

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS

Departamento de Física de Materiales



TESIS DOCTORAL

Fabricación de nanocontactos para células solares: invisibilidad y resonancias plasmónicas

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

Etor Pérez de San Román González de San Román

Director

José María Ripalda Cobián

Madrid, 2016

Universidad Complutense de Madrid



Facultad de Ciencias Físicas
Departamento de Física de Materiales

Fabricación de nanocontactos para células solares: Invisibilidad y resonancias plasmónicas

Etor Pérez de San Román González de San Román

Dirigida por:

Dr. José María Ripalda Cobián

Madrid, 2015



INSTITUTO DE MICROELECTRÓNICA DE MADRID
(CENTRO NACIONAL DE MICROELECTRÓNICA)

Una tesis no está completa hasta que no se han escrito los agradecimientos, muchas veces más importantes que los resultados mismos. Mi ritual al abrir una tesis es ir directamente a ellos e ir imaginándome cómo ha sido el proceso, cómo se ha trabajado, cómo es la persona que hay detrás, cómo se han compartido las alegrías y las desesperaciones... y me predispone a una lectura más o menos entretenida o interesante. Espero no decepcionar a otros “locos” con el mismo ritual.

Hay gente que opina que es éste un espacio reservado a agradecer a todos aquellos que han tenido una incidencia directa en el trabajo de investigación, en la labor científica. Yo siento que la tesis te involucra tanto personalmente que todas aquellas personas que han hecho con sus palabras, abrazos, besos o borracheras que uno tuviera fuerzas y alegría por seguir adelante merecen también su hueco. Espero haberos mostrado mi agradecimiento personalmente a cada uno de vosotros, pero como no habré de encontrar muchos otros espacios donde hacerlo por escrito y ad eternum, no quiero desaprovechar la oportunidad.

Empiezo por Ripi, mi director. A un director se le presuponen ciertas obligaciones o responsabilidades pero eso no evita que su cumplimiento sea motivo de agradecimiento, más por el cómo que por el qué. Hemos tenido momentos de tensión y momentos de desacuerdo, pero siempre ha habido una sonrisa y una palabra amable, un animarnos y mentirnos creyendo que en 3 meses “lo teníamos”. Creo que su carácter arriesgado, su constante ebullición de ideas y explicaciones a lo ocurrido, por muy remotas que fueran, me ha abierto la mente y me ha hecho avanzar mucho como científico. Me ha enseñado (otra cosa es lo que yo haya aprendido) a escribir más concisamente, a no ahondar en excusas y a darle la vuelta a cualquier frase para que siempre sonara convincente y positiva. También tengo que agradecerle que haya dado la cara por mí, que se haya tragado marrones que no debería, que haya sabido sacarme a la entrada a sacudirme cuando era necesario pero dejarme libertad cuando la necesitaba y que haya movido cielo y tierra para lograr la máxima financiación posible en estos tiempos tan difíciles. Su carácter osado nos embarcó en esta tesis sin que ninguno tuviéramos prácticamente idea de nada de lo que nos esperaba, sin saber calibrar tiempos y esfuerzos. Con otro director probablemente este camino se hubiera terminado antes (también el suyo con otro estudiante), pero habría sido mucho más aburrido y no hubiera llegado tan lejos. Gracias por ser un gran entrenador para el albacete juvenil.

Sigo con la gente del grupo de MBE que pese a ser un poco satélite y no haber estado integrado en ninguna de las investigaciones que se llevaban a cabo, me han regalado su apoyo y sabiduría siempre que se lo he pedido, aparte de todo el material epitaxial que he necesitado. Empiezo por Diego y Chon que fueron mis primeros maestros de la sala blanca, sigo por Yolanda, Marisa y Luisa por tenerlo todo siempre en orden, luego vienen Benito, Llorens y Fuster, referentes por apasionados, sabios y brillantes y por último, pero no menos importantes, el resto de estudiantes y técnicos PG, Carmen, Lorena, Jero, Jesús, Lukasz, Laia, Luis Enrique y Kamal.

Si Diego y Chon me enseñaron las nociones básicas de la sala blanca, Pinhera me hizo sentirme cómodo en ella. Ha sido una de las personas más importantes de esta época, una especie de hermano mayor con el que compartir y que me ha enseñado de física, de relaciones y de la vida. Una de esas pocas personas en la vida que hace que cambies, que evoluciones, dejo a otros juzgar si a mejor o peor, jeje. Muchas gracias Iván.

Casi al mismo nivel se encuentran mis compañeros del 105. Con ellos he compartido 5 años de la tesis y han sido cruciales tanto en lo personal como en lo científico. Ahí conocí a Cristina, para la que no tengo palabras con las que expresar mi agradecimiento. Nos costó encontrar nuestro espacio común, pero una vez forjado ha sido la persona más cercana que he tenido en el IMM. Juntos hemos hecho dietas, visto pelis, conciertos, teatros y documentales, nos hemos contado nuestras cosas y hemos compartido mucho más allá de la amistad. Además ha sido un ejemplo de trabajo, constancia y generosidad, ayudándome con la electrodeposición, los papeleos de la tesis y regalándome horas y horas de SEM. Espero haberte podido corresponder, muchas gracias otra vez más. Si hablamos de trabajo, constancia y generosidad tenemos que hablar de PG que cuando llegué al 105 ya debía estar pensando en entregar su tesis. Afortunadamente para mi, LA MUESTRA se le resistió y me permitió exprimirle sus conocimientos de fabricación y simulaciones. Me admira la honestidad y pasión con la que vivía cada muestra, cada resultado y la gran facilidad con la que llegaba a todo el mundo. Mucha parte de esta tesis habría sido imposible sin tu ayuda. Alan también ha contribuido a mi trabajo y sin su guía mis simulaciones no habrían llegado a buen puerto. Sus excentricidades gabachas y mis horas interminables de goles de Messi nos han hecho pasar muy buenas tardes en el despacho. Hablando de Messi, el nuestro en el 105 era Edu, vaya genio. Si a PG le costó 9 años salir de ahí, a Edu lo tuvimos que retener porque se nos marchaba a los 2 años. Nadie diría que tras esa capa de 5-6 patxaranes se ocultaba un publicaNatures. Su entrada por la puerta garantizaba risas y buen ambiente y su creatividad rebosante produjo varias de las cotas más altas de humor de los regalos de tesis. No compartimos nada de trabajo,

pero sí mucho en lo personal haciendo crecer mi admiración por encima de la profesional, un referente. Maki también estaba cuando yo llegue al 105 y también me hizo cambiar mi manera de ver la vida y enfrentarla. Hecho mucho de menos su acento macarra y su filosofía de acción, se fue demasiado pronto como para poder extraerle todo el jugo. Y la única que llegó más tarde y que todavía aguanta conmigo es Bego. Con Bego no hizo falta conocerla para saber que me caía bien. No hemos podido compartir tanto como hubiera querido, pero aún y todo siempre he sentido como si la conociera de siempre. Además hemos compartido sensaciones a través de la música y me ha descubierto varias de las canciones que me han acompañado “en repeat” a lo largo de estos años. Ha sido quien me ha apoyado en la escritura de la tesis, quien ha soportado las chapas cada vez que iba al insti y me ha animado siempre con una sonrisa, gracias.

Quiero agradecer a Antonio por la absoluta facilidad que me ha dado para usar su servidor de simulaciones y por estar siempre dispuesto a aceptar mis preguntas. Ojalá hubiera tenido más tiempo para hablar de ciencia contigo.

Por último dentro de la esfera científica, quiero agradecer a Raquel. No sé qué sería del IMM si algún día se va y no puedo entender cómo no tiene plaza. Maneja todas las máquinas de la sala blanca y se ha peleado con todas para que funcionen. Muchas gracias por responder siempre que sí, por hacerlo con una sonrisa, por perder o aplazar horas de tu trabajo para ayudarme, por no escatimar ningún esfuerzo. Aunque siga comprando, no hay suficientes manolitos para agradecerte.

Ya fuera de lo profesional pero dentro aún del IMM hay mucha otra gente que ha hecho que nunca haya pensado en que lo nuestro era un trabajo. Empezando por Manu, el crack, y Chris que siempre, siempre, siempre y a la hora a la que llegara me han ofrecido su mejor sonrisa haciendo olvidar lo pronto que había sonado el despertador o el atasco que había. No sabéis lo que vale eso.

El sector gallego comandado por Marcos ha sido el motor de todas las actividades extraescolares. Es de los mejores amigos que me he echado, siempre dispuesto a ayudar, a ofrecer todo lo que estuviera a su alcance, material o personal. Junto con Edu un gran atractor de polémicas y anécdotas y con los que salir de fiesta se convierte en algo excitante cada día. Malvar llegó tarde, pero me ganó muy rápido. Poca gente tiene esa capacidad de hacer reír, aunque sea por saturación. No ha dejado de venir a buscarme para comer ningún día y siempre ha tenido tema de conversación interesante, gracias. La familia ha impedido que pudiéramos disfrutar más de él, pero su alegría ha inundado cada celebración a la que acudía. Aunque lo he nombrado antes, no me quiero dejar a Fuster, otro genio dispuesto a ayudar y a pasárselo bien. Presente siempre con sus j’hayber, sus

reflexiones siempre me han llegado y me han abierto a nuevas maneras de pensar. Me quedo con ganas de haber podido llegar más al fondo.

Otros con los que no he llegado tan al fondo pero que han hecho que cada comida, cada noche y cada fiesta fuera especial son la reina de la jota Estela, Carmen Robles, roja y de León, Lorena y su pulso, Xesús y Diana, pura clase y elegancia, Elías, mojo de estilo raulista, Liav, lateral de largo recorrido vital, Helena la nueva, que la vieja no la conocí, Merce Antón acuda a recepción, Patricia, Dani y Blanca la pareja tardía, Núría y Carlos, ZP, Juan Bautista. ¡Gracias por no ser los típicos físicos microelectrónicos que uno espera!

Fuera del IMM los primeros que me vienen a la cabeza son los Arenalers, familia hecha a base de fiestas, dixits, menorcas, katmandus, foque del antartiques, comoseditzes, jodemachoeipalmerales, banderillas, bizcochos y sobre todo mucho amor. Gracias por hacer que pasara lo que pasara en el laboratorio al llegar a casa me saliera una sonrisa. Por tener siempre un plan para hacer, por ser más cultos que yo, por tener opiniones y saber debatir y compartirlas, por cocinar tan rico, por no alarmaros durante mis hibernaciones, por no importar el tiempo que llevamos sin vernos, por vuestro sentido del humor. Martín, Paula, Miquel, Serbay, Petr, Iñaki, Pilar, Curro, Oli, Rama, Cristobal, Laura y Lutxo: Gracias por haber sido mis hermanos en Madriz.

Los siguientes son los Maravillas, mi amado cuarteto de cuerda que me ha hecho sentir lo que nunca había sentido con la música. Manu y Maryem dos referentes a todos los niveles a los que se unió Ana. Gracias por enseñarme tanto de la generosidad, de la amistad, de la humildad, de la alegría, de las ganas de aprender, de las ganas de compartir, de los abrazos, de la cercanía, de tanto... Gracias por hacer que el miércoles por la noche fuera el mejor momento de la semana, por las conversaciones interminables alrededor de las mesas más sabrosas que he conocido, por tocar el 132, por abrirme la cabeza y el corazón más allá de las puertas de la percepción, por vuestros consejos, ánimos y sonrisas. Nos echo mucho de menos y me resisto a creer que la magia sólo pasa una vez en la vida. Con vosotros he pasado varios de los momentos más plenos de estos años y sé que siempre nos encontraremos.

Me acuerdo mucho también de Susana y Manu. Los conocí en la carrera y me marcaron para siempre. Difícil explicar los sentimientos que tengo hacia ellos, quizás el que han sido mi hogar sea el más adecuado. Poca gente ha conseguido que me sintiera más yo que ellos y a su alrededor siempre ha habido felicidad. Con cada uno he tenido mi momento y creo que los tres hemos hecho un equipo difícil de superar. Lamentablemente durante estos años no os he visto tanto como me gustaría, pero sé que estabais ahí, que os preocupabais por cómo me iba, que os

alegrabais con cada buena noticia. Gracias por haberme hecho como soy y por estar siempre ahí.

De la época de la carrera también me han acompañado Merce, Mike!, Charlie y Miguel. Hemos compartido con Manu el camino del doctorado y creo que eso nos ha hecho unirnos. Por fin os puedo responder que ya han salido las cosas y que puedo leer la tesis. Gracias por vuestros ánimos constantes. Y más de lejos Ramón, Álex, Edmundo, David, Kike, Juanma y Elisa, vaya cuadrilla...

Para terminar con Madriz, me queda agradecer a los Lúnicos por haberme abierto la puerta con tanto cariño y alegría, por haberme dado nuevas alas con las que tocar el violín. Al coro del Patio por invitarme a ser partícipe de un proyecto tan genial, tan lleno de ideales, de pasión y amor. Por ser tan importante el ensayo como las cañas de después, por estar lleno de gente como la que yo quiero ser de mayor. Finalmente tengo que agradecer a los Bictorios, por hacer del fútbol un espectáculo feo y entrañable a la vez, por darle una nueva vida a los domingos, por insuflar energía para toda la semana, héroes.

Toca marchar a los orígenes y ahí me vienen 6 nombres. Iker, gracias por haber unido tu camino al mío, por abrirte aún cuando no éramos tan cercanos y por haber querido compartir nuevas experiencias conmigo. Sin tu impulso, mi hoy sería imposible bro. Jon, gracias por estar siempre ahí, por acordarte de mí a cada instante y hacérmelo saber, tus ánimos a lo largo de toda la tesis me han dado mucha fuerza. Eres ejemplo para muchas cosas y espero saber correspondértelo. Eric, gracias por hacerme reír todas y cada una de las veces que hablamos, por darme un subidón cada vez que recibo algo tuyo, por saber estar cerca cuando estás tan lejos. Miguel, gracias por haber vuelto a mi vida, por demostrarnos que una canción vale más que mil palabras, por tu cariño. Amaia eta Caude, eskerrikasko inoiz joan ez izanagatik, gutxi edo asko hitzeginagatik beti adi egon zaretelako, nire poztasuna konpartitu duzuelako eta laguntasuna eta maitasunaren zentzua haunditzeagatik.

Me acuerdo cómo no de los que faltan de mi cuadrilla “als borregats”(Antón, Rítxi, Gonzalo, Padre, Celaya, Perzebe, Oroz, Barni, Albaro, Gerar, Díaz, Unai, Asier) por ser tontos pero feos, por tener un humor como el mío, por ser casa. Por hacer que dé lo mismo los años que pasen o a lo que se dedique cada uno, allí somos como siempre y aunque no seamos los más expresivos, el kalimotxo nos ha permitido mostrarnos todo el cariño que nos tenemos. Cada finde en vitoria se ha convertido en un chute de energía que duraba meses, gracias.

También quiero acordarme de los Bernaolos (Iontxu, Maider, Maigua, Adur, Luis y Xabi), por seguir ahí, por no perdonarnos nuestras dos citas anuales y por aceptar que no siguiera el camino de la música. Vuestro ejemplo fue determinante a

la hora de escoger el mío.

Toca pasar al lado íntimo. Hace un año y medio conocí a Alea y de repente todo cambió. Gracias por haberme descongelado, haberme hecho sentir cosas que desconocía y haber querido unir tu camino al mío. Por hacer que muchas cosas fueran mucho más naturales de lo que debían y por no tener miedo. El último año no ha sido todo lo bonito que merecía por las horas que le he tenido que dedicar a “la otra”, lo siento mucho y gracias por entenderlo y aceptarlo. Gracias por hacer esfuerzos por intentar entender mis explicaciones de la dispersión de Rayleigh, de las zanjas y los champiñones, por mandar besos a mis electrones. Gracias por bramarnos.

Y por último quiero agradecer a mi familia Ama, Aita y Ekaitz por que son los que más han compartido los sinsabores de la tesis, los que sin desmayo me han llamado semana a semana para preguntar qué tal, si avanzaba, si salían las cosas y han aguantado que las buenas noticias fueran escasas. Os habéis aprendido palabras tan raras como resonancia plasmónica, litografía electrónica o nanofabricación y habéis hecho el esfuerzo de explicarle al resto de la familia lo que hago, eso son ganas. No sé si es la edad o esta omnipresencia, pero la verdad que os siento más cerca que nunca y me gusta. Sé que por fin estáis disfrutando y eso me emociona, de hecho empiezo a pensar que el día de la defensa me voy a emocionar más por vosotros que por mi. Gracias por haber aceptado este camino y por haberme apoyado y animado a lo largo de él.

A todos, muchas gracias y os quiero.

INDICE GENERAL

Resumen	iv
1 Introducción	1
1.1 Motivación Social y Ambiental: ¿Por qué escoger la Energía Solar?..2	
1.2 Energía Solar de Concentración	6
1.2.1 Tecnología de Alto Rendimiento	8
1.2.1.1 Múltiple Unión	8
1.2.1.2 Concentración	9
1.3 Mejora de la Eficiencia: Reducción de la Resistencia Serie	11
1.3.1 Concentración y Resistencia	11
1.3.2 Malla Frontal de Contacto	11
1.3.3 Malla y Resistencia	14
1.3.4 Reducción de la Resistencia de Emisor	17
1.3.5 Nanoestructuración de la Malla	19
1.4 Nuestra Propuesta	23
1.5 Estructura de la Tesis	26
2 Metodología	27
2.1 Simulaciones	28
2.1.1 Teoría de FDTD	28
2.1.2 Nuestras Simulaciones	33
2.2 Fabricación	37
2.2.1 PECVD	37
2.2.2 Definición de Patrones por Litografía, Metalización y Lift-off	39
2.2.2.1 Litografía	40
2.2.2.2 Metalización	44
2.2.2.3 Lift-off	46
2.2.3 RIE	47
2.2.4 Electrodeposición	49
2.2.4.1 Disolución de Au	53
2.2.4.2 Voltametría	54
2.2.5 Ion-Milling en Ángulo Rasante	56
2.3 Caracterización de las Muestras	57
2.3.1 Microscopía Electrónica de Barrido	57
2.3.2 Medida Óptica de Espesores: Reflectividad	60
2.3.3 Medidas Eléctricas a 4 Puntas	61
2.3.3.1 Resistencia de Hoja	61
2.3.3.2 Resistencia de Contacto: TLM	62
2.3.4 Medidas de Fotocorriente	63

3 Teoría y Estudio de la transmisión Óptica de la Malla	69
3.1 Teoría	70
3.1.1 Atrapamiento de Luz	70
3.1.1.1 Difracción	71
3.1.2 Absorción y Dispersión por Partículas Pequeñas	73
3.1.2.1 Extinción	73
3.1.2.2 Sección Eficaz y Eficiencia	75
3.1.3 Cilindro Infinito en Medio Homogéneo	76
3.1.3.1 Campo Eléctrico Paralelo al Eje del Cilindro ...	77
3.1.3.2 Campo Eléctrico Perpendicular Eje del Cilindro	78
3.1.3.3 Eficiencia de Dispersión y Extinción:	
Invisibilidad	79
3.1.3.4 Más Allá de Invisibilidad:	
Resonancias Plasmónicas	81
3.2 Simulaciones	87
3.2.1 Cálculos Analíticos para un Cilindro Infinito	87
3.2.2 Simulaciones FDTD	92
3.2.2.1 Factor de Sombra Geométrico Constante:	
Malla Ag sobre GaAs	94
3.2.2.2 Factor de Sombra Geométrico Constante:	
Malla Ag sobre Célula Solar	99
3.2.2.3 Periodo Constante:	
Malla Ag sobre Célula Solar	104
3.2.2.4 Hilo Aislado: Ag sobre Célula Solar	108
3.2.3 Absorción: Efecto de la Capa de Contacto	110
3.2.4 Optimización de la Anchura: Rayleigh vs. Resonancias ..	113
3.2.5 Efecto de la Altura	117
3.2.6 Extensión a Mallas en 2D	119
3.3 Resumen	112
4 Desarrollo del Procesado de Fabricación	125
4.1 Elección de Contactos Óhmicos No Penetrantes	126
4.2 Mallas definidas mediante Litografía Electrónica	129
4.2.1 Motivación	129
4.2.2 Procesado	130
4.3 Mallas definidas mediante Litografía de Interferencia Láser	135
4.3.1 Motivación	135
4.3.2 Procesado	139
4.3.2.1 Litografía por Interferencia Láser	141
4.3.2.2 Definición de los Buses de Extracción	142
4.3.2.3 Ataque de la Capa Sacrificial de SiO _x : RIBE ...	143
4.3.2.4 Metalización de la Capa Semilla:	
Contacto Óhmico	144
4.3.2.5 Electrodeposición y Eliminación del SiO _x	145

4.4 Mallas definidas mediante Litografía de Contacto	147
4.4.1 Motivación	147
4.4.2 Procesado	149
4.4.2.1 Litografía de Contacto	151
4.4.2.2 Optimización de la Máscara de Cr	155
4.4.2.3 Ataque de la Capa Sacrificial de SiO _x : RIE	158
4.4.2.4 Electrodeposición de Au	161
4.4.2.5 Eliminación del Metal Sobrante: RIBE rasante	167
4.4.2.6 Eliminación del SiO _x : Formación de Velos	171
4.5 Resumen	175
5 Resultados Experimentales	177
5.1 Fotocorriente vs Transmisión Óptica	178
5.2 Mallas definidas mediante Litografía SEM	178
5.3 Influencia de la Forma	187
5.4 Mallas definidas mediante Litografía de Contacto	188
5.5 Mallas definidas mediante LIL	196
5.6 Resumen	200
6 Conclusiones y Trabajo Futuro	203
6.1 Conclusiones	204
6.1.1 Conclusiones Generales	204
6.1.2 Resultados destacados	208
6.2 Trabajo Futuro	212
6.2.1 Fabricación	212
6.2.1.1 Cambio Au por Ag	212
6.2.1.2 Líneas SemiElípticas	213
6.2.1.3 Recubrimiento ARC	214
6.2.1.4 Simplificación del Procesado	214
6.2.2 Nuevos Caminos a Recorrer	215
Referencias	217

Summary

Optoelectronic devices such as solar cells, flat panes and LEDs need electrical contacts on the front surface through which light enters or leaves. These contacts cause losses due to light absorption and reflection (shadowing) and electrical resistance. To a first approximation both losses are opposed in the sense that what improves shadowing worsens resistance and viceversa. This has been understood as an unavoidable compromise that limits the final energy conversion efficiency: reducing electrical losses necessarily means increasing optical shadowing losses.

This thesis has dealt with the overcoming of this limitation through the nanostructuring of the front contact grid, with special attention to the case of concentrating photovoltaics (CPV). The objective is to simultaneously reduce grid related shadowing and series resistance losses.

Based on theory, computer simulations and experiments we have found that for small grid-finger dimensions, on the onset of the Rayleigh regime but not small enough for the more intense (dipolar type) plasmonic resonances to be present, the grid casts less shadow than the corresponding to the geometrical area covered. It can be said that the contacts become partially invisible.

On a first introductory part, the influence of the grid on the cell series resistance related losses is presented. Based on the different weight of the parameters analyzed, the reduction of the finger spacing is chosen as the best alternative for efficiency improvement. In order not to affect other cell performance variables, the finger width has to be accordingly reduced keeping the shadowing factor of the state-of-the-art cells unchanged. Calculations made for an ideal case show that for grids made of 400-600 nm wide lines distributed with 10-20 μm period, the absolute efficiency gain can reach the 4%. There are other electrical effects that point to that width range as optimal.

On a second part, the optical transmission of such grids has been studied as the geometrical optics approximation is not valid when finger widths are comparable to the incident wavelengths. This study has been performed by full field FDTD simulations due to the complexity of the problem studied. Various key parameters for the grid optical transmission have been determined as polarization and wavelength of the incident light, dimensions and shape of the gridlines, metal and surrounding material refraction indexes and cell layer structure.

Despite the complexity of the problem, a simple expression describing the evolution of the shadowing efficiency respect to the line width has been found with the form $Q_{shadow} = ax + b/x$. This expression shows that the optimum line width owing to optical considerations is also in the 400-600 nm range, where shadowing losses can be reduced from 3% to 1,8%.

On the third part a procedure which allows for the effective, reproducible and scalable fabrication of such grids has been developed. Three major obstacles have been overcome: the high thickness of the contact layer, the high aspect ratio of the lines and the scalability for industrial purposes. On that matter non penetrating metallizations have been used which allow for a thinner contact layer. Grid pattern definition has been made by means of UV lithography suitable for large area definition, either contact and laser interference. A SiO_x sacrificial layer is used to give the lines the height a high resolution resist can not offer and the metallization is divided in two steps being the second performed by means of electrodeposition. Grids made of Cu, Ag and Au have been fabricated with different dimensions and geometries, including 2D grids as the inverted square grid.

On the last chapter experimental measurements have been performed to check the validity of the results of the first parts. Ge/Pd/Au contacts have been demonstrated with contact resistances as low as $1 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}^2$, comparable to state-of-the-art values. Period reduction implies a series resistance related losses improvement from 5,1% to 3%. The higher purity of the metal lines obtained with our procedure reduces this losses to a total 1,5%. From the optical point of view, and according to photocurrent measurements, grids with lower shadowing efficiencies than the expected by geometry have been demonstrated. Completely transparent contacts have been obtained for some wavelength and finger width ranges. A comparison with optical simulations shows that optical transmission and photocurrent are not completely equivalent and that some electronic effects, such as hot-electron injection, different surface recombination below metal and different collection probability for carriers generated at different depths, have to be taken into account.

Summarizing, it has been experimentally demonstrated that the nanostructuring of the grid enables a simultaneous improvement of the series resistance and the photocurrent generated in CPV cells, overcoming the compromise between both. Using this grids over the state-of-the-art cell, the improvement can be as high as a 5% of absolute efficiency.

Los dispositivos opto-electrónicos, tales como las células solares, las pantallas planas y los diodos LED (del inglés light emitting diodes), necesitan contactos eléctricos en la cara frontal por la que entra o sale la luz del dispositivo. Estos contactos causan pérdidas por reflexión y absorción de luz (sombra) y por resistencia eléctrica. En una primera aproximación estas pérdidas son contrapuestas, lo que mejora la sombra empeora la resistencia y viceversa. Hasta ahora esto se ha entendido como un compromiso inevitable que limita la eficiencia de conversión energética de los dispositivos opto-electrónicos: disminuir las pérdidas por resistencia eléctrica implica necesariamente aumentar las pérdidas ópticas por sombra.

Esta tesis se ha encaminado a tratar de superar esta dificultad a través de la nanoestructuración de la malla de contacto frontal, con especial énfasis en el caso de las células solares de concentración. El objetivo es poder reducir simultáneamente las pérdidas por sombreado y resistencia en serie de la malla.

Hemos encontrado, en base a experimentos, teoría y simulaciones, que para tamaños de línea pequeños, en el umbral del régimen de Rayleigh, pero no lo suficientemente pequeños como para que se den las resonancias plasmónicas más intensas (de tipo dipolar), los contactos hacen menos sombra de la que corresponde a su área geométrica. Se puede decir que los contactos se vuelven parcialmente invisibles.

En una primera parte de introducción se ha presentado la influencia de la malla en las pérdidas por resistencia en serie producidas en la célula. Se ha analizado el peso de las distintas variables y se ha escogido la reducción del espaciado entre líneas como alternativa a desarrollar. Para no afectar a otras variables, se ha reducido acordemente la anchura de línea manteniendo el factor de sombra geométrico de las células estado del arte. Se ha calculado que para un caso ideal la ganancia puede ser de un 4% absoluto para mallas con líneas de anchura 400-600 nm distribuidas en periodos de 10-20 μm . Se ha visto como otros efectos eléctricos apuntan también a ese rango como óptimo.

En una segunda parte se ha estudiado la transmisión óptica de esas mallas dado que las anchuras de línea son comparables a las longitudes de onda incidentes lo que invalida la aproximación de la óptica geométrica. Este estudio se ha hecho mediante simulaciones FDTD de campo completo debido a la complejidad del problema. Se ha visto cómo hay varios parámetros clave para la determinación de la transmisión de la malla como son: polarización y longitud de onda de la luz incidente, tamaño y forma concretos de la línea, relación entre índices de refracción del metal y el medio circundante y estructura de la célula.

Se ha encontrado que pese a la complejidad del problema hay una expresión simple de la forma $Q_{sombra} = ax + b/x$ que describe la evolución de la eficiencia de sombreado en función de la anchura de la línea. Esta expresión muestra que la anchura óptima para las líneas en términos ópticos está también en los 400-600nm, rango en el que se pueden reducir las pérdidas por sombreado del 3% al 1,8%.

En la tercera parte se ha desarrollado un procesado de fabricación que permitiera la fabricación de este tipo de mallas de manera efectiva, reproducible y escalable. Para ello se han tenido que superar tres grandes dificultades: el elevado grosor de la capa de contacto, la alta relación de aspecto de las líneas y hacer que el proceso sea escalaba industrialmente. A tal efecto se han utilizado metalizaciones no penetrantes que permiten la reducción del espesor de la capa de contacto. La definición de los patrones se ha hecho mediante litografía UV, tanto de contacto como de interferencia láser que permite la definición sobre área grande. Se ha hecho uso de una capa sacrificial de SiO_x para aportar la altura que una resina de alta resolución no permite y se ha dividido la metalización en dos etapas, con un segundo paso de metalización mediante electrodeposición. Se han fabricado mallas de Cu, Ag y Au con diversos tamaños y geometrías, en concreto mallas 2D como la de cuadrado invertido.

En el capítulo final se ha hecho una comprobación experimental de lo presentado en las dos primeras partes. Se han demostrado contactos Ge/Pd/Au con resistencias de contacto tan bajas como $1 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot cm^2$, valor al nivel del estado del arte. La reducción del periodo permite pasar de unas pérdidas por resistencia en serie de la célula del 5,1% al 3%. A esto se une que nuestro procesado permite una mayor pureza del metal de las líneas lo que reduce estas pérdidas totales al 1,5%. Desde el punto de vista óptico se han demostrado mediante medidas de fotocorriente mallas con eficiencias de sombreado inferiores a la esperada en base a su geometría. Se ha llegado a obtener contactos transparentes en algún rango de anchuras y longitudes de onda. Una comparación con las simulaciones realizadas nos muestra que fotocorriente y transmisión óptica no son completamente equivalentes y que hay otros efectos electrónicos a tener en cuenta como inyección de electrones calientes, distinta recombinación superficial en las zonas con malla y distinta probabilidad de colección de portadores generados a distinta profundidad.

En resumen se ha comprobado experimentalmente que la nanoestructuración de la malla es capaz de mejorar simultáneamente la resistencia en serie y la fotocorriente generada en una célula solar de concentración superando el compromiso entre ambos. Aplicando estas propuestas al actual estado del arte, la mejora conjunta puede ascender a un 5% de eficiencia absoluta.

Capítulo 1

Introducción

En este capítulo vamos a dar una pequeña motivación social y ambiental al uso de la energía solar fotovoltaica. Luego introduciremos brevemente la tecnología fotovoltaica de concentración y mostraremos la influencia de la malla de contacto frontal en su funcionamiento y eficiencia. Veremos cómo uno de los retos a los que se enfrenta es minimizar las pérdidas por resistencia en serie sin afectar a la transmisión óptica de la malla y mostraremos que la nanoestructuración de la malla puede ser un camino prometedor.

1.1 Motivación Social y Ambiental: ¿Por qué escoger la Energía Solar?

El problema energético mundial, la contaminación atmosférica y el cambio climático son realidades con las que nos hemos familiarizado en las últimas décadas. Rara es la agenda política que no las nombra (aunque sea por las apariencias) y variados los hábitos que nos han hecho adquirir o modificar. Esto no es casualidad: son tres de los mayores retos a los que se enfrenta la sociedad mundial y serán claves para determinar las condiciones en las que ésta vivirá en un futuro. Parece evidente que con una población que crece a su mayor tasa en la historia y ya supera los 8000 millones de personas [ONU15] el problema no va a hacer más que acrecentarse por lo que cuanto más demoremos las posibles alternativas, más difícil será la solución.

El problema energético tiene una doble vertiente, por un lado está la necesidad de hacer la energía accesible y asequible a toda la población, especialmente a las sociedades menos desarrolladas y por otro está el agotamiento de los recursos fósiles que son la mayor fuente de energía utilizada.

En la actualidad se calcula que el 35% de la energía se obtiene del petróleo, el 26% del gas natural y el 24% del carbón (Fig.1.1) [WEC13]. El Consejo Mundial de la Energía predice que al ritmo actual de consumo, las reservas conocidas de petróleo y gas natural durarán poco más de medio siglo mientras que el carbón podría aguantar todavía 100 años más. Aunque siempre se supone que se encontrarán nuevos yacimientos que alargarán la vida de estos combustibles, las predicciones del aumento del consumo parecen indicar lo contrario.

Hoy día se estima que el 15% de la población, los que vivimos en los estados desarrollados, consume el 85% de la energía mundial, por ejemplo Estados Unidos y Canadá que representan el 5% de la población mundial consumen el 30%. Esto supone que si ese 85% de la población quisiera consumir al mismo nivel que nosotros, cosa que es a todas luces legítima, la demanda de energía se aumentaría entre 4 y 9 veces. Esto sin contar la regla de crecimiento anual del 3% que pregonan las actuales políticas económicas mundiales y que haría duplicar la demanda global de energía cada 25 años aproximadamente.

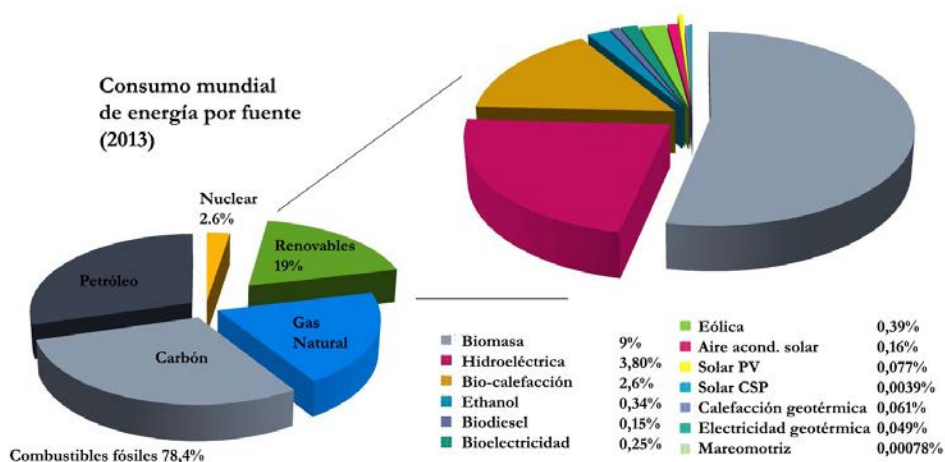


Fig. 1.1: Peso de las distintas fuentes de energía utilizadas actualmente en el mundo. Pese a que casi el 80% es de origen fósil, el peso de las distintas renovables ha aumentado hasta un 20%. Datos extraídos de [WEC13]

El consumo prolongado y a gran escala que se ha hecho de estos combustibles fósiles desde la revolución industrial ha aumentado la contaminación atmosférica considerablemente. Esta contaminación supone en sí un peligro para la salud humana y para la conservación del medioambiente, ya que cambia la composición del aire y del agua que recorre la Tierra, imprescindibles para la vida. Pero más aún, debido a que parte de los gases contaminantes son gases de efecto invernadero, como el CO₂, su acumulación en la atmósfera ha repercutido en un aumento de la temperatura del planeta. Como es bien conocido, este calentamiento global puede derivar en cambios drásticos de los patrones climáticos cuyas consecuencias serían profundas aunque impredecibles.

Ante este panorama un tanto pesimista, aparte de intentar racionalizar y decrecer nuestro consumo, parece razonable explorar alternativas energéticas que permitan de manera sostenible una incorporación al sistema de los países en vías de desarrollo y un aumento global de la demanda.

Por su condición de inagotables, accesibles y no contaminantes durante su uso (sí en su fabricación), las llamadas energías renovables son la alternativa más indicada para afrontar los problemas que hemos descrito. No se pretende aquí defender un modelo energético basado exclusivamente en ellas, pues salvo que el almacenamiento de las mismas mejore considerablemente, no podemos disponer de ellas a placer ni en tiempo ni en cantidad. Pero sí un cambio que haga recaer sobre ellas la mayor parte de la generación energética y se reserve para los casos estrictamente necesarios el uso de las demás.

Hay muchos tipos de energías renovables como biomasa, biodiesel, hidroeléctrica, oleaje, viento, geotérmica, solar térmica, solar fotovoltaica...(Fig. 1.1) Como es normal cada una tiene sus pros y sus contras y dependiendo de la localización y las necesidades a cubrir será una la óptima. Pero sí que hay una que es superior en cuanto a su aplicación global: la energía solar fotovoltaica.

En cualquier rincón de la Tierra hay acceso al Sol, por lo que todos los lugares son susceptibles de generar energía solar. Obviamente, como se muestra en la Fig.1.2, no todas las regiones reciben la misma energía del Sol:

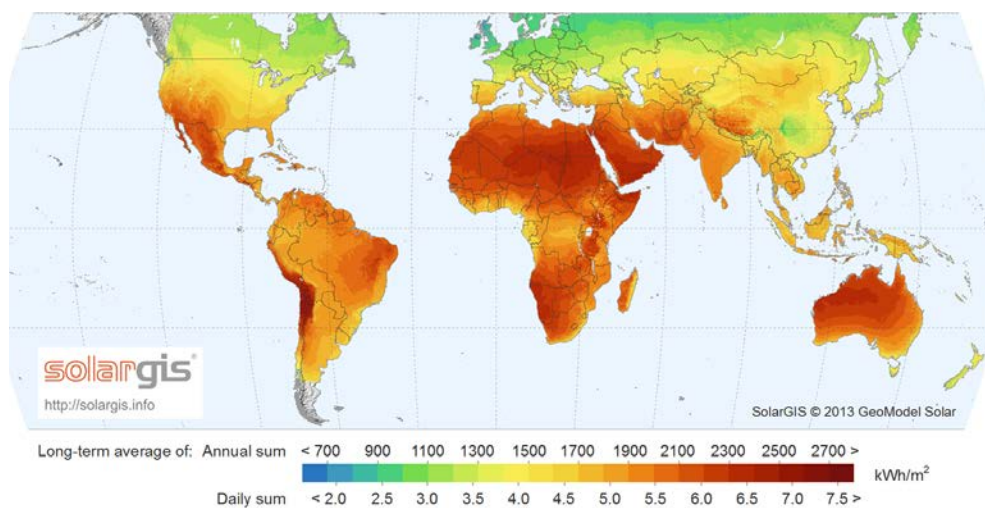


Fig. 1.2: Mapa mundial de la energía solar recibida por metro cuadrado diaria y anualmente. En España se reciben en torno a 1500-2000 kWh/m² anuales, siendo el gasto medio por hogar de 10000 kWh . Se puede observar el gran potencial de aprovechamiento de energías solares en regiones en vías de desarrollo [SOLARGIS].

Pero en promedio se reciben unos 1000 W/m^2 , lo que hace que en España de media anual se reciban unos 1900 kWh . Siendo el gasto energético medio de una casa española de 10500 kWh al año [IDAE11] nos podemos hacer una idea del tremendo potencial de esta tecnología.

Es innegable que en el origen del problema energético, o el cambio climático, y en cómo se afronta su solución subyacen cuestiones ideológicas. La energía fotovoltaica puede tener soporte ideológico también:

Al no necesitar de grandes infraestructuras para su aprovechamiento, permite no sólo la generación de energía limpia y renovable, sino que ésta se haga de manera autónoma y descentralizada, accesible a comunidades remotas y de bajos recursos (Fig.1.3), independientemente de grandes corporaciones y sus intereses. Es reseñable que como muestra la Fig.1.2, son las zonas en desarrollo las que mayor energía solar reciben, siendo su potencial transformador ahí enorme.

Este último hecho nos parece que dota de un atractivo extra al estudio para la mejora del aprovechamiento de la energía solar fotovoltaica.



Fig. 1.3: La energía solar puede generarse en cualquier rincón del mundo por recóndito que éste sea: en la imagen vemos un refugio en la cima del Mont Blanc y una cabaña de un pueblo amazónico.

1.2 Energía Solar de Concentración

La producción de energía solar fotovoltaica se basa en la generación y extracción de portadores eléctricos de un material debidas a transiciones electrónicas producidas al absorber éste la luz solar. Los requisitos que ha de cumplir un material para que sea utilizable como generador fotovoltaico son:

- Debe tener niveles electrónicos desocupados accesibles mediante la absorción de fotones solares.
- El tiempo de relajación de estos estados excitados debe ser mayor que el necesario para separar las cargas y extraerlas.
- Debe ser capaz de producir una separación de cargas sin gasto externo de energía.

El aprovechamiento fotovoltaico de la energía solar ha sido satisfecho con variadas tecnologías y combinaciones de materiales, siendo unas más baratas, otras más eficientes, otras más versátiles... En la Fig.1.4 se resumen las historias de las distintas tecnologías a través de sus células de eficiencia récord.

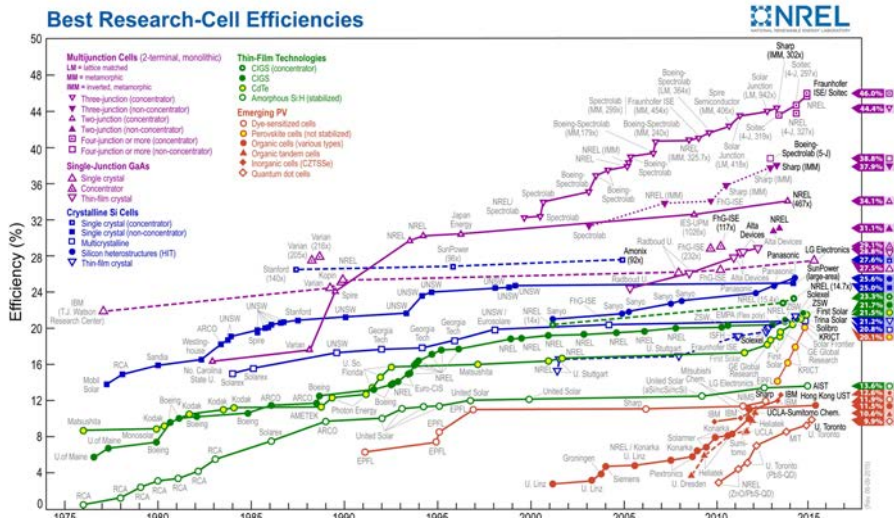


Fig. 1.4: Récords de eficiencia de las distintas tecnologías fotovoltaicas a lo largo de la historia. Vemos que las células multiunión son las más eficientes desde el inicio de su investigación y que su eficiencia crece a gran velocidad[NREL15].

Como podemos observar la aproximación que históricamente ha obtenido las mayores eficiencias, además de tener la curva de mejora de mayor pendiente, es la de multi-unión de semiconductores III-V en concentración. Estas células fueron introducidas en la segunda mitad de los '70 por Varian y Triangle [Bedair79], fueron las primeras en traspasar el límite del 40% de eficiencia [King07] y el récord actual asciende al 46% rendimiento [Dimroth14].

En estos momentos ya hay más de 330 MW_p instalados en el mundo [Fraunhofer14] que obtienen rendimientos en módulo en torno al 37% [Steiner14]. La primera planta > 1 MW_p se instaló en el 2006 en España y hoy día funcionan varias plantas por encima de los 70 MW_p. Aunque todavía el precio sea mayor que el obtenido para los paneles planos de Si, extrapolando la curva de aprendizaje que parece estar siguiendo la industria fotovoltaica, como se muestra en la Fig.1.5, se espera que la tecnología CPV supere en rentabilidad económica a la tecnología de Si en un futuro cercano. En las zonas de alta irradiancia solar > 2500 kWh/m² se consigue un valor de 0,56 \$/W_p ó 0,12 \$/kWh lo que hace que sea una opción real de mercado que está atrayendo mucho interés [Fraunhofer14].

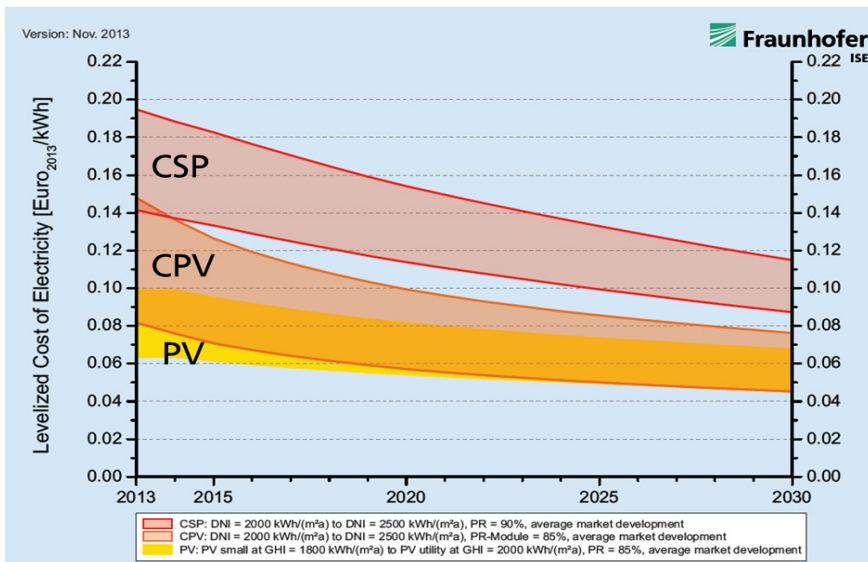


Fig. 1.5: Previsión de la evolución de los precios de plantas fotovoltaicas de diversas tecnologías. Se aprecia cómo la CPV será la de menor coste a largo plazo [Fraunhofer14].

1.2.1 Tecnología de Alto Rendimiento

El alto rendimiento que alcanza la tecnología CPV basada en semiconductores III-V se basa en dos factores: la múltiple unión y la concentración.

1.2.1.1 Múltiple Unión

El sol emite la radiación electromagnética correspondiente a un cuerpo negro a una temperatura de 5760 K, que atenuada por las absorciones en la atmósfera tiene el aspecto mostrado en la Fig.1.6.

Como es bien sabido, una única unión pn sólo es capaz de aprovechar aquellos fotones solares con energías superiores a su banda prohibida ("band gap") (Fig.1.6). Además, parte de la energía obtenida de fotones mucho más energéticos que la banda prohibida se disipa en la termalización provocando el desaprovechamiento de una buena parte de la energía incidente.

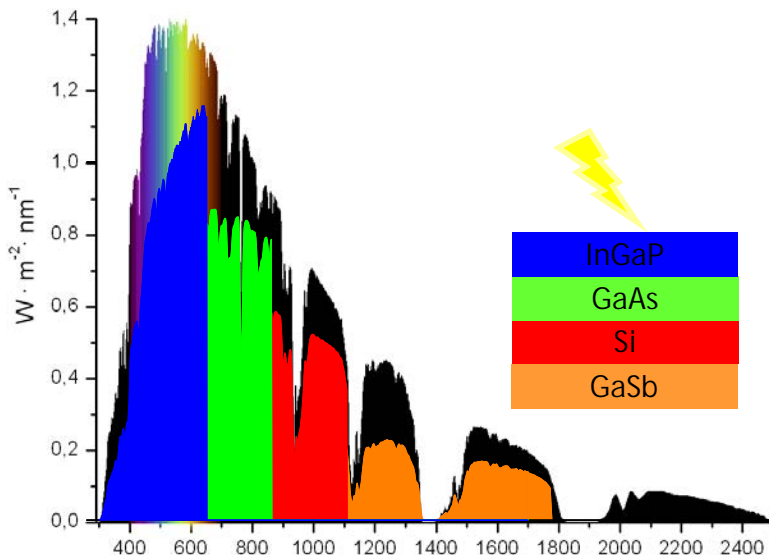


Fig. 1.6: Un único material es capaz de absorber sólo fotones de energía mayor que su ancho de banda prohibida, desaprovechando mucha luz incidente. Si se apilan varios materiales de distinto ancho de banda prohibida se puede aprovechar una mayor cantidad del espectro solar recibido lo que aumenta considerablemente la eficiencia. En la figura se muestra el espectro solar ASTM G173 [Emery02]

El uso de múltiples uniones pn basadas en materiales de distinto ancho de banda prohibida decreciente (Fig.1.6), permite disminuir las pérdidas por termalización de portadores y por transparencia a energías por debajo del "band gap". El rango espectral de aprovechamiento se ve aumentado, motivo por el que las células solares multiunión tienen mucha mayor eficiencia que las basadas en una sola unión.

1.2.1.2 Concentración

La superficie terrestre recibe unos 1000 W/m^2 de radiación solar, lo que implica que las áreas necesarias para la recolección de la misma son considerables en términos de cantidad de material semiconductor. La producción de materiales semiconductores de alta calidad cristalina necesarios para las células solares de alta eficiencia tiene un coste económico elevado. Además ciertos materiales utilizados no son lo suficientemente abundantes en la Tierra [BGS15], por lo que el ahorro de material semiconductor es clave para una introducción competitiva y a gran escala de esta tecnología. Ésta es la motivación para el uso de células solares en concentración:

A misma eficiencia de dispositivo da lo mismo convertir 1 unidad de luz en cada una de 20 células que 20 unidades de luz en una sola célula.

Se propone por tanto la reducción del área del semiconductor y que se concentre mediante espejos o lentes, más baratos, sobre una célula con dimensiones laterales de entre 1 y 10 mm la luz correspondiente a varias veces su tamaño. Si se le hace llegar 2 veces lo correspondiente se dice concentración 2 y si es 1000 veces, concentración 1000, siendo lo habitual concentrar por un factor entre 100 y 1000.

Resulta además que la eficiencia de una célula en concentración no es la misma que sin concentración, sino que es mayor. Es decir, 1 célula en concentración 100 convierte más energía que 100 células del mismo tamaño a concentración 1. Esto es debido al aumento del voltaje en circuito abierto, V_{oc} , con la concentración [Spectrolab08].

La corriente total, J_{Tot} , es debida a la resta entre la corrientes opuestas, fotogenerada, J_{fotoX} , y “en oscuridad”, J_{osc} , que recorren la célula:

$$J_{fotoX} = Xq\pi \sin^2 \theta_s \int_{E_g}^{\infty} b_s(E) dE = XJ_{foto} \quad J_{osc}(V) = J_0 \sin^2 \theta_R e^{\frac{qV}{kT}}$$

$$J_{Tot} = XJ_{foto} - J_{osc}(V)$$

siendo X la concentración, q la carga eléctrica, θ_s el ángulo de aceptación, b_s la probabilidad de generación de un portador, V el voltaje, θ_R el ángulo de emisión, k la constante de Boltzmann y T la temperatura.

La corriente fotogenerada aumenta con la concentración mientras que la de oscuridad no (sólo depende de la geometría de la célula, del voltaje de trabajo y de la temperatura). Por lo tanto, al aumentar la concentración, la condición de circuito abierto, $J_{Tot} = 0$, se obtendrá a un mayor V_{oc} . Como las células están diseñadas para trabajar a voltajes muy cercanos a V_{oc} , la concentración hace que logremos un mayor voltaje de trabajo.

Al ser la eficiencia muy alta, el calor disipado dentro de las células es menor, lo que también aumenta V_{oc} . Este hecho las hace muy idóneas en las zonas de alta irradiancia.

Hemos comentado que la concentración reduce mucho los costes debido al uso de espejos y lentes más baratos que el material semiconductor. Hay otros gastos para una instalación: seguimiento, soporte, valor del suelo... que hacen que la célula no sea el elemento más caro y tal y como se explica en [Algora09], la concentración es finalmente el parámetro que gobierna la rentabilidad de una instalación CPV, siendo la eficiencia el segundo parámetro más importante. Debido a la complejidad de toda la instalación, el coste de las células solares no es un parámetro tan determinante como la concentración o la eficiencia. Como observamos en la Fig.1.4 el aumento de eficiencia suele rondar el 0,9% anual. A continuación vamos a presentar un posible camino con amplio margen de mejora relacionado con la resistencia serie de la célula solar y las pérdidas por sombra en el contacto.

1.3 Mejora de la Eficiencia: Reducción de la Resistencia Serie

1.3.1 Concentración y Resistencia

La concentración máxima alcanzable está en torno a 46000 soles [Marti96], sin embargo las concentraciones típicamente utilizadas están en el rango 500-1000. La eficiencia va aumentando con la concentración debido al aumento de V_{oc} hasta una concentración determinada a partir de la cual las pérdidas por resistencia en serie pasan a ser mayores que la ganancia obtenida por el aumento de V_{oc} . Éstas pérdidas son proporcionales a la resistencia y al cuadrado de la corriente, I^2R , por lo que aumentan cuadráticamente al aumentar la concentración. Es por ello que en el actual estado del arte de la tecnología CPV, este límite se encuentra en el rango de 500 a 1000 soles.

Una de las mayores contribuciones a la resistencia de las células se debe al camino que los portadores mayoritarios han de recorrer a través de la capa frontal (o emisor) para llegar al contacto. Esta resistencia de emisor está determinada por la resistencia de hoja de la capa emisor (R_E , proporcional a su espesor y nivel de dopado) y la separación entre los dedos de metalización. Dado que la resistencia de emisor es elevada se hace necesaria una alternativa menos resistiva para la extracción de la corriente generada.

1.3.2 Malla Frontal de Contacto

Otros tipos de tecnologías fotovoltaicas usan óxidos conductores como el ITO como contacto frontal. Para una capa típica de 80 nm de espesor la transmisión es del 88% y la resistencia de hoja es $60 \Omega / \square$ [van de Groep12], lo que es insuficiente para aplicaciones de alto rendimiento como las células solares de concentración. Además tiene otros problemas como la escasez de sus constituyentes en la Tierra, su coste y su fragilidad mecánica que no lo hacen adecuado pensando en una gran implantación global de la CPV [Chen01] [Forrest04] [Kang07][Wu04][Zhang05].

La alternativa empleada en la CPV es la de usar electrodos metálicos. Esto es debido a la baja resistencia específica de contacto metal-semiconductor y a la baja resistividad de los metales [Moore79][ReyStolle01]. Desde el punto de vista de su función eléctrica, su forma ideal sería la de una lámina continua de metal en íntimo contacto con el semiconductor. Esto impediría, sin embargo, la transmisión de luz hacia el mismo por la alta reflectividad de los metales. La solución es darle forma de lámina discontinua o malla como muestra la Fig.1.7.

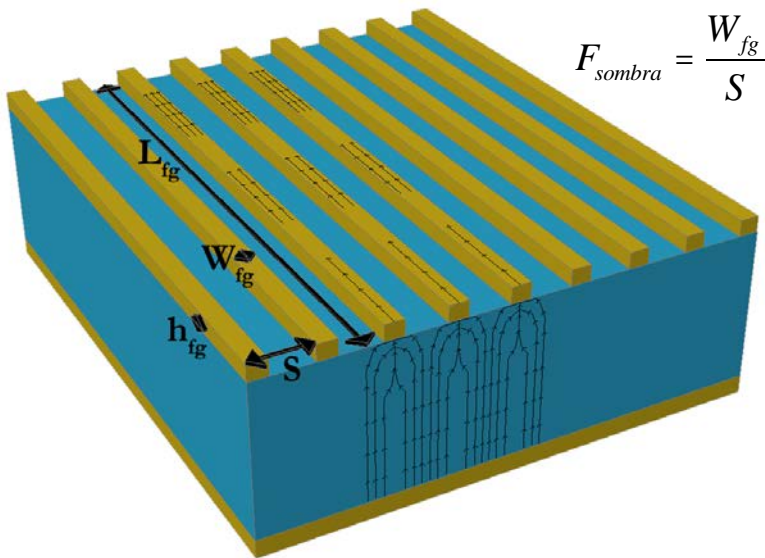


Fig. 1.7: Esquema de las dimensiones características de una malla para entender su influencia en las distintas componentes de la resistencia de la célula: L_{fg} es la longitud total de las líneas, W_{fg} su anchura, S el periodo entre ellas y h_{fg} su grosor. Las líneas representan el flujo de corriente a través de la malla: vertical en su mayoría, horizontal en el emisor. La corriente va aumentando a medida que recorre la malla en dirección al bus de extracción.

La relación entre el área cubierta y descubierta de la cara frontal de la célula, el llamado factor de sombra geométrico F_{sombra} , representa de forma directa la transmisión “clásica” de la malla o las pérdidas por sombreado: toda la luz que incida en los dedos se reflejará o absorberá en ellos, mientras que la luz que incida en el área entre dedos se transmitirá a la célula para generar portadores. Todo esto es sólo rigurosamente cierto en la aproximación de trazado de rayos, válida para líneas de anchura mayor que unas pocas longitudes de onda. Por otro lado, el espesor de la metalización suele estar limitado por factores tecnológicos tales como la relación de aspecto alcanzable durante la litografía o los procesos de lift-off, por lo que la resistencia del metal viene determinada por la anchura de la línea. Como consecuencia, el factor de sombra geométrico, es el factor decisivo tanto para la resistencia en serie como para la transmisión óptica.

Hay, por tanto, un conflicto entre lograr una malla con alta transmisión óptica y una malla con una gran conductividad pues ambas son aparentemente excluyentes:

Si ponemos poco metal para aumentar la transmisión tendremos pocos canales estrechos y resistivos, si ponemos muchos canales anchos y poco resistivos, la luz se reflejará en ellos y no entrará al dispositivo.

Resulta además que, como vamos a ver a continuación, la malla no es un elemento independiente de la célula, si no que influye en las características de otros elementos, tales como el espesor y dopado del emisor e incluso el espesor total de las capas absorbentes. Su correcta elección es por tanto vital y por ello ha atraído bastante atención en la literatura dedicada a la CPV desde su origen [Moore79] [Convers77][Deb84][Meier84][Rey-Stolle01][Wen10][GarciaVara10]. A continuación vamos a detallar cuál es la influencia de la malla sobre la resistencia serie de la célula.

1.3.3 Malla y Resistencia

Como se explica en [Moore79] la mejor manera de analizar la influencia de los distintos parámetros de la malla en la resistencia, es la de calcular la pérdida fraccional de potencia producida en cada elemento de la célula, F , definida como la potencia perdida en un área dividida por la energía disponible en ese área:

$$F = \frac{P_{disipada}}{P_{disponible}} = \frac{I^2 R}{P_{disponible}}$$

Las resistencias conjuntas de contacto trasero, sustrato y base representan alrededor del 1% de la pérdida de potencia en las células standard [ReyStolle01] [GarcíaVara10]. Como no están afectadas por la malla ni son factores limitantes, no las vamos a incluir en este estudio. Nos queda por tanto ver la influencia de la malla en las pérdidas producidas en el emisor, en el contacto metal-semiconductor y en la malla. Utilizamos una malla tipo peine [Moore79].

Las pérdidas ocurridas en el emisor se deben a que los portadores generados han de atravesar lateralmente el emisor desde el punto de generación hasta el dedo de la malla más cercano. Cuanto más separados estén los dedos, mayor el camino recorrido y mayor la potencia disipada.

Si cogemos el punto medio entre dos dedos como origen y la celda unidad como media célula (Fig.1.7), asumiendo una fotogeneración, J_m , homogénea, la corriente que atraviesa el emisor en dirección a cada dedo es a cada punto mayor, ya que se une la generada en ese punto con la que viene desde el origen:

$$I(x) = J_m x \frac{L_{fg}}{2}$$

, por lo que integrando con $dR = 2R_E/L_{fg} dx$, siendo R_E la resistencia de hoja del emisor, obtenemos:

$$P_{disipada} = (J_m^2 L_{fg} \frac{R_E}{2}) \int_0^S x^2 dx = \frac{J_m^2 L_{fg} R_E S^3}{48}$$

Como la potencia disponible es la corriente total multiplicada por el voltaje de trabajo, obtenemos:

$$F_{emisor} = \frac{J_m R_E S^2}{12V_m}$$

Las pérdidas producidas en el emisor son proporcionales a la R_E y al cuadrado del periodo de la malla.

Una vez llegados a los dedos de la malla, los portadores han de atravesar la barrera de potencial que se produce entre metal y semiconductor por tener éstos distintas funciones de trabajo [Brillson93]. En este caso la corriente es homogénea en todo el área del dedo y de valor igual a la recogida en todo el área de la celda unidad. La resistencia que opone el contacto es igual a la resistencia específica de contacto, ρ_{CF} , multiplicada por el área del dedo, por lo que:

$$F_{contacto} = \frac{J_m \rho_{CF} S}{W_{fg} V_m}$$

Las pérdidas producidas en el contacto son proporcionales a la ρ_{CF} e inversamente proporcionales al factor de sombra geométrico.

Por último, una vez dentro de la malla, los electrones han de recorrerla hasta llegar al bus de salida al circuito exterior, perdiendo energía en el camino. De manera análoga al caso del emisor, la corriente que recorre el dedo va aumentando a medida que nos acercamos al bus:

$$I(x) = J_m L_{fg} x$$

, por lo que integrando obtenemos:

$$P_{disipada} = \frac{J_m^2 S^2 \rho_M}{W_{fg} h} \int_0^{\frac{L_{fg}}{2}} x^2 dx = \frac{J_m^2 S^2 \rho_M L_{fg}^3}{24W_{fg} h}$$

Como cada dedo recibe corriente de dos medias celdas unidad, la fracción de potencia queda:

$$F_{malla} = \frac{J_m \rho_M S L_{fg}^2}{12V_m h W_{fg}}$$

Las pérdidas producidas en la malla son por tanto proporcionales a ρ_M e inversamente proporcionales al factor de sombra geométrico y al espesor de la malla.

En las células estado del arte que hemos tomado como referencia [GarcíaVara10], los valores típicos de los distintos parámetros son:

$$L_{fg} = 1 \text{ mm}$$

$$h = 600 \text{ nm}$$

$$R_E = 500 \Omega / \square$$

$$R_M = 0,2 \Omega / \square$$

$$\rho_{CF} = 5 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}^2$$

$$F_{\text{sombra}} = 3\%$$

$$S = 100 \mu\text{m}$$

$$V_m = 2,7 \text{ V}$$

Lo que da unos valores de pérdidas relativas asociadas a la malla para concentración 1000:

$$F_{\text{emisor}} = 2,16\%$$

$$F_{\text{contacto}} = 0,086\%$$

$$F_{\text{malla}} = 2,88\%$$

$$F_{\text{sombra}} = 3\%$$

Vemos que las dos principales fuentes de pérdidas resistivas son la malla y el emisor. En el caso de la primera, los parámetros que podemos variar son la resistencia del metal de la malla (resistividad, longitud y altura) y el factor de sombra. Y en el segundo, la resistividad del emisor y el periodo.

La resistencia del metal es un parámetro en el que sólo hay margen de mejora logrando un metal más puro [ReyStolle01], por ejemplo evitando la difusión de impurezas hacia el metal durante el aleado del contacto.

La resistividad del emisor depende de su dopado y espesor, variables que también afectan a la capacidad de fotogeneración y recombinación, es decir a la eficiencia cuántica interna. Debido a la necesidad de tener una baja resistencia de emisor, se suele primar esta característica por encima de las demás. Una malla con mayor densidad de dedos rebajaría esta necesidad permitiendo usar un emisor más fino y/o menos dopado que resulte en una mayor eficiencia cuántica interna al tener menos recombinación de minoritarios [GarciaVara10].

En el caso del factor de sombra su influencia en las pérdidas de malla es lineal, mientras que la del periodo es cuadrática en las de emisor, por eso creemos apropiado centrarnos en este último. Para no alterar el factor de sombra y el resto de contribuciones, esta reducción de periodo la haremos reduciendo acordeamente la anchura de las líneas, logrando una malla más densa y de dedos más finos.

1.3.4 Reducción de la Resistencia de Emisor

Las anchuras y periodos óptimos dependerán entonces de los valores de los distintos parámetros. En la Fig.1.8 se muestra la evolución de las pérdidas ópticas y eléctricas relacionadas con el contacto frontal al ir reduciendo el valor del periodo y la anchura de línea para un factor de sombra dado. Como comparación, se incluyen también casos representativos de las células de Si y de células con alta resistividad en el emisor (orgánicas o de silicio amorfo) con los parámetros mostrados en la Tabla 1.1.

	j (A/m ²)	L_{fg} (m)	F_S (%)	R_E (Ω/□)	ρ_M (Ωm)
Orgánicas	300	$2 \cdot 10^{-3}$	2%	$3.33 \cdot 10^8$	$6 \cdot 10^{-8}$
III-V CPV	140*500	$5 \cdot 10^{-4}$	0.4%	100	$2 \cdot 10^{-8}$
Silicio	300	$5 \cdot 10^{-2}$	1.1%	81.9	$2 \cdot 10^{-8}$

Tabla 1.1: Parámetros utilizados en los cálculos para la Fig.1.8: j representa la densidad de corriente, L_{fg} la longitud del hilo, F_S el factor de sombra, R_E la resistencia de hoja del emisor y la resistividad del metal utilizado para las líneas

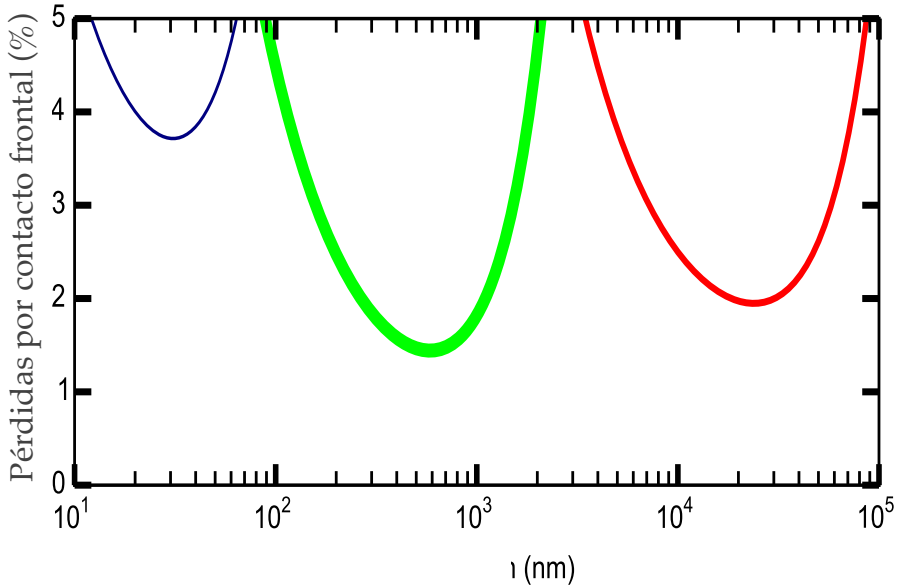


Fig. 1.8: Evolución de las pérdidas debidas a la malla de contacto para una anchura de línea variable manteniendo el factor de sombra constante. azul: célula orgánica o amorfa, verde: célula III-V en concentración y roja: célula de silicio. Se aprecia como nanoestructurar las mallas de CPV puede suponer reducir las pérdidas del 5% al 1%.

Observamos cómo las pérdidas debidas a la malla de CPV pueden pasar del 5% al 1% al reducir la anchura de las líneas de 2 μm a 500 nm, principalmente por la disminución de la resistencia de emisor. Esto supone la posibilidad de aumentar la eficiencia de las células en un 4% absoluto por el mero hecho de reducir acordeamente la anchura de línea y el periodo de la malla, preservando la pureza del metal evitando aleados a alta temperatura. Es un aumento considerable, ya que como muestra la Fig.1.4 los récords de eficiencia se batían por márgenes tan pequeños como 0,1%, siendo la mejora alrededor del 0,9% anual.

Cabe señalar que este aumento de eficiencia está calculado para la misma célula a la misma concentración pero con distinta malla. Como hemos visto anteriormente, la mejora de la resistencia de emisor permitiría aumentar la concentración por un lado y relajaría la exigencia de una alta conductividad para el emisor mejorando la eficiencia cuántica interna. Se deduce por tanto que la mejora de la eficiencia puede ser todavía mayor haciendo una optimización global de la célula para el tipo de malla de contacto aquí propuesta.

Siendo la resistencia uno de los mayores problemas de la CPV y pareciendo esta solución tan directa y con tanto beneficio, se nos plantea la siguiente pregunta, ¿por qué no lo ha intentado ya nadie?

La principal razón ha sido la dificultad técnica que supone la reducción del tamaño de dedo y los valores de resistividad del metal relativamente elevados a consecuencia de la difusión de impurezas durante el aleado de los contactos. Los estudios previos se han centrado como consecuencia en jugar con el número de dedos, el factor de sombra, la geometría concreta, los materiales... dada una anchura mínima de dedo más o menos fija [Convers77][Moore79][Meier84][Deb84][ReyStolle01][Wen10][GarciaVara10].

Como hemos comentado antes, en el caso de la tecnología CPV el precio de fabricación de la célula representa sólo una pequeña fracción del coste de la electricidad producida. Es por ello que el aumento de coste de la célula puede tener sentido si con ello se consigue aumentar la eficiencia y/o la concentración. Dado que en nuestro laboratorio disponemos de equipamiento que permite la fabricación de estructuras de tamaños nanométricos, la nanoestructuración de la malla de contacto parece un camino atractivo a explorar.

1.3.5 Nanoestructuración de la Malla

Los efectos físicos tienen asociados unas dimensiones llamadas características, como longitudes o tiempos, que los gobiernan en términos macroscópicos. Cuando los tamaños importantes del sistema observado son comparables a las dimensiones características de los efectos que intervienen, el comportamiento no puede ser descrito por las leyes macroscópicas, ocurriendo hechos que normalmente son contrarios a nuestra intuición marcadamente macroscópica. En el caso de la propagación de la luz, la dimensión característica es la longitud de onda. Puesto que la nanoestructuración de la malla implica la fabricación de contactos cuyas dimensiones son del orden de la longitud de onda o incluso menores, es conveniente preguntarse antes de empezar a andar si la mejora buscada es factible teniendo en cuenta la fenomenología propia de la nanoescala.

Como acabamos de comentar, la primera limitación a la reducción de la línea viene de la dificultad que entraña la fabricación, tema que se tratará más a fondo en el capítulo de fabricación. La primera y más evidente dificultad es la de fabricar estructuras de tamaños laterales nanométricos mientras su longitud es de cientos de micras o varios milímetros.

Otra dificultad de fabricación viene de la eliminación de la capa de contacto mediante un ataque químico húmedo. Estos ataques son isótropos por lo que reducen el tamaño lateral de la capa de contacto debajo de las líneas, hecho conocido como *underetching* (ataque por debajo en inglés)[ReyStolle01]. Se restringe por tanto el valor mínimo de anchura de línea alcanzable, ya que ésta debe ser considerablemente mayor que dos veces el espesor de la capa de contacto para evitar un *lift-off* de la línea y/o tener un rendimiento eléctrico aceptable. El espesor necesario de capa de contacto viene determinado por la metalización que se utilice para formar el contacto óhmico. En concreto la más utilizada es Ni/Au/Ge que requiere de capas de contacto de 300-500 nm que impiden la fabricación de dedos menores de 2 μm . Se necesitará en consecuencia una metalización alternativa que permita reducir el espesor de la capa de contacto y que tendrá como requisitos tener $\rho_M < 10 \cdot 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ y $\rho_{CF} < 5 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}^2$ [ReyStolle01]

Aparte de la dificultad que podría entrañar la fabricación de líneas con anchuras < 200 nm y alturas de 600 nm, existe un fenómeno llamado electromigración que afectaría a líneas tan estrechas. Este fenómeno consiste en el arrastre de átomos de la red metálica por los choques producidos por los electrones de la corriente que circula por la línea. Esto podría conducir a la larga a la ruptura de la línea ocasionando un empeoramiento e incluso inutilización de la célula. De la literatura se deduce que para el Au un valor seguro es mantenerse por encima de los 500 nm [Ho89].

Otro efecto en contra de la excesiva reducción de la anchura es el aumento de la resistividad del metal en hilos muy pequeños debido al aumento de la dispersión que sufren los electrones al chocar más frecuentemente contra las paredes (Fig.1.9). Podemos observar cómo para este caso la anchura óptima parece estar también en torno a los 500 nm [Shi06].

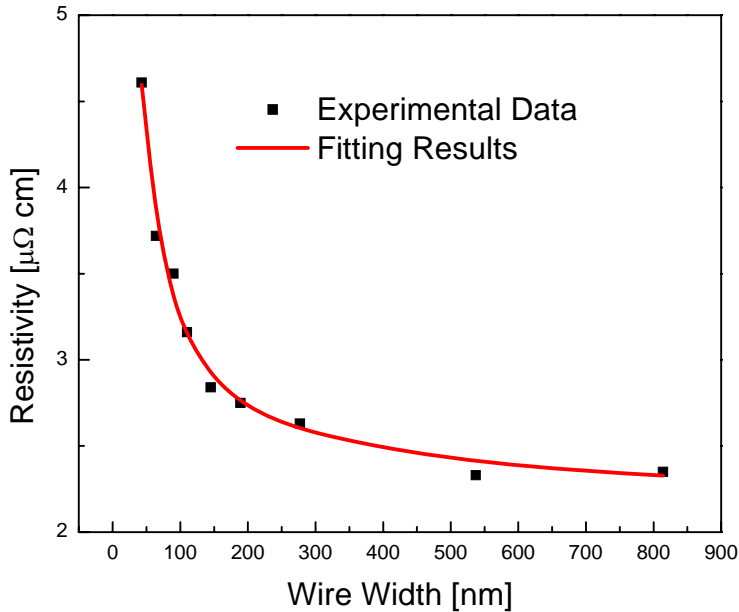


Fig.1.9: Evolución de la resistividad de un nanohilo con la anchura del mismo. La resistividad aumenta al reducir la anchura porque se incrementan los choques electrón-pared. Se observa un mínimo experimental en torno a diámetros de 500 nm. [Shi06]

Si para nanoestructurar la malla reducimos tanto el periodo como la anchura de dedo podemos entrar en un régimen en el cual ambos sean comparables a las longitudes de onda incidentes. En el caso de la propagación de la luz, la longitud de onda es la longitud característica antes aludida, por lo que es previsible que no podamos utilizar aproximaciones de rayos u óptica geométrica. En este escenario la transmisión óptica de la malla dejará de estar bien definida por el factor de sombra geométrico, F_{sombra} .

Es bien sabido, que si se hace pasar luz por aperturas u objetos comparables al tamaño de la longitud de onda se producen efectos de difracción, resonancias de Mie, resonancias de plasmón de superficie localizadas, plasmones de superficie propagantes, fenómenos de transmisión óptica extraordinaria, etc... no explicables en el marco de la óptica geométrica. El estudio de esta fenomenología propia de la nanoescala ha dado lugar al desarrollo de la tecnología fotónica y plasmónica que han tenido aplicación en multitud de áreas [Ebbesen98] [Martin-Moreno01] [Barnes03][Sukharev07][Homola08][Soukoulis11][Boltasseva11][Søndergaard12] [Lal12].

Las particularidades de estos efectos hacen que sean muy sensibles a las características concretas de cada problema como forma, tamaño, polarización de la luz, ángulo de incidencia, longitud de onda y combinación de materiales por lo que para poder determinar su influencia debemos hacer simulaciones de campo completo.

Hay varios estudios previos de células solares con nanoestructuras metálicas principalmente centrados en conseguir un aumento del camino óptico en el interior de la célula para aumentar la absorción [Eisele01][Tobias08][Atwater10][Pillai10] [Mokkapati12]. Normalmente se trata de nanoesferas distribuidas aleatoriamente [Nakayama08][Catchpole08], pero también hay estudios con electrodos en forma de malla [Munday11][Aydin11][van de Groep12]. Este campo llamado de Electrodos Transparentes está cogiendo bastante impulso en los últimos años, centrado sobre todo en aplicaciones para fotodetectores, células solares ultra finas y LEDs [Knight13][Massiot13][van de Groep15]. En alguno de estos trabajos previos se estudia la malla sobre un sustrato transparente, desaprovechando la ventaja de tener un sustrato con un alto índice de refracción como el GaAs que proporciona una mayor densidad de estados accesibles [Pillai10][van de Groep12]. Además, ninguno de estos estudios está pensado para su uso en concentración, por lo que las dimensiones utilizadas no son apropiadas para el transporte de gran cantidad de corriente.

Este escenario nos ha servido de motivación para creer que como diría Feynman “There's Plenty of Room at the Bottom” [Feynman59] y que la nanoestructuración de la malla frontal puede ser un prometedor camino para el aumento de la eficiencia de las células solares.

1.4 Nuestra Propuesta

Una vez planteada la motivación de la investigación, vamos a explicar cómo hemos abordado este estudio. Lo hacemos de manera cronológica pues hay muchas cosas aprendidas por el camino que han ido dando forma a nuestra propuesta final.

Al inicio del estudio nos propusimos dos objetivos:

- a) Lograr efectos de atrapamiento de luz por dispersión en ángulo de la luz incidente para poder reducir el espesor de las células. Se posibilita así el uso de materiales cuya longitud de difusión de minoritarios es menor que el espesor necesario para una completa absorción en incidencia normal. A tal efecto, se estudiaría la fabricación de mallas con periodos comparables a la longitud de onda incidente.
- b) Mejorar la resistencia de emisor de las células manteniendo el resto de parámetros invariables. Para ello se estudiaría la fabricación de mallas con periodos y anchuras de dedos reducidos en torno a un orden de magnitud comparados con las mallas estado del arte, pero manteniendo el factor de sombra. Esto conllevaba que las anchuras de los dedos de la malla fueran del orden de la longitud de onda incidente.

Los primeros resultados obtenidos en busca de la consecución del primer objetivo nos hicieron ver que la nanoestructuración de las mallas de contacto no sólo produce atrapamiento de luz debido al acoplamiento de la luz incidente a los modos difractados como creíamos: la transmisión de la malla viene dada por efectos más allá de la óptica geométrica que deben ser estudiados antes de determinar las dimensiones óptimas de la malla. En cuanto a la fabricación, estos primeros resultados nos mostraron su dificultad y por tanto la necesidad de encontrar un procesado efectivo, reproducible y escalable a grandes áreas para poder abordar la definición de las mallas para la mejora de la resistencia. Éste debería ser lo suficientemente flexible como para permitir la obtención de anchuras de línea y periodos en un rango amplio para poder adaptarnos a la opción de mayor transmisión óptica.

Alertados por la posibilidad de que en el caso de las mallas pensadas para disminuir la resistencia de emisor, lo que ganáramos en resistencia lo perdiéramos por un posible aumento de la sombra efectiva empezamos un estudio por medio de simulaciones de campo completo. En este estudio se variarían el periodo, la anchura y el factor de sombra para determinar la geometría óptima en términos de transmisión. El estudio mediante simulaciones nos confirmó que efectivamente la transmisión óptica era muy distinta de la esperada en base a la geometría.

Afortunadamente en el rango de tamaños que cumplían los requisitos para un funcionamiento eléctrico óptimo (en torno a 500 nm) y para los que la fabricación no es extremadamente exigente, la transmisión era mayor que la esperada en base a la óptica geométrica. Más aún, también se producían efectos de atrapamiento de luz. Es decir, con una sola malla podíamos abordar los dos objetivos iniciales y sumar la ventaja de una transmisión óptica mejorada.

Resumiendo, la tesis que se defiende en este trabajo es:

Es posible reducir la anchura de las líneas de la malla frontal en las células solares de concentración a unas pocas centenas de nm. Reduciendo en la misma proporción el periodo de la malla a decenas de um se puede mantener una buena resistencia de malla reduciendo la resistencia de emisor de la célula. Debido a efectos de óptica electromagnética que sólo son relevantes cuando la anchura de los dedos de metalización es menor que la longitud de onda, la transmisión óptica de la malla sobre la célula solar es máxima para anchuras de dedo lo suficientemente pequeñas como para que empiece a ser efectiva la dispersión de Rayleigh pero no tan pequeñas como para que la extinción esté dominada por resonancias como la monopolar o de plasmones de superficie localizados.

Nuestra propuesta se concreta en fabricar mallas con las siguientes características (Fig.1.10):

$$L_{fg} = 1 \text{ mm}$$

$$W_{fg} = 500\text{-}600 \text{ nm}$$

$$h_{fg} = 500\text{-}600 \text{ nm}$$

$$S = 16,7 \text{ }\mu\text{m}$$

$$F_{\text{sombra}} = 3\%$$

$$R_E = 500 \text{ }\Omega / \square$$

$$R_M \leq 0,2 \text{ }\Omega / \square$$

$$\rho_{CF} \leq 5 * 10^{-6} \text{ }\Omega * \text{cm}^2$$

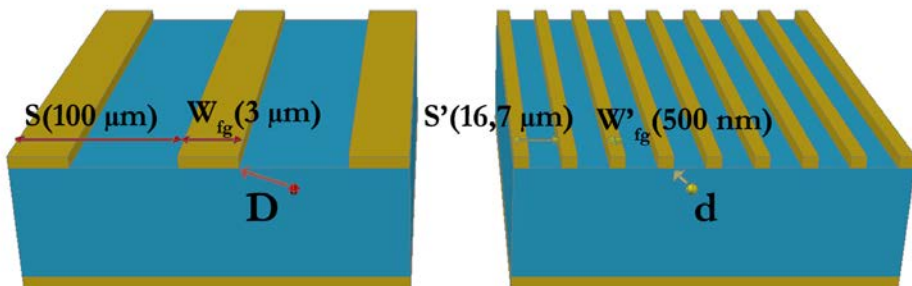


Fig. 1.10: Esquema de una malla tradicional y de la malla que proponemos nosotros para mejorar la eficiencia. Se muestra la diferencia de distancia $D-d$ que recorren los portadores a través del emisor

Queremos demostrar que se abre un nuevo escenario en el cual se supera el compromiso tradicionalmente aceptado permitiendo la mejora conjunta de la fotogeneración y de la resistencia de la malla. Este escenario permitiría una reducción del espesor total de la célula y/o aumento de su eficiencia cuántica por efectos de atrapamiento, una optimización de la capa emisora y un aumento del rango de concentración, redundando en un aumento mayor de la eficiencia y en el abaratamiento de los costes de la electricidad finalmente producida.

1.5 Estructura de la Tesis

La tesis se divide en 5 capítulos:

1. **Metodología:** En este capítulo se presentan brevemente las técnicas utilizadas a lo largo del trabajo. Se explican las variables que las gobiernan y el motivo por el que las hemos escogido.
2. **Teoría y Estudio de la transmisión óptica de la malla:** Se explicarán desde un punto de vista teórico en base a la teoría de la dispersión de luz desarrollada por Mie los distintos efectos ópticos que se producen en las mallas. Se presentarán a continuación las simulaciones ópticas realizadas para entender la transmisión óptica y el atrapamiento de luz. Se empieza con simulaciones del caso más sencillo, llegando al caso más realista posible.
3. **Desarrollo del Procesado de Fabricación:** Se explicarán los diferentes procesados que se han diseñado y ejecutado para la fabricación de las muestras para las medidas experimentales. Se explicará cómo se ha ido refinando el procesado hasta llegar al procesado que permite fabricar las mallas que las simulaciones han señalado como óptimas.
4. **Resultados Experimentales:** En este capítulo se presentarán las características de las muestras que se han medido y se comparará su comportamiento con el predicho por las simulaciones.
5. **Conclusiones y Trabajo Futuro:** En este breve capítulo se expondrán las principales conclusiones que arroja el trabajo realizado y los caminos abiertos que quedan por recorrer.

Capítulo 2

Metodología

En este capítulo se hará una breve descripción de las técnicas y procedimientos utilizados a lo largo de este trabajo. Se empieza por la parte de simulaciones por ordenador, haciendo especial énfasis en el método FDTD. Se pasará posteriormente a describir los aspectos más relevantes para nuestro trabajo de las distintas técnicas de micro y nanofabricación. Finalmente se pasa a describir las técnicas de caracterización de microscopía, eléctricas y de fotocorriente.

2.1 Simulaciones

Inicialmente y para familiarizarnos con el problema de la dispersión y extinción de la luz producida por nanohilos, hemos aplicado, mediante scripts de Python y Fortran, las ecuaciones de Mie que describen la extinción (dispersión + absorción) de la luz al incidir sobre un cilindro [Mie][Bohren08]. Los resultados de este ejercicio se muestran en el capítulo 2, y revelan algunos de los aspectos más importantes del problema, tales como el efecto del índice de refracción, de la dispersión cromática, las resonancias de plasmón de superficie y la importancia del modo monopolar en el caso de la polarización paralela al cilindro.

Para abordar casos más directamente relevantes para el problema tecnológico que nos ocupa, hemos utilizado simulaciones de campo completo utilizando el método de diferencias finitas en el dominio temporal, FDTD por sus siglas en inglés.

2.1.1 Teoría de FDTD

El método de FDTD se basa en el cálculo iterativo de los campos electromagnéticos tras sustituir las derivadas temporales y espaciales aparecidas en las ecuaciones de Maxwell por diferencias finitas [Schneider10]. Para ello necesita de la discretización espacio temporal del problema a analizar, ya que los valores de los campos en un punto del espacio y para un determinado momento, van a depender de los valores en ese punto en un instante anterior y de los valores en puntos espaciales contiguos en ese determinado momento.

Las diferencias finitas son expresiones del tipo:

$$\frac{f(x+b) - f(x+a)}{b-a}$$

y son muy utilizadas para el cálculo de derivadas en métodos numéricos.

Hay varios tipos de diferencias finitas siendo la utilizada por el FDTD la llamada “central” cuya expresión es del tipo

$$\frac{f(x + \frac{1}{2}h) - f(x - \frac{1}{2}h)}{h}$$

, con h el parámetro de celda utilizado.

La conexión entre las diferencias finitas centrales y las derivadas es directa si se piensa en la expansión de Taylor de una función en torno a un punto desplazado $\pm \frac{\delta}{2}$ del origen:

$$f\left(x_0 + \frac{\delta}{2}\right) = f(x_0) + \frac{\delta}{2}f'(x_0) + \frac{1}{2!}\left(\frac{\delta}{2}\right)^2 f''(x_0) + \frac{1}{3!}\left(\frac{\delta}{2}\right)^3 f'''(x_0) + \dots$$

$$f\left(x_0 - \frac{\delta}{2}\right) = f(x_0) - \frac{\delta}{2}f'(x_0) + \frac{1}{2!}\left(\frac{\delta}{2}\right)^2 f''(x_0) - \frac{1}{3!}\left(\frac{\delta}{2}\right)^3 f'''(x_0) + \dots$$

Restando una de la otra se obtiene:

$$f\left(x_0 + \frac{\delta}{2}\right) - f\left(x_0 - \frac{\delta}{2}\right) = \delta f'(x_0) + \frac{2}{3!}\left(\frac{\delta}{2}\right)^3 f'''(x_0) + \dots$$

Que resolviendo para $f'(x_0)$ queda:

$$\frac{df(x)}{dx} \Big|_{x=x_0} = \frac{f\left(x_0 + \frac{\delta}{2}\right) - f\left(x_0 - \frac{\delta}{2}\right)}{\delta} + o(\delta^2)$$

Si el parámetro del mallado, δ , es lo suficientemente pequeño, el error cometido al truncar el lado derecho en primer orden será despreciable. Así obtenemos la manera de calcular la derivada de una función en un punto evaluando la diferencia entre los valores de la función en dos puntos vecinos.

En el caso concreto de las ecuaciones de Maxwell y simplificando para el caso más sencillo de propagación unidimensional en la dirección x y con el campo eléctrico, E , confinado a la dirección z , las leyes de Ampère y Faraday quedarían:

$$-\mu \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t} = \nabla \times \mathbf{E} = \begin{vmatrix} \hat{\mathbf{a}}_x & \hat{\mathbf{a}}_y & \hat{\mathbf{a}}_z \\ \frac{\partial}{\partial x} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & E_z \end{vmatrix} = -\hat{\mathbf{a}}_y \frac{\partial E_z}{\partial x}.$$

$$\epsilon \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} = \nabla \times \mathbf{H} = \begin{vmatrix} \hat{\mathbf{a}}_x & \hat{\mathbf{a}}_y & \hat{\mathbf{a}}_z \\ \frac{\partial}{\partial x} & 0 & 0 \\ 0 & H_y & 0 \end{vmatrix} = \hat{\mathbf{a}}_z \frac{\partial H_y}{\partial x}.$$

O en su forma escalar:

$$\mu \frac{\partial H_y}{\partial t} = \frac{\partial E_z}{\partial x} \quad \Leftrightarrow \quad \frac{\partial E_z}{\partial t} = \frac{\partial H_y}{\partial x}$$

Para sustituir las derivadas por diferencias finitas, dividimos el espacio en celdas de salto Δx y el tiempo en celdas de salto Δt y evaluamos la primera ecuación en el punto $\left(\left(m + \frac{1}{2} \right) \Delta x, q \Delta t \right)$ y la segunda en el punto $\left(m \Delta x, \left(q + \frac{1}{2} \right) \Delta t \right)$:

$$\mu \frac{\partial H_y}{\partial t} \Big|_{(m+1/2)\Delta x, q\Delta t} = \frac{\partial E_z}{\partial x} \Big|_{(m+1/2)\Delta x, q\Delta t} \quad \Leftrightarrow \quad \frac{\partial E_z}{\partial t} \Big|_{m\Delta x, (q+1/2)\Delta t} = \frac{\partial H_y}{\partial x} \Big|_{m\Delta x, (q+1/2)\Delta t}$$

Sustituyendo las diferencias finitas quedan:

$$\mu \frac{H_y^{q+1/2} [m + 1/2] - H_y^{q-1/2} [m + 1/2]}{\Delta t} = \frac{H_z^q [m + 1] - H_z^q [m]}{\Delta x}$$

$$\epsilon \frac{E_z^{q+1} [m] - E_z^q [m]}{\Delta t} = \frac{H_y^{q+1/2} [m + 1/2] - H_y^{q+1/2} [m - 1/2]}{\Delta x}$$

Que resolviendo para $H_y^{q+1/2} [m + 1/2]$ y $E_z^{q+1} [m]$, llegamos a:

$$H_y^{q+1/2} \left[m + \frac{1}{2} \right] = H_y^{q-1/2} \left[m + \frac{1}{2} \right] + \frac{\Delta t}{\mu \Delta x} \left(E_z^q [m + 1] - E_z^q [m] \right)$$

$$E_z^{q+1} [m] = E_z^q [m] + \frac{\Delta t}{\epsilon \Delta x} \left(H_y^{q+1/2} \left[m + \frac{1}{2} \right] - H_y^{q+1/2} \left[m - \frac{1}{2} \right] \right)$$

De esta manera podemos obtener el campo magnético (eléctrico) futuro en un punto, sabiendo el campo magnético (eléctrico) en ese punto en el momento pasado y los valores del campo eléctrico (magnético) en puntos vecinos en el momento actual.

La manera de proceder es hacer una iteración temporal para obtener el campo magnético en el momento futuro en todo el espacio y luego hacer lo propio con el campo eléctrico y volver a empezar hasta haber completado el tiempo de simulación deseado. Parece por tanto un método sencillo de entender y aplicar, pero como cualquier método de simulación tiene, aplicado a cada caso concreto, sus ventajas y limitaciones y hemos de evaluar si en nuestro caso las primeras prevalecen.

Las principales limitaciones del método FDTD aplicado a nuestro caso son:

- Los resultados dependen de la discretización (o mallado) del espacio elegida. Por un lado hay que tener cuidado de que cada celda sea de un mismo material para que la permitividad y permeabilidad tengan valores definidos. Por otro hay que elegir un mallado lo suficientemente fino como para describir adecuadamente fenómenos tales como las resonancias plasmónicas que localizan fuertemente el campo.
- El método FDTD requiere ajustar el índice de refracción experimental de cada material a una combinación de funciones analíticas que pueden no dar una descripción adecuada si se estudia un rango muy amplio de frecuencias.

Las principales ventajas del método FDTD aplicado a nuestro caso son:

- Al ser el análisis en el dominio temporal, se permite la resolución multiespectral en una sola simulación.
- El mallado permite especificar exactamente las propiedades electromagnéticas de cada punto del mallado, permitiendo una gran versatilidad en las formas y materiales utilizados.
- El resultado del cálculo efectuado son directamente los campos en el área de interés, por lo que no hay que hacer ningún posprocesado de los datos.
- Permite ver la evolución tanto espacial como temporal del campo.
- Se pueden obtener datos del campo lejano mediante transformadas de Fourier.
- Permite la imposición de condiciones de contorno periódicas o totalmente absorbentes (PML de sus siglas en inglés: Perfect Matching Layer), por lo que se pueden simplificar las regiones de simulación y ahorrar recursos computacionales.
- Es especialmente apropiado para casos en los que haya objetos de tamaño comparable a la longitud de onda que se propaga y en el que pueden ocurrir fenómenos de resonancias.

- Los tamaños y simetrías del problema nos permiten aprovechar las condiciones de contorno periódicas y hacer simulaciones en 2D por lo que los recursos utilizados no son excesivos y las simulaciones suelen tardar alrededor de 60-90 min en los casos más complejos, usando un servidor de calculo con 64 núcleos de y 1024 Gb de memoria RAM.

Viendo todo esto, es aparente que el FDTD es un método muy apropiado para nuestro caso. A continuación detallaremos alguna cuestión técnica empleada en nuestras simulaciones, como la fuente de luz escogida, elección de materiales, celda de simulación, condiciones de contorno, monitores empleados y restricciones de mallado.

2.1.2 Nuestras Simulaciones

El software empleado para nuestras simulaciones ha sido el FDTD Solutions de Lumerical [Lumerical]. Nuestro caso tipo es el de células solares tándem de concentración en el que la luz incidente es una onda plana formada por todas las longitudes de onda, no polarizada y que incide perpendicularmente. Se ha escogido como fuente una onda plana formada con longitudes de onda entre 350-1600 nm incidiendo perpendicularmente desde una altura de 5 μm sobre la superficie.

Como la luz solar está sin polarizar, se han estudiado los casos de luz totalmente polarizada en la dirección paralela al eje de la línea y completamente transversal y la media de ambas nos dará el caso sin polarizar.

Otro tema importante es la parametrización del índice de refracción de los materiales, que en el software de Lumerical se hace ajustando una función analítica a los datos provenientes de una librería de materiales incluyendo varias fuentes bibliográficas [Palik][Johnson],... El origen del problema por el que no se pueden usar directamente los datos tabulados en frecuencia es que el método FDTD hace los cálculos en el dominio temporal, no en el dominio de frecuencia. La elección de los datos a ajustar, y la calidad del ajuste pueden afectar en gran medida al resultado obtenido.

Éstos han sido los materiales utilizados:

GaAs: Palik

SiO₂: Palik

Ag: Palik

ZnS: Palik

Au: Johnson and Christy

AlInP: SOPRA

Si₃N₄: Baak

Los ajustes de las constantes eléctricas, necesarios para el FDTD, se han hecho aumentando el número de parámetros libres tanto como fuera necesario para garantizar un comportamiento lo más real posible, y si no era posible lograr un ajuste a todo el espectro, se dividía la simulación en espectros más pequeños. En estos casos, la fuente se generaba como en las simulaciones de todo el espectro: con todas las longitudes de onda del espectro total. Esto se hace así para no modificar los valores de potencia destinada a cada λ y que las simulaciones sean comparables, ya que si la anchura espectral de la fuente es distinta, el pulso de luz generado es distinto.

A la hora de elegir la celda (Fig.2.1), se han utilizado los tamaños correspondientes a un periodo de la malla a simular en la dirección x y se han aplicado condiciones de contorno periódicas.

En la dirección y , dirección de propagación de la onda plana, el tamaño escogido ha sido $8 \mu\text{m}$, $6 \mu\text{m}$ por encima de la superficie de la célula y $2 \mu\text{m}$ por debajo, suficiente para evaluar la luz reflejada en la superficie, la transmitida y poder evaluar la absorción en un dispositivo delgado. En esta dirección se han escogido condiciones de contorno perfectamente absorbentes, 12 PML, para evitar que luz que debería salir de la región de simulación vuelva a entrar en ella.

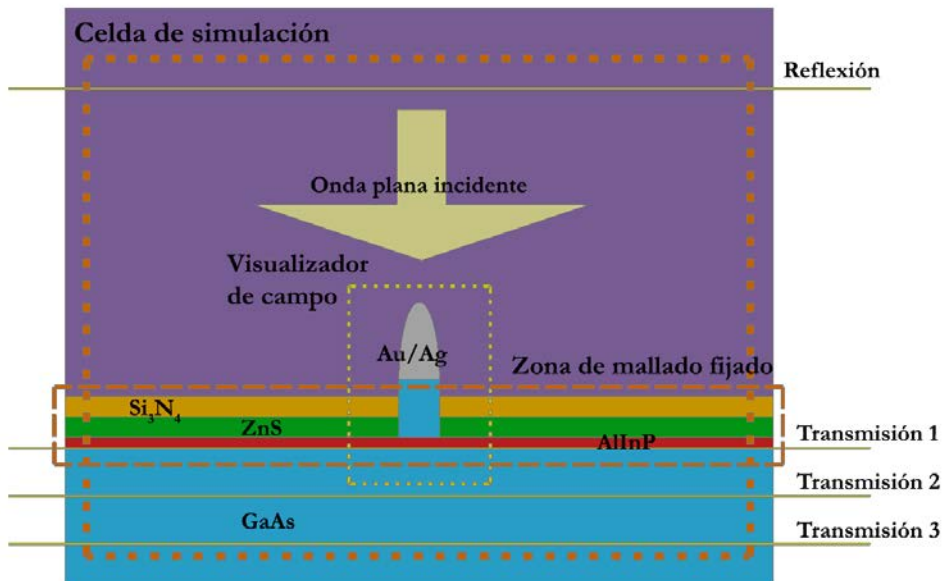


Fig. 2.1: Esquema de la celda de simulación. La celda tiene condiciones de contorno periódicas en los laterales y capas absorbentes, PML, arriba y abajo. Contiene una zona de mallado fijado para controlar la posición del monitor de transmisión 1 en la superficie. Se utilizan varios monitores de transmisión para poder ver efectos de variación de camino óptico y el monitor de reflexión está por encima de la fuente de luz. También hay un monitor alrededor de la línea que nos permite visualizar el campo espacialmente en cada punto para cada longitud de onda.

Se han utilizado varios monitores de distinta clase para obtener la información necesaria. Para obtener los valores de transmisión a través de una superficie, que es el dato principal que buscamos, se han utilizado monitores del dominio-frecuencia “campo y potencia” 1D que evalúan la integral de flujo del vector de Poynting en esa superficie para cada λ . En todas las simulaciones se utiliza un monitor de reflexión situado 500 nm por encima de la fuente y otro monitor de transmisión justo en la entrada de la célula, para poder computar la transmisión, la reflexión y la absorción producidas por la malla respecto de la muestra de referencia. Dependiendo de la simulación se añaden más monitores a distintas profundidades de la célula o por encima de ella, por ejemplo para tener información de la fotocorriente generada a cada profundidad dentro de la célula, lo que nos da información sobre el aumento de camino óptico debido a la dispersión de la luz al entrar en la célula.

Para obtener perfiles de campo a una longitud de onda determinada, que permitan ver resonancias o aspectos puntuales se han utilizado monitores de tipo dominio-frecuencia “campo y potencia” 2D, en una región muy próxima a la línea de metal, como de $2\ \mu\text{m}$ de ancho* $1\ \mu\text{m}$ de alto.

Debido a que Lumerical adjudica a los monitores el valor calculado en el punto medio de la celdilla de mallado en la que están insertos, hemos ajustado la finura del mallado en la zona en donde se encuentran los monitores de tal manera que los monitores siempre se sitúen en a mitad de la celdilla mallado utilizando un mallado manual en lugar del mallado automático usado por defecto. De no hacerse así, el mallado automático del software variaría de una simulación con línea a una sin línea, y eso puede hacer que el monitor en una se sitúe unos nm por encima o debajo de la otra. Este es un aspecto muy sensible para la comparación de ambas configuraciones, sobre todo para longitudes de onda cortas que son muy rápidamente absorbidas y nos podría llevar a confusión. El monitor de reflexión y los monitores situados dentro de la célula no se ven afectados por cambios de mallado ya que se encuentran en zonas homogéneas, pero el monitor de transmisión se halla en la zona de más variación de materiales de la simulación por lo que en esa zona sí que es necesario fijar el mallado. Estudios de convergencia y tiempo de computación nos han llevado a restringir el mallado a 4 nm en la zona de el ARC, línea y entrada a la célula. En el resto de la celda se deja que el software elija y racionalice los recursos de computación.

2.2 Fabricación

Las características de las mallas que queremos fabricar: líneas de anchuras en torno a los 400-600 nm con relación de aspecto igual o superior a 1, dispuestas en periodos de 10-16 μm , que puedan tener diseños 2D y que cubran áreas de al menos 1 mm^2 , exigen un proceso de fabricación complejo. El clásico proceso de litografía-metalización-liftoff utilizado para definir las mallas tradicionales nos limitaría tanto el espesor total como la relación de aspecto de la metalización, por lo que hay que combinar varias técnicas en una sucesión de una docena de pasos. A continuación explicaremos en qué consisten estas técnicas y el por qué de su elección siguiendo el orden cronológico del procesado.

Las mallas se han fabricado tanto sobre sustratos semi-aislantes de GaAs como sobre dispositivos fabricados epitaxialmente mediante MBE en nuestro laboratorio. Debido a que la epitaxia por MBE no influye decisivamente en el procesado de la malla, y a que el trabajo de epitaxia ha sido llevado a cabo principalmente por Yolanda González y José María Ripalda, no se describe aquí esta técnica, de la que ya se ha escrito mucho en otras tesis del grupo.

2.2.1 PECVD

Las resinas que permiten la definición de tamaños laterales muy estrechos, suelen ser de un espesor comparable a la anchura deseada, mientras que los procesos de lift-off requieren de una relación de alturas mayor de 1:3 entre estructura y resina. Esto hace que no haya resinas que permitan definir mediante lift-off nuestras líneas. La manera de sortear este obstáculo es utilizar una resina fina para poder definir lateralmente los motivos y utilizar una capa sacrificial entre resina y muestra que permita conseguir la altura deseada. En nuestro caso utilizamos una capa de unos 600 nm de SiO_x depositada mediante la técnica de deposición química en fase vapor activada por plasma (PECVD por sus siglas en inglés).

Esta técnica consiste en la síntesis química y deposición en fase vapor del material deseado a través de la generación por radio-frecuencia (RF) de un plasma en la mezcla formada por unos gases precursores [Oxford]. El proceso ocurre en un reactor que dispone de un electrodo conectado a tierra donde se sitúa la muestra y otro electrodo que va conectado a una fuente de RF. En esta cámara se hace vacío y posteriormente se introducen los gases precursores mientras se calienta la muestra a la temperatura deseada. Una vez alcanzados los valores de presión y temperatura deseados se conecta la fuente de RF generándose un plasma. Esto transforma a los gases en una mezcla de iones, radicales reactivos, átomos neutros y otras especies altamente excitadas, que reaccionan sobre el sustrato dando lugar a la síntesis del material deseado.

Esta técnica tiene varias ventajas sobre la deposición química en fase vapor (CVD) que son claves en nuestro proceso y por lo que ha sido escogida:

- La energía requerida para la síntesis química de los materiales es proporcionada por el plasma, por lo que se permite tener una temperatura mucho más baja (300°C) y por tanto compatible con los demás procesos, especialmente con la metalización trasera.
- Las tensiones de la capa depositada pueden ser controladas mediante la frecuencia de RF, pudiendo obtener capas sin tensión, lo que es vital para una capa gruesa como la nuestra.
- Las capas obtenidas muestran una gran adhesión, uniformidad y cubren homogéneamente la superficie, aspectos clave para lograr una buena litografía y reproducibilidad en oblea.

En concreto las condiciones que nosotros hemos utilizado con Óxido Nitroso y Silano como precursores son:

$$T^a = 300^{\circ}\text{C}$$

$$\text{RF} = 14\text{MHz},$$

$$P = 20\text{W}$$

$$\text{tasa de depósito} = 30 \text{ nm/min}$$

2.2.2 Definición de Patrones por Litografía, Metalización y Lift-off

La estrategia más utilizada para definir las mallas de metalización es la de delimitar las zonas donde queremos la presencia del metal mediante resinas sensibles a la luz UV y fácilmente solubles. A esta técnica se le llama litografía óptica. Las dimensiones mínimas que se pueden definir mediante litografía óptica convencional son del orden de la longitud de onda utilizada.

La técnica consiste básicamente en recubrir la muestra con una resina que cambia sus propiedades de solubilidad en un disolvente selectivo al ser irradiada con una determinada energía de fotón. Esto ocurre porque la energía que recibe es capaz de alterar los enlaces en las largas cadenas de polímeros que forman la resina, rompiendo o formando enlaces dependiendo de si se trata de resina positiva o negativa, respectivamente. En la Fig. 2.2 podemos observar el proceso seguido.

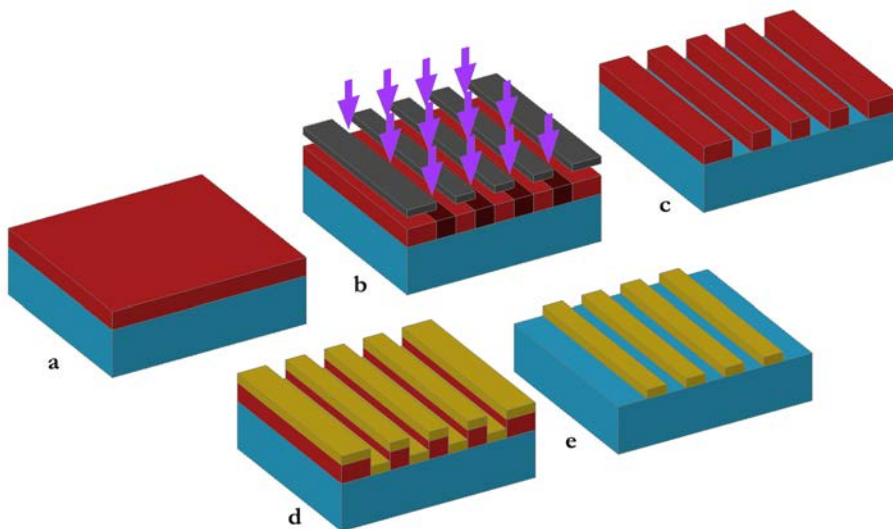


Fig. 2.2: Esquema del proceso de definición de patrones mediante litografía/metalización/lift-off. a) Se aplica la resina fotosensible b) se irradian las áreas deseadas c) se revela la resina d) se metaliza la muestra, el metal cubre tanto las zonas cubiertas como descubiertas de resina e) se disuelve la resina restante eliminando el metal depositado sobre ella

El objetivo es que de toda la capa de resina aplicada se disuelvan sólo aquellas zonas donde queremos que se deposite el metal, por lo que tenemos que ser capaces de irradiar selectivamente la superficie. Una vez irradiada, la muestra se introduce en el disolvente que selectivamente disuelve la resina revelando el patrón deseado sobre la resina. A continuación, la muestra se introduce en un sistema de metalización, como se verá en la próxima sección, que metaliza toda la muestra. Posteriormente la muestra es introducida en un disolvente orgánico no selectivo, normalmente acetona, que disuelve la resina que permanecía sobre la muestra arrastrando el metal depositado sobre ella de tal manera que como resultado obtenemos la superficie limpia allí donde quedaba resina y cubierta de metal donde no. A este último paso se le conoce como “lift-off” por su significado en inglés de despegar/levantar.

2.2.2.1 Litografía

Nosotros hemos utilizado tres técnicas para la definición de patrones: la litografía óptica a través de máscara para motivos “grandes” (> 400 nm y áreas mm^2), la litografía por interferencia laser (LIL) para motivos “intermedios” (200-400 nm y áreas mm^2) y la litografía por haz de electrones para motivos “pequeños” (< 200 nm y áreas μm^2). Ésta última utiliza el barrido de un haz focalizado de electrones para la definición de patrones, cuyo funcionamiento se explicará en otra sección.

La litografía óptica de contacto es la técnica más utilizada para definir patrones micrométricos y su resolución puede ser extendida hasta los 400nm con el equipamiento adecuado. Esta técnica utiliza radiación ultravioleta, que se hace pasar a través de una máscara antes de llegar a la muestra. La misión de la máscara es dejar pasar la luz allí donde se desee y evitar su transmisión en el resto del área. Esto se consigue utilizando un vidrio en donde se ha depositado Cr en las zonas de sombra. Esta máscara se suele encargar a una empresa una vez decidido el diseño y su uso es ilimitado si se utiliza adecuadamente. Salvo los tamaños mínimos, no hay restricciones a la hora de diseñar la máscara.

Los parámetros a controlar para la perfecta definición son el tiempo de exposición de la resina y el tiempo de revelado de la misma, que determinan la cantidad de resina disuelta. Por un lado una exposición insuficiente, impide que las cadenas de polímero cambien su estructura, especialmente en las zonas menos expuestas tales como los motivos pequeños y las zonas más profundas de la resina, haciendo que la transferencia del patron no sea fiel. Por el otro, una exposición excesiva puede hacer que zonas aladañas que deberían ser sombreadas reciban energía suficiente como para afectar a la estructura del polímero, haciendo que las fronteras no sean abruptas cambiando las dimensiones laterales del motivo. Además se puede adelgazar la resina perjudicando el paso de lift-off. El tiempo de revelado afecta en la misma dirección, pues un tiempo muy corto deja restos indeseados de resina y un tiempo excesivo puede disolver zonas en las que la resina sea necesario para siguientes pasos del procesado.

Como es fácil de entender, la resolución está muy afectada por la separación entre máscara y muestra, ya que una vez atravesada la máscara el haz de luz, aunque altamente colimado, se difracta en los bordes de la máscara, haciendo las fronteras entre zonas de luz y sombra más difusas. Es por tanto necesario que para una alta resolución como la que nuestras líneas demandan, el contacto entre muestra y máscara sea lo más íntimo posible. En nuestro caso esta situación se consigue haciendo vacío entre la muestra y la máscara mientras la muestra es presionada contra la máscara con nitrógeno seco a una presión ligeramente superior a la atmosférica empujando perfectamente la muestra contra la máscara.

Aún y todo si la resina no es perfectamente plana, bien por acumulación o vaciado de resina en alguna zona, bien porque cierta suciedad ha quedado pegada, este modo de vacío no conseguirá que el contacto sea perfecto y en esas zonas de imperfecciones se perderá resolución. Es por tanto de capital importancia la limpieza y una aplicación homogénea de la resina sobre la muestra. Esto se consigue aplicando la resina disuelta sobre la muestra mientras ésta gira a 2000-6000 rpm, consiguiendo que la fuerza centrífuga esparza la resina homogéneamente. Obviamente cuanto más redonda sea la muestra mayor homogeneidad de aplicación se conseguirá debido a temas de isotropía.

Una vez esparcida, hay que curar la resina para eliminar cualquier rastro de disolvente, que altere propiedades químicas y geométricas. Esto se hace bien en un horno o en un plato caliente (hot-plate) teniendo cada resina su temperatura y tiempo de curado. Idealmente todo este proceso ha de hacerse en una Sala Blanca, para evitar suciedad y cuya iluminación carezca de luz ultravioleta que afecte a la resina a lo largo del proceso.

Cuando la resolución mínima no es un problema, esta técnica ofrece un gran número de ventajas que hacen de ella nuestra elección (Fig. 2.3):

- Es una técnica que permite definir patrones en áreas grandes: obleas de 2" enteras por ejemplo.
- Permite el dibujo de patrones tan complejos como se desee y permite que estos patrones cambien a lo largo de la máscara, pudiendo probar distintos diseños de dispositivo en una única tanda de litografía sobre un mismo sustrato.
- Aunque por cada diseño a probar haya que hacer una máscara, una vez perfeccionado el diseño total permite repetir el patrón idénticamente de manera rápida, lo que le hace una técnica muy fácilmente industrializable.

En nuestro caso las resinas utilizadas han sido la shipley s1805 para definición de motivos pequeños (500-700 nm) y de la shipley s1813 para motivos grandes ($>1 \mu\text{m}$) [Shipley]. La diferencia entre ambas es la dilución de la resina, lo que resulta en un diferente espesor final, siendo 500 nm en la primera y $1,3 \mu\text{m}$ en la segunda. Ambas se han aplicado sobre las muestras a una velocidad de 5000 rpm durante 60" y el curado se ha realizado en hot-plate a 105°C durante 60". La lámpara que utilizamos en la alineadora MA6/B6 de Süss Microtec es de alta presión de mercurio que emite las líneas 250-313-365-405-436 nm con una potencia media de 10 W/cm^2 , por lo que la exposición utilizada para la s1805 es de 2" y para la s1813 de 6" y el revelado es para ambas de 45". El modo vacío se utiliza sólo para definir las mallas con dedos de 500-600 nm.

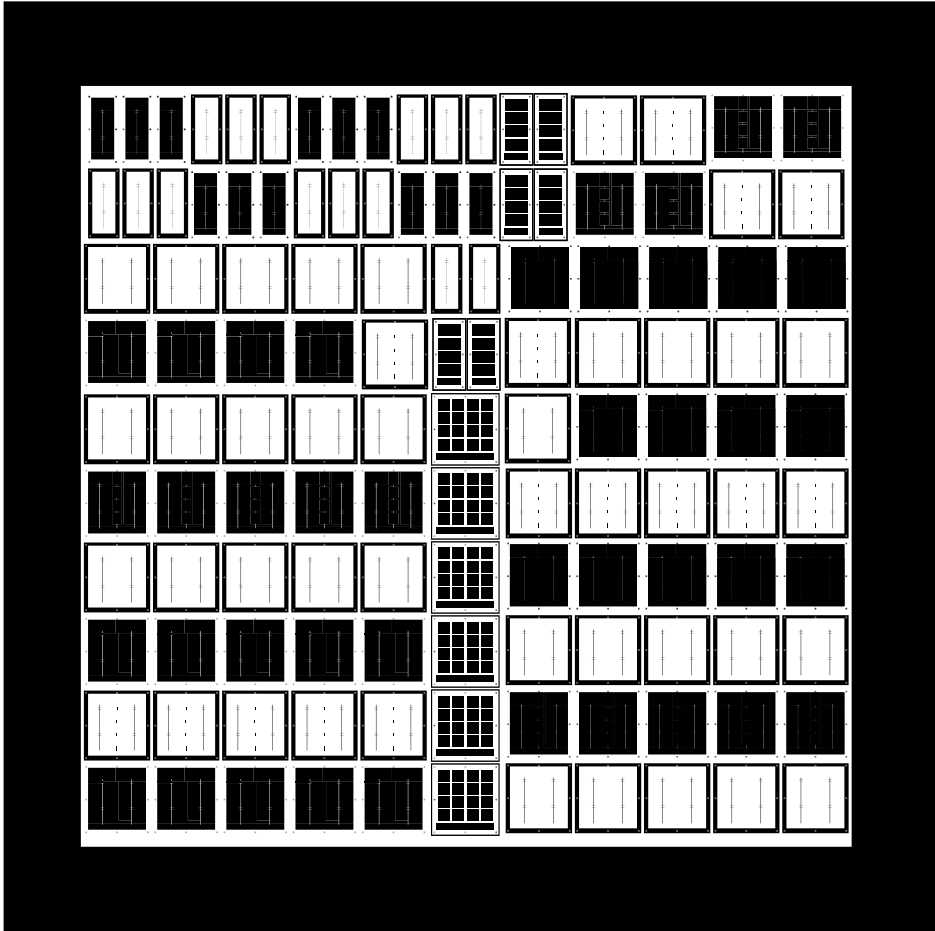


Fig. 2.3: Esquema de una máscara diseñada por nosotros para este trabajo. Se ha utilizado el software kLayout para el dibujo de las máscaras, permitiendo la definición de patrones en áreas de 4 pulgadas. La máscara es de vidrio y las zonas sombreadas están metalizadas con Cr. Debido a la escala no se pueden observar los motivos más pequeños de 500 nm. Se observa la posibilidad de variar de patrones a lo largo de la máscara, lo que se ha aprovechado para poder definir varias geometrías de malla sobre una misma célula solar

2.2.2.2 Metalización

En este trabajo se han utilizado dos técnicas distintas para la metalización de muestras en este proceso de litografía/metalización/lift-off: la evaporación de metales por haz de electrones (e-beam) y la pulverización catódica (sputtering).

La evaporación por haz de electrones se ha utilizado tanto para crear una máscara de Cr para el ataque RIE de la capa sacrificial de SiO_x, como para depositar la capa semilla de las células con emisor tipo p y los contactos traseros de ambos tipos de células.

Esta técnica consiste en la evaporación de metales en una cámara de alto vacío, siendo la fuente energía para el calentamiento de los metales el bombardeo mediante un haz de electrones. El haz de electrones se consigue por emisión termoiónica desde un cátodo en forma de filamento caliente de tungsteno a un potencial negativo de 8 kV. Para evitar tener que emplazar el cátodo en la trayectoria del haz de metal evaporado, el haz de electrones es deflectado mediante un campo magnético.

Dado que cada metal tiene una temperatura de evaporación distinta, la corriente del haz y otras características del haz de electrones (focalización, barrido, etc.) han de ser adecuadas a cada metal y velocidad de evaporación deseada. La muestra se sitúa en una plataforma enfrentada perpendicularmente al blanco de tal manera que el vapor incida sobre la muestra con un ángulo cercano a 90° para que no se adhiera a las paredes de la resina. Se pueden realizar varias metalizaciones con distintos metales sin tener que romper el vacío de la cámara. Para ello es preciso retirar la muestra de su posición para que durante el proceso de estabilización de la evaporación no se deposite nada. Es muy importante evitar la presencia de gases y vapores residuales en el vacío, para que no se depositen impurezas que degraden la calidad del metal. En muestras parcialmente cubiertas por fotoresina es importante tener en cuenta el calentamiento de la muestra debido a la radiación infrarroja, lo que puede obligar a hacer pausas en la metalización.

En nuestro caso los valores de trabajo han sido:

Cr: 8 kV, $3 \cdot 10^{-7}$ mbar, 9,6 mA, tasa = 0,03 nm/seg

Au: 8 kV, $3 \cdot 10^{-7}$ mbar, 45 mA, tasa = 0,06 nm/seg

En el caso de la semilla de tipo n la metalización se ha realizado mediante pulverización catódica debido a diversas consideraciones prácticas y a que el uso de un plasma permite eliminar el óxido nativo de la superficie para facilitar el contacto, que es especialmente difícil en el caso del GaAs tipo n. Nuestra experiencia apunta también a que esta técnica produce un menor calentamiento de la resina durante la metalización, lo que mejora el posterior lift-off.

La técnica del sputtering (del inglés chisporroteo) consiste en crear un plasma y acelerar los iones contra el blanco de metal a depositar de tal manera que del bombardeo se arranquen átomos del blanco que van a parar a la muestra. En este caso la evaporación no se produce por aumento de temperatura si no por intercambio de momento, se puede decir que los iones arrancan los átomos del blanco como si fueran bolas de billar. Hay varias maneras de generar el plasma y dirigir los iones hacia el blanco, nosotros hemos utilizado tanto la configuración triodo como la de magnetrón, siendo ésta última, por lo general, técnicamente superior.

En este tipo de metalización la muestra también se sitúa perpendicularmente enfrentada al blanco, pero debido a la presencia de un gas a una presión del orden de 10^{-4} mbar, el camino libre medio en el gas es del orden de 1 cm, por lo que las colisiones con el gas hacen que los átomos de metal lleguen al sustrato no como un haz colimado, sino con una muy amplia distribución angular, por lo que es más probable que haya recubrimiento parcial de las paredes verticales de resina, en torno a un 10% de lo depositado en las superficies horizontales.

Los valores de trabajo para nuestro caso han sido:

Ge: 0,35 kV, $7 \cdot 10^{-3}$ mbar, 97 mA, tasa = 13 nm/min

Pd: 0,8 kV, $7 \cdot 10^{-3}$ mbar, 16 mA, tasa = 10 nm/min

Au: 1 kV, $7 \cdot 10^{-3}$ mbar, 6 mA, tasa = 6 nm/min

2.2.2.3 Lift-off

Como se ha explicado antes el proceso de lift-off (despegar en inglés) consiste eliminar la resina que ha permanecido tras revelar, con la intención de que consigo se lleve el metal que se ha depositado sobre ella en la metalización.

Esto suele llevarse a cabo normalmente introduciendo la muestra en acetona que disuelve la resina tanto irradiada como sin irradiar. Diversos motivos pueden hacer que el proceso sea difícil:

- Hay mucho metal sobre la resina.
- Hay poca superficie de resina expuesta al disolvente.
- La resina ha sido calentada en exceso durante la metalización u otros procesos, produciéndose su desnaturalización o pirolización. Esto endurece mucho las cadenas del polímero reduciendo su solubilidad.

Esto hace que la simple inmersión en acetona no sea suficiente. En esos casos se puede usar una pipeta para dirigir un chorro de disolvente hacia la muestra, o calentar la acetona para aumentar la solubilidad. También se puede acelerar el proceso agitando la muestra en un baño de ultrasonidos, haciendo que tanto el metal sobre la resina se resquebraje y se pueda despegar o abrir zonas para la penetración de la resina, como que la resina se despegue del sustrato mecánicamente. Incluso combinar ciclos de inmersión y ultrasonidos. Si esto no es suficiente, se puede utilizar un disolvente más potente como puede ser la N-metilPirrolidona tanto a temperatura ambiente como calentada hasta su temperatura de ebullición (203°C).

Como recurso más extremo se puede utilizar la limpieza por plasma de oxígeno (stripper, inglés para levantar a tiras). Esta técnica consiste en crear en una cámara de vacío un plasma de O₂ por RF y que los iones de oxígeno sean dirigidos hacia la superficie con resina. Como la resina es orgánica está formada mayoritariamente por carbono, y siendo los iones de oxígeno tan reactivos, al ponerse ambos en contacto, forman CO₂ volátil que es eliminado por las bombas de la cámara. Cuánta más potencia se de al plasma más poder limpiador tiene.

En nuestro caso los distintos lift-offs han consistido en:

- **Cr/resina s1805**: sacar de la cámara y sumergir en acetona. Si necesario 30'' de ultrasonidos y repetir el ciclo.
- **Capa semilla/iCON16**: sacar de la cámara y sumergir en NMP en ebullición a 203°C (hotplate a 275°C) por 45'. Dar 3' de ultrasonidos en NMP caliente. Stripper a 300 W por 10'. Repetir el ciclo.

Después de un paso del procesado involucrando resinas, se expone la muestra durante 10 minutos a un plasma de oxígeno a 200 W en un stripper para eliminar posibles restos de materia orgánica.

2.2.3 RIE

Como hemos explicado anteriormente, necesitamos utilizar una capa sacrificial de SiO_x para dotar de la altura suficiente a la malla. Como veremos posteriormente, también es necesaria debida a que la electrodeposición, que es la técnica de metalización que utilizaremos para recrecer las líneas, es una técnica de recubrimiento conformal y por tanto necesita de un molde para definir con precisión las zonas a metalizar. La litografía por tanto definirá un patrón de resina sobre esta capa sacrificial y éste habrá de ser traspasado a la superficie de la célula. El traspaso ha de hacerse mediante un ataque completamente anisótropo (distinta tasa de ataque en la dirección vertical y horizontal) ya que no queremos que las líneas aumenten su anchura en este proceso. Esto hace que los ataques húmedos, normalmente isotropos, no sean en principio apropiados. Es por tanto que nosotros hemos utilizado un ataque seco (dry etching en inglés).

La técnica en principio más adecuada sería el ataque por haz de iones reactivos (RIBE por sus siglas en inglés, Reactive Ion Beam Etching), que mediante la aceleración de los iones de un plasma proporciona un haz de iones reactivos que inciden perpendicularmente sobre la muestra arrancando el material superficial de manera muy direccional. En la técnica RIBE la muestra está separada del plasma por una rejilla que sirve para extraer un haz dirigido de iones hacia la muestra. Ésta fue nuestra elección inicial, pero problemas de medición de flujos de gases en nuestro RIBE, al límite de su vida útil, nos obligó a cambiar de proceso.

La decisión final fue la de utilizar una técnica muy parecida: ataque de iones reactivos (RIE por sus siglas en inglés Reactive Ion Etching). Esta técnica consiste, en generar un plasma mediante RF en un gas a baja presión cuyos átomos en su estado ionizado reaccionen fuertemente con el material a eliminar, siendo a la vez una técnica física (bombardeo de iones) y química (generación de especies volátiles) [Oxford]. La principal diferencia con la técnica RIBE es que en un RIE no se usa una rejilla para separar el plasma de la muestra y acelerar los iones, por lo que al estar la muestra directamente en contacto con el plasma es una técnica ligeramente menos direccional.

La cámara es parecida a la del PECVD con una plataforma conectada a RF donde se pone la muestra y otra placa paralela conectada a la cámara y a tierra.

Una vez insertado el gas y generado el plasma, la RF es capaz de hacer oscilar a los electrones rápidamente moviéndolos hacia fuera y dentro de la muestra. Los átomos al ser más pesados no son capaces de seguir las oscilaciones del campo. Los electrones que en su movimiento chocan contra las paredes de la cámara son conducidos a tierra, pero aquellos que chocan contra la plataforma de la muestra se acumulan en ella ya que no tienen escapatoria, creando un potencial negativo de cientos de voltios. Este potencial atrae a los iones positivos hacia la muestra haciendo que choquen contra ella y bien arranquen material o bien reaccionen y formen especies volátiles a partir del material de la superficie.

Los parámetros que influyen sobre la anisotropía y velocidad del ataque son:

- **Reactividad y selectividad del gas utilizado.**
- **Presión de la cámara:** cuánto menos denso sea el gas, más anisótropo es el ataque ya que los choques entre átomos que pueden variar las trayectorias se ven muy reducidos.
- **Temperatura del sustrato:** cuanto mayor es la temperatura más velocidad de ataque se conseguirá ya que las reacciones químicas se ven favorecidas por la mayor energía disponible.
- **Potencia de la RF:** cuanto mayor potencia, mayor velocidad puesto que los iones son acelerados a mayor energía.

Nuestro principal objetivo es el de obtener un ataque muy anisotrópico y que no sea demasiado rápido ya que deseamos poder controlarlo casi al nm para poder parar el ataque justo en la superficie de la célula y no dañarla con el bombardeo. Por ello se ha escogido un ataque de CHF_3 a baja presión (5 mTorr) y temperatura moderada (30°C). Debido a la selectividad (1:10) del ataque de CHF_3 , se ha utilizado una máscara de Cr de 90 nm allí donde no hay que atacar el SiO_x .

Una importante característica de nuestro ataque es que se ha hecho en varios ciclos haciendo pausas para evitar que las condiciones del ataque evolucionen en función del tiempo de ataque. Esto ha sido debido a que los ataques largos producían paredes no verticales e incluso a veces velocidades de ataque distintas a lo largo de la muestra. Creemos que esto puede deberse a pequeñas variaciones de carga de la superficie o a una no óptima evacuación de los residuos que aumente la presión localmente. Esto se soluciona haciendo muchos ataques muy cortos con una tiempo de espera entre ellos suficiente para que las condiciones de partida de cada uno sean casi idénticas. De esta manera los ataques serán lo más parecidos entre ellos posible, no dando lugar a inhomogeneidades y atacando el material de manera uniforme y vertical.

2.2.4 Electrodeposición

Hemos justificado la necesidad de una capa sacrificial de SiO_x porque no hay resinas que permitan a la vez la resolución que necesitamos y la capacidad de hacer un lift-off de una capa tan alta. Sin embargo parecería razonable pensar en poner una capa sacrificial lo suficientemente alta como para cumplir los requisitos de relación de altura $> 3/1$ entre capa sacrificial y metal y proceder con una sola metalización y lift-off. Esto implicaría la deposición de $2\ \mu\text{m}$ de SiO_x y su posterior ataque por RIE. Sin tener en cuenta el aumento de tiempo de fabricación considerable, ambos procesos presentan dificultades de procesado, sobre todo el ataque RIE, ya que cuanto más profundo es el ataque, más difícil es mantener la verticalidad de las paredes.

Además otros dos pasos se verían afectados:

- a) Se debería aumentar el espesor de la máscara de Cr a unos 200 nm dificultando su lift-off, si no imposibilitándolo.
- b) La metalización debería hacerse con una direccionalidad perfecta, ya que un pequeño ángulo podría hacer que la nucleación en las paredes cerrara la línea sin un relleno completo.

Es por todo esto que se ha descartado fabricar la línea en un único paso de metalización y se haya buscado una alternativa en la que el metal no se depositara allí donde no hay línea para poder eliminar la capa de SiO_x sin problemas: la electrodeposición.

La electrodeposición es un proceso electroquímico mediante el cual iones metálicos presentes en una disolución son incorporados a la muestra a través de una reacción de reducción [Schlesinger00]. Para que esto ocurra la muestra ha de ser conductora y mantenida a un voltaje negativo respecto de la disolución, es decir debe ser el cátodo de una celda electroquímica. Esto implica que la incorporación de metal es selectiva: sólo se produce allí donde hay una región conductora negativamente cargada.

Si en una disolución tenemos iones metálicos M^{n+} (n carga positiva) y sumergimos dos electrodos entre los que se aplica una diferencia de potencial, los iones metálicos serán atraídos hacia el electrodo negativo (cátodo). Como se observa en la Fig.2.4, una vez lleguen a la superficie del cátodo, como en él hay electrones de sobra, e^- , los iones serán capaces de aceptar los que les falten, n , para ser neutros, quedando así adheridos al cátodo mediante una reacción de reducción



Para cada disolución y especie a reducir, existe un potencial óptimo de deposición que luego veremos cómo determinar. Como veremos más adelante, para un mejor control, se utiliza un electrodo de referencia por el que no pasa corriente y permite una medida fiable de la diferencia de potencial entre el mismo y el cátodo.

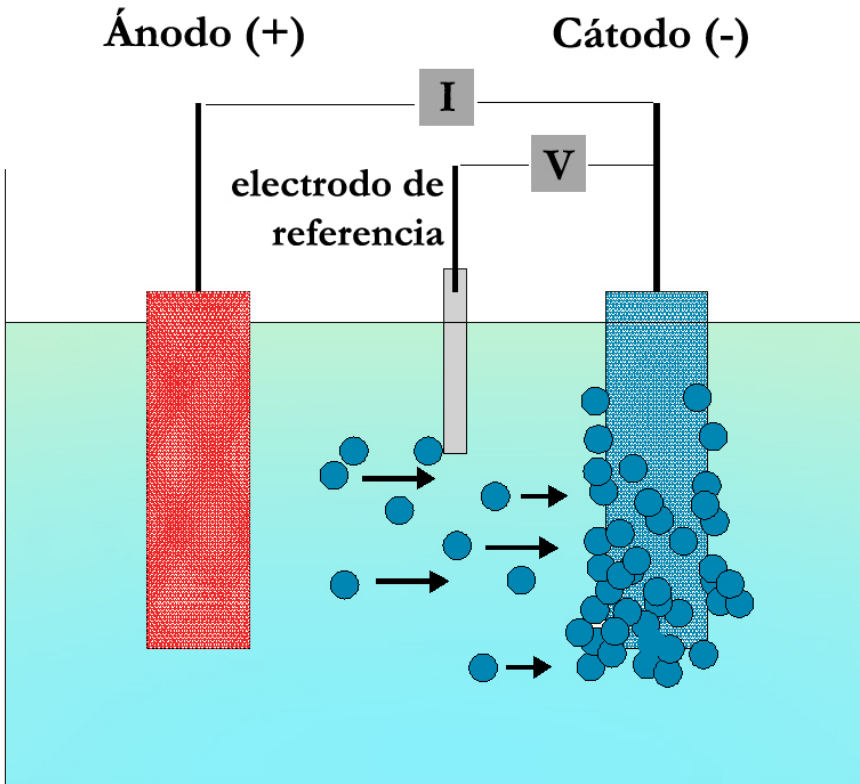


Fig.2.4: Al aplicar un potencial negativo sobre el cátodo, los iones positivos de la disolución son acelerados hacia él. Una vez allí, como el cátodo tiene carga negativa de sobra es capaz de transferírsela a los iones que mediante una reacción redox quedan adheridos. Esta reacción sólo ocurre en zonas cargadas, por lo que es una técnica selectiva. Se introduce un electrodo de referencia que nos servirá para controlar la electrodeposición.

A medida que la reacción va ocurriendo, el volumen cercano a la muestra se va depletando de iones, por lo que es muy importante renovar los iones cerca de la superficie para lo cual contamos con tres mecanismos: migración eléctrica, difusión por gradientes de concentración y convección. La convección y la difusión se pueden promover agitando y/o calentando la disolución. Para variar el flujo debido a la atracción eléctrica hay que variar la conductividad de la disolución, aumentando la concentración de iones metálicos o añadiendo otras especies a la disolución, hecho que puede variar otras características de la misma.

Debido a que se puede saber cuántos electrones se han gastado para incorporar un átomo de material a la muestra (número de valencia), se puede determinar cuánta ha sido la incorporación total de material sabiendo la integral de corriente a lo largo de todo el tiempo de deposición según la ley de Faraday y que queda reflejada en la siguiente expresión:

$$m = \frac{M}{nF} \int_0^t I(t) dt$$

donde m es la masa del depósito, M el peso molecular, n el número de electrones que intervienen en la reacción e $I(t)$ la intensidad de la corriente eléctrica.

Las dos maneras más útiles de controlar la electrodeposición son mantener la corriente o el potencial respecto del electrodo de referencia constantes. Dado que la corriente depende del área total a depositar y en nuestras muestras tenemos una gran variabilidad de la misma, nosotros hemos utilizado generalmente el control de potencial constante o modo potencioestático. Para ello se utiliza un potencioestado que es un aparato que permite mantener un potencial constante entre dos puntos variando la corriente entre uno de ellos y un tercer punto. Por tanto necesitamos un montaje con tres electrodos:

1. **Electrodo de trabajo (WE):** es la muestra en donde se quiere depositar el metal, el cátodo.
2. **Electrodo de referencia (RE):** electrodo de Ag/AgCl que sirve como referencia de potencial. Por él no pasa corriente por lo que la resistividad de la disolución no afecta a la diferencia de potencial respecto del electrodo de trabajo.
3. **Contraelectrodo (CE):** electrodo que actúa como ánodo. Puede ser de Pt inerte o del metal a depositar, actuando como fuente de iones positivos evitando que la concentración de éstos disminuya durante la deposición.

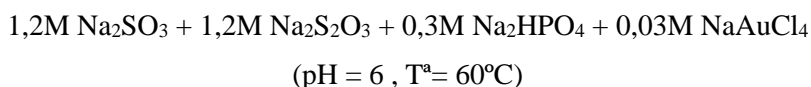
En nuestro caso, el potencioestado se ha utilizado para mantener constante el potencial entre electrodo de referencia y electrodo de trabajo variando la corriente entre el contraelectrodo y el electrodo de trabajo.

El potenciostato utilizado es un Autolab y la celda de electrodeposición ha sido de fabricación casera salvo el electrodo de referencia. Como *CE* se ha utilizado una red de Pt tejida sobre una pieza de teflón y la muestra va montada sobre otra pieza de teflón, haciendo contacto mediante una punta de oro flexible, lo que permite la electrodeposición de muchos dispositivos simultáneamente. Se puede variar la distancia entre los electrodos *CE* y *WE* evitando efectos de sombreado o variando la intensidad del campo y por tanto la migración eléctrica.

2.2.4.1 Disolución de Au

El más delicado de los procesos de electrodeposición usados en este trabajo (Au, Ag y Cu) ha sido electrodepositar Au en zanjas de 600 nm de profundidad, por lo que ahora vamos a ver las especificidades de este proceso.

El oro es muy inerte químicamente por lo que no hay muchas disoluciones disponibles para su uso en electrodeposición. La mayoría de ellas está basada en sales de cianuro (CN⁻), un compuesto altamente tóxico, contaminante y peligroso de manipular. Hay otro tipo de disoluciones basadas en sales de sufitos y tiosulfatos que pese a que no son tan estables como las de cianuro son adecuadas para nuestro procesado. No hay mucha literatura al respecto y sólo hemos encontrado un artículo concerniente a su uso en el rellenado de vías con capa semilla conformal [Josell13], por lo que hemos encontrado algunos problemas a la hora de usarlas. La disolución utilizada es la siguiente:



La primera complicación viene de la mezcla de los compuestos ya que la disolución es muy sensible a concentraciones locales altas de Au. Para no alterar la homogeneidad de la mezcla y que evitar que surjan concentraciones locales altas, la mezcla ha de hacerse poco a poco y agitando, siendo esta agitación más rápida cuanto más alta sea la concentración deseada de Au. En nuestro caso de 0,03M hay que agitar a unas 900 rpm mínimo, pruebas hechas a menos velocidad presentan precipitados y enturbiamiento.

El proceso para hacer una disolución estable es:

1. Llenar el recipiente con el agua deseada y empezar la agitación.
2. Añadir el Na_2SO_3 .
3. Añadir el $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.
4. Añadir el Na_2HPO_4 .
5. Medir el pH y ajustar a 6 añadiendo H_2SO_4 o NaOH .
6. Llenar otro recipiente con el agua correspondiente a la molaridad de Au y agitar. Añadir el Au lentamente sin que haya precipitados.
7. Coger la disolución de Au con una pipeta y verterla gota a gota en la disolución anterior. Para una mejor mezcla verter en el centro del remolino creado por el agitador.

La $T^\circ = 60^\circ\text{C}$ se obtiene metiendo esta disolución en un baño de silicona en el cual se hace un control de temperatura.

2.2.4.2 Voltimetría

Como hemos comentado antes, cada disolución tiene un potencial de reducción, alrededor del cual la electrodeposición es óptima. Puede ocurrir sin embargo que haya propiedades del depósito que sean mejores a potenciales distintos del de reducción, por lo que para elegir el potencial al que haremos nuestras muestras tendremos que tener ambas cosas en cuenta.

La determinación del potencial de reducción se lleva a cabo mediante un voltametría cíclica. Una voltametría cíclica consiste en hacer un barrido de potenciales y medir la corriente a cada punto.

Nuestra manera de proceder es utilizar como cátodo sustratos de GaAs metalizados con una capa semilla (bien de Cr/Au o de Ge/Pd/Au). Una vez inmersos en la disolución determinar el potencial de circuito abierto (*OCP* por sus siglas en inglés Open Circuit Voltage) que es la diferencia de potencial entre *RE* y *WE* antes de que el potencióstato comience a inyectar corriente. Desde ese punto variamos cíclicamente esta diferencia de potencial en ambos sentidos empezando el barrido hacia potenciales más negativos. Este barrido se hace normalmente a 10 mV/s.

Al ir desde el *OCP* hacia potenciales más negativos la corriente empieza a aumentar, teniendo un mínimo local en el primer pico de reducción. Si seguimos la corriente aumenta y puede haber más picos de reducción si el metal tiene más de un número de valencia o si hay otras especies de la disolución que se reducen, como el H^+ . Si vamos hacia potenciales más positivos, veremos los máximos de oxidación.

Una vez determinado cuál es nuestro pico de reducción la manera de proceder es depositar varias películas delgadas variando el valor del potencial de trabajo en torno al pico de reducción y elegir las condiciones que dan la mejor resistencia de hoja prestando también atención a la morfología del depósito.

Una vez que tenemos estos valores de película delgada, cambiamos a utilizar como muestras, sustratos que tengan las mallas procesadas hasta este punto. Hay que volver a hacer la voltametría, ya que la geometría puede alterar los procesos de transporte de iones hasta la superficie variando las condiciones de deposición. Se depositan varias muestras utilizando potenciales cercanos al de reducción y se escoge aquel para el que la resistencia de hoja sea menor y el llenado de la línea sea homogéneo y no haya zonas vacías.

Los procesos de llenado de zanjas con semillas conformales, también llamados procesos de damascenado (que son de enorme importancia industrial para la fabricación de circuitos integrados en semiconductores), suelen necesitar de la utilización de aditivos para conseguir un llenado sin vacíos. Nosotros no hemos parecido tener ese problema por tener sólo semilla en la parte inferior de la zanja.

2.2.5 Ion-Milling en Ángulo Rasante

El hecho de no poder controlar con precisión la velocidad de crecimiento de las líneas electrodepositadas hace que sea necesaria la eliminación de las partes sobrecrecidas. La técnica más apropiada para planarizar las zonas sobresalientes y que se utiliza habitualmente en la industria de semiconductores es la de pulido quemo-mecánico. Esta técnica se lleva a cabo en una pulidora cuyos paños se han impregnado de polvo abrasivo y un disolvente del metal a eliminar. Es de vital importancia que las condiciones de limpieza tanto de la sala, como de la pulidora y sus accesorios sea perfecta, ya que una sola partícula que entre en el sistema puede rayar toda la muestra arruinando todo el trabajo anterior. Dado que nuestro laboratorio no cumple con estos requisitos no hemos obtenido resultados consistentemente buenos con esta técnica, por lo que hemos tenido que optar por otra vía como es la molienda iónica (ion-milling en inglés) en ángulo rasante

Esta técnica se ha llevado a cabo modificando el portamuestras del equipo RIBE del IMM para permitir el ataque rasante mediante iones de Ar. Este ataque es muy direccional por lo que sólo las partes salientes resultan atacadas. Si el gas que se utiliza es no reactivo como el Ar, la única eliminación de material se debe a procesos de colisión y no a reacciones químicas. Se puede visualizar como la erosión que provocan en las rocas las partículas que van en el viento.

El motivo de que el ataque sea rasante es la necesidad de afectar solamente a la parte sobrecrecida y no al metal depositado en las líneas. Si el proceso fuera completamente rasante, las líneas se harían sombra unas a otras, por lo que en nuestro caso el ángulo de incidencia es de 65° , lo que logramos montando la muestra sobre una pieza con esa inclinación y fijando esta pieza en la plataforma.

Hay dos aspectos negativos del ataque:

- a) Debido a que nuestra máquina RIBE es ya antigua, varios sistemas de control fallan, la velocidad de ataque no es muy reproducible haciendo necesaria la inspección visual por SEM de la muestra para determinar si hay que seguir atacando o ya se ha conseguido desconectar la línea de la parte sobrecrecida. Este hecho no siempre es claro, ya que puede quedar una fina capa de oro que no aporte el suficiente contraste en el SEM, lo cual lleva a que las líneas a veces tengan una pequeña cresta alrededor.

- b) Igual que los iones son capaces de arrancar material, son capaces de incrustarlo. Depende de la intensidad del ataque, pueden producirse mezclas de metal y SiO_x en la superficie de este que sean difíciles de eliminar.

2.3 Caracterización de las Muestras

Una vez terminada la muestra, a veces incluso durante el proceso de fabricación, se procede a la caracterización de la misma para poder comprobar si las hipótesis de trabajo son válidas y si los procesos han transcurrido según lo previsto, así como para diagnosticar los problemas y buscar mejoras en los procesos. Hemos realizado dos tipos de caracterización:

- a) **Microscopía:** para comprobar que las mallas disponen de los tamaños, formas y patrones deseados.
- b) **Medida de propiedades ópticas y eléctricas de las mallas.**

A continuación detallaremos las técnicas utilizadas a cada fin

2.3.1 Microscopía Electrónica de Barrido

La mejor manera para saber si un ataque ha tenido la profundidad deseada, o si la nucleación de la electrodeposición ha sido homogénea, o si hemos eliminado todo lo sobrecrecido, o si los tamaños de la línea son los deseados es obtener una imagen de la misma. Como los tamaños de los objetos inspeccionados son del orden de las centenas de nm, en muchos casos no es suficiente el uso de microscopía óptica, cuya resolución es del orden de la longitud de onda de la luz.

La microscopía electrónica de barrido se basa en el análisis de la emisión secundaria de electrones producida por la colisión con la superficie de un haz primario de electrones acelerados a voltajes entre 5 y 50kV y localizados sobre la muestra mediante lentes electrostáticas y/o magnéticas. Al chocar el haz primario contra la muestra ocurren varios procesos (emisión Auger, dispersión elástica, excitación de plasmones, etc) cuyo resultado es la reemisión de electrones desde la superficie. El haz va barriendo la superficie y analizando a cada punto la intensidad de los electrones reemitidos podemos obtener la topografía de la muestra ya que el coeficiente de emisión secundaria de electrones depende en gran medida de la topografía, siendo mayor para un saliente que para una superficie plana.

Entre los procesos de reemisión se encuentran:

- **Electrones secundarios:** son aquellos electrones que son generados durante una ionización producida por otra radiación (primaria). Típicamente son electrones de baja energía (< 50 eV) provenientes de la capa electrónica más cercana al núcleo (capa k) y de la cual han sido arrancados por procesos de choque inelástico del haz de electrones primario.
- **Electrones retrodispersados:** son aquellos electrones de alta energía provenientes del haz primario que son dispersados hacia atrás al chocar elásticamente contra la muestra.

Debido a efectos de carga que podrían apantallar estos procesos, es necesario que las muestras sean conductoras y estén conectadas a tierra para una descarga fácil.

El haz de electrones es generado en un filamento por emisión termiónica o por emisión de campo, siendo esta última opción la que mejores valores de resolución permite. El haz es acelerado (típicamente 5-50 kV), concentrado y enfocado por una serie de lentes electromagnéticas que forman la columna del microscopio. Para poder hacer el barrido de la muestra a la salida de la columna hay unos electroimanes deflectores, que variando su corriente permiten mover el haz en el plano de la muestra. Típicamente, los electrones reemitidos son recogidos en una caja de Faraday en la que se encuentra un material escintilador y la luz emitida por éste es dirigida a un fotomultiplicador.

En el caso de los electrones retrodispersados, la diferencia en el número originado en cada punto de la muestra depende del tipo de átomo que esté presente ya que los átomos pesados retrodispersan más que los átomos ligeros. Un detector de este tipo de átomos nos podría dar información de la composición química de la superficie.

Los electrones secundarios, como son electrones generados muy cerca de la superficie, dan información de la topografía de la muestra. Esto es debido a que cuantas más vías de escape encuentren desde su punto de generación más fácil será su salida y mayor cantidad escaparán: en una zona plana sólo aquellos electrones con trayectoria ascendente podrán llegar a la superficie, mientras que en una esquina los que se muevan en horizontal también podrán llegar a ella.

Es por ello que las esquinas aparecen muy brillantes. Habitualmente, como lo principal es averiguar la topografía de las muestras, suele bastar con la detección de electrones secundarios y se añaden otras detecciones si es necesario para un análisis de composición química u otro tipo de propiedades.

En nuestro caso hemos utilizado dos tipos de SEM:

- a) **Termiónico:** El SEM que hay en el IMM es un LEO 1455. Debido a que la resolución no es muy alta, no permite hacer inspecciones detalladas de superficies pequeñas, pero sí medidas preliminares de tamaños. Una vez se ha comprobado con otro microscopio superior el aspecto que ha de tener una muestra con un procesado satisfactorio, es posible utilizarlo para chequear rápidamente si el procesado va como se espera. Este SEM se ha utilizado también para hacer las litografías de las mallas finas que hemos estudiado, con líneas de anchura 80-90 nm y periodos de 250nm, gracias a un stage con posicionamiento interferométrico que permite empalmar campos de escritura (Raith Elphy Plus).
- b) **Emisión de Campo:** El SEM utilizado es el Philips XL30 S-FEG de alta resolución perteneciente al Servicio Interdepartamental de Investigación de la Universidad Autónoma de Madrid (SIDI-UAM). Permite la inspección tanto en superficie como en sección transversal, incluso el giro de la muestra una vez montada. Como éste es un SEM compartido y con horario restringido, los resultados obtenidos en los procesos de fabricación no se conocían hasta días o semanas después, ralentizando y dificultando el proceso.

Al igual que comentábamos que la experiencia en la observación de las muestras puede suplir las deficiencias de un SEM, también se puede hacer lo mismo con un microscopio óptico, ya que la dispersión de luz es muy sensible a efectos de topografía, lo que da cierta información indirecta incluso cuando las dimensiones de los detalles a observar son inferiores a la longitud de onda. Aunque parezca sorprendente muchos de los pasos del procesado son perfectamente monitorizables con un microscopio óptico de 100 aumentos, incluso se puede diferenciar si la línea es más bien de 400 nm o de 800 nm o si en esta zona de la línea el lift-off del Cr o de la capa semilla se ha completado o no. Esta capacidad ha sido una gran ayuda para dinamizar el procesado de las muestras.

2.3.2 Medida Óptica de Espesores: Reflectividad

A lo largo de nuestro procesado necesitamos controlar los espesores de las capas que vamos depositando o eliminando. Una manera rápida sería la de fracturar las muestras y verlas de perfil en el SEM, pero ello implicaría ir reduciendo el número de dispositivos disponibles, algo que dado la complejidad del procesado no nos podemos permitir. Por ello necesitamos técnicas no destructivas que permitan una caracterización rápida. Una de estas técnicas es la medida óptica de espesores.

Esta técnica se basa en el análisis de la reflectancia espectral de una muestra en comparación con una referencia de calibración y un cálculo teórico de los efectos de interferencia que se dan en capas cuyo índice de refracción y coeficientes de absorción se da por conocido.

Esta medida se realiza utilizando un microscopio óptico que se calibra utilizando una muestra patrón la luz reflejada y que está conectado a un software que ajusta el resultado de una simulación a los datos experimentales variando el espesor de la capa y usando propiedad ópticas conocidas del material. La precisión en nuestro caso es típicamente de unos 10-20 nm. Esta técnica la hemos utilizado para medir el espesor de las resinas y el antireflectante orgánico, de la capa de Cr utilizada como máscara para el ataque RIE, de la capa de SiO_x depositada inicialmente y sobre todo para poder monitorizar el ataque de RIE con el objetivo de no dañar la superficie de la célula

2.3.3 Medidas Eléctricas a 4 Puntas

2.3.3.1 Resistencia de Hoja

La resistencia de hoja, R_s , de una capa se define como:

$$\rho = R_s t$$

siendo ρ la resistividad del material en volumen y t el espesor de la capa. Es una magnitud independiente del tamaño de la muestra pero no de su geometría. Viene dada por la resistencia de una película cuadrada medida entre dos lados opuestos del cuadrado.

Se puede ver como una medida de la resistencia total y la relación de aspecto del área de la muestra y por eso tiene unidades de Ω/\square (leído Ω / cuadrado), pues:

$$R = \frac{\rho}{t} \frac{L}{W} = R_s \frac{L}{W}$$

siendo W y L la anchura y longitud de la misma respectivamente.

Dado que se espera que la resistencia del metal sea muy baja es factible que la resistencia de contacto de las propias puntas sea comparable. Es por tanto necesario la utilización de dos pares de puntas: uno para el paso de corriente y otro para la medida de voltaje. Para relacionar el voltaje medido y la corriente inyectada con la resistencia de hoja es necesario aplicar unos factores correctores a la medida que dependen de la geometría de la muestra y la posición de las puntas sobre ésta [Smits58]. En nuestro caso esto se ha llevado a cabo con unas puntas de tungsteno de 20 μm de diámetro conectadas a un nanovoltímetro Keithley 2812A y un amperímetro y fuente de corriente Keithley 6221.

2.3.3.2 Resistencia de Contacto: TLM

La resistencia de contacto tiene unidades de ohmios por unidad de superficie y depende no sólo de los materiales a cada lado de la intercara, sino muy especialmente de los detalles de la intercara en cuanto a estructura y composición.

La técnica que hemos utilizado para realizar estas medidas es la de Medida de transmisión en línea (TLM por sus siglas en inglés Transmission Line Method), que se basa en la propiedad aditiva de la resistencia en serie y las características de la resistencia de hoja que hemos descrito en la sección anterior [Cohen83]. No hay manera directa de medir la resistencia de contacto, pero se puede extraer de la medida de resistencia total de un dispositivo cuando se inyecta corriente a través de sus contactos y se mide el voltaje producido entre ellos. Esto es posible ya que la resistencia total es la suma de:

- a) 2 veces la resistencia de contacto punta-metal,
- b) 2 veces la resistencia de contacto metal semiconductor,
- c) la resistencia del semiconductor.

Habitualmente el valor de la resistencia de hoja del semiconductor suele ser desconocido, por lo que es necesario medir entre contactos situados a varias distancias para discriminar el valor de la resistencia de hoja del valor de la resistencia de contacto. Si se hace una línea de contactos de la misma anchura y longitud pero con distintas separaciones entre ellos, obtenemos una serie de dispositivos con distinto ratio L/W . Si se hacen medidas de resistencia para varios dispositivos de distintos ratios y se dibuja el valor obtenido frente al ratio L/W debemos obtener una línea recta cuya pendiente sea el valor de la resistencia de hoja del semiconductor. Dado que la resistencia de contacto es igual para todos los contactos, todas las medidas de resistencia de dispositivos tendrán una contribución de 2 veces este valor. Esto se ve reflejado como la ordenada en el origen de la recta anterior, por lo que dividiendo este valor entre 2, obtenemos el valor de la resistencia de contacto deseada.

2.3.4 Medidas de Fotocorriente

Las medidas absolutas de eficiencia energética y de eficiencia cuántica son extremadamente delicadas y sólo resultan fiables cuando son abordadas por grupos con los medios adecuados y amplia experiencia en este tipo de medidas. Por ello nos hemos centrado en hacer medidas relativas del cambio en la fotocorriente que los distintos tipos de malla producen, bien en comparación con dispositivos de referencia, o mejor aún en comparación con áreas no metalizadas del mismo dispositivo usando un haz de luz incidente focalizado en un área lo suficientemente pequeña.

La transmisión óptica está íntimamente relacionada con la fotocorriente generada, aunque debido a que la eficiencia cuántica de las células no es del 100% , no son del todo equivalentes. Como veremos en el capítulo de medidas, en la medida experimental el factor de sombra tiene una componente electrónica por lo que un $F_{\text{sombra}} = 0$ no tiene por qué significar que el contacto sea ópticamente transparente si no que el dispositivo con malla es capaz de coleccionar tanta corriente como el de referencia. De todas formas, a efectos prácticos el aumento de la fotocorriente nos interesa, tanto si el origen es óptico como electrónico, por lo que la medida de la fotocorriente parece justificada.

Las medidas se realizan con un montaje experimental diseñado por el Dr. José María Ripalda y el Dr. Benito Alén que se muestra en la Fig. 2.5 y que pasamos a describir.

1. Lámpara halógena (cuerpo negro a 3000 K). Diseñada, montada, y adaptada al monocromador por el Dr. Benito Alén y el Dr. David Fuster. Incluye un espejo parabólico y una lente para focalizar una imagen duplicada en tamaño del filamento de tungsteno sobre la rendija de entrada del monocromador. El espejo sirve para aprovechar parte de la luz emitida en sentido opuesto al monocromador. La potencia óptica a la entrada del monocromador es de 1.7 W y el consumo eléctrico de la lámpara es de 100 W.
2. Espectrógrafo Spex 270 M utilizado en configuración inversa como monocromador, con la fuente en la salida.

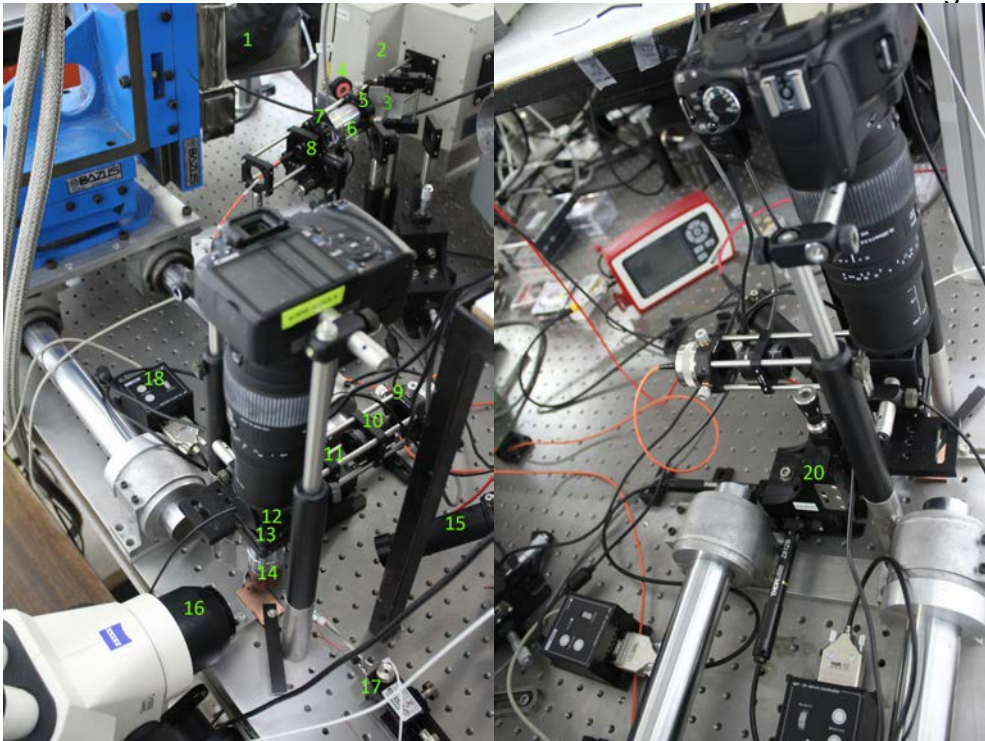


Fig.2.5: Montaje experimental para medidas de fotocorriente. La descripción de cada uno de los componentes se da en el texto.

3. Espejo que intercepta un borde del haz de luz que sale del monocromador.
4. Medidor de potencia que mide la intensidad de la luz reflejada por el espejo para compensar fluctuaciones temporales de la potencia de excitación.
5. Posicionador XY.
6. Objetivo de microscopio Mitutoyo 10 X de larga distancia de trabajo.
7. Chopper para modular la luz a 476 Hz.
8. Posicionador para enfocar la apertura de la fibra óptica en el plano focal del objetivo.
9. Posicionador para enfocar la apertura de la fibra óptica.

10. Lente acromática optimizada para luz visible con focal de 75 mm para coleccionar la luz que sale de la fibra.
11. Polarizador Glan-Thomson (cristal birrefringente de calcita) para polarizar la luz horizontalmente.
12. Beam splitter optimizado para luz visible 50:50.
13. Película birrefringente con un espesor de $\lambda/2$, bien de tipo acromático (cuya dispersión cromática compensa el cambio de longitud de onda) o bien de tipo cristal líquido, cuyo espesor óptico efectivo se puede controlar electrónicamente. Orientando el eje óptico de esta película a 45 grados de la polarización incidente se puede girar 90 grados la polarización de la luz. Este montaje permite girar la polarización sin cambiar la intensidad de la luz.
14. Objetivo Mitutoyo 20 X NIR de larga distancia de trabajo especialmente adaptado a la transmisión de luz visible y del infrarrojo cercano.
15. Fuente de luz halógena focalizada en un spot de 2 mm sobre la muestra mediante fibra óptica. Se usa un posicionador XY para colocar la apertura de fibra en el punto focal de la lente. La iluminación es rasante y se apaga durante la medida usándose sólo para localizar los dispositivos y la punta de contacto.
16. Microscopio auxiliar para posicionar la punta en cada dispositivo.
17. Punta de tungsteno de 20 μm de diámetro con posicionadores micrométricos XYZ.
18. Controlador de los motores de posicionamiento del objetivo del microscopio.
19. Cámara Réflex digital. La cámara fue totalmente desmontada y vuelta a montar para quitar el filtro de luz infrarroja a la entrada de la CCD de silicio, lo que en principio aumenta el rango de sensibilidad espectral hasta 900 nm, siempre que la óptica utilizada tenga una transmisión apropiada. En este caso la lente utilizada, un zoom Sigma 70-300 se ha mostrado muy apropiada para obtener una imagen de alta resolución en el rango visible, pero no muy adecuada para hacer imagen en el infrarrojo.

20. Posicionador XYZ para mover el objetivo de microscopio. El objetivo se mueve en el plano mediante motores servo DC con feedback basado en encoders ópticos. El movimiento en vertical (para enfocar) se hace con un tornillo micrométrico.

El desacoplo de etendue entre la fuente de luz y el spot de luz focalizado por el microscopio sobre la muestra implica una pérdida inevitable de varios órdenes de magnitud en la intensidad de luz. Aun así la intensidad de la luz no ha sido un factor limitante para la calidad de la señal, siendo las fluctuaciones de intensidad uno de los mayores problemas experimentales. La potencia final recibida en la muestra, en el orden cero del monocromador era de 900 nW en el mejor de los casos, y menos de 10 nW cuando la luz era monocromatizada y modulada temporalmente.

El proceso de medida ha sido el siguiente:

1. Se posiciona la muestra sobre el portamuestras poniendo mucha atención en que las líneas estén correctamente alineadas con el sistema óptico. De no ser así la diferenciación entre polarizaciones sería imposible.
2. Se hace contacto eléctrico con la punta en el bus del dispositivo a medir. Como el portamuestras es de Cu, el contacto trasero se logra con la presión de la punta que pone en contacto íntimo al portamuestras y la parte trasera de la muestra.
3. Se sitúa el monocromador en el orden 0 para aprovechar la mayor potencia de la luz blanca para enfocar el haz sobre la muestra y lograr un spot de medida de unas 35 μm .
4. Se sitúa el spot en una zona de la muestra en la que no haya líneas y se maximiza la fotocorriente generada. Este punto se utilizará como referencia. Se realizan varias medidas en este punto variando únicamente la polarización de la luz por medio de la película birrefringente con un espesor de $\lambda/2$. Se hace esto para tener en cuenta posibles diferencias de absorción o transmisión dependientes de la polarización a lo largo del montaje.

5. Se mueve el spot hasta situarlo en una zona de la muestra con líneas y se maximiza la fotocorriente. Al igual que con la referencia, se realizan varias medidas variando únicamente la polarización de la luz incidente.
6. Se extraen los datos y se calcula el correspondiente factor de sombra en base a la fórmula:

$$F_{sombra} = \frac{I_{ref} - I_{muestra}}{I_{ref}}$$

con I_{ref} e $I_{muestra}$ las fotocorrientes medidas para la referencia y la muestra respectivamente.

Capítulo 3

Teoría y Estudio de la transmisión Óptica de la Malla

La aproximación de rayos o geométrica deja de ser válida para entender la propagación de la luz cuando los objetos que se interponen en su camino son de tamaño comparable a la longitud de onda de la misma. En el caso de una malla metálica, existen dos elementos que pueden tomar valores cercanos a la longitud de onda: las líneas y el periodo entre ellas. Éste es un aspecto hasta ahora poco estudiado, y que representa el tema central de esta tesis: los efectos que se dan cuando la anchura o el espaciado de los dedos de metalización son menores que la longitud de onda. El primer caso es útil para disminuir las pérdidas por absorción y reflexión en la malla, mientras que el segundo caso permite dispersar la luz aumentando el camino óptico dentro de la célula ("light trapping").

En este capítulo vamos a ver los efectos que se producen en estos dos regímenes y cómo optimizar la geometría de nuestra malla para lograr una mayor transmisión y atrapamiento de luz en la célula.

3.1 Teoría

3.1.1 Atrapamiento de Luz

Como se ha comentado en la introducción, nuestra primera aproximación a la posibilidad de aumentar la eficiencia y reducir el coste de la electricidad producida (en términos de \$/kW) de las células solares por medio de la nanoestructuración de la malla fue la de intentar incrementar la absorción en células finas por medio del atrapamiento de luz en su interior [Mokkapati12]. Esto viene motivado no tanto por reducir los costes debidos a la cantidad usada de material semiconductor, lo que tendría una incidencia casi nula en el coste final de la electricidad producida, si no por el hecho de que en muchos casos la eficiencia esta limitada por la longitud de difusión de minoritarios, por lo que una célula mas fina puede dar lugar a un aumento de la eficiencia.

La absorción es una característica propia de cada material que viene dada por la parte imaginaria de su índice de refracción: una reducción en el espesor de una capa implica una reducción de su absorción. Por ejemplo el coeficiente de absorción del GaAs para luz de longitud de onda 700 nm es $\alpha = 2 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ lo que significa que en 500 nm de espesor se habrá absorbido cerca del 60 % y que casi toda la luz es absorbida a partir de las 4 μm de espesor.

El atrapamiento de luz fue introducido por [Yablonovitch82] y la idea consiste en aumentar el camino óptico de la luz dentro de la célula bien por múltiples reflexiones en su interior y/o por desviar la trayectoria de la luz incidente haciendo que el espesor efectivo sea $d \cos \theta$, siendo d el espesor nominal y θ el ángulo de desvío respecto de la normal a la superficie. Se propone en dicho estudio la dispersión isótropa o Lambertiana de la luz mediante la texturización aleatoria de la superficie como el método más eficaz para tal fin (Fig. 3.1). Este método es válido para células de Si que requieren de grandes espesores (100 μm), pero no para células de GaAs que son muy sensibles a la recombinación en superficie y en las que dicha texturización sería del orden del espesor de la célula (4 μm). Para este caso, hay muchos estudios en la literatura que hablan sobre el uso de nanoestructuras metálicas (generalmente nanopartículas) para producir atrapamiento de luz en células solares finas [Catchpole08][Atwater10][Pillai10]. Alguno de ellos utiliza estructuras en forma de malla de periodo comparable a la longitud de onda con el objetivo de aprovechar los modos difractados para un mayor acoplo de la luz a la célula [Yu10].

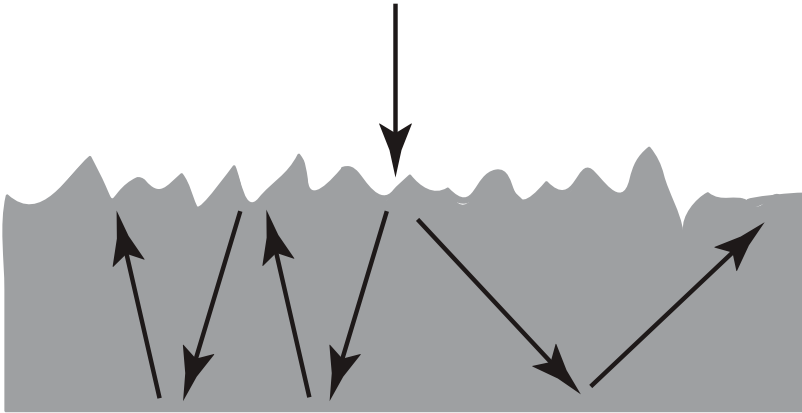


Fig. 3.1: La texturización de la superficie hace que la luz incidente sea dispersada entrando a la célula con un ángulo respecto de la normal incrementando el camino óptico dentro de la célula

3.1.1.1 Difracción

El efecto de la difracción producida por una malla es bien conocido [Tobías08][Yu10][Pillai10]. En esencia se trata de que los vectores de la red recíproca de la malla otorgan momento horizontal al haz que incide verticalmente. Para el caso de una malla 2D esto se puede ver de manera gráfica en la Fig. 3.2.

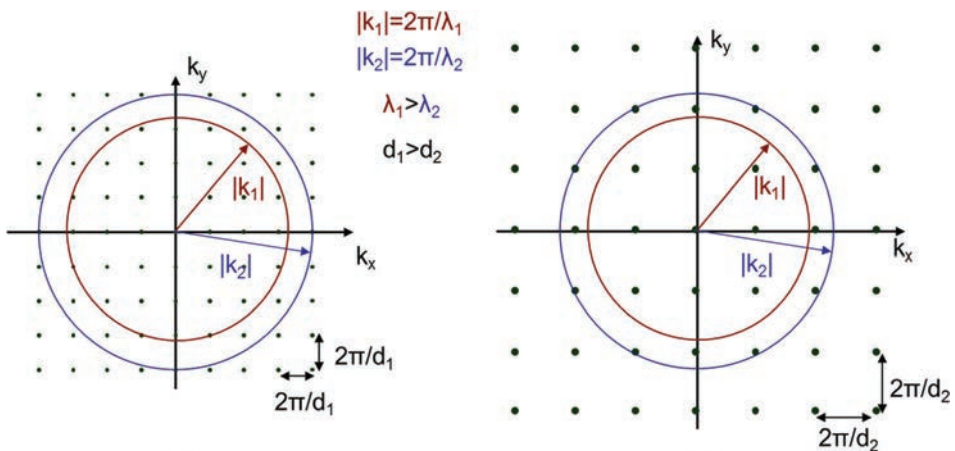


Fig. 3.2: Esquema del espacio recíproco de una malla de difracción 2D para dos periodos y dos longitudes incidentes diferentes. [Mokkapatil2]

La periodicidad dx y dy de la malla en el plano, hace que los modos accesibles sean discontinuos, es decir, sólo los valores de k_x y k_y múltiplos de $2\pi/d_x$ y $2\pi/d_y$ respectivamente son permitidos. La malla no afecta al momento k_z , es decir todos los k_z son permitidos. Para cada longitud de onda incidente la cantidad de modos accesibles varía, siendo los válidos aquellos que entran dentro de la circunferencia de radio $2\pi/\lambda_n$. Vemos por tanto que la cantidad de modos accesibles es mayor cuanto mayor es el periodo de la malla y menor cuanto mayor es la longitud de onda. A esto hemos de añadir que la longitud de onda varía para cada medio, por tanto un medio de índice de refracción mayor acogerá más modos accesibles.

Para una malla 1D el ángulo, θ_m , al que sale desviado cada modo, m , en un medio de índice de refracción n viene determinado por la ecuación de la malla:

$$n \sin \theta_m = \frac{m\lambda_n}{d_x}$$

El efecto de la malla por tanto puede ser doble:

- Puede diseñarse la malla de tal manera que los ángulos de la mayoría de los modos de dentro de la célula queden fuera del cono de escape del material por reflexión total interna.
- Puede diseñarse de tal manera que sólo haya un único modo difractado posible en el aire (orden 0), mientras que hay muchos accesibles dentro de la célula debido a la diferencia de índice de refracción. Dicho contraste en la densidad de estados entre ambos medios puede usarse para disminuir drásticamente la reflexión.

Las dos posibilidades pueden combinarse para provocar un efecto aún mayor, logrando una transmisión aumentada hacia la célula y un atrapamiento elevado una vez que la luz está dentro.

3.1.2 Absorción y Dispersión por Partículas Pequeñas

Vamos a pasar ahora a analizar lo que pasa cuando estamos en el régimen de anchuras de línea comparables a la longitud de onda. Este problema fue estudiado originalmente por Mie [Mie] y una referencia clásica sobre el tema es el libro de Bohren y Huffman [Bohren08]. Recomendamos acudir a él para un análisis más detallado, mientras que describiremos aquí los aspectos más relevantes para el caso que nos ocupa. Lo primero que necesitamos es introducir los conceptos más importantes a los que nos vamos a referir en este apartado.

El problema genérico que afrontamos es el de saber cómo se distribuye la energía de un haz al encontrarse con un objeto en su camino. Estamos interesados en la distribución de este campo tanto en términos de intensidad como del reparto angular. Ambas distribuciones dependerán en un principio de la dirección, polarización y longitud de onda del haz incidente por un lado y del material, forma y dimensiones del objeto por otro. La respuesta del material concreto viene dada tanto por su índice complejo de refracción como por su permitividad eléctrica compleja. Utilizaremos la representación más adecuada en cada momento.

3.1.2.1 Extinción

Parte de la energía del haz se transmite a los electrones del material haciendo que estos oscilen siguiendo al campo incidente. Al ser partículas cargadas y aceleradas, estos electrones radiarán ondas electromagnéticas a su vez. Como consecuencia, tendremos el campo incidente, el campo interno a la partícula y el campo radiado por ésta. Es decir, en todos los puntos del espacio externos a la partícula el campo total será la suma vectorial del campo incidente y el campo radiado por la partícula o campo dispersado. En términos de flujo de energía, el vector de Poynting, S_{tot} , en un punto externo a la partícula se puede escribir:

$$S_{tot} = \frac{1}{2} \text{Re} \{ E_{tot} \times H_{tot}^* \} = \frac{1}{2} \text{Re} \{ E_{inc} \times H_{inc}^* \} + \frac{1}{2} \text{Re} \{ E_{disp} \times H_{disp}^* \} + \frac{1}{2} \text{Re} \{ E_{inc} \times H_{disp}^* + E_{disp} \times H_{inc}^* \}$$

con E y H los correspondientes campos eléctrico y magnético respectivamente.

Se observa cómo el primer término se corresponde con el vector de Poynting del campo incidente, el segundo término con el del campo dispersado y el tercer término tiene la típica forma de término de interferencia entre el campo incidente y dispersado. A este tercer término se le denomina el término de extinción, que pasamos a explicar.

Si construimos una esfera imaginaria de radio r rodeando a una partícula embebida en un medio homogéneo y no absorbente, la energía por unidad de tiempo que cruza la superficie, A , será:

$$W_{abs} = -\int_A S_{tot} \cdot \hat{e}_r dA$$

Si $W_a > 0$ significa que la partícula estará absorbiendo energía, ya que el medio no absorbe. Utilizando la expresión para S_{tot} de la ecuación anterior podemos reescribir W_a como:

$$W_{abs} = -\int_A S_i \cdot \hat{e}_r dA - \int_A S_{disp} \cdot \hat{e}_r dA - \int_A S_{ext} \cdot \hat{e}_r dA$$

La integral del flujo del vector de Poynting del campo incidente ha de ser nula por construcción, por lo que nos queda que la potencia absorbida en la partícula es igual a la resta entre la contribución del campo dispersado y el término de extinción. Podemos interpretar por tanto que la potencia extinguida es igual a la suma de las potencias absorbida y dispersada por la partícula:

$$W_{ext} = W_{abs} + W_{disp}$$

Se puede entender la extinción como la cantidad de potencia que ha sido eliminada del haz incidente y ya no se propaga con su dirección inicial.

Como el medio no absorbe, W_{abs} es independiente del radio de la esfera imaginaria, por lo que podemos hacerla suficientemente grande como para situarnos en condiciones de campo lejano. Si el campo incidente está polarizado en la dirección x (hecho que no altera el resultado, pero simplifica el análisis) el campo dispersado será transversal a esta dirección. En estas condiciones se puede demostrar que:

$$W_{ext} = I_{inc} \frac{4\pi}{k^2} \text{Re} \left\{ (X \cdot \hat{e}_x)_{\theta=0^\circ} \right\}$$

siendo I_{inc} la irradiancia del campo incidente, X la amplitud del vector de scattering, un vector que da la información de la dirección y amplitud del campo dispersado y $\theta = 0^\circ$ el ángulo correspondiente a la dispersión en la dirección del campo incidente o dispersión “hacia adelante”.

Este hecho es conocido como el Teorema Óptico y viene a describir un hecho curioso: la extinción producida por una partícula es un efecto combinado de absorción y dispersión a todos los ángulos, pero queda completamente determinada por la intensidad del campo dispersado en la dirección del haz incidente. El teorema óptico es de validez general en física ondulatoria, incluida la mecánica cuántica.

3.1.2.2 Sección Eficaz y Eficiencia

Si para poder ver el efecto de la partícula en sí, dividimos W_{ext} por I_{inc} , obtenemos una cantidad con dimensiones de área:

$$C_{ext} = \frac{W_{ext}}{I_{inc}} = \frac{4\pi}{k^2} \operatorname{Re} \left\{ \left(X \cdot \hat{e}_x \right)_{\theta=0^\circ} \right\}$$

A esta cantidad se la denomina sección eficaz de extinción. Esta sección eficaz depende del tamaño de la partícula, por lo que para poder hacer comparaciones entre distintas partículas definimos otra cantidad llamada eficiencia de extinción que se obtiene dividiendo la sección eficaz de extinción por la proyección del área de la partícula sobre un plano perpendicular a la dirección de propagación del haz incidente:

$$Q_{ext} = \frac{C_{ext}}{\text{área}}$$

Análogamente se pueden definir tanto las secciones eficaces como las eficiencias de absorción y dispersión:

$$Q_{abs} = \frac{C_{abs}}{\text{área}} \quad Q_{disp} = \frac{C_{disp}}{\text{área}}$$

$$C_{ext} = C_{disp} + C_{abs}$$

En el marco de la óptica geométrica, las eficiencias no podrían ser superiores a la unidad: no se puede afectar a rayos que no caen sobre la superficie de la partícula. Esto es muy distinto cuando la óptica geométrica no es válida como en los hilos de secciones nanométricas que vamos a analizar nosotros, pudiendo ser mucho mayores o menores que la unidad. Esta es la clave para poder lograr transmisiones mayores a la geométrica.

Como curiosidad, cabe comentar que en el régimen en el que las partículas son mucho más grandes que la longitud de onda, la eficiencia de extinción se aproxima a $Q_{ext}=2$ dando lugar a lo que se conoce como la paradoja de la extinción: un objeto de gran tamaño, como la luna, dispersa y absorbe el doble de luz de la que incide directamente sobre su superficie. Esto se debe a que los bordes de los objetos producen difracción perturbando el frente de onda mas allá del borde del objeto y desviando la luz muy ligeramente de su ángulo de incidencia.

3.1.3 Cilindro Infinito en Medio Homogéneo

Estamos listos para abordar el problema de cómo afecta un cilindro infinito embebido en una material no absorbente a un haz incidente, un problema muy parecido al de nuestros hilos sobre las células solares.

Por suerte este caso es, junto con el de una esfera, soluble analíticamente. La solución la podemos hallar de manera análoga a como lo hizo [Mie] para el caso de la esfera.

El primer ingrediente que necesitamos es ver cómo podemos expandir una onda electromagnética en las coordenadas cilíndricas que serán las más apropiadas para este problema.

Teniendo una función escalar, ψ , que cumple la ecuación de ondas en coordenadas cilíndricas:

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + k^2 \psi = 0$$

,cuya solución por variables separables puede escribirse $\psi_n(r, \phi, z) = Z_n(\rho) e^{in\phi} e^{ihz}$ con $n = (0, \pm 1, \dots)$, $\rho = r\sqrt{k^2 - h^2}$ y Z_n funciones de Bessel de primer y segundo tipo y orden n , se puede demostrar que las funciones vectoriales definidas como:

$$M_n = \nabla \times (\hat{e}_z \psi_n) \quad N_n = \frac{\nabla \times M_n}{k}$$

cumplen también la ecuación vectorial de ondas en coordenadas cilíndricas y constituyen una base ortogonal para la representación de ondas. A estas funciones se les llama vectores armónicos cilíndricos.

Como hemos comentado anteriormente, el problema se reduce a dado un campo incidente, calcular el campo interno a la partícula y el campo dispersado por la misma, de tal manera que el campo en cualquier punto externo a la partícula se pueda hallar sumando vectorialmente los campos incidente y dispersado. Para ello sólo necesitamos expandir los campos en los vectores armónicos y fijar las condiciones de contorno que nos descarten a las soluciones que no las cumplan. Como hemos visto la extinción viene de una interferencia entre los campos incidente y dispersado.

Dado que en las células de concentración la luz incide con ángulos próximos a la normal a la superficie, sólo vamos a estar interesados en los casos en los que el haz incide perpendicularmente al eje del cilindro. Es obvio que debido a la geometría el comportamiento será muy distinto si la polarización viene perpendicular o paralela a dicho eje.

3.1.3.1 Campo Eléctrico Paralelo al Eje del Cilindro

En este caso el campo incidente viene dado por $E_{inc} = E_0 \hat{e}_z e^{-ikr \cos \phi}$. Como la expansión del campo incidente ha de ser finita en el origen, sólo podemos utilizar las funciones de Bessel de tipo primero:

$$E_{inc} = \sum_{n=-\infty}^{\infty} [A_n M_n^{(1)} + B_n N_n^{(1)}]$$

Los coeficientes A_n y B_n se pueden obtener por las propiedades de ortogonalidad antes citadas y se puede demostrar que $A_n = 0$, con lo que los campos incidentes quedan:

$$E_{inc} = \sum_{n=-\infty}^{\infty} E_n N_n^{(1)} \quad H_{inc} = \frac{-ik}{\omega\mu} \sum_{n=-\infty}^{\infty} E_n M_n^{(1)}$$

,con $E_n = E_0 (-i)^n / k$

Ya que el campo dispersado ha de ser saliente del cilindro en todas las direcciones, se define mejor mediante las funciones de Hankel o Bessel de tercer tipo:

$$E_{disp} = - \sum_{n=-\infty}^{\infty} E_n b_n N_n^{(3)} \quad H_{disp} = \frac{ik}{\omega\mu} \sum_{n=-\infty}^{\infty} E_n b_n M_n^{(3)}$$

con $b_n = \frac{J_n(mx)J'_n(x) - m_n J'_n(mx)J_n(x)}{J_n(mx)H_n^{(1)'}(x) - m_n J'_n(mx)H_n^{(1)}(x)}$, siendo m el índice de refracción

y $x = 2\pi am / \lambda$

Un aspecto importante a veces pasado por alto es que, a diferencia del caso de una esfera, las soluciones para un cilindro admiten el modo de orden 0 o monopolar, un modo de volumen simétrico respecto del eje del cilindro [Luk'yanchuk06]. A diferencia de las resonancias dipolares y de orden superior de un hilo metálico, éste es un modo de volumen, no un modo de superficie. Este modo se demostrará mas tarde como de gran importancia en el caso de luz polarizada en paralelo al eje del cilindro.

3.1.3.2 Campo Eléctrico Perpendicular al Eje del Cilindro

En este caso el campo incidente es $E_{inc} = E_0 \hat{e}_y e^{-ikr \cos \phi}$ y la expansión queda:

$$E_{inc} = -i \sum_{n=-\infty}^{\infty} E_n M_n^{(1)}$$

Siguiendo un razonamiento análogo al caso paralelo, llegamos a que la expansión para el campo dispersado es:

$$E_{disp} = \sum_{n=-\infty}^{\infty} E_n i a_n M_n^{(3)}$$

con $a_n = \frac{m J'_n(x) J_n(mx) - J_n(x) J'_n(mx)}{m J_n(mx) H_n^{(1)'}(x) - J'_n(mx) H_n^{(1)}(x)}$

Para ambos casos, a todos aquellos M_n y N_n correspondientes a coeficientes a_n y b_n no nulos se les llama modos armónicos y representan las componentes del campo total.

La luz despolarizada (por ejemplo la luz solar) se puede expresar como promedio de las dos polarizaciones analizadas. La solución a nuestro problema consiste por tanto en calcular para cada polarización y longitud de onda el campo para cada ángulo de dispersión y punto del espacio, para lo que habremos de calcular los a_n y b_n correspondientes.

3.1.3.3 Eficiencias de Dispersión y Extinción: Invisibilidad

En nuestro caso, estamos interesados en saber si la malla hace una sombra mayor o menor que la sombra geométrica, por lo que los conceptos de sección eficaz y eficiencias de extinción, absorción y dispersión han de ser recursos muy útiles y naturales. En el caso de un cilindro infinito la definición de una sección eficaz no tiene sentido, pues el área del cilindro es infinita, pero se puede solventar el problema trabajando con eficiencias o con secciones eficaces por unidad de longitud.

De la misma manera que hemos calculado antes estas cantidades para una partícula arbitraria, podemos construir un cilindro imaginario de radio R , longitud L y área A alrededor de nuestro cilindro y calcular la tasa a la que la energía es absorbida en su interior:

$$W_a = W_{ext} - W_{disp} = -\int_A \mathbf{S} \cdot \hat{\mathbf{n}} dA = RL \int_0^{2\pi} (S_{ext})_r d\phi - RL \int_0^{2\pi} (S_{disp})_r d\phi$$

Sustituyendo valores y haciendo las integrales correspondientes, podemos llegar a las eficiencias de extinción y dispersión (la resta nos dará la de absorción) para los casos de luz polarizada paralela y perpendicular al eje del cilindro para luz en incidencia normal:

$$Q_{\parallel disp} = \frac{W_{\parallel disp}}{2aLI_{inc}} = \frac{2}{x} \left[|b_0|^2 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} |b_n|^2 \right] \quad Q_{\parallel ext} = \frac{W_{\parallel disp}}{2aLI_{inc}} = \frac{2}{x} \operatorname{Re} \left\{ b_0 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} b_n \right\}$$

$$Q_{\perp disp} = \frac{W_{\perp disp}}{2aLI_{inc}} = \frac{2}{x} \left[|a_0|^2 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} |a_n|^2 \right] \quad Q_{\perp ext} = \frac{W_{\perp disp}}{2aLI_{inc}} = \frac{2}{x} \operatorname{Re} \left\{ a_0 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} a_n \right\}$$

Como se ha comentado anteriormente, si la luz es despolarizada como lo es la solar, la eficiencia será el promedio de las eficiencias para ambas polarizaciones:

$$Q_{despolarizada} = \frac{1}{2} (Q_{\perp} + Q_{\parallel})$$

Estas expresiones son válidas para cualquier relación entre longitud de onda y radio del cilindro, x . En concreto conocemos el resultado para el límite de tamaños grandes en el que según la paradoja de la extinción $Q_{ext}=2$, a pesar de que nuestra intuición basada en la óptica geométrica nos sugiere $Q_{ext}=1$ como resultado correcto.

Pero nosotros estamos muy interesados en averiguar lo que ocurre cuando las líneas de nuestra malla son muy pequeñas, en el llamado límite de Rayleigh. Dado que en ese caso x va a ser muy pequeño, podemos desarrollar las series para las eficiencias y truncarlas en orden x^2 . Para ello basta con calcular los coeficientes a_n y b_n para el límite $x \ll 1$ y escoger sólo los términos de orden x^2 , que en este caso son:

$$b_0 \approx \frac{-i\pi x^2 (m^2 - 1)}{4} \quad a_1 \approx \frac{-i\pi x^2 (m^2 - 1)}{4(m^2 + 1)}$$

Como hemos visto antes, el teorema óptico dice que la eficiencia de extinción del cilindro sólo depende de la amplitud de dispersión hacia adelante producida por el cilindro:

$$Q_{ext} = \frac{2}{x} \operatorname{Re} \{ T_{tot}(\theta = 0) \}$$

Las amplitudes de dispersión están dadas por:

$$T_{\parallel} = b_0 \quad T_{\perp} = 2 \cdot a_1 \cos \theta$$

por lo que podemos ver que la dependencia de Q_{ext} con x es lineal. Por otro lado las eficiencias de dispersión vienen dadas por:

$$Q_{sca\parallel} = \frac{2}{x} |b_0|^2 \quad Q_{sca\perp} = \frac{2}{x} \left(2 \cdot |a_1|^2 \right)$$

por lo que la Q_{sca} depende de x en la forma x^3 . Esto significa que la extinción está dominada por la absorción en el límite de Rayleigh.

Un hecho muy importante que se deduce de aquí es que ambos coeficientes a_1 y b_0 tienden a 0 en el $\lim_{x \rightarrow 0}$, por lo que también lo harán las eficiencias, con la implicación de que mientras que el área del hilo tiende a cero como x , la sección eficaz de extinción tiende a cero más rápido (como x^2), es decir en el límite de tamaños pequeños el cilindro extingue el haz incidente con eficiencia 0. Dicho de otra forma, el cilindro se vuelve invisible para una luz incidente de longitud de onda suficientemente grande. Este es un resultado muy esperanzador, si somos capaces de hacer líneas suficientemente pequeñas, podremos eliminar las pérdidas de potencia asociadas a la reflexión de luz en la malla. La condición “suficientemente pequeña” quizás no sea factible en las regiones UV y azul del espectro, pero sí lo será para células tándem que absorban en el infrarrojo. Todo esto obviamente habría que modularlo con las exigencias antes impuestas sobre la malla debido a las pérdidas de potencia por resistencia eléctrica del dispositivo.

3.1.3.4 Más Allá de la Invisibilidad: Resonancias Plasmónicas

Si nos fijamos en el caso de el coeficiente a_1 para partículas pequeñas, observamos que para los valores $m^2 = -1$ el denominador se hace cero, sugiriendo un gran aumento de la extinción, es decir una resonancia. Pero en condiciones de resonancia, las series que definen los coeficientes a_n y b_n no se pueden truncar en los primeros términos, es decir, no es válida la aproximación de Rayleigh.

A estos modos especiales o resonancias, se les llama modos de superficie porque son modos que están confinados a la superficie del metal. La intensidad del campo electromagnético decae exponencialmente con la distancia a la superficie. Esta condición de resonancia se da cuando $\varepsilon'_{línea} = -\varepsilon'_{medio}$, con $\varepsilon' = n^2 - k^2$ la parte real de la permitividad eléctrica. Éste es un resultado muy relevante para nuestras mallas metálicas ya que los metales nobles tienen $\varepsilon' < 0$ en un rango muy amplio de longitudes de onda, por lo que dicha condición puede verse satisfecha múltiples veces.

Esta región de $\varepsilon' < 0$ se puede explicar mediante el modelo de Drude para los metales. En este modelo se asume que los electrones del metal que afectan a las propiedades ópticas son aquellos que se encuentran libres en la banda de conducción. Se modela entonces el metal a través de resonadores amortiguados cuya constante de recuperación es nula. Si se resuelve la ecuación del oscilador armónico para estas condiciones obtenemos:

$$x = -\frac{(e/m)E}{\omega^2 + i\gamma\omega}$$

con m la masa y e carga del oscilador, ω la frecuencia, E el campo eléctrico y γ el término de amortiguamiento.

Como el momento dipolar asociado a un dipolo es $e \cdot x$, si tenemos N osciladores, podemos escribir la polarización del metal como:

$$P = -\frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} \varepsilon_0 E$$

con $\omega_p^2 = \frac{Ne^2}{m\varepsilon_0}$ la frecuencia de plasma. Por definición de las relaciones

constitutivas tenemos entonces:

$$\varepsilon' = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} \quad \varepsilon'' = \frac{\omega_p^2 \gamma}{\omega(\omega^2 + \gamma^2)}$$

Para las longitudes del espectro solar, $\omega \gg \gamma$, por lo que podemos aproximar las expresiones anteriores por:

$$\varepsilon' = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \quad \varepsilon'' = \frac{\omega_p^2 \gamma}{\omega^3}$$

Vemos que para frecuencias $\omega \ll \omega_p$ se cumple la condición $\varepsilon' < 0$. Para frecuencias $\omega \gg \omega_p$, $\varepsilon' = 1$ y $\varepsilon'' = 0$, lo que significa que para frecuencias suficientemente grandes, el metal se vuelve transparente. Ocurre que las oscilaciones del campo son tan rápidas que los electrones no son capaces de seguirlas. Esto se traduce en que los metales son muy reflectantes para frecuencias inferiores a ω_p y transparentes para frecuencias mayores (despreciando otras contribuciones a la constante dieléctrica que no están contempladas en el modelo de Drude). En la Fig. 3.3 podemos ver la dependencia de ε' con ω para la plata y el oro.

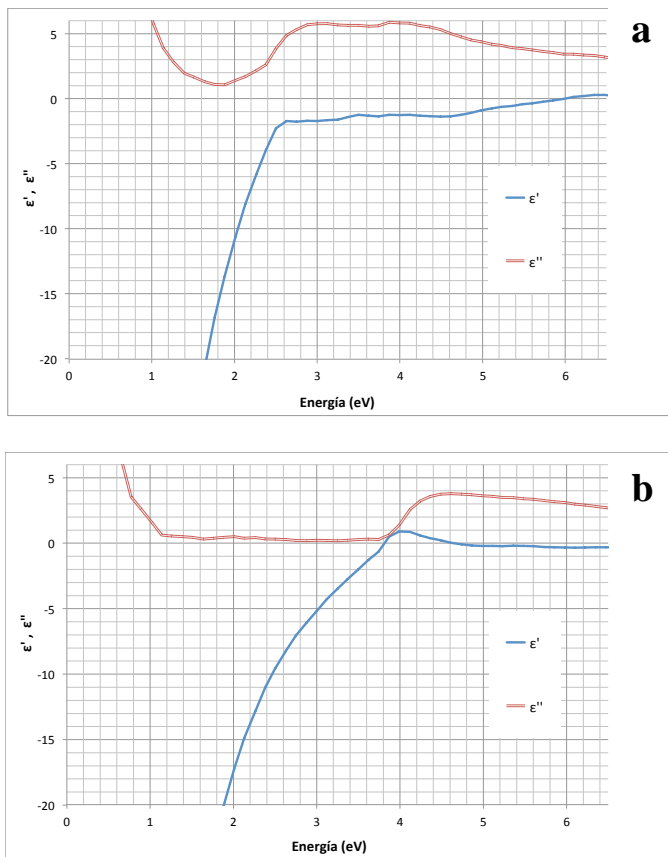


Fig. 3.3: Dependencia de las componentes real, ε' , e imaginaria, ε'' , de la permitividad de a) Au y b) Ag con la energía [Johnson].

El término de amortiguamiento proviene de los choques entre electrones y choques de electrones con la red. Cuando las partículas sean muy pequeñas, aparte de chocar entre ellos se producirán muchos choques contra las paredes de la partícula, con lo que el término de amortiguamiento será distinto y por tanto ε' tendrá una dependencia algo distinta de la del metal en volumen.

La frecuencia de plasmón en el modelo de Drude se corresponde con las oscilaciones colectivas de electrones en el volumen del metal. Estas oscilaciones de volumen no interaccionan directamente con la luz por tres motivos:

- La luz apenas puede penetrar al interior de un metal.
- Los plasmones de volumen son ondas longitudinales con el campo en la dirección de propagación mientras que la luz es una onda transversal con el campo perpendicular a la longitud de propagación.
- La relación de dispersión es tal que para un mismo vector de onda, un plasmón de volumen siempre tiene mas energía que un fotón.

El termino plasmón se tiende a utilizar para referirse indistintamente a los plasmones de volumen o a los plasmones de superficie, y al hablar de plasmones de superficie no siempre se distingue claramente entre plasmones propagantes y resonancias debidas a plasmones localizados. Para contribuir más a la confusión, en teoría cuántica a los plasmones propagantes de superficie se les denomina polaritones plasmónicos, ya que polaritón es el nombre genérico para cualquier excitación cuántica resultante del acoplamiento fuerte entre la luz y un dipolo electromagnético, como el que resulta de desplazar la nube electrónica de un metal. Los plasmones de superficie propagantes, a diferencia de los plasmones de volumen, tienen una relación de dispersión tal que para un mismo valor de momento lineal o vector de onda, tienen siempre menos energía que un fotón en el vacío. Para que sea posible la transferencia de energía entre un fotón y un polaritón plasmónico (SPP o Surface Plasmon Polariton), es necesario cambiar la pendiente de la relación de dispersión de la luz de tal forma que esta se cruce con la del SPP. Ello es posible aumentando el índice de refracción del medio de incidencia. Otra posibilidad es plegar el espacio recíproco introduciendo una periodicidad en el sistema, por ejemplo con una red de difracción.

Una resonancia plasmónica localizada es sencillamente un SPP confinado en la superficie de una nanopartícula.

De forma análoga a las resonancia de Mie en dieléctricos, para que la resonancia se produzca, las dimensiones de la partícula tienen que ser múltiplos de la mitad de la longitud de onda incidente, es decir, estas resonancias son muy sensibles a la relación a/λ (Fig. 3.4). Es evidente la analogía con un dipolo, por lo que estos modos suelen tomar los nombres de dipolar, cuadrupolar, ...

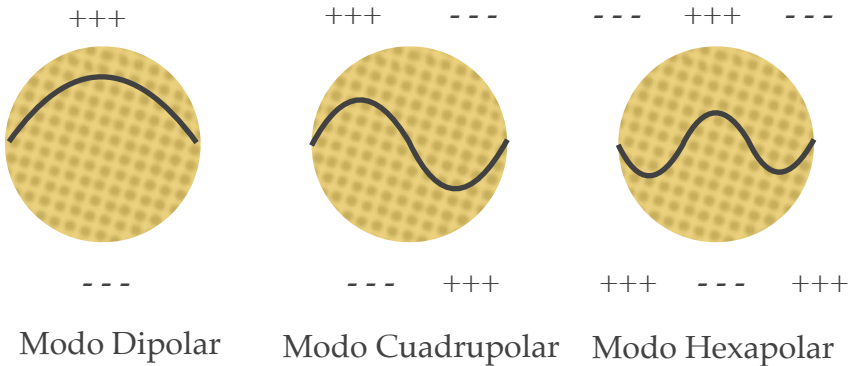


Fig. 3.4: Efecto de la conmensurabilidad entre longitud de onda y dimensiones laterales del cilindro para las condiciones de resonancia plasmónica. Se dibujan las densidades de carga producidas por el desplazamiento de la nube electrónica. Es clara la analogía con el caso del dipolo.

Tal y como hemos visto, en el caso de cilindros pequeños, los modos plasmónicos se producen únicamente para la polarización transversal. Este hecho viene unido a la explicación anterior de la relación a/λ : para la polarización paralela, la oscilación del campo se da paralela al eje del cilindro y en esa dirección sus dimensiones son infinitas.

En principio a nosotros una alta eficiencia de dispersión nos podría beneficiar, ya que al tener la célula un alto índice de refracción, los estados ópticos disponibles serán más numerosos en la célula que en el aire [Yu10], por lo que esperamos que la mayor parte de la luz sea dispersada hacia la célula.

Que la eficiencia sea alta significa que la línea afecta a luz en un área mayor que la propia, es decir, afecta a luz que según la óptica geométrica incidiría sobre la célula y no sobre el metal. Al haber un alto contraste de índice de refracción entre el aire y la célula, gran parte de la luz que incide en ella es reflejada. Si debido a la gran dispersión en dirección a la célula producida por la resonancia, esta luz es absorbida, la malla estará actuando como antireflectante: se logra una mayor transmisión hacia la célula cuando hay línea que cuando no la hay, contraviniendo la intuición basada en la óptica geométrica.

En el caso límite de medios sin pérdidas por absorción, se puede demostrar que la eficiencia de extinción a todas las longitudes de onda resonantes tiene siempre un valor dado por [Luk'yanchuk06]:

$$Q_{ext} = \frac{4}{x}$$

con $x = 2\pi am / \lambda$. Esto significa que la extinción resonante es mayor a medida que disminuye la anchura del hilo. Es evidente el contraste con las expresiones correspondientes al régimen de Rayleigh para las eficiencias de extinción: en aquel caso la eficiencia de extinción era proporcional al parámetro de tamaño, mientras que en el caso de la resonancia la eficiencia de extinción es inversamente proporcional al parámetro de tamaño. Esta importante diferencia es un aspecto central en esta tesis.

En este caso de un material no absorbente, la $Q_{ext} = Q_{sca}$ y si logramos que la dispersión sea mayoritariamente hacia la célula, las resonancias serán beneficiosas. En el caso más realista de medio absorbente, la Q_{ext} no vendrá definida exactamente por la expresión anterior porque habrá un aporte de absorción a la Q_{ext} , pero si la absorción no es muy alta seguirá siendo una buena aproximación. Dependiendo del balance entre luz dispersada hacia la célula, reflejada y absorbida en el metal la resonancia será beneficiosa o perjudicial para la transmisión. A modo de resumen:

- a) En ausencia de resonancias las líneas suficientemente pequeñas se vuelven transparentes.
- b) Hay ciertas condiciones en las que se producen resonancias de plasmón que pueden aumentar considerablemente tanto la absorción en la línea como la dispersión producida por la misma. Dependiendo de las condiciones concretas del problema, esto puede resultar beneficioso o perjudicial.

Vemos que si somos capaces de modelar nuestras mallas de tal manera que estén en la región en que las líneas son pequeñas y las resonancias no sean perjudiciales, la mejora que se puede conseguir por nanoestructurar la malla es muy grande, pudiendo llegar incluso a eliminar las pérdidas ópticas. Más aún, si conseguimos un escenario en el que las resonancias sean beneficiosas, la malla en vez de provocar pérdidas ópticas, generará ganancias.

3.2 Simulaciones

3.2.1 Cálculos Analíticos para un Cilindro Infinito

Como hemos visto, los plasmones pueden resultar en una gran eficiencia de absorción o dispersión en los hilos y dependiendo de las direcciones de dispersión principales podemos obtener un aumento o una reducción de la transmisión a través de la malla. Por otro lado tenemos que si las líneas son suficientemente pequeñas, en ausencia de resonancias, serán transparentes. Además los efectos de difracción pueden ser muy importantes si el periodo entre líneas es del orden de unas pocas longitudes de onda, produciendo tanto un efecto antireflectante como de atrapamiento de luz. También hemos visto que el cilindro infinito embebido en un único medio homogéneo tiene solución analítica y que la solución depende del tamaño relativo de la línea a/λ y de la relación de índices de refracción entre línea y medio, m .

Aunque nuestras mallas no cumplen las condiciones para la solución analítica, estudiarla puede ser útil para entender algunas tendencias generales, tales como el efecto del índice de refracción en la posición de las resonancias. Como sólo nos dan información para el campo lejano de una geometría muy sencilla, será necesaria la utilización de simulaciones numéricas de campo completo para el estudio de cada caso particular de un contacto en la superficie de un semiconductor.

Antes de pasar a estas simulaciones y como paso previo con el cual adquirir cierta intuición y experiencia hemos hecho los cálculos para un cilindro infinito de Ag embebido en una matriz de ZnS. La elección de estos materiales se debe a que la plata es el mejor conductor y tiene unas características ópticas de absorción en el visible y UV mejores que el Cu y el Au. El medio en el que se embebe el cilindro es muy importante, ya que cuanto mayor es ϵ_{medio} , la condición de resonancia de plasmón $\epsilon'_{línea} = -\epsilon_{medio}$ se desplaza hacia longitudes de onda mayores como podemos comprobar en la Fig. 3.5.

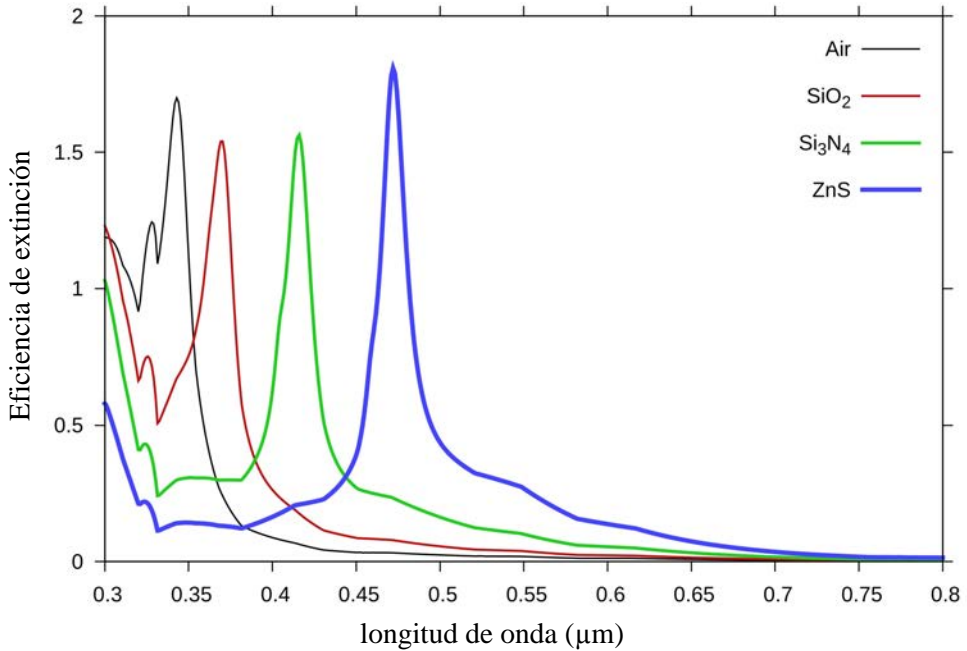


Fig. 3.5: Efecto del medio que rodea al cilindro sobre la longitud de onda a la que se produce la resonancia de plasmón. Cuanto mayor es la permitividad del medio, a mayor longitud de onda se produce.

El ZnS se utiliza en las células solares como capa antireflectante recubriendo la malla por tener un índice intermedio entre el semiconductor y el aire. Al ser el material que está en contacto directo con la línea y tener un índice intermedio entre el aire y el semiconductor, parece adecuada su elección para este ejemplo.

En las Figs. 3.6 y 3.7 podemos ver la contribución de los primeros modos (es decir los valores de a_n y b_n) a la eficiencia de extinción en función del diámetro del hilo y de la longitud de onda incidente.

Como hemos hablado en la sección anterior, las resonancias plasmónicas sólo se producen para el caso de la polarización perpendicular. Sin embargo, para la polarización paralela existe el modo de volumen monopolar, simétrico en torno al eje del cilindro.

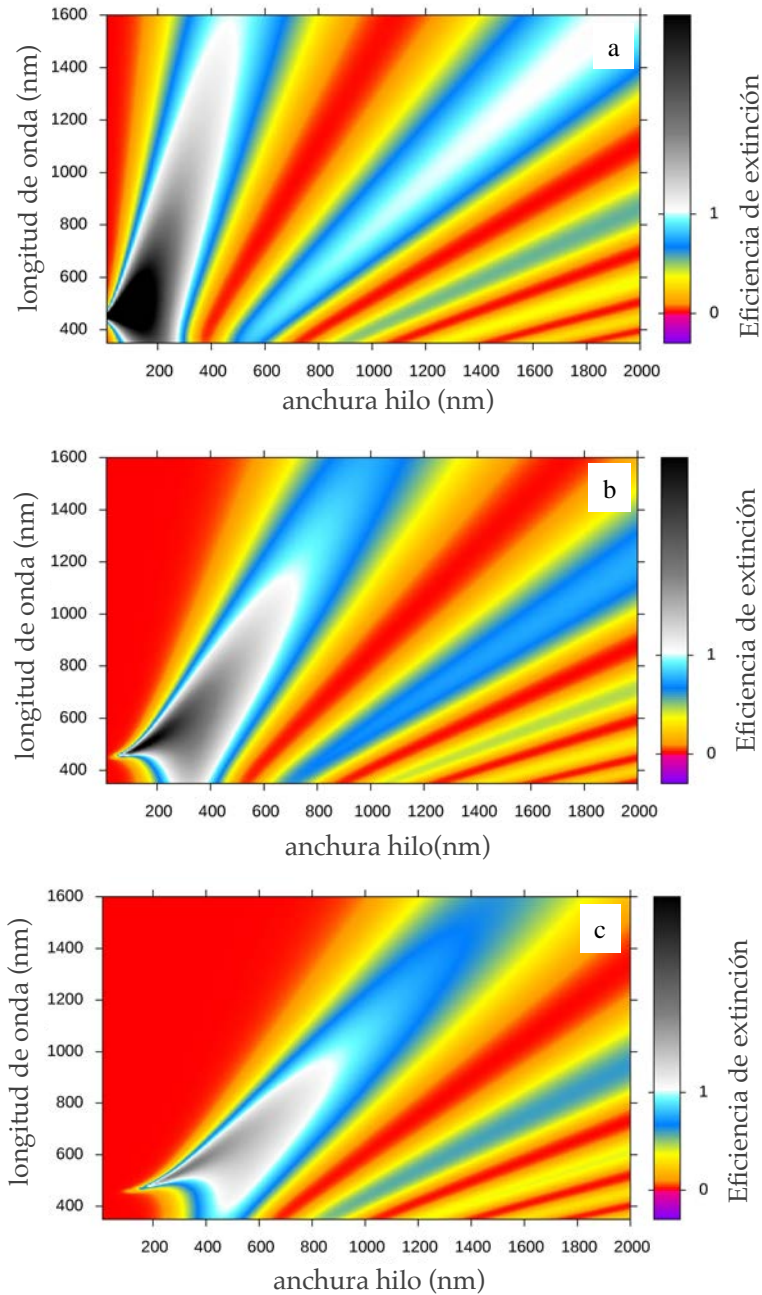


Fig. 3.6: Contribución de los modos a) dipolar, b) cuadrupolar y c) hexapolar a la Eficiencia de extinción para luz polarizada perpendicular al eje del cilindro en función de la anchura del cilindro y la longitud de onda

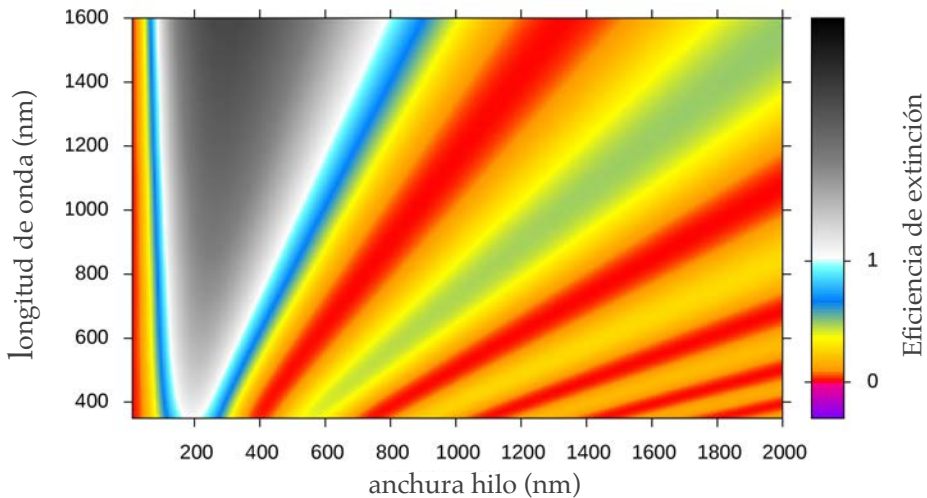


Fig. 3.7: Mapa de la contribución del modo monopolar a la Eficiencia de extinción en el caso de luz polarizada paralela al eje del cilindro en función de la anchura del cilindro y la longitud de onda

En cuanto a lo que ocurre en la polarización transversal, hay dos aspectos importantes a tener en cuenta:

- a) A mayor orden del modo, menor es la intensidad de la resonancia.
- b) Para un mismo modo, la resonancia de plasmón va desplazándose hacia el rojo a medida que aumenta el diámetro del cilindro. A mayor orden de modo, la resonancia va apareciendo a diámetros mayores de la línea y el desplazamiento hacia el rojo va siendo más paulatino.

Este último hecho refleja la dependencia de los modos con la relación a/λ y con la necesidad de que el perímetro del cilindro sea un múltiplo de media longitud de onda del plasmón de superficie: en el orden dipolar se necesita media longitud de onda, en el cuadrupolar una entera y en el hexapolar una y media.

Si ahora calculamos las eficiencias totales de dispersión y absorción obtenemos las gráficas de la Fig. 3.8.

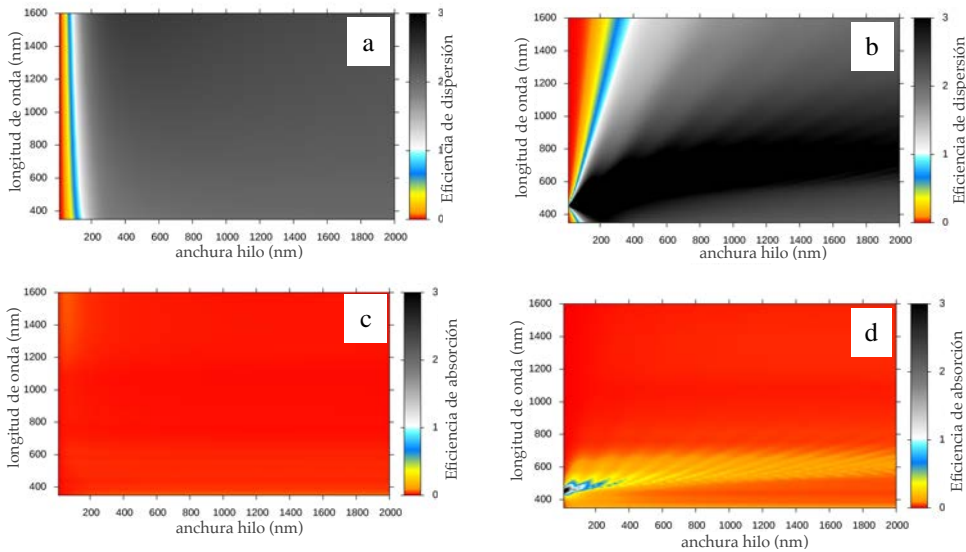


Fig. 3.8: Eficiencias dispersión para luz polarizada a) paralela y b) perpendicular al eje del cilindro. Eficiencias de absorción para luz polarizada c) paralela y d) perpendicular en función de la anchura del cilindro y la longitud de onda

Observamos cómo para el caso de la absorción, la eficiencia es bajísima salvo en una franja alrededor de los 600nm para la polarización transversal. En esa franja se observan bandas que se desplazan hacia el rojo a medida que aumenta el diámetro, debidas por tanto a plasmones. Esto es, las líneas no absorben energía salvo para las condiciones de resonancia de plasmón en la polarización transversal. Hay también una contribución de la resonancia monopolar a la absorción de luz polarizada en paralelo a la líneas para tamaños de línea pequeños y longitudes de onda largas.

La extinción se debe en su mayoría a procesos de dispersión con eficiencias para ambas polarizaciones en torno a 2-3. Para la polarización perpendicular vemos bandas coincidentes con las de absorción, lo que significa que éstas también se deben a resonancias plasmónicas. Estas eficiencias indican que las líneas son muy buenas dispersoras de luz, afectando a áreas mucho mayores que la propia. No se puede deducir de ellas, sin embargo, si aumenta o no la transmisión hacia un sustrato semiconductor en contacto con el metal. Como hemos comentado antes, no aportan información sobre el campo cercano y además el cambio de geometría y de relación de índices puede alterarlas considerablemente.

3.2.2 Simulaciones FDTD

Tenemos ya por tanto todas las herramientas para intentar abordar una descripción más realista del caso de una célula solar multiunión de concentración. Tal y como se ha explicado en el capítulo de técnicas experimentales vamos a utilizar simulaciones de campo completo con el algoritmo de las diferencias finitas, FDTD, utilizando el software de Lumerical Solutions [Lumerical].

Vamos a empezar por el caso más sencillo: una malla sobre GaAs, para ver luego cómo se altera al añadir la complejidad propia del caso más realista: malla sobre una célula solar de GaAs con capas antirreflejante, contacto y ventana incluídas, asumiendo el vidrio como medio incidente por estar dentro de un concentrador.

En la Fig. 3.9 podemos ver un esquema de la estructura que vamos a utilizar para simular los resultados de la malla sobre GaAs.

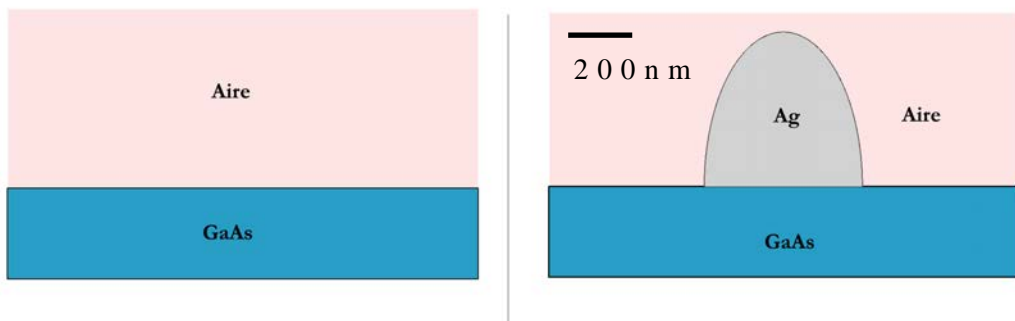


Fig. 3.9: Esquema de la referencia y de la celda unidad utilizada para simular el caso de una malla sobre GaAs

La forma de la línea la hemos escogido semielíptica, porque tiene una mejor transmisión que una de sección cuadrada. Esto es debido a que el campo eléctrico tiende a concentrarse en las aristas actuando éstas a modo de antena. De este modo, dispersan el campo incidente con gran eficiencia haciendo que una menor cantidad llegue a la superficie de la célula (ver capítulo de medidas experimentales).

Como se explica en el capítulo de técnicas experimentales, las simulaciones se han hecho utilizando condiciones periódicas de contorno en la dirección horizontal y capas totalmente absorbentes en la vertical, con una celda de simulación de 8 μm de altura, 6 μm por encima de la intercara y 2 μm por debajo. La fuente de luz se ha situado a 5 μm por encima de la intercara y los monitores de transmisión en la intercara y el de reflexión 500 nm por encima de la fuente de luz. El mallado se ha fijado a 4 nm en la zona cercana a la intercara pues un mallado automático escogería distinto mallado para el caso con línea y el sin línea de la referencia. Como los monitores son calculados en el centro de la celda de mallado que atraviesan, distintos mallados resultarían en monitores colocados a distinta altura, aspecto que puede enmascarar los resultados de transmisión ya que la luz UV y azul se absorbe muy fuertemente en la superficie de la célula. Como pensamos en aplicar estos resultados a células multiunión, el espectro solar de interés va a ser 350-1600 nm.

Los cálculos que mostramos a continuación, se han realizado comparando los resultados obtenidos para las muestras de referencia y las muestras con malla. La manera de definir las eficiencias ha sido la siguiente:

$$Q = \left(\frac{S_{ref} - S_{malla}}{S_{ref}} \right) * 100$$

siendo el flujo de energía, S , la magnitud a medir y asumiendo que:

$$W_{incidente} = W_{transmitido} + W_{absorbido} + W_{reflejado}$$

3.2.2.1 Factor de Sombra Geométrico Constante: Malla Ag sobre GaAs

Como se ha comentado en la introducción, estamos interesados en reducir el periodo de la malla para disminuir la resistencia de emisor. Como no queremos alterar el resto del comportamiento eléctrico, debemos mantener el factor de sombra constante reduciendo la anchura de las líneas acordemente. Por lo que debemos saber qué le ocurre a la transmisión al reducir la anchura de las líneas para un factor de sombra fijo. Siguiendo el estándar usado para fabricación de mallas para células de concentración usado en el Instituto de Energía Solar (IES-UPM) [GarciaVara10], fijamos el factor de sombra en 3%, la altura del hilo 600 nm y empezamos con hilos de anchuras de 2 μm .

En la Fig. 3.10 se muestran las eficiencias de absorción para mallas de Ag sobre GaAs con factor de sombra 3 % y anchura de línea variable desde 100 nm a 2 μm .

Como hemos visto en el caso del hilo aislado, las eficiencias de absorción son muy pequeñas, cercanas a 0. Vemos que ambas polarizaciones tienen un comportamiento parecido al mostrado por el hilo aislado: en la polarización paralela la eficiencia es casi homogénea, mientras que en la transversal se aprecian las bandas debidas a los plasmones y que en este caso resultan en un aumento de la absorción respecto de las zonas vecinas. La gran diferencia para ambas polarizaciones con el caso del hilo aislado son unas bandas horizontales que se ven más claramente en la zona de anchuras grandes. Estas bandas se deben a efectos de difracción de la malla como explicaremos más adelante. La eficiencia de absorción para luz despolarizada es el promedio de lo ocurrido en ambas polarizaciones, por lo que siendo los efectos de la transversal más intensos, se reflejan más en el resultado final.

En la Fig. 3.11 se muestran las eficiencias de reflexión para mallas de Ag sobre GaAs con factor de sombra 3% y anchura de línea variable desde 100 nm a 2 μm .

En este caso la comparación con lo ocurrido para el hilo aislado no es tan directa, debido a que entonces mirábamos la eficiencia de dispersión hacia cualquier ángulo y ahora estamos mirando la eficiencia de dispersión en las direcciones que no penetran en la célula.

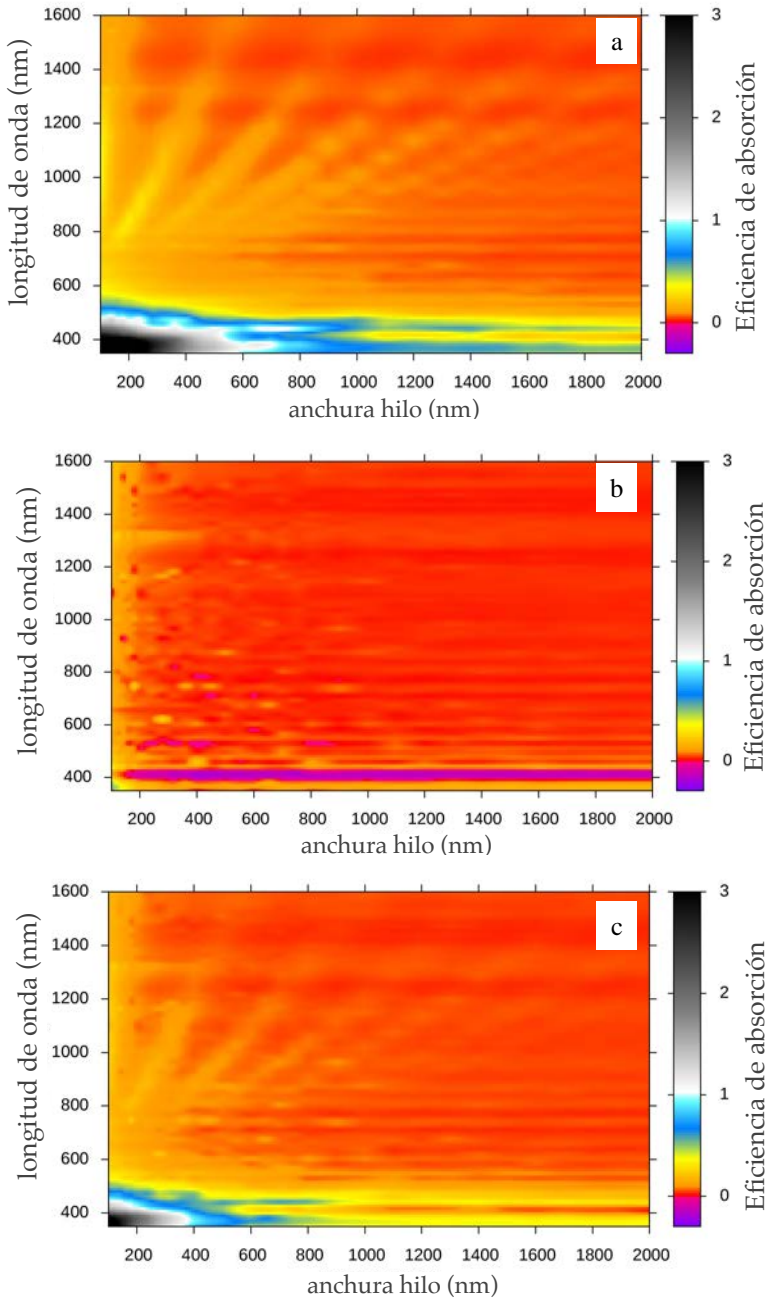


Fig. 3.10: Eficiencias de absorción para luz polarizada a) perpendicular, b) paralela y c) despolarizada para una malla $F_{\text{sombra}}=3\%$ sobre un sustrato de GaAs en función de la anchura del hilo y la longitud de onda

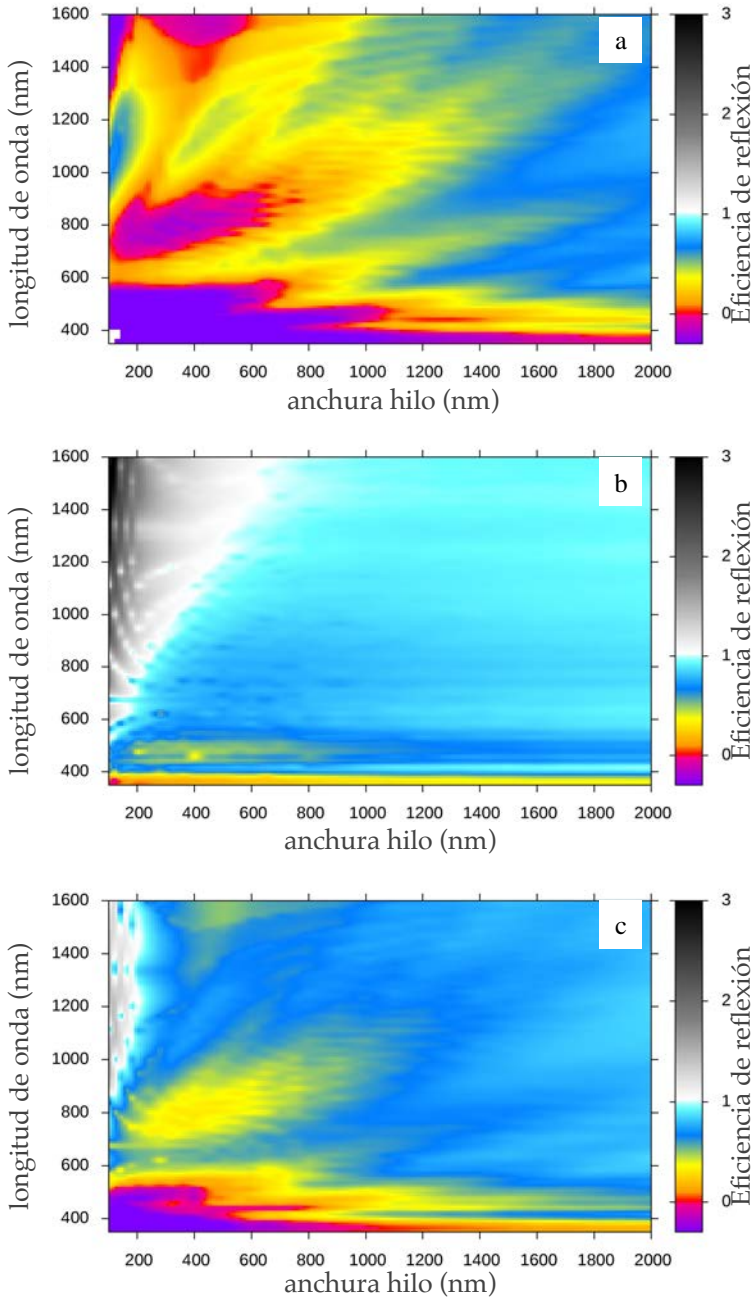


Fig. 3.11: Eficiencias de reflexión para luz polarizada a) perpendicular, b) paralela y c) despolarizada para una malla $F_{\text{sombra}} = 3\%$ sobre un sustrato de GaAs en función de la anchura del hilo y la longitud de onda

En el caso de la polarización paralela, la eficiencia es ligeramente inferior a uno para casi todas las anchuras y longitudes de onda. Lo más significativo es lo que ocurre para líneas de tamaños reducidos, donde la eficiencia de reflexión es muy grande. Por comparación con la Fig. 3.7 deducimos que ésta es la contribución del modo monopolar a la extinción en la polarización paralela.

Para la polarización perpendicular, lo más llamativo es la baja eficiencia global y sobre todo las grandes zonas donde la eficiencia es negativa. Que la eficiencia sea negativa significa que se refleja menos luz cuando la malla está presente que en la muestra de referencia, es decir, la malla está actuando como antireflectante. Las bandas debidas a las diferentes resonancias de plasmón que se van desplazando a longitudes mayores a medida que aumenta el diámetro son claramente reconocibles y suponen una reducción de la reflexión respecto de las zonas vecinas. Observamos que las resonancias transversales tienen un comportamiento muy distinto de la monopolar paralela.

Por último, vemos que en la eficiencia para la luz despolarizada los efectos de ambas polarizaciones para la zona de anchuras reducidas se compensan y la eficiencia es mayoritariamente en torno a 0,7-1. Se aprecian los plasmones y las bandas de difracción, y lo más interesante es que para anchuras de línea entre 300-800 nm para casi todo el espectro la eficiencia está en torno al 50%.

Uniendo los resultados para absorción y reflexión, podemos calcular las eficiencias de transmisión o inversamente de sombreado para mallas de Ag sobre GaAs, que se muestran en la Fig. 3.12.

Vemos que en este caso, la mayor causa de pérdidas en el caso de hilos con anchuras de menos de 500 nm es la contribución de la resonancia monopolar a la reflexión de la luz polarizada paralela al hilo. En ese rango, la contribución de las resonancias de plasmón localizado a la absorción en el metal tienen una menor incidencia. Para rangos mayores, observamos que las resonancias de plasmón aumentan la transmisión respecto de mallas con líneas grandes, porque el ligero aumento de absorción en el metal que provocan es menor que el descenso de la reflexión.

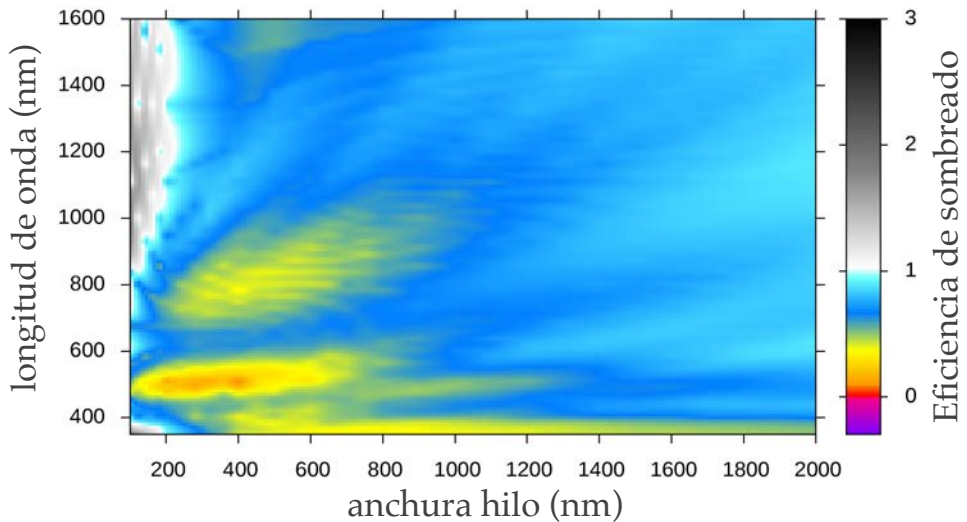


Fig. 3.12: Eficiencia de sombreado para luz despolarizada para una malla $F_{\text{sombra}} = 3\%$ sobre un sustrato de GaAs en función de la anchura del hilo y la longitud de onda

Como era de esperar por los resultados anteriores:

- Para anchuras muy grandes, la sombra tiende a parecerse a la geométrica, aunque se mantiene ligeramente inferior. La eficiencia de sombreado en este caso tiende a 1 en el límite asintótico, no a 2, tal y como ocurre con las eficiencias de extinción en campo lejano en el caso de un cilindro aislado. Ello es debido a que la luz dispersada a pequeños ángulos contribuye igualmente a la fotocorriente que la luz no dispersada.
- Para anchuras muy pequeñas, la sombra tiende a ser más grande que la geométrica sobre todo a longitudes de onda muy grandes.
- Para anchuras en el rango 375-800 nm la sombra es en torno a la mitad de la sombra geométrica para casi todo el espectro, delimitando una zona óptima para la reducción de la anchura. En estas zonas, a la reducción de la sombra por el efecto de la anchura reducida se suma el efecto de las resonancias plasmónicas.

3.2.2.2 Factor de Sombra Geométrico Constante: Malla Ag sobre Célula Solar

Los resultados obtenidos para mallas de Ag sobre GaAs han sido muy alentadores, pero hay dos factores que pueden hacer que no lo sean tanto para el caso de una célula solar optimizada:

- Las células solares tienen unas capas antireflectantes que reducen al mínimo las pérdidas por reflexión (3%), mientras que un semiconductor sin capa antireflectante (como en el caso que acabamos de estudiar) tiene unas pérdidas por reflexión en torno al 30%. Siempre es más fácil mejorar algo malo que algo bueno, por lo que no está claro que el efecto de hacer los hilos más finos que la longitud de onda sea tan espectacularmente beneficioso en presencia de capas antireflectantes.
- Hemos hablado de lo importante que es el efecto del medio en contacto con la línea, por lo que la presencia de la capa antireflectante necesariamente va a cambiar las frecuencias de resonancia plasmónica.

Para estudiar un caso más realista, vamos a realizar simulaciones utilizando el esquema mostrado en la Fig. 3.13:

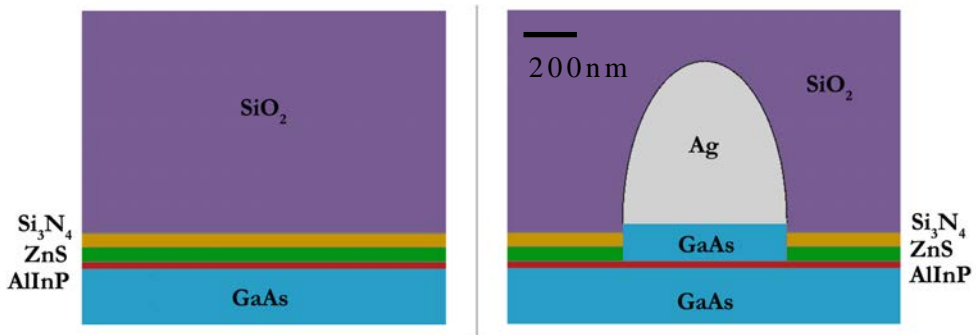


Fig. 3.13: Esquema de la referencia y dispositivo utilizado para las simulaciones de la malla de Ag sobre una célula solar con capa de contacto, ventana y ARC

Los espesores y composiciones de las distintas capas son los siguientes:

Ventana: 20 nm AlInP

ARC1: 30 nm ZnS

ARC2: 45 nm Si₃N₄

Capa Contacto: 80 nm GaAs

Concentrador: SiO_x infinito

y en este caso el monitor de transmisión está situado 4 nm sobre la intercara AlInP/GaAs, principalmente para evitar que el monitor coincida exactamente con la intercara, pero también para reflejar el hecho de que una pequeña parte de los portadores creados en la ventana contribuyen a la fotocorriente.

En la Fig. 3.14 vemos las eficiencias de absorción para las distintas polarizaciones para mallas de Ag sobre células de concentración.

En la absorción hay pocos cambios cualitativos respecto del sustrato de GaAs, pero sí que hay un cambio cuantitativo ya que el fondo de absorción es mayor, haciendo que la absorción sea mayor en este caso que en el anterior. Podemos observar que la pendiente de las bandas correspondientes a los plasmones es ligeramente inferior en concordancia con el aumento de índice en el medio desde el que incide la luz. En este caso también causan un aumento de la absorción respecto de zonas vecinas.

Para el caso de las eficiencias de reflexión los cambios causados por las capas antireflectantes son más claros que en el caso de las eficiencias de absorción, como vemos en la Fig. 3.15.

En la polarización paralela podemos ver una disminución del impacto del modo monopolar, asociada a una aparición de una zona de baja reflexión hasta anchuras de 800 nm y longitudes de onda 350-800 nm que antes sólo se podía intuir.

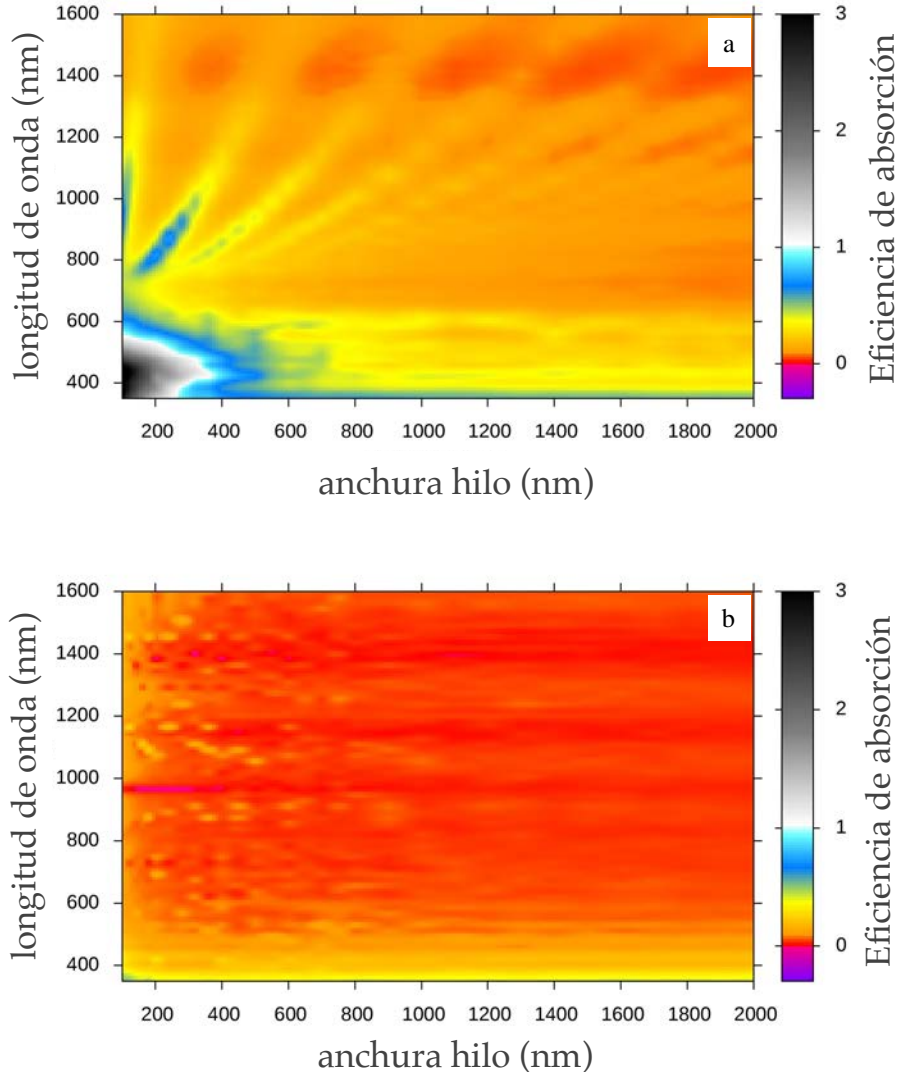


Fig. 3.14: Eficiencias de absorción para luz polarizada a) perpendicular y b) paralela para una malla $F_{\text{sombra}} = 3\%$ sobre una célula solar en función de la anchura del hilo y la longitud de onda

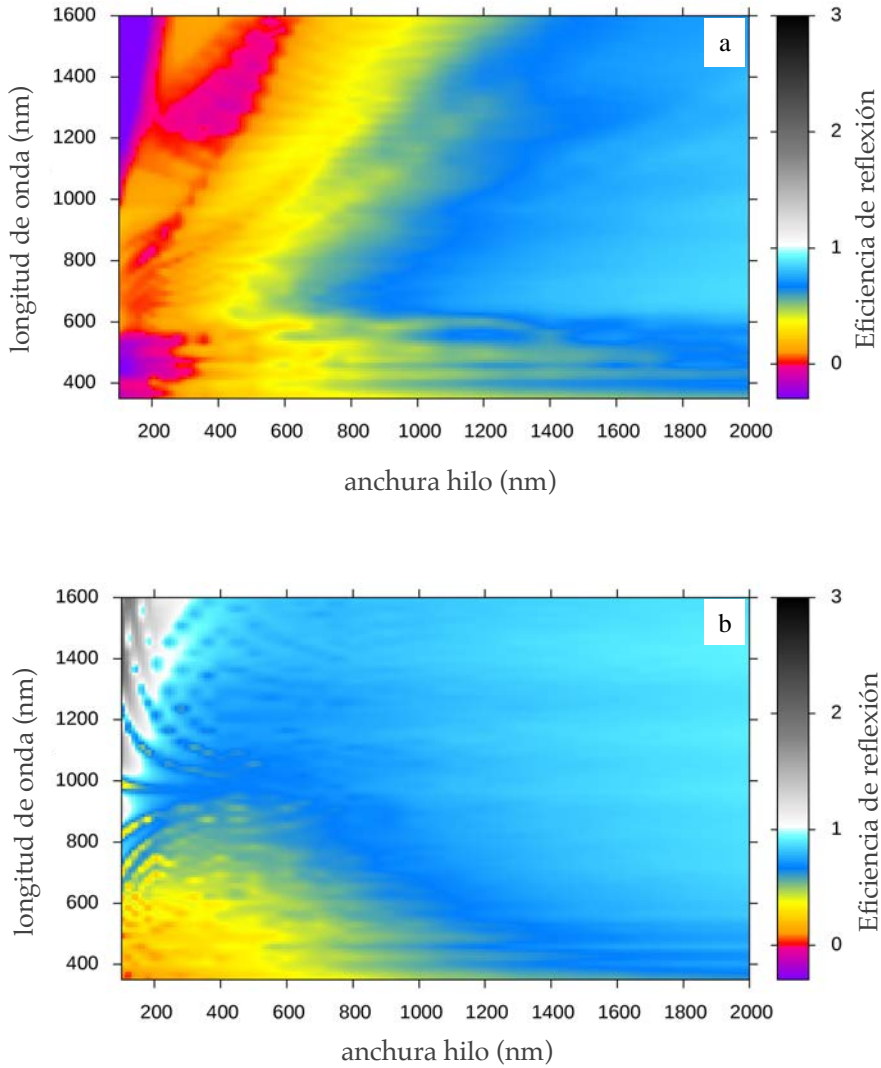


Fig. 3.15: Eficiencias de reflexión para luz polarizada a) perpendicular y b) paralela para una malla $F_{\text{sombra}} = 3\%$ sobre una célula solar en función de la anchura del hilo y la longitud de onda

En la polarización transversal, también observamos zonas de eficiencia negativa, pero son mucho menores y están concentradas prácticamente en anchuras de línea < 400 nm. Llama la atención el rango de longitudes de onda 1000-1600 nm para líneas > 200 nm, con una eficiencia muy negativa, algo que quizás pudiera ser de utilidad en otro tipo de aplicaciones, dado que solapa con las bandas a 1300 y 1550 nm de telecomunicación por fibra óptica. La zona con eficiencias bajas se ha reducido a líneas < 800 nm y las bandas plasmónicas no se ven con tanta claridad como en el caso del GaAs. Siguen representando una reducción de la reflexión respecto de zonas vecinas.

La eficiencia total para mallas de Ag sobre células de concentración con luz despolarizada incidente, se muestra en la Fig. 3.16.

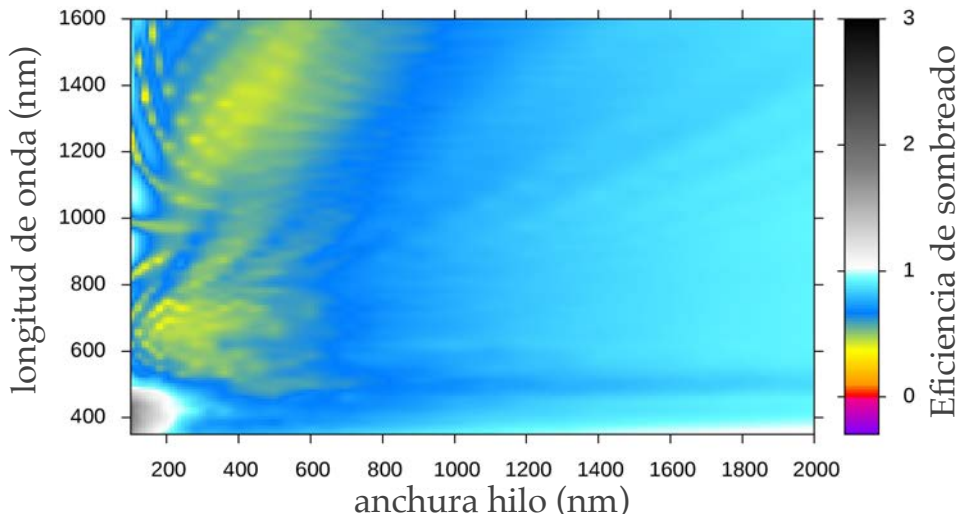


Fig. 3.16: Eficiencia de sombreado para luz despolarizada para una malla $F_{\text{sombra}} = 3\%$ sobre una célula solar en función de la anchura del hilo y la longitud de onda

Vemos cómo la suma de ambas contribuciones delimita la zona de anchuras 200-600 nm como la óptima, alcanzando eficiencias de sombreado en torno al 50% para todo el espectro. Las bandas plasmónicas son más difíciles de identificar, pero en este caso muestran un aumento de la sombra respecto de las zonas vecinas pese a mantener una transmisión mayor que la geométrica. En este caso las pérdidas por absorción en las resonancias, no son compensadas por la disminución de la reflexión, lo que hace que el efecto sea netamente peor que para el caso anterior.

3.2.2.3 Periodo Constante: Malla Ag sobre Célula Solar

Hemos comentado brevemente que las bandas horizontales correspondían a los modos de difracción de la malla, pero eran difíciles de explicar. Gran parte de la luz incidente se transmite al orden 0, el cuál sigue las leyes clásicas de la refracción y reflexión. Sin embargo para cada λ , hay otra parte de la luz que se ve desviada hacia los modos difractados. La distribución de luz entre los diversos modos depende de la relación λ/S , siendo S el periodo de la malla. Esto hace que para ciertas combinaciones de λ/S el acoplo a los modos difractados sea mayor y se produzca un aumento de la transmisión.

En estas simulaciones se ha mantenido el factor de sombra geométrico constante variando la anchura de línea y el periodo en la misma proporción, por lo que para cada abscisa la periodicidad de los picos de difracción es diferente. Hemos explicado al inicio del capítulo cómo cuanto menor es el periodo menos modos accesibles hay y cómo cuanto mayor es la longitud de onda menos modos disponibles encuentra. La superposición de estos efectos con el muestreo a intervalos regulares en las gráficas anteriores da lugar a artefactos visuales en las gráficas de tipo moiré.

Para separar mas claramente los efectos de difracción y evitar la confusión creada por estos artefactos, hemos repetido estas mismas simulaciones con una periodicidad constante de la malla, cambiando el factor de sombra geométrico para cada anchura de línea. En este caso, el periodo va a ser de $10\ \mu\text{m}$, la altura de la línea $600\ \text{nm}$ y las anchuras irán desde $100\ \text{nm}$ a $2\ \mu\text{m}$.

En las Figs. 3.17 y 3.18 podemos ver las eficiencias de absorción y reflexión para mallas con periodo $10\ \mu\text{m}$ y factor de sombra geométrico variable debido a anchuras de línea variables desde $100\ \text{nm}$ a $2\ \mu\text{m}$ para ambas polarizaciones.

Las bandas horizontales corresponden efectivamente a modos difractados por la malla, ya que no varían con las anchuras de línea. Ésta es la mayor diferencia respecto del caso previo y simplifica la identificación del resto de efectos como las resonancias plasmónicas. Como hemos visto en el inicio del capítulo, el número de modos accesibles se reduce al aumentar λ , razón por la que las líneas se ven cada vez más separadas en el mapa.

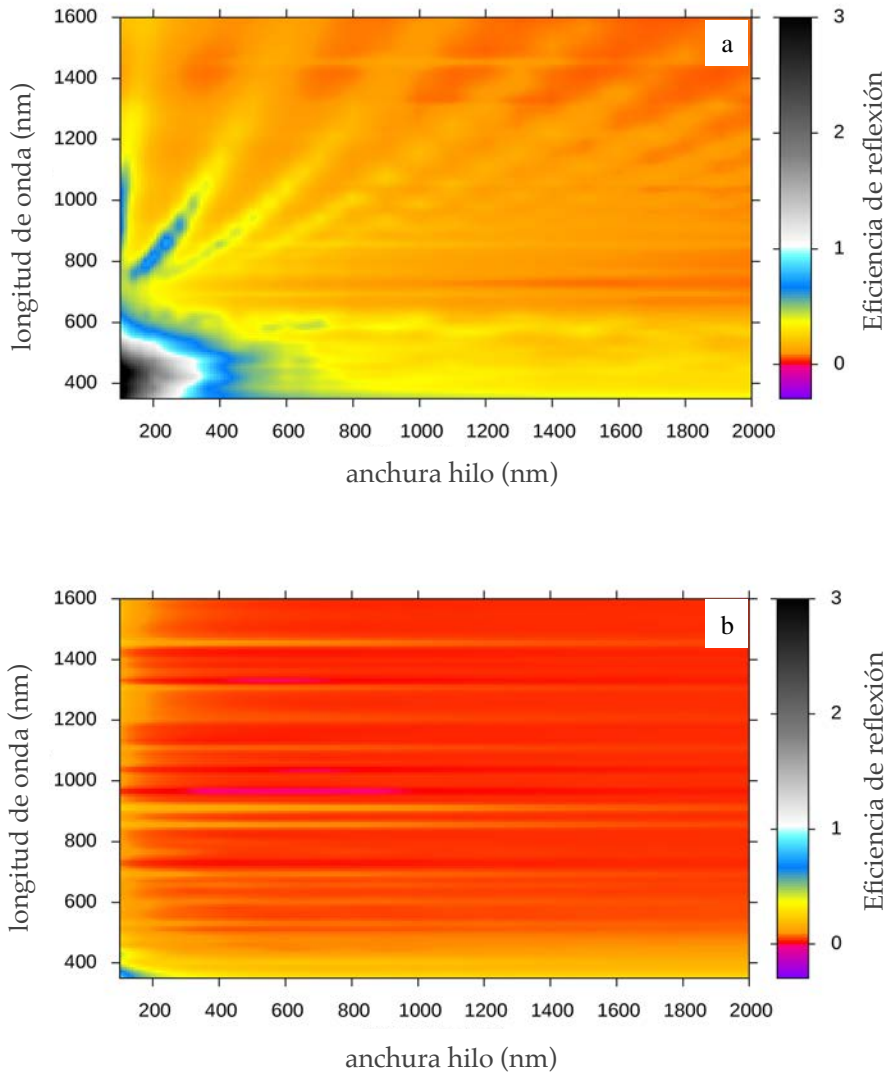


Fig. 3.17: Eficiencias de absorción para luz polarizada a) perpendicular y b) paralela para una malla con periodo $S = 10 \mu\text{m}$ sobre una célula solar en función de la anchura del hilo y la longitud de onda

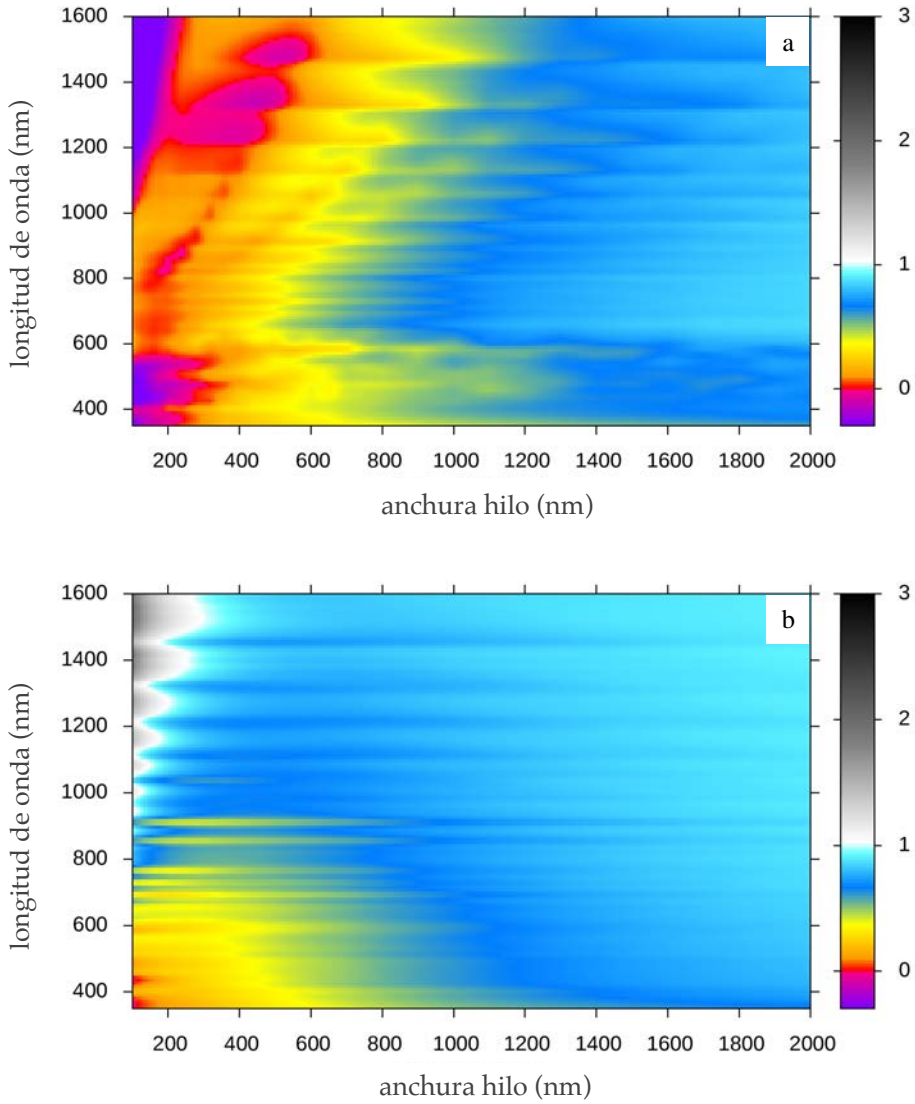


Fig. 3.18: Eficiencias de reflexión para luz polarizada a) perpendicular y b) paralela para una malla con periodo $S = 10 \mu\text{m}$ sobre una célula solar en función de la anchura del hilo y la longitud de onda

Esta simplificación de las gráficas permite visualizar más claramente cómo los plasmones causan un aumento en la sombra respecto de las zonas vecinas. Lo podemos observar en la Fig. 3.19, donde se muestra la eficiencia de sombreado para luz despolarizada para mallas con periodo $10\ \mu\text{m}$ y factor de sombra geométrico variable debido a anchuras de línea variables desde $100\ \text{nm}$ a $2\ \mu\text{m}$ para ambas polarizaciones:

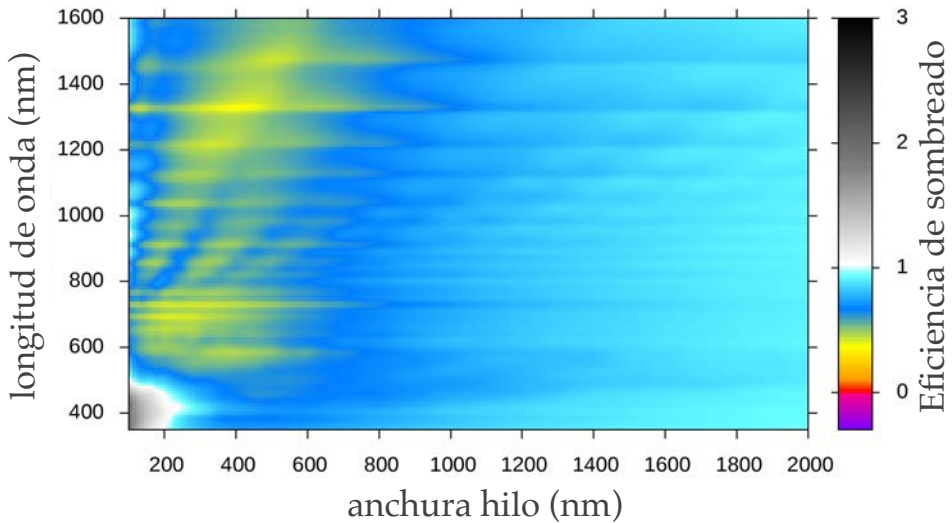


Fig. 3.19: Eficiencia de sombreado para luz despolarizada para una malla con periodo $S=10\ \mu\text{m}$ sobre una célula solar en función de la anchura del hilo y la longitud de onda

3.2.2.4 Hilo Aislado: Ag sobre Célula Solar

Como una última comprobación, hemos decidido simular lo que ocurre con un solo dedo aislado, eliminando los efectos de la red de difracción. Para ello hemos tenido que utilizar capas totalmente absorbentes (PML) en la dirección horizontal y aumentar la anchura de la celda de simulación a $30\ \mu\text{m}$ para intentar dar espacio a entrar a la célula a modos dispersados de ángulo muy rasante y minimizar el artefacto que supone el hecho de que las capas PML rompen el frente de onda plano de la luz incidente.

En la Fig. 3.20 podemos observar las eficiencias de sombreado para el caso de un hilo de Ag aislado sobre una célula solar para ambas polarizaciones y luz despolarizada.

Cualitativamente son muy parecidas a lo observado en el resto de casos, principalmente en el caso del periodo fijo. Vuelve a resaltar la zona de hilos finos y longitudes de onda grandes (bandas de telecomunicaciones) para la luz transversal donde la eficiencia de sombreado es negativa. Y como veíamos en todos los casos con mallas en células solares, los plasmones representan sombras mayores que las de sus zonas vecinas, pese a mantenerse siempre por debajo de la sombra geométrica.

A modo de resumen:

- Para anchuras muy grandes, la sombra tiende a parecerse a la geométrica, aunque se mantiene ligeramente inferior.
- Para anchuras muy pequeñas, la sombra es menor que la geométrica.
- Para anchuras en el rango 375-800 nm la sombra es en torno a la mitad de la sombra geométrica para casi todo el espectro, delimitando una zona óptima para la reducción de la anchura. En estas zonas, la reducción de la sombra por el efecto de la dispersión de Rayleigh se ve parcialmente compensado por efecto de las resonancias plasmónicas.

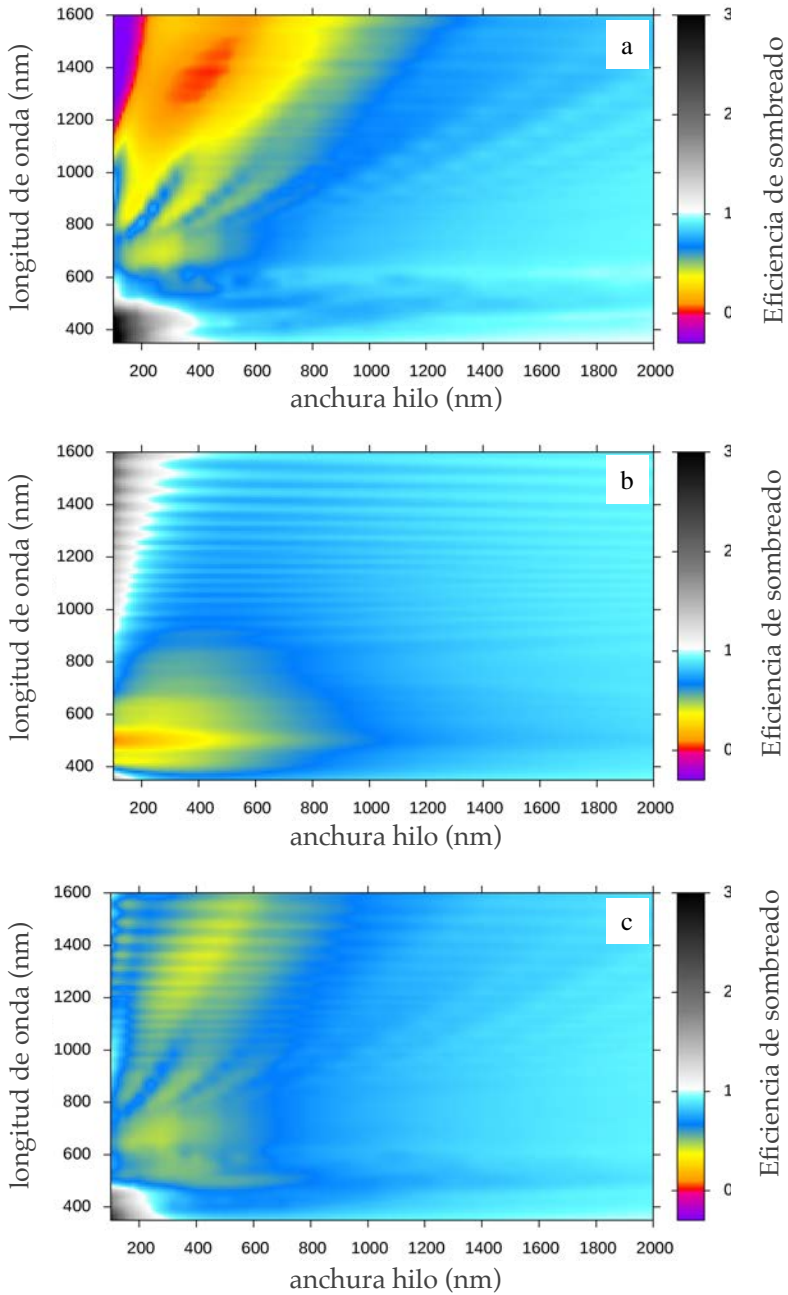


Fig.3.20: Eficiencias de sombreado para luz polarizada a) perpendicular, b) paralela y c) despolarizada para un hilo aislado sobre una célula solar en función de la anchura del hilo y la longitud de onda

3.2.3 Absorción: Efecto de la Capa de Contacto

La mayor disparidad que hemos encontrado entre el caso del sustrato de GaAs y la célula solar, es que en el primero las resonancias de plasmón mejoraban la transmisión respecto de las zonas vecinas mientras que en el segundo la empeoraban. Podría tener que ver con alteraciones de las resonancias debidas a la diferencia de índices de refracción que rodean la línea. Hemos visto que para las eficiencias de reflexión las resonancias de plasmón representan una mejora para ambos casos, Figs. 3.11 y 3.15, por lo que la clave debe estar en la absorción.

La principal diferencia que hay entre ambos casos es cuantitativa ya que para el caso de la célula, la eficiencia de absorción de base es mayor para todos los casos, no sólo para las resonancias, donde además se incrementa, Figs.3.10 y 3.14. No parece por tanto un efecto producido por un cambio en la naturaleza de las resonancias de plasmón localizado, si no en un cambio de la absorción de la estructura que afecta también fuera de las resonancias.

Si nos fijamos en la construcción de la estructura, en el caso de la célula se añade una capa de contacto de 80 nm de GaAs entre la línea y la capa ventana que no está presente en la referencia. 80 nm de GaAs pueden suponer una fuerte absorción de luz en su interior, luz que no atraviesa la frontera entre capa ventana y célula y que por tanto no contribuye a la fotocorriente y sí a la sombra.

Para confirmar esta posibilidad, en las Figs. 3.21 y 3.22 se ha dibujado el campo en las inmediaciones de la línea para condiciones de resonancia para el caso de la malla sobre GaAs y célula solar respectivamente.

Se puede apreciar que las distintas resonancias producen un distinto número de lóbulos de aumento de campo en la intercara, menor a medida que aumenta la longitud de onda (en el primer caso, la escala de colores no deja apreciar más lóbulos). Aquí comprobamos lo que hemos comentado antes de la conmensurabilidad entre la longitud de onda y las dimensiones de la línea para que se produzca la resonancia. Cuanto más pequeña la longitud de onda, más múltiplos de su mitad entran y más lóbulos vemos, correspondiendo con un modo de orden mayor.

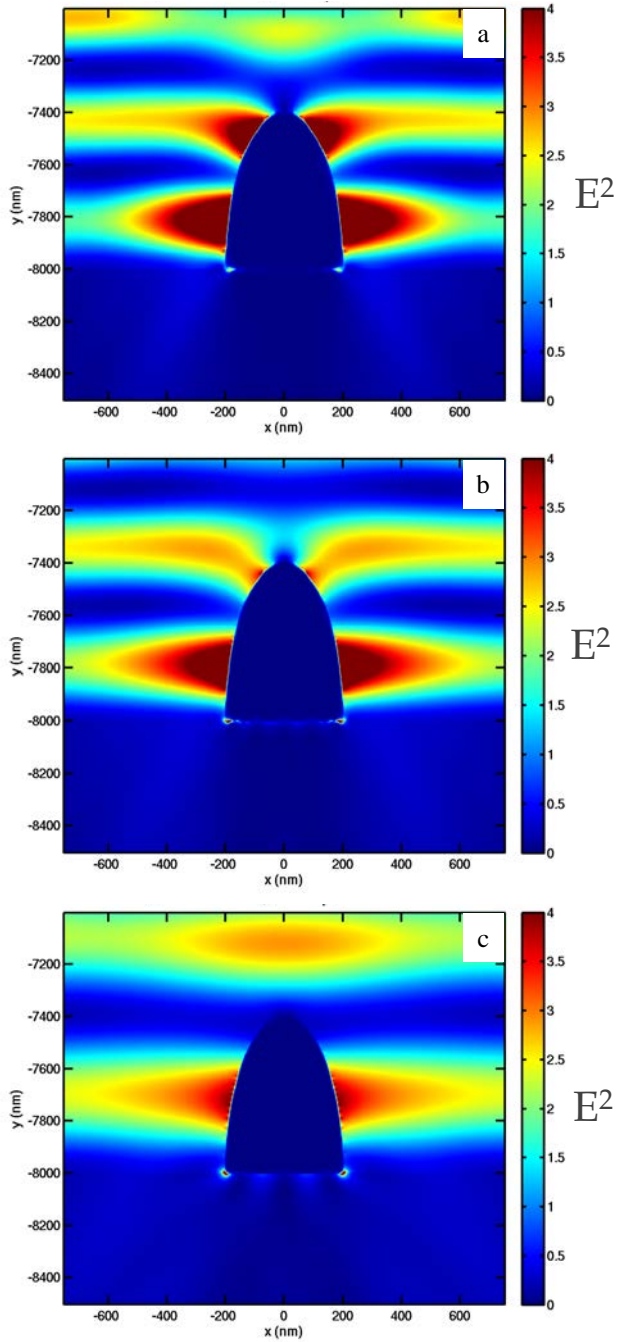


Fig. 3.21: Densidad de energía, E^2 , en el estado estacionario alrededor de la línea para los casos de resonancia de plasmón ocurridas para a) 779nm, b) 893nm y c) 1221nm para una malla sobre sustrato de GaAs

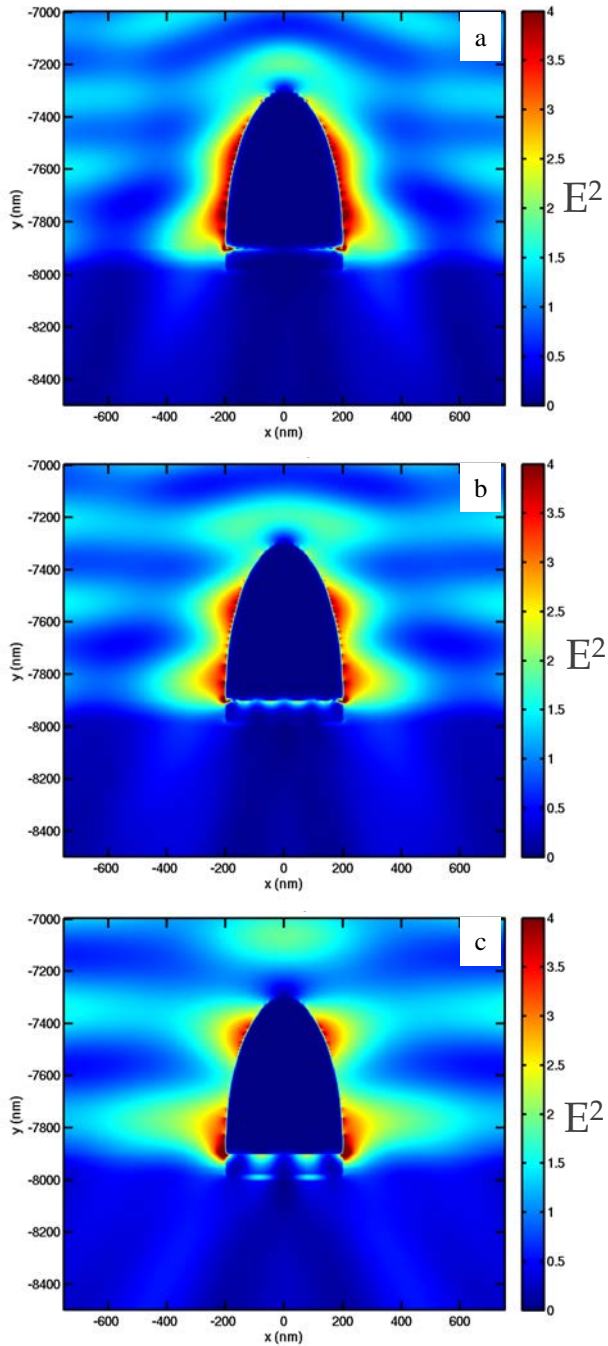


Fig. 3.22: Densidad de energía, E^2 , en el estado estacionario alrededor de la línea para los casos de resonancia de plasmón ocurridas para a) 779nm, b) 893nm y c) 1221nm para una malla sobre una célula solar

Se observa claramente, cómo en el caso de la célula solar el aumento de campo producido por la resonancia se queda en su mayoría dentro de la capa de contacto mientras que en el caso del GaAs este campo entra en su totalidad al sustrato. Es decir en este caso las resonancias son perjudiciales porque concentran la luz en una zona no susceptible de fotogeneración. Esto es una motivación adicional para intentar encontrar metalizaciones lo menos penetrantes posibles para poder reducir la capa de contacto al mínimo posible.

3.2.4 Optimización de la Anchura: Rayleigh vs. Resonancias

Hasta ahora hemos estado mostrando los mapas de eficiencia que se obtienen para los distintos casos dando el mismo peso a todas las longitudes de onda. La optimización final de la anchura de los dedos de la malla ha de tener en cuenta la distribución no homogénea de potencia en el espectro solar para favorecer la transmisión de aquellas longitudes que más cantidad de energía transportan. Buscamos construir una eficiencia total que nos permita comparar entre mallas teniendo en cuenta el peso energético de cada longitud de onda en el espectro solar. Para ello, se ha integrado para cada anchura de línea el producto de la eficiencia de sombreado obtenida para cada longitud de onda, Q_λ , por la fracción de la energía total que viene en esa longitud de onda, E_λ

$$Q_{anchura} = \frac{\int_{350}^{1600} Q_\lambda \cdot E_\lambda d\lambda}{\int_{350}^{1600} E_\lambda d\lambda}$$

En la Fig. 3.23 se pueden ver las gráficas con la variación de las eficiencias totales, tanto de absorción y reflexión como de sombreado en función de la anchura de la línea para luz despolarizada para los casos que hemos estudiado.

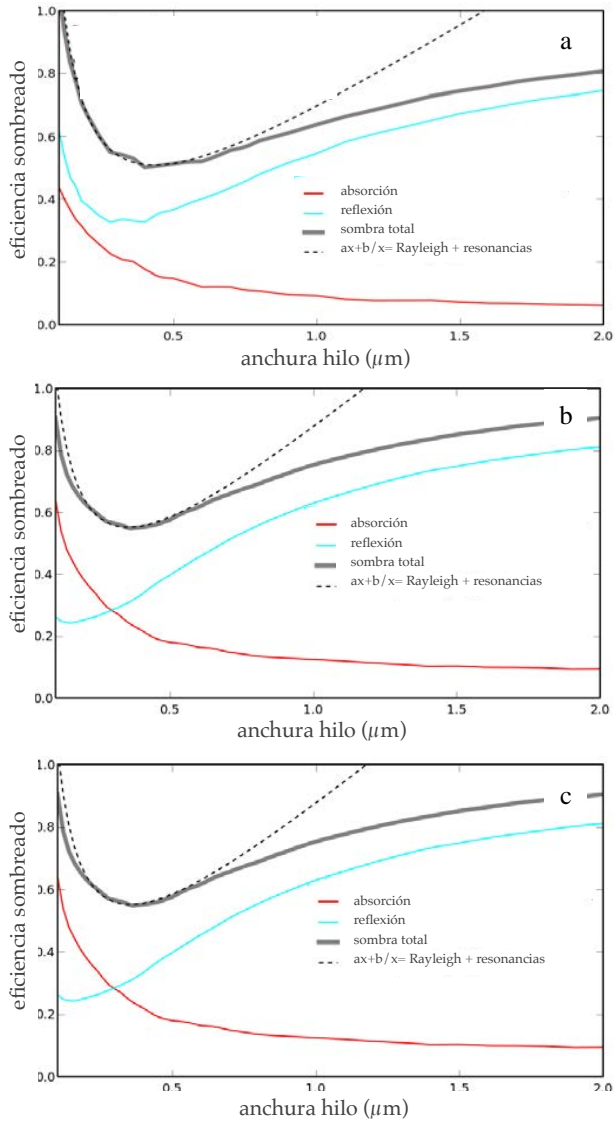


Fig. 3.23: Dependencia de la eficiencia total pesada con el espectro AM 1.5 con la anchura de línea para: a) una malla con $F_{\text{sombra}}=3\%$ sobre GaAs b) una malla con $F_{\text{sombra}}=3\%$ sobre una célula solar y c) malla con periodo $S=10 \mu\text{m}$ sobre una célula solar

Vemos que las contribuciones al sombreado para anchuras pequeñas son distintas para el caso de la malla sobre el GaAs y sobre la célula: en el primero domina la reflexión, mientras que en el segundo lo hace la absorción. Pese a ello, para la eficiencia de sombreado observamos una tendencia muy parecida en los tres casos, en los que se obtiene una anchura óptima en torno a los 350-500 nm, y que se puede aproximar para pequeñas anchuras con una curva de la forma:

$$Q_{anchura} = ax + \frac{b}{x}$$

siendo $x = 2\pi an / \lambda$ el factor de tamaño. Esto significa que la eficiencia de sombreado para anchuras pequeñas se puede aproximar por la suma de la eficiencia de extinción de Rayleigh (o de partículas pequeñas) y la eficiencia de extinción en las resonancias.

Esto tiene todo el sentido, ya que como hemos venido explicando, para pequeñas anchuras, $\lim_{x \rightarrow 0}$, las líneas tienden a ser invisibles porque sus eficiencias son proporcionales al tamaño. Los modos resonantes alteran este comportamiento porque en ellos las eficiencias son inversamente proporcionales al tamaño. Cuando vamos aumentando las anchuras, la aproximación de Rayleigh deja de ser válida y pasamos al régimen donde la óptica geométrica es una buena manera de explicar la eficiencia de sombreado.

Volviendo a la Fig. 3.23b que refleja el estudio que nos interesa para determinar cuál es la anchura óptima de línea para una malla con $F_{sombra}=3\%$, vemos que si logramos fabricar mallas con anchuras de línea 350-600 nm obtendremos una transmisión aumentada en torno al 40% respecto de lo logrado con las mallas standard de anchuras de línea 3 μm . Esto implica además una reducción del periodo de 100 μm a 12-17 μm , consiguiendo una reducción de la resistencia de emisor en un factor $\left(\frac{12}{100}\right)^2$ y $\left(\frac{17}{100}\right)^2$, respectivamente.

Vemos por tanto que nanoestructurando la malla y con una sola modificación, somos capaces de mejorar tanto la resistencia como la transmisión de la malla, superando el clásico compromiso entre ambas.

Una coincidencia curiosa y de importancia práctica, es que la dependencia $ax+b/x$ encontrada para la eficiencia de sombra en función del ancho de línea es la misma que se encuentra al minimizar las pérdidas eléctricas (resistencia de emisor + resistencia de malla) para un factor de sombra dado (Figs. 3.24 y 1.8). No sólo es la forma de la ecuación la misma, sino que los parámetros de las ecuaciones que describen el problema eléctrico y el óptico son cuantitativamente muy similares hasta el punto de que ambas dan como óptimas las líneas con anchuras en torno 500 nm a pesar de que la física de ambos problemas es completamente distinta.

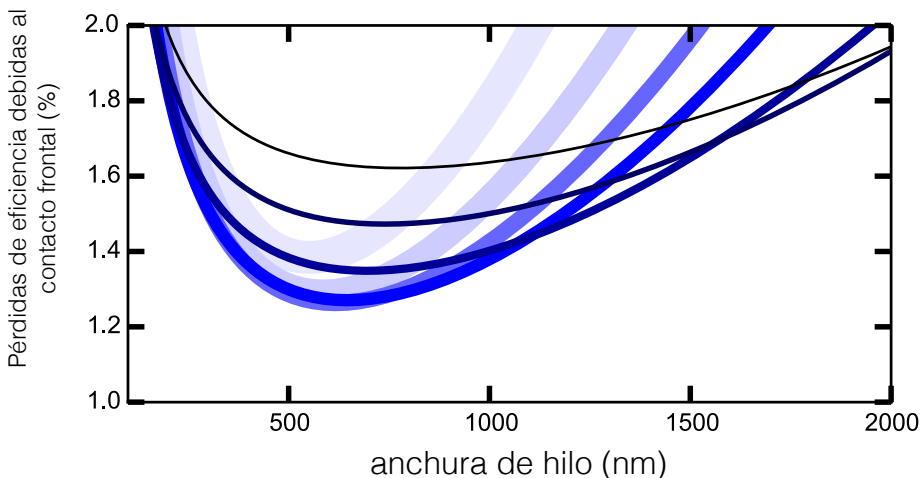


Fig. 3.24: Pérdida de eficiencia en el contacto frontal calculada en base a la resistencia de emisor y la resistencia de malla usando como parámetros una longitud de línea de 1 mm, una densidad de corriente de 140 A/m² multiplicada por un factor de concentración 500, una resistencia de hoja de 300 ohm/square, una resistividad ligeramente superior a la de la plata (2e-8 ohm·m) y unos factores de sombra geométricos entre 0.5% (línea gruesa azul clara) y 1.4% (línea fina oscura).

3.2.5 Efecto de la Altura

Hemos estudiado el efecto de la altura variando la altura entre 100 y 1400 nm manteniendo fijo el periodo en $10\ \mu\text{m}$ y la anchura de la línea en 300 nm. En la Fig. 3.25 podemos observar las eficiencias de absorción y reflexión para una malla de Ag sobre célula solar con altura variable.

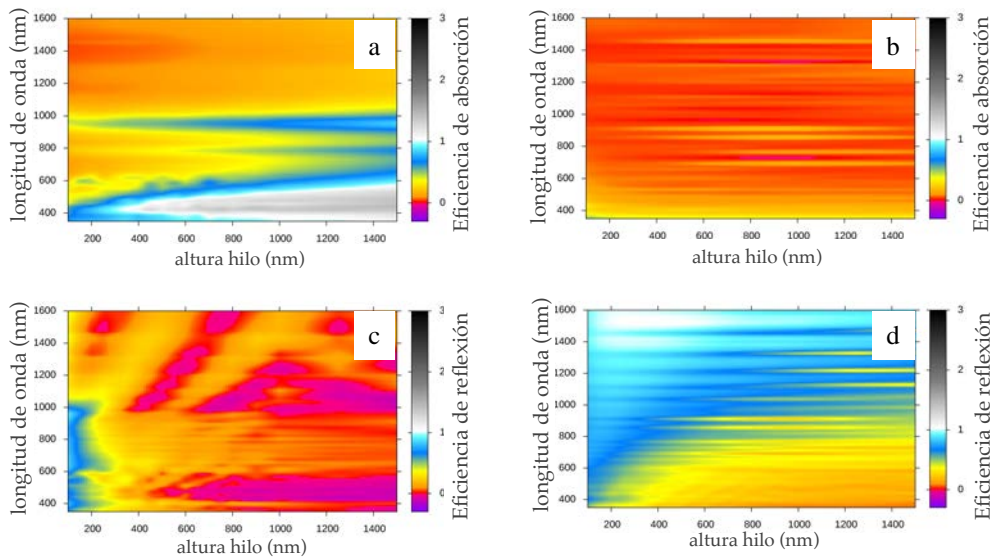


Fig. 3.25: Eficiencias de absorción para luz polarizada a) perpendicular y b) paralela y de reflexión para luz polarizada c) perpendicular y d) paralela para una malla de periodo $S = 10\ \mu\text{m}$ sobre una célula solar en función de la altura del hilo y la longitud de onda

En las gráficas no se aprecia un gran cambio de eficiencia con la altura. La explicación a esto viene de que como veíamos en la sección anterior, las resonancias de plasmón que más afectan son las que se dan en la intercara línea-GaAs y en este estudio, las dimensiones de esa intercara no varían.

Se observa un aumento de absorción a grandes alturas y longitudes de onda cortas para luz polarizada perpendicularmente debido a las resonancias de plasmón de superficie localizado y por otra parte un aumento de la reflexión a pequeñas alturas y longitudes de onda largas debido a la resonancia monopolar en volumen. La complementariedad de ambas contribuciones hace esperar que la eficiencia de sombreado total sea poco dependiente de la longitud de onda y de la altura.

Esto se ve confirmado viendo la eficiencia de sombreado para luz despolarizada mostrada en la Fig. 3.26:

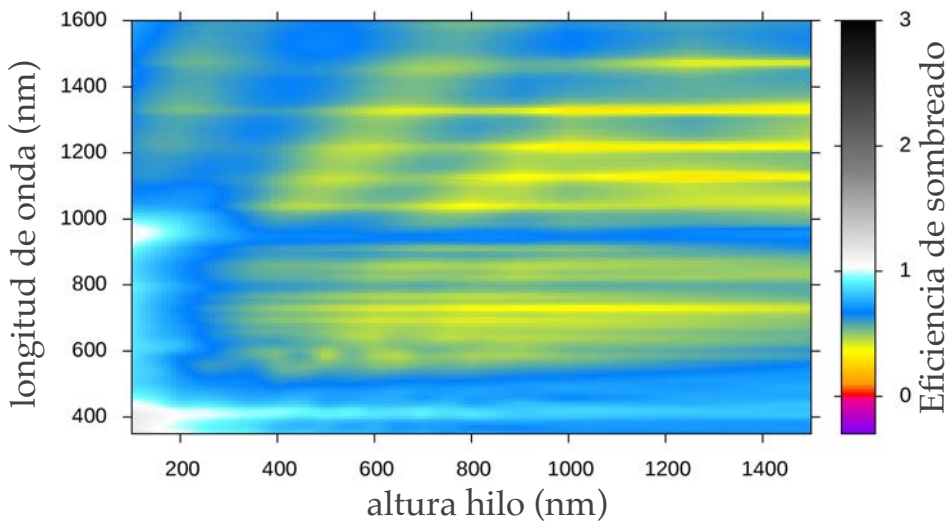


Fig. 3.26: Eficiencias de sombreado para luz despolarizada para una malla con periodo $S = 10 \mu\text{m}$ sobre una célula solar en función de la altura del hilo y la longitud de onda

Para casi todo el rango de alturas obtenemos el mismo patrón de eficiencia, en torno a la mitad de la geométrica. Reducir la altura implicaría pérdidas eléctricas, y aumentarla implicaría una mayor dificultad durante la fabricación, y puesto que la ganancia en transmisión es mínima, este resultado nos confirma la idoneidad de la altura elegida para las líneas de metalización.

3.2.6 Extensión a Mallas en 2D

Todo el estudio que hemos desarrollado a lo largo del capítulo lo hemos aplicado a mallas de tipo peine o 1D. Hemos visto que en estas condiciones el comportamiento es muy dependiente de la polarización de la luz. Aunque la luz solar es ya despolarizada, puede ser interesante estudiar qué ocurre con una malla 2D que es insensible a la polarización.

Para hacer simulaciones de mallas 2D se necesita una gran cantidad de recursos computacionales, por lo que los casos que vamos a estudiar no van a ser de mallas de periodos tan grandes como los estudiados a lo largo del capítulo. Se van a estudiar mallas de Ag con líneas de anchura 400 nm y altura 600 nm en periodos de 1 μm y 2 μm y combinaciones de ambos sobre una célula solar con capas ventana, de contacto y ARC.

Análogamente al caso de pasar de las eficiencias para cada polarización a la eficiencia total, se puede pensar que la eficiencia de una malla 2D con el doble de factor de sombra geométrico se puede calcular sumando las eficiencias para ambas polarizaciones de la correspondiente malla 1D. En la Fig. 3.27 podemos ver las eficiencias de sombreado para una malla 2D de periodo 1 μm en ambas direcciones y con líneas de anchura 400 nm, simulada directamente(verde) o sumando las eficiencias de simulaciones 1D(azul).

Observamos que en efecto las eficiencias calculadas por los dos métodos son muy parecidas. Las discrepancias entre ambas, aparte de por posibles diferencias entre cálculos 1D y 2D, se pueden deber a a plasmones de superficie propagantes o a efectos ocurridos en la cavidad formada en la dirección perpendicular por la línea y el aire. Estos efectos pueden ser de tipo guía de ondas metal-aire-metal o resonancias de plasmón localizadas en los cuadrados formados por los cruces de las líneas [Catrysse10][van de groep12][Aydin11].

No se ha discutido el plasmón propagante hasta ahora porque para que se produzca se necesita un acoplo en momento k a lo largo de las líneas que las mallas 1D no son capaces de ofrecer, pero que los vectores de la red recíproca de una malla 2D sí que ofrecen.

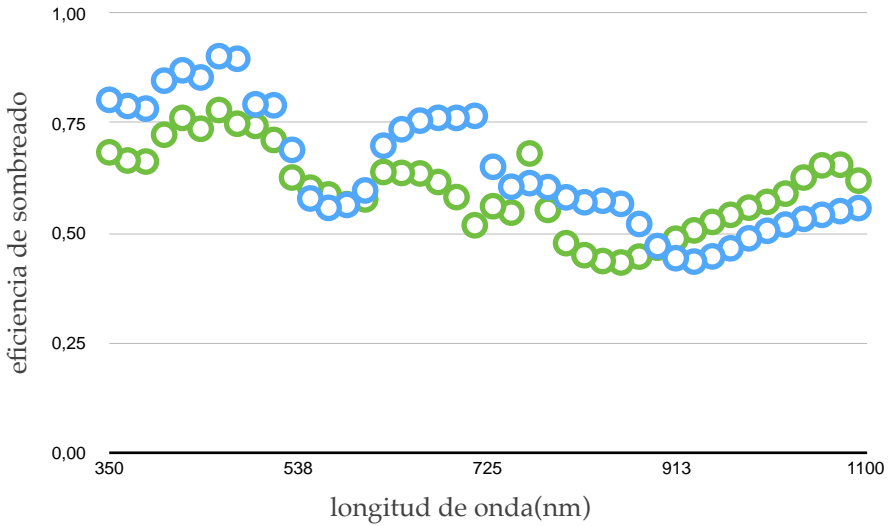


Fig. 3.27: Comparación de la dependencia de la Eficiencia de sombreado con la longitud de onda para una malla 2D con anchuras de línea de 400 nm y periodo 1 μm calculada como promedio de las polarizaciones calculadas en el caso 1D (azul) y directa de la simulación 2D (verde)

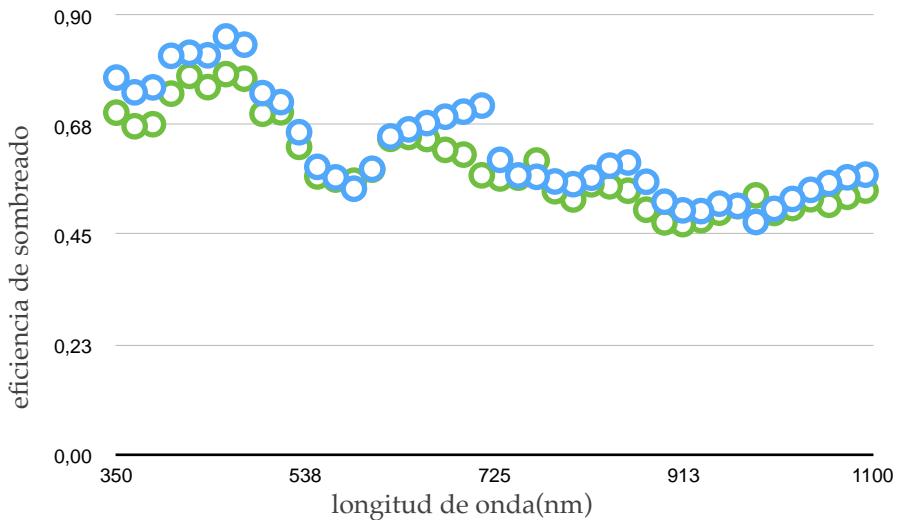


Fig. 3.28: Comparación de la dependencia de la Eficiencia de sombreado con la longitud de onda para una malla 2D con anchuras de línea de 400 nm y periodo 1 μm en una dirección y 2 μm en la otra calculada como promedio de las polarizaciones calculadas en el caso 1D (azul) y directa de la simulación 2D (verde)

Si por alguna razón, no queremos tener una malla de la misma periodicidad en ambas direcciones, como podría ser una malla tipo peine pero con buses transversales para ayudar a recoger la corriente, el cálculo anterior ha de ser modificado levemente. Necesitamos hacer cálculos para mallas 1D de cada uno de los periodos, a y b , utilizados, y hacer promedios del tipo:

$$\frac{(Qa_{\text{paralelo}}Qb_{\text{transversal}}) + (Qb_{\text{paralelo}}Qa_{\text{transversal}})}{Fa_{\text{sombra}} + Fb_{\text{sombra}}}$$

En la Fig. 3.28 podemos ver las eficiencias de sombreado para una malla 2D de periodo $1 \mu\text{m}$ en una dirección y $2 \mu\text{m}$ en la otra con líneas de anchura 400 nm , simulada directamente (verde) o calculando las eficiencias como el promedio de simulaciones 1D (azul).

Vemos que el acuerdo entre ambas es muy alto, por lo que concluimos que en primera aproximación podemos evitar consumir recursos de cálculo para simulaciones de mallas 2D y sacar sus características de simulaciones 1D.

Por ello, las simulaciones para mallas de tipo peine que hemos presentado a lo largo de este capítulo son también aplicables a mallas de tipo cuadrado invertido que reducen a la mitad la resistencia de malla respecto de las de tipo peine y que además son más robustas frente a fallos en la fabricación [Moore79] [GarciaVara10].

3.3 Resumen

A lo largo de este capítulo hemos estudiado cómo afectan los distintos parámetros de la malla a la transmisión óptica de la misma.

En primer lugar hemos visto que si el periodo de la malla es de tamaño comparable a la longitud de onda, la malla difractará la luz incidente. La difracción puede producir dos efectos beneficiosos para el aumento de la eficiencia:

- a) Si el periodo es menor que la longitud de onda, el único modo difractado permitido en el aire será el 0, mientras que debido a la diferencia de índice de refracción en la célula habrá más modos accesibles. Esto produce un mayor acoplo de luz a la célula ejerciendo la malla de antireflectante.
- b) La luz acoplada a órdenes > 0 en la célula es desviada de la normal, por lo que aumenta su camino óptico dentro de la célula. Si el ángulo es mayor que el ángulo de reflexión total interna, la luz queda atrapada dentro de la célula. Este aumento de camino óptico permite reducir el grosor de la célula.

En segundo lugar hemos analizado la influencia del tamaño de las líneas de la malla en la extinción de la luz incidente. Hemos visto que la óptica geométrica deja de ser una buena aproximación cuando las líneas tienen tamaños nanométricos. La eficiencia de extinción puede ser > 1 y depende fuertemente de la relación λ/a y de la polarización:

- a) Cuando las líneas son muy pequeñas respecto de la longitud de onda incidente se vuelven invisibles en ausencia de resonancias.
- b) Cuando la luz incidente está polarizada perpendicular al eje del hilo se producen unos modos superficiales llamados resonancias de plasmón localizado. Éstos alteran el comportamiento anterior, siendo su eficiencia de extinción por absorción y/o dispersión muy alta.

- c) La diferencia de índices de refracción entre hilo y medio y la forma concreta del hilo influyen fuertemente en estas resonancias, por lo que se necesita hacer simulaciones de campo completo para poder predecir lo que ocurrirá en un caso concreto.

Los resultados más significativos han sido:

- a) **Polarización paralela:** Para hilos pequeños no se produce casi absorción, la sombra se debe sobre todo a la reflexión. Lo más llamativo es la presencia del modo monopolar. Este modo de volumen produce una alta reflexión en los hilos muy pequeños aumentando la sombra considerablemente. Si no fuera por el modo monopolar, para hilos muy pequeños las líneas serían transparentes. En el caso de la célula solar, las capas ARC hacen que este modo se vea sólo en hilos < 300 nm y para $\lambda > 800$ nm. Esto hace que haya una zona para hilos < 600 nm y para $\lambda < 800$ nm con eficiencia de sombreado por debajo de 0,5.
- b) **Polarización perpendicular:** Las resonancias plasmónicas que se dan con luz polarizada perpendicularmente al hilo producen un aumento de la dispersión y absorción de luz a las longitudes de onda resonantes. La fracción de potencia que es dispersada hacia el interior de la célula frente a la fracción que es reflejada depende de la geometría del sistema, por lo que estas resonancias pueden dar lugar a un aumento o a una reducción de las pérdidas en comparación con el sistema de referencia. En particular hemos encontrado que en ausencia de capas dieléctricas antireflectantes, las resonancias plasmonicas ayudan a acoplar la luz hacia el semiconductor, sin embargo en casos tecnológicamente relevantes, en los que las capas antireflectantes son imprescindibles, las resonancias plasmónicas aumentan las pérdidas. En todo caso, para tamaños de hilo óptimos (entre 300 y 700 nm), las eficiencias de sombra se mantienen por debajo del límite geométrico incluso en caso de resonancia.

- c) **Absorción vs reflexión:** Como se vio al estudiar la solución analítica al problema de un cilindro metálico aislado, la absorción tiende a predominar sobre la reflexión en el límite de pequeños tamaños. Esta tendencia es también clara en nuestros cálculos numéricos para campo completo en geometrías más complejas, a pesar de que en este caso, la absorción no tiene lugar exclusivamente en el metal, siendo de gran importancia la absorción en la capa de contacto.
- d) **Optimización de la anchura:** ha de tenerse en cuenta la distinta cantidad de energía que viene a cada longitud de onda, para lo cual hemos pesado las eficiencias de sombreado por el espectro solar directo AM1,5. Esto nos da unas curvas de eficiencia total de sombreado en función de la anchura de hilo que revelan un comportamiento en función del tamaño del tipo $Q = ax + b/x$. El primer término se corresponde con la eficiencia de extinción de Rayleigh para partículas pequeñas y el segundo con las eficiencias de extinción en condiciones de resonancia. La anchura óptima está en torno a los 400-600 nm rango en que ambas eficiencias se compensan y la sombra se reduce en un 40%.
- e) **Altura:** Debido a que la mayoría de las resonancias que determinan la transmisión se dan en la intercara entre línea y semiconductor, variar la altura para una anchura dada no produce un gran cambio en el sombreado en el rango de nuestro interés.
- f) **Mallas 2D:** Los cálculos hechos para mallas 1D son extensibles a mallas 2D promediando los resultados obtenidos para ambas polarizaciones y pesándolos por el periodo en cada dirección. Las discrepancias se deben a excitaciones de plasmones de superficie propagantes, a resonancias plasmónicas producidas en las cavidades entre líneas y a efectos de guías de onda.

Capítulo 4

Desarrollo del Procesado de Fabricación

Las simulaciones presentadas en el anterior capítulo, nos han mostrado que las mallas con mejores características de transmisión tienen unas características geométricas muy exigentes: líneas de anchuras 400-600 nm, con alturas de 600 nm y dispuestas en periodos de 10-16,7 μm para cubrir áreas de al menos 1mm^2 . Esto ha hecho que determinar un procesado factible, compatible con el resto del procesado del dispositivo, reproducible y exitoso haya sido un reto mayúsculo. Sin duda, este objetivo ha sido el que mayor tiempo y esfuerzo ha acaparado a lo largo de este trabajo. Se han probado distintos caminos y aproximaciones al problema: utilización de varias técnicas de litografía, distintas metalizaciones, vía bottom-up y top-down para la metalización, intentos de controlar la electrodeposición, ... La sucesión de aciertos (ocasionales) y errores (habituales) encontrados por el camino ha sido la que ha dado forma al procesado final. A lo largo del capítulo vamos a ir explicando cómo han sido estas aproximaciones y cómo han ido refinando la fabricación.

4.1 Elección de Contactos Óhmicos No Penetrantes

Como ya hemos explicado en la introducción, nuestra propuesta de nanoestructurar las mallas presenta un primer problema inmediato que es el de la necesidad de reducir el espesor de la capa de contacto drásticamente. Esta exigencia viene impuesta por el ataque de la capa de contacto allí donde no hay malla, que al ser isótropo elimina tanto material en la dirección paralela a la superficie como en la perpendicular como se muestra en la Fig. 4.1.

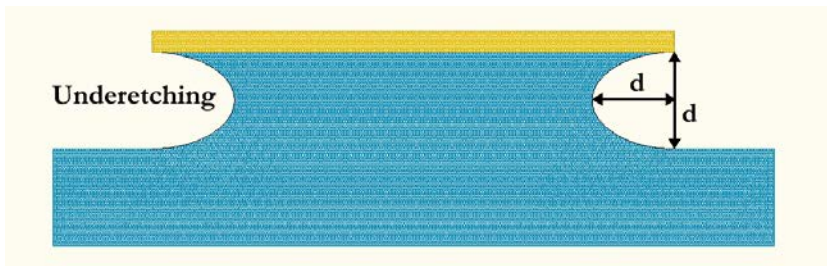


Fig. 4.1: Resultado de un ataque isótropo: las paredes no quedan verticales y se elimina tanto material en la dirección horizontal como en la vertical. Se necesita una anchura mayor al doble de la altura de la capa a atacar para que no se elimine todo el motivo.

Esto significa que al eliminar una capa de contacto habitual de 500 nm, estaremos eliminando 500 nm por ambos lados de la línea (underetching), eliminando 1 μm de contacto a cada línea [ReyStolle01]. Se restringe así la anchura mínima que la línea puede tener a algo más del doble de el espesor de la capa de contacto. En realidad debe ser mucho mayor para su eficiente operación: el área de dispositivo cubierta por metal (o factor geométrico de sombra) no varía ya que en este ataque el metal no es eliminado, mientras que el área efectiva de contacto eléctrico es inferior en dos veces la capa de contacto. En realidad es una perversión del compromiso entre sombreado y conductividad de la malla ya que hay una fracción del metal que hace sombra pero que no sirve para reducir la resistencia del dispositivo [ReyStolle01]. Es por tanto obvia la necesidad de reducir la capa de contacto a las decenas de nm, tanto para poder hacer líneas de cientos de nm como para no acusar este efecto del underetching.

Las capas de contacto habituales son de 500nm porque utilizan metalizaciones basadas en aleaciones del tipo Au/Ni/Ge que necesitan de hornos a altas temperaturas para formar contactos óhmicos y durante los cuales el Au es capaz de penetrar localmente hasta profundidades de 300-400 nm [Heiblum82][Baenard96]. Si la capa de contacto fuera inferior a esta longitud de penetración, el Au entraría al dispositivo, pudiendo formar cortocircuitos cercenando el funcionamiento del mismo. Es por tanto imperativo para el adelgazamiento de la capa de contacto utilizar metalizaciones alternativas que no penetren hacia el semiconductor al formar el contacto óhmico. Esto se puede conseguir utilizando metales que hagan de barrera a la difusión del Au como el Cr, Ti o Pd [Shen92][Baca97].

La formación de contactos óhmicos no es un proceso muy previsible, en el sentido que la teoría no está lo suficientemente desarrollada para hacer predicciones de valores de resistencias de contacto y es una ciencia un tanto empírica [Brillson93]. Ello origina un cierto conservadurismo a la hora de elegir metalizaciones (lo que funciona no se toca) por lo que no hay una gran variedad de opciones en la literatura. Además las células solares de concentración presentan un alto grado de exigencia respecto de las resistencias de contacto, sobre todo a grandes concentraciones, siendo la eficiencia sensible a cambios de $5 \cdot 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}^2$ [ReyStolle01]. Como consecuencia, el espectro de elección no es muy amplio [Baca97] y ha de ser adecuado a las posibilidades de nuestro laboratorio y a las exigencias impuestas por el procesado.

Nuestras elecciones han sido:

- **Au/Pd/Ge** para células solares con emisor tipo n
- **Cr/Au** para células solares tipo p

El contacto de Cr/Au por evaporación es un contacto bastante común por lo que no nos vamos a extender sobre él [Castanedo86][Aleksandrov05]. Nosotros hemos utilizado 10 nm de Cr + 60 nm de Au para la formación del contacto y lo hemos depositado mediante evaporación por haz de electrones. Pese a que puede ser recocido para lograr un aumento de conductividad moderado y no entrañaría ningún inconveniente para el resto de procesado, nosotros no lo hemos hecho.

La fabricación de contactos Au/Ge/Pd mediante pulverización catódica o sputtering no estaba hasta ahora reportado en la literatura. Esta metalización ha sido elegida por lograr una baja resistencia de contacto con temperaturas de aleado bajas por lo que la difusión del oro en el semiconductor es poco profunda [Chen86] [Wang95], permitiendo el uso de capas de contacto mucho más finas de lo habitual (80 nm frente a 500 nm) lo que permite fabricar mallas de contacto con dedos más finos. En esta metalización el Pd funciona como barrera para evitar la difusión del Au hacia el semiconductor.

El aspecto más novedoso que hemos utilizado ha sido el de depositar los metales por pulverización catódica o sputtering. Por una parte el bombardeo iónico puede favorecer la reducción de la capa de óxido en la superficie, y de esta manera favorecer el contacto. Por otra parte el bombardeo iónico puede crear defectos en el semiconductor, aumentando la recombinación de minoritarios en la parte activa de la célula y compensando el dopado de la capa de contacto [Stareev93][Ren91].

Un posible inconveniente de esta técnica es que es más conformal que la deposición por e-beam, por lo que pueden recubrirse de forma indeseada no solo las superficies horizontales de la muestra, sino también las verticales. A cambio, en nuestra experiencia, las resinas suelen resultar menos afectadas que en el e-beam hecho, que facilita el lift-off de la capa semilla.

La literatura nos propone un recocido a 175°C durante al menos 1h para la obtención de contactos óhmicos [Wang95]. En este trabajo hemos probado a reducir el tiempo de recocido a costa de aumentar la temperatura, en un equipo de recocido rápido (RTA por sus siglas en inglés, Rapid Thermal Annealing). El estudio se ha hecho con muestras dopadas a $1 \cdot 10^{18}$ y para la determinación de la resistencia de contacto se ha utilizado la técnica de la medida de transmisión en línea, TLM. Los valores obtenidos para distintos tiempo y temperaturas de recocido se muestran en la Tabla 1.

Vemos que con un tiempo de recocido de 57'' a una T^a de 550°C obtenemos una resistencia de contacto de $1 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}^2$, valor al nivel del estado del arte en la literatura y que permite una alta concentración de potencia con pocas pérdidas óhmicas.

	Temperatura(°C)	Tiempo(")	Resistencia contacto ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
1	< 400	57	no óhmico
2	450	57	$1 \cdot 10^{-5}$
3	500	57	$1,5 \cdot 10^{-6}$
4	550	57	$1 \cdot 10^{-6}$

Tabla 1: Los diferentes valores de resistencia de contacto obtenidos para distintas condiciones de Temperatura y tiempo de aleado.

4.2 Mallas definidas mediante Litografía Electrónica

4.2.1 Motivación

Como se ha comentado en la introducción, nuestra primera aproximación a la posibilidad de aumentar la eficiencia (o $\$/W_p$) de las células solares por medio de la nanoestructuración de la malla fue la de intentar incrementar la absorción en células finas por medio del atrapamiento de luz en su interior [Mokkapatil2].

Tal y como explican [Zongfu10], las condiciones óptimas para el atrapamiento de luz mediante redes de difracción se dan cuando el periodo de la red es tal que no existe difracción hacia el exterior de la célula pero si hacia el interior. Ello es debido a que la longitud de onda en un medio y otro es muy diferente por las diferencias de índice de refracción. Esto implica que los tamaños de las líneas han ser de entre decenas y centenas de nm y los periodos de centenas de nm.

Sobre este punto de partida, decidimos realizar una prueba de concepto fabricando mediante litografía por haz de electrones mallas con las siguientes características:

- **anchura de línea:** 80-90 nm
- **altura:** 10-20 nm
- **periodo:** 250 nm

Para separar los efectos puramente ópticos de los eléctricos (tales como una posible disminución de la resistencia de emisor), se ha decidido no conectar las líneas a los buses de recolección de corriente y utilizar como metal de adhesión el Mo que no da lugar a contacto óhmico. Siendo la litografía por haz de electrones una técnica indicada para áreas no muy extensas, intentamos recubrir áreas de $300 \times 300 \mu\text{m}^2$.

4.2.2 Procesado

En el capítulo correspondiente a las medidas experimentales hablaremos de las características de las muestras sobre las que han sido fabricadas las mallas y su procesado. Antes de fabricar las mallas (Fig. 4.2), se han definido mesas de $500 \times 500 \mu\text{m}^2$ de superficie en las que se ha definido un bus rectangular de $400 \times 400 \mu\text{m}^2$ que tienen una ventana interior circular de $300 \mu\text{m}$ de radio que es donde incidirá la luz. El bus ha sido metalizado con 5 nm Ti + 10 nm Pt + 50 nm Au y no ha sido recocido.

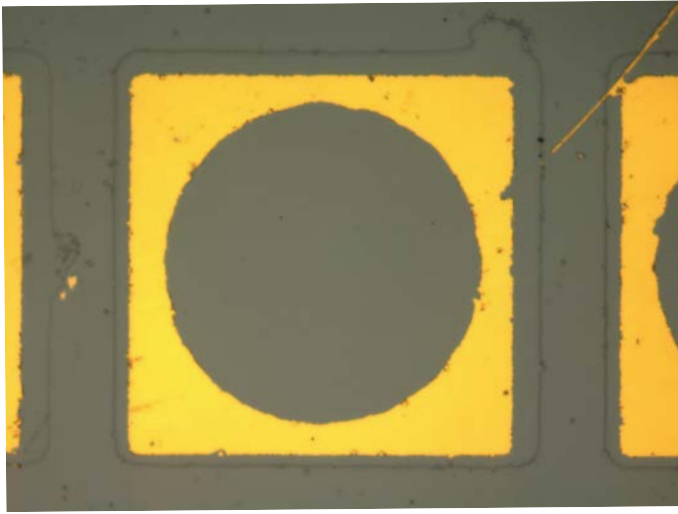


Fig. 4.2: Foto de un dispositivo antes de fabricar la malla. La mesa tiene unas dimensiones de $500 \times 500 \mu\text{m}^2$, en ella se ha definido un bus rectangular de $400 \times 400 \mu\text{m}^2$ con una ventana circular interior de $300 \mu\text{m}$ de radio donde irá la malla.

El proceso de fabricación de las mallas ha sido el siguiente:

1. Aplicación de la resina PMMA a 5500 rpm durante 60'' para la obtención de una capa de 250 nm de espesor.
2. Curado en plato caliente del PMMA a 180°C durante 2'.
3. Litografía por haz de electrones a 30kV utilizando una corriente de 16 pA y una dosis de $1500 \mu\text{C}/\text{cm}^2$.
4. Revelado en una disolución de Isopropanol y agua desionizada (1:3) en tres tandas de 5', 5' y 2'.
5. Metalización por sputtering de 5nm de Cr + 15-20 nm Au.
6. Lift-off del PMMA usando acetona y agitación ultrasónica.

La utilización del sputtering como técnica de metalización esta motivada por las dificultades de hacer el lift-off de capas > 50 nm tras metalizar con evaporadora por haz de electrones ya que el PMMA se calentaba y endurecía demasiado. El sputtering permite una temperatura de muestra más baja por lo que el lift-off ofrecía menos dificultades.

El paso que ha requerido más optimización ha sido el de la litografía en el que se han variado las condiciones de corriente, dosis, tamaño del paso del barrido y tiempo de revelado. De todos ellos los más crítico ha sido la dosis y el revelado como muestra la Fig. 4.3.

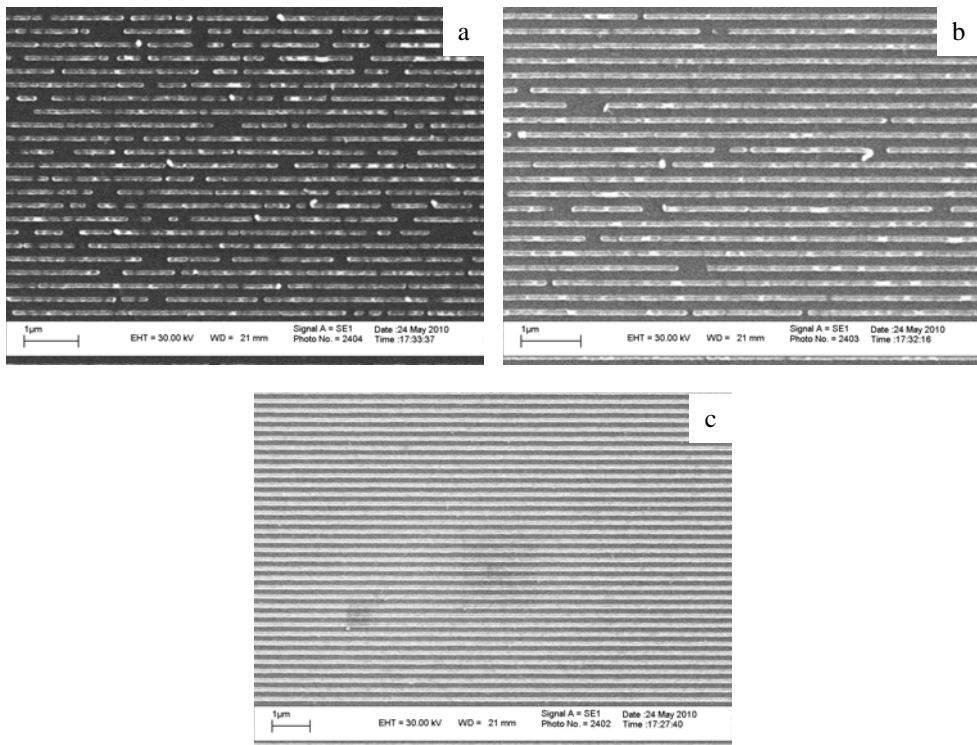


Fig. 4.3: Efecto del cambio de dosis en la definición de la malla: a) dosis $1000 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, b) dosis $1100 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ y c) dosis $1500 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ Para dosis demasiado bajas la continuidad de la malla es mala, a) y b). c) muestra una malla con la dosis óptima y para dosis mayores las líneas son más anchas de lo deseado

En el caso del revelado se ha hecho en tandas para poder ir monitorizando si el patrón aparecía o si quedaban restos de resina no deseados. En el caso de la dosis, una dosis demasiado baja impide la formación del patrón y una dosis algo más alta que la óptima ensancha las líneas, por lo que se han hecho pruebas con pasos de dosis de $100 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ para hallar la óptima.

A su vez, para poder definir homogéneamente la malla a lo ancho de los $300*300 \text{ nm}^2$ se ha tenido que dividir el área en campos de escritura más pequeños ($25*25 \mu\text{m}^2$), ya que en nuestro SEM al deflectar el haz a los extremos del campo de escritura se pierde intensidad y las condiciones de exposición varían. Esta división de la definición de cada línea de 25 en 25 μm hace que sea fácil que la continuidad de la misma no sea perfecta ya que el haz de electrones tiene una cierta deriva si el proceso es largo (Fig. 4.4).

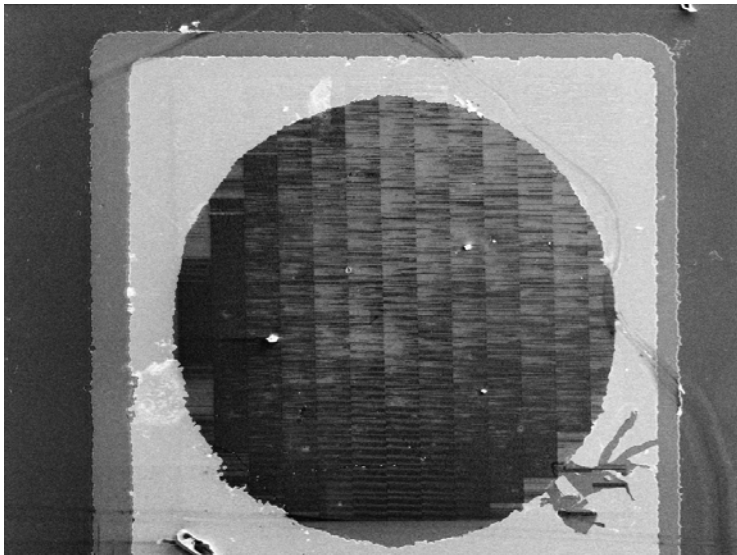


Fig. 4.4: Foto de una muestra con la malla fabricada: se aprecia como la malla cubre todo el dispositivo aunque hay discontinuidades verticales producidas por el empalme no perfecto de la litografía.

A nosotros este inconveniente no nos afecta mucho para las propiedades ópticas de la malla ya que conseguimos suficiente continuidad (Fig. 4.5), pero es un impedimento a la hora de plantearse que la misma malla pudiera utilizarse para la extracción de corriente.

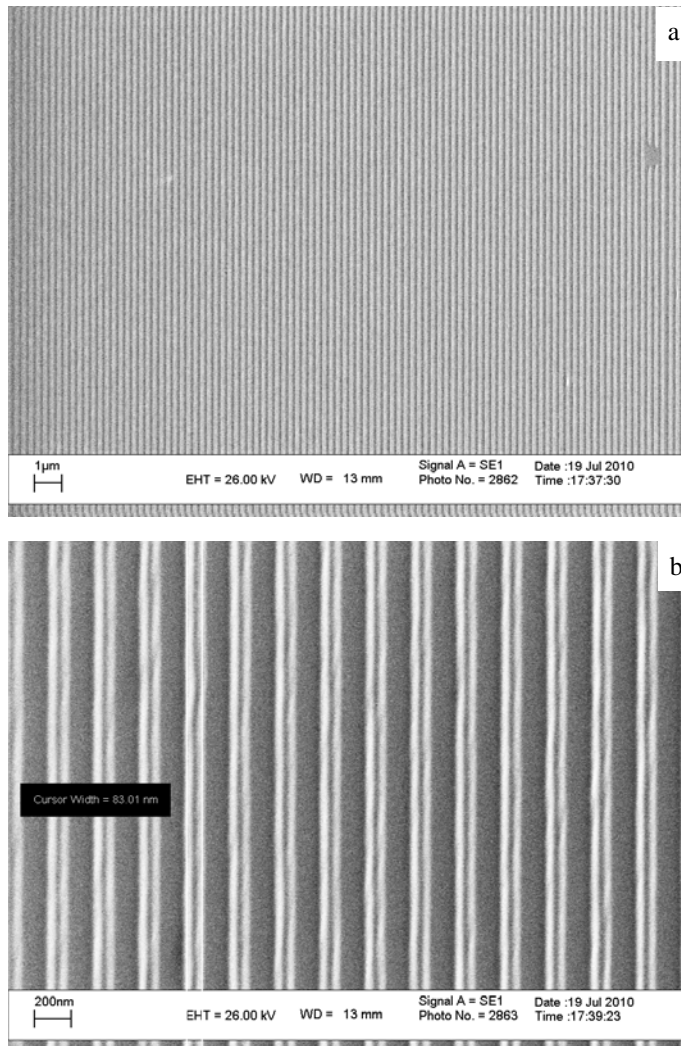


Fig. 4.5: Fotos de una muestra con la malla fabricada: se aprecia como la malla es continua en el interior de cada campo de escritura y que sus dimensiones son $S=250 \text{ nm}$ y $W_{fg}= 80\text{-}90$

4.3 Mallas definidas mediante Litografía de Interferencia Láser

4.3.1 Motivación

La otra aproximación que habíamos planteado desde el principio era la de mejorar la eficiencia de las células por el hecho de que al nanoestructurar las mallas podíamos reducir la resistencia de la malla y por tanto aumentar el fotovoltaje [ReyStolle01].

Los electrones fotogenerados han de moverse desde su punto de generación hasta la malla a través del material semiconductor, siendo el camino más largo el equivalente a la mitad del periodo entre líneas. A la resistencia que sufren los electrones por atravesar este camino se le llama resistencia de emisor y como hemos visto en la introducción, depende cuadráticamente del periodo. Si disponemos de una malla con un periodo reducido, la resistencia de emisor disminuirá como se ha explicado en la introducción.

Hemos comentado ya el delicado compromiso que impone la malla entre el sombreado y la conducción eléctrica. Partiendo del hecho de que las células solares récord han hecho un gran trabajo de optimización de este equilibrio [Moore79] [Deb84][ReyStolle01][GarciaVara10], nuestro reto es el de mejorar la resistencia de emisor sin empeorar el resto de características. Para ello hemos de mantener por un lado el área de metal total sobre la célula para que la sombra geométrica sea idéntica. Y por otro lado hemos de mantener intacta la resistencia de los electrones una vez estén dentro de la malla. Afortunadamente esto es posible en mallas con geometría de líneas en paralelo, debido a las propiedades de la adición de resistencias, R :

$$\frac{1}{R_{tot}} = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} + \frac{1}{R_3} + \dots + \frac{1}{R_n}$$

La resistencia de un hilo con sección S , longitud l y resistividad ρ , se define como:

$$R = \rho \frac{l}{S}$$

Para dos líneas del mismo material e igual longitud y altura pero distinta anchura, w , el ratio entre resistencias será el inverso de el ratio entre anchuras, con $w_a > w_b$:

$$\frac{R_b}{R_a} = \frac{w_a}{w_b} = n$$

Como para mantener la misma cantidad de metal total hay que poner en la malla B n veces el número de líneas de la malla A, queda:

$$\frac{1}{R_{aTot}} = \frac{1}{\frac{R_{b1}}{n}} + \frac{1}{\frac{R_{b2}}{n}} + \frac{1}{\frac{R_{b3}}{n}} + \dots + \frac{1}{\frac{R_{bm}}{n}} = \frac{m * n}{R_b} = \frac{1}{R_{b1}} + \frac{1}{R_{b2}} + \frac{1}{R_{b3}} + \dots + \frac{1}{R_{b(n*m)}} = \frac{1}{R_{bTot}}$$

Por tanto, si se dispone de varias mallas con el mismo volumen de metal total y misma altura de línea pero teniendo cada malla una anchura de línea distinta, la corriente se transmite con la misma resistencia a lo largo de todas las mallas.

Esto nos permite reducir periodo y anchura proporcionalmente y mejorar la resistencia de emisor sin alterar el resto. Además, y como se ha explicado en el capítulo anterior, estas mallas disminuyen las pérdidas por sombreado.

Hay varios aspectos del proceso de fabricación de las mallas definidas por litografía electrónica que lo hacen inviable para fabricar las mallas de mejora de la resistencia:

- a) Área reducida.
- b) Altura insuficiente de la resina y del metal.
- c) Fallos de continuidad en las líneas.

Es por tanto necesaria la búsqueda de otra alternativa de fabricación que permita cumplir con todos los requisitos geométricos de estas mallas y sea compatible con el resto del procesado del dispositivo:

- a) Áreas de mm^2 con líneas continuas.
- b) Anchuras de línea en torno a los 300 nm para reducir en un orden de magnitud los tamaños estado del arte.
- c) Periodos de 10 μm para preservar el factor de sombra geométrico estado del arte.
- d) Líneas de altura > 400 nm para preservar la resistencia de malla estado del arte.
- e) T^a de recocido inferiores a 400°C .
- f) Ataques selectivos al GaAs.

El reto más grande que supone este tipo de malla es el de la alta relación de aspecto que exige (>1) siendo la anchura de línea relativamente grande. Esto impide que sea fabricada con un clásico procesado basado en un único ciclo litografía/metalización/lift-off ya que no hay resina que ofrezca las características necesarias:

- a) Una litografía de alta resolución requiere un espesor fino de resina, ya que es muy difícil hacer llegar la dosis de irradiación exacta e idéntica a una capa gruesa por efectos de absorción en la resina o apertura del haz incidente.
- b) El lift-off requiere de una relación de alturas entre resina y metal depositado $> 3:1$, siendo aconsejable que sea $> 6:1$. Esto es necesario para evitar conexiones entre la capa depositada sobre la muestra y la capa depositada sobre la resina que impidan la penetración del disolvente o el adecuado resquebrajamiento de la capa a levantar.

Como no hay resinas de este tipo, se escoge que la resina sea de alta resolución y por tanto fina, y que la altura necesaria sea dada por una capa sacrificial, SiO_x , a la que habrá que traspasar el patrón una vez hecha la litografía sobre la resina. Al igual que se necesita una resina fina para definir un patrón de alta resolución, éste no será fácilmente transferible sin pérdida de resolución a otro material a una gran profundidad ($>$ que anchura elemento del patrón) y las exigencias de alturas para el lift-off son igualmente aplicables a esta capa sacrificial.

Si se decidiera utilizar una capa sacrificial lo suficientemente gruesa como para metalizar de una sola vez y eliminar los restos mediante el lift-off de esta capa sacrificial, necesitaríamos depositar $> 2 \mu\text{m}$ de SiO_x . Sin tener en cuenta el aumento de tiempo de fabricación considerable, se presentarían nuevas dificultades de procesado, sobre todo en el ataque del SiO_x , ya que cuanto más profundo es el ataque, más difícil es mantener la verticalidad de las paredes. Además otros dos pasos se verían afectados:

- a) El espesor de la máscara de Cr habría de ser $> 200 \text{ nm}$ para atacar el SiO_x , prácticamente imposibilitando su lift-off.
- b) La metalización debería hacerse con una direccionalidad perfecta, ya que incluso una pequeña desviación podría hacer que hubiera nucleación en las paredes y se cerrara la línea sin un relleno completo.

Por lo tanto esta capa no podrá ser lo suficientemente gruesa como para hacer una única metalización + lift-off y la secuencia de metalización habrá de ser dividida. Se debe encontrar una metalización alternativa en la que el metal no se deposite sobre la capa sacrificial y de este modo no haga falta practicar un lift-off. Afortunadamente, esta alternativa existe: la electrodeposición.

4.3.2 Procesado

Una vez desarrolladas estas ideas, se concretaron en una primera versión del procesado con la ayuda del Dr. Iván Prieto. Posteriormente una colaboración con el Profesor Steven Brueck del Center for High Technology Materials de la University of New Mexico (Albuquerque, EEUU), terminó de conformar el procesado. Además, se ofreció a definir mediante litografía de interferencia láser (LIL) los patrones necesarios. El procesado usado en las muestras definidas por LIL se muestra en la Fig. 4.6 y consta de los siguientes pasos:

1. Deposición por PECVD de la capa sacrificial de SiO_x . **(a)**
2. Aplicación de una capa de antireflectante orgánico iCON-16 para evitar reflejos y creación de ondas estacionarias durante la litografía [Brewer]. Servirá como capa sacrificial para la eliminación de los deshechos de la capa semilla. **(b)**
3. Aplicación de la resina de alta resolución. **(b)**
4. Definición del patrón de líneas en la resina mediante LIL. **(c y d)**
5. Deposición de una capa de Cr (50-80 nm) que servirá de máscara para el ataque RIBE para transferir el patrón a la capa sacrificial. **(e)**
6. Lift-off del patrón de líneas transfiriendo un negativo del mismo al Cr. **(f)**
7. Aplicación de resina de resolución media.
8. Litografía óptica convencional para la definición de buses y pads de electrodeposición.
9. Eliminación del Cr de la zona de los buses mediante ataque húmedo.
10. Ataque RIBE para transferir patrón a través del iCON-16 y la capa sacrificial hasta la superficie de la muestra. **(g)**
11. Metalización de una pequeña capa semilla (70-90 nm) para la formación del contacto óhmico. **(h)**
12. Lift-off del iCON-16 para dejar la muestra limpia de metal allí donde no hay líneas, buses ni pads de electrodeposición. **(i)**
13. Electrodeposición del metal. **(j)**
14. Eliminación de la capa sacrificial. **(k)**
15. Definición de mesas mediante litografía y ataque húmedo.

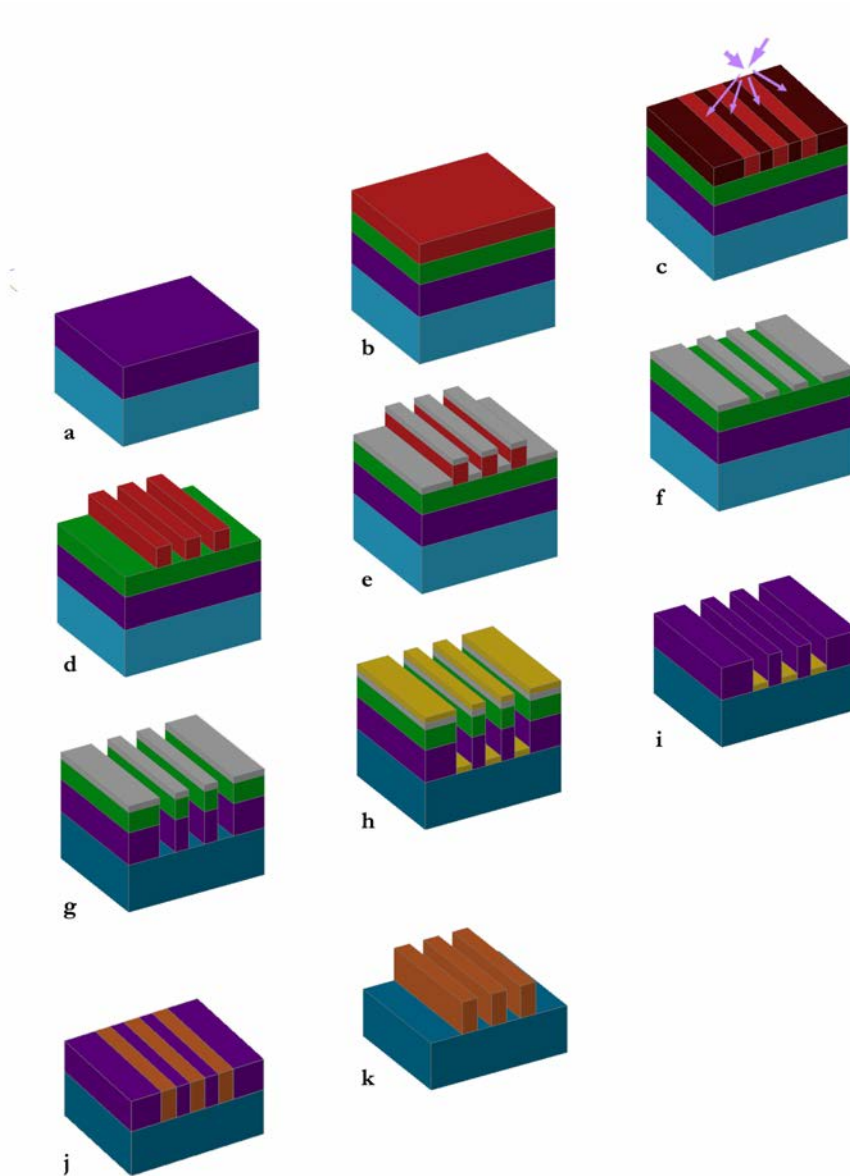


Fig. 4.6: Esquema del procesado de fabricación de las mallas mediante litografía LIL. La explicación de cada paso se da en el texto

A continuación se detallarán las características más relevantes del procesado

4.3.2.1 Litografía por Interferencia Láser

Pese a que es una técnica recientemente implementada en el IMM, para este trabajo se contó con la colaboración del grupo del prof. S. Brueck, ya que sus equipos permiten la definición de patrones de líneas muy estrechas en áreas de varios cm^2 .

Se basa en que los patrones de interferencia de dos haces coherentes presentan zonas de interferencia constructiva y destructiva periódicas con anchuras menores que la longitud de onda del láser que las origina. Para conseguir estos dos haces coherentes se divide el haz de un láser y con un sistema de espejos se lo hace interferir consigo mismo. Dependiendo de la diferencia de caminos ópticos entre los dos haces, se varía el patrón de interferencia, logrando distintas anchuras y periodos. Dada su naturaleza, el periodo y la anchura de la línea están íntimamente relacionados, no pudiendo variarlos independientemente y además no se pueden definir estructuras que no provengan de un patrón de interferencia o de superposición de los mismos.

Las muestras que hemos recibido constaban de líneas de entre 100-300 nm en periodos de 1-3 μm y que cubrían áreas de varios cm^2 (Fig. 4.7). Nosotros hemos fracturado dichas muestras en partes más manejables para seguir con el resto del procesado.

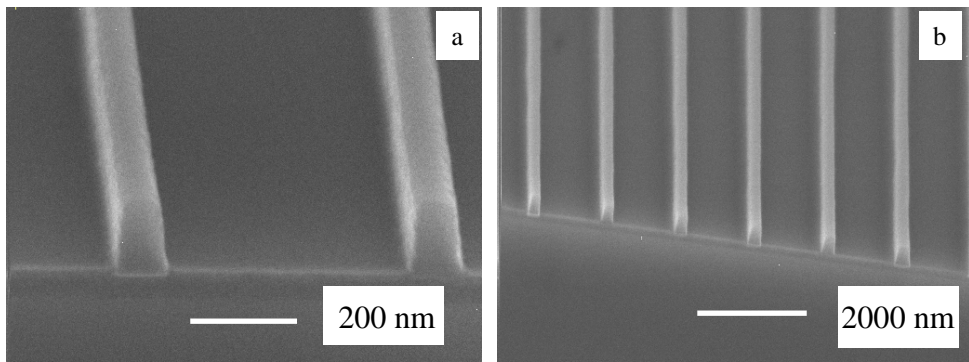
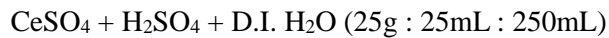


Fig. 4.7: Líneas de resina definidas por LIL a distintos aumentos: a) $\times 40\text{k}$ y b) $\times 10\text{k}$. El periodo es de 1,3 μm y la anchura de línea de 100 nm.

4.3.2.2 Definición de los Buses de Extracción

Como mediante LIL no se pueden definir los buses para llevar la electricidad desde la célula a la Red, esto se ha hecho a posteriori. Una vez hecha la litografía LIL y la deposición de Cr para hacer el negativo del patrón se obtiene la muestra llena de zanjas en el Cr que llegan hasta el iCON-16. Por tanto, para poder definir los buses, hemos de ser capaces de eliminar el Cr sin afectar al iCON-16 en las zonas deseadas.

Este paso se lleva a cabo haciendo una litografía óptica convencional que deje al descubierto sólo las zonas donde irán buses y pads de electrodeposición. A continuación se utiliza la siguiente disolución:



que según las calibraciones que hemos realizado elimina el Cr a una tasa de unos 10 nm/min, para eliminar la capa de entre 50-80 nm que se había depositado como se muestra en la Fig. 4.8.

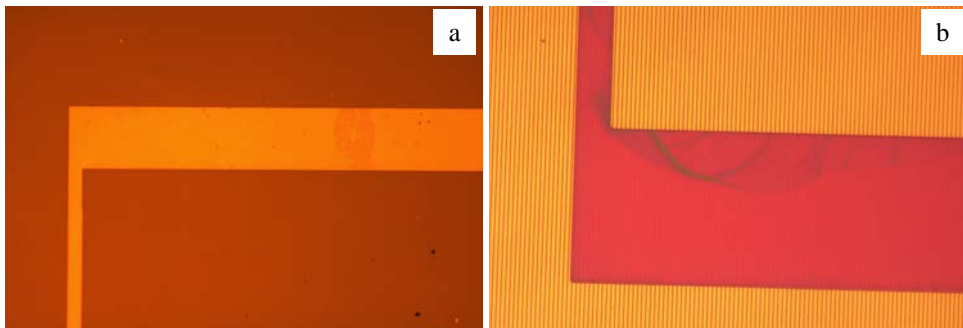


Fig. 4.8: Ataque del Cr para la definición de los buses. En b) podemos observar la formación de velos de iCON16, no se observa que afecte a pasos posteriores.

Hay que ir monitorizando el ataque ya que la capa de Cr no es igual en todas las muestras. Tras este ataque a veces se ven residuos en forma de velos o películas que son difíciles de eliminar (Fig. 4.8b). Sospechamos que debe ser una fina capa de iCON-16 que se ha desprendido. Como no podemos ser muy agresivos ya que no queremos eliminar el iCON-16 y luego viene el ataque RIBE que ha de eliminarlo sin problema, no forzamos su eliminación más allá de una inmersión en acetona e isopropanol.

4.3.2.3 Ataque de la Capa Sacrificial de SiO_x: RIBE

La transferencia del patrón hasta la muestra a través de la capa de iCON-16 y el SiO_x se hace mediante la técnica de RIBE. Al ser una combinación de ataque químico y físico muy anisótropo, se consiguen ataques con paredes muy verticales (>88°) a lo largo de los 600 nm de capa sacrificial como se aprecia en la Fig. 4.9.

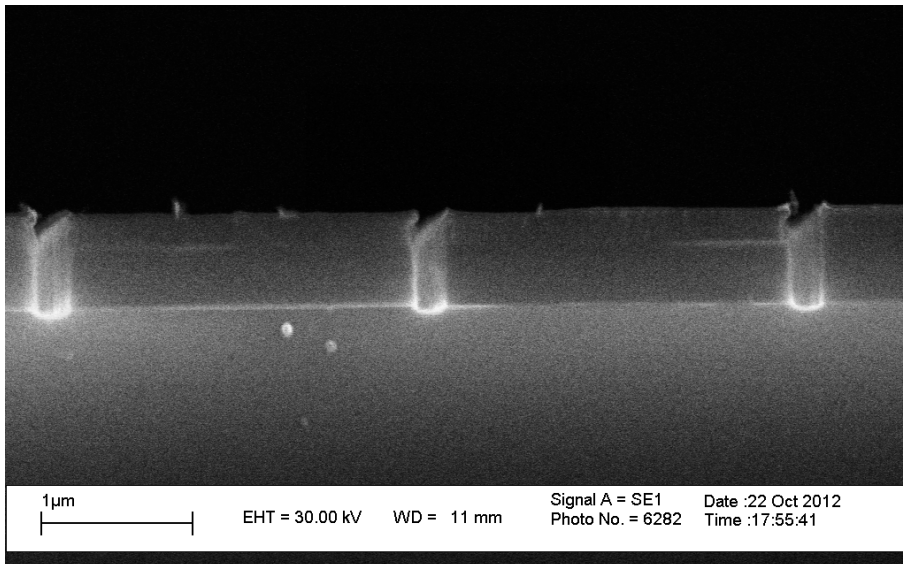


Fig. 4.9: Líneas atacadas por RIBE: Se aprecian las capas de iCON 16 y Cr que se han utilizado como máscara. La línea es de unos 200 nm de anchura y 600 nm de altura.

Se utiliza la combinación de gases CHF₃:N₂ (5,6:14 sccm) con un potencial de aceleración de 450V para la cual la tasa de ataque de ambos materiales es muy similar, unos 7 nm/min. Esta tasa tan baja se debe a que las zanjas son estrechas y el material atacado no es evacuado fácilmente, dificultando la entrada de gases a la nueva superficie [Gottscho92]. Este ataque tan largo resulta bastante agresivo para el iCON-16 que sufre un bombardeo de alta intensidad en vacío, haciendo que una buena parte de él se endurezca mucho dificultando su eliminación.

4.3.2.4 Metalización de la Capa Semilla: Contacto Óhmico

Como hemos comentado anteriormente, la metalización ha de hacerse en dos etapas siendo esta primera la que se utiliza para la formación del contacto óhmico con el semiconductor y que servirá de capa semilla para la posterior 2ª metalización por electrodeposición. Dependiendo del tipo de emisor que tengamos utilizaremos Ge/Pd/Au (30/10/45 nm) o Cr/Au (10/60 nm) por sputtering y evaporación por haz de electrones respectivamente, como hemos explicado antes. En la Fig. 4.10 se muestra una capa semilla de Ge/Pd/Au (30/10/45 nm):

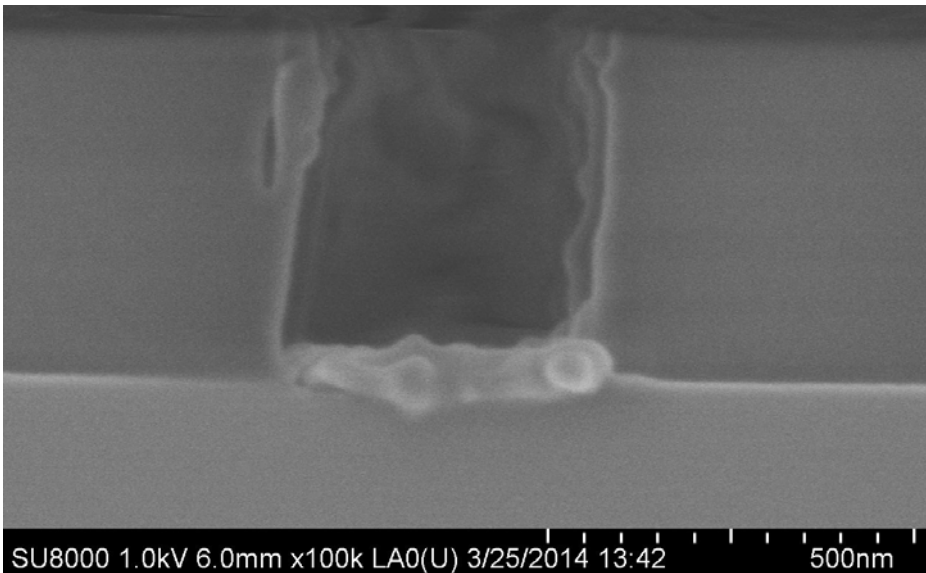


Fig. 4.10: Capa semilla de Ge/Pd/Au tras el lift-off del iCON16: Se aprecia que el tamaño de semilla es el esperado (unos 85 nm) y que no hay deposición en las paredes

Esta metalización también es agresiva con el iCON-16 por lo que su eliminación no va a ser fácil.

Tras probar varias combinaciones de ataques, se ha determinado proceder de la siguiente manera:

1. Exponer la muestra a un plasma de O_2 a 200 W durante 10'.
2. Sumergir la muestra en N-metilPirrolidona (NMP) a 273°C por 1h.
3. Agitar en ultrasonidos.
4. Repetir estos pasos tantas veces como sea necesario.

Una vez que se ha eliminado todo el metal sobrante, se procede al recocido de la muestra para la creación del contacto si es necesario.

4.3.2.5 Electrodeposición y Eliminación del SiO_x

Para poder obtener líneas altas y sin poder recurrir al lift-off se utiliza la electrodeposición como solución. Al necesitar de una transferencia de carga entre la muestra y los iones a depositar, sólo las zonas conductoras son susceptibles de crecimiento, por lo que no se depositará nada de metal sobre el SiO_x [Schlesinger00]. He aquí la necesidad de que el lift-off del iCON-16 sea perfecto, pues una zona de metal no eliminado podría atraer iones a donde no son requeridos y podría afectar a las condiciones de nucleación y crecimiento.

Como estábamos interesados en que la malla fuera muy buena conductora, se escogió el Cu como el material a depositar dados sus altos valores de conductividad y la gran cantidad de literatura referente a su electrodeposición [Schlesinger00][Grujicic02][Caban08][Huang10].

La literatura está llena de estudios de condiciones adecuadas de relleno de zanjas para evitar vacíos internos en los procesos de damasceno que se utilizan en la industria microelectrónica que son muy parecidos al nuestro [Moffat07][Noh11][Tsai11][Moffat12][Defforge12]. Estos procesos utilizan una capa semilla conformal haciendo que exista deposición desde la paredes también, mientras que nuestras muestras sólo tienen semilla en la parte inferior. Aunque esto debería ser suficiente para un crecimiento homogéneo, hemos reducido en un orden de magnitud la concentración típica de Cu para reducir la conductividad de la disolución y favorecer el crecimiento lento y vertical.

La disolución utilizada es:

$\text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{D.I. H}_2\text{O}$ (131 mg : 9 mL : 160 mL) a T^a ambiente.

Esto nos ha permitido tener tasas de deposición controlables que nos han permitido parar la electrodeposición de manera rasante con la capa sacrificial como se muestra en la Fig. 4.11. La capa sacrificial se elimina sumergiendo la muestra en una disolución de HF + D.I. H_2O (1:10) que ataca al SiO_x a una tasa de 20 nm/s.

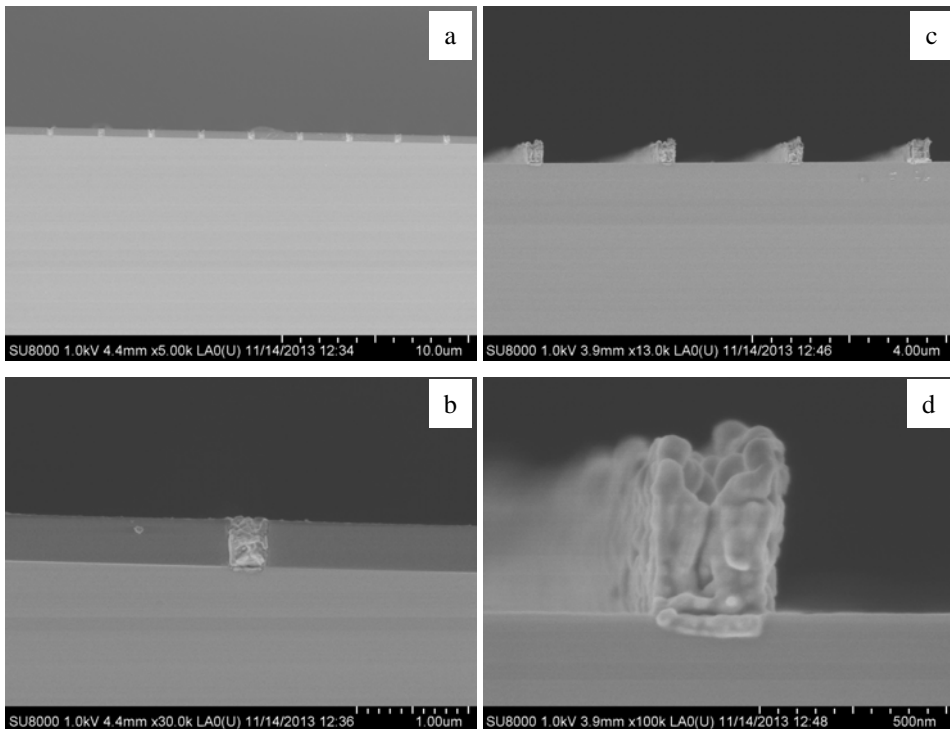


Fig. 4.11: Imágenes de las líneas de Cu electrodepositadas antes a) y b) y después c) y d) de eliminar la capa sacrificial de SiO_x . Las dimensiones son de 477 nm de alto y 307 nm de ancho para un periodo de 2,3 μm .

Como veremos en el capítulo de resultados, este tipo de mallas también se ha utilizado con plata como metal para electrodepositar los contactos. Para depositar plata se ha utilizado una disolución de 0.4 g $\text{AgK}(\text{CN})_2$ + 7g KCN + 2.5g K_2CO_3 + 100 ml H_2O . Se utilizó una densidad de corriente de 0.8 mA/cm² en muestras cubiertas por SiO_x en un 85% del area. Para su caracterización hemos protegido la plata temporalmente con tetradecano ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{CH}_3$), un aceite mineral, cubierto por un vidrio de 100 μm de espesor para retrasar su evaporación y evitar la entrada de contaminantes.

4.4 Mallas definidas mediante Litografía de Contacto

4.4.1 Motivación

Una vez desarrollado el proceso de fabricación de las mallas para la mejora de la resistencia eléctrica nos surgió la siguiente duda:

¿Hay algún tamaño óptimo o límite de mejora de la eficiencia para esta nanoestructuración? ¿Debemos contentarnos con llegar a anchuras de línea de 300 nm o merece la pena su reducción?

Como hemos visto en los capítulos anteriores, hay varios efectos que hacen que haya un punto óptimo para la anchura y periodo de las líneas:

- a) La evolución de las pérdidas por resistencia en serie debidas a la malla cuando se reduce la anchura manteniendo el factor de sombra constante.
- b) La electromigración.
- c) El aumento de la resistividad de un hilo al disminuir su anchura por el scattering de los electrones contra las paredes.
- d) Los efectos de invisibilidad descritos en el capítulo de teoría que se dan cuando las dimensiones de los contactos son ligeramente inferiores a la longitud de onda.

Es muy curioso que siendo tan dispares los cuatro efectos, todos apuntan a un punto óptimo de anchura de línea en torno a los 500 nm.

El metal más adecuado para la fabricación de las mallas es la plata por sus superiores características ópticas y eléctricas. Pero un inconveniente grave de la plata es que tiende a formar una patina de sulfato altamente absorbente debido a la presencia de trazas de H_2S en el aire por lo que necesita de pasivación para incorporarla al procesado [Schlesinger00].

Con todo y sumado a que otras dificultades tecnológicas (como las limitaciones de resolución en la litografía, o la eliminación de la capa de contacto) son menos problemáticas a anchuras mayores, hemos intentado obtener líneas de anchura en el rango 500-600 nm.

Esto nos deja la siguiente disposición final de la malla (Fig. 4.12):

- a) **Líneas de Au**
- b) **Anchura de las líneas: 500-600 nm**
- c) **Altura de las líneas: 600 nm**
- d) **Factor de sombra geométrico: 3%** (equivale a periodos de $16,7 \mu\text{m}$)
- e) **Área de la malla: 1mm^2**

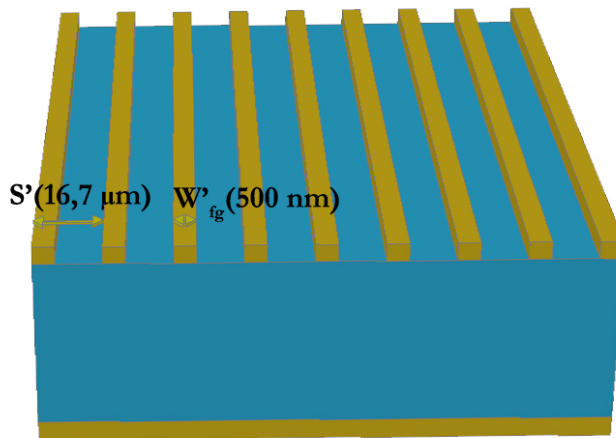


Fig. 4.12: Esquema de las mallas que vamos a fabricar

4.4.2 Procesado

Para ello hemos de adecuar algunos de los pasos del procesado de la sección anterior, como se muestra en la Fig. 4.13, quedando:

1. Deposición por PECVD de la capa sacrificial de 600 nm de SiO_x . **(a)**
2. Aplicación de una capa de 150 nm de antireflectante orgánico (iCON-16) para evitar reflejos y creación de ondas estacionarias durante la litografía. Servirá como capa sacrificial para la eliminación de los deshechos de la capa semilla. **(b)**
3. Aplicación de la resina de alta resolución: 500 nm de s1805. **(b)**
4. Definición del patrón de líneas y buses en la resina mediante litografía a través de máscara. **(c-d)**
5. Deposición de una capa de Cr que servirá de máscara para el ataque RIE para transferir el patrón a la capa sacrificial. **(e)**
6. Lift-off del patrón de líneas y buses, transfiriendo un negativo del mismo al Cr. **(f)**
7. Ataque RIE para transferir patrón a través del iCON-16 y la capa sacrificial hasta la superficie de la muestra. **(g)**
8. Metalización de una pequeña capa semilla (70-90 nm) para la formación del contacto óhmico. **(h)**
9. Lift-off del iCON-16 para dejar la muestra limpia de metal allí donde no hay líneas, buses ni pads de electrodeposición. **(i)**
10. Electrodeposición del Au. **(j)**
11. Eliminación por ion-milling de la parte sobrecrecida de las líneas. **(k)**
12. Ataque húmedo de la capa sacrificial. **(l)**
13. Definición de mesas mediante litografía y ataque húmedo de las mismas.

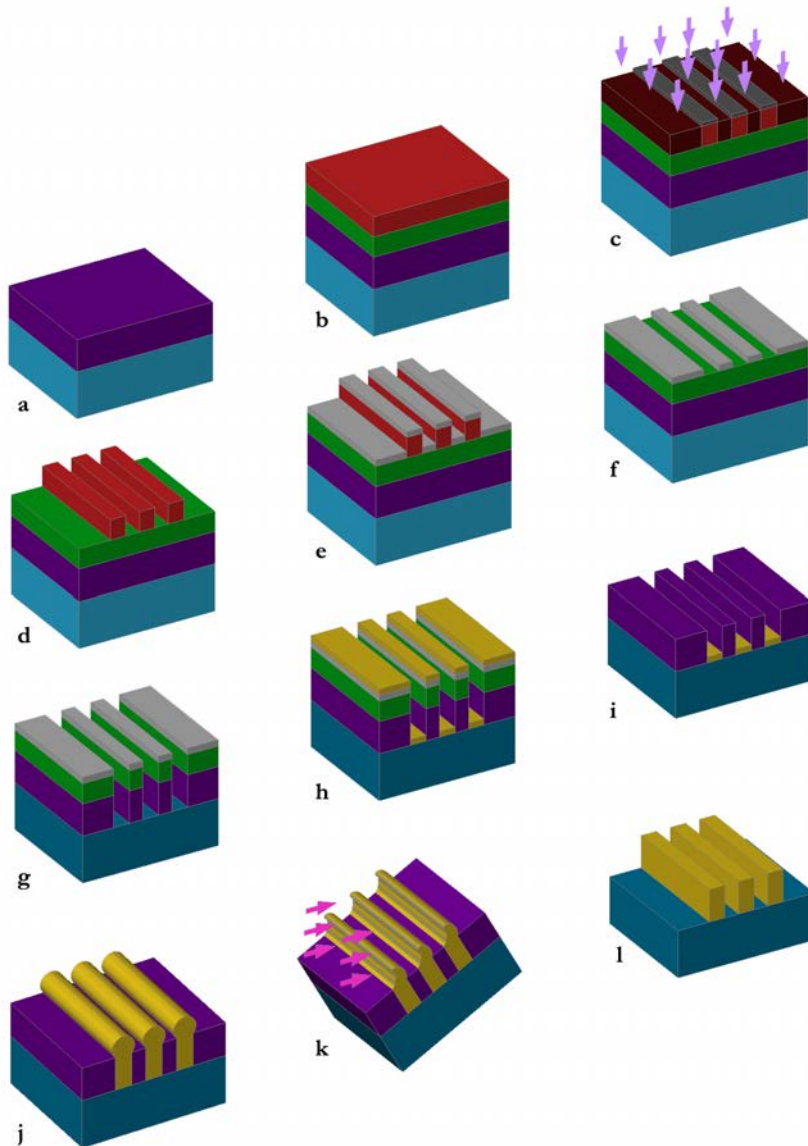


Fig. 4.13: Esquema del procesado de fabricación de las mallas mediante litografía convencional. Los pasos se describen en el texto.

A continuación se detallarán las características más relevantes del procesado que en este caso es íntegramente realizado por nosotros en nuestro laboratorio.

4.4.2.1 Litografía de Contacto

El primer gran cambio respecto del procesado anterior es la sustitución de la litografía LIL por la litografía convencional a través de máscara. Este cambio viene motivado por cuatro razones:

- a) Los tamaños elegidos son alcanzables por litografía convencional.
- b) La relación entre línea y periodo impuesta por el LIL, hace que para obtener un factor de sombra geométrico bajo, haya que añadir un paso de eliminado de líneas intermedias.
- c) El LIL no permite la definición de buses.
- d) La litografía convencional es más sencilla de ejecutar.

Este tipo de litografía permite el dibujo que se quiera en la máscara, sin límites en área, ángulos, curvas o cruces entre elementos, incluso permite variar el patrón a lo largo de la máscara. En particular a nosotros nos permite la definición simultánea de líneas, buses y pads de electrodeposición, ahorrándonos tres pasos. Además y como se muestra en la Fig. 4.14, permite la definición de patrones 2D, aspecto interesante para estudiar mallas dobles como la de cuadrado invertido que se ha demostrado que es superior a la lineal tanto en conductividad de la malla como en la robustez antes fallos de fabricación [Moore79][GarciaVara10]. Al diseñar la máscara hemos tenido esto en cuenta mezclando distintos tipos de mallas: simples con varias anchuras y periodos, dobles con distintos periodos, cuadrado invertido...

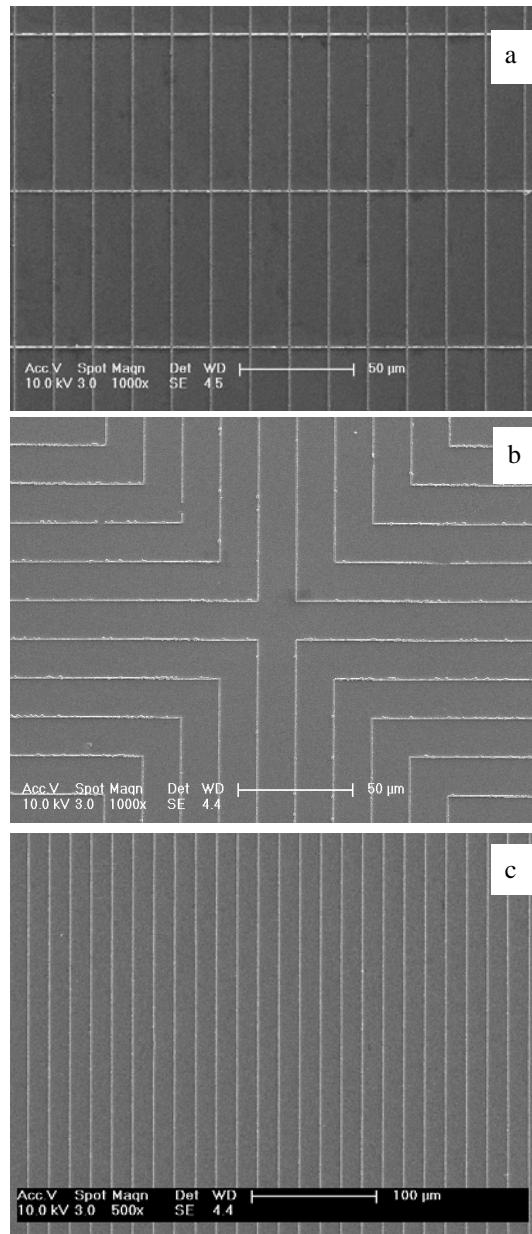


Fig. 4.14: Mallas definidas mediante litografía convencional con distintos patrones: a) malla simple, b) malla rectangular doble de periodo diferente y c) malla de cuadrado invertido. La geometría de cada patrón individual no afecta a la resolución de las líneas, teniendo todas ellas anchuras de en torno a 500 nm.

El aspecto clave a cuidar para una gran resolución es el perfecto contacto de la muestra y la máscara. Una vez la luz atraviesa la máscara el haz empieza a dispersarse, por lo que cuanto más lejos esté la muestra de la máscara, más ancha será la zona de iluminación. Además al abrirse el haz, la energía por volumen disminuye y se dispersa, haciendo más difícil la obtención de una irradiación homogénea en la zona deseada con una frontera abrupta.

Esto se consigue creando vacío en el volumen entre máscara y muestra mientras se aplica una sobrepresión debajo de la muestra. Para obtener este contacto íntimo entre máscara y muestra hace falta que tanto la superficie de la muestra como la de la máscara sean completamente planas. Alguna posible suciedad o imperfección en la aplicación de la resina resultaría en una presión no homogénea en todo el área. Como consecuencia, las zonas adyacentes al defecto no estarían adheridas a la máscara y la litografía perdería resolución en ellas.

Es por tanto capital que la aplicación del iCON-16 y la resina s1805 sea homogénea y que ningún tipo de suciedad se deposite sobre ellas. Esto se consigue aplicando ambas capas a toda una oblea de 2" a la vez y dispensarlas mientras la oblea está ya girando. Si la oblea está bien centrada, la fuerza centrífuga ha de esparcir homogéneamente la resina y al ser la oblea redonda no habrá apenas efectos de borde. Pese a que nuestro laboratorio no es una sala Blanca como sería lo ideal, se tiene mucho cuidado en limpiar la campana donde se aplican estas capas, y los utensilios a utilizar, para evitar que se deposite suciedad. Aún y todo, normalmente hay que repetir esta aplicación más de una vez para un resultado satisfactorio.

Las condiciones de aplicación y curado de ambas capas son:

- **iCON-16:** dispensado resina a 4000 rpm durante 7" y esparcido resina a 2500 rpm durante 60" con una rampa de llegada y frenada de 4". Se cura en un plato caliente a 205°C durante 60". Esto da una capa de 150 nm.
- **s1805:** dispensado resina a 5000 rpm durante 10" y esparcido resina a 5000 rpm durante 60" con una rampa de frenada de 9". Se cura en un plato caliente a 115°C durante 60". Se obtiene una capa de 500 nm.

La alineadora utilizada es la MA6/B6 de Süss Microtec en su modo de vacío con una lámpara de mercurio a alta presión de 1000W que utiliza las líneas 250-313-365-405-436 nm conjuntamente. Como se permite la litografía de obleas de 2" (Fig. 4.15a), hacemos la litografía para toda la oblea de una vez, ahorrando tiempo. Se da el caso de que aunque el fabricante asegura que el modo vacuum funciona para muestras de 1cm², nosotros no hemos logrado líneas adecuadas para es tipo de muestras (Fig. 4.15b-d). Es un gran inconveniente, pues no deja repetir la litografía en una sola zona, habiendo que gastar una oblea entera cada vez.

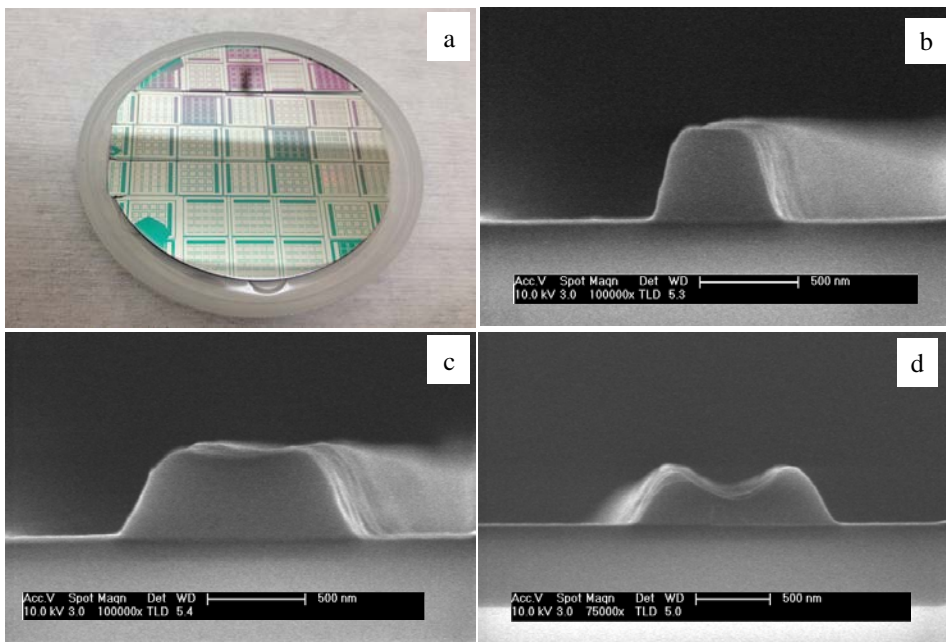


Fig. 4.15: a) Oblea de 2" litografiada de una sola vez. Se aprecian los distintos motivos que se han litografiado a lo largo de la misma dada la versatilidad de la litografía a través de máscara. Líneas de resina litografiada en muestras de 1cm²: b) línea de 550 nm, c) línea >1 μm y d) línea jorobada. Se observa una gran variabilidad en los parámetros de línea obtenidos para una misma exposición y revelado dependiendo de la zona de la muestra debido a un contacto no uniforme entre máscara y muestra.

La lámpara da una potencia en torno a los 10 W/cm^2 , por lo que se ha hecho un estudio de tiempo de exposición en torno a los 2". Como la intensidad de la lámpara varía con el tiempo, ha de calibrarse cada vez y ajustar el tiempo de exposición para cada caso.

El revelado se hace con MF-319 durante 45". Los primeros 10" la muestra está quieta, agitándose moderadamente los 35" siguientes. Esta agitación es vital para evacuar los restos de resina eliminados y que el revelado pueda llegar hasta el fondo. Para terminar el revelado se hace un aclarado en agua, primero con un chorro de agua hasta que se ve que el agua resbala perfectamente por la muestra. Si no es así, habrá que revelar un poco más hasta que el chorro de agua resbale perfectamente. Esto se debe a la diferencia de hidrofobia entre la resina y el iCON-16. El aclarado se termina con una inmersión en agua desionizada y soplado con pistola de N_2 .

Para ver si la anchura de línea es adecuada o si hay que repetir todo el proceso desde el principio se mira la muestra al SEM.

4.4.2.2 Optimización de la Máscara de Cr

Al realizar nosotros el proceso íntegro, hemos tenido que optimizar el espesor de Cr. El espesor de esta capa afecta directamente a dos pasos e indirectamente puede arruinar el proceso. El primer paso en el que tiene incidencia es en su propio lift-off. Debido a que las paredes de la resina no quedan muy verticales una capa superior a los 100 nm sería casi imposible de levantar, e incluso capas en torno a los 80 nm no son fáciles. Es vital para la continuidad de la malla que el lift-off sea immaculado, pues una zona en la que no se levanta el Cr, es una zona en la que el RIE no puede atacar el SiO_x y por tanto es un punto de ruptura en la línea (Fig. 4.16).

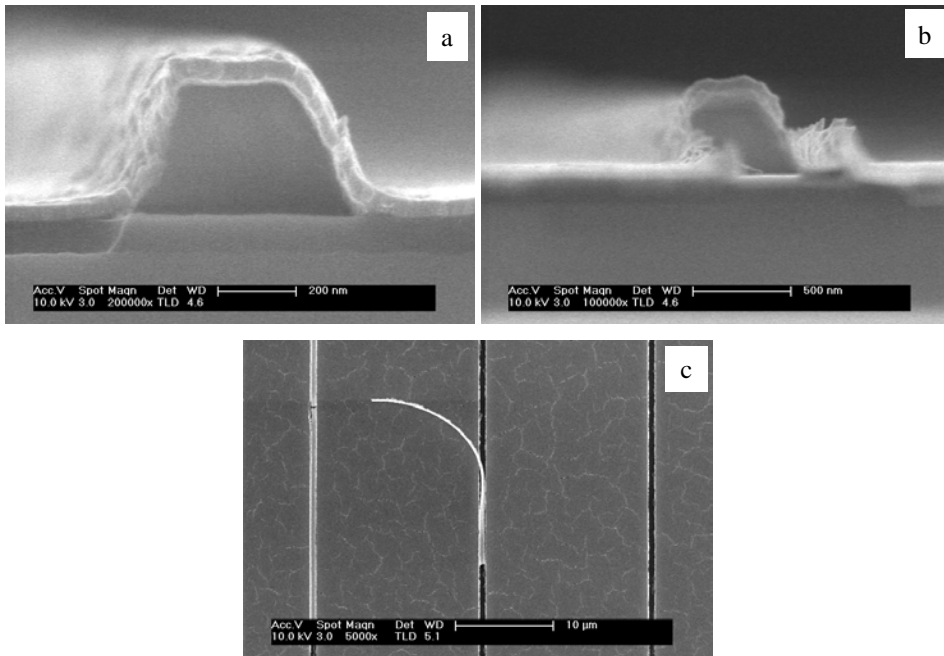


Fig. 4.16: Resultado del lift-off en distintas líneas de una misma muestra: a) aunque se ha disuelto toda la resina, el caparazón de Cr se queda intacto, b) en la mitad de la línea se rompe el caparazón de Cr pero no en la otra mitad pese a no haber resina y c) vista de tres líneas contiguas en las que no se ha ido el Cr, se ha ido a medias y se ha ido completamente.

El otro paso en el que afecta la capa de Cr es el ataque RIE de las capas sacrificiales de iCON-16 y SiO_x . El ataque de CHF_3 tiene una selectividad de aproximadamente 1:10 entre SiO_x /iCON-16 y Cr, por lo que como mínimo hay que depositar el 10% de la altura de ambas (750 nm). Por otro lado y como al ser orgánico el iCON-16 sufre en vacío y puede encogerse, por lo que si la capa de Cr sobre él es fina, ésta puede resquebrajarse ofreciendo puntos de entrada no deseados al ataque. Si esto ocurre, las grietas creadas en el Cr se transferirán al SiO_x y derivará en posibles ramificaciones de la línea como vemos en la Fig. 4.17.

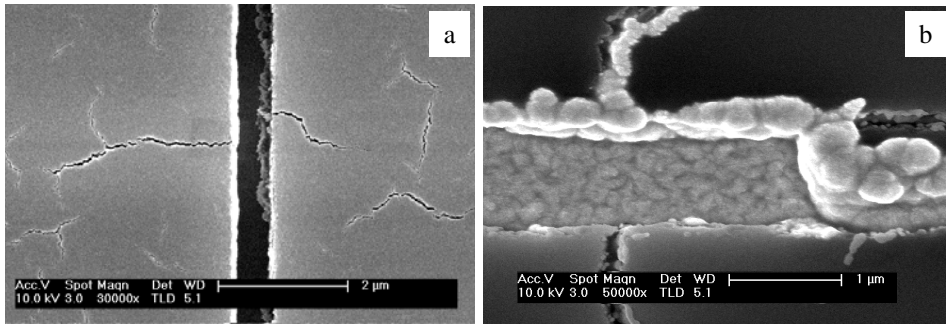


Fig. 4.17: Grietas abiertas en el Cr y su transmisión a lo largo del procesado: a) grietas abiertas en el Cr por el encogimiento del iCON16 en vacío y transmitidas al SiO_x tras el ataque RIE y lift-off del iCON16 y b) electrodeposición de línea con ramificación en la grieta.

Esto impone que la capa de Cr sea más gruesa que lo estrictamente necesario para neutralizar el ataque pero tampoco tan gruesa como para que el lift-off no sea factible. Después de varias pruebas, hemos determinado que una capa de 90 nm cumple ambos requisitos como se observa en la Fig. 4.18:

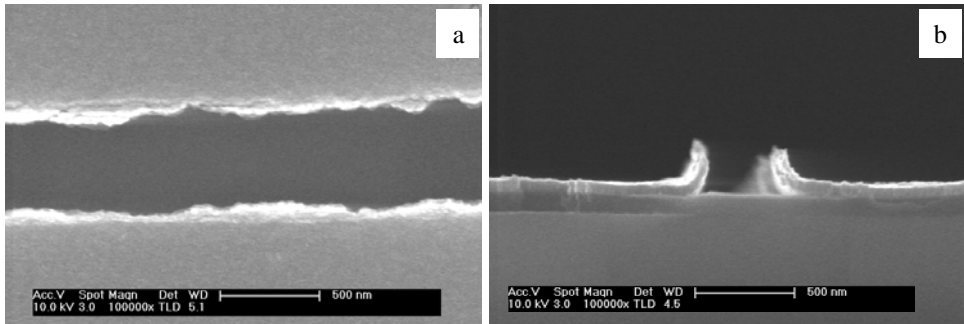


Fig. 4.18: Vista del resultado del lift-off en una línea de 500 nm de anchura: a) vista zenital de la línea b) vista de perfil de la línea, se aprecia la corona que se forma al partirse el caparazón de Cr, el espesor de 90 nm de Cr y la capa de iCON16 subyacente.

4.4.2.3 Ataque de la Capa Sacrificial de SiO_x: RIE

El cambio de RIBE a RIE en el ataque de las capas sacrificiales no parece adecuado ya que el RIE ofrece un ataque menos direccional. No ha sido un cambio deseado sino forzado por una avería de los medidores de flujo y presión de CHF₃ y N₂ de nuestro sistema RIBE. Este cambio nos ha obligado a optimizar en el RIE un proceso que ya controlábamos con el RIBE.

Nuestro principal objetivo es el de obtener un ataque muy anisotrópico para obtener paredes rectas y que no sea demasiado rápido ya que deseamos poder controlarlo casi al nm para poder para el ataque justo en la superficie de la célula y no dañarla con el bombardeo.

Los parámetros que podemos variar para modificar la anisotropía y velocidad del ataque son:

- a) Presión de la cámara: cuanta menos presión, más anisótropo es el ataque ya que los choques entre átomos que pueden variar las trayectorias se ven muy reducidos.
- b) Temperatura del sustrato: cuanto mayor es la temperatura más velocidad de ataque se conseguirá ya que las reacciones químicas se ven favorecidas por la mayor energía disponible.
- c) Potencia de la RF: cuanto mayor potencia, mayor velocidad puesto que los iones son acelerados a mayor energía.

Es por ello que hemos escogido un ataque de CHF₃ a baja presión (5 mTorr) y temperatura moderada (30°C), cuya velocidad de ataque es aproximadamente de 25 nm/min. A esta velocidad el ataque dura unos 30 min y es bastante preciso, pero al mirar al SEM nos damos cuenta de que las paredes no son todo lo rectas que nos gustaría y que incluso la velocidad de ataque no es homogénea, como muestra la Fig. 4.19.

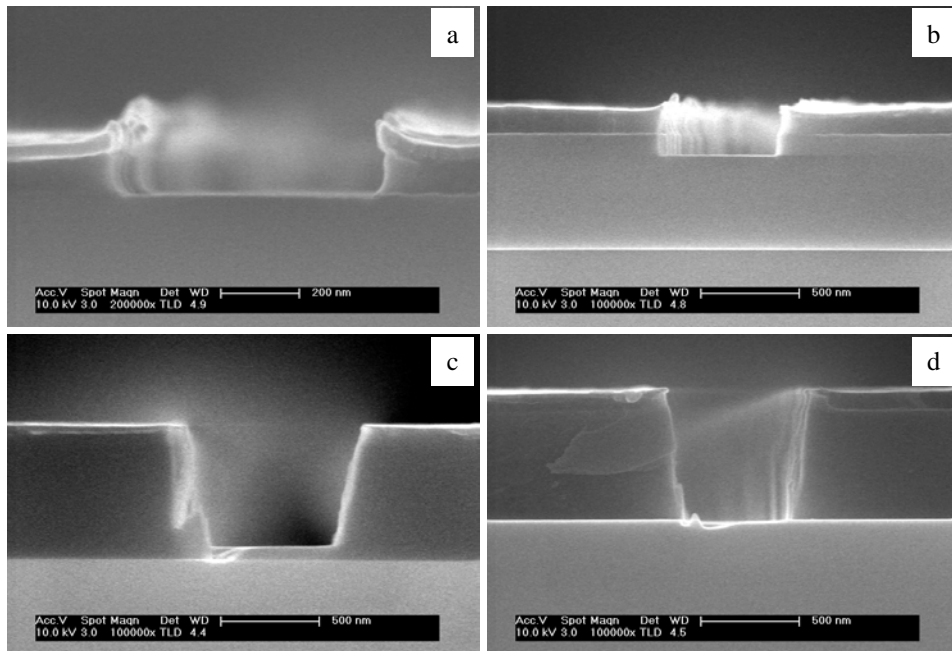


Fig. 4.19: Ataque de RIE continuo de una línea: a) ataque del iCON16, b) inicio del ataque al SiO_x , c) etapa final del ataque de SiO_x y d) ataque RIE completado. Se observa como a medida que avanza el ataque las paredes se van inclinando más y cómo se puede obtener un control preciso de la profundidad del ataque.

Observamos como las paredes parecen más rectas si se corta el ataque en los estadios iniciales.

Pensamos que la desuniformidad se debe a que al ser un ataque largo (30 min) puede haber acumulaciones de carga en puntos de la superficie que atraigan a los iones hacia esas zonas variando la velocidad localmente. Mientras que la pendiente de las paredes proviene de una no óptima evacuación de los residuos que impida que el plasma llegue hasta el fondo de la zanja y se acumule en la parte superior incrementando la presión que favorece el ataque horizontal.

La solución debe venir de unas condiciones de ataque que permitan la evacuación de residuos y la descarga de zonas cargadas, de tal manera que la superficie de inicio de cada ataque sea lo más parecida posible a la previa al ataque. Esto se puede conseguir si dividimos el ataque largo en muchos ataques cortos con intervalos de espera entre los mismos que permitan la acomodación de la superficie a un estado cuasi inicial como se ve en la Fig. 4.20. Se han hecho estudios con distintos tiempos de on y off, obteniéndose los mejores resultados con: 30'' on + 1' off con flujo de $N_2 + 1'$ off.

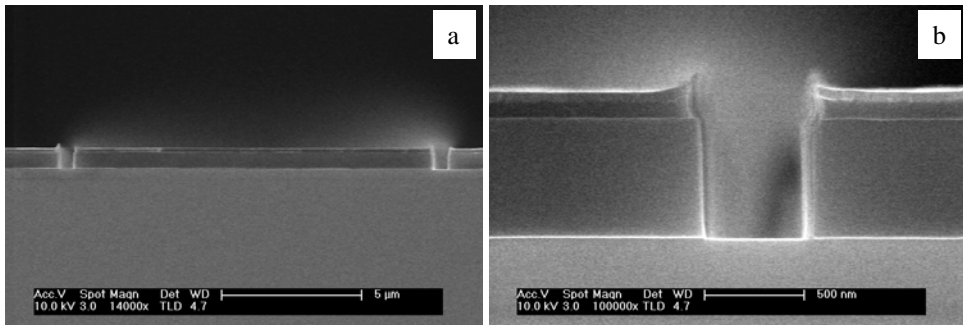


Fig. 4.20: Ataque de líneas por RIE pulsado: a) vista de dos líneas contiguas y b) detalle de una línea de 500 nm de anchura. Se observa como la verticalidad de las paredes es casi perfecta y la precisión del ataque para no dañar la superficie de la célula.

Además parece que el iCON-16 sufre menos con este tipo de ataque pulsado, evitándose grietas y facilitando el lift-off tal y como vemos en la Fig. 4.21:

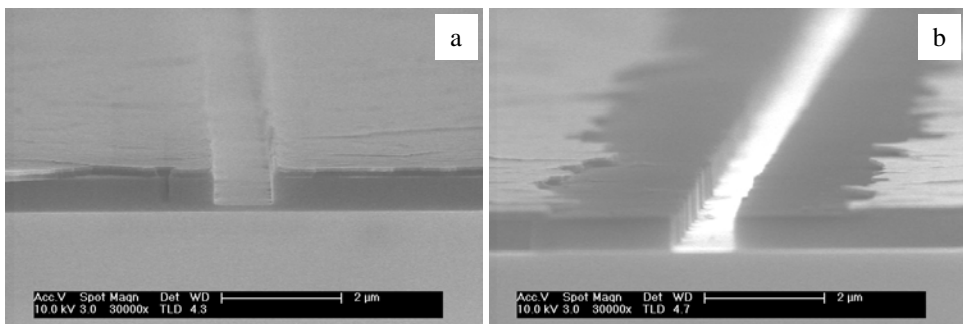
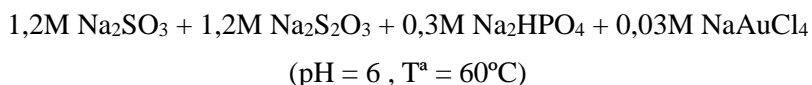


Fig. 4.21: El ataque de RIE pulsado mejora el lift-off del iCON16 y evita la creación de grietas en el Cr: a) se observa la capa continua de Cr previa al lift-off y b) vista del inicio del lift-off ya con parte del Cr arrancado. Se observa como no se han producido grietas y que el lift-off se hace con facilidad.

4.4.2.4 Electrodeposición de Au

En este tipo de muestras hemos cambiado la metalización de Cu por Au debido a sus mejores propiedades ópticas con respecto al Cu y su mayor estabilidad con respecto a la plata. La primera dificultad que nos hemos encontrado con este cambio ha sido la de encontrar una disolución apropiada para nuestro procesado. La mayoría de las disoluciones halladas en la literatura utilizan sales de Au compuestas de cianuro, CN^- [Green07][Ward14]. Éste es un compuesto muy tóxico, contaminante y peligroso de manipular. Como el Au es muy inerte, es difícil encontrar disoluciones que lo contengan y por tanto no hay mucha variedad entre la que escoger. Sin embargo hay una gran familia de disoluciones que involucran a sulfitos y tiosulfatos que ha merecido atención en la literatura [Osaka97][Osaka06]. En concreto nosotros hemos utilizado la siguiente disolución en agua:



La elección de esta disolución se ha debido a:

- a) Se consiguen depósitos de Au de gran pureza y con alta conductividad.
- b) Ha sido utilizada previamente en rellenos de zanjas.
- c) Bajando la concentración de Au de 0,05M a 0,03M seguimos consiguiendo una buena nucleación mientras que la velocidad de deposición se vuelve más controlable.
- d) Es almacenable y reutilizable.

A diferencia del Cu no hay mucha literatura de relleno de zanjas con Au y suele ser bastante secretista [Hu06][Josell13]. Por ello, este paso ha sido un enorme reto, ya desde la preparación de la disolución, debido al completo desconocimiento previo que teníamos al respecto.

Fabricación

Pese a que una vez preparada adecuadamente la disolución es estable, $K_d \sim 10^{-8}$ [Green07], y permite almacenarla para usarla semanas más tarde, hay que ser muy cuidadoso durante su elaboración o puede arruinarse [J-Liew04]. El punto más crítico es la adición de la sal de Au, ya que si se añade directamente a la disolución se producen precipitados. El orden utilizado ha sido:

1. Añadir el agua necesaria en un bote y añadir agitador magnético.
2. Añadir el Na_2SO_3 .
3. Añadir el $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.
4. Añadir el Na_2HPO_4 .
5. Medir pH y ajustar a $\text{pH}=6$ utilizando H_2SO_4 o NaOH .
6. Añadir el agua necesaria en otro bote y añadir agitador magnético.
7. Añadir el NaAuCl_4 lentamente a este bote.
8. Ir añadiendo con una pipeta gota a gota esta disolución de Au a la primera disolución a una agitación superior a 900 rpm.

Si esta adición no se hace gota a gota o a se aplica una velocidad de agitación inferior, la densidad local del Au es demasiado alta y no consigue disolverse correctamente, por lo que forma precipitados. Se añaden las gotas en el centro del remolino formado por la agitación para que se mezcle más rápidamente.

El siguiente paso ha sido comprobar que efectivamente depositábamos Au de buena calidad y alta conductividad. Para ello se han crecido películas delgadas de Au con distintas condiciones sobre sustratos de Si previamente metalizados con 5 nm Cr + 150 nm Au, como se ha detallado en el capítulo de técnicas experimentales y muestra en las Figs. 4.22 y 4.23.

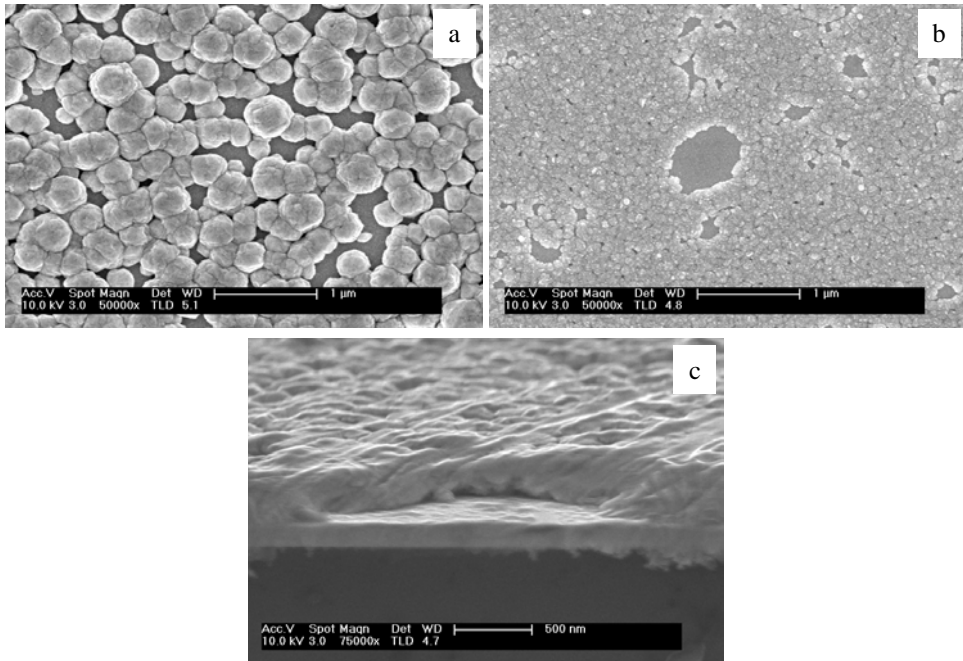


Fig. 4.22: Las condiciones de electrodeposición determinan la nucleación y crecimiento de la película. Para un mismo tiempo de 1h: a) concentración demasiado baja de Au 0,01M y b) temperatura demasiado baja 30°C. c) vista de perfil de una zona no nucleada, se aprecian el sustrato, la capa semilla y la capa electrodepositada.

Los valores obtenidos para la electrodeposición en película delgada varían al reducir el área de deposición debido a la distinta difusión de iones hasta el fondo de la zanja y por la distinta repartición de carga en la superficie. En concreto aumenta mucho la velocidad de crecimiento, que pasa de ser 1000 nm/h a 700 nm/min, haciendo de este proceso mucho menos controlable. El objetivo es que fuéramos capaces de detener el crecimiento justo en el momento en que la línea llega al borde de la capa sacrificial.

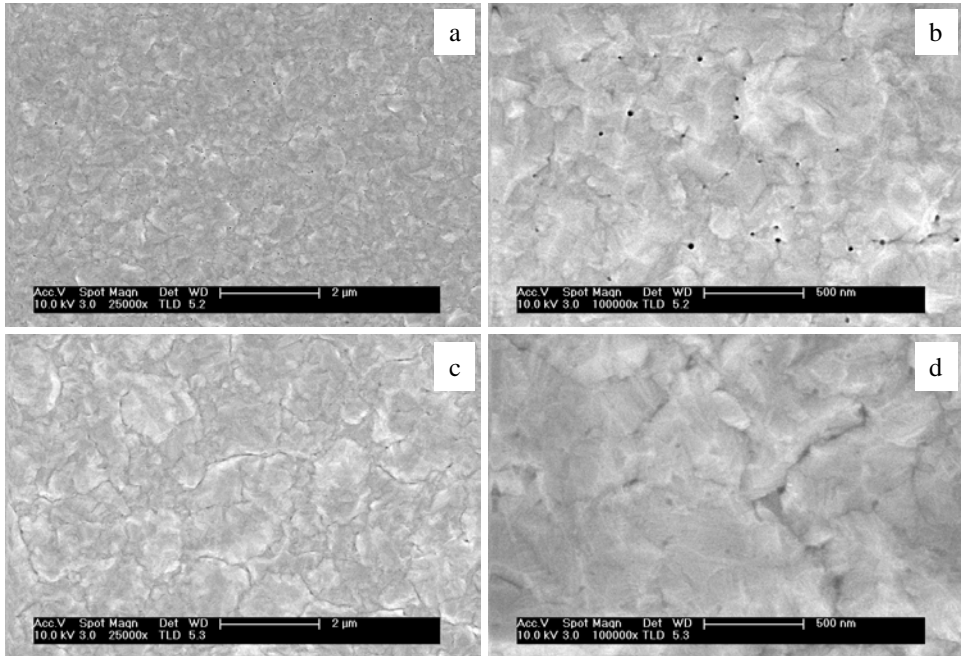


Fig. 4.23: Incluso para una misma concentración 0,03 M ,temperatura 60°C, agitación 200 rpm y tiempo 10', el voltaje de deposición altera el crecimiento: a) y b) voltaje ligeramente inferior al óptimo hallado en la voltimetría -0,28V: la superficie está totalmente recubierta, pero hay pequeños agujeros de en torno a 40 nm. c) y d) voltaje óptimo hallado en la voltimetría -0,31V: prácticamente no hay agujeros y éstos parecen superficiales.

Como se ha explicado en el capítulo de técnicas experimentales, la ley de Faraday nos permite saber el grosor de la capa depositada a partir de la integral de la corriente. Esto es válido si uno tiene un motivo perfectamente definido y este no es lamentablemente nuestro caso. Además de electrodepositar conjuntamente buses y líneas de tamaños completamente diferentes, tenemos una gran variabilidad de anchuras de líneas y resistencia de las mismas tanto entre muestras como dentro de ellas. Aunque estas variaciones no parecen ser grandes (~ 50 nm) pueden representar un 10% del total del área, afectando visiblemente a la corriente. Esta diferencia entre líneas se puede dar incluso en una misma muestra como revela la Fig. 4.24.

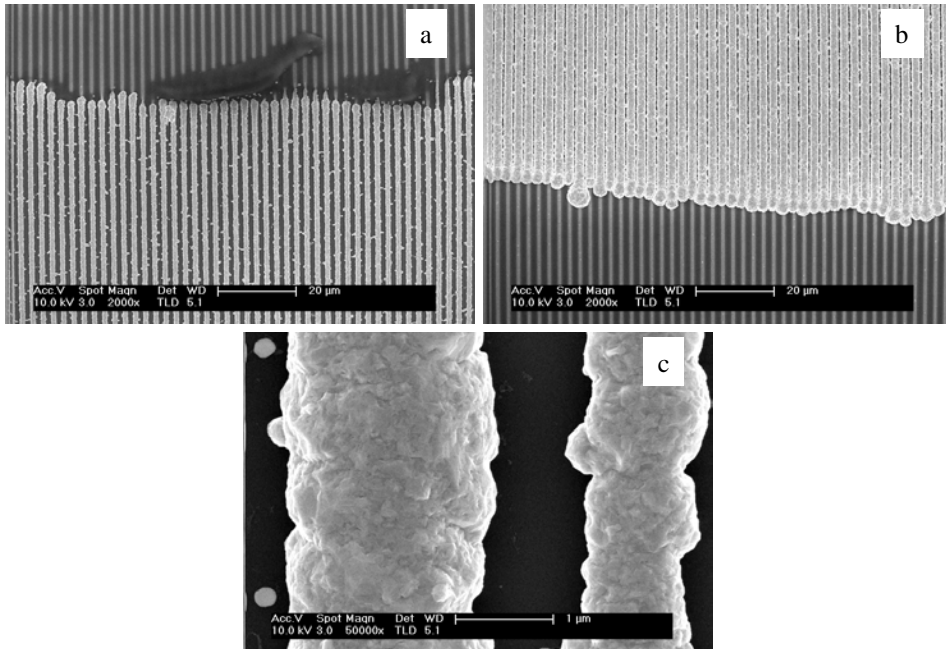


Fig. 4.24: Pequeñas variaciones de resistencia o anchura de la línea pueden desembocar en crecimientos muy diferenciados del oro electrodepositado y no ser detectados por un cambio significativo de la corriente: a) y b) dos muestras depositadas en las mismas condiciones y con anchuras de líneas entre 400-500 nm con un sobrecrecimiento muy distinto. c) incluso dentro de la misma muestra se producen este tipo de disparidades entre líneas vecinas.

Dado que una vez fuera del carril de la capa sacrificial el crecimiento de la línea debería ser esférico en vez de vertical por la conformalidad de la electrodeposición [Schlesinger00], la corriente debería aumentar ostensiblemente una vez se sobrepase la altura del SiO_x . Esto podría ser una buena manera de control que no necesita del conocimiento del área exacta del motivo. Sin embargo, y como ocurría en el caso anterior, debido a que los buses son depositados a la vez, la corriente aportada por las líneas es muy pequeña en comparación y el efecto no es visible, dando lugar a casos extremos como el de la Fig. 4.25.

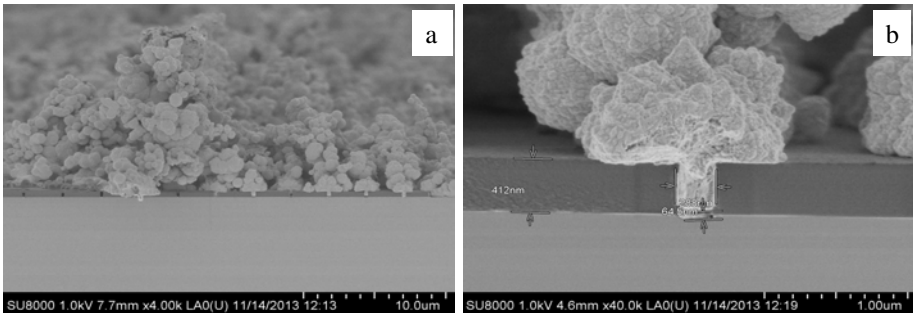


Fig. 4.25: El crecimiento fuera de los carriles de SiO_x se produce de manera descontrolada y a gran velocidad, por lo que es necesario parar el crecimiento lo más ajustadamente posible: a) el sobrecrecimiento puede cubrir en muy poco tiempo toda la superficie de la muestra y b) detalle de una línea de la muestra anterior, se aprecia la capa semilla.

Una dificultad no esperada, pese a haber sido reportada con anterioridad en una revista de muy alto impacto [Fleury02], fue el crecimiento acelerado del metal por la pared del aislante pese a que no apreciamos restos de la capa semilla en las paredes del SiO_x tal y como muestra la Fig. 4.26:

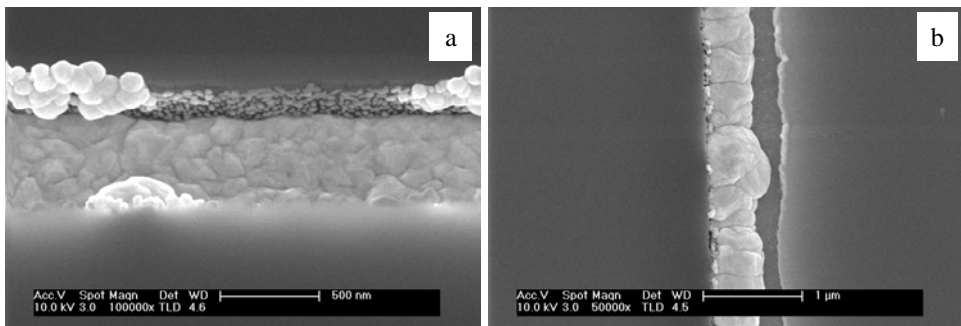


Fig. 4.26: Pese a que no haya capa semilla depositada en las paredes, se producen puntos de nucleación en las mismas, a). Si crecen más rápidamente que la línea, pueden cerrar la zanja sin lograr un relleno homogéneo b).

Como se aprecia en Fig. 4.26b, estos puntos de nucleación crecen y pueden llegar a cerrar la zanja sin un relleno homogéneo. Son también aportes a la corriente que no contribuyen al crecimiento de la línea y que podrían falsear los dos controles del crecimiento descritos.

Aunque creemos que con una optimización mejor del proceso, como el uso de aditivos, se podría lograr un mayor control sobre el crecimiento, en este trabajo hemos optado por asegurarnos del relleno de la línea haciéndola rebosar formando lo que hemos denominado un nanochampiñón (Fig.4.27). Posteriormente se procederá a la eliminación de este material sobrante.

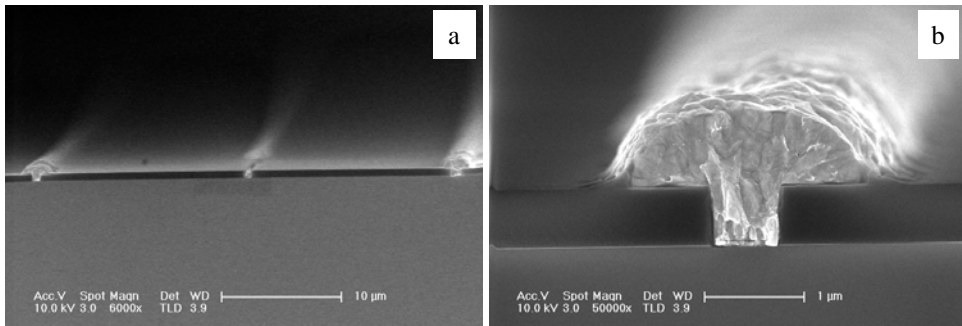


Fig. 4.27: Para garantizar el completo relleno de todas las líneas a) dejamos que sobrecrezcan un poco en forma de nanochampiñón. Esto lo logramos con un tiempo de crecimiento de 40-60" obteniendo unos sobrecrecimientos en torno a 500nm - 1 µm b). Se aprecia que el oro crece compacto dentro de la línea, sin vacíos.

Tras varias pruebas de calibración, se ha determinado que con 1 minuto de electrodeposición, se obtiene una línea homogénea y sin vacíos, y que el nanochampiñón formado suele tener una altura y anchura en torno a 1-1,5 µm.

4.4.2.5 Eliminación del Metal Sobrante: RIBE rasante

Ya se ha comentado que este procesado es similar al del damascenado utilizado en la industria microelectrónica. En el damascenado se deja sobrecrecer la línea y luego se elimina mediante un proceso de pulido quemo-mecánico. Este proceso consiste en un pulido mecánico del metal sobrante asistido por un ataque químico del mismo. Requiere la absoluta limpieza de la pulidora, los accesorios utilizados y la sala en donde se lleva a cabo, ya que una sola partícula puede hacer que se raye toda la muestra. Nuestro laboratorio no reúne estas características, por lo que no hemos conseguido resultados satisfactorios de forma consistente mediante esta técnica.

Como alternativa al pulido quemo-mecánico hemos utilizado la molienda mediante iones (ion-milling en inglés) en ángulo rasante. El ion-milling consiste en erosionar un material mediante un bombardeo iónico, normalmente de Ar^+ . Los iones son acelerados contra la muestra mediante campos electromagnéticos y al impactar con ella arrancan material de la superficie. Pese a que no tenemos control sobre la presión y flujos de Ar, nuestro aparato de RIBE vale para este tipo de ataque, como muestra la Fig. 4.28.

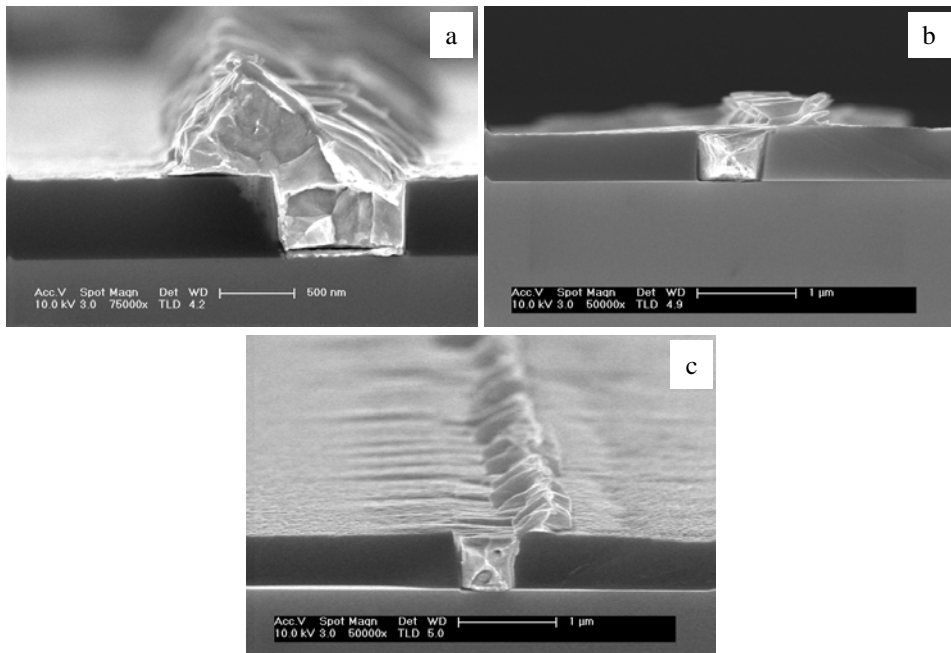


Fig. 4.28: El ataque por RIBE erosiona y arranca el oro eliminando el champiñón y desconectándolo de la línea: a), b) y c) distintos estadios del ataque.

Este ataque no es muy selectivo, por lo que si incidimos sobre la muestra perpendicularmente, a la vez que arrancamos Au de los champiñones estaremos arrancando SiO_x . Como en general el grosor de éste es menor que el del champiñón, corremos un serio riesgo de eliminarlo del todo y bombardear la superficie de la muestra, lo cual sería catastrófico. Hemos de incidir, por tanto, lo más rasantemente posible, evitando que las líneas hagan sombra al haz de iones. Nosotros hemos utilizado un ángulo de 65° con respecto a la dirección normal a la superficie.

Nuestro aparato RIBE se encuentra al final de su vida útil, lo que unido a la variabilidad en tamaños de champiñón entre muestras, no permite un control preciso de este proceso. Se ataca con un voltaje de aceleración de - 450V a una tasa de alrededor de 30 nm/min, procediendo al ataque siempre por el mismo lado de la muestra, para no tener que atacar toda la longitud del champiñón, sino hasta que como se ve en la Fig. 4.29 la línea queda separada del mismo. El ataque se realiza en varias tandas para evitar subidas de temperatura de la muestra.

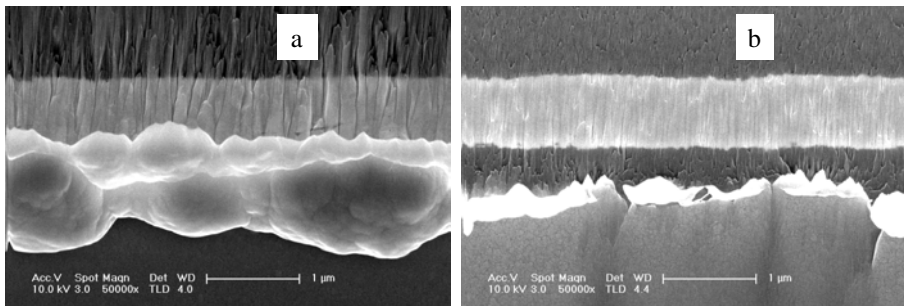


Fig. 4.29: Las muestras finales no se pueden fracturar para controlar el ataque RIBE. Con el SEM podemos ver si la línea está desconectada del champiñón: a) línea y champiñón están conectados, el ataque no se ha terminado. b) muestra en la que el ataque se ha completado, la línea se ve separada de los restos del champiñón

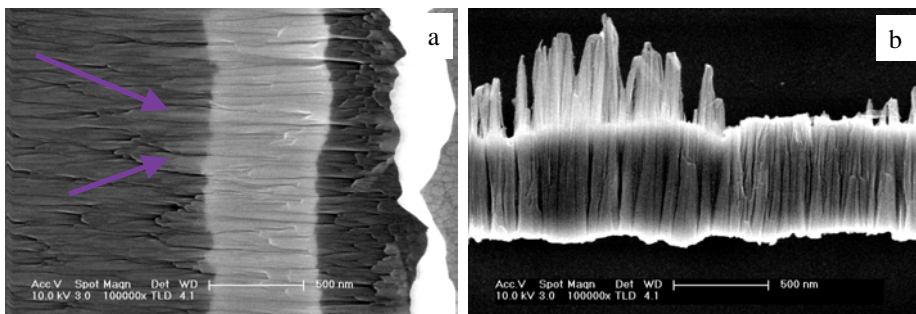


Fig. 4.30: El control de la eliminación del champiñón es a veces engañoso si queda una delgada capa de oro que no dé el suficiente contraste para ser bien apreciada: a) las flechas muestran zonas ligeramente más claras en donde aún permanece el oro. b) esto puede desembocar en que la línea tenga una fina cresta lateral una vez eliminado el SiO_x .

Para certificar que la línea y el metal sobrante están desconectados, se procede a hacer inspecciones SEM. En algunos casos puede ocurrir que quede una capa fina de Au que no dé el suficiente contraste y terminemos el ataque antes de lo deseado, lo que puede resultar en que la línea tenga una especie de cresta lateral como apreciamos en la Fig. 4.30.

Esta técnica tiene los siguientes inconvenientes:

- Las partes centrales de los buses no están protegidas por el SiO_x , por lo que puede reducirse el espesor en esas zonas. Nosotros no hemos encontrado zonas lo suficientemente atacadas como para causar dificultades para contactar los dispositivos (Fig. 4.31).
- Al igual que los iones son capaces de arrancar material, son capaces de incrustarlo también. A lo largo del ataque parte del Au arrancado es incrustado dentro del SiO_x , creando una mezcla un metaestable Au-SiO_x . Dependiendo de la duración del ataque esto ocurrirá en mayor o menor cantidad y profundidad. En la próxima sección explicaremos cómo eliminarlo.

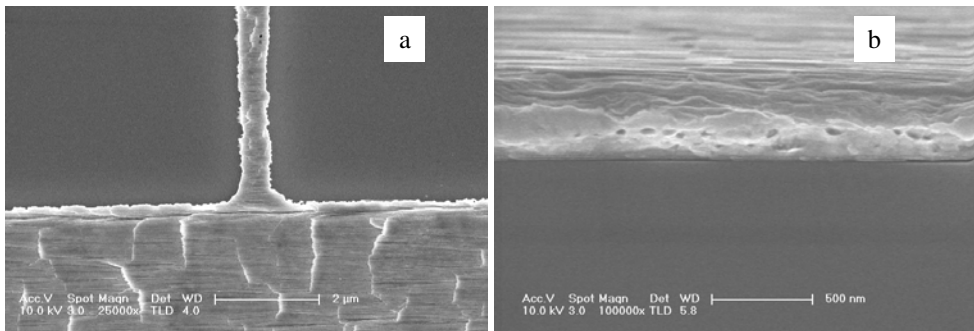


Fig. 4.31: Pese a no estar tan protegido por el SiO_x como las líneas, el oro de los buses no es eliminado completamente y hay suficiente para hacer contacto y medir: a) se aprecia la continuidad entre el oro de la línea y el de la zona del bus. b) vista lateral de la capa de oro en la zona del bus, el espesor remanente es de unos 300 nm.

4.4.2.6 Eliminación del SiO_x: Formación de Velos

Una vez eliminado el metal sobrante, es momento de eliminar la capa sacrificial de SiO_x. Es el último paso del procesado de la malla propiamente dicho, a falta de eliminar la capa de contacto y definir las mesas. Las mesas se definen mediante litografía y un ataque de



Al contrario que cuando había que transferir el patrón a la muestra, el molde de SiO_x se elimina por medio de ataque húmedo, para evitar dañado de la superficie por el bombardeo de iones de CHF₃. En principio este ataque no supone ninguna dificultad, pues el HF al 10% ataca a una velocidad de 200 nm/min. Sin embargo, hubo varias muestras en las que después del ataque con HF (10%) se apreciaban zonas oscuras donde quedaba material sin eliminar, que por su apariencia hemos denominado velos y se muestran en la Fig. 4.32.

En un principio nos costó desvelar la naturaleza de estos velos, pues no se generaban en todas las muestras. Además, tenían apariencia de deshecho orgánico en el SEM ya que parecían quemarse si se enfocaba el haz de electrones sobre ellos, pero el plasma de oxígeno o la acetona no parecían afectarles. Afortunadamente encontramos en la literatura [Moore05] casos que parecían similares que nos pusieron en la pista. Como hemos comentado antes, hay zonas de la muestra donde el bombardeo iónico puede crear una mezcla metaestable de Au-SiO_x y para la eliminación de la misma el HF no es efectivo ya que el Au es químicamente muy inerte.

En uno de los artículos se sugería la eliminación de estas mezclas utilizando a la vez disolventes de ambos componentes, en nuestro caso HF y KI+I₂. Esto no parecía de primeras muy buena opción, ya que el KI+I₂ suele atacar al GaAs a velocidades en torno a 1 μm/min. Sin embargo, esto es para condiciones de pH básico y en condiciones de pH ácido la velocidad es muy lenta o nula [Clawson01]. Es de esperar que la mezcla HF + KI+I₂ sea ácida, por lo que en principio no deberíamos encontrar problemas.

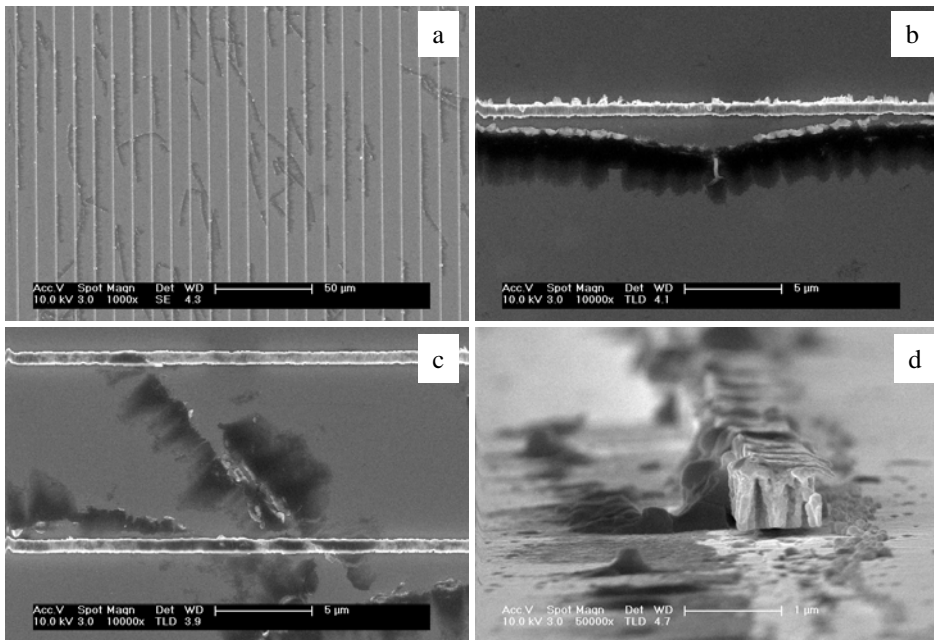
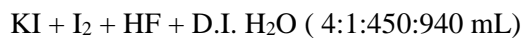


Fig. 4.32: Al hacer el ataque del SiO_x a veces aparecen una especie de velos que provienen de que el RIBE ha incrustado oro en el SiO_x y esta mezcla no es eliminada por el HF. a) y b) vemos que los velos aparecen normalmente siguiendo el borde de la línea. c) a veces el velo se levanta y atraviesa otras líneas. d) imagen del velo que proviene de la superficie y que cae hasta la célula al eliminarse el SiO_x .

La disolución que hemos utilizado ha sido:



tiempo de ataque: 2 min

y las pruebas que se han hecho, demuestran que efectivamente los velos son eliminados por este ataque y el GaAs no parece verse afectado como muestra la Fig. 4.33.

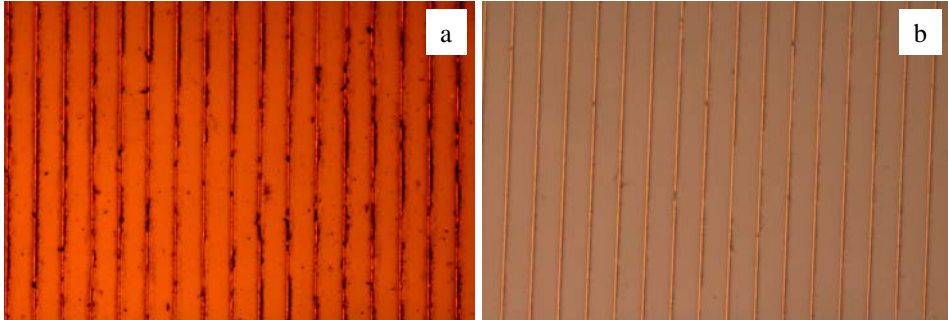


Fig. 4.33: Los velos pueden ser eliminados con una mezcla de disolventes de ambos Au y SiO_x como la disolución HF+KI₂+H₂O: a) Muestra antes y b) después de ser eliminados los velos.

Por otro lado, sabido esto y como los velos sólo se forman en la parte superior del SiO_x, la eliminación de la capa sacrificial se hará en dos tandas: una primera en la que se ataquen los velos con la mezcla de disolventes y una etapa final con solo HF para la eliminación del resto de SiO_x. De esta manera el KI₂ se utiliza cuando la superficie de la muestra está protegida por el SiO_x por lo que nunca llegaría a estar en contacto con el GaAs y evitamos el posible riesgo de atacar el semiconductor.

Como resumen de todo el proceso, en la Fig. 4.34 se muestran fotos de varias de las mallas fabricadas en donde podemos observar las características de altura, anchura, geometría y área que hemos estado comentando a lo largo del capítulo.

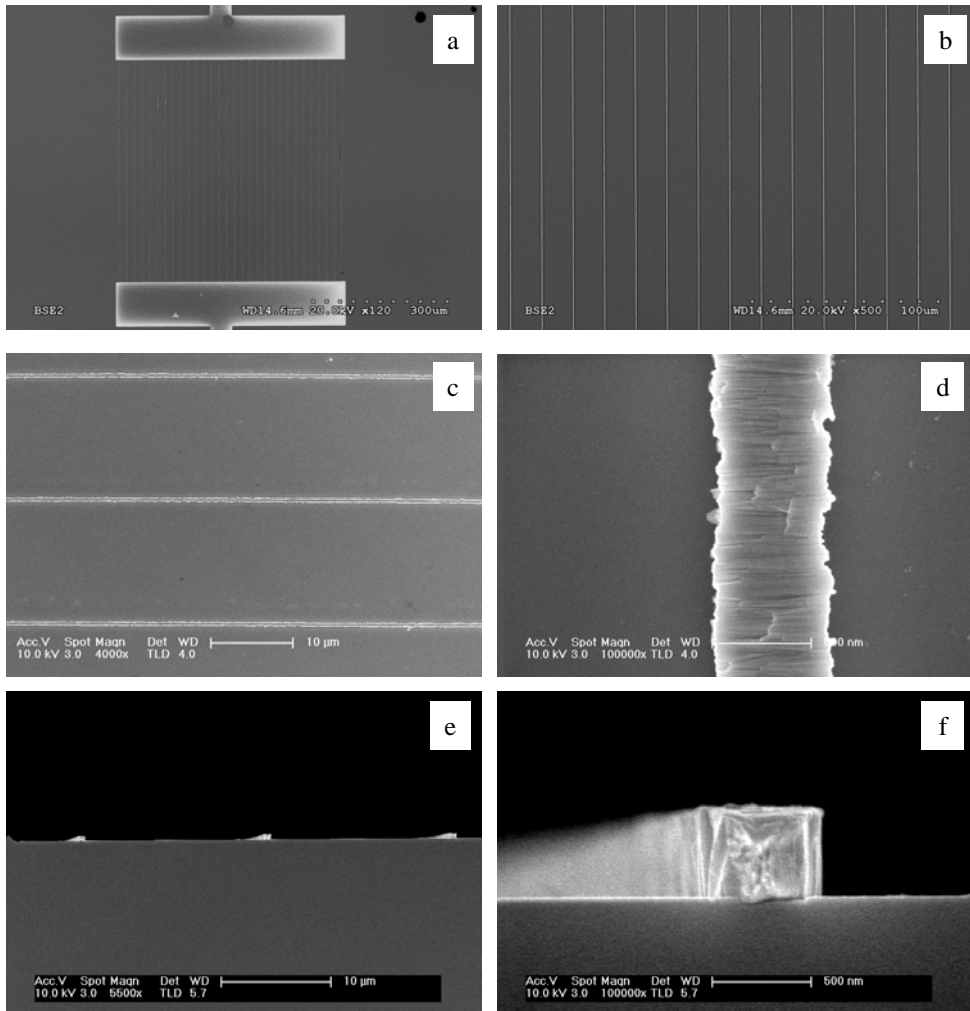


Fig. 4.34: Fotos de la malla una vez terminado el proceso de fabricación: a) vista cenital de un dispositivo de $0,5 \times 0,5 \text{ mm}^2$ y b) vista más detallada del mismo dispositivo. c) vista cenital de 3 líneas del mismo dispositivo para apreciar el periodo de $16,7 \mu\text{m}$ y d) vista en detalle de una línea de 550 nm . e) y f) vista de perfil de c) y d).

4.5 Resumen

A lo largo del capítulo hemos visto el desarrollo de los distintos procesos utilizados para fabricar los distintos tipos de mallas:

- a) **Elección de contactos no penetrantes:** Para poder reducir las anchuras de las líneas, es preciso reducir el grosor de la capa de contacto. Para no afectar al rendimiento eléctrico los contactos elegidos deben penetrar a menor profundidad que la capa de contacto. Hemos escogido contactos Cr/Au para emisores tipo p y Ge/Pd/Au para los tipo n. Esta última metalización se hizo mediante sputtering para poder reducir la resistencia de contacto por reconstrucción de la superficie tras el bombardeo iónico. Hemos visto que con aleados de 57'' a una T^a de 550°C obtenemos una resistencia de contacto de $1 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}^2$, valor al nivel del estado del arte en la literatura y que permite una alta concentración de potencia con poca pérdidas óhmicas.
- b) **Mallas de periodo comparable a la longitud de onda:** Estas mallas se fabricaron para explorar efectos de difracción y atrapamiento de luz. Dados sus reducidos periodos (250 nm), anchuras (90 nm) y alturas (20 nm) de línea, su definición se hizo mediante litografía electrónica, metalización y lift-off. Se usó el sputtering como técnica de metalización debido a su mayor facilidad para el lift-off. Aunque la continuidad de la malla no es perfecta, como su propósito es sólo óptico no afecta en los resultados medidos.
- c) **Mallas definidas mediante LIL:** Estas mallas se fabricaron para reducir la resistencia de emisor, aunque luego se vio que también reducían las pérdidas ópticas. Se utiliza el LIL ya que permite la definición de líneas muy estrechas (< 300nm). Se utiliza una capa sacrificial de SiO_x para dotar de la altura suficiente a las líneas. Para transferir el patrón hasta la célula se utiliza un ataque RIBE. Las líneas se depositan en dos etapas: la primera (80nm) hecha en vacío, sirve para crear el contacto óhmico descrito en a). La segunda utiliza la primera como semilla y se realiza mediante electrodeposición de Cu o Ag. Se han fabricado mallas con anchuras de línea 200-400 nm, alturas de 400 nm y periodos 2-4 μm.

- d) **Mallas definidas mediante litografía de contacto:** Estas mallas se fabricaron para explorar conjuntamente la mejora de la resistencia, la transmisión óptica y el atrapamiento de luz. El procesado es casi idéntico al utilizado en el caso c) siendo las diferencias principales: el cambio de LIL por litografía de contacto en modo vacío, el cambio de RIBE por RIE pulsado para la transferencia del patrón, la electrodeposición de Au que requiere de una posterior eliminación del metal sobrante mediante ion-milling en ángulo rasante que puede producir velos en la eliminación del SiO_x . El cambio de litografía viene motivado por dos razones: los motivos óptimos están en torno a 500 nm y se permite la definición de cualquier tipo de patrón incluyendo 2D que nos permite estudiar las mallas de cuadrado invertido de rendimiento superior. El RIE se ha tenido que pulsar para poder lograr paredes verticales. Se ha hecho una optimización de la electrodeposición de Au basándose en el relleno completo y la resistencia de la malla. Se ha encontrado un ataque que permite eliminar los velos. Se han fabricado mallas con anchuras de línea 500-600 nm, alturas de 600 nm y periodos 10-16,7 μm .

Capítulo 5

Resultados Experimentales

A lo largo de los capítulos anteriores hemos descrito la mejora de la eficiencia de las células solares de concentración por la nanoestructuración de la malla de contacto frontal. Hemos estudiado los tamaños óptimos para reducir las pérdidas por resistencia en serie y sombreado, desarrollando un proceso de fabricación efectivo, reproducible y escalable para mallas con esos tamaños. Pasamos en este capítulo hacer la comprobación experimental.

5.1 Fotocorriente vs Transmisión óptica

Las medidas absolutas de eficiencia energética y de eficiencia cuántica son extremadamente delicadas y sólo resultan fiables cuando son abordadas por grupos con los medios adecuados y amplia experiencia en este tipo de medidas. Por ello nos hemos centrado en hacer medidas relativas del cambio en la fotocorriente que los distintos tipos de malla producen, bien en comparación con dispositivos de referencia, o mejor aún en comparación con áreas no metalizadas del mismo dispositivo usando un haz de luz incidente focalizado en un área lo suficientemente pequeña. Como vamos a ver a lo largo del capítulo, la fotocorriente y la transmisión óptica hacia la célula son equivalentes sólo en células con eficiencias cuánticas del 100%. En nuestras células además de la parte óptica, hay en la fotocorriente una componente electrónica que hace que experimentos y simulaciones puedan diferir. Vamos a presentar a continuación los distintos resultados experimentales obtenidos para las mallas definidas mediante litografía SEM, UV LIL y UV de contacto.

5.2 Mallas definidas mediante Litografía SEM

Como hemos mostrado en el capítulo de fabricación, mediante litografía electrónica se han fabricado mallas de Au con periodo inferior a la longitud de onda incidente y las siguientes características (Fig. 5.1):

- $L_{fg} = 300 \mu\text{m}$
- $W_{fg} = 80\text{-}90 \text{ nm}$
- $h_{fg} = 20 \text{ nm}$
- $S = 250 \text{ nm}$
- $F_{\text{sombra}} = 36\%$

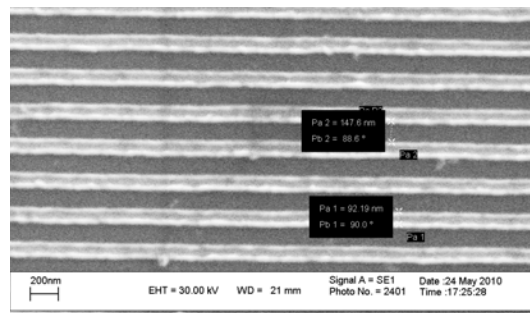


Fig. 5.1: Foto SEM de las mallas de Au fabricadas mediante litografía electrónica. Se puede apreciar la continuidad de la malla y las dimensiones concretas

Resultados Experimentales

El factor de sombra geométrico es tan grande para que el cambio de señal producido por efectos de óptica no geométrica sea claramente detectable. Originalmente estas mallas no se pensaron para servir de elemento principal de extracción de corriente, sino como un elemento principalmente óptico que además ayudara en esa tarea. Se pensaba en que la célula estuviera provista de otra malla con la función de extracción de los electrones. Como vamos a ver, sin embargo, una malla de estas características obtiene mejores rendimientos que el ITO, pudiendo ser una alternativa para dispositivos que actualmente utilicen este tipo de electrodo frontal.

Las células solares utilizadas tienen la estructura mostrada en la Fig. 5.2. Nuestro objetivo inicial con estas mallas era hallar efectos de atrapamiento de luz, sin embargo las células utilizadas han resultado demasiado gruesas como para poder medirlos, así que nos centramos en la transmisión.

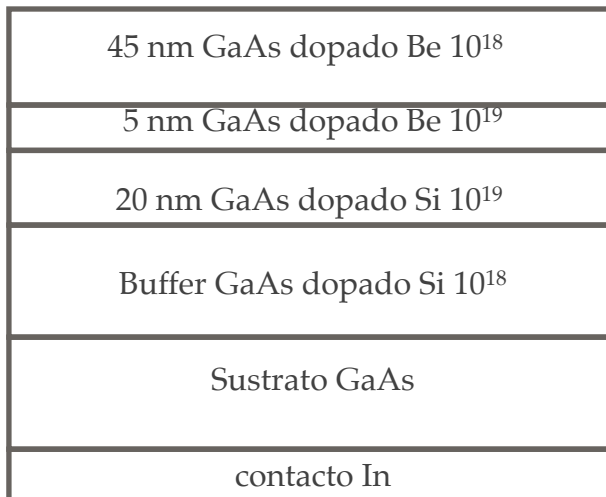


Fig.5.2: Esquema de la epitaxia utilizada para las medidas de las mallas de Au con periodo 250 nm, altura de línea 20 nm y anchura 90 nm, definidas mediante litografía electrónica.

En ellas se definieron dispositivos con mesas cuadradas de $500 \times 500 \mu\text{m}^2$ y 100 nm de altura, sobre ellas buses cuadrados de $400 \times 400 \mu\text{m}^2$ de Ti/Pt/Au (5/10/50 nm) y con una ventana circular en el centro de $300 \mu\text{m}$ de diámetro.

Como sólo estábamos interesados en los efectos ópticos y dado que el tamaño de las muestras y las corrientes utilizadas permitían la extracción de portadores hacia los buses sin grandes pérdidas, ni en las muestras de referencia ni en las estudiadas se usó una malla extra para la extracción de corriente. Además y para que un posible cambio en la resistencia en serie entre la referencia y las muestras con malla variara las condiciones de trabajo, se utilizó Mo en vez de Cr como capa de adhesión del Au sobre el GaAs para no obtener contacto óhmico entre malla y muestra.

En el capítulo de fabricación hemos comentado que la continuidad de las líneas no era siempre perfecta debido a la necesidad de dividir la litografía en varios campos de escritura. Este hecho no nos afecta demasiado a la transmisión óptica, pero sí a la resistencia de la malla. En las mejores mallas hemos obtenido una resistencia de hoja de la malla de $46,7\Omega/\square$. En comparación, una capa típica de 110 nm de ITO tiene una resistencia de hoja de $63,6\Omega/\square$ con una transmisión del 93% [van de Groep15].

Con objeto de que las muestras de referencia y las muestras con malla estuvieran lo menos afectadas posible por diferentes factores de crecimiento o de procesado, se definieron varios dispositivos en una única muestra de 1cm^2 . El número de dispositivos ascendía a 90, de los cuales se midió la curva I-V para seleccionar los de mejores características. Se escogieron 17 dispositivos: 10 se guardaron como referencias y en los otros 7 se definieron las mallas antes descritas. Para calcular los factores de sombra experimentales se usó el dispositivo de referencia con mayor fotocorriente y el dispositivo con menos defectos de fabricación en la malla.

En la Fig. 5.3a se muestran los resultados de sombreado medidos para ambas polarizaciones en función de la longitud de onda, definido el factor de sombra como:

$$F_{\text{sombra}} = \left(\frac{I_R - I_M}{I_R} \right) = 1 - \frac{I_M}{I_R}$$

siendo I_R e I_M las fotocorrientes registradas para cada longitud de onda en la referencia y en la muestra con malla respectivamente. Las medidas fueron realizadas en el montaje experimental y mediante el procedimiento explicados en el capítulo de metodología.

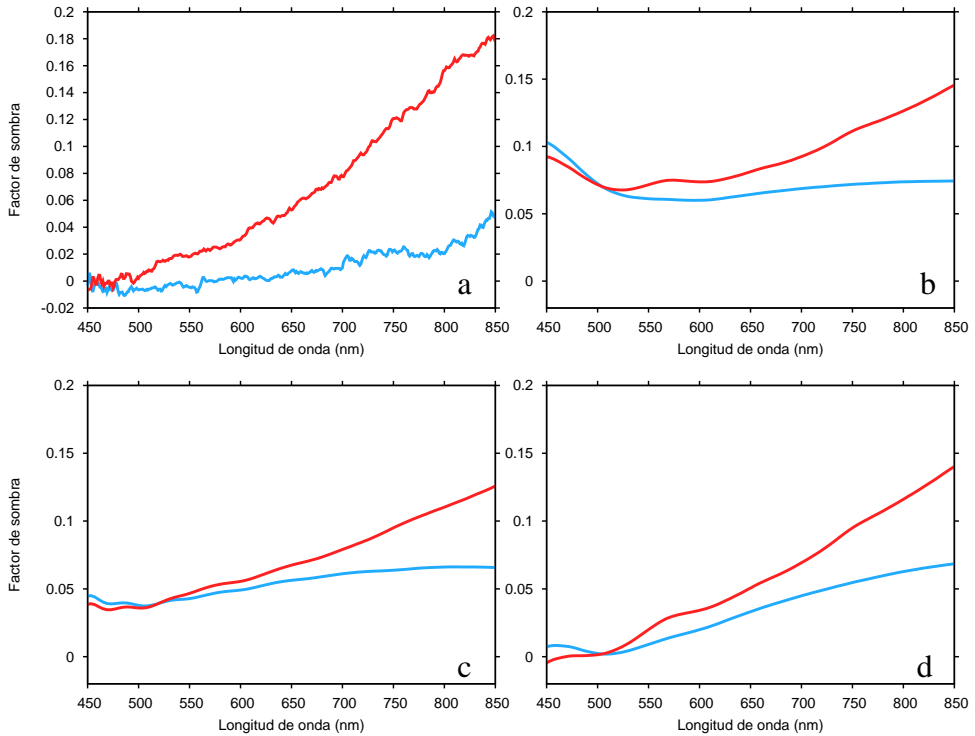


Fig. 5.3: Comparación entre los factores de sombra obtenidos para luz polarizada paralela (azul) y perpendicular (roja) a las líneas de las mallas de Au definidas mediante litografía SEM con periodo 250 nm, altura de línea 20 nm y anchura 90 nm. a) medidas experimentales, b) simulaciones que tienen en cuenta las pérdidas por absorción y reflexión a través del monitor de transmisión situado a la entrada de la célula, c) simulaciones que tienen en cuenta únicamente las pérdidas por reflexión a través del monitor de reflexión situado por encima de la fuente de luz y d) simulaciones que tienen en cuenta las pérdidas por absorción y reflexión y una distinta fotogeneración superficial a través de aplicar un factor de corrección al monitor de transmisión situado a 100 nm debajo de la intercara aire/GaAs.

El primer dato llamativo es que el factor de sombra es siempre mucho menor que el esperado en términos geométricos (0,36) llegando a ser nulo a longitudes de onda cortas. Como hemos descrito en el capítulo de teoría, esto se debe a varios efectos concurrentes como son la dispersión de Rayleigh, las resonancias plasmónicas o los efectos de difracción y a otros no descritos como efectos de guías de onda formados en el aire entre líneas [van de Groep12].

Al ser el periodo de la malla tan pequeño y debido a la diferencia de índices de refracción, es de esperar que uno de las contribuciones más importantes a la sombra reducida sea el hecho de que en la célula existan varios modos difractados accesibles, mientras que en el aire sólo está presente el modo 0.

Para intentar entender mejor los resultados se ha hecho el cálculo FDTD para esta estructura situando un monitor de reflexión y varios de transmisión a distintas profundidades dentro de la célula. Se ha definido un monitor que recoge el valor del campo eléctrico en cada punto del espacio. La capa de 5 nm de Mo no ha sido incluida en la simulación ya que es probable que se encuentre muy mezclada con el GaAs en forma de subóxidos de los que es muy difícil saber las propiedades ópticas.

En la Fig. 5.3b se muestra el factor de sombra obtenido en las simulaciones para el monitor de transmisión situado en la intercara aire/GaAs de entrada a la célula y cuyo factor de sombra definimos como:

$$F_{sombra} = 1 - \frac{T_{Malla/GaAs}}{T_{Ref/GaAs}}$$

siendo $T_{Malla/GaAs}$ y $T_{Ref/GaAs}$ los valores de transmisión en la intercara para la muestra con y sin malla respectivamente.

Observamos que, en general, cualitativamente tiene un comportamiento parecido al obtenido experimentalmente salvo a longitudes de onda cortas. Cuantitativamente, sin embargo, la diferencia es considerable, sobre todo en esas longitudes de onda cortas: en las simulaciones nunca se alcanza un factor de sombra 0.

Resultados Experimentales

Para eliminar la posibilidad de que estos efectos se debieran a la comparación de dos dispositivos diferentes con distinta eficiencia cuántica, se hicieron dos comprobaciones:

a) Haciendo estadística sobre un total de 42 espectros medidos en los 7 mejores dispositivos de referencia y 7 dispositivos con malla, se ha determinado que, a un nivel de confianza del 95%, el margen de confianza para el valor esperado de la media de todos los factores de sombra medidos experimentalmente es $\pm 3.4\%$ absoluto a todas las longitudes de onda. Es decir, los resultados no cambian cualitativamente por motivo de la variabilidad entre dispositivos y medidas.

b) Aprovechando que en algún dispositivo con malla ésta no cubría por completo la ventana de $300 \mu\text{m}$, se utilizó un pequeño spot de iluminación de unas $30 \mu\text{m}$ de diámetro y se hizo el cálculo de la sombra comparando zonas con y sin malla. Promediando ambas polarizaciones y en el rango de longitudes de onda de $450\text{-}750 \text{ nm}$, se obtiene un factor de sombra del 4% en concordancia con los resultados experimentales de la Fig. 5.3.

Parece por tanto, que la diferencia entre simulaciones y experimento no se debe a ningún artefacto de la medida.

Dejando de lado el hecho obvio de que las simulaciones son idealizaciones, no debe resultar del todo inesperado el hecho de que simulaciones y experimento difieran. Las simulaciones sólo tienen en cuenta la parte óptica del sistema mientras que en la realidad interviene también la parte electrónica: la transmisión de luz hacia la célula no es directamente convertible a la fotogeneración.

En el experimento el factor de sombra tiene un componente electrónico y un $F_{\text{sombra}} = 0$ no tiene por qué significar que el contacto sea ópticamente transparente si no que el dispositivo con malla es capaz de coleccionar tanta corriente como el de referencia.

Si en vez de utilizar el monitor de transmisión a la entrada de la célula para calcular el factor de sombra utilizamos el monitor de reflexión situado por encima de la fuente de luz se obtiene el factor de sombra mostrado en la Fig. 5.3c.

Resultados Experimentales

Este cálculo presenta un mayor parecido con los resultados experimentales a longitudes de onda cortas aunque sigue sin alcanzar el factor de sombra 0. El hecho de que este cálculo que no tiene en cuenta la absorción ocurrida en las líneas reproduzca mejor los resultados experimentales, sugiere la idea de que haya una inyección de electrones calientes (hot-electrons) desde los hilos hacia la célula como ha sido reportado por [Knight11]. Esta inyección suele ocurrir con una baja probabilidad [Ravishankar14], pero en nuestro caso es comparable a la fotocorriente dada la baja potencia de excitación y la fuerte supresión que sufre la fotocorriente en una célula sin capa ventana debido a la recombinación superficial.

Otra posible explicación a los resultados experimentales es una diferente respuesta espectral de las muestras con malla debido a una distinta probabilidad de colección de los portadores generados en las capas superficiales respecto de los generados a mayor profundidad. La probabilidad de que la absorción de un fotón resulte en la generación de fotocorriente depende de la profundidad a la que se produce la absorción. El hecho de que la malla dispersa la luz implica que ésta se absorbe a menor profundidad que en el dispositivo de referencia. Esto puede ser suficiente para producir cambios en los datos experimentales en comparación con los simulados. Por otra parte, un 36% de la muestra con malla está cubierta por metal. La intercara metal/semiconductor no tiene por qué tener la misma velocidad de recombinación superficial que la superficie aire/semiconductor, lo que puede resultar en diferentes probabilidades de fotogeneración en la zona próxima a la superficie. Para poner a prueba dichas hipótesis hemos utilizado monitores a distintas profundidades por debajo de la superficie e introducido un parámetro f que representa la diferencia de probabilidad de fotogeneración cerca de la superficie entre ambos tipos de dispositivo. El nuevo factor de sombra lo definimos como:

$$F_{sombra} = 1 - \frac{T_{Malla/GaAs}}{(T_{Ref/GaAs} + f(T_{Ref/prof} - T_{Ref/GaAs}))}$$

Es decir, se reduce el valor de la transmisión en la referencia teniendo en cuenta que debido a una distinta probabilidad de colección superficial un porcentaje de los fotones transmitidos hasta una determinada profundidad no van a contribuir a la corriente.

Resultados Experimentales

Ajustando empíricamente el valor de f y la profundidad del monitor, obtenemos que si la probabilidad de contribución a la fotocorriente de las capas superficiales es un 10,7% mayor en las muestras con malla, el acuerdo con los datos experimentales es muy alto. La Fig. 5.3d muestra estos resultados en los que se reproducen los casos de longitudes de onda cortas con factores de sombra 0.

Como acabamos de comentar, hay dos efectos que pueden contribuir a esta diferencia del 10,7% de probabilidad de contribución a la corriente:

- El primero es una distinta velocidad de recombinación superficial. Las células solares sin capa ventana son muy sensibles a cualquier cambio en la superficie y el hecho de recubrir un 36% del área con Au sin duda ha de afectar a esta velocidad.
- El segundo es que la dispersión producida por la malla aumente la cantidad de luz en zonas con mayor probabilidad de colección [Sammito13]. La dispersión de la luz causada por la malla se puede apreciar en la Fig. 5.4. El patrón de luz en el GaAs es un efecto de difracción en campo cercano conocido como efecto Talbot. Debido al contraste de índice de refracción, la longitud de onda en el aire es demasiado grande como para que se produzca difracción hacia el aire, lo que disminuye la reflexión y deja el frente de onda totalmente plano en el aire [Yu10].

De todas formas, es complicado discernir la contribución de los efectos que acabamos de describir porque seguramente se estén dando ambos conjuntamente.

A modo de resumen podemos decir que estas mallas de periodo inferior a la longitud de onda tienen una transmisión muy superior a la geométrica en todo el rango espectral de medida llegando a tener un $F_{\text{sombra}} = 0$ para longitudes de onda cortas. Con una transparencia superior al 90% y una resistencia de malla de $46,7\Omega/\square$, estas mallas tienen mejores prestaciones que el ITO que obtiene una transparencia del 93% para una resistencia de $63,6\Omega/\square$ en una capa típica de 110 nm [van de Groep15].

Una importante razón para esta sombra reducida es que en el aire sólo existe el modo difractado de orden 0, mientras que en la célula de mayor índice de refracción hay varios modos accesibles. Las simulaciones no tienen en cuenta factores electrónicos, por lo que se logra un mayor acuerdo con los experimentos si se tienen en cuenta la probabilidad de inyección de electrones calientes y la distinta respuesta espectral entre referencia y muestra con malla debido a una distinta recombinación superficial o una mayor concentración de luz en zonas con mayor probabilidad de colección.

Hay diferencias notables entre ambas polarizaciones, siendo mayor la sombra en la polarización transversal debido a las resonancias plasmónicas que en este caso aumentan la reflexión y la absorción en el metal respecto de las condiciones no resonantes. Este hecho se podría utilizar para desarrollar dispositivos sensibles a la polarización.

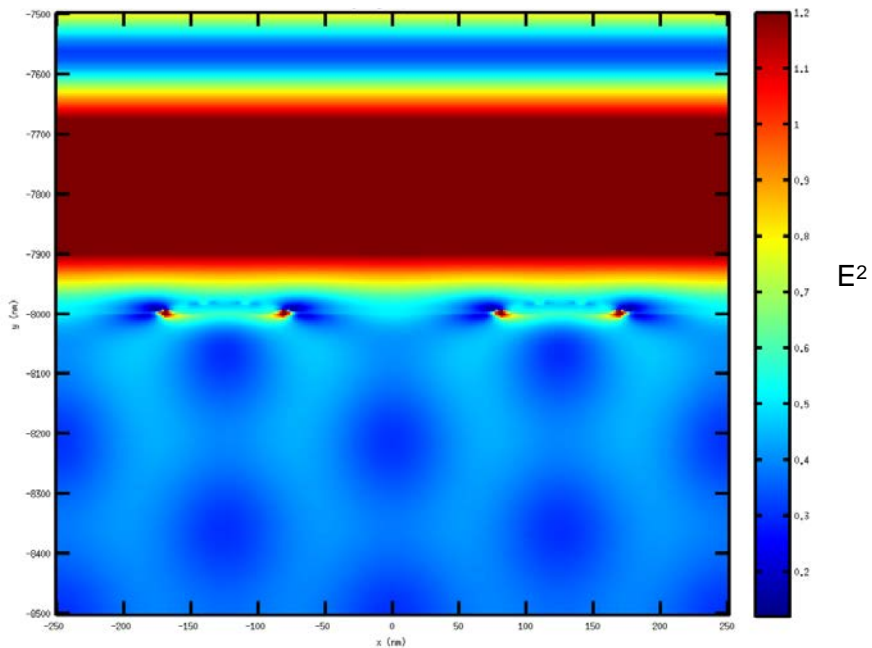


Fig. 5.4: Densidad de energía electromagnética, E^2 , en las inmediaciones de dos líneas para luz incidente de 887 nm polarizada perpendicular al eje de las líneas. Hay varios efectos reseñables: se observa el frente de onda reflejado casi sin perturbar mientras que el transmitido está muy dispersado produciendo el efecto Talbot típico de las redes de difracción. Este efecto no depende de la polarización. Por último se observa como en los vértices de contacto de la línea con la célula se produce un gran aumento del campo debido a un efecto antena de la resonancia de plasmón localizado .

5.3 Influencia de la Forma

A la hora de introducir la condición para el límite de Rayleigh se ha hablado únicamente de la relación de tamaños entre línea y longitud de onda incidente. Consecuentemente, en los estudios realizados hasta ahora nos hemos fijado exclusivamente en los tamaños de las líneas y no en su forma concreta, eligiendo la sección semielíptica de las líneas a la hora de hacer las simulaciones pensando que la electrodeposición redondeara la parte superior de la línea. Debido a la necesidad de atacar la parte sobrecrecida con el RIBE, esta posible curvatura superior se pierde y obtenemos líneas de sección casi rectangular. El desarrollo seguido hasta aquí nos hace pensar que la influencia del cambio de sección no debe alterar considerablemente la transmisión óptica, ¿pero es realmente así?

En la Fig. 5.5 se muestra la evolución del campo eléctrico para una misma longitud de onda de luz polarizada perpendicularmente a las líneas a medida que se va cambiando la sección de la línea de totalmente elíptica a totalmente rectangular para una malla de Au sobre GaAs. Este cambio de sección se va haciendo de la siguiente forma: a cada paso el semi-eje vertical de la elipse se recorta en 100 nm desde la base y se introduce un rectángulo de 100 nm de altura en el hueco librado.

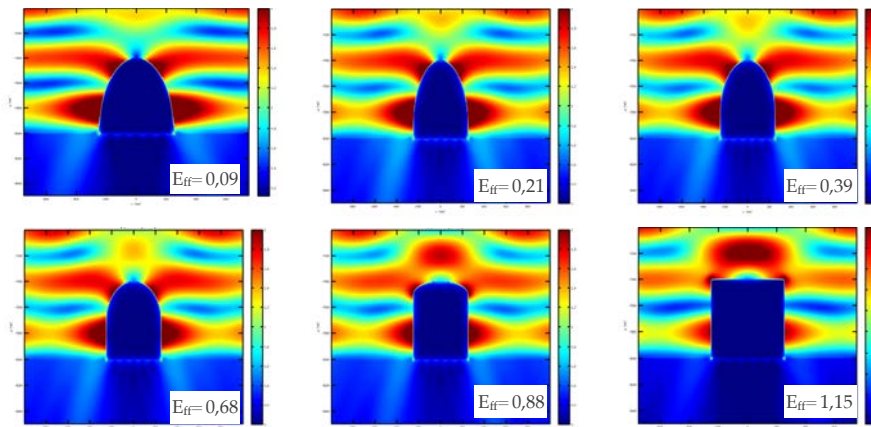


Fig. 5.5: Magnitud del campo eléctrico, $|E|$, en las inmediaciones de la línea para luz de 819 nm polarizada perpendicular al eje de las líneas de una malla de Au sobre GaAs con anchuras de línea de 500 nm y altura 600 nm. El medio incidente es aire. Se aprecia cómo la transmisión varía dependiendo de la forma de la línea, a) completamente elíptica, b)-e) línea cada vez más rectangular y d) completamente rectangular. Los paneles dan el valor de la eficiencia de sombreado para cada caso.

Se observan dos variaciones principales:

- El patrón de reflexión varía ya que varía el ángulo formado por la dirección de propagación de la luz y la normal a la superficie.
- En el caso rectangular se produce un efecto antena en los vértices superiores de la línea que antes no ocurría. La concentración del campo en las aristas produce un aumento de la dispersión de la luz hacia el exterior de la célula.

Como consecuencia el factor de sombra es considerablemente mayor para las líneas de sección rectangular que para las líneas de sección elíptica. Dependiendo de las dimensiones concretas y el índice de refracción del medio circundante, se puede dar el caso de que la transmisión óptica sea siempre peor que la geométrica. De todas formas el aumento de sombra es del orden del 0,2-0,5% por lo que no es suficiente para invalidar la nanoestructuración de la malla, ya que las ganancias eléctricas son un orden de magnitud mayor como vamos a ver.

5.4 Mallas definidas mediante Litografía de Contacto

Como hemos mostrado en el capítulo de fabricación, mediante litografía UV de contacto se han fabricado mallas de Au con las siguientes características Fig.5.6:

$$L_{fg} = 1\text{ mm}$$

$$W_{fg} = 550\text{-}650\text{ nm}$$

$$h_{fg} = 600\text{-}650\text{ nm}$$

$$S = 16,7\ \mu\text{m}$$

$$F_{\text{sombra}} = 3\%$$

Estas mallas han sido diseñadas para reducir simultáneamente las pérdidas ópticas y eléctricas de las mallas estado del arte de células solares de concentración. Además se prevé que la dispersión producida por las líneas y por la difracción de la malla aumente el camino óptico de la luz dentro de la célula permitiendo la utilización de células más finas que reducirían la probabilidad de recombinación de los portadores minoritarios.

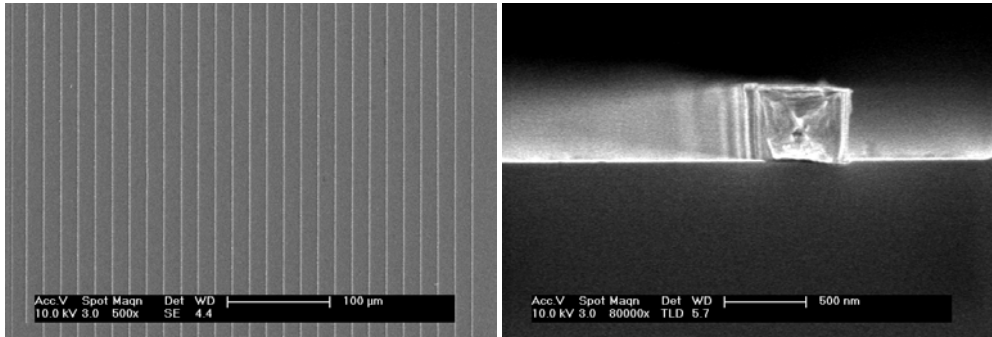


Fig. 5.6: Fotos SEM de las mallas fabricadas y medidas: a) muestra un área grande de la muestra uno $400 \times 400 \mu\text{m}^2$ donde se ve el periodo y la continuidad de las líneas en todo el dispositivo. b) una línea de perfil donde se aprecian los tamaños concretos.

La estructura de la célula utilizada para las medidas experimentales de estas mallas se muestra en la Fig.7. El reducido espesor de la capa activa permitirá comprobar la existencia de efectos de light trapping mediante dispersión de la luz incidente en la malla.

3,3 nm GaAs capping
22 nm GaAs dopado $\text{Be } 10^{20}$
33 nm GaAs dopado $\text{Be } 10^{18}\text{-}3 \times 10^{19}$
330 nm GaAs dopado $\text{Si } 2 \times 10^{17}$
20 nm $\text{Al}_{25}\text{Ga}_{75}\text{As}$ dopado $\text{Si } >5 \times 10^{17}$
80 nm $\text{Al}_{50}\text{Ga}_{50}\text{As}$ dopado $\text{Si } >5 \times 10^{17}$
Buffer GaAs dopado $\text{Si } 5 \times 10^{17}$
Sustrato GaAs
contacto Au/Ge/Ni

Fig. 5.7: Esquema de la epitaxia utilizada para las medidas de las mallas de Au con periodo $16,7 \mu\text{m}$, altura de línea 600 nm y anchura 620 nm , definidas mediante litografía UV de contacto.

Resultados Experimentales

Se utilizaron obleas de 2” de las que se obtienen hasta 30 muestras de 1 cm². En cada una de ellas se definieron entre 16 y 20 dispositivos con mesas cuadradas de 1.2*1.2 mm² y 300 nm de altura. Los buses son definidos conjuntamente con la malla y para las muestras que vamos a medir son de 1mm*150 μm. Las mallas serán 1D o de tipo peine para una comparación más directa con las simulaciones. En este caso, al ser muestras p/n la metalización usada es Cr/Au (10/70 nm) de semilla depositada por e-beam y el restante Au se crece mediante electrodeposición. La elección de Cr/Au sobre la más común Ti/Pt/Au se debe a que el Ti puede ser atacado por el HF durante la eliminación de la capa sacrificial de SiOx. En alguna prueba realizada el Ti/Pt/Au parece haber aguantado, pero el Cr/Au es más seguro. Esta metalización es típica y suele alcanzar unos valores de resistencia de contacto del orden de 10⁻⁶ Ω *cm² [Aleksandrov05] sin necesidad de aleado. Dado que vamos a utilizar niveles bajos de corriente en nuestras medidas, esta resistencia no va a ser crítica, por lo que no nos hemos centrado en medirla.

Como hemos mostrado en la introducción la reducción del periodo supone una reducción cuadrática de la resistencia de emisor. En el caso de estas mallas la reducción del periodo respecto de las células estado del arte es de 16,7/100 por lo que la reducción de la resistencia de emisor será de un factor 0,028. Esto nos da que para en una célula con la misma resistencia de hoja de emisor que una estado del arte pasaríamos de una R_E= 4 mΩ *cm² a R_E= 0,1 mΩ *cm², lo que se traduce en un aumento de la eficiencia del 2,1% absoluto.

Nos falta comprobar si el uso de la electrodeposición afecta a la conductividad del Au de la malla. Para ello se han hecho medidas a 4 puntas, con las puntas situadas en los buses a cada lado de la malla. Las medidas se han hecho en mallas fabricadas sobre sustratos aislantes para evitar que parte de la corriente se derive al semiconductor.

La resistencia medida para una malla con N=50 hilos de anchura W_{fg}=550 nm, altura h_{fg}=600 nm y longitud L_{fg}=1mm ha sido de 4Ω . La resistencia de hoja del metal de la malla , R_{M□} , se relaciona con la resistencia de acuerdo a :

$$R_{M\Box} = \frac{N_{hilos} W_{fg} R_{medida}}{L_{fg}}$$

por lo que obtenemos $R_{M\Box} = 0,11\Omega / \Box$. Multiplicando este valor por la altura de la línea obtenemos la resistividad del metal de la malla:

$$\rho_M = R_{M\Box} h_{fg} = 0,11\Omega / \Box \cdot 600nm = 6,6 \cdot 10^{-8} \Omega \cdot m$$

que es un valor 2-3 veces mayor que el valor tabulado para el Au en volumen [Matula79]. Esto supone una reducción de la resistividad del metal de la malla del 50% respecto de las células estado del arte [GarciaVara10]. Esta reducción se debe a que en nuestro proceso el aleado se hace sólo con la capa semilla de < 100 nm siendo la mayoría de la línea de Au sin alear, evitando que se mezcle con impurezas que reducen su conductividad. La resistencia de malla para una malla de tipo peine entonces es $R_M = 2,7 m\Omega \cdot cm^2$ y supondría un aumento de eficiencia del 1,5% absoluto respecto de una malla tipo peine en una célula estado del arte.

Pasamos a estudiar la respuesta óptica de la malla. Hemos visto anteriormente, cómo nuestras líneas de sección rectangular van a tener una peor eficiencia de sombreado que las líneas de sección elíptica, aunque esperamos encontrar regiones del espectro con eficiencias inferiores a la geométrica.

No disponemos en el IMM de equipamiento para depositar las capas ARC de la célula solar. Para emular el índice de refracción de un concentrador secundario hemos depositado sobre el dispositivo una capa de 700 nm de SiO_x crecida por PECVD y una gota de aceite mineral de alta pureza (Tetradecano) con un índice de refracción similar al vidrio. Esta gota es necesaria para evitar los efectos de Fabry-Perot que nos daría una capa de 700 nm de SiO_x y que enmascararía el efecto de las líneas.

En estas mallas el $F_{sombra} = 3\%$ lo que hace que las variaciones en la fotocorriente entre muestra y referencia no sean mayores del 1% lo que puede dificultar el análisis cuantitativo. Se ha utilizado un fotodiodo de referencia para intentar paliar posibles variaciones de intensidad de la lámpara y los datos presentados están normalizados al valor de intensidad obtenido en cada punto.

Al ser una célula de unos 400 nm de espesor, a la hora de analizar las simulaciones, se ha situado un monitor a 400 nm de profundidad y el factor de sombra se ha calculado teniendo en cuenta que sólo la luz absorbida a menor profundidad que ese monitor puede contribuir a la fotocorriente:

$$F_{sombra} = 1 - \frac{(T_{Malla/GaAs} - T_{Malla/-400})}{(T_{Ref/GaAs} - T_{Ref/-400})}$$

Resultados Experimentales

En la Fig. 5.8 se muestran los valores de eficiencia de sombreado obtenidos experimentalmente y mediante simulaciones para ambas polarizaciones con una malla de periodo $16,7 \mu\text{m}$ con líneas de 550 nm de anchura en la base, anchura en la cima de 620 nm y una altura de 630 nm . Las simulaciones se han hecho suponiendo una superficie superior plana y aristas perfectamente marcadas.

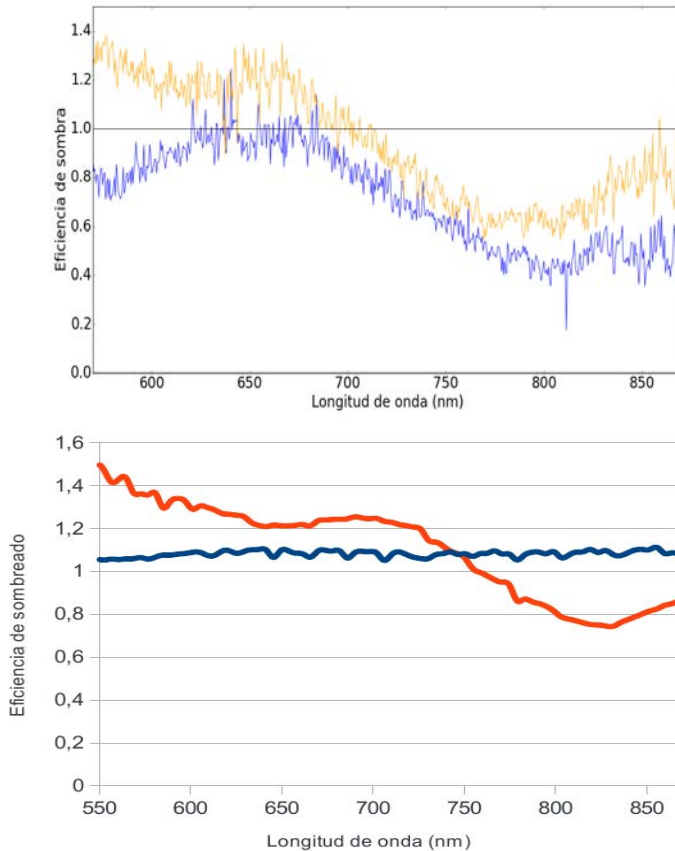


Fig. 5.8: Comparación entre las eficiencias de sombreado obtenidas para luz polarizada paralela (azul) y perpendicular (naranja) a las líneas de las mallas de Au definidas mediante litografía de contacto con periodo $16,7 \mu\text{m}$, altura de línea 630 nm y anchura $550\text{-}620 \text{ nm}$: a) medidas experimentales y b) simulaciones que tienen en cuenta que sólo se generará corriente en los 400 nm más superficiales debido a que la capa "Back Surface Field" que bloquea el paso de portadores de carga minoritarios para minimizar la recombinación a dicha profundidad.

Resultados Experimentales

Observamos que para la polarización transversal el acuerdo entre experimento y simulación es bueno en todo el espectro cualitativamente hablando y cuantitativamente muy alto en el rango 550-680 nm. La principal diferencia es un corrimiento hacia el azul de los picos y valles del espectro de unos 50 nm. Dicho corrimiento es indicativo de que la anchura efectiva de las líneas es ligeramente inferior a la nominal, quizás por estrechamientos locales y fluctuaciones de la anchura de línea a lo largo de su longitud (Fig. 5.9). Para la polarización paralela, sin embargo, la eficiencia es sólo cualitativamente parecida en el rango 550-680 nm y a partir de ahí se parece a la polarización transversal. El espectro experimental para la polarización paralela tiene una más acusada dependencia espectral que la transversal, mientras que la simulación para la polarización paralela es prácticamente plana. Por lo tanto, no hay ninguna combinación lineal de los espectros simulados que dé como resultado algo parecido a la medida para la polarización paralela, lo que descarta la interpretación de esta discrepancia como debida a una mezcla de polarizaciones. Una posible interpretación es que las líneas tienen estructura y rugosidad en la dirección longitudinal, lo que provoca efectos de dispersión y absorción por resonancias plasmónicas para ambas polarizaciones (Fig. 5.9). Estas particularidades no pueden verse en una simulación 2D y haría falta hacer cálculos 3D con superficies irregulares para comprobarlo, siendo estas simulaciones costosas en cuanto a recursos de computación y tiempo.

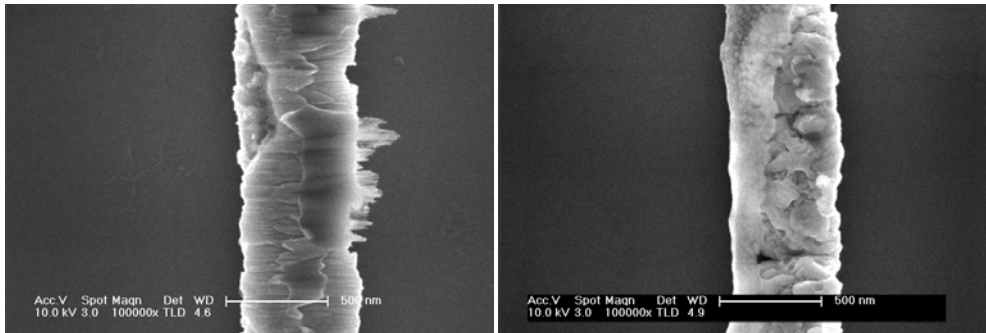


Fig. 5.9: Fotos SEM de casos extremos en donde la cara superior de la línea es muy irregular y la simulación deja de ser una buena aproximación para la polarización paralela

Resultados Experimentales

Como ya nos ha ocurrido en las mallas definidas con el SEM, los factores de sombra obtenidos experimentalmente son en general mejores que los obtenidos para las simulaciones. Este hecho es más marcado en el rango 700-870 nm donde se obtienen eficiencias de sombreado inferiores a la geométrica. Esta reducción de la sombra se da en esta región porque en ella empiezan a ser más intensas las resonancias de plasmón localizado en la intercara Au/GaAs que en la Au/SiO_x como se muestra en la Fig.5.10. Como consecuencia, la reflexión y el efecto antena producido por las aristas superiores de las líneas decaen y más luz es susceptible de entrar a la célula. Esto apoya la tesis anterior respecto de la ocurrencia de resonancias plasmónicas para la polarización paralela, pues es en este rango en el que los resultados experimentales se alejan de los resultados de las simulaciones.

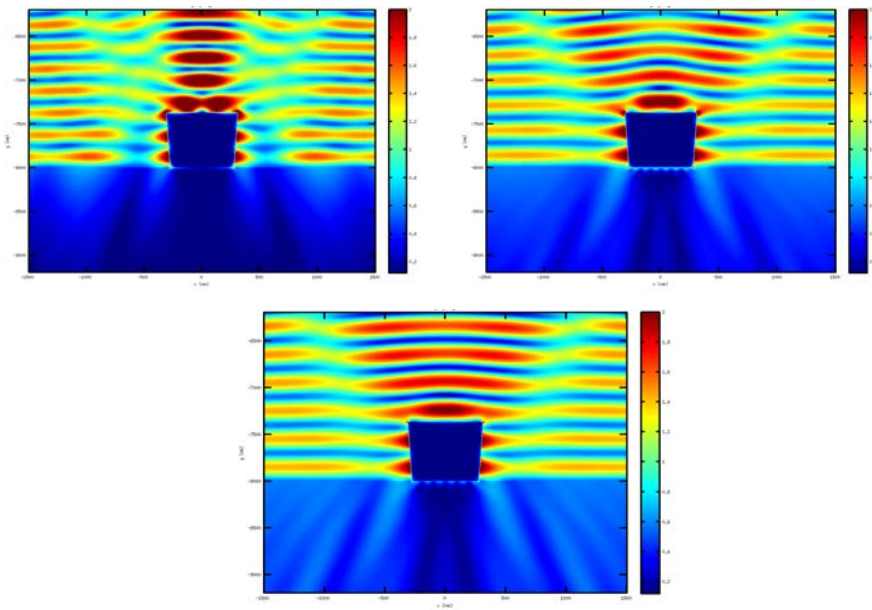


Fig. 5.10: Valor de la magnitud del campo eléctrico, $|E|$, en las inmediaciones de la línea para luz polarizada perpendicular y para longitudes de onda incidentes de 730, 831 y 876 nm

Resultados Experimentales

Si calculamos la eficiencia de sombreado para cada monitor de transmisión por separado, observamos que la eficiencia de sombreado a la entrada de la célula es menor que la eficiencia de sombreado a una profundidad de 400 nm (Fig. 5.11).

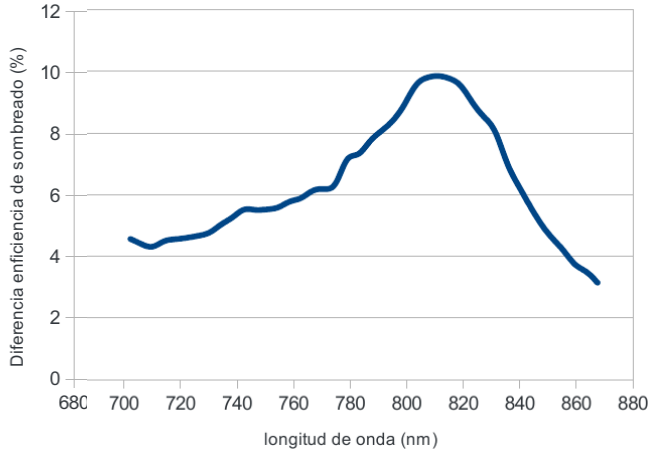


Fig. 5.11: Las eficiencias de sombreado calculadas a distintas profundidades son diferentes que la obtenida a la entrada a la célula. En esta gráfica se muestra que para un monitor situado a 400 nm la diferencia puede ser de hasta un 10%

Esto quiere decir que respecto de la referencia, en la muestra con malla hay más luz disponible en la entrada a la célula que a partir de cierta profundidad, esto es, la absorción en la superficie es mayor para la muestra. Esto es producido por la gran dispersión de la luz que provoca la malla nanoestructurada, haciendo que un mayor porcentaje de la luz incidente se absorba cerca de la superficie, es decir hay efectos de atrapamiento de luz. Dado que nuestra célula es relativamente fina, a parte de una mayor transmisión óptica de la malla, el atrapamiento es uno de los efectos importantes para obtener estos resultados.

A modo de resumen, hemos mostrado que las mallas de Au fabricadas mediante litografía de contacto con mismo F_{sombra} que las células estado del arte reducen las pérdidas por resistencia de emisor en un 2,1% absoluto y por resistencia de malla en un 1,5% absoluto dando lugar a una mejora de la eficiencia de la célula del 3,6% absoluto. En cuanto a la transmisión óptica de la malla, vemos que para longitudes de onda cortas es menor que la geométrica y mayor para longitudes onda largas. Debido también a efectos de atrapamiento, las pérdidas de fotocorriente causadas por la malla en el rango 700-870 nm son la mitad de las esperables por el área ocupada por la malla.

5.5 Mallas definidas mediante LIL

Como hemos mostrado en el capítulo de fabricación, mediante LIL se han fabricado mallas de Ag con las siguientes características (Fig. 5.12):

$$L_{fg} > 1\text{ mm}$$

$$W_{fg} = 600\text{-}800\text{ nm}$$

$$h_{fg} = 600\text{ nm}$$

$$S = 4\text{ }\mu\text{m}$$

$$F_{\text{sombra}} = 15\text{-}20\%$$

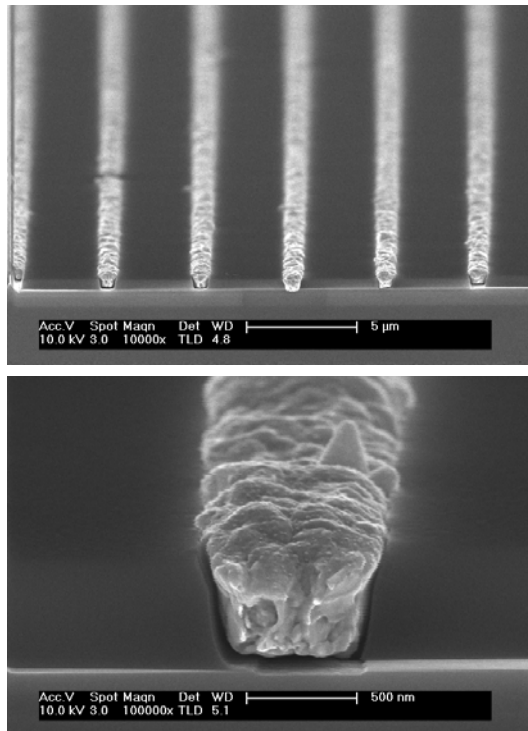


Fig. 5.12: Imágenes de SEM de una de las mallas medidas. Las dimensiones de las líneas son de anchura 655 nm en la base y 824 nm en la cima con 590 nm de altura. Se ha conseguido controlar la electrodeposición sin sobrecrecimiento, lo que deja una superficie rugosa.

Resultados Experimentales

Estas mallas están pensadas principalmente para mejorar la resistencia de emisor de las células solares estado del arte. Como se ha descrito en el capítulo de fabricación, se ha estudiado la metalización de estas mallas con cobre y plata, y aquí se van a describir los resultados obtenidos sobre las mallas de plata. La litografía LIL es una técnica nueva en el IMM por lo que la definición de estas mallas ha corrido a cargo del grupo del Prof. Steven Brueck del Center for High Technology Materials (CHTM) de la University of New Mexico en Albuquerque, EEUU. No sólo se ha hecho allí la litografía, si no que han realizado los pasos hasta la transferencia RIE del patrón hasta el GaAs. Como se observa en la Fig. 5.12, la anchura de línea y la verticalidad de las paredes en este caso no es tan buena como la obtenida en las muestras procesadas íntegramente en el IMM, pero estas muestras fabricadas por interferencia láser tienen una gran perfección en cuanto a su homogeneidad en áreas de varios cm^2 .

La estructura de las células usadas para estas medidas se muestra en la Fig. 5.13.

80 nm GaAs dopado Be 10^{20}
100 nm $\text{Al}_{85}\text{Ga}_{15}\text{As}$ dopado Be $10^{18}\text{-}10^{19}$
500 nm GaAs dopado Be 10^{18}
3,5 μm GaAs dopado Si $8 \cdot 10^{16}$
100 nm $\text{Al}_{20}\text{Ga}_{80}\text{As}$ dopado Si $5 \cdot 10^{17}$
Sustrato GaAs
contacto Au/Ge/Ni

Fig. 5.13: Esquema de la epitaxia utilizada para las medidas de las mallas de Ag con periodo 4 μm y definidas mediante litografía UV LIL

En el caso de estas mallas la reducción del periodo respecto de las células estado del arte es de 4/100 por lo que la reducción de la resistencia de emisor será de un factor 0,0016. Esto nos da que para en una célula con la misma resistencia de hoja de emisor que una estado del arte pasaríamos de una $R_E = 4 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ a $R_E = 6,4 \mu\Omega \cdot \text{cm}^2$. Como el F_{sombra} es distinto del de las células estado del arte, no podemos traducir este valor directamente a un aumento de la eficiencia.

En este caso no se han definido ni buses ni mesas, por lo que las medidas a 4 puntas son distintas del caso anterior, haciendo contacto directamente con las puntas sobre las líneas. La resistividad del metal de la malla es: $\rho_M = 2,36 \cdot 10^{-8} \Omega \cdot m$ que es un valor 2-3 veces mayor que el valor tabulado para la Ag en volumen [Matula79]. Esto supone una resistencia de malla para una malla de tipo peine de $R_M = 0,19 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$.

Para la parte óptica se ha seguido el mismo procedimiento que con las mallas de Au. En este caso el Tetradecano ha servido también para evitar la sulfuración de la plata que se daría de dejarla en contacto con el aire y que arruinaría sus propiedades. Como no hay dispositivos definidos, se ha metalizado conjuntamente la mitad de una muestra de área 1 cm^2 . La otra mitad no tiene ningún tipo de patrón definido por lo que se utiliza como referencia.

En la Fig. 5.14 se muestran los valores de eficiencia de sombreado obtenidos experimentalmente para ambas polarizaciones con una malla de periodo $4 \mu\text{m}$ con líneas de 655 nm de anchura en la base, anchura en la cima de 824 nm y una altura de 590 nm .

Observamos cómo la eficiencia de sombreado es inferior a la geométrica para ambas polarizaciones en todo el espectro, llegando a ser la sombra un 70% menor para longitudes de onda largas. Como pasaba en el caso anterior, ambas simulaciones difieren cualitativamente hablando en el rango $550\text{-}700 \text{ nm}$ y a partir de ahí su parecido es mayor. Cuantitativamente hablando, la polarización paralela es mejor que la perpendicular salvo en el intervalo $700\text{-}750 \text{ nm}$.

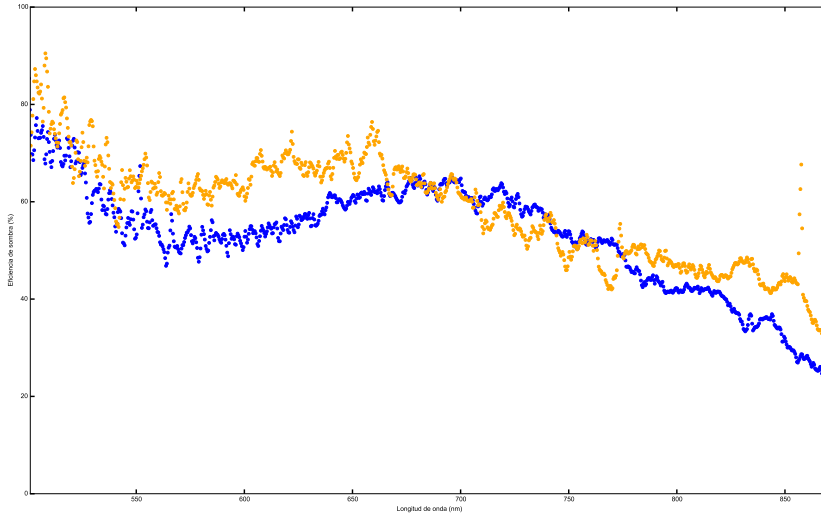


Fig. 5.14: Eficiencia de sombreado obtenida para luz polarizada paralela (azul) y perpendicular (naranja) a las líneas de las mallas de Ag definidas mediante LIL con periodo $4 \mu\text{m}$, altura de línea 590 nm y anchura $655\text{-}824 \text{ nm}$

La explicación para ambos hechos es la misma dada para el caso anterior, en el rango $700\text{-}870 \text{ nm}$ se excitan las resonancias plasmónicas en la intercara Ag/GaAs superando la influencia de la reflexión en la cara superior. La similitud entre ambas polarizaciones en este rango creemos que se debe que la rugosidad de las muestras es tal que es capaz de excitar plasmones en condiciones de luz incidente paralela. La no verticalidad de las paredes y la rugosidad hacen muy complicada la comparación entre experimentos y simulaciones, puesto que una única sección de la línea, aún siendo irregular, no puede dar cuenta de la infinidad de casos que se dan a lo largo de la línea, como se muestra en la Fig. 5.12.

A modo de resumen, hemos mostrado que las mallas de Ag fabricadas mediante LIL reducen la resistencia de emisor hasta $R_E = 6,4 \mu\Omega \cdot \text{cm}^2$ y la resistencia de malla hasta $R_M = 0,19 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$. Debido al gran F_{sombra} de estas muestras, no se pueden comparar directamente con el caso de las células estado del arte. En cuanto a la transmisión óptica de la malla, vemos que es considerablemente mayor que la geométrica para todo el espectro y para ambas polarizaciones, llegando en la región $700\text{-}870 \text{ nm}$ llega a ser un 70% mayor.

5.6 Resumen

A lo largo del capítulo se han presentado los resultados para las medidas eléctricas y ópticas obtenidas para las mallas fabricadas mediante litografía electrónica, UV LIL y UV de contacto y se ha comparado los resultados con las simulaciones FDTD. Una de las principales conclusiones que sacamos es que las simulaciones son una buena guía si las irregularidades de la línea no son muy grandes, pero nunca pueden ajustarse del todo a los resultados experimentales. Este efecto es más acusado para la polarización paralela, puesto que las simulaciones 2D se definen con una sección transversal y no longitudinal. Además, hay otros efectos electrónicos relacionados con la estructura concreta del dispositivo medido que hay que tener en cuenta si hablamos de fotocorriente. Más concretamente:

a) **Mallas definidas mediante litografía SEM:** Se ha mostrado que la transmisión óptica es muy superior a la geométrica en todo el rango espectral de medida llegando a tener un $F_{\text{sombra}} = 0$ para longitudes de onda cortas. Una importante razón para esta sombra reducida es que en el aire sólo existe el modo difractado de orden 0, mientras que en la célula de mayor índice de refracción hay varios modos accesibles. A longitudes de onda corta los resultados experimentales son mejores sugiriendo la probabilidad de inyección de electrones calientes y una distinta respuesta espectral entre referencia y muestra con malla debido a una distinta recombinación superficial o una mayor concentración de luz en zonas con mayor probabilidad de colección. Hay una gran diferencia entre ambas polarizaciones, este hecho se podría utilizar para desarrollar dispositivos sensibles a la polarización. Con una transparencia superior al 90% y una resistencia de malla de $46,7\Omega/\square$, estas mallas tienen prestaciones comparables al ITO.

b) **Mallas definidas mediante litografía de contacto:** Se ha mostrado que las mallas de Au con mismo F_{sombra} que las células estado del arte reducen las pérdidas por resistencia de emisor en un 2,1% absoluto y por resistencia de malla en un 1,5% absoluto dando lugar a una mejora de la eficiencia de de la célula del 3,6% absoluto. En cuanto a la transmisión óptica de la malla, vemos que para longitudes de onda cortas es menor que la geométrica y mayor para longitudes onda largas. Los resultados experimentales sugieren que debido a la irregularidad de las líneas se exciten resonancias plasmónicas también con luz incidente polarizada paralela. La gran dispersión angular produce efectos de atrapamiento de luz en la célula y la fotocorriente generada llega en el rango 700-870 nm a ser casi el doble de la esperada para las mallas tradicionales. Se concluye por tanto que la nanoestructuración de la malla puede mejorar considerablemente la eficiencia de las células solares de concentración.

c) **Mallas definidas mediante litografía SEM:** Estas mallas han obtenido los mejores resultados eléctricos debido a su reducido periodo y a la gran conductividad de la Ag: $R_E = 6,4 \mu\Omega \cdot \text{cm}^2$ y $R_M = 0,19 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$. En cuanto a la transmisión óptica de la malla, vemos que es considerablemente mayor que la geométrica para todo el espectro y para ambas polarizaciones, llegando en la región 700-870 nm llega a ser un 70% mayor. La gran irregularidad de las líneas hace que se exciten resonancias plasmónicas con luz incidente polarizada paralela y que en la polarización perpendicular se den resonancias correspondientes a varias anchuras de línea. Estas mallas pueden valer para reemplazar al ITO en casos con muy alta resistencia de emisor como células orgánicas o de silicio amorfo.

Capítulo 6

Conclusiones y Trabajo Futuro

Para terminar el presente trabajo de tesis, vamos a presentar las conclusiones generales que se extraen del mismo y una enumeración de los resultados más destacables que hemos explicado. Como ocurre habitualmente, se nos han quedado muchas cosas por hacer y se nos han ido ocurriendo nuevas vías que explorar.

6.1 Conclusiones

6.1.1 Conclusiones Generales

Al inicio de esta tesis nos habíamos propuesto el objetivo de mejorar la eficiencia de las células solares, en especial de las de concentración, a través de la nanoestructuración de la malla de contacto frontal. Esta nanoestructuración tenía como objetivo minimizar las pérdidas asociadas a la resistencia en serie de la célula por un lado y por otro aprovechar fenómenos ópticos del ámbito de la nanoescala para aumentar la fotocorriente generada. Este aumento de la fotocorriente se daría por el aumento del camino óptico de la luz dentro de la célula o por el aumento de la transmisión óptica de la malla respecto de la esperada en base a su geometría. A la vista de los resultados obtenidos, podemos concluir que ambos objetivos han sido cumplidos.

La mejora de la resistencia en serie se ha abordado desde la perspectiva de reducir la resistencia de emisor por reducir el espaciado entre las líneas de la malla. Para no afectar a otros parámetros, una reducción del periodo implica una reducción proporcional de la anchura de línea. Hemos hecho un estudio de la influencia de esta nanoestructuración en las pérdidas resistivas asociadas a la malla para un caso ideal y hemos visto que pueden reducirse hasta en un 4% absoluto. La forma de la curva de evolución con el tamaño, x , tiene la forma $ax+b/x$ alcanzándose el mínimo para anchuras de línea en torno a los 400-600 nm.

Otros efectos tales como la electromigración o el aumento de la resistividad por dispersión de los electrones contra la paredes también apuntan a una anchura de línea óptima en ese rango. Concluimos por tanto que desde el punto de vista eléctrico debemos fabricar mallas con anchuras de línea en torno a los 400-600 nm lo que implica que para mantener el resto de parámetros de las mallas tradicionales el periodo de la malla habrá de ser de decenas de micras.

Estos tamaños de línea son comparables a las longitudes de onda incidentes lo que hace que la óptica geométrica deje de ser una aproximación válida para explicar la transmisión óptica a través de la malla. En este escenario la eficiencia de extinción de la malla puede ser mayor o menor que la esperable en base a su geometría debido a efectos de dispersión, excitación de resonancias (monopolar y de plasmón de superficie localizado) y efectos de difracción. La complejidad del problema requiere de la utilización de simulaciones de campo completo para su entendimiento.

Hemos realizado un estudio para determinar la malla con transmisión óptima para el espectro AM1,5 por medio de simulaciones FDTD variando la anchura y altura de las líneas y el periodo de una malla de Ag con líneas de sección semielíptica sobre un sustrato de GaAs y sobre una célula solar de GaAs incluyendo las capas ventana, de contacto y antireflectante (ARC). Hemos observado que pese a la complejidad del problema, en ambos casos la eficiencia de sombreado tiene una evolución con un parámetro que relaciona la anchura de línea y longitud de onda incidente, x , de la forma $Q_{sombra}=ax+b/x$ alcanzándose el mínimo para anchuras de línea en torno a los 400-600 nm. Para estas anchuras, las pérdidas por sombreado a todo el espectro se reducen en un 40%, por lo que se demuestra que la nanoestructuración de la malla puede ser beneficiosa desde el punto de vista óptico también.

A la vista de la expresión $Q_{sombra}=ax+b/x$, podemos concluir que para las células solares la anchura de línea óptima en cuanto a transmisión óptica se refiere es aquella suficientemente pequeña para estar en el límite de Rayleigh para la dispersión, pero no tanto como para que las resonancias monopolar, dipolares y cuadrupolares sean demasiado intensas. La excitación de estas resonancias es muy sensible tanto al tamaño como a la forma concreta y rugosidad de la línea, así como al medio circundante y a la longitud de onda incidente por lo que puede haber geometrías concretas de la malla y la célula para las que la ocurrencia de resonancias en determinado rango de longitudes de onda sea beneficiosa.

La demostración experimental de estos efectos requiere la fabricación de mallas nanoestructuradas de manera reproducible. Para una posible futura aplicación en la industria fotovoltaica, esta fabricación debe ser también escalable. Por ello el siguiente objetivo de la tesis fue el de conseguir un procesado efectivo, reproducible y escalable que nos permitiera definir este tipo de mallas de manera más o menos rutinaria. Las principales dificultades que presenta este proceso de fabricación son la alta relación de aspecto de las líneas, el elevado grosor de la capa de contacto que determina la anchura de línea mínima y que el área a cubrir debe ser de mm^2 .

Se ha escogido la litografía UV, tanto de contacto como de interferencia láser (LIL), como técnica para la definición de los patrones en áreas grandes. La última permite unos motivos menores mientras que la primera es mucho más versátil en cuanto a posibilidades geométricas del patrón. Se ha podido utilizar una capa de contacto más fina porque se han escogido unas metalizaciones no penetrantes para formar el contacto óhmico con el semiconductor. Estas metalizaciones obtienen una resistencia de contacto de $1 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}^2$ comparable al estado del arte.

Para abordar la alta relación de aspecto se han hecho dos modificaciones al tradicional método de litografía/metalización/lift-off: se ha usado una capa sacrificial de SiO_x que aporta la altura que una resina de alta resolución no puede y se ha dividido la metalización en dos pasos, el primero realizado en vacío y el segundo mediante electrodeposición. Esto exige el uso de ataques RIE para la transferencia del patrón a través del SiO_x . De esta manera hemos conseguido fabricar simultáneamente 20 dispositivos de 1mm^2 en un área de 1cm^2 no habiendo restricciones para aumentar estos valores. Se ha demostrado el proceso para mallas de Cu, Ag y Au con periodos entre 4 -17 μm , alturas de línea entre 500-600 nm y anchuras de línea 500-600 nm.

Esto nos ha permitido reducir la resistencia de emisor en más de un orden de magnitud respecto de las células estado del arte, haciendo que las pérdidas por resistencia en serie se reduzcan del 5,1% al 3% para factores de concentración 1000 si el resto de parámetros se mantienen constantes. Como nuestro proceso de fabricación permite la formación del contacto óhmico aleando sólo una pequeña fracción del metal de la línea, éste se mantiene más puro que el de las mallas tradicionales. Esto reduce la resistencia de malla a la mitad y como consecuencia las pérdidas por resistencia en serie se reducirían del 3% antes citado al 1,5%, consiguiendo una reducción total del 3,6% absoluto.

Finalmente como método para medir la transmisión óptica de la malla se ha medido la fotocorriente generada en una muestra con y sin líneas. Transmisión y fotocorriente sólo son equivalentes para células con eficiencia cuántica 100%, por lo que los experimentos no son completamente comparables a las simulaciones ópticas realizadas. De todas formas, en última instancia es la diferencia de fotocorriente entre una célula con malla nanoestructurada y una tradicional lo que nos importa, no tanto si es por efectos ópticos o electrónicos.

Según se desprende de la comparación entre simulaciones y experimentos, la separación de la idealidad que supone la fabricación de estructuras reales imperfectas puede distorsionar el resultado si la rugosidad o las imperfecciones son muy grandes. Normalmente es la polarización paralela la que más afectada se ve, ya que en la simulación se supone la cara superior de la línea perfectamente plana e infinita. Otras diferencias entre experimentos y simulaciones están relacionadas con efectos electrónicos como la inyección de electrones calientes, diferentes velocidades de recombinación superficial en las zonas con malla o la distinta probabilidad de colección de portadores generados a distintas profundidades. En cada caso habrá que escoger los monitores más oportunos atendiendo a la estructura de la muestra. Aún y todo son una guía perfectamente útil.

Se han obtenido eficiencias de sombreado menores que la esperada según la geometría para mallas de diversas geometrías y materiales, llegando en mallas definidas mediante LIL a valores de en torno a 0,3 y en mallas de periodo inferior a la longitud de onda a eficiencias de sombreado casi nulas. Se concluye por tanto que se pueden conseguir escenarios en los que la transmisión óptica de las mallas nanoestructuradas sea considerablemente mayor que la de las tradicionales reduciendo las pérdidas por sombreado.

A modo de resumen podemos concluir que la nanoestructuración de la malla mejora la eficiencia de las células solares. Esta mejora viene tanto por la reducción de la resistencia en serie de la célula como por el aumento de la transmisión óptica de la malla sobrepasando el compromiso entre ambas. La mejora de la resistencia en serie puede reducir las pérdidas en un 3,6% absoluto mientras que la transmisión óptica puede reducir las pérdidas en torno al 1%. La mejora total por la nanoestructuración de la malla puede ser cercana al 5%.

Todos estos resultados se han obtenido manteniendo invariables el factor de sombra geométrico, las características de la capa emisor y el nivel de concentración usado en las células estado del arte. Estos resultados sugieren que una optimización conjunta de la célula teniendo en cuenta las mejoras introducidas por la nanoestructuración y adaptándolas a las necesidades propias de cada dispositivo pueden aumentar todavía más la eficiencia. A modo de ejemplo, podemos aprovechar que hacemos un 60% de la sombra que creíamos para aumentar el factor de sombra geométrico en un factor 1/0.6 manteniendo la misma transmisión que una malla estado del arte. Al aumentar el número de hilos y reducir aún más el periodo, nos permitiría mejorar además de la resistencia de emisor, las resistencias de contacto y malla, manteniendo la fotogeneración de las mallas estado del arte.

6.1.2 Resultados destacables

Los principales resultados de este trabajo se pueden resumir en los siguientes:

- Hemos mostrado que la nanoestructuración de los dedos de la malla permite reducir las pérdidas por resistencia en serie de la célula al reducir la resistencia de emisor. Los cálculos realizados indican que para un caso ideal, la reducción puede ser de hasta un 4% absoluto.
- Hemos encontrado un rango óptimo en torno a 500-600 nm para la anchura de las líneas basado en estas propiedades eléctricas. Este rango también es óptimo para mitigar otros efectos problemáticos tales como la electromigración o la dispersión de los electrones en las paredes de un hilo estrecho.
- Se ha observado una gran diferencia entre las polarizaciones paralela y perpendicular al eje del hilo debido sobre todo a la ocurrencia de resonancias de plasmones de superficie localizados en la polarización perpendicular y la resonancia monopolar en la polarización paralela.
- Para el caso más simple de una malla de Ag con líneas de sección semielíptica sobre un sustrato de GaAs, se ha demostrado que la sombra proyectada es inferior a la geométrica para casi todas las longitudes de onda y anchuras de línea estudiadas. En concreto se ha observado que para la polarización perpendicular hay una región para líneas muy estrechas y longitudes de onda largas (región de las bandas de telecomunicaciones) en la que la línea tiene un efecto antireflectante, haciendo que se transmita más luz en presencia de la malla que sin ella. Esto se debe a que las resonancias de plasmón localizado ayudan a acoplar la luz al sustrato en ausencia de capas antireflectantes.
- Para el caso más realista de una malla de Ag con líneas de sección semielíptica sobre una célula solar de GaAs incluyendo las capas ventana, de contacto y ARC se ha demostrado que la sombra proyectada es también inferior a la geométrica para casi todas las longitudes de onda y anchuras de línea estudiadas. En este caso las resonancias plasmónicas han resultado ser perjudiciales, pero en ningún caso llegan a aumentar la sombra por encima del límite geométrico.

Conclusiones

- Aumentar el índice del medio que rodea a la línea desplaza hacia el rojo las resonancias en longitud de onda, lo que ha sido muy beneficioso para reducir la influencia de la resonancia monopolar en la polarización paralela.
- Gran parte de la luz dispersada en condiciones de resonancia queda confinada en la capa de contacto que no es susceptible de fotogeneración. Este resultado ahonda en la necesidad de encontrar metalizaciones que permitan un adelgazamiento de la capa de contacto.
- Hemos encontrado una expresión general y simple que permite describir fácilmente el comportamiento de la eficiencia de sombreado pese a la complejidad del problema. Esta expresión con forma $Q_{sombra} = ax + b/x$, siendo x la anchura de la línea, nos permite dar un valor óptimo para la anchura de la línea desde el punto de vista óptico. Este punto óptimo se da en el rango de anchuras suficientemente pequeñas como para estar en el límite de dispersión de Rayleigh pero no demasiado pequeñas como para excitar las resonancias más intensas.
- Integrando en longitud de onda y pesando cada longitud de onda según el espectro solar directo AM 1.5, la sombra se reduce un 40% respecto de la geométrica para anchuras de la línea en el rango 400-600 nm. Esta anchura óptima coincide con la dada por el criterio de minimizar la resistencia serie en el supuesto de bajas resistividades para el metal (plata casi pura), células pequeñas (1 mm), y altas concentraciones (500 X).
- Se ha desarrollado un nuevo proceso de fabricación efectivo, reproducible y escalable para estas mallas óptimas. En este desarrollo se han utilizado y optimizado varias técnicas experimentales. Se han abordado tres grandes problemas: la alta relación de aspecto de las líneas, la reducción del espesor de la capa de contacto y la escalabilidad del proceso.
- Se ha utilizado una capa sacrificial y una doble metalización para lograr esta alta relación de aspecto. La primera dota de la altura que una resina de alta resolución no puede proveer. Para evitar problemas de lift-off de una capa gruesa de metal, la gran mayoría del mismo se deposita selectivamente mediante electrodeposición. Previo a este paso se deposita una capa fina de metal en vacío que servirá para formar el contacto óhmico con el semiconductor y como semilla para la electrodeposición.

Conclusiones

- Se han utilizado metalizaciones no penetrantes para reducir el espesor de la capa de contacto. En concreto para las metalizaciones de tipo n se ha desarrollado la metalización de Ge/Pd/Au mediante sputtering. Se han demostrado resistencias de contacto de $1 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}^2$ al nivel de las células estado del arte.
- Se han utilizado técnicas de litografía UV como la de contacto y la de interferencia láser para poder definir patrones continuos en áreas grandes. La litografía de contacto nos ha permitido la definición de mallas con anchuras de línea de 500-600 nm con geometrías diversas, en concreto mallas 2D como la de cuadrado invertido.
- Estas mallas reducen las pérdidas por resistencia de emisor del 2,16% al 0,06% absoluto para las mallas de Au definidas por litografía de contacto. Además como el procesado permite una mayor pureza del metal final, estas mallas reducen las pérdidas por resistencia de malla del 3% al 1,5% absoluto. Se reducen la pérdidas totales por resistencia en serie del 5,1% al 1,5% absoluto.
- Se ha medido la fotocorriente generada para mallas nanoestructuradas de Ag y Au y comparado con muestras sin malla, consiguiendo para ambos metales eficiencias de sombreado menores que la esperada en base a su geometría. En concreto se han medido tres geometrías de malla.
- Para el caso de una malla de Au de altura 20 nm, anchura de línea 90 nm y periodo 250 nm, se ha demostrado una eficiencia de sombreado nula a longitudes de onda cortas y menor que la mitad de la geométrica a todo el espectro. Una gran contribución a esta sombra reducida se debe a las propiedades de difracción de las mallas con periodo inferior a la longitud de onda incidente que reducen el número de modos difractados accesibles. Esto se corresponde muy bien con las simulaciones realizadas salvo a longitudes de onda cortas, donde el experimento tiene menor sombra. Esto se puede explicar por inyección de electrones calientes, diferente recombinación superficial en las zonas con malla o una distinta probabilidad de colección para portadores generados a distintas profundidades en la muestra de referencia y en la muestra con nanomalla.
- Para el caso de una malla de Ag de líneas de sección rectangular de altura 600 nm, anchura de línea 600 nm en la base y 700 nm en la cima y periodo 4 μm , se ha demostrado una eficiencia de sombreado entre 0,3 y 0,8 en un amplio rango de longitudes de onda y para ambas polarizaciones.

Conclusiones

- Para el caso de una malla de Au de líneas de sección rectangular con altura 600 nm, anchura de línea 650 nm y periodo 16,7 μm , se ha demostrado una eficiencia de sombreado mayor a la geométrica a longitudes de onda cortas y poco menor que la geométrica a longitudes de onda largas. En este caso la mayor sombra respecto del caso de las líneas semielípticas se explica por la fuerte localización del campo y el efecto antena producido en las esquinas superiores de la línea. Se concluye que las formas de línea suaves y con poca rugosidad son las óptimas para aumentar la transmisión de la malla.
- La correspondencia entre experimentos y simulaciones demuestra que el proceso de fabricación de las mallas permite suficiente control sobre la sección transversal y rugosidad de las líneas como para poder explotar en dispositivos reales los efectos que hemos encontrado en nuestras simulaciones.
- Aunque hemos dedicado nuestro esfuerzo a mejorar las mallas para células de concentración, estos resultados son extensibles a más dispositivos optoelectrónicos tales como pantallas LCD, fotodetectores y LEDs.

6.3 TRABAJO FUTURO

6.3.1 Fabricación

La optimización de algunos de los pasos de la fabricación propuesta es la manera más directa de continuar la investigación. Como se ha visto en el capítulo de resultados experimentales las mallas fabricadas no son exactamente las óptimas según las simulaciones. Las diferencias más notables son:

- Cambiar el Au por Ag evitando la degradación de las propiedades ópticas de la plata por formación de pátina.
- Hacer líneas de sección semi-elíptica.
- Añadir la capa antireflectante.

6.3.1.1 Cambio Au por Ag

El cambio de Au por Ag lo hemos empezado a investigar, pero faltan varios problemas por solucionar como la estabilidad de la plata en el aire, debido a su alta reactividad con las trazas de H_2S que hay en él o evitar el crecimiento típicamente dendrítico que muestra [Schlessinger00]. De momento hemos utilizado un aceite mineral llamado tetradecano para proteger temporalmente la plata. En principio una vez sepamos depositar películas delgadas de plata, el rellenado de las zanjas debería ser directo. El cambio a la plata implica nuevos problemas por su mayor reactividad, por lo que habría que pensar en cómo compatibilizar el resto del procesado, para que por ejemplo no se produjera la Zincación o Sulfuración de la plata que destruye sus excelentes propiedades conductoras, lo que excluye el uso de algunos de los materiales mas típicamente usados como capa antireflectante (ZnS).

Independientemente de si se sigue depositando Au o si se cambia a Ag, hace falta un estudio más detallado del control del sobrecrecimiento ya que hemos visto que el ataque de los nanochampiñones es un tanto problemático. Esto se puede afrontar de distintas maneras:

- Investigar el uso de aditivos que planaricen y reduzcan la velocidad de crecimiento [Hu06] [Josell13].
- Variar condiciones de conductividad eléctrica y/o temperatura para reducir la reposición de iones.
- Delimitar mediante litografía el área de electrodeposición, para que sólo las líneas contribuyan a la corriente y pueda verse el cambio brusco de corriente al rebosar las líneas. Esto implica aumentar el número de pasos para poder metalizar los buses y encontrar resinas que resistan las condiciones de pH y temperatura de la electrodeposición.

6.3.1.2 Líneas Semi-Elípticas

Hemos visto que la presencia de esquinas en las líneas es muy perjudicial para la transmisión de la malla, ya que en ellas se localiza fuertemente el campo haciendo perder luz a la célula. Sin embargo la obtención de perfiles semi-elípticos en las líneas es un aspecto complicado. En principio es factible cambiar las condiciones de presión a lo largo de los ataques RIE para que el fondo de la zanja sea más ancho que la apertura. Esto sin embargo obligaría a reducir la anchura de la línea litografiada en la apertura, para que el aumento de anchura en la base no implique una desviación de los tamaños deseados.

Como lo más importante es evitar las aristas superiores de la línea rectangular y no tanto la forma elíptica concreta, se puede intentar redondear la parte superior de las líneas fabricadas con nuestro procesado tanto mediante un ataque húmedo como por RIBE.

6.3.1.3 Recubrimiento ARC

El siguiente estudio pendiente es el de la deposición de la capa ARC. En principio la deposición en sí, no entraña mucha dificultad ya que es un proceso muy utilizado en la industria de III-V. Este recubrimiento sería conformal y la mayor preocupación al respecto tiene que ser la de intentar mantener la T^a lo más baja posible para que las líneas de metal no fluyan y pierdan su forma [Hulten97]. Como un recubrimiento conformal variaría el material con el que la línea está en contacto sería recomendable hacer un estudio mediante simulaciones para ver si ésta configuración es óptima o merece la pena intentar alguna estrategia para eliminar el ARC de encima de la línea.

6.3.1.4 Simplificación del Procesado

Para terminar con aspectos de fabricación, el siguiente paso a dar y realmente el más interesante, es intentar un nuevo esquema de procesado que no precise de tantas etapas y por tanto sea más reproducible y más directamente industrializable. Una capa de contacto altamente dopada (10^{20}) puede servir como ánodo de la electrodeposición. Si la superficie está libre del óxido nativo el metal noble puede directamente adherirse y formar contacto óhmico sin necesidad de usar una metalización en vacío como capa semilla [Ward14].

Si somos capaces de controlar este tipo de electrodeposición y formar buenos contactos óhmicos, estaríamos en disposición de lograr el procesado con una sola litografía utilizando resinas con espesores de entre 500-1000 nm y sin necesidad de capa sacrificial de SiO_x . Esta litografía sería justo el negativo de la que hemos hecho nosotros, pues en este caso debería quedar resina en la zona entre líneas y las líneas estar libre de ellas. Como se aprecia en la Fig. 6.1, nuestra experiencia nos dice que este tipo de litografía es más complicada de realizar, pero suponemos que una optimización esmerada debería poder lograrla.

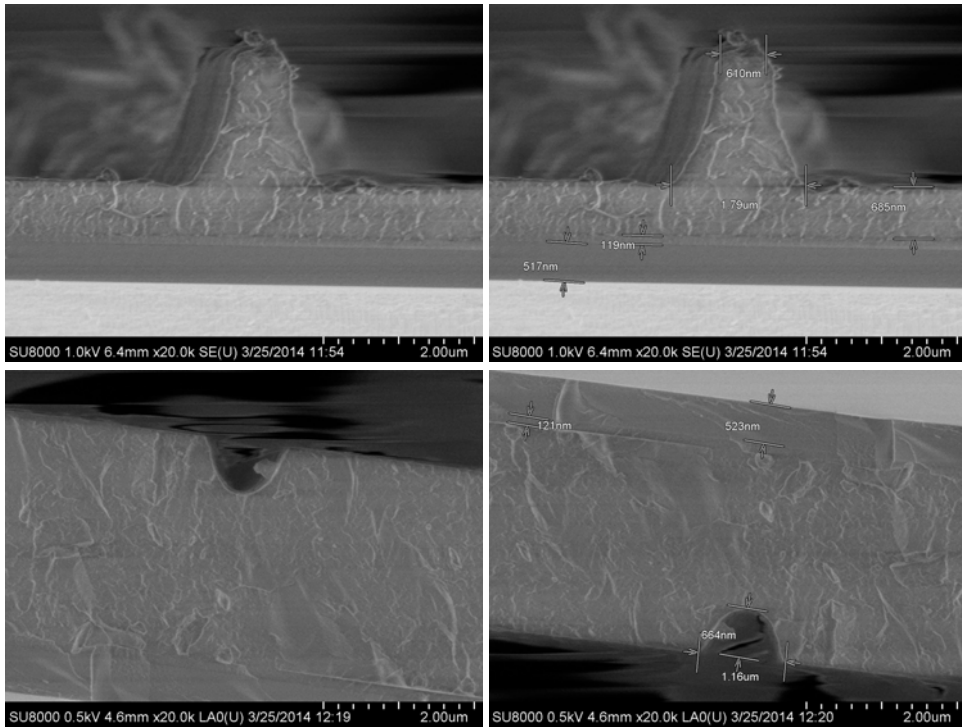


Fig. 6.1: Las condiciones de exposición son muy distintas entre un patrón y su negativo para este tipo de tamaños: a) y b) línea de resina y sus dimensiones tras una exposición de 3". c) y d) mismo tiempo de exposición para una zanja, se aprecia como se necesita mucha más exposición para llegar hasta el fondo de la resina.

6.3.2 Nuevos Caminos a Recorrer

Una posibilidad interesante es rehacer la estructura de la célula solar, ya que al haber reducido el impacto de la resistencia de emisor sobre la resistencia de la célula, podemos relajar ciertas imposiciones a su composición. Tradicionalmente se ha utilizado un emisor relativamente grueso y altamente dopado para aumentar su conductividad, hecho que disminuía la probabilidad de que los portadores minoritarios se pudieran difundir hacia la base antes de recombinarse. Esto permite una optimización conjunta de emisor y malla [GarciaVara10] que nos podría llevar a una aún mayor mejora de la eficiencia.

Conclusiones

Otra pregunta a responder es si la malla con la mejor transmisión en superficie es la malla que mejor eficiencia o $\$/W_p$ obtiene. Pudiera ser que por efectos de atrapamiento de luz y aumento del camino óptico hubiera una malla con peor transmisión que sin embargo redujera mucho el espesor requerido para la absorción de toda la luz incidente. Hay que tener en cuenta también que una malla con mayor factor geométrico de sombra tendrá una mejor conductividad. En el caso de reducir la sombra a la mitad se podría aumentar el número de líneas al doble, o lo que es lo mismo reducir el periodo a la mitad manteniendo la transmisión pero reduciendo considerablemente la resistencia de la célula.

Otro trabajo que queda pendiente es optimizar este tipo de mallas para casos concretos, tales como:

- **Células multiunión:** Se podría favorecer la transmisión de unas longitudes sobre otras para acoplar en corriente. Si además no son monolíticas, cada una de las uniones podría llevar su propia malla. Últimamente células no monolíticas han conseguido batir los récords de eficiencia [Dimroth14]
- **Células con zonas preferentes de absorción:** De banda intermedia o con QD por ejemplo. Se podría hacer que la luz de la longitud de onda adecuada se concentrara en las zonas de absorción preferentes
- **Emisores LED o Pantallas táctiles:** en este caso los requerimientos pueden ser muy diferentes al caso que nos ha ocupado en esta tesis. En el caso de los LED, la generación de luz se produce principalmente debajo de los dedos de metalización, por lo que minimizar la sombra que producen puede ser aun mas importante que en el caso de las células solares
- **Casos que no tengan incidencia perpendicular:** como puede ser el caso de los paneles solares fijos. Habría que estudiar hasta qué punto se mantienen las condiciones de transmisión estudiadas aquí y cómo modificarían a la malla óptima. Otros trabajos en la literatura llaman al optimismo [Munday11]

Sin duda hay más posibilidades e ideas locas que no hemos contemplado, pero eso lo dejamos para los siguientes, a los que esperamos haber allanado un poco el camino, ¡ánimo!

REFERENCIAS

- [**Aleksandrov05**] Aleksandrov, S. E., V. V. Volkov, V. P. Ivanova, Yu S. Kuz'michev, and Yu V. Solov'ev. "Non-Alloy Cr/Au Ohmic Contacts in the Technology of Planar Beam-Lead GaAs P-I-N Diodes." *Technical Physics Letters* 31, no. 7 (July 1, 2005): 581–83. doi:10.1134/1.2001060.
- [**Algora09**] "III-V multijunction solar cells for ultra-high concentration photovoltaics" Algora et al. Proc. Of the 34th IEEE PVSC, Philadelphia(USA), June 2009
- [**Atwater10**] Atwater, Harry A., and Albert Polman. "Plasmonics for Improved Photovoltaic Devices." *Nature Materials* 9, no. 3 (February 19, 2010): 205–13. doi:10.1038/nmat2629.
- [**Aydin11**] Aydin, Koray, Vivian E. Ferry, Ryan M. Briggs, and Harry A. Atwater. "Broadband Polarization-Independent Resonant Light Absorption Using Ultrathin Plasmonic Super Absorbers." *Nature Communications* 2 (November 1, 2011): 517. doi:10.1038/ncomms1528.
- [**Baca97**] Baca, A. G, F Ren, J. C Zolper, R. D Briggs, and S. J Pearton. "A Survey of Ohmic Contacts to III-V Compound Semiconductors." *Thin Solid Films* 308–9 (October 31, 1997): 599–606. doi:10.1016/S0040-6090(97)00439-2.
- [**Baenard96**] Baenard, W. O., G. Myburg, F. D. Auret, S. A. Goodman, and W. E. Meyer. "Metal Contacts to Gallium Arsenide." *Journal of Electronic Materials* 25, no. 11 (November 1, 1996): 1695–1702. doi:10.1007/s11664-996-0024-1.
- [**Barnes03**] Barnes, William L., Alain Dereux, and Thomas W. Ebbesen. "Surface Plasmon Subwavelength Optics." *Nature* 424, no. 6950 (Agosto 2003): 824–30. doi:10.1038/nature01937.
- [**Bedair79**] S. M. Bedair, M. F. Lamorte and J. R. Hauser, *Appl. Phys. Lett.*,1979, 34, 38–40; J. A. Hutchby, R. J. Markunas, and S. M. Bedair,14th Critical Reviews of Technology Conference, Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers, 1985, pp. 40–61.
- [**BGS15**] World Mineral Production 2009-2013. British Geological Survey. ISBN 978-0-85272-849-9
- [**Bohren08**] Bohren, Craig F., and Donald R. Huffman. *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*. John Wiley & Sons, 2008.

- [**Boltasseva11**] Boltasseva, Alexandra, and Harry Atwater. “Low-Loss Plasmonic Metamaterials.” *SCIENCE*, January 21, 2011. <http://docs.lib.purdue.edu/nanopub/1071>.
- [**Brewer**] brewerscience.com
- [**Brillson93**] Brillson, L. J. *Contacts to Semiconductors: Fundamentals and Technology*. Noyes, 1993.
- [**Caban08**] Caban, Karolina. “Overpotential Deposition of Copper on Gold Micro- and Nanoelectrodes.” *Journal of Solid State Electrochemistry* 13, no. 5 (June 25, 2008): 733–44. doi:10.1007/s10008-008-0603-6.
- [**Castanedo86**] Castanedo, R., R. Asomoza, G. Jiménez, S. Romero, and J. L. Peña. “Contact Resistivity and Secondary Ion Mass spectroscopy–Auger Analysis of Au/Cr Contacts on p–GaAs.” *Journal of Vacuum Science & Technology A* 4, no. 3 (May 1, 1986): 814–17. doi:10.1116/1.573781.
- [**Catchpole08**] Catchpole, K. R., and A. Polman. “Design Principles for Particle Plasmon Enhanced Solar Cells.” *Applied Physics Letters* 93, no. 19 (November 10, 2008): 191113. doi:10.1063/1.3021072.
- [**Catrysse10**] Catrysse, Peter B., and Shanhui Fan. “Nanopatterned Metallic Films for Use As Transparent Conductive Electrodes in Optoelectronic Devices.” *Nano Letters* 10, no. 8 (Agosto 2010): 2944–49. doi:10.1021/nl1011239.
- [**Chen86**] Chen, C. L., L. J. Mahoney, M. C. Finn, R. C. Brooks, A. Chu, and J. G. Mavroides. “Low Resistance Pd/Ge/Au and Ge/Pd/Au Ohmic Contacts to N–type GaAs.” *Applied Physics Letters* 48, no. 8 (February 24, 1986): 535–37. doi:10.1063/1.96498.
- [**Chen01**] Chen, Z.; Cotterell, B.; Wang, W.; Guenther, E.; Chua, S. J. *Thin Solid Films* **2001**, *394*, 202–206.
- [**Clawson01**] A. R. Clawson, *Materials Science and Engineering*, 31,1 (2001)
- [**Cohen83**] Cohen, Simon S. “Contact Resistance and Methods for Its Determination.” *Thin Solid Films* 104, no. 3–4 (June 24, 1983): 361–79. doi:10.1016/0040-6090(83)90577-1.
- [**Convers77**] Convers Wyeth, N. “Sheet Resistance Component of Series Resistance in a Solar Cell as a Function of Grid Geometry.” *Solid-State Electronics* 20, no. 7 (July 1977): 629–34. doi:10.1016/0038-1101(77)90103-4.

Referencias

- [**Deb84**] Deb, S., and B. Ghosh. "Series Resistance and Optimum Grid Design for a Thin Film Solar Cell of Rectangular Shape." *Solar Cells* 13, no. 2 (Diciembre 1984): 145–62. doi:10.1016/0379-6787(84)90005-X.
- [**Defforge12**] Defforge, Thomas, Jérôme Billoué, Marianne Diatta, François Tran-Van, and Gaël Gautier. "Copper-Selective Electrochemical Filling of Macropore Arrays for through-Silicon via Applications." *Nanoscale Research Letters* 7, no. 1 (July 9, 2012): 1–7. doi:10.1186/1556-276X-7-375.
- [**Dimroth14**] Dimroth, Frank, Matthias Grave, Paul Beutel, Ulrich Fiedeler, Christian Karcher, Thomas N. D. Tibbits, Eduard Oliva, et al. "Wafer Bonded Four-Junction GaInP/GaAs//GaInAsP/GaInAs Concentrator Solar Cells with 44.7% Efficiency." *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 22, no. 3 (March 1, 2014): 277–82. doi:10.1002/pip.2475.
- [**Ebbesen98**] Ebbesen, T. W., H. J. Lezec, H. F. Ghaemi, T. Thio, and P. A. Wolff. "Extraordinary Optical Transmission through Sub-Wavelength Hole Arrays." *Nature* 391, no. 6668 (February 12, 1998): 667–69. doi:10.1038/35570.
- [**Eisele01**] Eisele, C., C. E. Nebel, and M. Stutzmann. "Periodic Light Coupler Gratings in Amorphous Thin Film Solar Cells." *Journal of Applied Physics* 89, no. 12 (June 15, 2001): 7722–26. doi:10.1063/1.1370996.
- [**Emery02**] Emery, K., D. Myers, and S. Kurtz. "What Is the Appropriate Reference Spectrum for Characterizing Concentrator Cells?" In *Conference Record of the Twenty-Ninth IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 2002*, 840–43, 2002. doi:10.1109/PVSC.2002.1190710.
- [**Feynman59**] "There's plenty of room at the bottom" Feynman. *American Physical Society Meeting, Caltech 1959*
- [**Fleury02**] "Rapid electroplating of insulators", Vincent Fleury, Wesley A. Watters, Levy Allam & Thierry Devers, *Nature* 416, 716 (2002).
- [**Forrest 04**] Forrest, S. R. *Nature* 2004, 428, 911–918.
- [**Fraunhofer14**] review Fraunhofer
- [**GarciaVara10**] "Desarrollo de células solares de doble unión de GaInP/GaAs para concentraciones luminosas elevadas" García Vara 2010 Tesis Doctoral

Referencias

- [**Gottscho92**] Gottscho, Richard A., C. W. Jurgensen, and D. J. Vitkavage. "Microscopic Uniformity in Plasma Etching." *Journal of Vacuum Science & Technology B* 10, no. 5 (September 1, 1992): 2133–47. doi: 10.1116/1.586180.
- [**Green07**] Green, Todd A. "Gold Electrodeposition for Microelectronic, Optoelectronic and Microsystem Applications." *Gold Bulletin* 40, no. 2 (June 1, 2007): 105–14. doi:10.1007/BF03215566.
- [**Grujicic02**] Grujicic, Darko, and Batric Pesic. "Electrodeposition of Copper: The Nucleation Mechanisms." *Electrochimica Acta* 47, no. 18 (July 18, 2002): 2901–12. doi:10.1016/S0013-4686(02)00161-5.
- [**Heiblum82**] Heiblum, M., M. I. Nathan, and C. A. Chang. "Characteristics of AuGeNi Ohmic Contacts to GaAs." *Solid State Electronics* 25 (March 1, 1982): 185–95. doi:10.1016/0038-1101(82)90106-X.
- [**Ho89**] Ho, P. S., and T. Kwok. "Electromigration in Metals." *Reports on Progress in Physics* 52, no. 3 (March 1, 1989): 301. doi: 10.1088/0034-4885/52/3/002.
- [**Homola08**] Homola, Jirri. "Surface Plasmon Resonance Sensors for Detection of Chemical and Biological Species." *Chemical Reviews* 108, no. 2 (2008): 462–93.
- [**Hu06**] Hu, Zhongmin, and Tom Ritzdorf. "Superconformal Electrochemical Deposition of Gold for Metallization in Microelectronic Devices." *Journal of The Electrochemical Society* 153, no. 7 (July 1, 2006): C467–71. doi:10.1149/1.2196670.
- [**Huang10**] Huang, Rui, W. Robl, H. Ceric, T. Detzel, and G. Dehm. "Stress, Sheet Resistance, and Microstructure Evolution of Electroplated Cu Films During Self-Annealing." *IEEE Transactions on Device and Materials Reliability* 10, no. 1 (March 2010): 47–54. doi:10.1109/TDMR.2009.2032768.
- [**Hulten97**] Hulten, John C., Charles J. Patrissi, David L. Miner, Erin R. Crosthwait, Elizabeth B. Oberhauser, and Charles R. Martin. "Changes in the Shape and Optical Properties of Gold Nanoparticles Contained within Alumina Membranes Due to Low-Temperature Annealing." *The Journal of Physical Chemistry B* 101, no. 39 (September 1, 1997): 7727–31. doi: 10.1021/jp971267w.
- [**IDAE11**] Proyecto SECH-SPAHOUSEC del Instituto para la Diversificación y Ahorro de la Energía(IDAE) 2011.

Referencias

- [**Johnson**] Johnson, P. B., and R. W. Christy. "Optical Constants of the Noble Metals." *Physical Review B* 6, no. 12 (December 15, 1972): 4370–79. doi:10.1103/PhysRevB.6.4370.
- [**J-Liew04**] J-Liew, M., S. Sobri, and S. Roy. "Characterisation of a Thiosulphate–sulphite Gold Electrodeposition Process." *Electrochimica Acta, Electrochemical Micro & Nano Technologies (EMT 2004) Selection of papers from the 5th International Symposium (EMT 2004, 29 September - 01 October 2004, Tokyo, Japan, 51, no. 5 (November 10, 2005): 877–81.* doi:10.1016/j.electacta.2005.05.060.
- [**Josell13**] Josell, D., and T. P. Moffat. "Extreme Bottom-up Filling of Through Silicon Vias and Damascene Trenches with Gold in a Sulfite Electrolyte." *Journal of The Electrochemical Society* 160, no. 12 (January 1, 2013): D3035–39. doi:10.1149/2.007312jes.
- [**Kang07**] Kang, M. G.; Guo, L. J. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 1391–1396.
- [**King07**] R. R. King, D. C. Law, K. M. Edmondson, C. M. Fetzer, G. S. Kinsey, H. Yoon, R. A. Sherif and N. H. Karam, *Appl. Phys. Lett.*, 2007, 90, 183516.
- [**Knight13**] Knight, Mark W., Yumin Wang, Alexander S. Urban, Ali Sobhani, Bob Y. Zheng, Peter Nordlander, and Naomi J. Halas. "Embedding Plasmonic Nanostructure Diodes Enhances Hot Electron Emission." *Nano Letters* 13, no. 4 (Abril 2013): 1687–92. doi:10.1021/nl400196z.
- [**Lal12**] Lal, Surbhi, Jason H. Hafner, Naomi J. Halas, Stephan Link, and Peter Nordlander. "Noble Metal Nanowires: From Plasmon Waveguides to Passive and Active Devices." *Accounts of Chemical Research* 45, no. 11 (November 20, 2012): 1887–95. doi:10.1021/ar300133j.
- [**Luk'yanchuk06**] Luk'yanchuk, B. S., and V. Ternovsky. "Light Scattering by a Thin Wire with a Surface-Plasmon Resonance: Bifurcations of the Poynting Vector Field." *Physical Review B* 73, no. 23 (June 28, 2006): 235432. doi:10.1103/PhysRevB.73.235432.
- [**Lumerical**] Lumerical Solutions, Inc. <http://www.lumerical.com/tcad-products/fdtd/>
- [**Marti96**] Martí, Antonio, and Gerardo L. Araújo. "Limiting Efficiencies for Photovoltaic Energy Conversion in Multigap Systems." *Solar Energy Materials and Solar Cells* 43, no. 2 (September 1, 1996): 203–22. doi: 10.1016/0927-0248(96)00015-3.

Referencias

- [**Martin-Moreno01**] Martín-Moreno, L., F. J. García-Vidal, H. J. Lezec, K. M. Pellerin, T. Thio, J. B. Pendry, and T. W. Ebbesen. “Theory of Extraordinary Optical Transmission through Subwavelength Hole Arrays.” *Physical Review Letters* 86, no. 6 (February 5, 2001): 1114–17. doi:10.1103/PhysRevLett.86.1114.
- [**Massiot13**] Massiot, Inès, Clément Colin, Christophe Sauvan, Philippe Lalanne, Pere Roca i Cabarrocas, Jean-Luc Pelouard, and Stéphane Collin. “Multi-Resonant Absorption in Ultra-Thin Silicon Solar Cells with Metallic Nanowires.” *Optics Express* 21, no. S3 (May 6, 2013): A372–81. doi: 10.1364/OE.21.00A372.
- [**Matula79**] R. A. Matula, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 8, 1147 (1979)
- [**Meier84**] Meier, D.L., and D.K. Schroder. “Contact Resistance: Its Measurement and Relative Importance to Power Loss in a Solar Cell.” *IEEE Transactions on Electron Devices* 31, no. 5 (May 1984): 647–53. doi: 10.1109/T-ED.1984.21584.
- [**Mie**] Mie, Gustav. “Beiträge Zur Optik Trüber Medien, Speziell Kolloidaler Metallösungen.” *Annalen Der Physik* 330 (1908): 377–445. doi:10.1002/andp.19083300302.
- [**Moffat07**] Moffat, T. P., D. Wheeler, S. -K. Kim, and D. Josell. “Curvature Enhanced Adsorbate Coverage Mechanism for Bottom-up Superfilling and Bump Control in Damascene Processing.” *Electrochimica Acta, ELECTROCHEMICAL PROCESSING OF TAILORED MATERIALS Selection of papers from the 4th International Symposium (EPTM 2005) 3-5 October 2005, Kyoto, Japan*, 53, no. 1 (November 20, 2007): 145–54. doi:10.1016/j.electacta.2007.03.025.
- [**Moffat12**] Moffat, T. P., and D. Josell. “Extreme Bottom-Up Superfilling of Through-Silicon-Vias by Damascene Processing: Suppressor Disruption, Positive Feedback and Turing Patterns.” *Journal of The Electrochemical Society* 159, no. 4 (January 1, 2012): D208–16. doi:10.1149/2.040204jes.
- [**Mokkapati12**] Mokkapati, S., and K. R. Catchpole. “Nanophotonic Light Trapping in Solar Cells.” *Journal of Applied Physics* 112, no. 10 (November 15, 2012): 101101. doi:10.1063/1.4747795.
- [**Moore05**] John Moore, Sergio Luna. “Removal of Gold Impregnated Post-Etch Residue from Front and Backside Vias in a Single Process,” 2005.
- [**Moore79**] Moore, A. R. “An Optimized Grid Design for a Sun-Concentrator Solar Cell.” *RCA Review*, Vol. 40, June 1979, P. 140-152. 40 (June 1, 1979): 140–52.

Referencias

- [**Munday11**] Munday, Jeremy N., and Harry A. Atwater. "Large Integrated Absorption Enhancement in Plasmonic Solar Cells by Combining Metallic Gratings and Antireflection Coatings." *Nano Letters* 11, no. 6 (June 8, 2011): 2195–2201. doi:10.1021/nl101875t.
- [**Nakayama08**] Nakayama, Keisuke, Katsuaki Tanabe, and Harry A. Atwater. "Plasmonic Nanoparticle Enhanced Light Absorption in GaAs Solar Cells." *Applied Physics Letters* 93, no. 12 (September 22, 2008): 121904. doi:10.1063/1.2988288.
- [**Noh11**] Noh, Sang-Soo, Eun-Hey Choi, Yong-Hyuk Lee, Hyun-jin Ju, Sa-Kyun Rha, Boun-gju Lee, Dong-Kyu Kim, and Youn-Seoung Lee. "Optimization of Cu Electrodeposition Parameters for Through Silicon Via (TSV)." In *Physical and Failure Analysis of Integrated Circuits (IPFA)*, 2011 18th IEEE International Symposium on the, 1–4, 2011. doi: 10.1109/IPFA.2011.5992776.
- [**NREL15**] NREL
- [**Osaka97**] Osaka, T., A. Kodera, T. Misato, T. Homma, Y. Okinaka, and O. Yoshioka. "Electrodeposition of Soft Gold from a Thiosulfate–Sulfite Bath for Electronics Applications." *Journal of The Electrochemical Society* 144, no. 10 (October 1, 1997): 3462–69. doi:10.1149/1.1838033.
- [**Osaka06**] Osaka, Tetsuya, Yutaka Okinaka, Junji Sasano, and Masaru Kato. "Development of New Electrolytic and Electroless Gold Plating Processes for Electronics Applications." *Science and Technology of Advanced Materials*, 21st COE Program, Waseda University, "Practical Nano-Chemistry" 21st COE Program, Waseda University, "Practical Nano-Chemistry", 7, no. 5 (July 2006): 425–37. doi:10.1016/j.stam.2006.05.003.
- [**ONU15**] *Population, Consumption and Environment 2015*, Naciones Unidas. ISBN 978-92-1-151527-5
- [**Oxford**] Oxford Instruments plc.
- [**Palik**] Edward D. Palik. *Handbook of Optical Constants of Solids* ISBN: 978-0-12-544415-6
- [**Pillai10**] Pillai, S., and M. A. Green. "Plasmonics for Photovoltaic Applications." *Solar Energy Materials and Solar Cells*, PVSEC 18, 94, no. 9 (September 2010): 1481–86. doi:10.1016/j.solmat.2010.02.046.

Referencias

- [**Ren91**] Ren, F., A. B. Emerson, S. J. Pearton, T. R. Fullowan, and J. M. Brown. “Improvement of Ohmic Contacts on GaAs with Insitu Cleaning.” *Applied Physics Letters* 58, no. 10 (March 11, 1991): 1030–32. doi: 10.1063/1.104414.
- [**ReyStolle01**] “Desarrollo de células solares de GaAs para concentraciones luminosas muy elevadas” Rey-Stolle 2001 Tesis Doctoral
- [**Sammito13**] Sammito, Davide, Pierfrancesco Zilio, Gabriele Zacco, Julius Janusonis, and Filippo Romanato. “Light Trapping Properties of Metallic Gratings on Wafer-Based Silicon Solar Cells.” *Nano Energy* 2, no. 3 (May 2013): 337–42. doi:10.1016/j.nanoen.2012.10.008.
- [**Schlesinger00**] Schlesinger, Mordechai, and Milan Paunovic. *Modern Electroplating*. Wiley, 2000.
- [**Schneider10**] Schneider, J., *Understanding the Finite-Difference Time-Domain Method*, www.eecs.wsu.edu/»schneidj/ufdtd, 2010.
- [**Shen92**] Shen, T. C., G. B. Gao, and H. Morkoç. “Recent Developments in Ohmic Contacts for III–V Compound Semiconductors.” *Journal of Vacuum Science & Technology B* 10, no. 5 (September 1, 1992): 2113–32. doi: 10.1116/1.586179.
- [**Shi06**] Shi, S.X., and D.Z. Pan. “Wire Sizing with Scattering Effect for Nanoscale Interconnection.” In *Asia and South Pacific Conference on Design Automation, 2006*, 6 pp. – , 2006. doi:10.1109/ASPDAC.2006.1594735.
- [**Shiple**] Shipley Microposit s1800 series
- [**Smits58**] *BSTJ* 37: 3. May 1958: Measurement of Sheet Resistivities with the Four-Point Probe. (Smits, F.M.), 1958. <http://archive.org/details/bstj37-3-711>.
- [**Solargis**] Solargis.info
- [**Soukoulis11**] Soukoulis, Costas M., and Martin Wegener. “Past Achievements and Future Challenges in the Development of Three-Dimensional Photonic Metamaterials.” *Nature Photonics* 5, no. 9 (September 2011): 523–30. doi:10.1038/nphoton.2011.154.
- [**Søndergaard12**] Søndergaard, Thomas, Sergey M. Novikov, Tobias Holmgaard, René L. Eriksen, Jonas Beermann, Zhanghua Han, Kjeld Pedersen, and Sergey I. Bozhevolnyi. “Plasmonic Black Gold by Adiabatic Nanofocusing and Absorption of Light in Ultra-Sharp Convex Grooves.” *Nature Communications* 3 (2012): 969. doi:10.1038/ncomms1976.

Referencias

- [**Spectrolab08**] III–V multijunction solar cells for concentrating photovoltaics. Hector Cotal, Chris Fetzer, Joseph Boisvert, Geoffrey Kinsey, Richard King, Peter Hebert, Hojun Yoon and Nasser Karam Energy & Environmental Science (2008) DOI: 10.1039/b809257e
- [**Stareev93**] Stareev, G. “Formation of Extremely Low Resistance Ti/Pt/Au Ohmic Contacts to p–GaAs.” Applied Physics Letters 62, no. 22 (May 31, 1993): 2801–3. doi:10.1063/1.109214.
- [**Steiner14**] M. Steiner, A. Bösch, A. Dilger, F. Dimroth, T. Dörsam, et al., FLATCON[®] CPV module with 36.7 % efficiency equipped with four-junction solar cells, Progress in Photovoltaics: Research and Applications, in press (2014).
- [**Sukharev07**] Sukharev, Maxim, and Tamar Seideman. “Coherent Control of Light Propagation via Nanoparticle Arrays.” Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics 40, no. 11 (June 14, 2007): S283. doi:10.1088/0953-4075/40/11/S04.
- [**Thierry09**] Thierry, Benjamin, Jane Ng, Tina Krieg, and Hans J. Griesser. “A Robust Procedure for the Functionalization of Gold Nanorods and Noble Metal Nanoparticles.” Chemical Communications, no. 13 (March 16, 2009): 1724–26. doi:10.1039/B820137D.
- [**Tobias08**] Tobías, I., A. Luque, and A. Martí. “Light Intensity Enhancement by Diffracting Structures in Solar Cells.” Journal of Applied Physics 104, no. 3 (August 1, 2008): 034502. doi:10.1063/1.2960586.
- [**Tsai11**] Tsai, Tzu-Hsuan, and Jui-Hsiung Huang. “Electrochemical Investigations for Copper Electrodeposition of through-Silicon via.” Microelectronic Engineering 88, no. 2 (February 2011): 195–99. doi:10.1016/j.mee.2010.10.018.
- [**van de Groep12**] van de Groep, Jorik, Pierpaolo Spinelli, and Albert Polman. “Transparent Conducting Silver Nanowire Networks.” Nano Letters 12, no. 6 (June 13, 2012): 3138–44. doi:10.1021/nl301045a.
- [**van de Groep15**] van de Groep, Jorik, Dhritiman Gupta, Marc A. Verschuuren, Martijn M. Wienk, Rene A. J. Janssen, and Albert Polman. “Large-Area Soft-Imprinted Nanowire Networks as Light Trapping Transparent Conductors.” Scientific Reports 5 (June 19, 2015). doi:10.1038/srep11414.

- [**Wang95**] Wang, L. C., P. H. Hao, and B. J. Wu. “Low-temperature-processed (150–175 °C) Ge/Pd-based Ohmic Contacts ($\rho_c \sim 1 \times 10^{-6} \Omega \text{ cm}^2$) to n-GaAs.” *Applied Physics Letters* 67, no. 4 (July 24, 1995): 509–11. doi:10.1063/1.114552.
- [**Ward14**] Ward, J. Scott, Anna Duda, Daniel J. Friedman, John Geisz, William McMahon, and Michelle Young. “High Aspect Ratio Electrodeposited Ni/Au Contacts for GaAs-Based III–V Concentrator Solar Cells.” *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, March 1, 2014, n/a – n/a. doi:10.1002/pip.2490.
- [**WEC13**] World Energy Resources: A Summary 2013. World Energy Council. ISBN 978 0 946121 29 8
- [**Wen10**] Wen, Liu, Li Yueqiang, Chen Jianjun, Chen Yanling, Wang Xiaodong, and Yang Fuhua. “SEMICONDUCTOR DEVICES: Optimization of Grid Design for Solar Cells.” *Journal of Semiconductors* 31 (Enero 2010): 014006. doi:10.1088/1674-4926/31/1/014006.
- [**Wu04**] Wu, Z. C.; Chen, Z. H.; Du, X.; Logan, J. M.; Sippel, J.; Nikolou, M.; Kamaras, K.; Reynolds, J. R.; Tanner, D. B.; Hebard, A. F.; Rinzler, A. G. *Science* **2004**, *305*, 1273–1276.
- [**Yablonovitch82**] Yablonovitch, E., and G.D. Cody. “Intensity Enhancement in Textured Optical Sheets for Solar Cells.” *IEEE Transactions on Electron Devices* 29, no. 2 (February 1982): 300–305. doi:10.1109/T-ED.1982.20700.
- [**Yu10**] Yu, Zongfu, Aaswath Raman, and Shanhui Fan. “Fundamental Limit of Nanophotonic Light Trapping in Solar Cells.” *Proceedings of the National Academy of Sciences* 107, no. 41 (October 12, 2010): 17491–96. doi:10.1073/pnas.1008296107.
- [**Zhang05**] Zhang, M.; Fang, S. L.; Zakhidov, A. A.; Lee, S. B.; Aliev, A. E.; Williams, C. D.; Atkinson, K. R.; Baughman, R. H. *Science* **2005**, *309*, 1215–1219.
- [**Zongfu10**] Yu, Zongfu, Aaswath Raman, and Shanhui Fan. “Fundamental Limit of Nanophotonic Light Trapping in Solar Cells.” *Proceedings of the National Academy of Sciences* 107, no. 41 (October 12, 2010): 17491–96. doi:10.1073/pnas.1008296107.