentro del material, generando así electricidad al ser expuesto a la luz solar.

Se deposita una fina lámina de sílice sobre el sustrato y se pasa ya al proceso de metalización, en el que se serigrafía una rejilla metálica de un material noble, que será la que permita la captación y conducción de los electrones. Por último, es necesario añadir una capa de Silicio texturizado en forma piramidal con una cubierta antirreflectante para captar la mayor incidencia solar posible.

Dependiendo de la forma de procesar el Silicio, se definen tres tipos de células:

Celdas monocristalinas: secciones de un único cristal de Silicio caracterizado por una disposición periódica y ordenada de los átomos (simétricamente). Son de forma circular o hexagonal, de color azul oscuro y brillo metálico. Consiguen alcanzar un rendimiento de hasta el 17% (potencia de luz solar absorbida por la célula y convertida a energía eléctrica).



Fig. 1 Célula monocristalina

Celdas policristalinas: formadas por pequeñas partículas cristalizadas; el Silicio se deposita sobre otro sustrato como una capa de 10-30µm y tamaño de grano de 1µm-1mm. Las direcciones de alineación van cambiando durante el periodo de deposición. Se consiguen rendimientos de hasta el 12%.



Fig. 2 Célula policristalina

Celdas amorfas: formadas por un compuesto hidrogenado de Silicio sin cristalizar, depositado sobre otra sustancia con un espesor de 1µm. No posee estructura cristalina ordenada. Son de color marrón y gris oscuro, de muy delgado espesor y su fabricación es más barata y sencilla, aunque el rendimiento alcanzado es inferior, entre 6 y 8%.

En la actualidad, se han desarrollado nuevas tecnologías para la fabricación de células solares:

• Celdas esféricas: compuestas por pequeños corpúsculos de Si en forma de gotas, formando una matriz de células esféricas capaces de absorber la radiación solar proveniente de cualquier ángulo, tanto la reflejada como la difusa. Su eficiencia supera el 20%.



Fig. 3 Célula esférica desarrollado por la empresa japonesa kyosemi

Paneles fotovoltaicos orgánicos (OPV): aún está en periodo de prueba y experimentación dentro de los laboratorios; se elaboran mediante procesos de impresión y de recubrimiento de alta velocidad escalables, y se pueden pintar sobre una superficie.



Fig. 4 Panel fotovoltaico

Módulos de película delgada (thin film) basados en CIGS (Cobre Indio Galio Selenio): incrustadas en un soporte flexible y ligero se deposita una o varias finas capas sobre el sustrato. CIGS Se usa por su alta eficiencia fotovoltaica y por su menor coste con respecto del Silicio.



Fig. 5 Módulo de tipo Thin Film

# 1.2 SITUACIÓN ACTUAL

El desarrollo de las energías renovables comenzó en la década de los 70, a raíz de la crisis del petróleo, por lo que se vio necesario investigar en otras fuentes energéticas. Pero el agotamiento de los recursos fósiles como el petróleo no es la única motivación hacia el uso de nuevas energías, sino también la idea de un desarrollo sostenible y respetuoso con el medio ambiente. Actualmente, suministran un 20% del consumo mundial, y se encuentran en continuo crecimiento.

En 1997, Naciones Unidas firmó un acuerdo para intentar frenar el cambio climático mediante la reducción de emisiones de gases de efecto invernadero. De este modo los países que lo asumieron debían reducir sus emisiones un 8% tomando como base las emisiones del año 1990. La Unión Europea hizo un reparto entre sus componentes, de tal forma que a España se le permitía un aumento máximo del 15%. Para verificar el protocolo, se mide la media de emisiones.

El uso de las energías renovables disminuye la emisión de gases de efecto invernadero, como el CO<sub>2</sub>, cumpliendo así los requisitos del protocolo de Kioto<sup>[4]</sup>. En España, según el Ministerio de Energía, Turismo y Agenda Digital, se ha reducido en un 3.1% las emisiones de CO<sub>2</sub>en 2016 a comparación de 2015, tras varios años en aumento.

Japón es el primer país productor. España, pese a ser uno de los países europeos con mayor radiación solar, se encuentra por detrás de países como Alemania, Holanda o Suecia en cuanto a la implantación de la energía solar. Esto se debe, entre otros factores, a la mala infraestructura de las redes de transmisión eléctrica de Media Tensión y a la legislación actual, que, además de reducir el precio de la energía producida, se rebaja también la cuota de instalaciones fotovoltaicas, pese a que el coste de puesta en marcha de las instalaciones disminuyó.

A finales de 2015, había instalados 227 GW fotovoltaicos en todo el mundo: 43.5 GW en China, 39.7 GW en Alemania, 34.4 GW en Japón, 25.6 GW en EE.UU, 18.9 GW en Italia y 5.4 GW en España.



Fig. 6 Mapa de irradiación solar

El tiempo de retorno energético (tiempo en que un sistema genera tanta energía como la necesaria para su fabricación) para una instalación fotovoltaica en Europa se estima entre 1,5 y 3,5 años.

Evolución del precio de las diferentes tecnologías fotovoltaicas:



Fig. 7 Evolución del precio según tipo entre 2009 y 2014

Producción de células/módulos fotovoltaicos por región (1997-2015):



*Fig. 8 Distribución de la producción mundial; fuente: Fraunhofer ISE: Photovoltaics Report 17 November 2016* 

# **1.3 LEGISLACIÓN**

Según el Plan de Energías Renovables 2011-2020, España prevé que en 2020 las energías renovables supongan el 22.7% de la energía final, y el 42.3% de la producción eléctrica total, lo que superaría el objetivo fijado por la Unión Europea (40%), la diferencia podría ser transferida a otros países europeos que no consigan alcanzar el objetivo.

Cada país se rige por su propia normativa. En cuanto a los sistemas fotovoltaicos en España, cabe destacar los siguientes documentos:

Real Decreto 2818/1998, de 23 de diciembre, sobre la producción de energía eléctrica por instalaciones abastecidas por recursos o fuentes de energía renovables, residuos y cogeneración.

Real Decreto 1663/2000, de 29 de septiembre, sobre conexión de instalaciones fotovoltaicas a la red de baja tensión.

Real Decreto 1995/2000, de 1 de diciembre, por el que se regulan las actividades de transporte, distribución, comercialización, suministro y procedimientos de autorización de instalaciones de energía eléctrica.

Resolución del 31 de mayo de 2001, de la Dirección General de Política Energética y Minas, por la que se establecen modelo de contrato tipo y modelo de factura para instalaciones solares fotovoltaicas conectadas a la red de baja tensión.

Real Decreto 661/2007, de 25 de mayo, por el que se regula la actividad de producción de energía eléctrica en régimen especial.

Resolución del 27 de septiembre de 2007, de la Secretaría General de Energía, por la que se establece el plazo de mantenimiento de la tarifa regulada para la tecnología fotovoltaica, en virtud de lo establecido en el artículo 22 del Real Decreto 661/2007 de 25 de mayo.

Real Decreto 1578/2008, de 26 de septiembre, de retribución de la actividad de producción de energía eléctrica mediante tecnología solar fotovoltaica para instalaciones posteriores a la fecha límite de mantenimiento de la retribución del Real Decreto 661/2007, de 25 de mayo, para dicha tecnología.

Real Decreto 1565/2010, de 19 de noviembre, por el que se regulan y modifican determinados aspectos relativos a la actividad de producción de energía eléctrica en régimen especial.

Real Decreto Ley 14/2010, de 23 de diciembre, por el que se establecen medidas urgentes para la corrección del déficit tarifario del sector eléctrico.

En este último, se limitan las horas equivalentes de funcionamiento, y, por tanto, la producción máxima primada durante 3 años, en función de la zona solar climática de las plantas fotovoltaicas adscritas al Real Decreto 314/2006 en el que se aprueba el CTE y de su producción y tecnología; esta reducción va del 5 al 30%.

También se limita la producción máxima primada de todas las plantas fotovoltaicas presentes y futuras dependiendo de su ubicación y tecnología (entre el 0 y el 15%), además de aumentar los años de vida primada de la planta de 25 a 28 años.

|                                 | Horas equivalentes de referencia/año |      |      |      |
|---------------------------------|--------------------------------------|------|------|------|
| Tecnología                      | Zona                                 | Zona | Zona | Zona |
|                                 | I                                    | П    | Ш    | IV   |
|                                 |                                      |      |      |      |
| Instalación fija                | 1232                                 | 1362 | 1492 | 1632 |
| Instalación con seguimiento a 1 | 1602                                 | 1770 | 1940 | 2122 |
| eje                             |                                      |      |      |      |
| Instalación con seguimiento a 2 | 1664                                 | 1838 | 2015 | 2204 |
| ejes                            |                                      |      |      |      |



Fig. 9 Mapa de zonificación

Orden IET/1953/2015, de 24 de septiembre, por la que se modifica la Orden IET/1459/2014, de 1 de agosto, por la que se aprueban los parámetros retributivos y se establece el mecanismo de asignación del régimen retributivo específico para nuevas instalaciones eólicas y fotovoltaicas en los sistemas eléctricos de los territorios no peninsulares.

# **1.4 INSTALACIÓN EN ESPAÑA**

La energía fotovoltaica, con muy poca presencia a principios de siglo, representó en 2015 el 4,1% de la energía primaria renovable.

En 2016, cubrió el 3% de la demanda eléctrica total de España, representando un 7.2% de la generación total en el llamado pico de la demanda, que se produjo entre las 13 y 14h del 6 de septiembre.



#### COBERTURA DE LA DEMANDA ELÉCTRICA año 2016



POTENCIA INSTALADA a 31 de Diciembre de 2016 (100,088 MW)

Fig. 10, Demanda eléctrica por tecnología y Potencia instalada en España año 2016.

Fuente: El sistema eléctrico español, Informe REE

# 2. ESTADO DEL ARTE

En el proceso de fabricación de las células solares, la oblea de Silicio supone el 75% del coste total. Así, para reducir el coste y compensar la escasez de materia prima, las obleas se cortan cada vez más finas, lo que supone un mayor riesgo de roturas u otros defectos en su manipulación a lo largo de la cadena de producción. De esto se deduce la importancia de llevar a cabo un seguimiento del estado y un control de la calidad durante todo el proceso para alcanzar el rendimiento deseado. Por ello se deben detectar las causas posibles de la disminución de la eficiencia en cada etapa:

1. Contaminación del sustrato de silicio con metales que provoque su degeneración a semiconductor, bien debido a las etapas previas de purificación o a los instrumentos y lubricantes empleados para el corte de las obleas;

2. Espesores de difusión incorrectos alcanzados en los procesos de dopaje y pasivado para la creación de la unión p-n;

3. Espesor incorrecto de la capa antirreflectante y presencia de impurezas;

4. Dispersión lateral, distinto espesor en profundidad de las pistas metálicas, así como la existencia de contaminantes orgánicos introducidos en su trazado.

Para conseguir un abaratamiento en la fabricación de las células, en la industria fotovoltaica se desarrollan procesos que, integrados en la cadena de producción, aseguren la calidad del producto. Así, se introducirán métodos o herramientas en línea que permitan rechazar obleas defectuosas o inestables tras el corte y células con defectos mecánicos como grietas, tanto durante la producción como previas al proceso de laminación e integración en los paneles solares. Dicha herramienta de test debe cumplir, al menos, las siguientes condiciones:

- Ser capaz de recoger y analizar los datos a alta velocidad;
- Ser altamente estable;
- Fácilmente integrable en la cadena de producción;
- Basarse en un algoritmo de fácil manejo y que produzca un número mínimo de falsos positivos.

Las técnicas más frecuentes para llevar a cabo dicho control de calidad se basan en la aplicación sobre la superficie de la muestra de haces fotónicos, electrónicos, neutrónicos, iónicos o acústicos.

A continuación se encuentran descritas brevemente cada una de ellas:

<u>Elipsometría</u>: se trata de un método no destructivo. La muestra se ilumina con un haz no colimado y se detecta la luz reflejada con una cámara CCD.

Las medidas se hacen mediante un barrido mecánico punto a punto con un haz milimétrico, lo que hace que esta técnica sea muy precisa pero a su vez muy lenta para el caso de espectros de muchos puntos.

Mediante las técnicas de haz de gran ángulo basadas en matriz de detección, se aceleran estas medidas, posibilitando la medida del espectro de varios puntos laterales simultáneamente en un ciclo, pero sólo se puede medir una longitud de onda cada vez.

• <u>Fotoluminiscencia de imágenes (PL)</u>: se aplica en el proceso de cristalización para encontrar defectos que puedan limitar la eficiencia de la célula. Esta técnica se usa tanto en bloques, obleas como en las células ya terminadas, y se complementa con técnicas de decaimiento fotoconductivo de microondas (MW-PCD) o con medidas de las curvas I-V. La técnica MW-PCD consiste en generar portadores libres en la muestra mediante un pulso de luz, lo que aumenta su conductividad y provoca un cambio en la reflectividad. Cuando éste se apaga, el perfil de decaimiento de la reflectividad permite calcular el tiempo de vida de los portadores, lo que permite obtener información adicional del material.

Si la eficiencia de las células u obleas cambia significativamente durante el proceso, habrá que localizarlas en el test de entrada para llevarlas a un proceso de adaptación celular solar o para descartarlas, por lo que es necesario conocer su posición dentro del bloque. Presenta resoluciones de hasta 1µm y límites de detección de 0.4 a 2.8 µm.

• <u>XRF (X-Ray Fluorescence)</u>: analiza la emisión de fluorescencia debida a la excitación con un haz de fotones monocromáticos de baja energía (rayos X) de la muestra. Presenta resolución en profundidad de 1 mm y límite de detección de 0.1-100 mg/g, lo que da una gran precisión pero pobre resolución lateral.

• ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis): da información química y sobre la superficie de la muestra al bombardearla con rayos X. Ofrece baja resolución lateral, 1000mm, y límite de detección de 1000-10000 mg/g. También necesita operar en vacío.

• LAMMA (Laser Microprobe Mass Spectrometry): mide los iones generados al chocar un haz láser con el material sólido. El cráter formado limita la resolución espacial, y se obtienen límites de detección de 0.2-20mg/g. Este método no induce carga sobre la muestra, por lo que se pueden analizar materiales aislantes como conductores.

• <u>EPMA (Electron Probe MicroAnalysis)</u>: analiza cuantitativamente elementos del segundo periodo, como son Boro, Carbono, Nitrógeno y Oxígeno. Se excita la muestra por flujo electrónico y después se analiza la emisión de rayos X para determinar las distintas especies presentes. Se consigue una resolución lateral y en profundidad de 1mm y el límite de detección está en toro a los 10-300 mg/g. Sin embargo, ofrece una moderada sensibilidad, la necesidad de operar en vacío e inducción de carga sobre las muestras.

• <u>AES (Auger Electron Spectroscopy)</u>: mide la energía cinética de los electrones proyectados por el bombardeo electrónico. Obtiene resultados nanométricos: resolución lateral de 50-100nm, en profundidad de 2-5nm y límites de detección de 1000-10000mg/g. Presenta baja sensibilidad, inducción de carga sobre la muestra y necesidad de operar en vacío.

• <u>RBS (Rutherford Backscattering Spectroscopy)</u>: se basa en la interacción elástica entre los núcleos atómicos y los iones que impactan. Su sensibilidad depende de la masa y de los átomos introducidos, así como de la distribución en profundidad de la muestra. Se obtienen rangos de detección de átomos del 1 al 10%. Determina la composición elemental de la muestra pero no su estructura química.

• <u>ISS (Ion Scattering Spectrometry)</u>: proporciona información de la estructura y composición química de la superficie de una muestra, obteniéndola a partir de la distribución de energía de los iones esparcidos hacia atrás por los átomos de la superficie. Se consigue una resolución lateral de 0.1-1mm.

• <u>SIMS (Dynamic Secondary-Ion Mass Spectrometry)</u>: permite obtener el perfil de aleación de una muestra. Se bombardea la superficie con un haz iónico de gran densidad energética, y con un espectrómetro de masas se cuentan el número de iones que son expulsados. Se obtienen resoluciones laterales de 0.1-1 mm, en profundidad de 1 mm y límite de detección de 0.001-1000 mg/g. Puede medir todos los elementos con sensibilidad relativamente alta pero requiere demasiado tiempo. Además presenta una sensibilidad variable, inducción de carga sobre las muestras y necesita ser analizado en el vacío.

• <u>SAM(Scanning Acoustic Microscopy)</u>: se obtiene información general acerca de la composición y condición de la muestra mediante el análisis de ecos. Usa señales ultrasónicas (en el rango de MHz a GHz) emitidas por un transductor piezoeléctrico con una abertura de focalización, y permite resoluciones en el rango de mm a μm. La resolución final depende de la frecuencia acústica, de la apertura de los transductores, de la velocidad del sonido del material y de la profundidad de su estructura. La interacción de las ondas acústicas con la materia se caracteriza por la reflexión, difracción o dispersión causadas por el tamaño, la estructura y las propiedades mecánicas del material.

• <u>RUV(Resonance Ultrasonic Vibrations)</u>: se basa en la excitación de vibraciones ultrasónicas. Éstas se generan con un transductor piezoeléctrico externo (en el rango de 20 – 100 KHz). Aplicando una pequeña presión negativa se acopla en vacío con el material a analizar, y así se propagan las vibraciones que serán analizadas con una sonda de ultrasonidos de banda ancha conectada al material. Se trata de un método no destructivo y consigue un análisis en tiempo real. Puede identificar grietas en la materia de hasta 3 mm.

• LIBS (Laser-Induced Breakdown Spectroscopy): es un método analítico que permite clasificar mediante espectroscopía de emisión atómica la composición de un material, en menos de 10 segundos, y sin necesidad de muestras previas. Su rendimiento dependerá mucho de la elección de las condiciones experimentales, que dependerán de cada aplicación particular.

Con un láser de alta potencia se crea un plasma en el material que emitirá fotones característicos de las energías de transición de los elementos presentes; éstas serán las líneas espectrales usadas para distinguir los distintos elementos presentes. La resolución lateral y de profundidad dependen del tamaño del cráter formado por el haz, por lo que será imprescindible su focalización. Permite analizar materiales tanto conductores como aislantes así como la detección multielemental.

Resumiendo, la fluorescencia mediante rayos X no permite la detección de niveles percentuales subatómicos, la espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X y la espectroscopía electrónica para análisis químico (XPS, ESCA) son técnicas altamente destructivas, caras y lentas, mientras que LIBS se caracteriza por ser un método flexible, que permite hacer mediciones en cualquier ambiente, de forma rápida y ocasionando un daño mínimo y localizado.

# 2.1 Laser-Induced breakdown spectroscopy

# 2.1.1 Historia de LIBS

El uso de LIBS como técnica analítica ha aumentado considerablemente en la última década. Especialmente es importante en temas de análisis de materiales y en la identificación de materiales tóxicos.

LIBS se basa en la espectroscopía de emisión atómica, que tiene sus orígenes en el siglo XIX, cuando los científicos notaron que cada elemento emitía una luz de color distinto al resto. Dicho color será lo que distinga unívocamente cada átomo o ión.

En 1960, Ted Maiman desarrolló el primer láser pulsado, y la primera publicación que tratase el plasma inducido por láser data de 1962 y fue realizada por Brech y Cross<sup>[5]</sup>.

En 1967, Biberman y Norman<sup>[6]</sup> publicaron un completo análisis sobre el espectro del plasma inducido por el láser, analizando las líneas espectrales discretas<sup>[6]</sup>.

Para que LIBS pudiese ser un método cuantitativo, era necesario trabajar con los "efectos matriz" tanto químicos como físicos, que son los efectos de absorción o refuerzo de las líneas analíticas que causan el resto de elementos presentes en una muestra sobre el que se desea determinar. Por ello, en 1968, Cerrai y Trucco<sup>[7]</sup> se centraron en la dependencia de la intensidad de las líneas espectrales en determinadas condiciones físicas, tales como tamaños de grano y fronteras o límites.

Ready<sup>[8]</sup>, en 1971, planteó un amplio resumen sobre los distintos efectos inducidos por láseres pulsados de alta frecuencia, tales como los daños ópticos de los materiales, la interacción entre la radiación láser y las superficies resultantes de la ablación y formación del cráter o el efecto biológico del láser.

En 1974, Buravlev trató el análisis espectral de metales y aleaciones mediante láser.

En la década de los 80, interesaba que LIBS se convirtiera en una técnica más cuantitativa. Ko<sup>[9]</sup>, en 1989, estudió la estabilidad de la estandarización interna, y llegó a la conclusión de que ésta no aparecía en todos los casos, pero, si se daba, debía ser estable.

En los 90, se desarrollaron las aplicaciones de LIBS como método de análisis remoto. En 1995 en el grupo Cremers de Los Alamos se desarrolló el análisis remoto mediante LIBS usando un cable de fibra óptica, y en 1996, Davies<sup>[10]</sup> detalló el análisis espectroscópico *in-situ* en la industria nuclear.

Entonces, en la Universidad de Florida se comenzó a investigar las variables y condiciones que determinaban la precisión de las medidas tomadas con LIBS. En 1999, el grupo de Palleschi desarrolló lo que se denomina *Calibration-free*, que asume equilibrio termodinámico y se apoya en las líneas espectrales emitidas por el material para caracterizar su composición.

Un cambio importante fue la introducción del espectrómetro acoplado con detectores CCD cada vez más capaces. Vadillo<sup>[11]</sup> en 1996 detalló el tiempo de resolución usando la detección mediante CCD.

Así, a finales de los 90, las aplicaciones de este método son cada vez más prácticas, como la monitorización de la contaminación medioambiental o el control de proceso y la clasificación de materiales.

# 2.1.2 Montaje experimental típico

LIBS se basa en la espectroscopía de emisión atómica, que mide la radiación electromagnética emitida por los átomos al ser excitados. Cuando a un átomo se le suministra energía, un electrón puede pasar de su estado fundamental a un estado superior (estado excitado); como este nuevo estado es inestable, el electrón tiende a volver a su estado natural, emitiendo radiación electromagnética característica del átomo.

La configuración habitual de un sistema LIBS se compone de una fuente láser, un espectrómetro y un generador de retardo que sincronice la generación del plasma y la adquisición del espectro de emisión. Mediante el uso de lentes, se puede focalizar tanto la luz emitida por el láser en la muestra como la emitida después por la propia muestra en la entrada del espectrómetro. Los parámetros a configurar son establecidos mediante el software de un ordenador.



Fig. 11, Montaje experimental de tipo LIBS

El láser emite un pulso de corta duración (del orden de nanosegundos a femtosegundos) sobre la muestra y genera un plasma; a esta fase se le suele denominar ruptura en la superficie del material, y sólo se producirá si la irradiación del pulso supera un determinado umbral, que dependerá del estado de cohesión

del material en particular. Tras esto, el plasma se expande en dirección ortogonal a la muestra, lo que provoca la excitación de los átomos, iones y moléculas y un calentamiento de los gases.

El tipo de muestra a analizar también influirá en la potencia necesitada para que se produzca el proceso de ruptura; los gases y líquidos necesitarán mayor energía, así como los sólidos altamente reflexivos o con superficie clara.

El ambiente en el que el plasma se expande influye en su tamaño, estabilidad, energía y propiedades emisoras. La presión también afecta a los efectos matriz, que se reducen a medida que la presión disminuye (son menos los átomos del plasma que colisionan).

Mientras que el plasma esté activo emite una radiación característica, que será usada para obtener información cuantitativa y cualitativa sobre la composición del material. El método usado para la recogida de la luz también determina el grado de influencia de la diferencia entre el plasma expandido y la presión ambiental, de tal forma que si se coloca directamente la fibra óptica cerca del plasma se observa una pérdida de señal respecto a lo obtenido colocando una lente colimadora entre la fibra y el plasma.

El montaje experimental del sistema LIBS es muy flexible, y permite realizar análisis en el aire, el vacío, en líquidos o en condiciones ambientales extremas, sin necesidad de pretratar la muestra, y ocasionando un daño limitado y localizado en la superficie. Se puede trabajar en cualquier ambiente y clima, y posibilita el análisis de materiales difíciles de alcanzar directamente. Además se pueden diseñar instrumentos portátiles compactos que permitan las medidas in situ, y su rápida respuesta permite el control de procesos en línea.

Sobre las desventajas de esta técnica cabe destacar la aparición de los efectos matriz, la posible saturación de la señal en elementos de alta concentración debido a la autoabsorción, la interacción con el ambiente de fondo o la necesidad de equilibrio local térmico (LTE) del plasma. También hay que mencionar la necesidad del operario de protegerse ocularmente debido a la alta energía del láser empleado.

El simple acoplo de LIBS a otras técnicas de espectroscopía inducida por láser, y la posibilidad de realizar análisis rápidos, in situ y remotos, justifican su uso en aplicaciones de geoquímica, de análisis espacial y de análisis de patrimonio cultural.

## 2.1.3 Software especializado

En este apartado se presentan distintos tipos de software para cuantificar la participación de los distintos elementos que conforman los compuestos o muestras a analizar mediante la técnica LIBS.

• AXIOM y base de datos TruLIBS, de la empresa Applied Spectra (ASI):

Simplifica espectros LIBS complejos y proporciona una imagen de alta resolución de la muestra. Se utiliza tanto para identificación como para cuantificación.

Axiom es un programa de álgebra computacional que se usa en la investigación y desarrollo de algoritmos matemáticos, optimizable en función de las condiciones de muestreo y del tipo de muestra. Existe la posibilidad de ampliarlo con un paquete quimiométrico avanzado para identificar los distintos materiales basándose en las características espectrales.

La base de datos TruLIBS está compuesta por líneas espectrales generadas mediante ablación laser y un espectrómetro optimizado para recoger espectros LIBS. Permite cargar directamente espectros LIBS desde AXIOM e identificar los picos de cualquier elemento de la tabla periódica en segundos, posibilitando acotar la búsqueda a un determinado rango de  $\lambda$ 's.

Permite eliminar el ruido de fondo y calcular la relación señal a ruido, así como la desviación estándar o la relación entre varios picos.

La concentración de elementos y el límite de detección se calcula mediante curvas de calibración.

### ● AddLIBS<sup>TM</sup> y OOILIBS Application Software, de la empresa OceanOptics:

AddLIBS permite explorar el espectro mediante el manejo de NIST (National Institute of Standars and Technology) u otras librerías espectrales. Este software facilita la obtención de resultados calibrados, además de ofrecer herramientas de análisis y procesado de espectros mediante numerosos métodos de análisis quimiométrico, como pueden ser la regresión por mínimos cuadrados parciales (PLS), regresión de componentes principales (PCR), análisis de componentes principales (PCA) o regresión lineal múltiple (MLR).Cuantifica y cualifica muestras.

Las principales características de OOILIBS son:

1. Identificación de elementos: compara el espectro de la muestra con una biblioteca espectral para encontrar posibles coincidencias en función del número de líneas coincidentes.

2. Correlación, bien por pixels o por líneas espectrales: compara en tiempo real el espectro de la muestra con la biblioteca y ofrece el coeficiente de correlación.

3. Línea de seguimiento sobre múltiples muestras: análisis estadístico para identificar y hacer un seguimiento de los distintos elementos que componen la muestra.

4. Análisis temporal: analiza el tiempo de decaimiento del plasma.

OOILIBS ya viene calibrado, y realiza la identificación de las líneas espectrales, asignando a cada una un elemento de la base de datos del NIST. La problemática reside en que una misma línea puede tener asignados distintos elementos dentro del rango de longitudes definido por el usuario.

También permite el cálculo de la desviación estándar y de la desviación estándar residual.

### • SpectraWiz y SpectraWiz ID, de la empresa StellarNet Inc:

SpectraWiz identifica elementos mediante bases de datos espectrales y permite la personalización de los algoritmos de búsqueda espectral.

Como resultado se obtiene una gráfica espectral en tiempo real, y mediante la aplicación radiométrica se puede obtener absorción espectral, transmitancia, reflectancia, irradiancia y fluorescencia.

Proporciona la intensidad absoluta medida en watios o lux, la cromaticidad y las concentraciones de elementos.

Va acompañado de herramientas para interpretar y medir espectros en tiempo real.

SpectraWiz ID identifica elementos para LIBS y espectroscopía óptica de emisión.

### • Thin Film Analysis Software, de la empresa StellarNet Inc:

Incluye una gran base de datos de materiales para medir una amplia gama de estructuras multicapa.

El proceso de medición se subdivide en dos etapas, adquisición y análisis de datos, y es totalmente transparente al usuario, ofreciendo la posibilidad de almacenar los datos procesados para analizarlos en cualquier otro momento.

Obtiene fácilmente tanto la constante de espesor (n) como la óptica (k), y mide una gran variedad de materiales, tanto capas activas como capas finas de Silicio, Telururo de Cadmio (CdTe), pilas de óxido conductor transparente (TCO), CIGS, poliamidas o recubrimientos antireflectantes.

También es utilizado en sistemas microelectromecánicos (MEMS) para medir el espesor y la uniformidad del área fotosensible o de la membrana, y durante el grabado del Silicio para medir la velocidad de dicho proceso.

### • Crossfire, de la empresa Photon Machines Inc:

Ofrece monitorización de la energía del láser e imágenes de la muestra optimizadas para microanálisis. Controla el tiempo entre pulsos laser y el tamaño del spot del láser.

En sistemas de un único pulso laser se usa para el análisis de elementos mayoritarios y minoritarios. Estos sistemas son extensibles a sistemas de doble pulso laser, aumentando así el límite de detección de los elementos. Se complementa con el software addLIBS<sup>™</sup>

• *Pirouette*<sup>™</sup>, de la empresa *Infometrix Inc:* 

Paquete quimiométrico para hacer análisis elemental, de mezclas, predicción, tipificación y clasificación de materiales, métodos de reconocimiento de patrones, métodos de regresión multivariante y quimiometría en tiempo real.

También ofrece la opción de guardar los datos para recuperarlos y manipularlos mediante el administrador de objetos más adelante.

Es un programa gráfico prácticamente en su totalidad, pudiendo elegir entre varios tipos de representación, como pueden ser las gráficas en 3D.

• Unscrambler, de la empresa Camo:

Software que aplica técnicas multivariantes (MVA) para analizar conjuntos de datos de gran tamaño fácil y rápidamente. Ofrece estadísticas descriptivas, análisis PCA, PCR, PLS, MLR, predicción y clasificación SIMCA (Soft Independent Modeling of Class Analogies) o análisis discriminante PLS.

Se usa en análisis quimiométricos, espectroscópicos, metabolómicos, ...

Este software es el que lleva incorporado *ChemCam*, que es un instrumento LIBS que llegó a Marte el 6 de agosto de 2012 a bordo del explorador MSL (Mars Science Laboratory) para la exploración espacial, ya que permite ablacionar el polvo que cubre las rocas. Estos análisis van a ser muy importantes puesto que permite identificar muestras y cuantificar elementos situados hasta a 7 metros de distancia desde el explorador.

En 2014, se analizaron algunas rocas de Marte que tenían un color inusualmente claro, y sus resultados fueron similares a las rocas graníticas de la Tierra, lo que supone el primer descubrimiento de una corteza continental en Marte.

# 3. ANÁLISIS EXPERIMENTAL

A continuación, se detallan los resultados obtenidos en el análisis mediante LIBS de dos tipos de células fotovoltaicas, una flexible y otra rígida.

Para ello, se han colocado ambas sobre una lámina de latón de tal forma que se pueda confirmar la posibilidad de catalogar y cuantificar varios elementos de diferentes muestras en un mismo experimento.

Se ha utilizado la base de datos de NIST (*Instituto Nacional de Estándares y Tecnología*) en el periodo de identificación de elementos.

# 3.1 Célula solar rígida

Para las medidas se va a utilizar una célula solar rígida de 400 micras de espesor.

Se va a dividir el experimento en dos zonas, una dirigiendo el láser a un punto central de la célula y otra focalizándolo sobre un conector de la célula.

### 3.1.1 Célula rígida sin conector

Para el análisis global han sido necesarios 50 disparos láser hasta perforar completamente la muestra.



Fig. 12, Espectro célula rígida sin conector

Se puede observar que a lo largo de toda la célula el elemento principal es el Silicio.

Un ejemplo de la identificación a 31.5 micras de profundidad:



Se comprueba que el elemento principal es el Silicio.

A partir del disparo 39 se observa como el espectro cambia radicalmente; se confirma que se ha traspasado completamente la célula y las intensidades relevantes ahora se corresponden con la lámina de latón, es decir, predomina el Cobre y el Zinc:



Esta situación se mantiene hasta el final de la prueba.

En la siguiente gráfica se puede observar la distribución del Silicio a lo largo de toda la célula:



Y el decaimiento de los valores de intensidad del Silicio una vez se entra en contacto con la lámina de latón:



A continuación se muestra la distribución del Cobre y Zinc correspondientes a la lámina de latón respecto a la concentración de Silicio:





Se evidencia que a partir del disparo 39 aparece la lámina de latón.

# 3.1.2 Célula rígida con conector

El espectro global generado en esta ocasión es el siguiente:



Fig. 13, Espectro célula rígida con conector

Resaltan claramente en los primeros disparos la presencia del conector, que cotejándolo con la base de datos se identifica como un conector de Plata:



Al igual que en el proceso efectuado sobre la muestra sin conector, se observa que el Silicio está presente a lo largo de toda la célula.

#### Disparo 6:

#### Espectro Picos detectados Nueva Identificación Espectro Suavizado ж 25 20 Ag I Si II Intensidad (10^3) 15 Sill 10 Si II OII 5 i II NI Si II 0 350 400 450 500 550 600 650 700 750

A partir del octavo disparo del láser, se observa que la intensidad de la plata disminuye bruscamente, lo que quiere decir que se habría traspasado el conector.





A partir del disparo 39 comienza a identificarse las líneas de emisión de Cobre y Zinc, correspondientes a la lámina de latón.

#### Disparo 46:



Última muestra:



Como el espesor de la célula era de 400 micras, se puede resolver que cada disparo de láser se está profundizando 10.5 micras. De esta forma se puede saber que el conector de plata tiene un espesor de 84 micras aproximadamente.



En los primeros disparos que es donde se actuaría sobre el conector es donde aparece con mayor intensidad.

A continuación se representa la concentración de Cobre y Zinc respecto a Silicio, donde se evidencia el inicio de detección e identificación de la lámina de latón:





# 3.2 Célula solar flexible

Para las medidas se va a utilizar una célula solar flexible tipo Thin Film de Silicio amorfo de 100 micras de espesor, con una capa de Cobre sobre el sustrato de unas 35 micras que actuará como conductor.

Se dividirán las mediciones en dos bloques, uno dirigiendo el láser a un punto central de la célula y posteriormente focalizándolo sobre un conector.

### 3.2.1 Célula flexible sin conector

Se han necesitado un total de 25 disparos para efectuar las mediciones. El espectro global generado es el siguiente:



Fig. 14, Espectro célula flexible sin conector

Se observa desde las primeras mediciones que se identifica claramente la capa de Cobre que estará presente a lo largo de toda la prueba:



A partir del disparo número 15 se observan líneas de intensidad correspondientes tanto a Zinc como Cobre, procedente de la lámina de latón sobre la que se han realizado las mediciones:



Esta situación se mantendrá hasta el 20, donde se habrá llegado a perforar completamente la lámina. Se puede concluir que con cada disparo, se profundizan unas 9 micras. A continuación se muestra la evolución de la concentración del Silicio a lo largo de la muestra:



Se observa que a partir del disparo 20 los valores son negativos ya que se ha traspasado la muestra completamente.

El Cobre está altamente presente en prácticamente todas las mediciones, primero debido a la capa conductora y después por la presencia de la lámina de latón:



## 3.2.2 Célula flexible con conector

El espectro global recibido es el siguiente:



Fig. 15, Espectro célula flexible con conector

Se aprecia la primera zona diferenciada debido al conector, que se corresponderá con los 2 primeros disparos:



Se identifica dichos picos de intensidad con el conector de plata.

A partir de ahí ya se aprecia claramente tanto el Silicio como el cobre a lo largo de toda la célula:



Al llegar al disparo 18 se llega a la placa de latón, ya que resalta la emisión de Cobre y Zinc:



Se observa la concentración de Silicio a lo largo de toda la muestra:



La alta concentración de Plata en los primeros disparos donde se ataca al conector:



Se concluye que en cada disparo se ha profundizado unas 8 micras, por lo que el conector tendría un espesor de 16 micras.

Se muestra la presencia del Cobre a lo largo de toda la célula:



En el momento que se llega a la placa de latón, se ve como la concentración de Zinc respecto a la de Silicio que se ve a lo largo de toda la célula es claramente mayor:



#### Para el caso del cobre ocurre lo mismo:



# 4. CONCLUSIONES Y LINEAS FUTURAS

Mediante un montaje sencillo, y analizando diferentes tipos de muestras, se evidencia la posibilidad de analizar distintos materiales de una forma rápida sin necesidad de realizar las mediciones en una ambiente de trabajo definido y ocasionando un mínimo y localizado daño sobre las muestras.

En este caso, se consigue diferenciar y medir el espesor de los conectores tanto para la célula rígida como para la flexible, y obtener una distribución del Silicio a lo largo de las células.

Se observa que los espectros generados no son del todo uniformes, y aparecen saltos intermitentemente; esto es debido a problemas de sincronismo entre el haz de láser generado y la recogida de datos de la muestra.

Por ello, se podría continuar en una mejor calibración del láser para evitar el ruido en los espectros generados y conseguir así una mejor identificación y cuantificación de los elementos, elaborando gráficas de distribución elemental más precisas de las distintas capas de las células y pudiendo elaborar un mapa de distribución elemental superficial a lo largo de todas ellas.

### **Referencias:**

[1] A. E. Becquerel (1839). "Reserches sur les effects de la radiation chimique de la lumiere solaire au moyen des courant electriques"

[2] Willoughby Smith (1873). "Effect of Light on Selenium during the passage of an Electric Current"

[3] A. Einstein (1905). "Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt (Un punto de vista heurístico sobre la producción y transformación de la luz)"

[4]Naciones Unidas (1998). "Protocolo de Kyoto de la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático"

[5] F. Brech, L. Cross (1962), "Optical Microemission stimulated by a ruby maser"

[6] L. Biberman, G.E. Norman (1967), "Continuous Spectra of atomic gases and plasma"

[7] E. Cerrai, R. Trucco (1968), "On the matrix effect in laser sampled spectrochemical analysis"

[8] J. Ready (1971), "Effects of high power laser radiation"

[9] J. B. Ko, W. Sdorra, K. Niemax (1989), "on the internal standarization in optical spectrometry of microplasmas produced by laser ablation of solid samples"

[10] C. M. Davies, H. H. Telle, A. W. Williams (1996), "Remote in situ analytical spectroscopy and its applications in the nuclear industry"

[11] J. M. Vadillo, M. Milan, J.J. Laserna (1996), "Space and time-resolved laser-induced breakdown spectroscopy using charge-coupled device detection"

### Artículos científicos:

C. Major, G. Juhasz, P. Petrik, Z. Horvath, O. Polgar, M. Fried, "Application of wide angle beam spectroscopic ellipsometry for quality control in solar cell production", Vacuum 84, August 25, 2009

J.Haunschild, M.Glatthaar, S. Riepe, S. Rein, "Quality control using luminescence imaging in production of mcsilicon solar cells from UMG feedstock", 35th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, PVSC 2010

D.Romero, J.J. Laserna, "Microanalytical study of aluminum diffusion in photovoltaic cells using imagingmode laser-induced breakdown spectrometry", Spectrochimica acta, Part B: Atomic spectroscopy, v 55, n 8, p 1241-1248, August 1, 2000

S.Darwiche, M. Benmansour, N. Eliezer, D. Morvan, "Investigation of optimized experimental parameters including laser wavelength for boron measurement in photovoltaic grade silicon using laser-induced breakdown spectroscopy", Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy, v 65, n 8, p 738-743, August 2010

A. Belyaev, O. Polupan, W. Dallas, S. Ostapenko, D. Hess, J. Wohlgemuth, "Crack detection and analyses using resonance ultrasonic vibrations in full-size crystalline silicon wafers", American Institute of Physics, 2006

A. Monastyrskyi, S. Ostapenko, O. Polupan, H. Maeckel , and M. A. Vazquez, "Resonance Ultrasonic Vibrations for In-line Crack Detection in Silicon Wafers and Solar Cells", 33rd IEEE Photovolatic Specialists Conference, 2008

R. Gaudiuso, M. Dell'Aglio, O. De Pascale, G. S. Senesi, A. De Giacomo, "Laser Induced Breakdown Spectroscopy for Elemental Analysis in Environmental, Cultural Heritage and Space Applications: A Review of Methods and Results", Sensors, Vol. 10, No. 8. pp. 7434-7468, August 2010

B. Sallé, D. A. Cremers, S. Maurice, R. C. Wiens, "Laser-induced breakdown spectroscopy for space exploration applications: Influence of the ambient pressure on the calibration curves prepared from soil and clay samples", Spectrochimica Acta - Part 60 (2005) 479– 490, March 2010

S. Darwiche, M. Benmansour, N. Eliezer, D. Morvan, "Investigation of optimized experimental parameters including laser wavelength for boron measurement in photovoltaic grade silicon using laser-induced breakdown spectroscopy", Spectrochimica Acta Part B 65 (2010) 738–743, May 2010

### Patente de invención:

J.J. Laserna Vázquez, F. Martín Jiménez, S. Pots, M. Hidalgo Núñez, "Método computerizado de análisis mediante espectroscopía de plasmas producidos por láser para el control de calidad de células solares". Universidad de Málaga. Número de publicación 2 134 164, Fecha de publicación 16-06-2000.

### Páginas Web:

Ministerio de Energía, Turismo y agenda digital, MINETAD Asociación de Productores de Energías Renovables, APPA Instituto de Diversificación y Ahorro de la Energía, IDEA Código Técnico de la Edificación, CTE Red Eléctrica de España, REE Boletín oficial del Estado, BOE Instituto de Energía Solar UPM, IES-UPM



ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIEROS INDUSTRIALES Y DE TELECOMUNICACIÓN

UNIVERSIDAD DE CANTABRIA