

"Evaluación de la Degradación Inducida por Potencial (PID) de módulos fotovoltaicos comerciales en sistemas conectados a la red."

Por Agustina Mouly

Presentado ante la Facultad de Ingeniería como parte de los
requerimientos para la obtención del grado de Ingeniera
Química de la

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

Noviembre 2019

Directora: Dra. Silvia E. Jacobo

Co-Directora: Dra. Marcela P. Barrera

Agradecimientos

A mi directora, Dra. Silvia E. Jacobo y a mi co-directora de tesis, Dra. Marcela P. Barrera, por su dedicación, paciencia, guía, y por sus consejos, correcciones y constante apoyo a lo largo de todo el trabajo.

A Dr. Hernán P. Socolovsky y Lic. María L. Ibarra por su instrucción, guía y acompañamiento en muchas de las actividades desarrolladas.

A Carlos Ararat por las mediciones realizadas con LIBS (CNEA CAC), a Alberto Baruj por las micrografías realizadas con SEM-EDS (CNEA CAB), a Emmanuel M. de la Fournière por las mediciones realizadas con PIXE (CNEA CAC), a Oscar Romanelli por su colaboración en el Test PID (CNEA CAC).

A mi familia y amigos por su por su comprensión y apoyo en todo el camino.

Y a todas aquellas personas que de una forma u otra me ayudaron en la concreción de este trabajo.

Contenido

I. Capítulo I- Introducción	6
I-1. Energía solar fotovoltaica: Módulo fotovoltaico.....	6
I-2. Estructura de una celda y su funcionamiento	8
I-3. Efecto de degradación inducida por potencial (PID, Potential Induced Degradation)	13
I-4. Objetivo de esta Tesis de Grado.....	18
II. Capítulo II- Técnicas de caracterización empleadas	19
II-1. Utilizadas en caracterización macroscópica	19
II-1.1. Medición de curva I-V	19
II-1.2. Electroluminiscencia.....	20
II-2. Utilizadas en caracterización microscópica	22
II-2.1. SEM- EDS-FIB.....	22
II-2.2. XPS	26
II-2.3. LIBS.....	28
II-2.4. Micro-PIXE	30
III. Capítulo III- Caracterización macroscópica.....	33
III-1. Módulo FV degradado por PID durante operación.....	33
III-2. Degradación PID por ensayo acelerado	39
III-3. Conclusiones	44
IV. Capítulo IV- Extracción de muestras para estudio microscópico	46
IV-1. Reducción de tamaño de la muestra	46
IV-2. Metodología de extracción de la muestra	48
IV-2.1. Introducción bibliográfica.....	48
IV-2.2. Primeros pasos en el desarrollo de la metodología.....	55
IV-2.3. Registro semicuantitativo del proceso	61

IV-2.4. Variable tiempo en las condiciones del proceso de extracción de muestras	64
IV-3. Conclusiones	68
V. Capítulo V: Caracterización microscópica.....	70
V-1. Identificación y seguimiento de las zonas de interés.....	70
V-2. Muestras seleccionadas para caracterizar	71
V-3. LIBS.....	72
V-4. SEM – EDS	75
V-5. Otras técnicas aplicadas	83
V-6. Conclusiones	86
VI. Capítulo VI: Conclusiones generales	88
VII. Bibliografía	92

I. Capítulo I- Introducción

I-1. Energía solar fotovoltaica: Módulo fotovoltaico

Las energías renovables aspiran a satisfacer el consumo mundial de energía a través de una nueva visión de los recursos disponibles. Energías como, la eólica, la geotérmica, la solar térmica y fotovoltaica, se enfocan a obtener de manera sustentable la energía disponible de grandes fuentes, ya sea el sol, o el magma de la tierra. Fuentes que, además de grandes, son inagotables y de libre uso [1].

Del total de la energía proveniente del Sol que alcanza la superficie de la tierra cada año, solo un 0,005 % es equivalente al consumo global de electricidad. Esto nos permite comprender el potencial energético de la radiación solar.

Comparando la energía eólica o energía geotérmica con la energía solar, esta última, no tiene limitación con la ubicación geográfica, por lo tanto, hoy en día se puede ubicar prácticamente en cualquier parte. Cabe aclarar que la cantidad de radiación sí depende de la geográfica y del clima, particularmente de la latitud.

La energía solar fotovoltaica tiene, además, las ventajas de convertir en forma directa la radiación solar en energía eléctrica, sin el uso de partes móviles y sin generación de ruidos, no alcanzan altas temperaturas y no contamina. Además, los módulos fotovoltaicos comerciales tienen una vida útil larga (mayor a 25 años).

Los módulos fotovoltaicos (FV) están formados por celdas solares conectadas eléctricamente entre sí. La sección transversal de un módulo solar comercial se puede observar en la Figura I-1. Posee un marco de aluminio galvanizado para aportar estabilidad mecánica necesaria para instalarlo. La capa superior de la estructura es una cubierta de vidrio templado, cuya función es proteger las partes internas del contacto con el ambiente. En particular, evita el ingreso de agua, vapor de agua o gases contaminantes que pueden causar la corrosión de la celda. Este vidrio tiene la finalidad también de proteger la celda del granizo y viento. Luego, la cubierta inferior del módulo es un laminado plástico (Tedlar TM) o vidrio. Ambas cubiertas son adheridas a las celdas con un polímero transparente llamado Etil vinil acetato (EVA). Las celdas se encuentran

interconectadas a través de contactos metálicos, formando diferentes configuraciones en serie y paralelo según la potencia deseada.

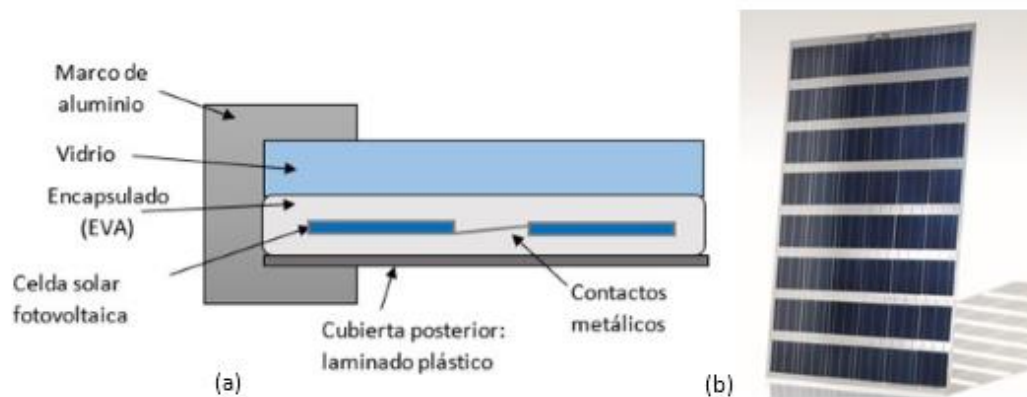


Figura I-1: a) Corte transversal de una estructura de un módulo FV (no a escala). b) Imagen de un módulo FV.

Por lo tanto, el módulo solar fotovoltaico como unidad es un generador de energía eléctrica, que puede formar parte de una instalación independiente o puede estar conectado a la red eléctrica. En ambos casos pueden ser instalaciones domiciliarias, pero el segundo además también puede aplicarse a grandes centrales de generación de energía eléctrica.

La corriente eléctrica generada por un panel solar es continua. Por ello, es necesario un inversor de tensión (Figura I-2) el que transforma la corriente continua en alterna ya sea para inyectar la energía a la red o para alimentar equipos, como televisores, refrigeradores, etc para el caso de una instalación aislada. Cuando la instalación no cuenta con un banco de batería, la energía producida que no es consumida se aporta a la red eléctrica. Entonces, en estos casos se utiliza un contador de doble sentido, el cual permite contabilizar la energía solar entregada a la red, y la consumida.

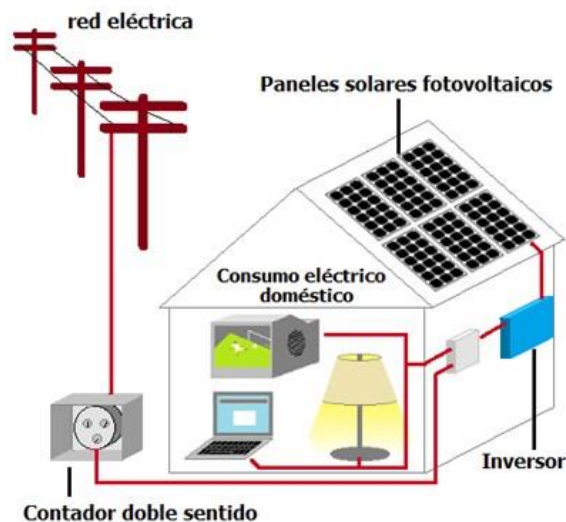


Figura I-2: Esquema básico de una instalación domiciliar conectada a red.

I-2. Estructura de una celda y su funcionamiento

La celda solar es el componente encargado de generar energía en un panel solar, convirtiendo radiación solar en electricidad por efecto fotovoltaico (generación de tensión continua al incidir luz sobre el dispositivo).

Un dispositivo fotovoltaico, como una celda, es un sustrato de un material semiconductor en el cual dos dopantes diferentes se ponen en contacto formando una unión o juntura. Cuando el material de base es Silicio (grupo IV), los dopantes utilizados son fósforo (grupo V) y boro (grupo III).

Los dopantes, en la estructura cristalina del silicio, son átomos con deficiencia (aceptor - tipo p) y exceso (donor – tipo n) de electrones. Si se considera el modelo de una celda solar de silicio monocristalino, entonces en la región tipo p se encuentran los “huecos”, mientras en la región tipo n los electrones. Como resultado de esta distribución electrónica, en la juntura se produce un intercambio de cargas que alcanza un equilibrio térmico. Para este fenómeno se puede considerar un modelo donde la juntura n-p está formada por las dos regiones de carga, como se observa en la Figura I-3.

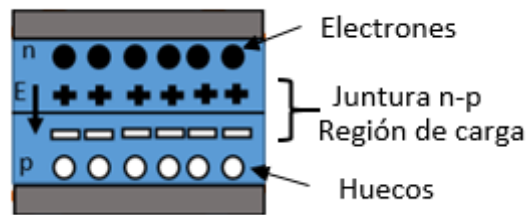


Figura I-3: Modelo de juntura n-p de una celda monocristalina.

Cuando la luz incide sobre el dispositivo, la energía absorbida genera un nuevo par electrón-hueco. Como consecuencia de este desequilibrio la juntura, se produce nuevamente un flujo de cargas, es decir energía eléctrica.

Las cargas generadas se mueven en una dirección debido al campo eléctrico establecido por las regiones de los dopantes, permitiendo la conducción y recolección de los electrones generados hacia los contactos. Esta última característica, es propia de un diodo.

Para que el flujo de electrones generado por la luz y conducidos por el campo eléctrico de la unión pueden ser aprovechados como energía eléctrica, se necesitan contactos que permitan cerrar el circuito y coleccionar la corriente. El contacto frontal está compuesto por una grilla de dedos metálicos (Figura I-4). Para alcanzar mayores eficiencias de absorción se deposita sobre la superficie del material semiconductor una capa de transparente antirreflectante, que actúa reduciendo la reflexión. Esta capa antirreflectante está compuesta comúnmente en celdas comerciales de nitrato de silicio (SiN_x) (Figura I-4).

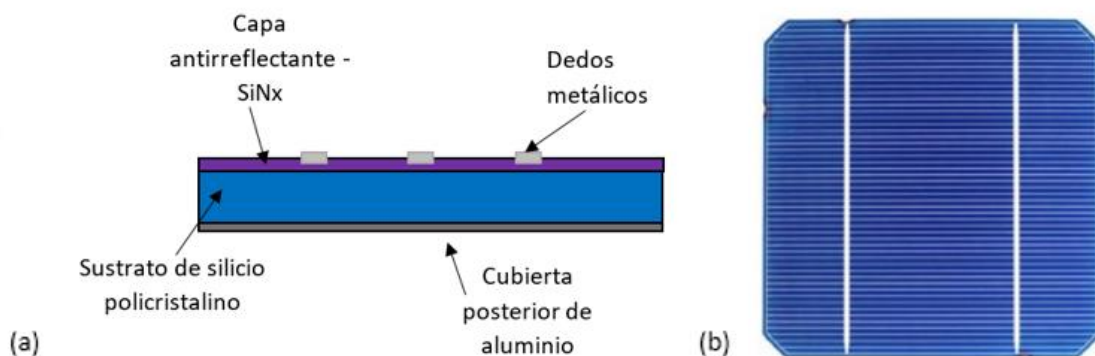


Figura I-4: a) Estructura de una celda solar comercial (no a escala). b) Fotografía de una celda solar.

El comportamiento eléctrico de la celda cuando no está iluminada es el de un diodo, mientras que cuando la luz incide su comportamiento cambia como se observa en la Figura I-5. Estas curvas están regidas por las ecuaciones (1) y (2), respectivamente. Donde I_o es la corriente de saturación del diodo, que depende del tipo, calidad y la densidad del dopaje del material semiconductor. V_A es la tensión aplicada y V_T es la constante de voltaje térmico,

$$I_{diodo} = I_o * (e^{\frac{V_A}{V_T}} - 1) \dots\dots\dots(1)$$

Cuando es iluminada se presenta una corriente adicional, llamada corriente fotogenerada, I_L ,

$$I_{celda} = I_o * (e^{\frac{V_A}{V_T}} - 1) - I_L \dots\dots\dots(2)$$

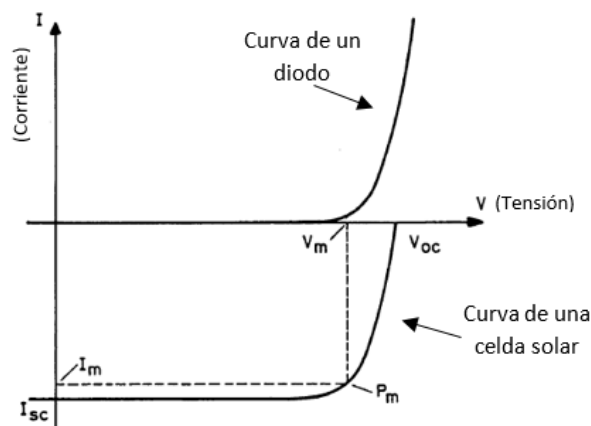


Figura I-5: Curva I-V de un diodo y de una celda solar.

La curva I-V de una celda, también puede graficarse en el primer cuadrante.

Los parámetros característicos, referidos a la curva I-V, de una celda, y también de un módulo, iluminado son [2]:

- Corriente de cortocircuito (Short circuit current) I_{sc} : es la corriente medida cuando la tensión aplicada es 0 V. Este parámetro depende fuertemente de la radiación solar y en menor medida de la temperatura de la celda.

- Voltaje de circuito abierto (Open circuit voltage) V_{OC} : es la tensión que se presenta en la celda cuando no circula corriente. Este parámetro depende fuertemente de la temperatura.
- Potencia Máxima (Maximum power point) MPP: la potencia es resultado de la multiplicación de la tensión aplicada y la corriente medida. El valor máximo es llamado punto de máxima potencia (maximum power point) como se observa en la Figura I-6. Este valor es reportado normalmente como en potencia pico W_p (peak watts).

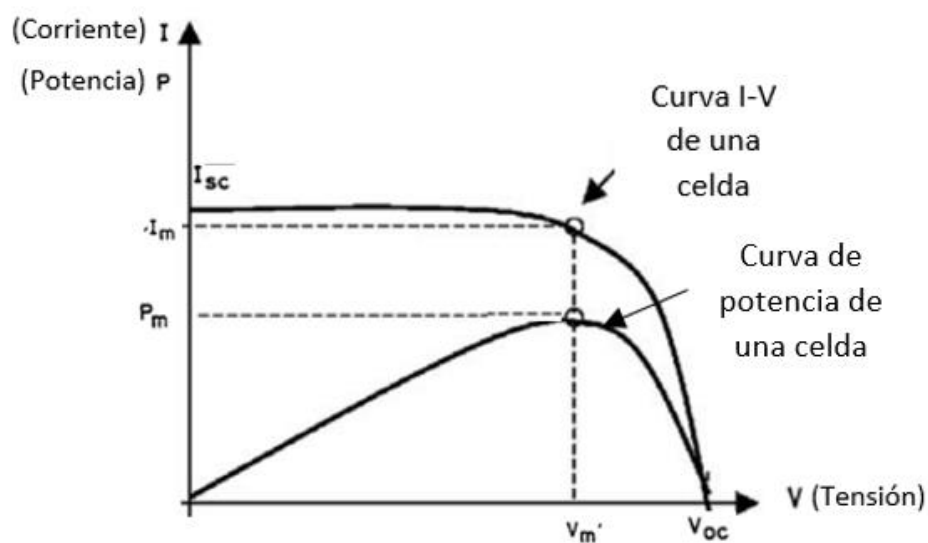


Figura I-6: Curva de Potencia y máximo punto de potencia.

- Eficiencia: dado que solo una parte de la energía que índice sobre la celda puede ser convertida en electricidad, se define como eficiencia al cociente entre la potencia eléctrica generada por el dispositivo sobre la potencia de la radiación solar incidente:

$$\eta = \frac{\text{Potencia eléctrica}}{\text{Potencia incidente}} = \frac{MPP}{1000 \frac{W}{m^2} * \text{Area celda o panel}} \dots \dots \dots (3)$$

- Factor de forma (Fill factor): El factor de forma se define como el cociente entre la potencia máxima ideal y la que alcanza el dispositivo o módulo. La potencia ideal es la que sale de calcular $I_{sc} \times V_{oc}$.

$$FF = \frac{\text{Potencia máxima alcanzable}}{\text{Potencia máxima ideal}} = \frac{MPP}{I_{sc} * V_{oc}} \dots \dots \dots (4)$$

Gráficamente se visualiza en la Figura I-7.

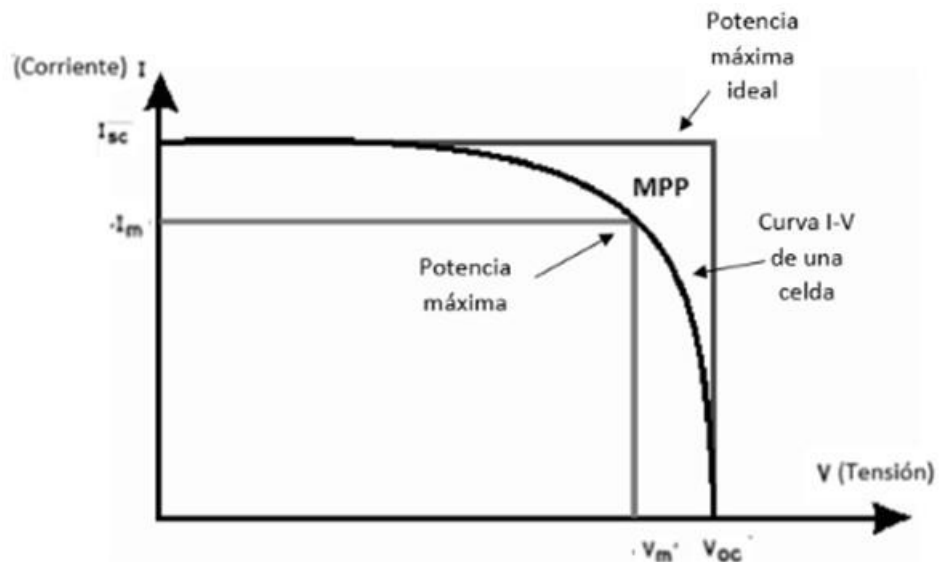


Figura I-7: Curva característica I-V. El factor de forma surge al considerar la potencia máxima ideal y la potencia máxima entregada por el dispositivo.

La medición de la potencia, y de los demás parámetros se realizan bajo condiciones estándares internacionales, según la norma IRAM 210013-2 [3]:

- Intensidad de la radiación: 1000 W/m² (para el caso terrestre),
- Temperatura de la celda solar: 25 °C,
- AM: 1,5 (Intensidad y distribución espectral resultante de un camino recorrido por la luz solar a través de la atmosfera. El camino hasta llegar a la superficie de la tierra es 1,5 veces más largo que cuando el sol incide en forma vertical) [4].

Para explicar el comportamiento de una celda solar cristalina, se la modela con un circuito equivalente simplificado como el de la Figura I-8.

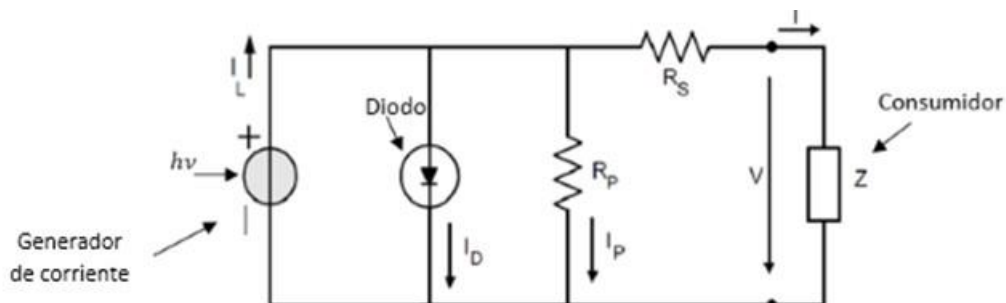


Figura I-8: Circuito equivalente de una celda solar.

Donde podemos ver que la corriente eléctrica medida (I) es resultado de la corriente fotogenerada (I_L) internamente menos la corriente del diodo (I_D) (ecuación 2). La resistencia en serie (R_s) representa la resistividad del emisor y de la base al paso de la corriente generada, y además la resistividad de contacto entre el semiconductor y los contactos. Su efecto se observa en el gráfico izquierdo de la Figura I-9.

Por otro lado, la resistencia en paralelo (R_p) representa la pérdida de corriente por los bordes de la celda solar, por la falta de homogeneidad de la superficie de la celda solar (defectos cristalinos) y precipitados de impurezas en la zona de la juntura. El efecto de la resistencia se puede observar en el gráfico derecho de la Figura I-9.

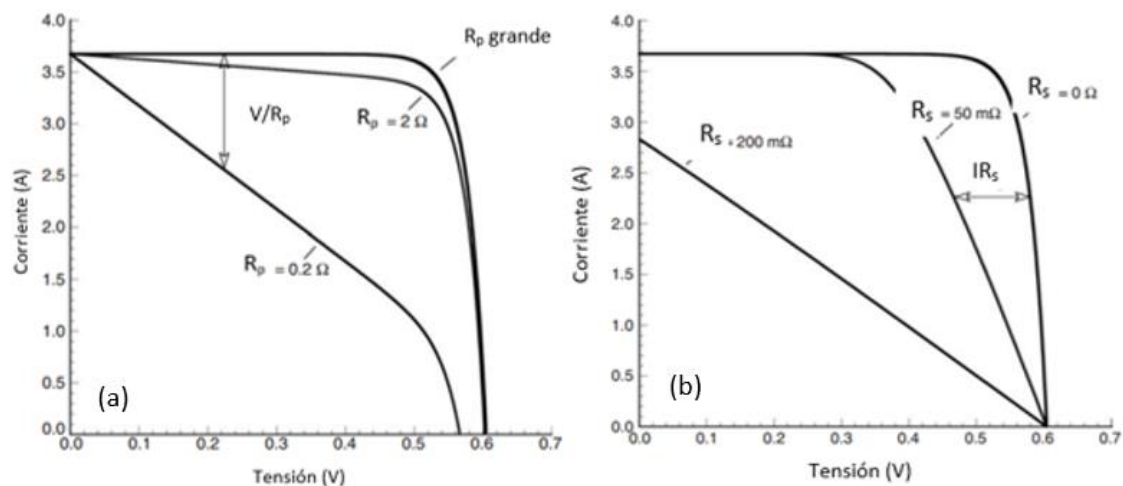


Figura I-9: a) Variación de la resistencia en paralelo (R_p). b) Variación de la resistencia en serie (R_s).

I-3. Efecto de degradación inducida por potencial (PID, Potential Induced Degradation)

Una de las ventajas más importantes de los módulos FV de silicio cristalino, como se comentó en la Sección I-1 es la larga vida útil de los paneles solares. Sin embargo, varios mecanismos de degradación pueden reducirla, afectando fuertemente sobre la eficiencia de los módulos.

La degradación inducida por potencial de módulos solares de silicio cristalino ha tenido mucho interés en los últimos años debido a que es uno de los más importantes efectos que reducen la potencia entregada por parques solares. En

este tipo de instalaciones gran cantidad de paneles son conectados en serie para aumentar la potencia entregada por el conjunto. En estos sistemas los módulos pertenecientes a los extremos de esta configuración desarrollan una diferencia de potencial que pueden alcanzar valores de hasta 1000V y, por ello, sus marcos son conectados a tierra por seguridad. Esto resulta en el desarrollo de una diferencia de potencial entre las partes activas (celdas solares) de cada módulo con respecto a su marco, es decir tierra. La magnitud y el signo de esta tensión depende del tipo de inversor utilizado y de la posición del módulo en la instalación.

Como consecuencia de esta diferencia de potencial entre el marco de aluminio y las partes activas del módulo se produce un transporte de carga, incluyendo iones positivos que pudieran estar en el vidrio o encapsulado de módulo. La circulación de esta corriente dentro de la estructura del módulo tiene impactos negativos [3]. Uno de los más importante es la acumulación de iones, provenientes de dicho transporte de cargas, en las celdas solares afectando su comportamiento eléctrico y ocasionando pérdida de potencia. Este fenómeno es llamado Degradación por Inducida por Potencial PID (Potential Induced Degradation).

En esta Sección, las condiciones para que se produzca la degradación serán presentadas en dos partes. Por un lado, las condiciones macroscópicas, referidas a configuración de los paneles y a las características constructivas de los mismos. Por otro lado, las referidas a la celda. En cada parte además se explica cómo en la bibliografía caracteriza la degradación.

Condiciones macroscópico de la degradación PID: Instalación y paneles

La degradación PID de esta tecnología se presenta en los extremos negativos de las conexiones en serie cuando el inversor utilizado es sin transformador (instalación flotante). Esto se debe a que en dicho extremo es donde se desarrolla la mayor diferencia de potencial negativa respecto a tierra.

Por ejemplo, en la Figura I-10 se muestran imágenes de electroluminiscencia (ver técnica en Sección II-1.2 Capítulo II) de paneles en una instalación flotante.

Con flechas se indica tensión respecto de tierra, partiendo del polo negativo (izquierda) hacia positivo (derecha). Las zonas negras de las imágenes implican disminución en la eficiencia de emisión de luminiscencia por parte de las celdas, lo que también es síntoma de degradación PID [4].

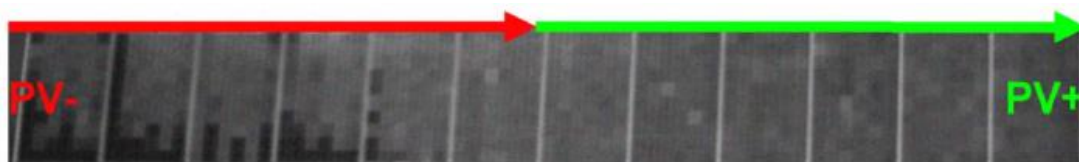


Figura I-10: Imagen de electroluminiscencia de una instalación flotante degradada por PID [4].

Los componentes materiales del módulo (ver Figura I-4) también son factores condicionantes para la degradación, ya que, en estos se produce el transporte de cargas. Entonces la degradación se evidencia cuando materiales permiten el movimiento de carga. Los encapsulante de las celdas normalmente utilizados, como el vidrio tipo Soda Lime y el polímero EVA, tienen esta característica.

Además, factores ambientales como temperatura y humedad incrementan la degradación ya que favorecen a la movilidad de las cargas en el material [4].

Como explica en su trabajo M. Schütze [3], el comportamiento eléctrico del panel degradado resulta en una reducción de la resistencia paralelo de las celdas afectadas y, en menor medida, también la corriente de cortocircuito como se observa en el gráfico de la Figura I-11 b). Las curvas de punteadas corresponden las celdas degradadas y que se visualizan oscuras en la imagen de electroluminiscencia de la Figura I-11 a), mientras que las líneas enteras son las celdas no afectadas y que se aprecian brillantes. Además, se puede observar que las celdas individuales sufren diferentes grados de degradación y, las más degradadas se concentran mayormente sobre los bordes del panel, cerca del marco.

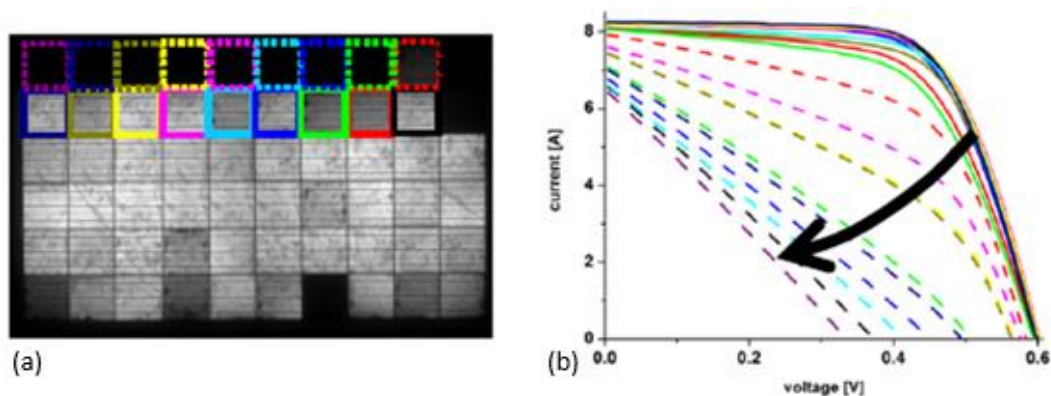


Figura I-11: Módulo FV degradado por PID: a) Imagen de electroluminiscencia y b) Curva I-V de celdas señaladas en la figura a) [3].

Las técnicas empleadas para la caracterización del efecto a nivel macroscópico son la medición de la curva IV y sus parámetros eléctricos, y la toma de imágenes de electroluminiscencia.

Condiciones de las celdas para la degradación PID

A nivel de la celda solar, los factores que determinan la posibilidad de tener la degradación PID son la homogeneidad, calidad, espesor y resistencia eléctrica de la capa antirreflectante y del sustrato de silicio [4].

Para analizar a nivel microscópico los efectos de la degradación PID en celdas solares de silicio, las técnicas empleadas son de caracterización de superficie.

Varios investigadores, como V. Naumann [5, 6, 7] y D. Lausch [8], analizaron imágenes termográficas y electro-ópticas de celdas solares antes y después de la degradación por PID, esto permitió identificar zonas afectadas. Estas zonas de interés son estudiadas luego mediante técnicas de caracterización superficial, como Microscopio Electrónico de Barrido con detector para Espectrometría de dispersión de energía de rayos X (SEM-EDS), Espectrometría Fotoelectrónica X (XPS), Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM), Espectrometría de Masas de Iones Secundarios de Tiempo de Vuelo (ToF-SIMS). De esta forma se ha encontrado en las zonas degradadas presencia de iones sodios entre la interfaz de la capa antirreflectante y el sustrato de silicio [5], o defectos de la estructura cristalina [6, 7, 8, 9].

En la Figura I-12 se puede observar, como ejemplo, uno de los trabajos de V. Naumann [5] donde identificó las zonas degradadas de una celda solar con imágenes de electroluminiscencia y Termografía Lock-in (LIT) (Figura I-12 a) y b) respectivamente). Luego analizó la composición en profundidad de una muestra extraída de dichas zonas y una referencia con la técnica ToF-SIMS (Figura I-12 c) y d) respectivamente).

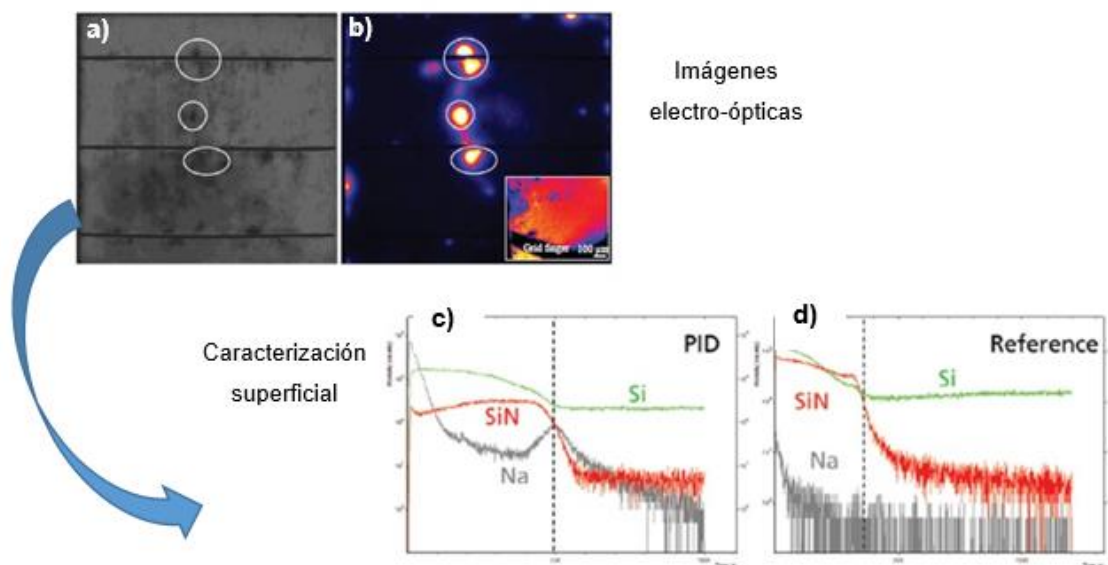


Figura I-12: Caracterización electro-óptica: con electroluminiscencia a) y termografía Lock-in b). Caracterización superficial: ToF-SIMS en muestra degradada c) y la referencia d) [5].

Tales investigadores proponen que el ion sodio migra desde el vidrio, atravesando el polímero (EVA) y la capa antirreflectante, producto de las altas diferencias de tensión a las que son sometidos el vidrio y la celda. Esta carga positiva tiende a acumularse en la interfaz del sustrato de silicio y la capa antirreflectante, bordes de la celda o defectos de la estructura cristalina. Luego en las zonas donde el sodio se acumula se genera un aumento de la conductividad del material, pudiendo ocasionar un bypass de la celda (reducción de la resistencia paralelo). Otro modelo propone que la presencia de carga afecta los estados energéticos de la juntara n-p, y por lo tanto, también a la generación del par electrón-hueco.

I-4. Objetivo de esta Tesis de Grado

El objetivo de este trabajo es la caracterización de dispositivos fotovoltaicos degradados por PID. Para ello se trabajó en un método de extracción de muestras representativas de celdas solares degradadas y en su posterior caracterización macroscópica y microscópica.

El efecto PID se produce cuando un módulo opera durante años a la intemperie con altas tensiones. Sin embargo, el proceso puede acelerarse extremando la temperatura, humedad y tensión, produciéndose la degradación en un tiempo mucho menor.

En este trabajo se presentan los resultados de la caracterización macroscópica de módulos comerciales degradados mediante de la medición de la curva I-V (corriente – tensión) e imágenes de electroluminiscencia. En el primer caso, se observó un importante cambio de la curva I-V característica de un módulo sano, lo que permite confirmar su degradación. Por otro lado, a través de la segunda técnica se identificaron las zonas donde se concentra el efecto de degradación.

A los fines de acceder a la superficie de la celda para estudiar el efecto PID, se propuso una metodología que permitió extraer muestras representativas. Este proceso consiste en la remoción mecánica del encapsulante que recubre a la celda solar luego de la acción química de una solución.

Con pequeñas muestras de la superficie de las celdas solares degradadas, se trabajó en identificar la técnica apropiada para la caracterización microscópica del efecto, tales como, LIBS (Laser-Induced Breakdown Spectroscopy), SEM y EDS (Scanning Electron Microscope y Energy Dispersive Spectrometer), PIXE (Particle-Induced X-ray Emission), XPS (X-ray photoelectron spectroscopy).

II. Capítulo II- Técnicas de caracterización empleadas

En este Capítulo se introducirán las técnicas empleadas para la caracterización macroscópica y microscópica del efecto degradación inducida por potencial PID.

II-1. Utilizadas en caracterización macroscópica

II-1.1. Medición de curva I-V

La medición de la curva I-V de un generador fotovoltaico se realiza mediante un trazador I-V. Este es un dispositivo varía la condición de carga del panel desde corto circuito (0Ω) hasta circuito abierto ($\infty \Omega$) midiendo la corriente y la tensión desarrollada. Este barrido se realiza con un sistema de carga variable conectado al generador (módulo FV) (Figura II-1).

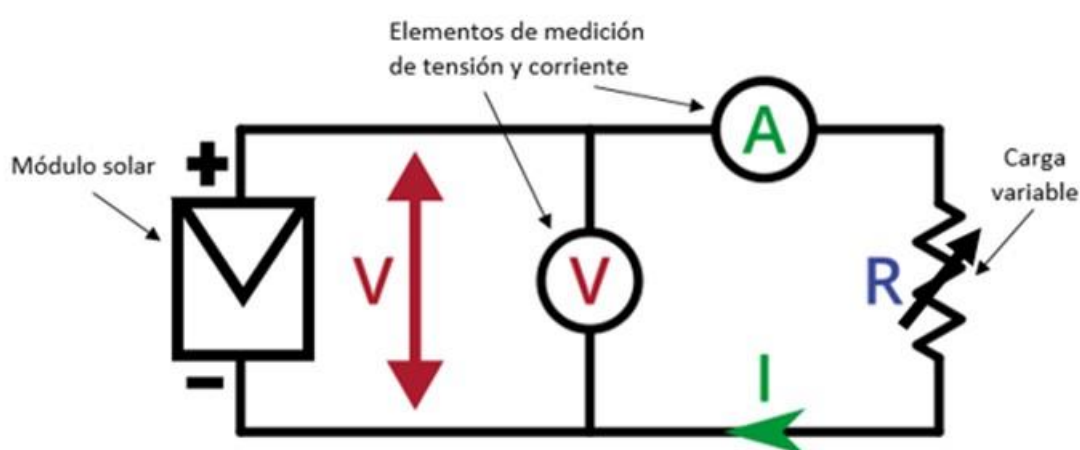


Figura II-1: Esquema simplificado de una trazador I-V.

Para poder estandarizar el trazado de la curva I-V según la norma IEC 61851-2 [10] es necesario registrar la irradiancia en el plano del generador y la temperatura de la celda. Para ello es común recurrir a celdas de irradiancia calibradas, que se comportan de igual manera espectralmente y angularmente que el generador. Para el caso de la medición de temperatura se utilizan comúnmente medidores indirectos basados en resistencias de platino, o bien, también indirectamente, mediante el comportamiento de la tensión de circuito abierto de una célula de referencia.

En este trabajo se utilizaron dos trazadores con diferentes fuentes lumínicas. Ambos equipos pertenecen al Departamento Energía Solar, Gerencia de Investigación y Aplicaciones, en Centro Atómico Constituyentes (CAC) de la Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA).

Uno de los trazadores es un “Solar IV”, modelo I-V 400, fabricado por HT Instruments, fue utilizado con fuente irradiación natural. Por otro lado, también se utilizó un simulador solar pulsado de gran área de la firma Alpha-Omega cuya fuente lumínica es una lámpara de descarga de Xe.

II-1.2. Electroluminiscencia

La caracterización por electroluminiscencia (Electro Luminescence o EL), es la medición de la luminiscencia emitida por un material, e inducida por una corriente eléctrica.

La luminiscencia corresponde a los fotones emitidos durante la recombinación del par electrón-hueco debido a la circulación de corriente eléctrica. La intensidad de la luminiscencia depende de la densidad de corriente, mientras que la energía de los fotones depende del mecanismo de recombinación. Basados en la teoría de bandas, los mecanismos posibles son [11]:

- Recombinación radiativa, cuando el electrón pasa de la banda de conducción directamente a la banda de valencia, donde se encuentra el hueco. Este efecto resulta en la emisión de una energía igual a la diferencia entre bandas (a) Figura II-2).
- Recombinación a través de defectos o Shockley-Read-Hall, asociada a impurezas, dislocaciones, bordes de grano y defectos de superficie. Los defectos en la estructura cristalina, generan bandas intermedias de energía. Estas captan los electrones que descienden de la banda de conducción. Entonces los fotones que emitidos son de energía menor a la diferencia entre bandas (b) Figura II-2).
- Recombinación Auger, es un mecanismo significativo cuando se presentan altas concentraciones del par electrón-hueco. Es una recombinación

radiativa acompañada por la emisión de energía de un tercer transportador de carga (c) Figura II-2).

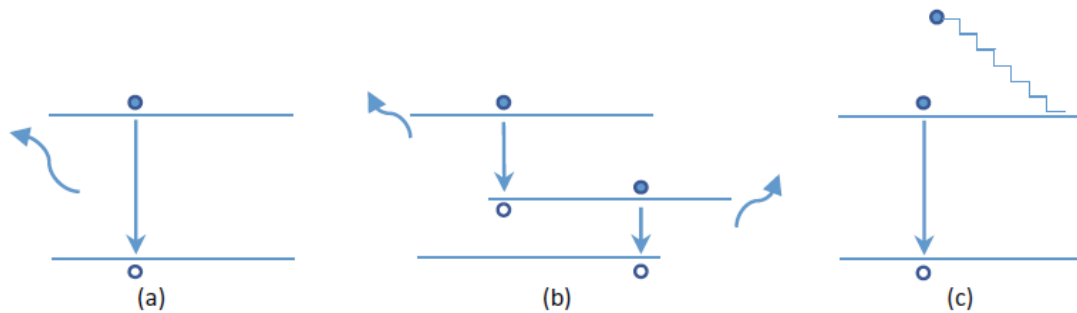


Figura II-2: Mecanismos de recombinación a) radiativa, b) a través de defectos y c) Auger.

Como detector normalmente se utiliza una cámara SI-CCD (charge-coupled device), cuya ventana de lectura es de 300 a 1000 nm. Este rango coincide solamente el espectro emitido por la recombinación radiativa de una celda solar de Si. En la Figura II-3 se observa este solapamiento para una celda solar de c-Si.

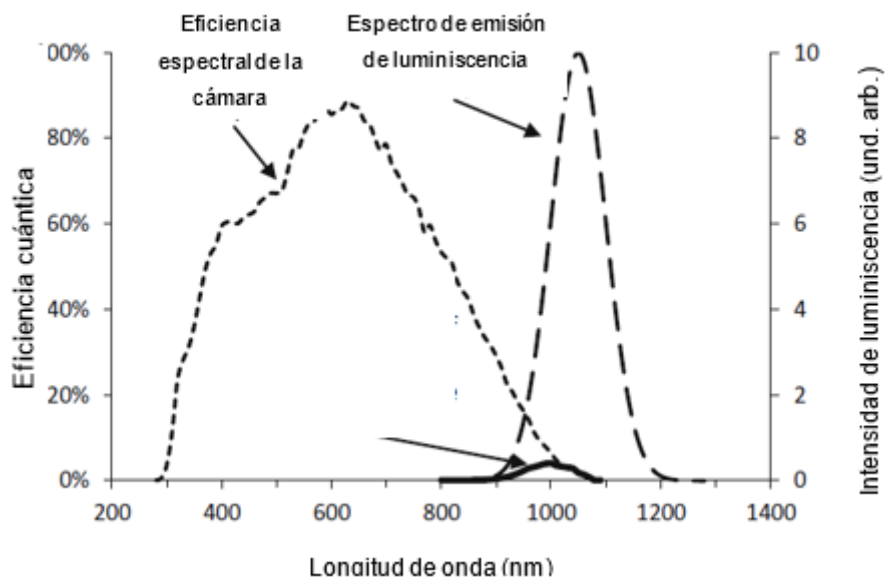


Figura II-3: Solapamiento de la eficiencia espectral de la cámara con el espectro de emisión de luminiscencia de una celda de c-Si.

Por lo tanto, las zonas brillantes de una imagen de electroluminiscencia (Figura II-4 a)) corresponden a la recombinación radiativa. Mientras que las oscuras corresponden los de defectos del material, cuya emisión por recombinación no puede ser captada por la cámara (Figura II-4 b)).

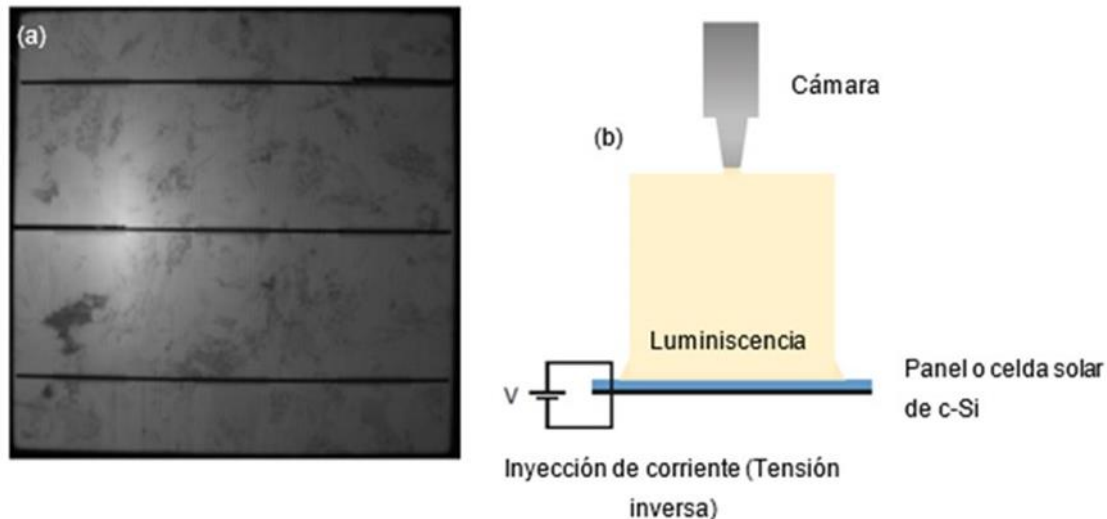


Figura II-4:a) Imagen de electroluminiscencia de una celda solar de silicio policristalino. b) Esquema de la toma de imágenes de electroluminiscencia.

Entonces, para tomar imágenes de electroluminiscencia de una celda o panel solar se requiere una cámara Si-CCD y una fuente de corriente, dispuestas como se observa en la Figura II-4.

En esta tesis de grado se utilizó una cámara comercial réflex modificada, donde se eliminó el filtro infrarrojo. Además, cuenta con un sensor CMOS (semiconductor complementario de óxido metálico) de Silicio. De esta forma la cámara disponible trabaja en el rango de longitudes de la Si-CCD.

II-2. Utilizadas en caracterización microscópica

II-2.1. SEM- EDS-FIB

El Microscopio Electrónico de Barrido o Scanning Electron Microscopy (SEM) [12, 13] es un equipo capaz de producir imágenes de alta resolución de la superficie de una muestra utilizando las interacciones electrón-materia. Con la incorporación de instrumentos accesorios se puede conocer también la composición de las regiones cercanas a la superficie del material. Puede alcanzar resoluciones de algunos nm y puede operar con magnificaciones fácilmente ajustables entre 10X-300.000X.

El fundamento del SEM radica en que los electrones emitidos por un cátodo de tungsteno pasan a través de una columna en la que se ha hecho un vacío. En ella, el haz inicial es concentrado por una serie de lentes electromagnéticas, es

decir, su diámetro va disminuyendo hasta hacerse casi puntual. El haz electrónico con estas últimas características, es desplazado sobre toda la superficie de la muestra, realizando un barrido en continuas pasadas (Figura II-5). Las interacciones entre los electrones incidentes y la muestra originan la emisión de electrones secundarios, de electrones retrodispersados y de rayos X característicos de los elementos presentes en la muestra (para el análisis químico cualitativo y, en algunos casos, semicuantitativo). En el SEM, diferentes detectores amplifican la señal emitida por la superficie de la muestra cuando es barrida por un delgado haz de electrones.

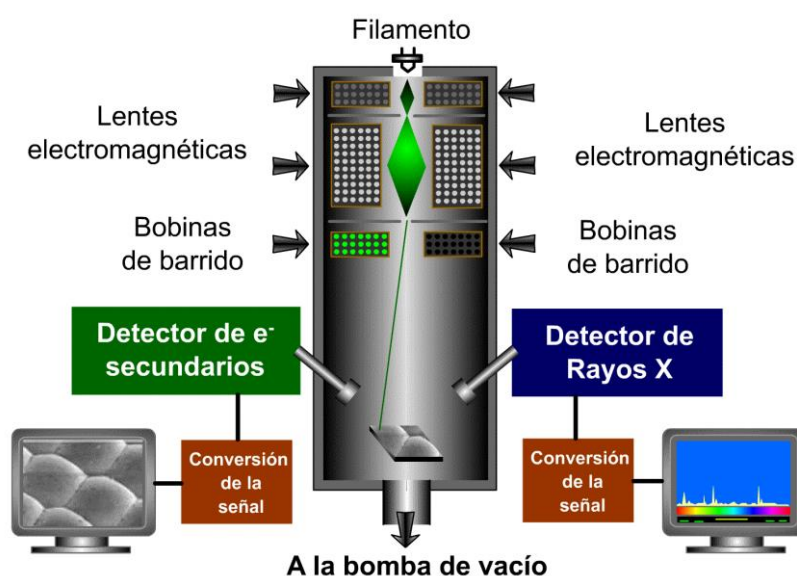


Figura II-5: Esquema SEM con detector de electrones secundarios y de rayos X (EDS).

Los electrones secundarios (secondary electrons, SE) son electrones de la muestra que son emitidos durante las colisiones inelásticas (con pérdida de energía de la partícula incidente) y su intensidad varía con el ángulo de incidencia del haz sobre la muestra. Por consiguiente, si la muestra es rugosa, cada sector de la muestra enviará hacia los detectores una diferente cantidad de electrones secundarios dependiendo de la inclinación de cada sector; en la pantalla, se apreciarán zonas iluminadas, oscuras y claroscuros (asociadas cada una a la cantidad de SE que generan) lo que da una sensación de relieve. Por consiguiente, los electrones secundarios son ideales para el estudio morfológico de las muestras, alcanzando una resolución que puede ser inferior a 1 nm.

Por otro lado, los electrones retro dispersados (backscattered electrons, BSE) son aquellos electrones del haz incidente que son reflejados luego de seguir una trayectoria zig-zag dentro de muestra, sufriendo múltiples colisiones elásticas (con modificación de la trayectoria de los electrones incidentes) e inelásticas. La intensidad de este efecto varía proporcionalmente con el número atómico de la muestra. Así las áreas donde existan más elementos pesados se ven más brillantes y donde aparezcan elementos más ligeros, más oscuras. Por lo tanto, los detectores de electrones retrodispersados son muy útiles para obtener imágenes de los cambios composicionales (mapas de contraste de Z).

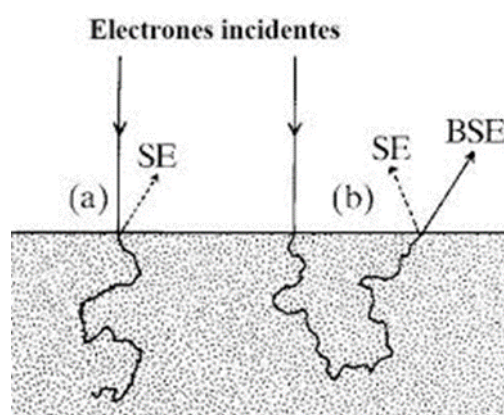


Figura II-6: Electrones secundarios y retro dispersados.

Durante las colisiones inelásticas, los electrones incidentes pueden arrancar electrones de las capas más profundas de los átomos, siempre y cuando la energía del electrón incidente sea superior al umbral de ionización de la capa atómica en cuestión (a) y b) Figura II-7). Cuando el electrón es removido deja una vacante en una capa interna. Luego se produce un salto de un electrón de una capa superior para llenar dicha vacante, que será ocupada por un electrón de una capa más externa, y así sucesivamente. Durante cada salto, el átomo puede emitir rayos X característicos generando un espectro (c) Figura II-7). Se denominan así ya que su energía es “característica” de cada elemento químico (la energía de un rayo X es igual a la diferencia de energías de los niveles atómicos involucrados). Por lo tanto, como resultado del impacto electrónico, el átomo emite una familia de rayos X característicos.

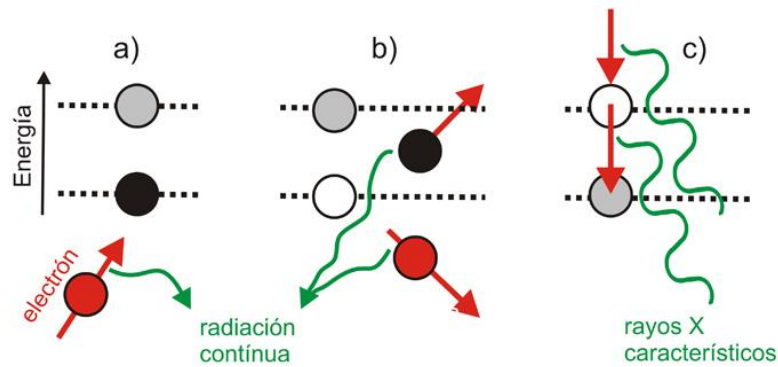


Figura II-7: Emisión de rayos X: a) Estado energético de los electrones en un átomo de la muestra y un electrón del filamento (rojo). b) Estado energético de los mismos electrones después del impacto (se expulsa un electrón y deja un hueco). c) Un electrón de un nivel energético superior cae y ocupa el hueco. Este salto energético genera los llamados rayos X.

Los microscopios electrónicos de barrido pueden incorporar un detector de rayos X del tipo “dispersivo” en energía (Energy Dispersive Spectrometer, EDS). Con este detector se puede identificar cuáles son las energías de los rayos X emitidos por la muestra y, por lo tanto, saber qué elementos químicos que la componen. De este modo, al espectro continuo de rayos X (Figura II-7 a) y b)), originado por la radiación de frenado, se le superpone una serie de picos que se corresponden con las radiaciones características de cada uno de los elementos presentes en la muestra. El análisis cualitativo de todos los elementos químicos (a partir del berilio) presentes en la muestra por encima del límite de detección del método puede realizarse en escasos segundos. Por tanto, este método es práctico (en tiempo y costo) para realizar análisis cualitativos puntuales. Puesto que el haz de electrones que excita la muestra puede ser muy fino (menos de $1\ \mu\text{m}$), el uso del EDS en el SEM permite identificar los elementos presentes en volúmenes de muestra inferiores a $1\ \mu\text{m}^3$; además, como se puede trabajar con corrientes de sonda muy bajas, el daño debido a la radiación es bajo y por tanto es un método poco destructivo.

El Sistema FIB opera en forma similar a SEM excepto que utiliza un haz enfocado de iones (usualmente de galio) que puede ser operado como haz de baja corriente para obtener imágenes o como haz de alta corriente para realizar erosionar y tallar determinadas regiones para obtener una lámina, llamada lamela.

Uno de los equipos utilizados para la caracterización de la composición de la superficie mediante el detector EDS fue un SEM Quanta 200 de la marca FEI perteneciente al laboratorio de microscopía electrónica, en la Gerencia Materiales del Centro Atómico Constituyentes (CAC) de la Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA).

También se realizó mapeo de la superficie con el detector EDS en un SEM Nova Nano Sem 230 de la marca FEI que pertenece al Departamento Caracterización de Materiales (DCM) que se encuentra en el Centro Atómico Bariloche (CAB) de la Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA).

Por otro lado, las lamelas fueron preparadas en SEM Quanta 3D 200i marca FEI, Departamento de Micro y Nanotecnología del Centro Atómico Constituyentes (CAC) de la Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA).

II-2.2. XPS

La espectrometría fotoelectrónica X o X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) [14] es una técnica cuantitativa fundamentalmente empleada para estudiar la superficie de un material. La espectroscopia XPS permite determinar la composición elemental (cualitativa y cuantitativa), fórmula empírica, y los estados de oxidación de los elementos presentes en el material.

XPS es una espectroscopia de caracterización de superficies (sensible a los primeros 3-10 nm) que, combinando con un desbastado controlado de la muestra mediante un haz de iones, permite estudiar perfiles de profundidad de varios cientos de nanómetros. Es sensible a todos los elementos de la tabla periódica a partir del helio (número atómico mayor que 2). La concentración mínima detectable típica: 0.1-1% atómico en superficie.

La técnica XPS se basa en la medición de las energías cinética de electrones provenientes de átomos ubicados en la superficie de las muestras que han sido eyectados de los mismos por la acción de un haz de rayos X (Figura II-8). Dado que el análisis se realiza sobre las primeras capas de la muestra es necesario trabajar con ultra alto vacío.

El principio de funcionamiento de la fuente de rayos X consiste en la emisión de electrones a través de un cátodo de Volframio caliente. Estos luego son acelerados a potenciales de 10-12 kV hacia un ánodo de Magnesio o Aluminio, al cual están enfrentados. Al chocar con los átomos del ánodo generan emisiones de rayo X, que son conducidos hacia la muestra.

A través de monocromadores se regula la intensidad con la cual los rayos X generados alcanzan la superficie de la muestra, ocurriendo así la emisión de electrones. La medición de la energía cinéticas de los mismo consta de dos instrumentos, un analizador hemisférico y un detector. El analizador permite separar los electrones emitidos según sus energías para analizar su distribución, mientras que el detector permite realizar el conteaje.

Conociendo la energía del haz de rayos X incidente y la del fotoelectrón emitido por la interacción del haz con la muestra, se puede conocer la energía de ligadura del átomo de la muestra que interaccionó, siendo esta característica de cada elemento. Todo se resume a medir la velocidad de los electrones emitidos mediante el espectrómetro.

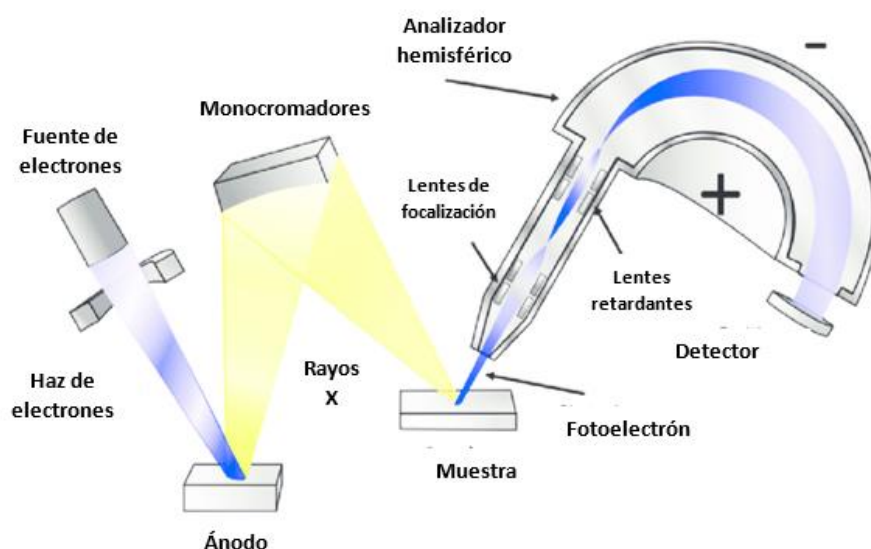


Figura II-8: Esquema XPS.

El equipo XPS utilizado perteneciente a la División Física de Superficies - Gerencia de Física, en el Centro Atómico Bariloche (CAB) de la Comisión Nacional de Energía Atómica.

II-2.3. LIBS

La espectroscopia de plasma inducido por láser (LIBS: Laser-Induced Breakdown Spectroscopy), es una técnica donde a través de un haz láser se produce de plasma de la superficie de la muestra, para luego analizar la radiación emitida por las especies excitadas en el mismo. La pluma del plasma permite detectar la presencia de elementos y determinar su concentración. LIBS es una eficiente técnica analítica para la determinación de trazas de muestras en cualquiera de sus tres estados de agregación: sólida, líquida o gaseosa. Es un método rápido, local, semi destructivo, que permite trabajar a grandes distancias entre la muestra bajo investigación y el sistema de detección. El proceso es semi destructivo ya que genera un cráter que puede tener material re depositado [15].

Un análisis LIBS de un sólido puede considerarse como un conjunto de fenómenos complejos, comenzando por la interacción del láser con el sólido, luego la remoción de partículas de la muestra (ablación) y la formación de plasma (breakdown) [16].

Las primeras interacciones del sólido con el láser son los procesos de reflexión o absorción (a) y b) Figura II-9) de energía por la superficie en el campo de radiación pulsada. A irradiancias moderadas (menores a 10^6 W/cm^2), la energía absorbida es rápidamente convertida en calor, dando por resultado la vaporización de la muestra cuando la temperatura local acerca del punto de sublimación del material (c) Figura II-9). La remoción de partículas de la superficie conduce a la formación de vapor sobre la muestra. A mayores irradiancias, el vapor tiende a condensar en gotas submicrométricas que conducen a absorción y dispersión del haz de láser, induciendo un fuerte calentamiento, ionización y la formación de plasma (d) Figura II-9).

La evolución dinámica de las plumas láser se caracteriza por una rápida expansión de fragmentos foto-ablacionado y a la formación de agregados y grupos poliatómicos (e) y f) Figura II-9). Después de un período de tiempo dado, el material ablacionado es depositado junto con material fundido alrededor del cráter (g) Figura II-9) cuya forma y dimensiones (h) Figura II-9) dependerá de las propiedades de la muestra y los parámetros del láser.

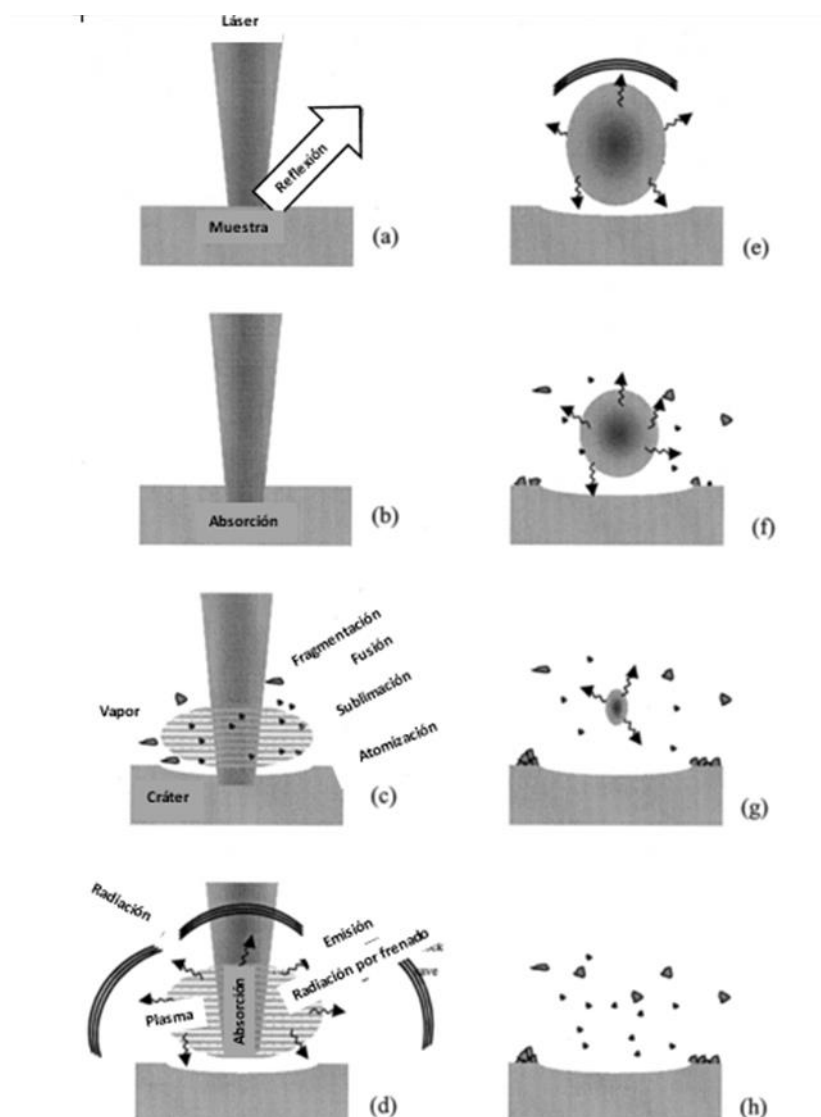


Figura II-9: Representación de los diferentes procesos involucrados en la interacción muestra-láser: a) reflexión, b) absorción, c) fragmentación, fusión, sublimación, atomización, vaporización, d) formación de plasma y emisión radiación, e) y f) expansión de fragmentos foto-ablacionados y formación de agregados y grupos poliatómicos, g) deposición del material ablacionado y h) cráter resultante.

El paso de detección en LIBS es común a muchas otras técnicas basadas en la espectrometría de emisión óptica. Sin embargo, debido a la alta temperatura electrónica del plasma, se requiere tomar un tiempo para aumentar la sensibilidad. Hay que tener en cuenta que durante la interacción láser-objetivo, la densidad electrónica del plasma es particularmente alto. En estas circunstancias, los espectros de emisión continua no son específicos debido a

interacciones ion-electrón, donde el iónico y las líneas atómicas se superponen. Una vez que se enfría el plasma, se adquiere los espectros de emisión durante la vida útil del plasma es posible.

El esquema de la instrumentación que normalmente se emplea en experimentos LIBS se observa en la Figura II-10. El mismo está compuesto por una fuente de excitación láser. Luego utilizando una fibra óptica se recoge directamente la radiación emitida por el plasma y la conduce al espectrómetro. En este se separa en sus diferentes longitudes de onda para luego ser enviadas a una computadora, donde finalmente es procesada la información. Cada pulso láser se obtiene una medición en LIBS.

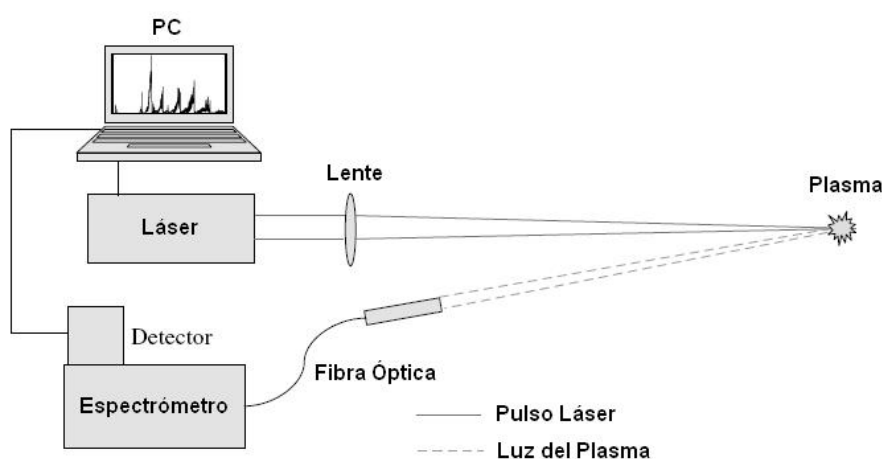


Figura II-10: Esquema del instrumental utilizado en LIBS.

Uno de los equipos utilizado fue un LIBS 2500 PLUS (Nd:YAG - 1064 nm) de la marca Ocean Optics perteneciente a la División Difusión, Departamento de Transformaciones y Propiedades, Gerencia Materiales del Centro Atómico Constituyentes de la Comisión Nacional de Energía Atómica.

Además, también se utilizó fue un LIBS 2500 PLUS (Nd:YAG - 532 nm) de la marca Ocean Optics perteneciente al Departamento de Micro y Nanotecnología del Centro Atómico Constituyentes (CAC) de la Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA).

II-2.4. Micro-PIXE

PIXE (Proton Induced X-ray Emission) [17, 18] es una variante de la técnica analítica de Espectroscopia de rayos X. Esta determinar cuantitativamente los

elementos presentes en una muestra a través de la medición de los rayos X característicos emitidos por la misma producto de la incidencia de protones acelerados. El proceso de generación rayos X producto de la interacción entre partículas cargadas y los elementos que componen la muestra, es el descrito en la Sección II-2.1.

Es una técnica rápida que realiza un análisis multielemental, sin destrucción o transformación de las muestras a analizar. Alcanza una sensibilidad hasta en ppm para la determinación de elementos individuales.

En un acelerador de partícula se obtiene un haz de protones acelerados que es conducido a través de una línea con alto vacío hacia la muestra. La selección en energía de los protones, que determina la intensidad del haz, se regula a través de un barrido del mismo con una placa difusora o con dos deflectores electrostáticos. Luego el haz es enfocado continuamente a dimensiones micrométricas sobre la muestra ubicada en el centro de la línea a través de cuadrupolos magnéticos (colimadores). Con el propósito de normalizar, la parte del haz que atraviesa la muestra, es colectado e integrado en una copada de Faraday ubicada detrás de la misma.

Por otro lado, los rayos X emitidos son detectados por un detector de silicio, y luego el impulso generado por este es analizado en un multianalizador (Figura II-11).

La caracterización de la superficie mediante la técnica PIXE se desarrolló en la línea experimental en el acelerador de iones TANDAR en el Centro Atómico Constituyentes de la Comisión Nacional de Energía Atómica Figura II-12.

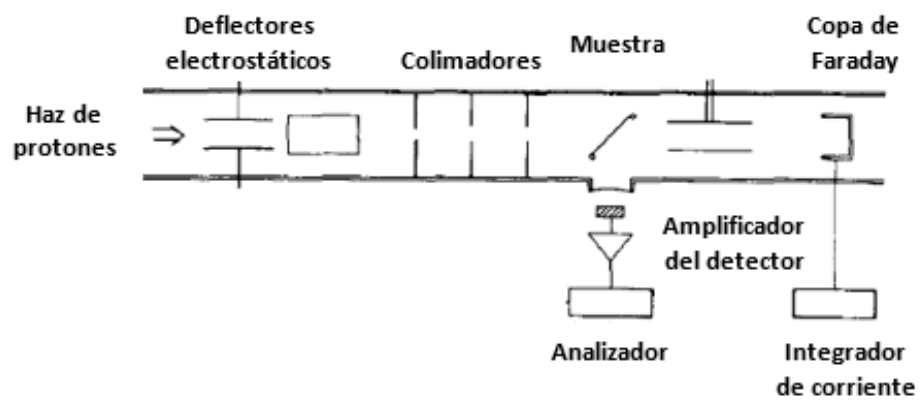


Figura II-11: Esquema técnica PIXE.



Figura II-12: Fotografía del acelerador de iones TANDAR - CNEA.

III. Capítulo III- Caracterización macroscópica

En este Capítulo se presentará la caracterización macroscópica de dos dispositivos fotovoltaicos degradados: un módulo fotovoltaico y un minimódulo (panel pequeño de 9 celdas). En el primer caso la degradación fue resultado de la operación del mismo en una instalación durante 5 años de servicio. Mientras que el segundo caso fue degradado a través de un ensayo acelerado. Las técnicas empleadas para la caracterización fueron la medición de la curva I-V y la toma de imágenes de electroluminiscencia.

III-1. Módulo FV degradado por PID durante operación

Como se explicó en la Sección I-3 el efecto se evidencia en sistemas con varios módulos FV en serie donde se desarrollan altas diferencias de potencial con respecto a la tierra. Desde 2013 en el Edificio TANDAR CNEA CAC existe una instalación fotovoltaica con estas características, la cual consiste en una pérgola integrada arquitectónicamente de 22 paneles (dos cadenas de 11 paneles en serie). Una fotografía de esta estructura instalada se puede apreciar en la Figura III-1. En la Figura III-2 se presenta un esquema de los paneles dispuestos en la pérgola, donde los ubicados en la posición 1 de cada cadena son los extremos positivos, mientras que los número 11 son los extremos negativos.



Figura III-1: Fotografía de pérgola instalada Edificio TANDAR.



Figura III-2: Esquema de la instalación.

Las características eléctricas que brinda el fabricante de los módulos FV [19] de esta instalación son se presentan en la Tabla III-1 (son las asociados a un panel solar que no estuvo en operación). Algunos de estos parámetros serán utilizados para compararlos con medidos en los paneles instalados en la pérgola y que operaron durante 5 años.

Módulo fotovoltaico	
Cubierta posterior transparente	
54 celdas	
Parámetros medidos en condiciones estándares de testeo: Irradiación solar 1000 W/m ² , Espectro: AM 1,5, Temperatura: 25 °C	
Potencia máxima (Wp)	215
Tensión de circuito abierto Voc (V)	33,6
Corriente de corto circuito Isc (A)	8,46
Tensión a la máxima potencia Vmmp (V)	26,91
Corriente a la máxima potencia Immp (A)	7,99
Eficiencia del módulo (%)	13
Máxima tensión del sistema (V)	1000

Tabla III-1: Datos eléctricos del fabricante.

La degradación PID, como se explicó en la Sección I-3 es producto de la exposición prolongada de los componentes del panel a altas tensiones negativas (cientos de volts) respecto a la tierra. Como resultado se espera observar en los extremos negativos de las conexiones en serie una degradación mayor que en los positivos [4].

La tensión desarrollada por cada panel de la pérgola es aproximadamente de 25 V (Tabla III-1), por lo tanto, la cadena de 11 módulos en serie desarrolla aproximadamente 275 V. Además, la instalación es flotante, ya que opera con inversores fotovoltaicos sin transformador de aislación. Resultando que las partes activas que componen el panel ubicado en extremo negativo (Número 11

de cada cadena Figura III-2) se encuentren expuestas a -275 V respecto de la tierra.

Por la exposición prolongada a la radiación solar y a las condiciones ambientales, se degradan los materiales que componen los módulos solares. Por ejemplo, se produce degradación en el encapsulado (decoloración del polímero EVA, ruptura del vidrio), en los interconectores celda/módulo, en el semiconductor, corrosión por ingreso de humedad. Debido a este comportamiento los fabricantes de paneles solares garantizan que en 10 años la potencia máxima se reducirá un 10% (puede no ser lineal) [2].

La pérgola en 2014 aportó 7200 kWh, mientras que en 2018 la potencia entregada fue 6100 kWh. Resultando en una reducción de un 15% en los 5 años de operación, superando la degradación estimada para 5 años por exposición prolongada a la intemperie y a la radiación.

Caracterización eléctrica

Las mediciones eléctricas de la instalación presentadas en esta Sección de esta Tesis de grado fueron realizadas a mediados de 2018, lo que representan 5 años de operación.

Con el fin de determinar si los módulos FV de la pérgola se encuentran degradados por el efecto PID se realizó una caracterización eléctrica de los equipos ubicados en los extremos de cada cadena (Figura III-2). Para ello primero se midió la curva de corriente- tensión (I-V) con un trazador de curva “Solar I-V” según la norma IRAM 210013-2 [10]. A partir de estos datos se determinó la curva de potencia y los parámetros eléctricos. En los gráficos de la Figura III-3 y la Figura III-4 se presentan ambas curvas para el extremo positivo y negativo de cada cadena. Los parámetros eléctricos más relevantes de estas mediciones son expuestos en la Tabla III-2.

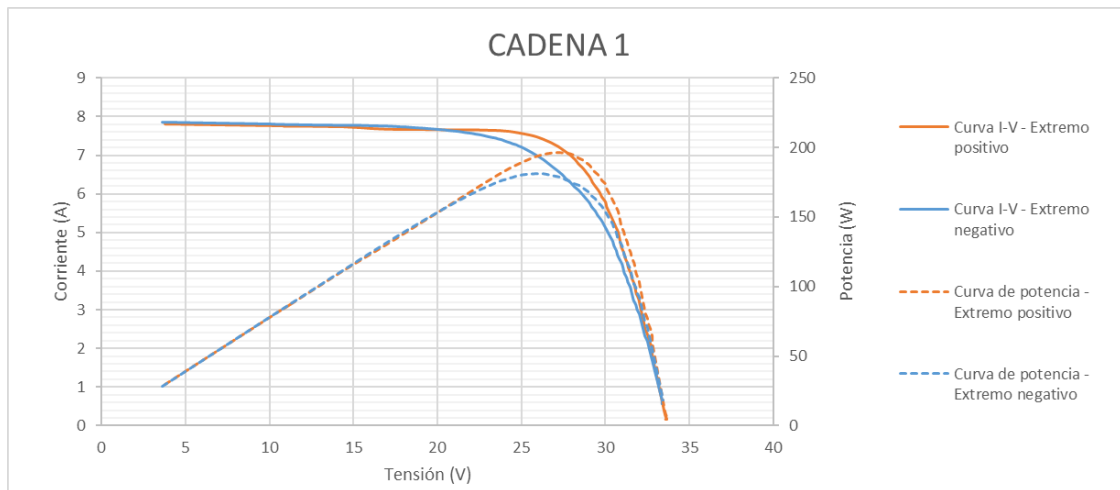


Figura III-3: Curva IV y curva de Potencia de los extremos de la Cadena 1.

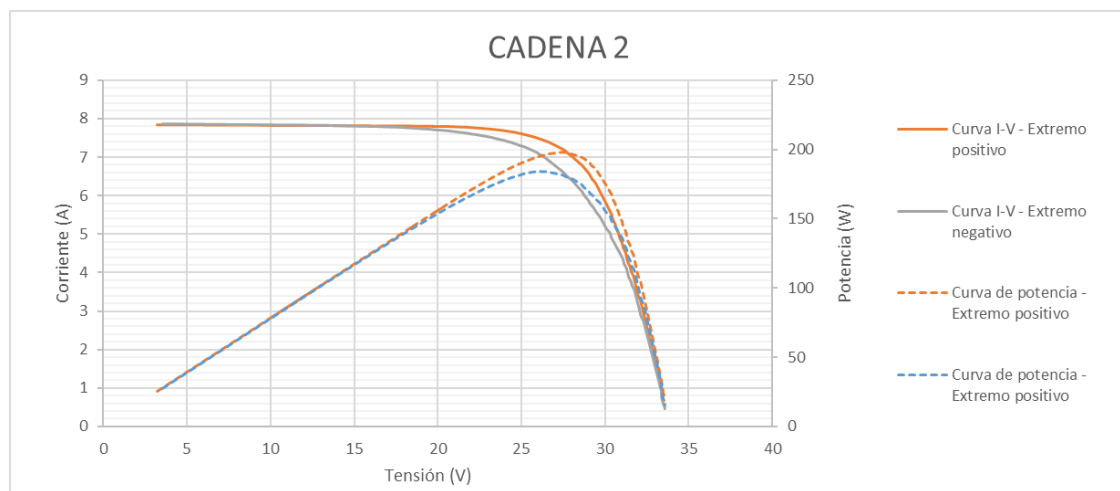


Figura III-4: Curva IV y curva de Potencia de los extremos de la Cadena 2.

Cadena 1	Extremo (+)	Extremo (-)	Diferencia (%)
Tensión circuito abierto Voc (V)	33,6	33,4	0,6%
Corriente de cortocircuito Isc (A)	7,8	7,8	-0,4%
Potencia máxima MPP (W)	196,6	181,0	7,9%
Factor de forma FF (%)	75%	69%	7,7%
Cadena 2	Extremo (+)	Extremo (-)	Diferencia (%)
Tensión circuito abierto Voc (V)	33,5	33,6	-0,2%
Corriente de cortocircuito Isc (A)	7,8	7,9	-0,1%
Potencia máxima MPP (W)	198,1	184,4	6,9%
Factor de forma FF (%)	75%	70%	7,2%

Tabla III-2: Comparación de extremos dentro de cada cadena.

Una primera conclusión que puede ser extraída de estos resultados es la reproducibilidad de los mismos en las dos cadenas; tanto en la diferencia en

la magnitud de los parámetros entre extremos de cada cadena como las curvas asociadas.

El punto de máxima potencia en el extremo negativo (Figura III-3 y Figura III-4) presenta un valor entre 7 y 8 % menor respecto del positivo. Un resultado similar se puede apreciar en el factor de forma, donde la reducción es entre 7,2% y 7,7% (Tabla III-2).

Por otro lado, un análisis restante es la comparación la potencia máxima de los extremos con los datos del fabricante (Tabla III-1). Este análisis se presenta en la Tabla III-3.

Cadena 1	Valor medido luego de 5 años de operación (Wp)	Valor del fabricante (Wp)	Diferencia (%)
Extremo positivo: Potencia máxima	196,6	215,0	8,6%
Extremo negativo: Potencia máxima	181,0		15,8%
Cadena 2	Valor medido luego de 5 años de operación (Wp)	Valor del fabricante (Wp)	Diferencia (%)
Extremo positivo: Potencia máxima	198,1	215,0	7,9%
Extremo negativo: Potencia máxima	184,4		14,2%

Tabla III-3: Comparación con potencia máxima nominal.

Los resultados de la comparación entre los parámetros eléctricos medidos y reportados por el fabricante nos permiten concluir que la diferencia en el comportamiento eléctrico entre los extremos positivo y negativo puede asociarse a diferentes degradaciones. Todos los paneles analizados tienen degradación por operación en la intemperie durante 5 años. Pero en los extremos negativos además hay además un efecto adición que es atribuido al PID, ya que, se presente solo en los polos negativos de la instalación.

Caracterización de la degradación mediante electroluminiscencia

Para estudiar se utilizó una cámara comercial modificada, que permite visualizar la luminiscencia (ver Sección II-1.2 del Capítulo II) emitida el panel al hacer circular una corriente por el mismo [5, 7, 20].

Como se muestra en la bibliografía [20], a través de esta técnica, se aprecia que los módulos degradados por PID presentan menos luminiscencia cerca de los marcos (Figura III-5 a)). Esto se debe a que el mismo actúa como un capacitor que promueve el efecto.

Entonces del panel ubicado en el polo negativo de la cadena 1 (Figura III-2), se seleccionó columna de celdas cercanas al marco en el extremo negativo del panel (Figura III-5 b)) para estudiar el efecto PID.

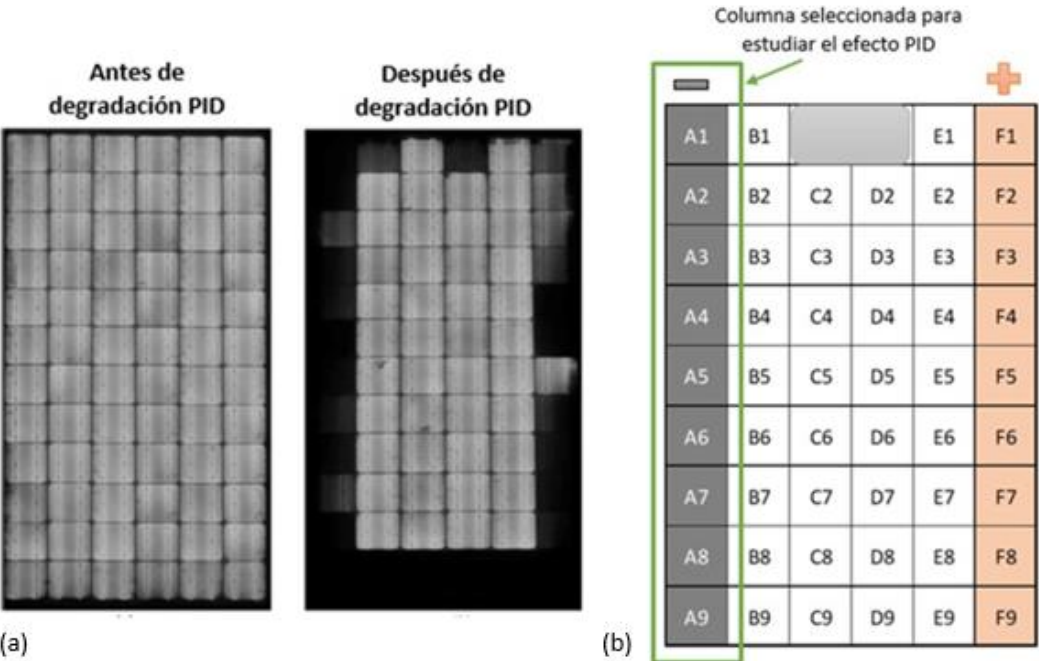


Figura III-5: a) Imágenes de electroluminiscencia de antes y después de la degradación [20]. b) Identificación de celdas de un panel, vista posterior.

Imágenes de electroluminiscencia de la celda A1 se observa en la Figura III-6. Esta fue tomada luego proceso de extracción de la muestra (esto implicado que se desarmó el módulo como se explica en el Capítulo IV). Con círculos naranjas se señalaron regiones oscuras, siendo estas posibles zonas afectadas por PID.

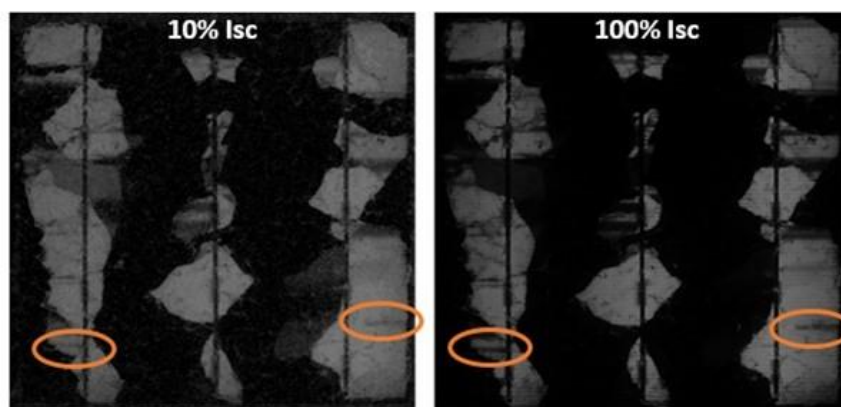


Figura III-6: Imágenes de electroluminiscencia panel solar degradado durante operación de 5 años.

Resumiendo, en esta Sección se identificó y caracterizó eléctricamente la degradación PID en los módulos de los extremos negativos de la pérgola instalada en CNEA CAC. Partiendo de uno de estos paneles degradados, se seleccionaron las celdas más afectada basándonos en la bibliografía [20]. Luego para una de estas celdas, se tomó imágenes de electroluminiscencia, permitiendo identificar una zona de interés que serán luego analizadas.

La cámara para tomar imágenes de electroluminiscencia estuvo disponible en este último año. Por lo tanto, no fue posible tener la imagen previa a la instalación del panel en la pérgola, para confirmar que las zonas detectadas sean producto de la degradación.

III-2. Degradación PID por ensayo acelerado

En los últimos años se ha desarrollado un ensayo que permite inducir el efecto PID en forma acelerada, llamado test PID. La intención de este ensayo es por un lado poder estudiar físicamente como las variables (ambientales, componentes del módulo) inciden sobre la degradación [21, 22]. Por otro lado, también para poder certificar como fabricante de paneles solares el producto, es decir, saber si el mismo es sensible ante esta degradación. En este contexto en el año 2015 se editó la norma IEC TS 62804-1_2015: "Photovoltaic (PV) modules- Test methods for the detection of potential-induced degradation" [23].

La norma IEC TS 62804-1_2015 propone dos metodologías de ensayo. Ambas someten a los materiales del equipo a altas tensiones negativas respecto de la

tierra. La diferencia entre ellas radica en la forma de intensificar las condiciones ambientales que favorecen el efecto PID. Entonces para realizar el testeo puede utilizarse una cámara ambiental (environmental chamber) para desarrollar condiciones de temperatura y humedad altas; o conectar la superficie del panel con electrodo para simular la humedad sin necesidad de elevar la temperatura.

En esta Tesis de grado se realizó la degradación acelerada de un panel pequeño de ensayo de 9 celdas, que de aquí en adelante será llamado minimódulo (ver Figura III-7). Este tiene características constructivas identificadas a los paneles instalados en la pérgola, ya que fueron fabricados en simultáneo por la misma empresa. Para el Test PID se conectaron 6 de las celdas del minimódulo.

Se decidió por aplicar la segunda metodología, donde se cubrió el 55% del minimódulo con papel aluminio (funcionando como el electrodo) como se puede observar en la Figura III-7 y Figura III-8. La intención de no cubrir la totalidad del minimódulo, era generar una degradación localizada para así favorecer la identificación de las zonas afectadas por PID. Esta capa de aluminio debía hacer un contacto homogéneo con la superficie del panel, es por ello que sobre esta se colocaron sucesivas hojas de papel de alta densidad como se aprecia en la Figura III-8. Luego se conectaron las celdas del minimódulo a una fuente de – 1000 V, mientras que el marco y el electrodo a tierra. Además, para favorecer la degradación se colocaron dos mantas calefactoras debajo del minimódulo, logrando que algunas zonas del mismo se encuentren a 30 °C. En estas condiciones se trabajó durante 7 días como indica la norma.

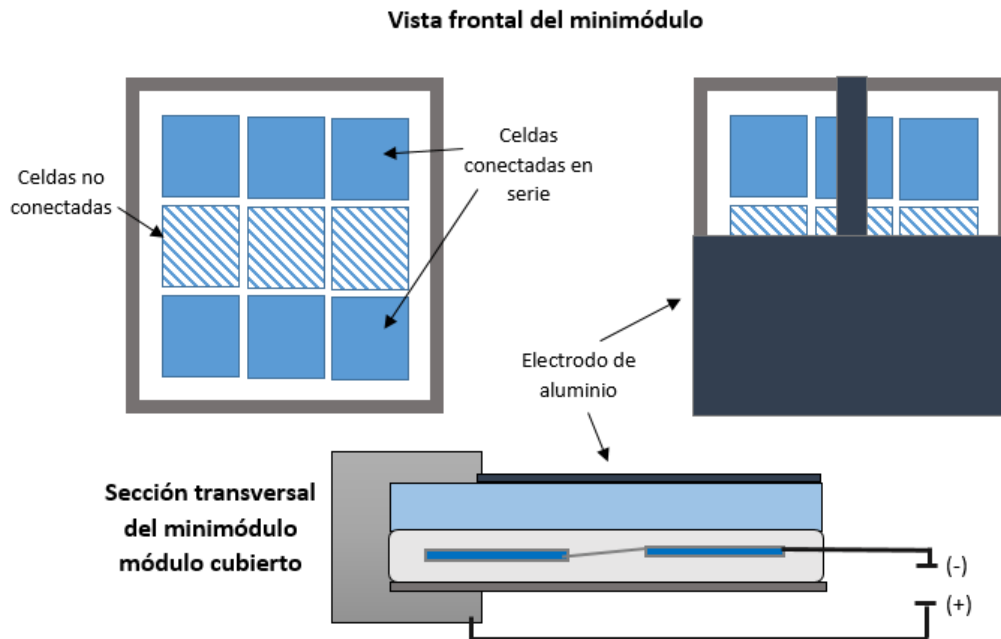


Figura III-7: Vista frontal y sección transversal del minimódulo cubierto por el electrodo.

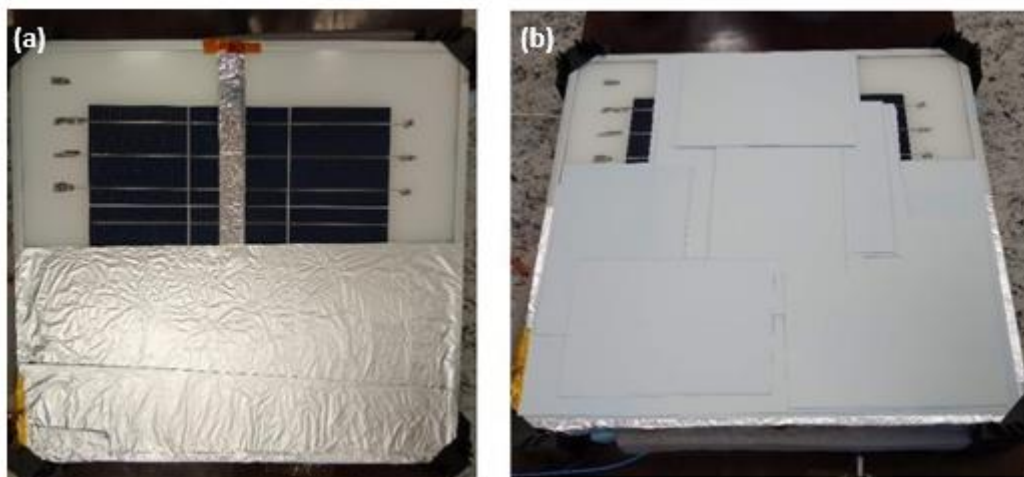


Figura III-8: Fotografía del minimódulo cubierto por electrodo de aluminio a) y, luego, por papel de alta densidad b).

Caracterización eléctrica

Se realizó la medición de la curva IV en condiciones estándares del minimódulo antes y después del ensayo acelerado. También se repitió la medición 5 días después de terminado el ensayo a fin de mostrar que la degradación ocasionada es permanente. La curva IV y la curva de potencia para estas tres instancias del ensayo son presentadas en la Figura III-9 y comparados sus parámetros eléctricos más importantes en la Tabla III-4. Estas mediciones se realizaron con

un trazador IV electrónico y la fuente de radiación fue el simulador solar pulsado de gran área de la firma Alpha-Omega descrito anteriormente.

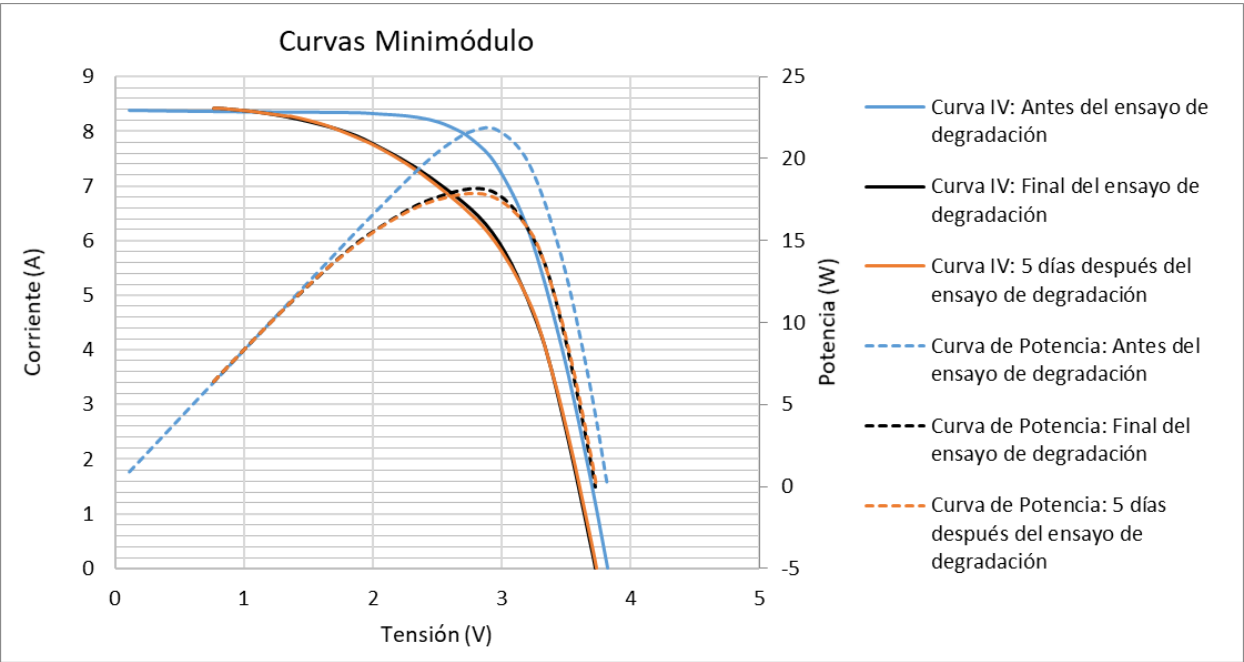


Figura III-9: Curva IV y Curva de potencia de minimódulo antes y después del ensayo.

Degradación PID Minimódulo	Antes del ensayo	Despues del ensayo	Diferencia (%)
Tensión circuito abierto Voc (V)	3,82	3,73	2,48%
Corriente de cortocircuito Isc (A)	8,37	8,42	-0,60%
Potencia máxima MPP (W)	21,8	18,0	17,3%
Factor de forma FF (%)	68%	57%	15,7%

Tabla III-4: Comparación de resultados antes y después del ensayo.

Analizando las curvas de la Figura III-9 se observa que después del TEST PID se produjo una reducción del 17% del punto de máxima potencia. También se aprecia deformación particular de la curva luego del ensayo y además una reducción de la tensión de circuito abierto. Ambos efectos característicos de la reducción de la resistencia en paralelo. Confirmando así una degradación tipo PID acelerada del minimódulo.

Otro resultado interesante es la perduración del efecto en el tiempo, lo que nos permite concluir que no hay reversibilidad natural del efecto PID.

Caracterización de la degradación mediante electroluminiscencia

Utilizando la misma cámara modificada que en la Sección anterior, se realizó la toma de imágenes de electroluminiscencia del minimódulo antes y después de la degradación, presentadas en la Figura III-10.

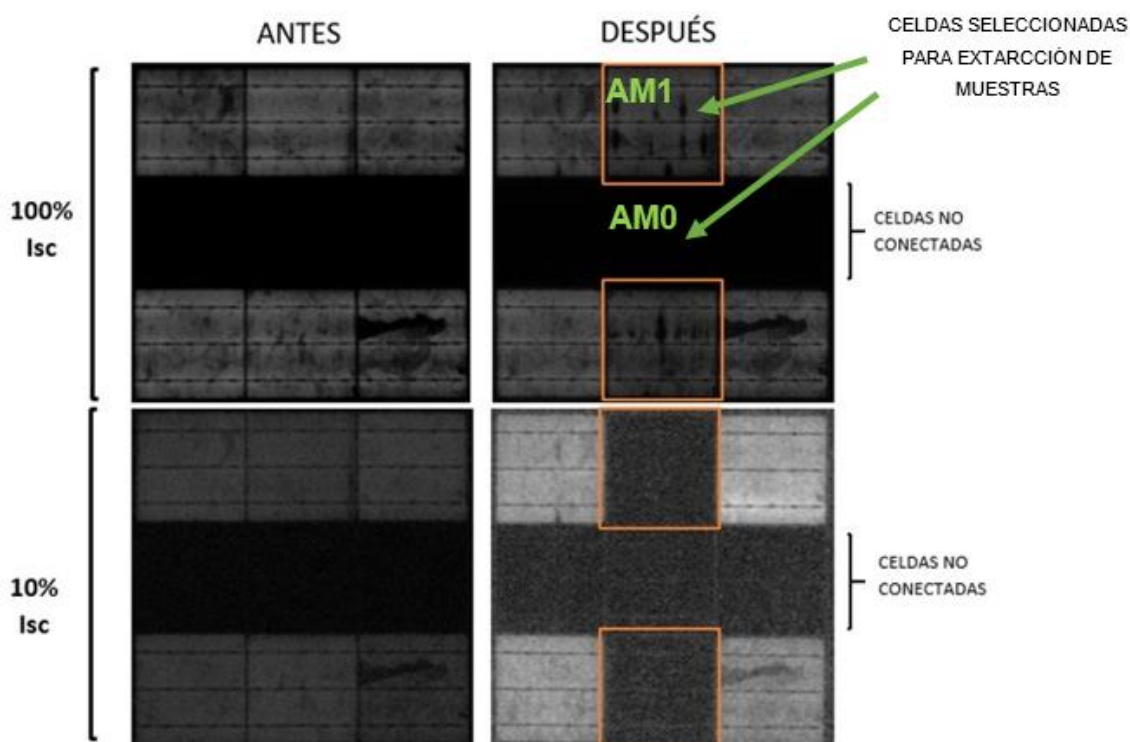


Figura III-10: Imágenes de electroluminiscencia del minimódulo antes y después del ensayo.

Las celdas que sufrieron cambios son las centrales, marcas por cuadros naranja en la Figura III-10. Una primera observación es que la celda central superior era la que se encontraba cubierta solo por una franja de papel, y aun así su degradación no fue localizada. Una posible justificación para este resultado es que el efecto de la temperatura tuvo mayor peso en la degradación que el del electrodo (humedad). Las celdas (AM1 y AM2) señaladas con flechas verdes en la Figura III-10 son las seleccionadas para extraer muestras.

Con estas imágenes se puede identificar las zonas dañadas por PID, facilitando luego la selección de las regiones para estudiar microscópicamente la degradación.

III-3. Conclusiones

En este Capítulo se estudió la degradación PID en forma macroscópica, a través de las técnicas de electroluminiscencia y el trazado de la curva IV, de un módulo fotovoltaico comercial y de un minimódulo de 9 celdas. Ambos equipos fueron elaborados por el mismo fabricante.

En el primer caso, el módulo FV se degradó por operar en el extremo negativo de una cadena en serie de una pérgola, ubicada en CNEA CAC en operación durante 5 años. Se compararon el comportamiento eléctrico, a través de la medición de la curva I-V, de los extremos de cada cadena, y de un panel nuevo. Se observó una reducción del 8% de la potencia máxima de los extremos negativos respecto de los positivos, y 15 % respecto de un equipo sin uso. Esto permitió concluir que los extremos negativos de ambas cadenas se encontraban degradados por el efecto PID.

Partiendo de uno de estos paneles degradados, se seleccionaron las celdas más afectadas basándose en la bibliografía [20]. Luego para la celda A1 de dicho panel, se tomaron imágenes de electroluminiscencia, permitiendo identificar las zonas de interés que serán luego analizadas. La cámara para tomar imágenes de electroluminiscencia estuvo disponible en este último año. Por lo tanto, no fue posible tener la imagen previa a la instalación del panel en la pérgola, para confirmar que las zonas detectadas sean producto de la degradación.

Por otro lado, el minimódulo fue degradado en forma acelerada mediante un el Test PID que propone la norma IEC TS 62804-1_2015 [23]. En el ensayo realizado se cubrió el 55% del minimódulo con papel aluminio, se elevó su temperatura a 30° y se conectaron 6 celdas durante 7 días a una fuente de – 1000 V, mientras que el marco y el electrodo a tierra.

Se midió de la curva I-V en condiciones estándares del minimódulo antes y después del ensayo acelerado, y también 5 días después de terminado el mismo. De esta forma se observó una reducción permanente de la potencia máxima en un 17% respecto del minimódulo antes del ensayo.

Además, con la toma de imágenes de electroluminiscencia antes y después del ensayo se pudieron identificar las zonas dañadas por PID, que luego se seleccionaron para estudiar microscópicamente la degradación.

IV. Capítulo IV- Extracción de muestras para estudio microscópico

En este Capítulo se describe la metodología adoptada para obtener una muestra de estudio representativa de la celda solar a fin de estudiar y caracterizar el efecto de degradación (PID).

Para la extracción de la muestra se consultaron trabajos referidos a la implementación de técnicas de reciclaje donde estudian la disolución del polímero EVA. En este caso los autores trabajan sobre módulos de una sola celda solar, de 10x10 cm² elaborados a tal fin (no de procedencia comercial) [24, 25]. Por otro lado, en trabajos donde se realiza la caracterización microscópica de la degradación PID utilizan el mismo tipo de módulos [7, 8, 26, 27]. En esta Tesis el aspecto novedoso es que se utilizan módulos comerciales y de mayor dimensión: módulo fotovoltaico estándar y un minimódulo (panel pequeño de 9 celdas).

IV-1. Reducción de tamaño de la muestra

Para comenzar a trabajar es importante conocer la información que brinda el fabricante respecto de los materiales que forman parte del módulo FV y del minimódulo. Esta será presentada en la Tabla III-1 [19]:

Tecnología del módulo	Vidrio – EVA – Laminado transparente
Tipo de celda	Silicio policristalino 156 mm x 156 mm
Marco	Aluminio anodizado
Vidrio frontal	Clase U1- Vidrio solar frontal semiarena (class U1-semisand frontal solar glass) – 4 mm de espesor

Tabla IV-1: Información del fabricante sobre los materiales que componen el panel solar.

Cuando se demuestra, a través de caracterización eléctrica, que el panel solar está degradado por PID se procede a acceder a la celda. El procedimiento utilizado para esta Tesis fue desarmar el marco de aluminio y luego cortar el vidrio en las diferentes celdas. Durante este último paso, donde se usaron un

minitorno y amoladora, se produjo el estallido del vidrio templado de la cubierta superior como se puede ver en la Figura IV-1.

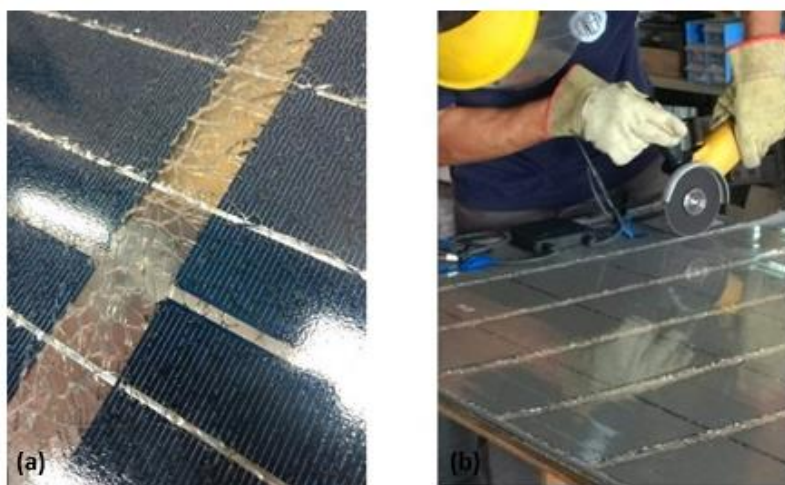


Figura IV-1: a) Fotografía del vidrio estallado durante el corte. b) Fotografía del proceso de corte con amoladora.

Dado que para la caracterización microscópica del efecto se necesita acceder a la superficie de la celda, no es necesario mantenerla totalmente entera. Sin embargo, existen limitaciones para el tamaño ya que la excesiva manipulación genera un importante fraccionamiento de la celda, haciéndola inútil para su caracterización. Esto se debe a es el espesor de la celda ($< 0,400$ mm) y a las características mecánicas del Silicio policristalino.

El proceso de corte de la celda encapsulada se realiza con trincheta y bisturí, colocando la misma sobre un colchón de goma espuma para amortiguar la presión ejercida al cortar, como se observa en la Figura IV-2.

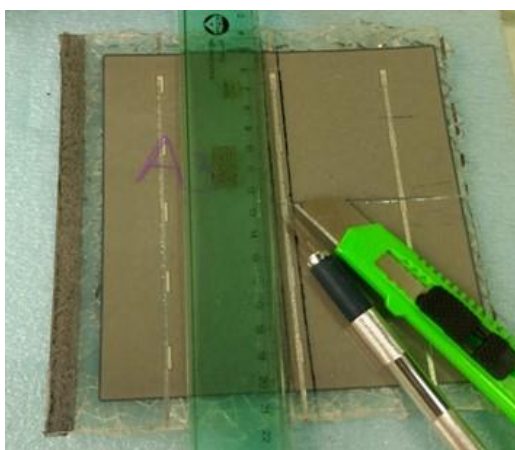


Figura IV-2: Proceso de corte de celda encapsulada.

Una vez que se corta efectivamente la EVA + celda + laminado plástico, es necesario realizar palanca para despegar los vidrios astillados de la superficie del EVA. Este último paso debe ser realizado con el suficiente cuidado para no doblar la pieza cortada.

Así, se logra reducir el objeto de estudio desde un módulo FV, a celdas individuales encapsuladas y finalmente, a muestras de la misma con una dimensión óptima para trabajar (Figura IV-3).

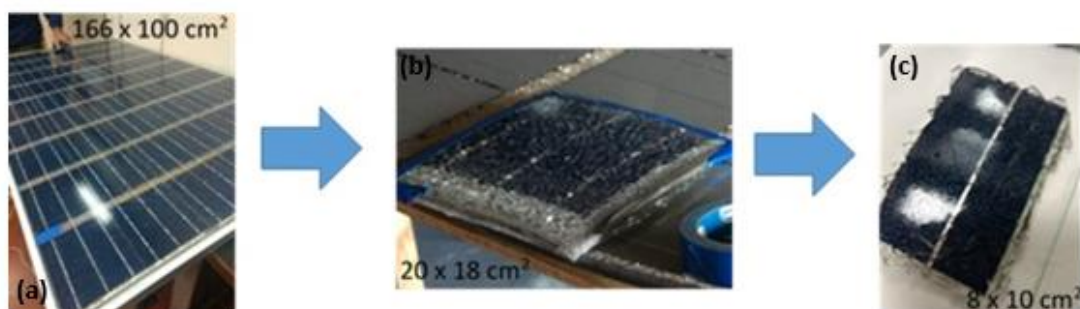


Figura IV-3: a) Módulo FV. b) Celda solar individual. c) Muestra de una celda encapsulada.

IV-2. Metodología de extracción de la muestra

Para interpretar la metodología de extracción de muestra desarrollada en esta Tesis se procede, en un comienzo, a describir los pasos explorados por otros investigadores en este tema, extrayendo los principales aportes de los mismos. Luego se detallan los ensayos preliminares realizados para la extracción de muestras representativas y se propone un registro semicuantitativo del proceso a fin de interpretar los resultados. Finalmente se estudia la variable tiempo en las condiciones preestablecidas.

IV-2.1. Introducción bibliográfica

La bibliográfica que se dispone para recuperar celdas de la estructura que la contiene, es referida a tratamientos de reciclaje de paneles solares que finalizan su vida útil. Hay diferentes técnicas, pero para el fin de este trabajo no todas son convenientes, ya que, nos encontramos con las limitaciones de temperatura máxima de 250 °C (ya que el efecto PID se revierte a esta temperatura) [9] y la naturaleza del efecto (debemos usar técnicas que no remuevan las capas de óxido y de antirreflectante, el sodio se encontraría en las interfaces) [7].

En la Tabla IV-2, extraída de la referencia [24], se resumen los métodos utilizados para recuperar el sustrato durante el proceso de reciclado.

Método	Condiciones de tratamiento	Problemas indeseables
Disolución en ácido nítrico	60°C durante 25 hs	Desechos líquidos ácidos, generación de NO _x , re-procesamiento
Descomposición térmica en gas inerte	520°C durante 90 min	Difusión térmica de los contactos de plata, degradación de la celda, emisión de gases NO _x
Combustión en cama fluidizada	450- 470 °C Durante 30 min	Re-procesamiento, degradación de la celda, generación de gases NO _x
Disolución en solventes orgánicos	80°C durante 7-10 días	Re-procesamiento, grandes volúmenes de desechos de solventes orgánicos

Tabla IV-2: Métodos para reciclaje de módulos fotovoltaicos.

Por lo tanto, el método que es conveniente utilizar para el estudio del efecto PID es aquel que utiliza solventes orgánicos.

Takuya [24] realiza un análisis del comportamiento del polímero encapsulante ante diferentes solventes. Como conclusión de su estudio determina que el Tricloro etileno es el más indicado para realizar la disolución. Las principales características de este solvente son:

- Temperatura de ebullición: 87 °C,
- Alta solubilidad en alcohol,
- Densidad: 1,455 g/cm³,
- Masa molecular: 131,39 g/mol.

Los procesos de difusión del solvente dentro de la estructura hasta llegar al polímero y el de disolución del mismo son los que determinan la extracción de la

muestra. Takuya Doi [24] y Youngjin Kim [25] trabajaron con estos procesos y determinaron cuáles son las condiciones convenientes para recuperar la celda.

Antes de resumir sus trabajos, se definirá las variables más importantes en estos procesos:

- Temperatura: favorece los procesos de difusión del solvente influyendo en la cinética,
- Concentración del solvente en la solución,
- Potencia de ultrasonido: favorece la difusión de la solución dentro de la estructura que contiene a la celda,
- Tiempo de exposición de la muestra en solución: debido a las características cinéticas de los procesos involucrados, a mayor tiempo de exposición, con cambios regulares de solvente, se benefician los dos procesos. Esta variable es importante definirla para sistematizar el proceso.
- Relación de disolución: $\frac{\text{ÁREA EXPUESTA} * \text{TIEMPO RECAMBIO}}{\text{VOLUMEN DE SOLUCIÓN}}$, esta relación nos permite visualizar el grado de contacto de cada cm² de muestra con la solución. Puede pensarse como la relación entre el área expuesta y el flujo de solvente (Litros/ día). Es deseable trabajar con valores de relación de disolución bajos, ya que, esto implica mayor exposición a solvente por cada cm². La relación de disolución es una variable que fue definida en esta Tesis de grado. Los parámetros que la componen son determinantes para la comparación y reproducibilidad de los ensayos de disolución del polímero.

Cuando Takuya Doi [24] estudió el comportamiento del polímero encapsulante en los diferentes solventes, identificó que este puede hincharse y/o disolverse. Como consecuencia del hinchamiento, el polímero ejerce presión sobre la celda generando que esta se parta. Por ello propone como solución ante este efecto realizar presión mecánica sobre la muestra (celda+ estructura que la contiene). Nosotros adoptamos este arreglo durante el proceso de disolución del polímero como se observa en la Figura IV-9.

En su trabajo, ensayó la disolución del encapsulante de un módulo de una sola celda, teniendo en cuenta la temperatura y cantidad de vidrios empleados para aplicar presión (Tabla IV-3).

Condiciones	Tiempo de exposición	Resultado
Temperatura ambiente, un vidrio	3-7 días	La celda se rompió
80°C, un vidrio	7-10 días	Celda sin daños
80°C, dos vidrios	3-7 días	La celda se rompió

Tabla IV-3: Estudio de condiciones de disolución Takuta Doi.

Por lo tanto, su propuesta óptima consiste en utilizar un solo vidrio de contención en la parte posterior a 80°C para así evitar los efectos de hinchamiento y no recomienda colocar dos vidrios dado que se reduce la fluidización del polímero afectando a la efectividad del proceso. Estos vidrios utilizados para ejercer presión, serán llamados de aquí en adelante como “contención”.

Este investigador no aportó datos suficientes sobre las condiciones disolución del polímero, imposibilitando su reproducibilidad.

Retomando este trabajo, Youngjin Kim [25] propone la utilización de ultrasonido para reducir el tiempo de tratamiento y realiza un estudio muy detallado del comportamiento del encapsulante de un módulo de una sola celda (5,5 x 2,5 cm²). En un reactor de 2 L, analizó el efecto de la temperatura, tipo de solvente, concentración, potencia de ultrasonido y tiempo de exposición.

Se considerará que las soluciones utilizadas en su trabajo se cambiaban cada una hora (el tiempo máximo de ensayo). Resultando así que la relación de disolución es $\frac{\text{ÁREA EXPUESTA} * \text{TIEMPO RECAMBIO}}{\text{VOLUMEN DE SOLUCIÓN}} = 0,3 \frac{\text{cm}^2 * \text{día}}{\text{dm}^3}$.

Dado que la cantidad de EVA que se logra disolver es difícil de medir cuantitativamente y el cambio el peso del polímero no es fácil de determinar, Youngjin Kim [25] propuso un método analítico para cuantificar el grado de descomposición de mismo en un minimódulo.

En el análisis cuantitativo propuesto se determina la cantidad de celdas de una grilla donde se logró disolver el polímero para luego, sobre el total de las celdas, calcular un porcentaje de disolución. En la Figura IV-4 se puede visualizar esquema y dimensiones tanto del panel de evaluación como de la muestra que se utilizó en dicho trabajo.

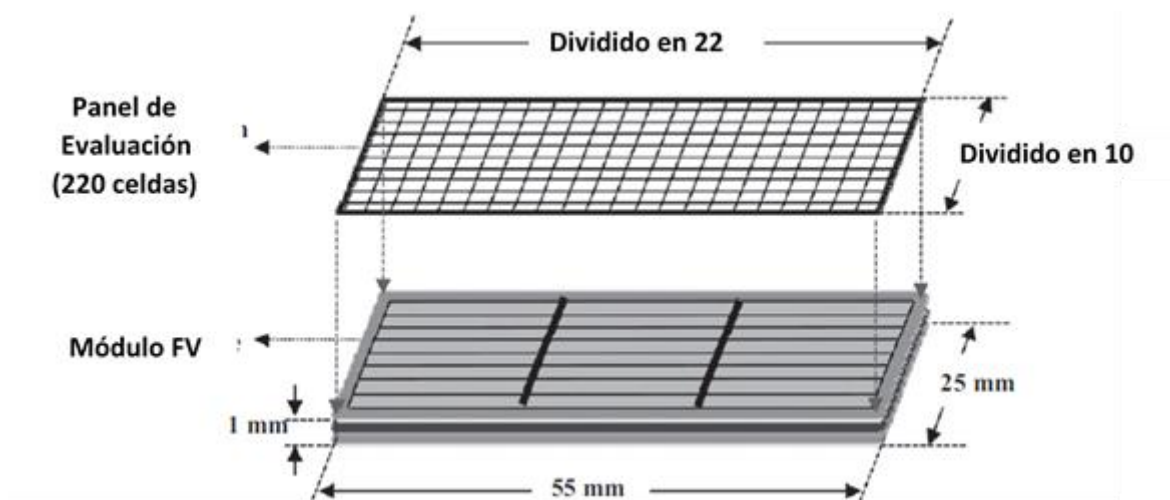


Figura IV-4: Esquema del panel de evaluación y muestra elaborado por Kim Youngjin.

A continuación se presentará un resumen del estudio de Youngjin Kim [25] sobre la disolución del polímero encapsulante EVA en una solución de tricloro etileno, con etanol como diluyente. En cada experiencia se agregó la relación de disolución calculado en esta Tesis de Grado para completar el análisis.

- Variando la temperatura, se identificó el porcentaje de disolución del EVA trabajando a dos potencias de ultrasonido diferentes. Los resultados son presentados la Tabla IV-4 y graficados en la Figura IV-5.

Concentración (M)	3		
Tiempo de tratamiento (h)	1		
Relación de disolución ($\text{cm}^2 \text{ día} / \text{dm}^3$) $\frac{\text{ÁREA EXPUESTA} * \text{TIEMPO RECAMBIO}}{\text{VOLUMEN DE SOLUCIÓN}}$	0,3		
Temperatura \ Potencia	25 °C	55 °C	70 °C
450 W	5%	50%	85%
900 W	20%	100%	85%

Tabla IV-4: Efecto de la temperatura y ultrasonido sobre la disolución de EVA.

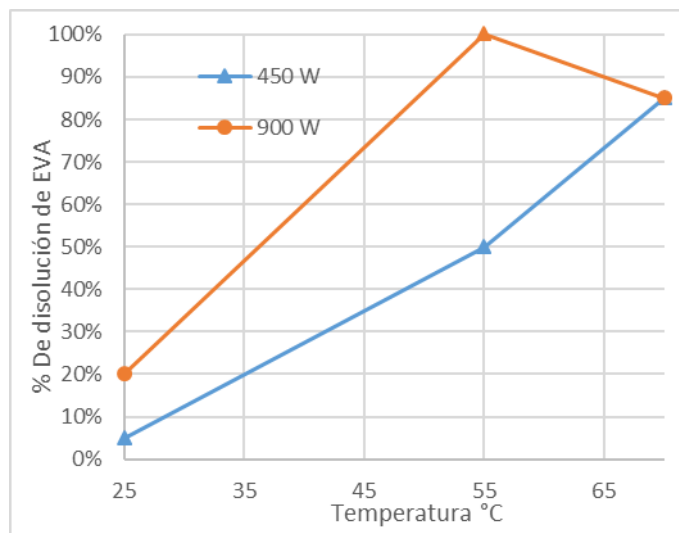


Figura IV-5: Gráfico: Efecto de la temperatura y ultrasonido sobre la disolución de EVA.

- Variando la temperatura, se identificó el porcentaje de disolución del EVA en dos concentraciones diferentes. Los resultados son presentados en la Tabla IV-5 y graficados en la Figura IV-6 .

Potencia ultrasonido (W)	450		
Tiempo de tratamiento (h)	1		
Relación de disolución ($\text{cm}^2 \text{ día} / \text{dm}^3$) $\frac{\text{ÁREA EXPUESTA} * \text{TIEMPO RECAMBIO}}{\text{VOLUMEN DE SOLUCIÓN}}$	0,3		
Concentración \ Temperatura	25 °C	55 °C	70 °C
1 M	5%	20%	30%
3 M	5%	50%	85%

Tabla IV-5: Efecto de la temperatura y concentración de solvente sobre la disolución de EVA.

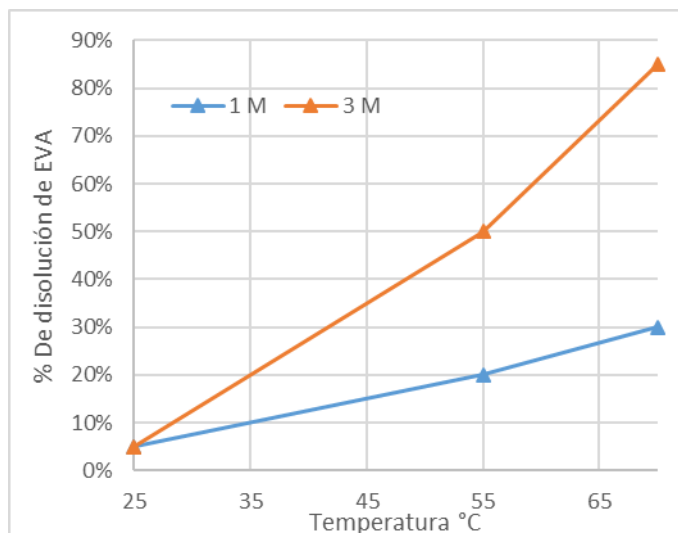


Figura IV-6: Gráfico- Efecto de la temperatura y concentración de solvente sobre la disolución de EVA.

- Para diferentes tiempos, se midió el porcentaje de disolución del polímero trabajando a tres temperaturas. Los resultados son presentados en la Tabla IV-6 y graficados en la Figura IV-7. En este caso, se calculó la máxima relación de disolución para los 4 los cuatro tiempos (1 hora).

Concentración (M)	3		
Potencia ultrasonido (W)	900		
Relación de disolución máxima (cm ² día/ dm ³) $\frac{\text{ÁREA EXPUESTA} * \text{TIEMPO RECAMBIO}}{\text{VOLUMEN DE SOLUCIÓN}}$	0,3		
Tiempo \ Temperatura	25 °C	55 °C	70 °C
5 min	0%	20%	30%
15 min	0%	30%	60%
30 min	3%	80%	80%
60 min	20%	100%	80%

Tabla IV-6: Efecto de la temperatura y tiempo de exposición sobre la disolución de EVA.

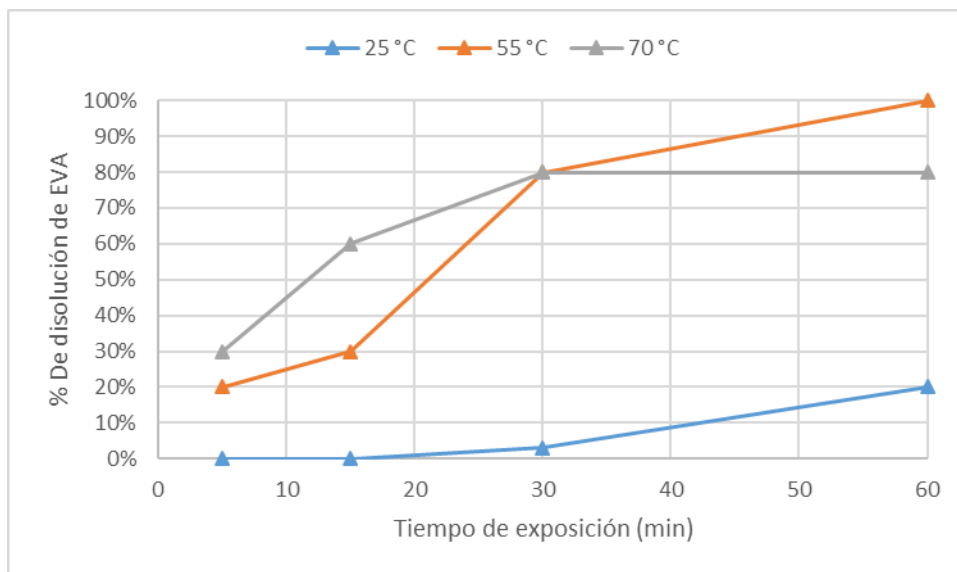


Figura IV-7: Gráfico- Efecto de la temperatura y concentración de solvente sobre la disolución de EVA.

Por lo tanto, podemos concluir que el aumento de temperatura, concentración, tiempo de exposición y ultrasonido facilitan la disolución del polímero. Además, la combinación de alta potencia de ultrasonido y temperatura genera la pirólisis del solvente, afectando así su efectividad.

La Tabla IV-7 resume las combinaciones óptimas del conjunto de variables para lograr la disolución del polímero, donde Youngjin Kim [25] logra la recuperación de la celda sin fractura con una relación de disolución de $0,3 \frac{\text{cm}^2 \cdot \text{día}}{\text{dm}^3}$.

Temperatura (°C)	Concentración de solvente (M)	Potencia (W)	Tiempo (min)	Porcentaje de disolución de polímero (%)	Relación de disolución ($\frac{\text{cm}^2 \cdot \text{día}}{\text{dm}^3}$)	Observaciones
55	3	900	60	100%	0,3	Sin fracturas, con una potencia tan alta, se produce reducción en disolución con el aumento de la temperatura por pirólisis del solvente.
70	3	450	60	80%	0,3	Sin fracturas

Tabla IV-7: Resumen de las condiciones óptimas para la disolución según K. Youngjin.

IV-2.2. Primeros pasos en el desarrollo de la metodología

En esta Tesis de Grado, la muestra empleada es una celda encapsulada con EVA, un laminado plástico tensionado y un vidrio astillado en la parte inferior y superior, respectivamente (como la estructura presentada en la Figura I-1).

Como consecuencia de la tensión del laminado y la falta de rigidez del vidrio frontal, cuando el encapsulante se ablanda por acción del solvente, la estructura se enrolla sobre sí misma, produciendo el fraccionamiento total de la celda (Figura IV-8).

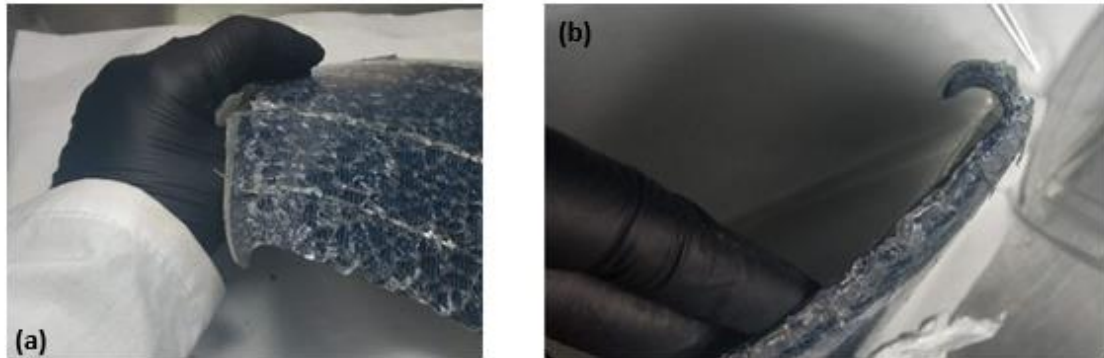


Figura IV-8: a) y b) Fotografías del enrollamiento de celda producto del laminado tensionado.

El mecanismo de contención propuesto por Takuya Doi [24] fue de gran utilidad para solucionar el problema de enrollamiento. Sin embargo, en esta Tesis de Grado se decidió extremar el sistema de contención dado que la cubierta de vidrio de la muestra se encuentra astillada. Por lo tanto, se utilizaron dos contenciones, para aportar rigidez en ambas caras, sujetadas por dos broches metálicos para ejercer presión.

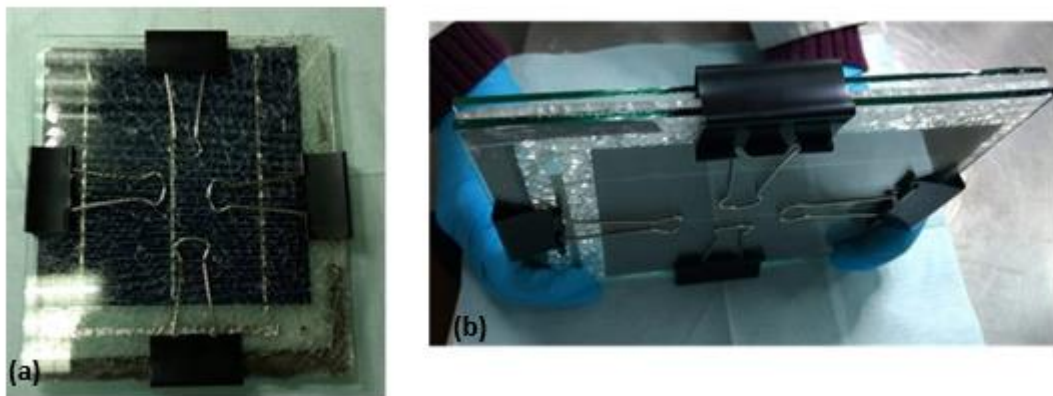


Figura IV-9: a) y b) Fotografías del mecanismo de contención.

En el comienzo se esperaba recuperar la muestra en su totalidad por eso se empezó trabajando con una celda entera, extraída del módulo. Dada la magnitud de esta ($20 \times 18 \text{ cm}^2$) no era posible repetir la experiencia de Youngjin Kim [25],

ya que, con la relación de disolución utilizada en su trabajo, para disolver el polímero en una hora hubiera sido necesario un reactor de 52 litros.

Se trató de reajustar los parámetros que definen la relación de disolución, proponiendo una muestra de aproximadamente $8 \times 10 \text{ cm}^2$ como tamaño de trabajo. Esto significa que se reduce la muestra a un 20% de la celda.

La relación volumen de solución sobre tiempo de recambio, que puede pensarse como el caudal del proceso, está limitado por la disponibilidad del solvente, del costo y su posterior procesamiento. Por eso se definió, para una muestra de 80 cm^2 , un volumen de 300 ml y un recambio cada 7 días. La relación de disolución que queda así definida es $1870 \frac{\text{cm}^2 \cdot \text{día}}{\text{dm}^3}$, significativamente más grande que la utilizada en el trabajo de Youngjin Kim [25].

$$\frac{\text{ÁREA EXPUESTA} * \text{TIEMPO RECAMBIO}}{\text{VOLUMEN DE SOLUCIÓN}} = \frac{80 * 7}{0,3} \frac{\text{cm}^2 * \text{día}}{\text{dm}^3} \cong 1870 \frac{\text{cm}^2 * \text{día}}{\text{dm}^3}$$

Dadas las dimensiones de la muestra con la se decidió trabajar se puede utilizar como recipiente un vaso de precipitado de 500 ml. Para reducir la evaporación del solvente, al vaso de precipitado se lo cubre con una “tapa” de aluminio (Figura IV-10). Esta cubierta nunca hace contacto con las muestras para evitar contaminación.

Como también puede observarse en Figura IV-10 la muestra no es totalmente sumergida, sino que solo tres cuartos de la superficie de la misma está en contacto con la solución. Esto se debe a que se intenta que la solución no haga contacto con el broche metálico, para asegurar que ningún elemento externo aporte iones sodio. Sin embargo, por capilaridad de las contenciones y la atmosfera generada por ser un recipiente cerrado, se observó acción del solvente en la zona no sumergida.



Figura IV-10: Muestra de celda encapsulada sumergida en solución.

En los primeros ensayos se trabajó con dos muestras de celda la A3 (Figura III-5) de $8 \times 10 \text{ cm}^2$ y con dos concentraciones 3 M y 6 M. También se colocaba en forma periódica en ultrasonido (450 W) y temperatura (60°C - 70°C). La periodicidad se debe a que no se puede trabajar en forma continua (durante la noche) con solventes orgánicos y temperatura, ya que, se necesita constante control. Por otro lado, el equipamiento tampoco funciona con autonomía propia. Entre cada uno de estos periodos, se dejaba la muestra en solución a temperatura ambiente sin ultrasonido para no revertir los efectos logrados por el solvente. En la Tabla IV-8 se presentan las condiciones estudiadas para las dos muestras A3. Dado que la concentración 6 M de la muestra A3B fue muy agresiva, se la redujo a 4,5M.

En la Tabla IV-8 se observa que, en aproximadamente 42 días de trabajo, no se alcanzó la disolución total del polímero EVA. Esto se debe a la alta relación de disolución y la intermitencia del procedimiento. Además, dado que la concentración 6 M es muy agresiva, mientras que la 3 M poco efectiva para esta relación de disolución, se consideró 4,5 M una buena concentración para trabajar como valor intermedio.

Nombre de muestra	A3B	A3B	A3D
Concentración	6 M	4,5 M	3 M
Horas a T> T amb con ultrasonido	2	0	42
Horas a T amb con ultrasonido	0	15	0
Horas a T amb sin ultrasonido	96	1012	732
Horas a T> T amb sin ultrasonido	0	0	0
Días totales	4,1	42,8	32,3
Observaciones	La concentración fue muy agresiva, se observó desprendimiento de trozos de EVA con celda dentro. Cuando se realizó el proceso de "raspado" mecánico del polímero, la concentración 4,5 M, pareció ser la más efectiva.		

Tabla IV-8: Primeros ensayos de disolución del polímero.

Estos resultados preliminares no son totalmente comparables ya que, por temas de algunos inconvenientes experimentales, no se mantuvieron constantes algunas variables como: temperatura, tiempo de exposición y tratamiento con ultrasonido en todo el proceso. Por ese motivo, las conclusiones son parciales. Sin embargo, la molaridad del solvente parece ser determinante de la efectividad durante el proceso de extracción de la muestra.

Durante los ensayos sobre las muestras A3B y A3D presentadas en la Tabla IV-8, se extrajeron pequeñas muestras de celda, de aproximadamente 10 mm², totalmente cubiertas por EVA. El objetivo de estas experiencias es analizar el efecto de reducir el tamaño de la muestra. Para ello se las colocó en 50 ml de solución en diferentes concentraciones de tricloroetileno, tales como 3 M, 4,5 M, 6M y puro. Dado que el cambio de solución se realizaba cada una semana, la relación de disolución que resulta para estas muestras es de $14 \frac{\text{cm}^2 \cdot \text{días}}{\text{dm}^3}$. Las condiciones de trabajo y el tiempo de exposición se presentaron en la Tabla IV-9.

Piezas de celdas extraídas de A3B				
Concentración	PURO	6 M	4,5 M	3 M
hs a T> T amb con ultra sonido	2,0	6,9	6,9	6,9
hs a T amb con ultra sonido	8,5	7,3	7,3	7,3
hs a T amb sin ultra sonido	640,0	1160,0	1316,0	1316,0
hs a T> T amb sin ultra sonido	0,0	3,0	10,0	1,7
Días totales	27	49	56	55

Tabla IV-9: Ensayos sobre pequeñas muestras de celdas solares.

No se alcanzó la disolución total del polímero de estas pequeñas de 10mm². En algunos casos fue posible remover las capas de polímero "tirando" de la pequeña película de EVA que cubría a la pequeña muestra.

Dado que no se logró descubrir la superficie de la celda por disolución del polímero en ninguno de los ensayos, se propuso realizar acción mecánica luego del tratamiento químico. Esta consiste en levantar con pinzas o espátulas el polímero hinchado y ablandado producto de la acción de los solventes como se muestra en la Figura IV-11. Primero se descubre la cara frontal de la muestra por el raspado del polímero hinchado, y luego se despega la muestra de la estructura.

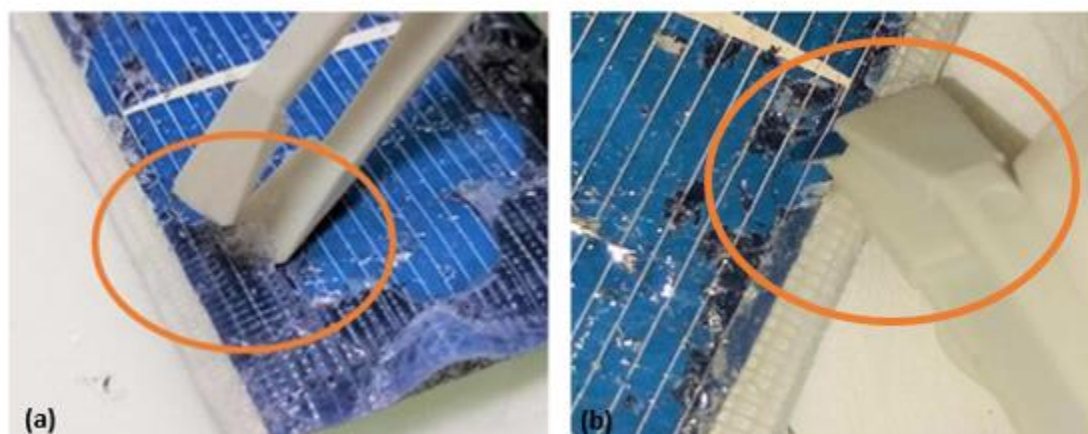


Figura IV-11: Proceso de extracción mecánica del polímero: a) raspado de polímero y b) extracción de la pequeña muestra.

Durante el raspado puede rallarse la superficie de la celda, removiendo la capa de antirreflectante (AR) observándose zonas grises (Figura IV-12). Por eso es necesario que las pinzas sean de plástico y planas para poder separar el polímero sin dañar tanto la superficie.



Figura IV-12: Zonas azules (AR), zonas grises (AR removido).

Este proceso fue efectivo para poder extraer muestras de celdas, no mayores a 10 mm², totalmente descubiertas de polímero. En la Figura IV.16 se observan las pequeñas muestras extraídas que luego serán debidamente caracterizadas en el Capítulo V.

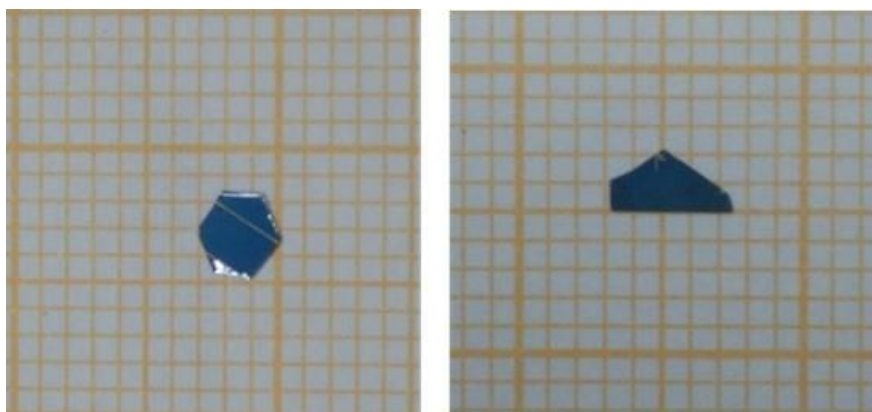


Figura IV-13: Muestras de celdas solares extraídas sobre papel milimetrado.

IV-2.3. Registro semicuantitativo del proceso

Ante la necesidad de poder registrar las observaciones se propuso una técnica semicuantitativa basada en el trabajo de Youngjin Kim [25] (Figura IV-4).

Para ello se diseñó y armó una grilla con celdas de 10 cm² sobre un papel adhesivo plástico, para luego ser pegada sobre uno de los vidrios usados como sistema de contención. Esto permite registrar cuantas celdas se observan cambios (Figura IV-14).

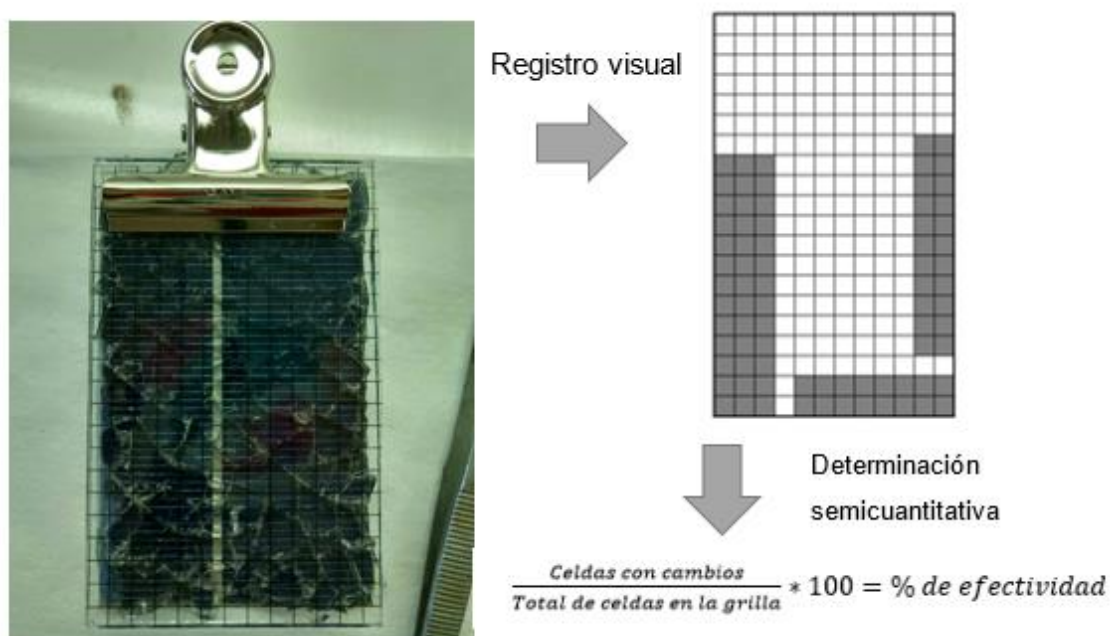


Figura IV-14: Esquema del registro propuesto.

Como se observó en la Sección IV-2.2 no se logrará la disolución del polímero, por ello se registrará el porcentaje de penetración. Este se basa en los cambios visibles por la acción del solvente como, por ejemplo, la facilidad en el desprendimiento del vidrio y del ablandamiento del polímero. El % de penetración se definió para poder aplicar y verificar la técnica semicuantitativa propuesta.

En este ensayo se trabajó con una muestra de 60 cm² con 300 ml de solución 4,5 M molar en baño ultrasonido de 80 W de potencia y aproximadamente 60°C. La relación de disolución definida en esta experiencia es de $178 \frac{\text{cm}^2 \cdot \text{día}}{\text{dm}^3}$, la que es significativamente mayor a la utilizada en la bibliografía.

Los resultados son expuestos en la Tabla IV-10 y su respectivo gráfico en la Figura IV-15.

Dado que este método semicuantitativo se realiza según la inspección visual se estima un grado de error $\pm 5 \%$.

Registro semicuantitativo de la acción del solvente						
Temperatura:	60 °C/ 70°C					
Ultrasonido:	80 W					
Area de la celda:	6 x 9,5 cm ²					
Volumen de solución:	300 cm ³ = 0,3 dm ³					
Tiempo de recambio:	(el tiempo que duró el ensayo)--> 22,5 hs					
Relación de disolución: <i>ÁREA EXPUESTA * TIEMPO RECAMBIO</i> <i>VOLUMEN DE SOLUCIÓN</i>	178 (cm ² *día)/dm ³					
Tiempo (hs)	0,5	1	1,5	2	3	3,5
Porcentaje de penetración:	16%	16%	17%	17%	21%	23%
Tiempo (hs)	pasó 15 horas a Tamb y sin ultrasonido en solución		19,5	20,5	21,5	22,5
Porcentaje de penetración:			24%	25%	34%	38%

Tabla IV-10: Resultados del registro semicuantitativo.

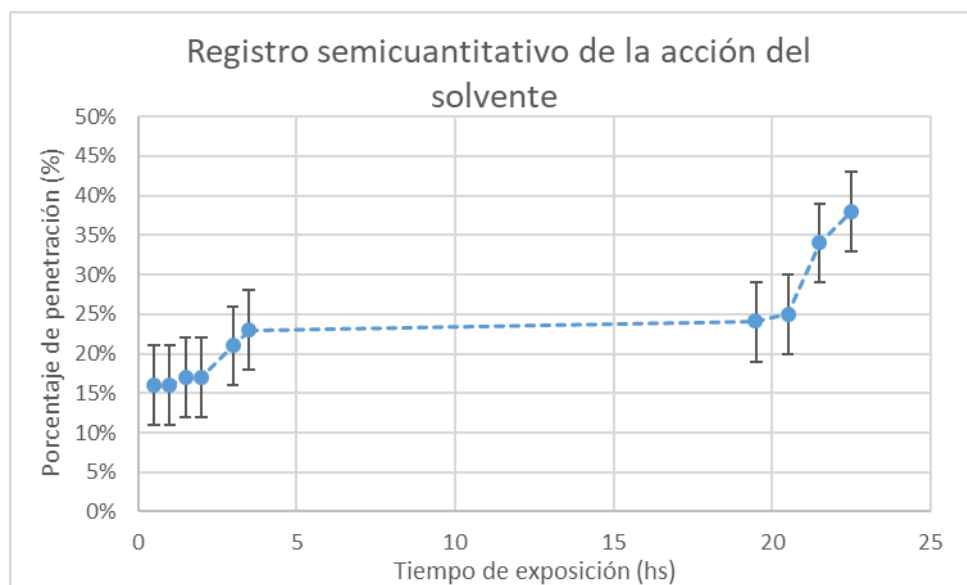


Figura IV-15: Gráfico de los resultados del registro semicuantitativo.

Definitivamente este ensayo permitió poner a punto la metodología para registrar las observaciones de la acción química del solvente. Luego se utilizará, también, en la Sección IV-2.4 para registrar la remoción mecánica del polímero.

IV-2.4. Variable tiempo en las condiciones del proceso de extracción de muestras

Se optimizará el tiempo de exposición de la muestra en tratamiento químico trabajado en la Sección IV-2.2 para desarrollar una metodología de extracción de muestras.

La primera vez que se aplicó acción mecánica sobre una muestra se había trabajado en una solución 4,5 M durante 5 días a temperatura ambiente, y 3,5 horas con ultrasonido y aproximadamente 60°C. Además, se había removido el vidrio y el EVA de la superficie de la celda el mismo día.

Con la intención de optimizar este proceso se ensayó en las mismas condiciones de temperatura y tiempo de ultrasonido, pero tiempos distintos de exposición al solvente a temperatura ambiente y sin ultrasonido, tales como 1, 3, 5 y 8 días. Los resultados son expuestos en la Tabla IV-11 y graficados Figura IV-16. Además, también se presenta la fotografía de cada tiempo de exposición en la Figura IV-17.

Ensayo: extracción de vidrio + EVA el mismo día				
Temperatura:	60 °C/ 70°C			
Ultrasonido:	450 W			
Area de la celda:	6 x 10 cm ²			
Volumen de solución:	300 cm ³ = 0,3 dm ³			
Tiempo de recambio:	Tiempo de cada ensayo			
Relación de disolución máximo: calculado con 8 días $\frac{\text{ÁREA EXPUESTA} * \text{TIEMPO RECAMBIO}}{\text{VOLUMEN DE SOLUCIÓN}}$	1600(cm ² * día)/dm ³			
Tiempo (días)	1	3	5	8
Porcentaje de extracción de vidrio:	70%	68%	100%	100%
Porcentaje de de extracción de EVA:	43%	43%	58%	46%

Tabla IV-11: Resultados de optimización el tiempo de exposición: extracción de vidrio + EVA el mismo día.

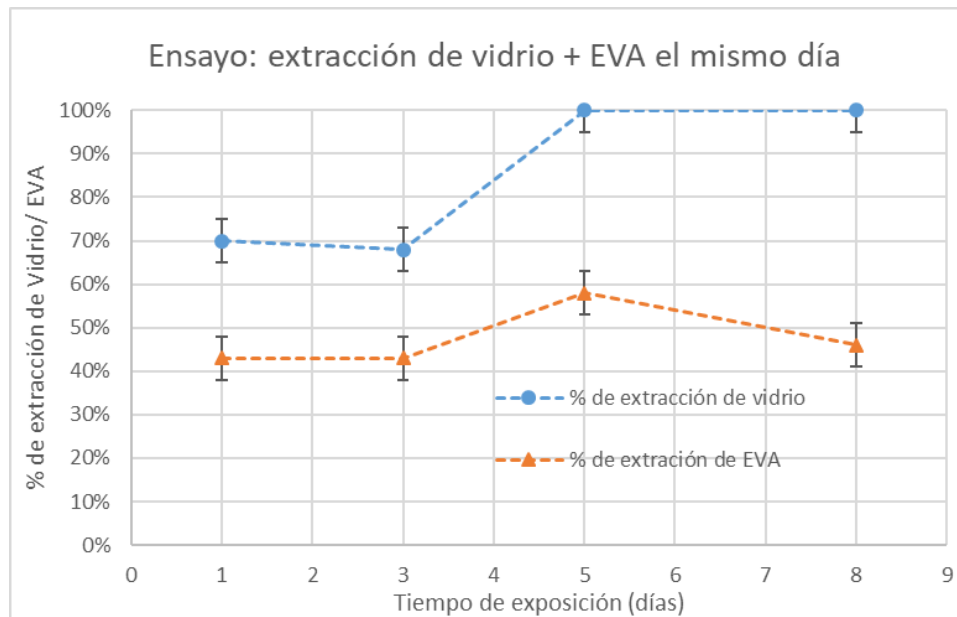


Figura IV-16: Gráfico de resultados de optimización el tiempo de exposición: extracción de vidrio + EVA el mismo día.

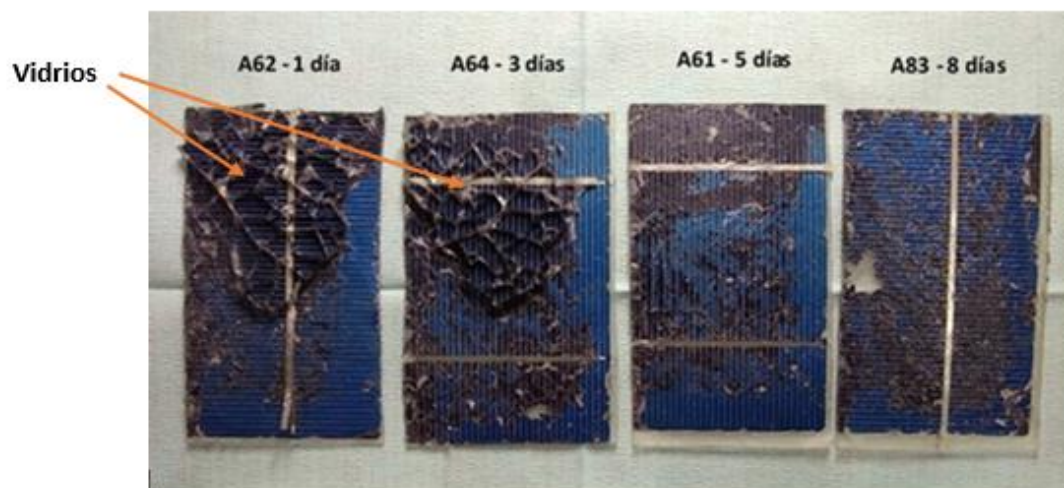


Figura IV-17: Fotografía de muestras A62, A61, A64 y A83 luego del procesamiento (extracción de vidrio + EVA el mismo día).

De la Figura IV-16 y Figura IV-17, se puede observar que a partir de los 5 días la extracción de los vidrios es totalmente efectiva. Por otro lado, la remoción mecánica del polímero nunca superó el 58%. Esto se debe el “raspado” no logra remover la totalidad del EVA, sino que queda adherida sobre la superficie de la muestra una fina capa, la cual es muy difícil de remover sin dañar la celda. En la Figura IV-18 se puede observar la diferencia de espesores entre el polímero intacto y la fina capa remanente.



Figura IV-18: Muestra de diferencia de espesores del polímero.

En estos ensayos también se observó es más difícil de extraer el polímero cuando se seca por evaporación del solvente. Por ello se cubren, las partes donde no se está realiza raspado, con las contenciones como se observa en la Figura IV-19. Este paso, también evita que se enrolle la muestra durante el raspado del polímero.

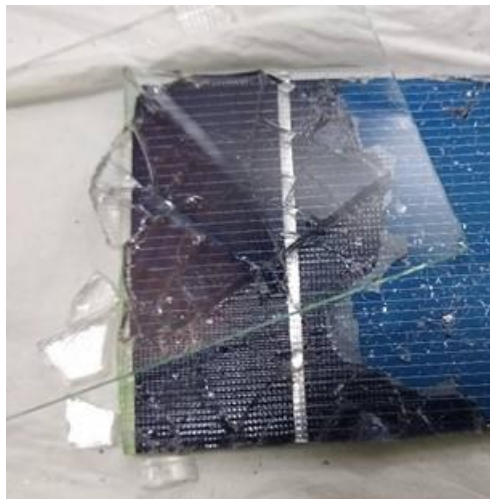


Figura IV-19: Contención durante el proceso de "raspado" por zonas.

La degradación PID no tiene una distribución particular en muestra, por lo tanto, con la metodología extracción se busca poder acceder a la región de la misma que sea necesaria. Con la intención de mejorar la exposición del polímero al solvente, se propuso extraer el vidrio a los 5 días para luego continuar el tratamiento de la celda solo recubierta por polímero (1, 3 y 8 días). El porcentaje

de remoción de polímero en cada ensayo es presentado en la Tabla IV-12 y graficado en la Figura IV-20. También se puede observar la fotografía de las muestras asociadas a cada tiempo de exposición en la Figura IV-21.

Ensayo: extracción vidrio + EVA diferentes días				
Temperatura:	60 °C/ 70°C			
Ultrasonido:	450 W			
Area de la celda:	6 x 10 cm ²			
Volumen de solución:	300 cm ³ = 0,3 dm ³			
Tiempo de recambio:	Tiempo de cada ensayo			
Relación de disolución máximo: calculado con 8 días $\frac{\text{ÁREA EXPUESTA} * \text{TIEMPO RECAMBIO}}{\text{VOLUMEN DE SOLUCIÓN}}$	1600(cm ² * día)/dm ³			
Tiempo (días)	5			
Porcentaje de extracción de vidrio:	100%			
Días despues de remover el vidrio	0	1	3	8
Porcentaje de de extracción de EVA:	58%	39%	39%	33%

Tabla IV-12: Resultados de optimización el tiempo de exposición: extracción de vidrio + EVA en diferentes días.

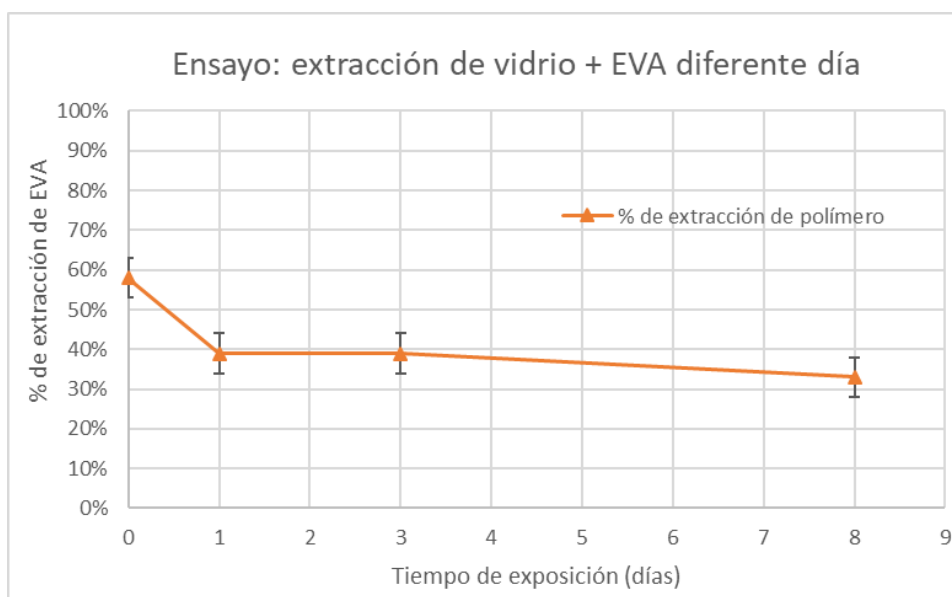


Figura IV-20: Gráfico de resultados de optimización el tiempo de exposición: extracción de vidrio + EVA en diferentes días.

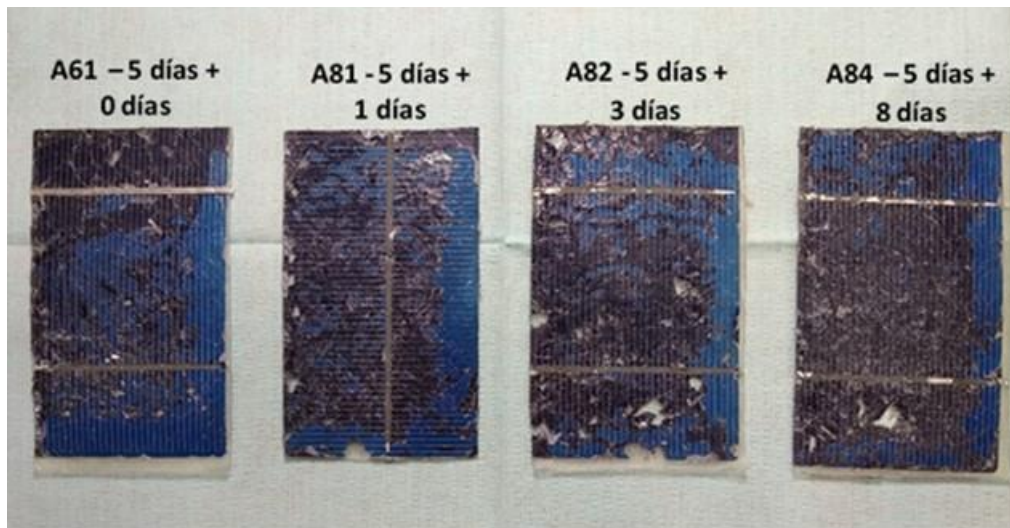


Figura IV-21: Fotografía de muestras A61, A81, A82 y A84 luego del procesamiento (extracción de vidrio + EVA en diferentes días).

De la Figura IV-20 y Figura IV-21 se puede concluir que la extracción previa de la totalidad de los vidrios no facilitó extraer más polímero. Una posible explicación para este resultado, es que los vidrios astillados permiten que el solvente penetre entre las contenciones, llegando al polímero. Por eso, se considera que extraer el vidrio y el polímero durante el mismo día es lo más conveniente.

IV-3. Conclusiones

En este Capítulo se desarrolló una metodología de extracción de muestras representativas de celdas solares. Esta consiste en un tratamiento químico de muestras de celdas solares encapsuladas de 80 cm² en 300 ml de solución 4,5 M de tricloro etileno diluido en etanol comercial, durante 5 días a temperatura ambiente y en condiciones estáticas. Posteriormente, antes de aplicar acción mecánica, las muestras en solución se colocan durante 2,5 horas en baño ultrasonido y 60 °C. Finalmente, se realiza un raspado mecánico mediante una espátula o pinza plana de plástico, removiendo el vidrio y el EVA en el mismo día.

Para evitar en enrollamiento de las muestras durante el tratamiento químico, se coloca un sistema de contención con vidrios y broches. Dadas estas condiciones se observó que el vidrio astillado de la muestra fue un factor que favoreció significativamente al proceso de penetración del solvente dentro de toda la estructura.

Aplicando esta metodología se pudo extraer muestras del módulo fotovoltaico estándar (utilizado en este Capítulo) y, además de un minimódulo (panel pequeño de 9 celdas) elaborados por el mismo fabricante.

Como se explicó en la Sección I-3 Capítulo I, investigadores de la bibliografía [5, 6, 7, 8, 9] determinaron que los iones Sodio que causan la degradación se encuentran en la interfaz entre la capa antirreflectante (N_xSi) y el sustrato de silicio o en defectos cristalinos. Dado que con esta metodología es posible obtener muestras sin remover la capa de antirreflectante y sin daños en el sustrato de Silicio, es factible aplicarla para la caracterización este efecto de degradación.

Por lo tanto, con la metodología propuesta se logró obtener muestras representativas de celdas solares de tamaño suficiente para ser estudiada a escala microscópica por diferentes técnicas de caracterización superficial, sin que se afectara la estructura transversal la celda solar. Los resultados de dicha caracterización se presentarán en el Capítulo V.

V. Capítulo V: Caracterización microscópica

En este Capítulo se presentan los resultados de la caracterización microscópica de muestras de diferentes celdas solares pertenecientes al módulo fotovoltaico estándar y al minimódulo caracterizados macroscópicamente en el Capítulo III. Las principales técnicas de caracterización empleadas son: Microscopio Electrónico de Barrido con detector para Espectrometría de dispersión de energía de rayos X (SEM-EDS) y Espectroscopia de Plasma Inducido por Láser (LIBS). Además, se realizaron estudios con las técnicas de Espectrometría Fotoelectrónica de Rayos X (XPS), Espectroscopia de Emisión de Rayos X Inducida por Protones (PIXE) y se prepararon lamelas para Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) a través de la técnica de Haz de Iones Enfocados (FIB).

V-1. Identificación y seguimiento de las zonas de interés

Los efectos producidos por la degradación PID, como fue explicado la Sección I-3 del Capítulo I, no se encuentran homogéneamente distribuidos en las celdas ni en el panel. Por ello se identificaron las zonas afectadas de las celdas del módulo FV comercial estándar y del minimódulo a partir las imágenes de electroluminiscencia presentadas en el Capítulo III. En base a estas imágenes se diseñaron plantillas, que consisten en una hoja de plástico transparente donde se calcaron las regiones oscuras de las celdas (potenciales zonas afectadas). Por ejemplo en la Figura V-1 se puede observar la plantilla realizada para la celda AM1 seleccionada del minimódulo para estudiar (ver también la Figura III-10).

Esta plantilla fue muy útil también para realizar el seguimiento de las regiones de interés durante el proceso de extracción de muestra presentado en el Capítulo IV.

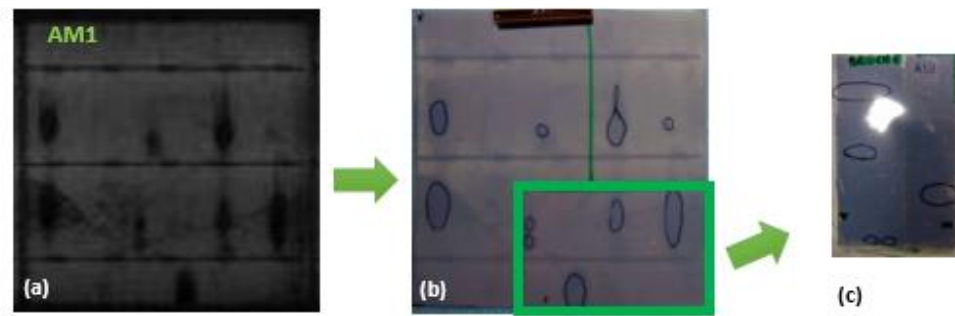


Figura V-1: Preparación de plantillas para identificación y seguimiento de las zonas de interés. a) Imagen de electroluminiscencia de la celda AM1. b) Plantilla de las regiones oscuras de AM1. (Las líneas verdes son los cortes que se realizaron).c) Muestra de celda AM1 luego del corte.

V-2. Muestras seleccionadas para caracterizar

Se caracterizaron muestras provenientes del minimódulo sometido al ensayo acelerado y muestras correspondientes al panel comercial degradado en operación.

Muestras de Minimódulo degradado por ensayo acelerado

De celdas del minimódulo mencionado en la Sección III-2 del Capítulo III, se extrajeron tres tipos de muestras con el objetivo de ser comparadas:

- **AM1-N:** estas muestras son extraídas de las regiones oscuras de la imagen de electroluminiscencia de la celda AM1. Son muestras potencialmente degradadas (ver Figura V-2 y Figura III-10), por ello se espera encontrar Sodio.
- **AM1-B:** estas muestras son extraídas de las regiones brillantes de la imagen de electroluminiscencia de la celda AM1. Son muestras que no deberían estar degradadas, pero estuvieron expuestas al mismo ensayo acelerado que las muestras AM1-N (ver Figura V-2 y Figura III-10), por ello no se espera encontrar Sodio.
- **AM0:** estas muestras son extraídas de la celda AM0. Esta no fue conectada durante el ensayo, por eso se define como referencia para futuras comparaciones (ver Figura III-10), y no se espera encontrar Sodio.

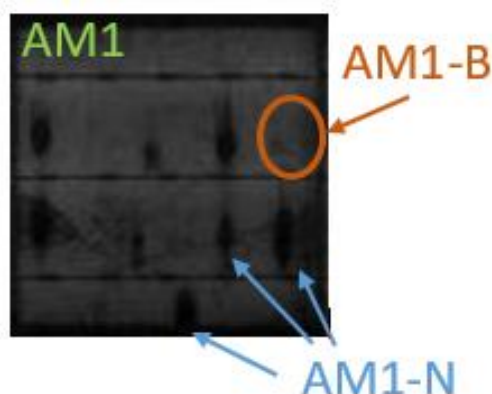


Figura V-2: Muestras AM1-B pertenecen a las zonas brillantes y AM1-N de las oscuras de la imagen de electroluminiscencia de la celda AM1.

Muestras de módulo FV estándar degradado durante operación

De celdas del módulo FV mencionado en la Sección III-1 del Capítulo III, se extrajeron muestras de una zona de interés de la celda A1.

- **AG1:** muestra extraída una zona oscura de la imagen de electroluminiscencia de la celda A1 (ver Figura III-5). No se pudo comparar con la imagen previa a la degradación, pero se la considera una zona de interés, posiblemente degradada y se espera encontrar Sodio.

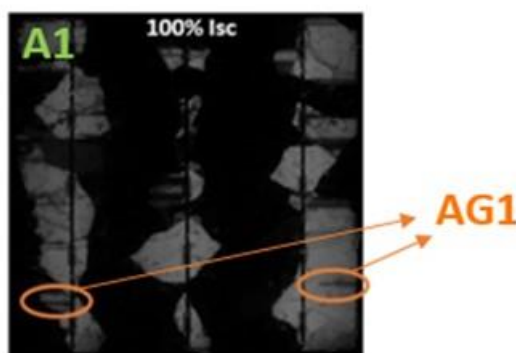


Figura V-3: Muestra AG1, de la celda A1 de módulo FV.

La muestra AG1 puede ser comparada con la referencia AM0, ya que el minimódulo y el módulo FV estándar estudiados son del mismo fabricante y tienen las mismas características constructivas.

V-3. LIBS

Se caracterizó la composición de las muestras AM1-B, AM1-N, AM0 y AG1 mediante la técnica LIBS. También se determinó la composición del vidrio del

módulo FV. En esta técnica el elemento Sodio presenta dos señales de emisión característica en 589.087 y 589.40 nm.

Se dispone de dos equipos:

- Equipo 1: perteneciente al Departamento de Transformaciones y propiedades, con módulos de detección en los intervalos 200-500 y 600-700 nm.
- Equipo 2: perteneciente al Departamento de Micro y Nanotecnología, con módulos de detección en el intervalo de 300 a 700 nm.

En la Figura V-4 se presenta los elementos detectados en el vidrio con ambos equipos (un solo disparo). Como las mediciones fueron hechas por separado, las intensidades no son comparables entre gráficos porque hay diferentes matrices. Se puede observar la presencia de Silicio, Calcio, Aluminio, Plata, Sodio y Magnesio.

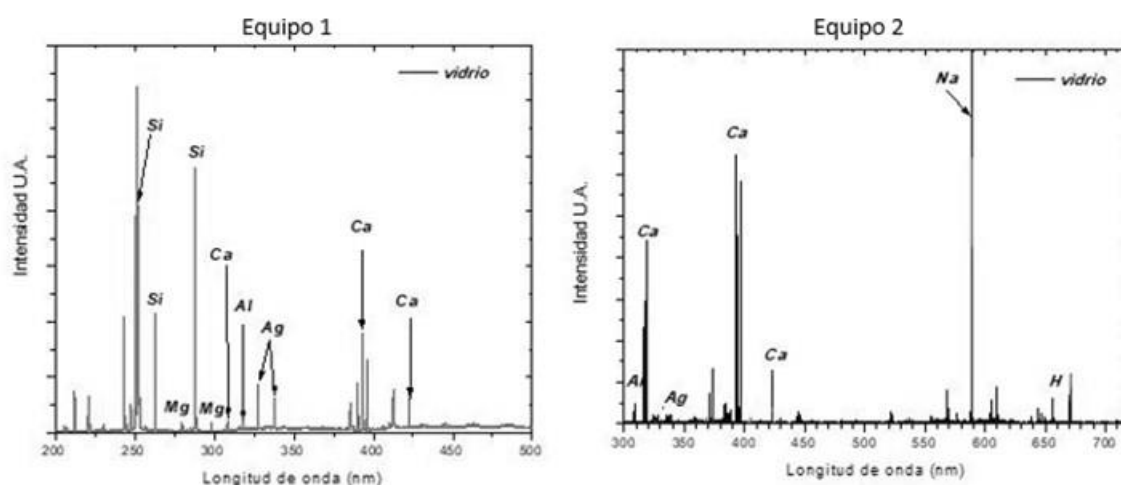


Figura V-4: Espectros LIBS de muestras de vidrio con ambos equipos para un solo disparo.

En la Figura V-5 se muestra los perfiles en profundidad de las señales de Sodio en las muestras AM1-N, AM1-B, AM0 y AG1. Para cada muestra se realizaron dos mediciones de 8/9 disparos en el mismo punto en el equipo 2. Estos perfiles están calculados teniendo en cuenta la suma de las áreas de las señales a 589.04 y 589,40 nm correspondientes a las líneas de emisión características de Sodio. El aumento o disminución de dichas señales está relacionada directamente con la concentración de dicho elemento en la muestra. Además, el

número de disparos, es medida de la profundidad del cráter generado (Figura V-6). Por lo tanto, los perfiles presentados pueden interpretarse como un perfil de concentración relativa de Sodio en función de la profundidad. La cuantificación de la profundidad de cada disparo es un trabajo a desarrollar.

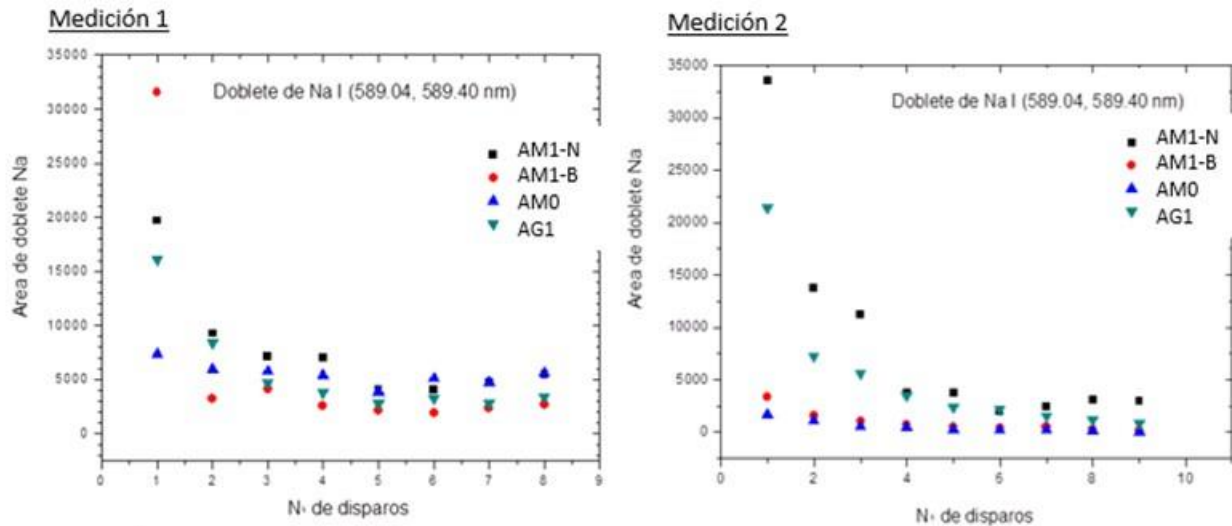


Figura V-5: Perfiles de concentración de Sodio en muestras las muestras AM1-N, AM1-B, AM0 y AG1.

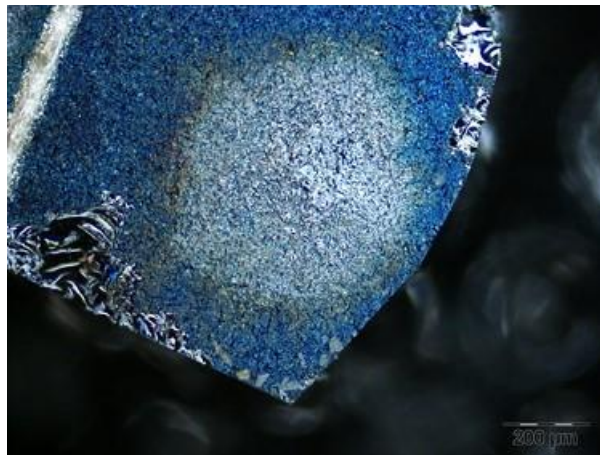


Figura V-6: Hueco generado por tres disparos de la técnica LIBS.

En los perfiles de concentración, a partir del disparo número 5, se observa que la concentración de Sodio sube. Este resultado se debe a la redeposición del material removido en disparos anteriores.

En la Figura V-5 se observa que la muestra AM0 presenta un perfil prácticamente plano. AM1-B tiene un comportamiento similar, salvo el primer disparo en la medición 1 que podría ser atribuido a contaminación en la superficie. Esto último

no puede ser confirmado ya que no es posible distinguir que disparo corresponde a la interfaz de SiNx y sustrato de Silicio. Por otro lado, los perfiles de las muestras AG1 y AM1-N presentan una disminución progresiva de la concentración relativa a medida que aumentan los disparos, y siempre mayor a los valores de AM1-B.

Estos resultados permiten tener indicios de perfiles de concentración de Sodio en función de la profundidad en las muestras AG1 y AM1-N. Pero es importante contrastarlos con otra técnica y además completar este análisis con un estudio de profundidad de los disparos.

V-4. SEM – EDS

Preliminarmente se estudiaron muestras de las celdas A3 y A9 del módulo FV (ver Figura III-5) mediante un SEM-EDS ubicado en Centro Atómico Constituyentes (CAC). Luego se realizó una caracterización más completa de las muestras AM1-N y AM1-B de la Sección V-2 mediante un SEM-EDS ubicado en Centro Atómico Bariloche (CAB).

SEM- EDS CAC

Las muestras de las celdas A3 y A9 de la Figura III-5 fueron estudiadas de frente y en sección transversal y algunos de los resultados obtenidos son presentados en la Figura V-7 y Figura V-8, respectivamente.

Los elementos que se aprecian en los espectros de la Figura V-7 y Figura V-8 son Carbono (proveniente de la cinta utilizada para pegar las muestras), Nitrógeno (de la capa antirreflectante), Aluminio (posible contaminante), Silicio (material base de la celda) y no se detectó la presencia de Sodio. Además, en esta experiencia se observó la textura y rugosidad de la capa antirreflectante en la Figura V-7, mientras que en Figura V-8 se pudo confirmar que se necesitaba un equipo con mayor resolución para poder distinguir la interfaz entre el sustrato de silicio y la capa antirreflectante.

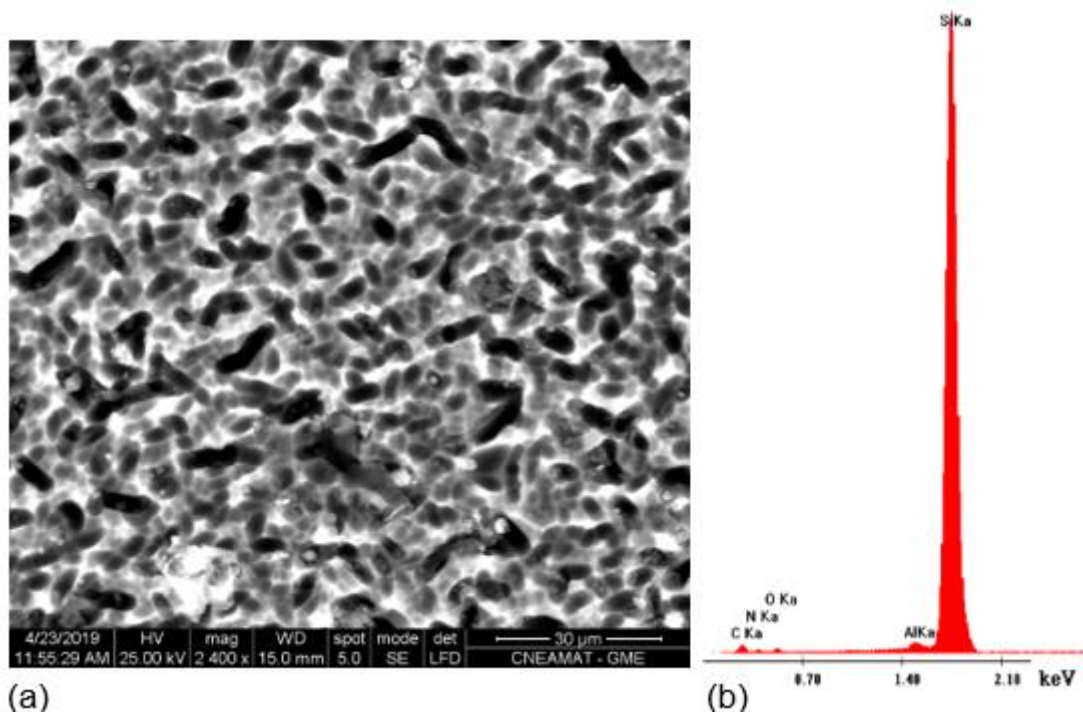


Figura V-7: a) Imagen y b) espectro de la superficie frontal de una muestra, obtenida en SEM CAC.

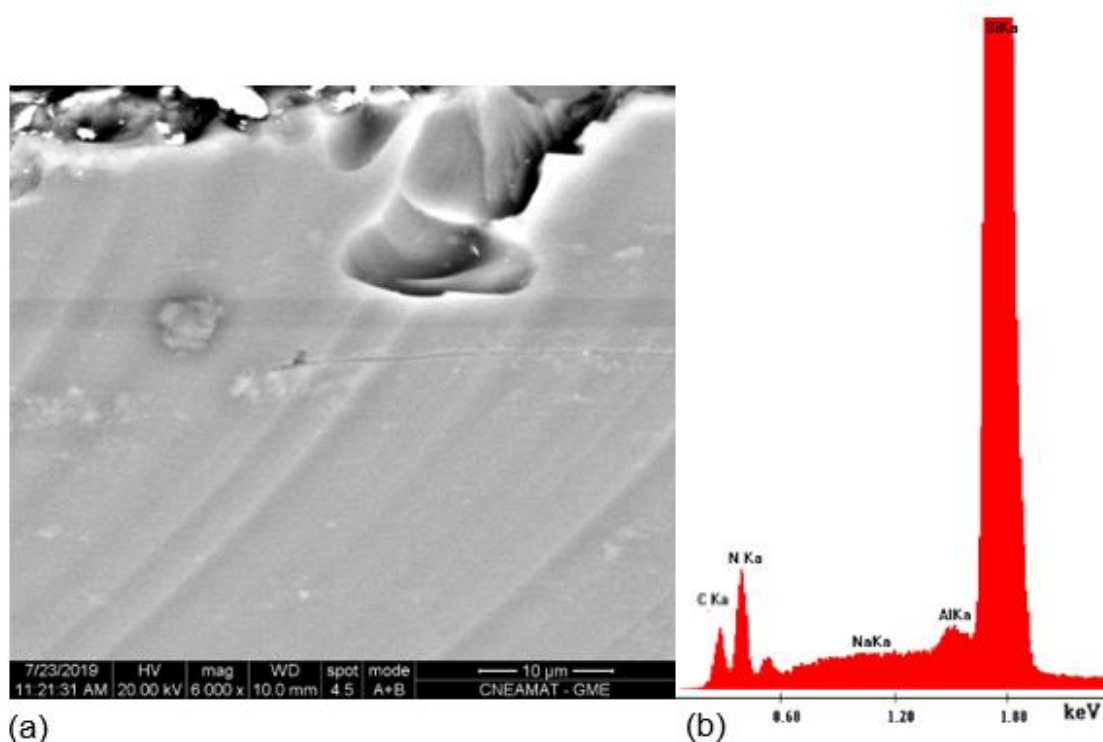


Figura V-8: : a) Imagen y b) espectro de sección transversal de una muestra, obtenida en SEM CAC.

SEM-EDS CAB

En la muestra AM1-N (ver Sección V-2) se estudió la superficie frontal y la sección transversal. También se analizó la sección transversal de la muestra AM1-B (ver Sección V-2) y la composición del vidrio.

Resultados superficie frontal

En la Figura V-9 se presentan imágenes con diferentes magnificaciones tomadas por SEM de la superficie frontal de una muestra. En la Figura V-9 a) es posible observar los contactos metálicos superiores y remanentes de EVA, y en la b) y c) la rugosidad de capa antirreflectante.

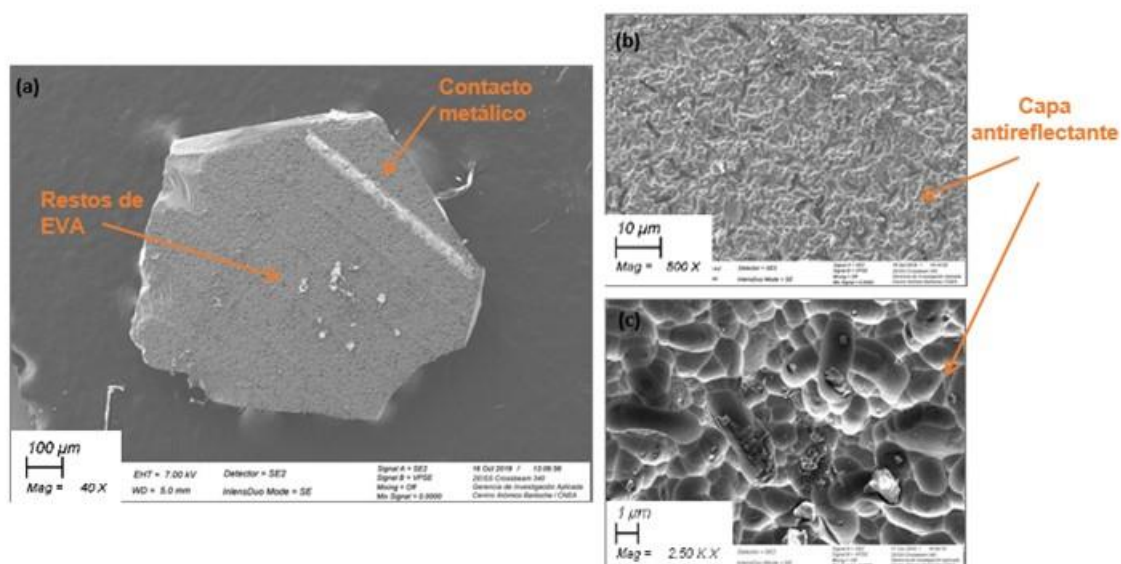


Figura V-9: Imágenes de la superficie frontal de una muestra, tomadas por SEM - CAB a) 40 X, b) 500 X y c) 2,5 KX.

Para la muestra AM1-N se estudiaron los elementos distribuidos en la superficie frontal. En la Figura V-10 a) y b) se puede observar la micrografía y el mapeo de elementos. En la Figura V-10 c) se presenta la distribución de Sodio, y en la Figura V-10 e) las de otros elementos del espectro de la Figura V-10 d).

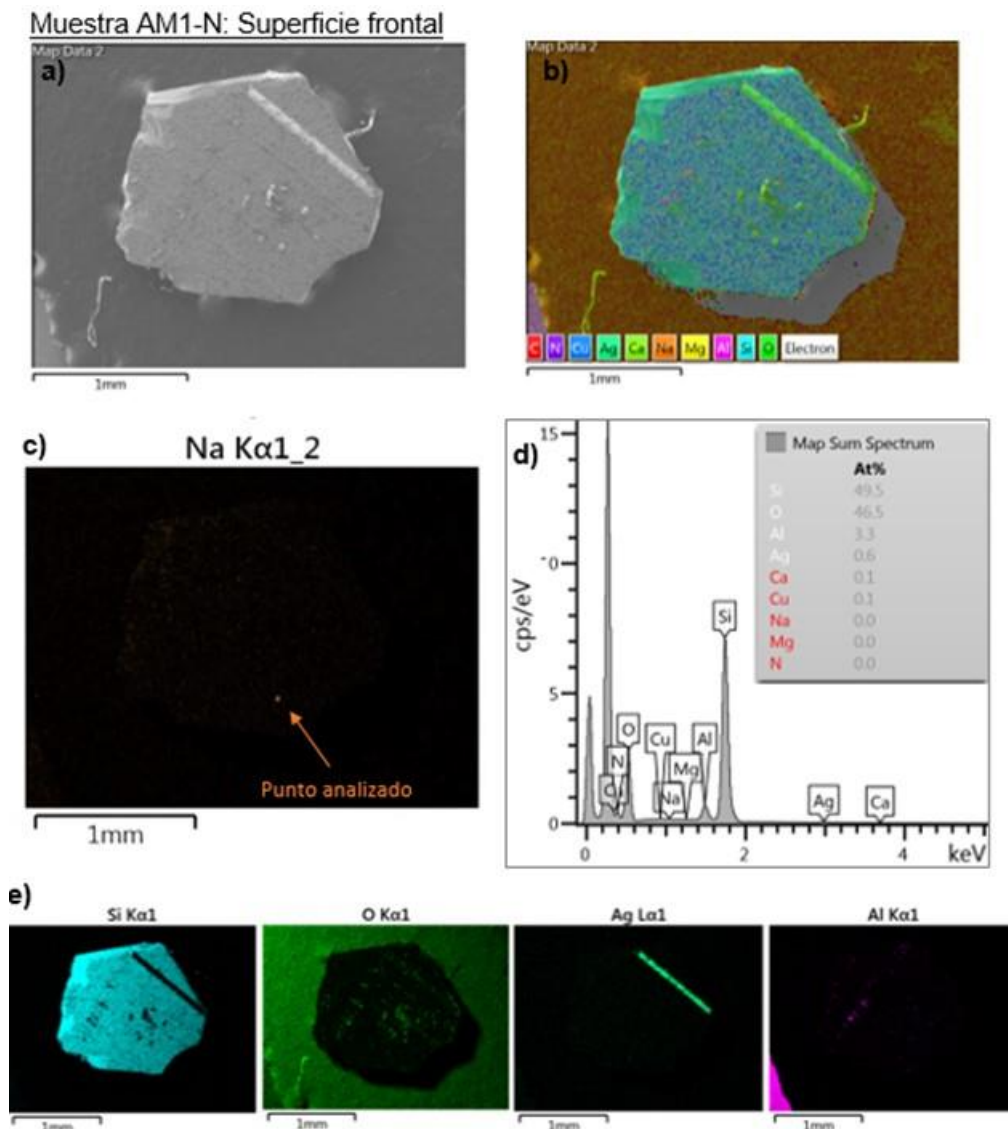


Figura V-10: Muestra AM1-N: a) micrografía y b) mapeo de elementos. Distribución c) de Sodio y e) de otros elementos presentes en el espectro d).

Los elementos mayoritarios que se pueden apreciar en espectro de la Figura V-10 d) son Silicio (componente principal del sustrato), Oxígeno (componente de la cinta de carbono y posible contaminación u oxidación en la superficie), Aluminio (como componente del porta muestra y contaminación en la superficie), Plata (contacto metálico), Calcio y Cobre (posibles contaminaciones durante la fabricación de la celda). Estos resultados son consistentes con la distribución de la Figura V-10 e). En la Figura V-10 c) se pudo observar una pequeña región donde se encuentra Sodio.

En la Figura V-11 a) y b) se presenta la micrografía y el mapeo del elemento Sodio realizado en la pequeña región Figura V-10 c). Luego, se realizó un

análisis localizado en el punto llamado Spectrum 11, obteniéndose el espectro de la figura c).

Muestra AM1-N: Análisis localizado

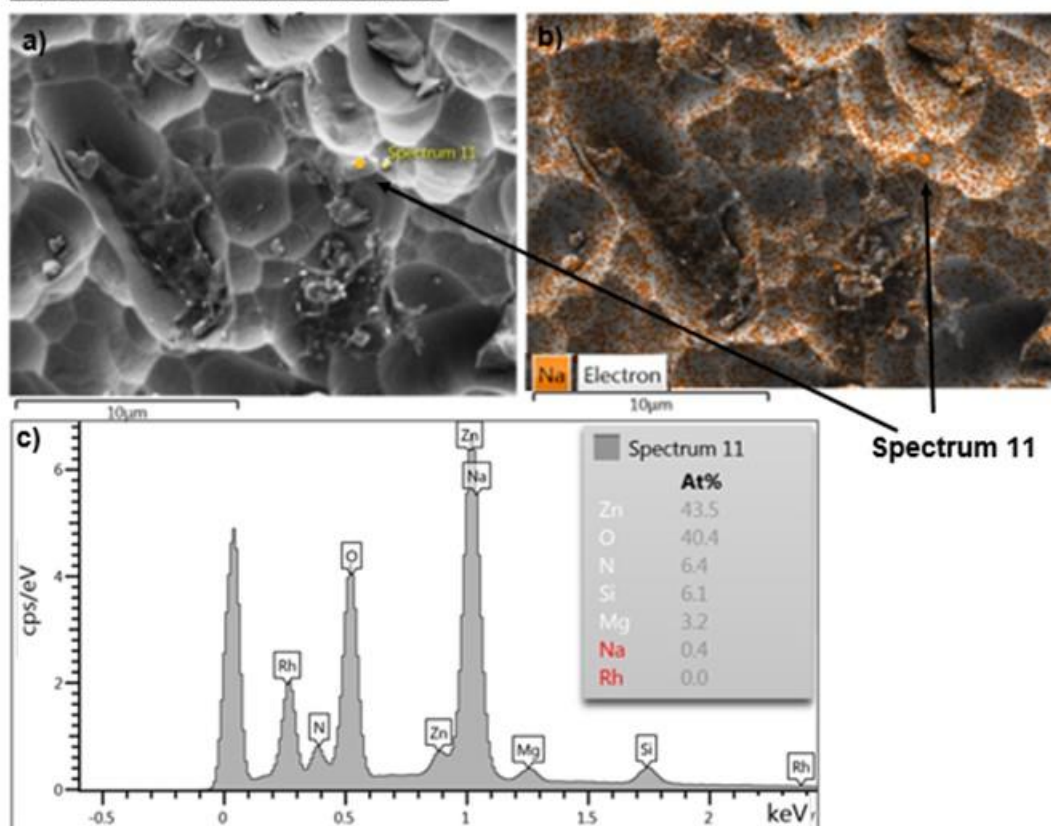


Figura V-11: Análisis localizado muestra AM1-N: a) micrografía y b) mapeo de Sodio. c) Espectro en el punto Spectrum 11.

En el espectro de la Figura V-11 se observa Zinc (posible contaminación), Oxígeno (posible contaminación u oxidación de la muestra), Nitrógeno (de la capa antirreflectante), Silicio (del sustrato), Magnesio y Sodio posiblemente provenientes del vidrio.

Se puede observar Sodio presente en la muestra AM1-N a través de los resultados de la Figura V-11. Estos implican una concentración baja y muy localizada del elemento, que no pudo ser reproducida en otro punto de la muestra.

Realizando un estudio más detallado del espectro de la Figura V-11, se observa la posibilidad de que el pico del Sodio estuviera oculto por el pico del Zinc (Figura V-12). Esta observación no es consistente con los resultados de la bibliografía

[7, 8, 9], con un análisis posterior de la misma muestra y con los resultados obtenidos mediante las otras técnicas.

Muestra AM1-N: Análisis detallado de Spectrum 11

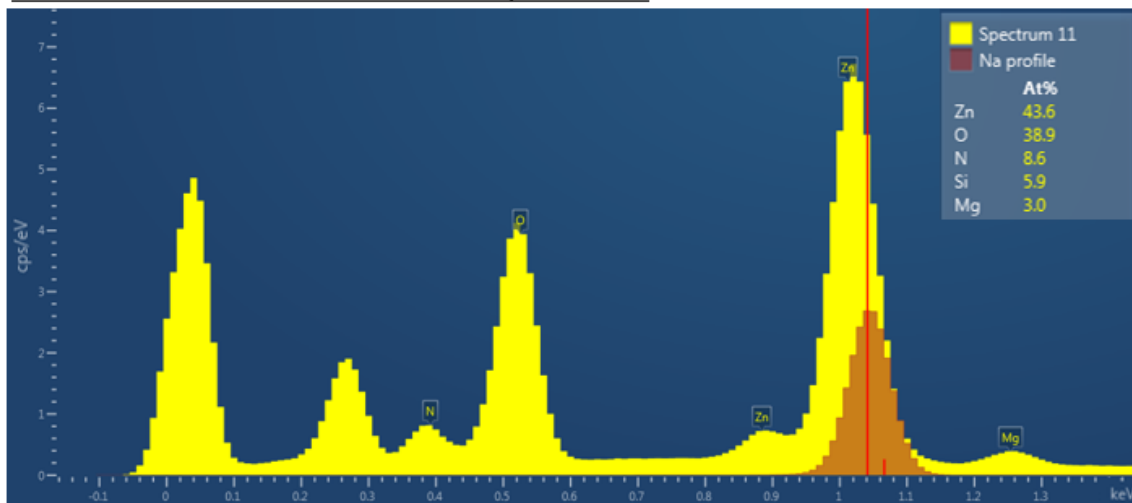


Figura V-12: Análisis del espectro (Spectrum 11) de la Figura V-11.

Resultados sección transversal

La sección transversal de una muestra puede ser observada en la Figura V-14, donde se presentaron imágenes tomadas por SEM a diferentes magnificaciones: a) 700 X y b) 6,37 KX. En la magnificación más grande (Figura V-14 b)) se pudo apreciar la interfaz entre el sustrato de silicio y la capa antirreflectante. Esta es la región de interés.

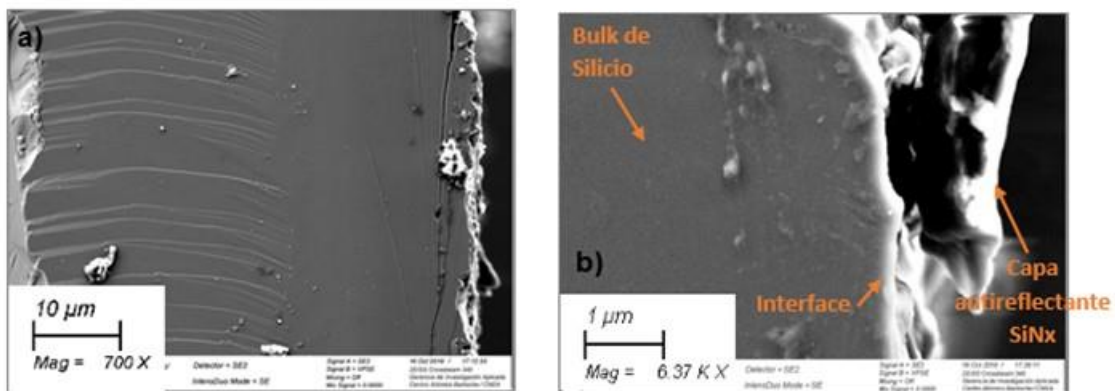


Figura V-13: Imágenes de la sección transversal de una muestra, tomadas por SEM - CAB a diferentes magnificaciones: a) 700 X y b) 6,37 KX.

Para la muestra AM1-N se midió el espectro de un punto de la interfaz. En la Figura V-14 a) se observa el punto analizado, llamado Spectrum 9 y en la b) el espectro.

Muestra AM1-N: Análisis localizado

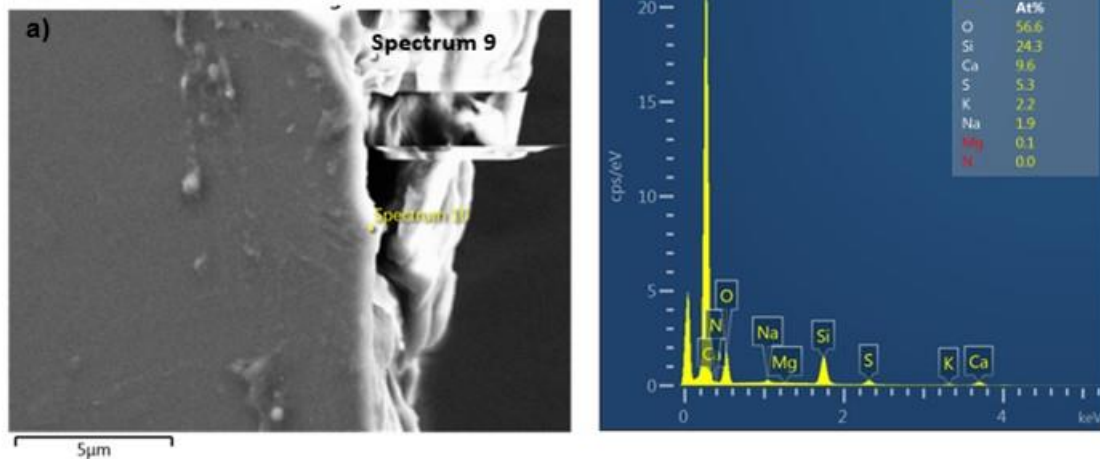


Figura V-14: Análisis localizado de la sección transversal de la muestra AM1-N: a) Punto de la interfaz analizado (Spectrum 9) y b) espectro resultante.

Se pudo observar Sodio en la interfaz con una baja concentración, pero también fue un único punto en forma muy localizada.

Con respecto a la muestra AM1-B, en la Figura V-15 a) se observa una micrografía en sección transversal mientras que, en la Figura V-15 b), un mapeo de los elementos. La distribución de los elementos presentes en el espectro de la Figura V-15 d) son presentados en la Figura V-15 c).

En dicha figura se observa que los elementos presentes son Silicio (del sustrato), Nitrógeno (de la capa antirreflectante), Oxígeno (posible contaminación u oxidación de la muestra) y Aluminio y Calcio (posibles contaminaciones). No se observó Sodio, que es consistente con la región donde se extrajo la muestra (ver muestra AM1-B en la Sección V-2).

Muestra AM1-B: Mapeo de sección transversal

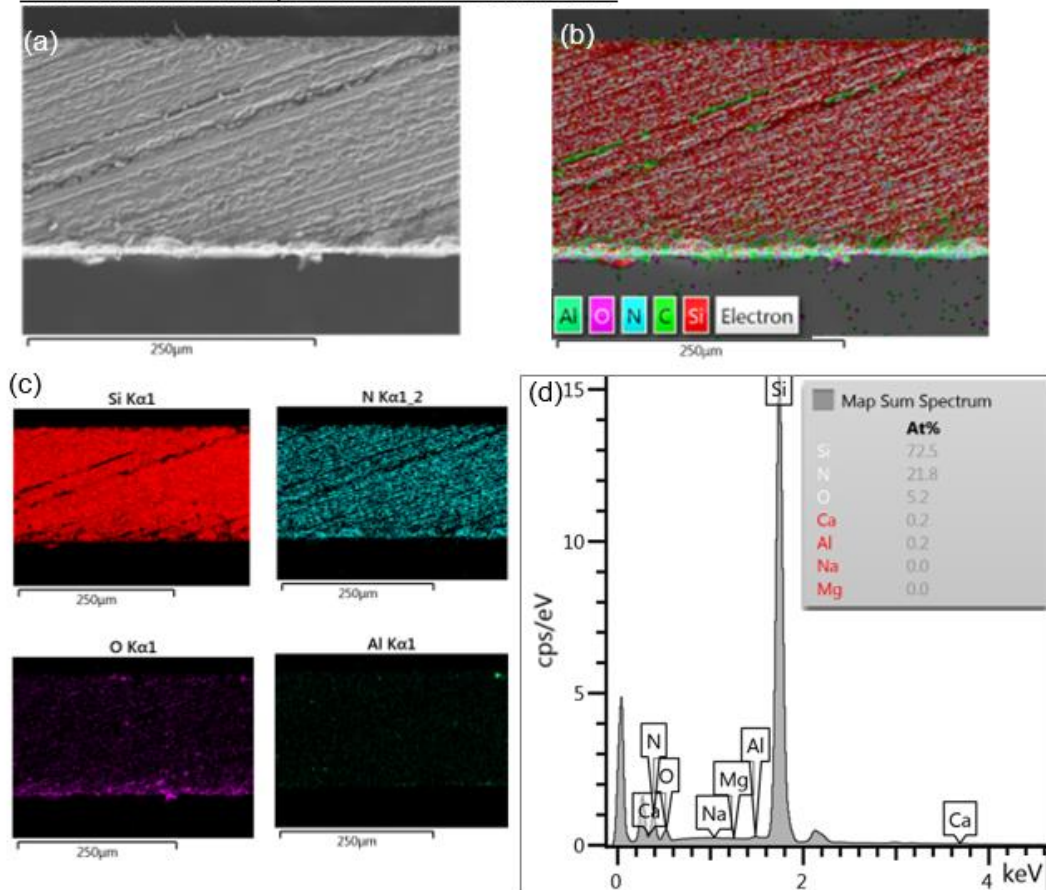


Figura V-15: Muestra AM1-B: a) micrografía y b) mapeo de elementos. c) Distribución elementos presentes en el espectro d).

Comparación de la composición del vidrio

En la Figura V-16 se puede ver que la composición del vidrio consiste en Oxígeno, Silicio, Sodio, Calcio y Magnesio.

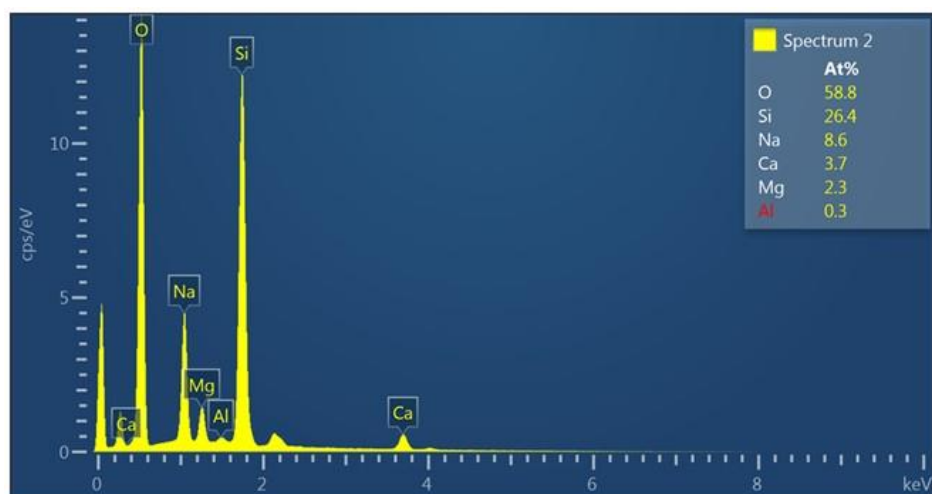


Figura V-16: Espectro del vidrio del módulo FV.

Si comparamos los resultados obtenidos con esta técnica en la Figura V-16 con los de LIBS en la Figura V-4, podemos observar en ambos casos la presencia de Silicio, Calcio, Sodio y Magnesio. Confirmando la presencia de Sodio que sería responsable del efecto PID.

V-5. Otras técnicas aplicadas

Previo a las caracterizaciones presentadas, se exploraron las siguientes técnicas sobre muestras de las celdas solares A3 y A9 del módulo FV estándar degradado durante operación en la pérgola (ver esquema de la Figura III-10).

SEM – FIB CAC

Con la finalidad de observar muestras con Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) se prepararon lamelas a través de la técnica FIB (Focused Ion Beam) en el centro atómico constituyentes. En la Figura V-17 se presentan imágenes del proceso de preparación: en la Figura V-17 a) se observa la etapa de extracción de la lamela cortada, en la Figura V-17 b) la colocación de la misma en la grilla para muestras y en la Figura V-17 c) finalmente la lamela adelgazada.

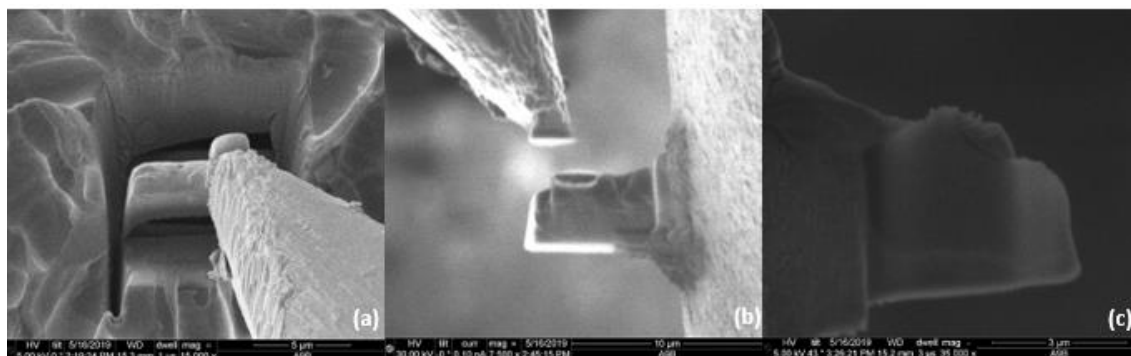


Figura V-17: Imágenes del proceso de preparación de lamelas: a) preparación, b) colocación en grilla de TEM y c) lamela adelgazada.

XPS CAB

Muestras de las celdas A3 y A9 del módulo FV estándar fueron caracterizadas mediante un equipo de XPS ubicado en el Centro Atómico Bariloche. En la Figura V-18 se observan los espectros de XPS obtenidos durante el proceso de perfilado de profundidad (depth profiling).

Depth profiling muestra A9B1

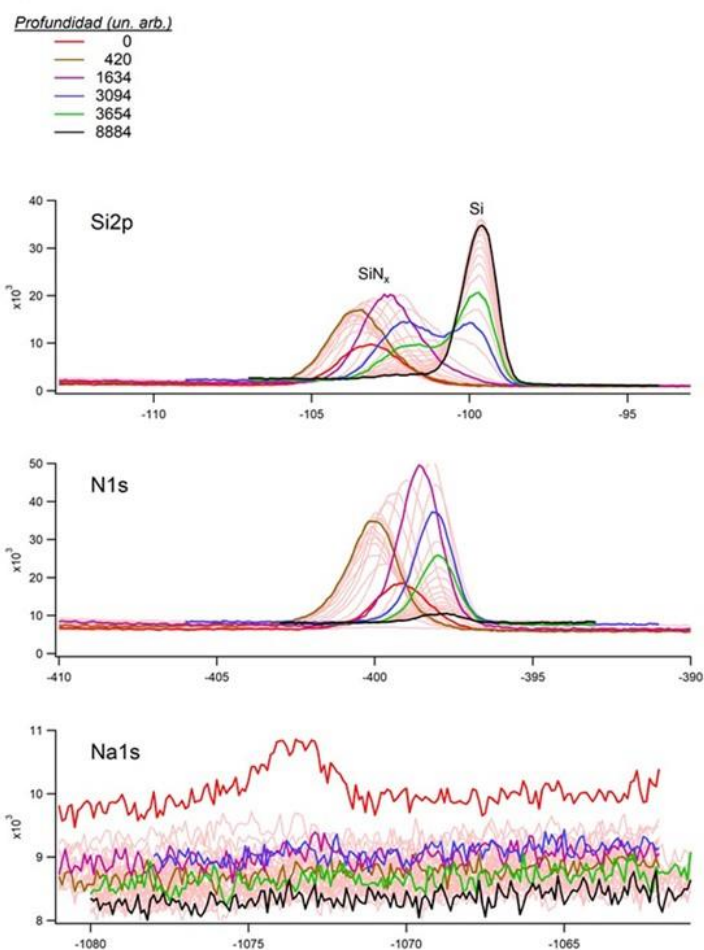


Figura V-18: Resultados XPS.

Los gráficos de la Figura V-18 muestran todos los espectros adquiridos en color rosa, y algunos de ellos en otro color para destacar la evolución durante el bombardeo. La profundidad “3094” es aproximadamente el medio de la interfaz de SiN_x/Si , a partir de allí el pico de N1s decrece continuamente y el pico Si2p de silicio puro (99 eV) crece hasta su máximo. En el gráfico de Sodio se ve que el pico Na1s es importante solo en el primer espectro, justo sobre la superficie. Luego se mantuvo en cercano a cero durante todo el perfilado de profundidad (depth profiling). Estos resultados son congruentes con los de la bibliografía [27].

PIXE

Se realizó mapeo de los elementos presentes en muestras de celdas solares de frente y en sección transversal mediante la técnica PIXE. En la Figura V-19 se observan los resultados para una muestra de frente, donde se puede apreciar la

superficie de la celda (capa antirreflectante) de Silicio y el contacto metálico compuesto por Plata, Paladio, Titanio, Calcio y menor cantidad de Hierro (estos últimos son contaminaciones del contacto). No se observó Sodio.

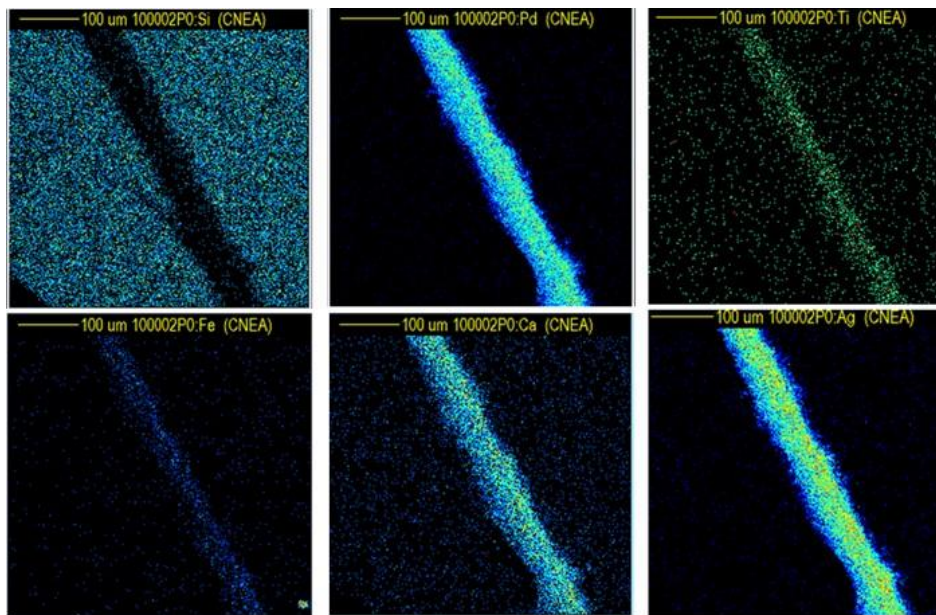


Figura V-19: Mapeo de superficie frontal muestra, obtenido por PIXE.

Luego en la Figura V-20 se observa los resultados de la sección transversal de una muestra. Donde en uno de los bordes se aprecia el contacto metálico. Se apreciaron los mismos elementos que en la Figura V-19.

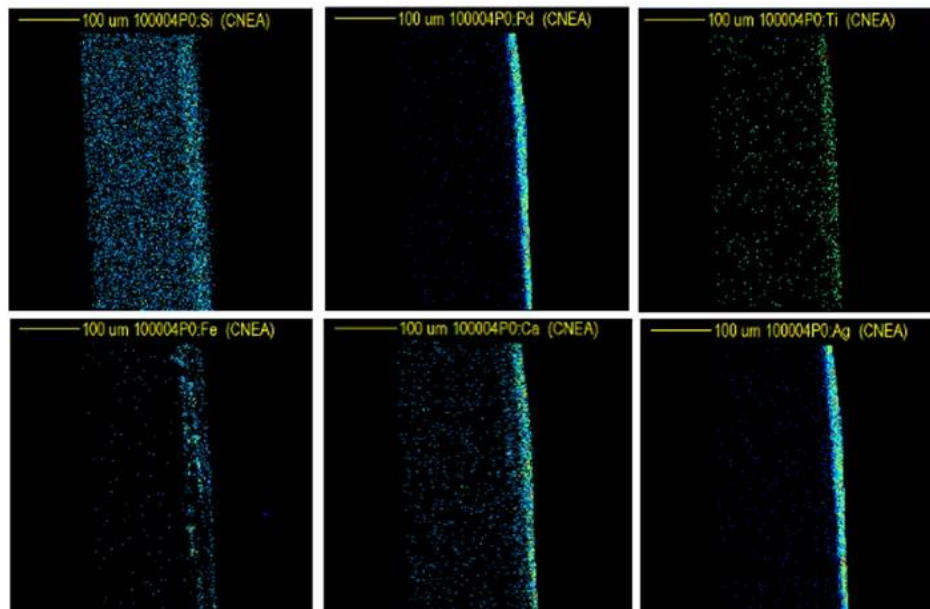


Figura V-20: Mapeo de sección transversal muestra, obtenido por PIXE.

V-6. Conclusiones

Se estudiaron muestras de diferentes zonas de interés de celdas solares (ver Sección V-2) de un minimódulo y un panel comercial estándar, ambos degradados por PID.

Una de las técnicas utilizadas fue LIBS, donde se observó perfiles pronunciados de concentración relativa de Sodio en profundidad en las muestras AM1-N y AG1 (muestras potencialmente degradadas, ya que, provienen de las regiones oscuras de las imágenes de electro luminiscencia). Por otro lado, la muestras AM1-B (muestra de la región brillante, no degradada) presentó un perfil principalmente plano, parecido a AM0 (muestra de una celda no degradada tomada como referencia). Estos resultados permiten inferir una relación entre las zonas degradadas y la presencia de Sodio.

Esta técnica es de gran interés para realizar la caracterización del efecto PID para el grupo de investigación dada la rapidez del ensayo, la ubicación y disponibilidad del equipo. Pero es importante contrastar los resultados obtenidos con otra técnica y además completar este análisis con un estudio de profundidad de los disparos. Una desventaja de esta técnica es que, como consecuencia el daño que genera el láser, no es posible realizar más de una medición sobre la misma muestra. El análisis se realiza en un área aproximada de 500 μm de diámetro.

Se realizó un estudio mediante el detector EDS de un equipo SEM en el CAB. Para la muestra AM1-N se observó en forma muy localizada la presencia de Sodio en un punto de la superficie y en la sección transversal. Estos resultados no fueron reproducidos en otros puntos de la misma muestra. Se analizó la posibilidad de que el pico del espectro correspondiente al Sodio se encontrara oculto por el pico del Zinc. Este resultado no se repitió en un análisis posterior de la misma muestra, no es consistente con los resultados de la bibliografía [7, 8, 9] y con los obtenidos con otras técnicas. Por otro lado, para la muestra AM1-B no se evidenció la presencia de Sodio, siendo entonces consistente con las imágenes de electroluminiscencia.

Es necesario completar el estudio realizando un análisis sobre mayor cantidad de muestras degradadas como la AM1-N para verificar la reproducibilidad de la

distribución localizada de Sodio encontrada. Además, comparar los resultados con la muestra de referencia AM0.

Esta técnica es muy precisa y permite estudiar e identificar la estructura de la muestra. Sin embargo, en este momento no es una técnica accesible para analizar muchas regiones o muestras dada la disponibilidad de la misma.

Se propone en una primera instancia analizar las muestras mediante SEM-EDS y luego estudiar estas mismas muestras con LIBS.

Por otra parte, muestras fueron estudiadas preliminarmente mediante técnicas, como PIXE, EDS-SEM en CAC y XPS. Estos primeros resultados permitieron conocer características estructurales de la muestra. Sería importante repetir estas técnicas sobre muestras de zonas identificadas como degradadas y no degradadas, como las presentadas en la Sección V-2.

VI. Capítulo VI: Conclusiones generales

La degradación inducida por potencial de módulos solares de silicio cristalino ha tenido mucho interés en los últimos años debido a que es uno de los más importantes efectos que reducen la potencia entregada por parques solares. En este tipo de instalaciones, donde gran cantidad de paneles son conectados en serie, se desarrolla una diferencia de potencial entre las partes activas (celdas solares) de cada módulo con respecto a su marco (tierra).

Como consecuencia de esta diferencia de potencial entre el marco de aluminio y las partes activas del módulo se produce un transporte de cargas. Uno de los más importantes efectos de este transporte es la acumulación de iones en las celdas solares afectando su comportamiento eléctrico. Este fenómeno es llamado Degradación Inducida por Potencial PID (Potential Induced Degradation).

Investigadores como V. Naumann [5, 6, 7] y D. Lausch [8], proponen que el ion sodio migra desde el vidrio, atravesando el polímero (EVA) y la película antirreflectante, producto de las altas diferencias de tensión a las que son sometidos el vidrio y la celda. Esta carga positiva tiende a acumularse en la interfaz del sustrato de silicio y la capa antirreflectante, bordes de la celda o defectos de la estructura cristalina. Luego en las zonas donde el sodio se acumula se generan un aumento de la conductividad del material, pudiendo ocasionar una reducción de la resistencia paralelo. Otro modelo propone que la presencia de cargas afecta los estados energéticos de la juntura n-p y, por lo tanto, también a la generación del par electrón-hueco.

En el Capítulo III se estudió la degradación PID en forma macroscópica, a través de las técnicas de electroluminiscencia y la caracterización de la curva IV, de un módulo fotovoltaico comercial y de un minimódulo de 9 celdas (ambos equipos del mismo fabricante).

En el primer caso, el módulo FV se degradó por operar durante 5 años en el extremo negativo de una cadena en serie de una pérgola. Se compararon el comportamiento eléctrico, a través de la medición de la curva I-V, de los

extremos de cada cadena, y de un panel nuevo. Se observó una reducción del 8% de la potencia máxima de los extremos negativos respecto de los positivos, y 15 % respecto de un equipo sin uso. Esto permitió concluir que los extremos negativos de ambas cadenas se encontraban degradados por el efecto PID.

Partiendo de uno de estos paneles degradados, se seleccionaron las celdas más afectadas basándose en la bibliografía [20]. Luego para la celda A1 de dicho panel, se tomaron imágenes de electroluminiscencia, permitiendo identificar las zonas de interés que fueron luego analizadas. La cámara para tomar imágenes de electroluminiscencia estuvo disponible en este último año. Por lo tanto, no fue posible tener la imagen previa a la instalación del panel en la pérgola, para confirmar que las zonas detectadas sean producto de la degradación.

Por otro lado, el minimódulo fue degradado en forma acelerada mediante un el Test PID que propone la norma IEC TS 62804-1_2015 [23]. En el ensayo realizado se cubrió el 55% del minimódulo con papel aluminio que funciona como electrodo, también se elevó su temperatura a 30° y se conectaron 6 celdas durante 7 días a una fuente de – 1000 V, mientras que el marco y el electrodo a tierra.

Se midió la curva I-V en condiciones estándares del minimódulo antes y después del ensayo acelerado, y también 5 días después de terminado el mismo. De esta forma se observó una reducción permanente de la potencia máxima en un 17% respecto del minimódulo antes del ensayo. Además, con la toma de imágenes de electroluminiscencia antes y después del ensayo se pudieron identificar las zonas dañadas por PID, que luego se seleccionaron para estudiar microscópicamente la degradación.

En el Capítulo IV se desarrolló una metodología de extracción de muestras representativas de celdas solares. Esta consiste en un tratamiento químico de muestras de celdas solares encapsuladas de 80 cm² en 300 ml de solución 4,5 M de tricloro etileno diluido en etanol comercial, durante 5 días a temperatura ambiente y en condiciones estáticas. Posteriormente, antes de aplicar acción mecánica, las muestras en solución se colocan durante 2,5 horas en baño ultrasonido y 60 °C. Finalmente, se realiza un raspado mecánico mediante una

espátula o pinza plana de plástico, removiendo el vidrio y el EVA en el mismo día. Para evitar el enrollamiento de las muestras durante el tratamiento químico, se coloca un sistema de contención con vidrios y broches. El vidrio astillado de la muestra fue un factor que favoreció significativamente al proceso de penetración del solvente dentro de toda la estructura.

Aplicando esta metodología se pudo extraer muestras de las celdas del módulo fotovoltaico estándar y del minimódulo sin remover la capa antirreflectante y sin daños en el sustrato de Silicio. Por lo tanto, estas muestras pudieron ser utilizadas para la caracterización microscópica.

En el Capítulo V se estudiaron microscópicamente muestras de diferentes zonas de interés de celdas solares (ver Sección V-2), las que fueron minuciosamente identificadas.

Una de las técnicas utilizadas fue LIBS, donde se analizaron los perfiles de concentración relativa de Sodio en profundidad de las muestras de interés (AM1-N, AG1, AM1-B y AM0). Estos permitieron inferir una relación entre las zonas degradadas y la presencia de Sodio.

Esta técnica es de gran interés para realizar la caracterización del efecto PID para el grupo de investigación dada la rapidez del ensayo y la ubicación y disponibilidad del equipo. Es importante contrastar los resultados obtenidos con otra técnica y además completar este análisis con un estudio de profundidad de los disparos.

Se realizó un estudio mediante el detector EDS de un equipo SEM en el CAB. Para una muestra degradada (AM1-N) se observó en forma muy localizada la presencia de Sodio en un punto de la superficie y en la sección transversal. Estos resultados no fueron reproducidos en otros puntos de la misma muestra. Por otro lado, para una muestra no degradada (AM1-B) no se evidenció la presencia de Sodio, siendo entonces consistente con las imágenes de electroluminiscencia. Es necesario completar el estudio realizando un análisis sobre mayor cantidad de muestras degradadas (como la AM1-N) para verificar la reproducibilidad de la distribución localizada de Sodio encontrada. Además, comparar los resultados con la muestra de referencia (AM0).

Esta técnica es muy precisa y permite estudiar e identificar la estructura de la muestra. Sin embargo, en este momento no es una técnica accesible para analizar muchas regiones o muestras dada la disponibilidad de la misma.

Se propone en una primera instancia analizar las muestras mediante SEM-EDS y luego estudiar estas mismas muestras con LIBS.

Por otra parte, muestras fueron estudiadas preliminarmente mediante técnicas, como PIXE, EDS-SEM en CAC y XPS. Estos primeros resultados permitieron conocer características estructurales de la muestra. Sería importante repetir estas técnicas sobre muestras de zonas identificadas como degradadas y no degradadas, como las presentadas en la Sección V-2.

La conclusión general es que es importante caracterizar las muestras con las técnicas descriptas en esta Tesis sobre mayor cantidad de muestras para obtener resultados consistentes. Se quiere remarcar que esta Tesis de Grado es la primera en esta temática en el grupo de trabajo y existe la posibilidad de continuar esta línea de investigación.

Comentario personal:

“En el transcurso de este Tesis de Grado, tuve que explorar nuevas metodologías y ensayar procedimientos hasta encontrar un protocolo adecuado para sistematizar las experiencias. Para mí, como estudiante de la carrera de Ingeniería Química, este trabajo completó mis estudios ya que me permitió conocer y trabajar en el ambiente de la investigación e introducirme en el mundo de las energías renovables, en particular la solar fotovoltaica, mediante la experimentación.”

VII. Bibliografía

- [1] J. Bohland y I. Anisimov, «Possibility of recycling of silicon PV modules,» *IEEE PV Specialist*, 1997.
- [2] A. Goetzberger y V. Hoffmann, *Photovoltaic Solar Energy Generation*, 2005.
- [3] M. Schütze, M. Junghänel, M. B. Koentopp, S. Cwikla, S. Friedrich, J. W. Müller y P. Wawer, «Laboratory study of potential induced degradation of silicon photovoltaic modules,» *IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, 2011.
- [4] S. Pingel, O. Frank, M. Winkler, S. Daryan, T. Geipel, H. Hoehne y J. Berghold, «Potential Induced Degradation of solar cells and panels,» *IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, 2010.
- [5] V. Naumann, C. Hagendorf, S. Grosser, M. Werner y J. Bagdahn, «Micro Structural Root Cause Analysis of Potential Induced Degradation in c-Si Solar Cells,» *Energy Procedia*, 2012.
- [6] V. Naumann, D. Lausch, A. Graff, M. Werner, S. Swatek, J. Bauer, A. Hähnel, O. Breitenstein, S. Großer, J. Bagdahn y C. Hagendorf, «The role of stacking faults for the formation of shunts during potential-induced degradation of crystalline Si solar cells.,» *Phys. Status Solidi RRL*, 2013.
- [7] V. Naumann, D. Lausch, S. Großer, M. Werner, S. Swatek, C. Hagendorf y J. Bagdahna, «Microstructural Analysis of Crystal Defects Leading to Potential-Induced Degradation (PID) of Si Solar Cells,» *Energy Procedia*, 2013.

- [8] D. Lausch, V. Naumann, O. Breitenstein, J. Bauer, A. Graff, J. Bagdahn y C. Hagendorf, «Potential-Induced Degradation (PID): Introduction of a Novel Test Approach and Explanation of Increased Depletion Region Recombination,» *IEEE Journal of Photovoltaics*, 2014.
- [9] D. Lauscha, V. Naumann, A. Graff, A. Hähnel, O. Breitenstein, C. Hagendorf y J. Bagdahna, «Sodium outdiffusion from stacking faults as root cause for the recovery process of potential-induced degradation (PID),» *Energy Procedia*, 2014.
- [10] IRAM, *Módulo Fotovoltaico. Características eléctricas en Condiciones Normalizadas*.
- [11] J. A. Silva, J. M. Serra, A. M. Vallêra y K. Lobato, «Luminescence in Photovoltaics,» de *Springer Series on Fluorescence*, 2019.
- [12] C. R. Brundle, C. A. Evans y S. Wihon, *Materials characterization series, Surfaces, Interfaces, Thin Films*, 1992.
- [13] J. C. Melgarejo, J. A. Proenza, S. Galí y X. Llobet, «Técnicas de caracterización mineral y su aplicación en exploración y explotación minera,» *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*, 2010.
- [14] C. Oviedo, «Técnicas de análisis de superficie,» 1998.
- [15] E. Jaimes y R. Cabanzo, «Caracterización espectroscópica de aceros mediante la técnica Plasma Inducido por Láser (LIBS),» *Revista Colombiana de Física*, 2006.
- [16] J. M. Vadillo y J. Laserna, «Laser-induced plasma spectrometry: truly a surface analytical tool,» *Spectrochimica Acta Part B*, 2004.

- [17] A. E. Nuncio Quiroz, *Análisis de obsidianas por medio de la técnica PIXE: Proton Induced X-Ray Emission*, 1998.
- [18] S. A. E. Johansson y T. B. Johansson, «Analytical application of particle Induced X-Ray Emission,» *Nuclear Instrumens and Methods*, 1976.
- [19] «Catalogo photovoltaic modules Brandoni,» 2013.
- [20] W. He, C. Xiaoli, Y. Hong, W. H. C. Zhilei y X. Lianghui, «Potential-induced degradation: Recombination behavior, temperature, coefficients and mismatch losses in crystalline silicon photovoltaic power plant,» *Solar Energy*, 2019.
- [21] S. Jonai, K. Hara, Y. Tsutsui, H. Nakahama y A. Masuda, «Relationship between cross-linking conditions of ethylene vinyl acetate and potential induced degradation for crystalline silicon photovoltaic modules,» *Japanese Journal of Applied Physics*, 2015.
- [22] J. Oh, B. Dauksher, S. Bowden, G. Tamizhmani, P. Hacke y J. D'Amico, «Further Studies on the Effect of SiNx Reflective Index and Emitter Sheet Resistance on Potencial-Induced Degradation,» *IEEE Journal Of Photovoltaics*, 2017.
- [23] IEC-TS-62804-1, Photovoltaic (PV) modules- Test methods for the detection of potential-induced degardateion, 2015.
- [24] D. Takuya, T. Izumi, U. Hiroaki, M. Akinobu, S. Koichi y K. Kosuke, «Experimental study on PV module recycling with organic solvent method,» *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2001.

- [25] K. Youngjin y L. Jaeryeong, «Dissolution of ethylene vinyl acetate in crystalline silicon PV modules using ultrasonic irradiation and organic solvent,» *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2012.
- [26] J. Bauer, V. Naumann, S. Großer, C. Hagendorf, M. Schütze y O. Breitenstein, «On the mechanism of potential-induced degradation in crystalline silicon solar cells,» *physica status solidi (RRL) - Rapid Research Letters*, 2012.
- [27] F. Ohashi, Y. Mizuno, H. Yoshida, H. Kosuga, T. Furuya, R. Fuseya, R. Freitas, Y. Hara, A. Masuda y S. Nonomura, «Sodium distribution at the surface of silicon nitride film after potential-induced degradation test and recovery test of photovoltaic modules.,» *Japanese Journal of Applied Physics*, 2018.
- [28] S. R. Wenhan, M. A. Green, M. E. Watt y R. Corkish, *Applied Photovoltaics*, 2007.