



DEPARTAMENT DE FÍSICA APLICADA I ÒPTICA
Martí i Franquès 1, 08028 Barcelona

TÈCNIQUES DE CONFINAMENT ÒPTIC EN CÈL·LULES SOLARS SOBRE SUBSTRAT PLÀSTIC

Jordi Escarré i Palou

Memòria presentada per optar al grau de Doctor
Barcelona, Abril de 2008



DEPARTAMENT DE FÍSICA APLICADA I ÒPTICA
Martí i Franquès 1, 08028 Barcelona

TÈCNIQUES DE CONFINAMENT ÒPTIC EN CÈL·LULES SOLARS SOBRE SUBSTRAT PLÀSTIC

Jordi Escarré i Palou

Programa de doctorat: Tècniques Instrumentals de la Física i la Ciència de Materials

Bienni: 2002-2003

Tutor: Enric Bertran Serra

Director: Joan Bertomeu i Balagueró

Memòria presentada per optar al grau de Doctor

Barcelona, Abril de 2008

Als meus pares i al meu germà

Aquest treball s'ha dut a terme en el Grup d'Energia Solar del Laboratori de Materials en Capa Fina del Departament de Física Aplicada i Òptica de la Universitat de Barcelona. El Grup d'Energia Solar és membre de la Xarxa de Referència en Materials Avançats per a l'Energia de la Generalitat de Catalunya (XARMAE). El present treball ha estat dirigit pel Dr. Joan Bertomeu dins el marc del projecte europeu FLEXCELLENCE.

Agraïments

Aquesta tesi és el resultat de més de cinc anys de treball i no hauria estat possible sense l'ajuda i el suport rebuts per les persones que en aquestes poques línies enumero intentant de transmetre'ls el meu sincer agraïment.

En primer lloc, voldria agrair al Dr. José-Luís Morenza, aleshores director del departament de Física Aplicada i Òptica, per haver-me acceptat com a estudiant de doctorat.

Seguidament donar les gràcies al Dr. Joan Bertomeu per dirigir aquest treball d'investigació i haver estat sempre pendent de subministrar-me l'estabilitat econòmica necessària per dur a terme un projecte com aquest. De la mateixa manera voldria agrair al Dr. Jordi Andreu tota la confiança, ajuda i bones idees que ha aportat en el desenvolupament d'aquesta tesis, així com també tots els bons moments que hem passat anant de congrés (mai oblidaré l'estada a Hawaii, la cursa de rem al llac dels jardins del palau de Versalles i la carrera a peu coix en aquella platja a prop de Lisboa).

També vull agrair al Dr. José Miguel Asensi tot el coneixement que m'ha transmès en informàtica i control d'instruments. De manera molt especial, li vull donar les gràcies per tot el temps que ha dedicat en l'automatització dels sistemes de mesura (sense tu, José Miguel, encara estaria anotant mesures amb paper i llapis!).

Per dur a terme un treball experimental com aquest és important tenir uns bons mestres que t'introdueixin en el dipòsit i caracterització de capes primes. En aquest context voldria agrair al Dr. David Soler i la Dra. Marta Fonrodona tot el coneixement transmès, especialment en el dipòsit de capes de silici mitjançant HWCVD, així com també, per la seva amistat.

El Fernando Villar, company de fatigues, es mereixeria per ell sol un capítol sencer d'agraïment. Gràcies per haver-me ajudat sempre que ho he necessitat i per la teva amistat que ha fet de tots aquests anys un període de temps que mai oblidaré. Agrair-te tota la cultura musical transmesa (Què bons que són els U2!), així com també, les partides a "Globulos" (Per cert, ja tens actualitzada la fulla d'Excel?), els partits de "squash", el futbol (Al final va sortir la "Cuatro", eh? Això ni el duet Rijkaard-Van Basten!),... Moltes gràcies per tot mussolet!

Agrair també als restants membres del grup d'Energia Solar tota la seva ajuda, suport i amistat, sense ells tot hauria estat molt més difícil. Especialment, al Fredy

agrair-li la seva ajuda en les mesures òptiques (i, com no, les “cansades” excursions al castell de Montjuic!), al Marco els seus interessants temes de conversa (encara que alguns polèmics...Colom era català, no?), al Rubén els seus bons consells i les discussions sobre programació (Basic o Matlab?), al Dr. Aldrin Antony (“Aldrino” thanks for all, specially, for your friendship!), al Dr. Paolo Frigeri el seu interès en el treball (i pels nyoquis, excel·lents!), a la Delfina la seva energia i optimisme, al Dani el seu eficient treball en el dipòsit i caracterització de la plata (i també les interessants explicacions sobre cuines solars!) i a l’Oriol, el Carlo, la Sílvia i la Paz la seva simpatia.

També vull donar les gràcies a tots els membres de la Plataforma de Nanotecnologia del Parc Científic que en un moment o altre han col·laborat en l’estampació dels polímers i/o en la seva caracterització morfològica (Dra. E. Martínez, Dr. C. Mills, Dra. M. J. López, X. Sisquella i Dr. R. Pérez). Menció especial per la María Jesús per les moltes hores que l’he feta estar treballant davant un sistema tant “divertit” com el HEL però, en el fons, tampoc ens ho passàvem tant malament, oi?

Al Dr. J. Puigdollers li vull donar les gràcies pels motlles que m’ha cedit, així com per les seves interessants idees (De fet, una de les quals algun dia serà un Nature, oi?). També vull agrair l’ajuda i amabilitat del Dr. C. Voz i el Rafa (moltes gràcies per les mostres de silici amb textura piramidal). Al Dr. J. Díaz dels Serveis Científico-Tècnics li vull donar les gràcies per totes les imatges d’AFM que ha fet per aquest treball, així com les interessants discussions sobre polímers. També vull donar les gràcies als membres del taller mecànic (el Manel, el Sunyol i el Xavi) per la mecanització del sistema de mesura de l’ADF, així com també vull agrair a l’Andrés Romero el treball fet en el sistema electrònic pel control dels motors pas a pas del sistema i, al Paco tota l’ajuda i suport informàtic rebut.

A l’hora de desconnectar del treball de la tesis, també m’agradaria donar les gràcies al Dr. J. M. Fernández, a la Marta, al J. Solà i a la resta de membres del grup “Somsal” per haver-me introduït al teatre i fer-me gaudir d’una activitat que desconeixia amb molt bona companyia (Per cert, Què té la senyora O’Hara?). Al Jordi Solà, a més, també li vull agrair l’eficient treball administratiu que juntament amb la Sandra i la Dolors han dut a terme durant aquest període.

També donar les gràcies al Dr. C. Ferrater sense el qual molt probablement no hauria començat el llarg camí de la tesis, al Dr. E. Bertran per acceptar ser el meu tutor, al Dr. P. Serra per haver-me fet gaudir de les seves discussions, sobretot les relacionades amb l’”Eскурçó Negre” (Com es deia el pare d’en Baldrick?), al Dr. A.

Canillas company habitual de pràctiques, al Dr. A Lousa (moltes gràcies per l'ajuda en la mesura de gruixos i el tractament dels espectres de transmitància), als Drs. “paisas” William i Marjory, a la Dra. M. Colina, als Drs. C. Corbella i A. Pinyol, als Jordis (Romero i Céspedes), al J. Melskens, al Mike B., a la M. Calafat, al Carlos, al Martí i a tota la resta de companys del departament de Física Aplicada i Òptica per haver pogut gaudir de la seva companyia durant aquest període.

Durant tots aquests anys he compaginat la feina de la tesi amb l'estudi del segon cicle d'enginyeria electrònica. Realitzar les dues activitats m'hauria estat impossible sense l'ajuda i suport de companys de carrera com l'Anna, el David i el Pablo. Pablo moltes gràcies per la teva amistat, l'interès constant sobre l'evolució de la tesi i l'ajuda rebuda a l'hora d'estudiar, especialment, en època d'exàmens. Al David agrair-li les bones estones passades als laboratoris de pràctiques i en la preparació de treballs (El pòster sobre el radar va triomfar!). I a l'Anna donar-li les gràcies per ajudar-me sempre que l'he necessitat encara que a vegades l'hagi fet enfadar (perdona per les pràctiques de semiconductors).

També vull donar les gràcies a la Dolors Sallés per haver-me permès viure al seu pis de Barcelona durant tots aquests anys amb unes condicions immillorables. I, com no, vull donar les gràcies a tots els amics d'Osona pel seu interès i ajuda. De manera especial, li vull donar les gràcies a la Raquel (la meva millor amiga), a l'Albert Dorca (un amic dels de veritat), al Miquel Sala, al “Nonso” i al “xic” (per deixar-se guanyar sempre a tennis!).

I also acknowledge the IMT from Neuchâtel for the deposited solar cells.

També vull agrair els membres del tribunal per haver acceptat la nostra invitació i llegir aquest treball.

Finalment, vull acabar agraint a tota la família el suport i ajuda rebuts. Galileu va dir “Doneu-me un punt de suport i us mouré el món!”, jo aquest punt l'he trobat en la meva família, especialment, en els meus pares i el meu germà, l'esforç i paciència dels quals m'han permès recórrer aquest llarg camí d'estudis. Moltes gràcies per tot!

Jordi

Índex

1.-	Introducció	5
1.1.-	Energia solar	5
1.2.-	Eficiència teòrica màxima	5
1.3.-	Tecnologia fotovoltaica	8
1.4.-	Tecnologia de silici en capa prima	10
1.5.-	Tècniques de confinament òptic	12
1.6.-	Objectius, metodologia i estructura de la memòria	14
2.-	Experimental	17
2.1.-	Estampació	17
2.1.1.-	Litografia d'estampació en calent (HEL)	17
2.1.2.-	Elecció del polímer	19
2.1.3.-	Motlles	21
2.2.-	Caracterització morfològica	22
2.2.1.-	Microscòpia de forces atòmiques	22
2.2.2.-	Microscòpia òptica interferomètrica	30
2.2.3.-	Microscòpia electrònica de rastreig	30
2.3.-	Caracterització òptica	30
2.3.1.-	Mesura de la funció de distribució angular de la llum dispersada per una superfície	31
2.3.1.1.-	Descripció i disseny del sistema	31
2.3.1.2.-	Descripció del procés de mesura	33
2.3.1.3.-	Magnituds inferides del procés de mesura	35
2.3.2.-	Mesura amb esfera integradora	36
3.-	Resultats d'estampació	41
3.1.-	Transferència d'estructures aleatòries	41
3.1.1.-	Rugositat nanomètrica	41
3.1.1.1.-	Asahi-U	42
3.1.1.1.1.-	PMMA	42
3.1.1.1.2.-	PEN	44

3.1.1.2.-	Plata calenta	53
3.1.1.2.1.-	Evolució de la textura amb la temperatura	53
3.1.1.2.2.-	Evolució de la textura amb la força	55
3.1.2.-	Rugositat micromètrica	61
3.1.2.1.-	Vidre esmerilat	61
3.1.2.1.1.-	PMMA	61
3.1.2.1.2.-	PEN	63
3.1.2.2.-	Textura piramidal	66
3.2.-	Transferència d'estructures regulars	70
3.2.1.-	Estructura periòdica 1	71
3.2.2.-	Estructura periòdica 2	76
3.2.3.-	Textura piramidal periòdica	81
4.-	Caracterització òptica dels reflectors	83
4.1.-	Estructures aleatòries	83
4.1.1.-	Rugositat nanomètrica	83
4.1.1.1.-	Asahi-U	83
4.1.1.2.-	Plata calenta	91
4.1.1.2.1.-	Evolució amb la temperatura	91
4.1.1.2.2.-	Evolució amb la força	96
4.1.2.-	Rugositat micromètrica	103
4.1.2.1.-	Vidre esmerilat	103
4.1.2.2.-	Textura piramidal	105
4.2.-	Estructures regulars	108
4.2.1.-	Estructura periòdica 1	108
4.2.2.-	Estructura periòdica 2	112
5.-	Aplicació a cèl·lules solars	115
5.1.-	HWCVD	115
5.2.-	PECVD	117
5.2.1.-	Textures aleatòries nanomètriques	118
5.2.2.-	Textura piramidal micromètrica	122

5.2.3.- Textura piramidal periòdica	129
6.- Conclusions _____	131
7.- Referències _____	137

1. Introducció

1.1. Energia solar

El Sol és amb diferència la font d'energia més important que té la Terra. L'astre subministra una potència promig de 180 Watts per cada metre quadrat de la superfície del planeta. Així, cada any la Terra rep una energia de 2.9×10^{24} J provinent del Sol, la qual supera en més d'un factor 7000 el total d'energia consumida anualment al món. Mitjançant la tecnologia fotovoltaica actual (eficiències $\sim 10\%$) es podrien cobrir les necessitats energètiques mundials utilitzant únicament un 0.08% de la superfície del planeta. En el cas concret de Catalunya, l'àrea requerida seria de 309 km² el que correspondria aproximadament a tenir una superfície de 44 m² de plaques fotovoltaïques per habitant. Aquestes dades mostren el gran potencial que té l'energia fotovoltaica per convertir-se en el futur en una de les principals fonts d'energia elèctrica del món.

1.2. Eficiència teòrica màxima

Un punt important abans de discutir sobre els pros i els contres de les diferents tecnologies fotovoltaïques és tenir coneixement de l'eficiència de conversió màxima que hom pot esperar d'una cèl·lula solar. En aquest apartat s'estimen els valors màxims d'eficiència d'una junció simple en funció de l'energia de la banda prohibida (E_g) del material utilitzat [Shah, 2004]. Part de la llum provinent del Sol que entra en una cèl·lula fotovoltaica s'absorbeix, creant parelles electró-forat que, posteriorment, es separen degut al camp elèctric generat en la junció donant lloc a un corrent elèctric. El màxim valor d'aquest corrent es pot estimar considerant que tots els fotons de l'espectre solar AM 1.5 amb energia superior al gap del material semiconductor que forma la cèl·lula s'absorbeixen, i que totes les parelles electró-forat generades contribueixen al corrent sense que cap d'elles recombini prèviament. Així, a la figura 1.1 (A) es mostra la densitat de corrent en curtcircuit (J_{sc}) màxima estimada en funció del gap del material amb què s'ha fabricat la cèl·lula.

El valor màxim de tensió en circuit obert (V_{oc}) que pot donar una cèl·lula es pot inferir a partir de la seva característica $J(V)$:

$$J = J_0 \left(e^{\frac{q \cdot V}{k \cdot T}} - 1 \right) - J_{sc} \quad (1.1)$$

on k és la constant de Boltzmann, q la càrrega de l'electró, T la temperatura a la que treballa el dispositiu i J_0 la densitat de corrent de saturació en invers. El valor mínim que pren aquesta última en funció del gap del material ve determinat per la següent relació empírica [Green, 1982]:

$$J_0 = J_{00} \cdot e^{\frac{-E_g}{k \cdot T}} \quad \text{on} \quad J_{00} = 1.5 \cdot 10^5 \text{ (A/cm}^2\text{)} \quad (1.2)$$

Així, el valor límit de V_{oc} es pot calcular fàcilment a través de la següent expressió:

$$q \cdot V_{oc} = E_g + k \cdot T \cdot \ln \left(\frac{J_{sc}}{J_{00}} \right) \quad (1.3)$$

A la figura 1.1 (B) es mostren els valors màxims de V_{oc} calculats mitjançant (1.3) en funció de quin sigui el gap del semiconductor utilitzat.

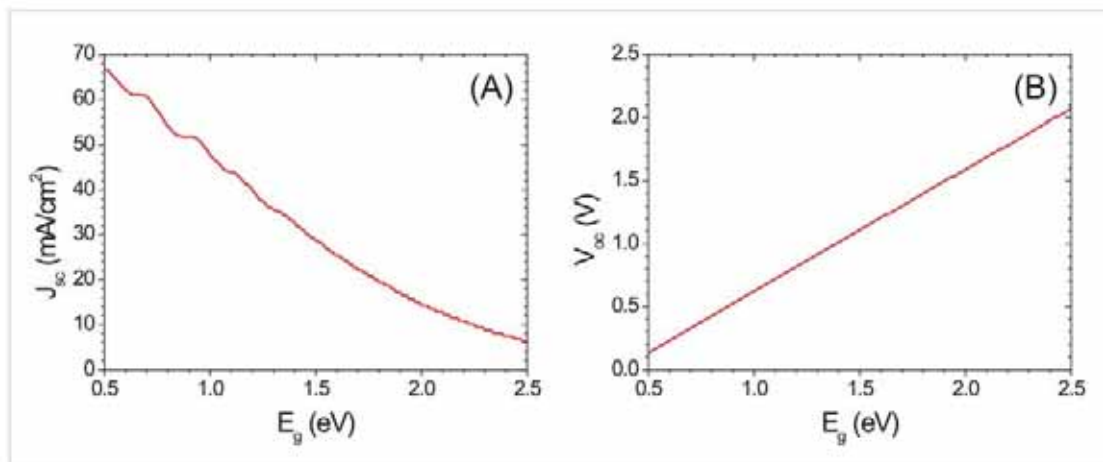


Figura 1.1. Valors màxims de la densitat de corrent de curtcircuit (J_{sc}) (A) i de la tensió en circuit obert (V_{oc}) (B) que es poden obtenir per una junció simple il·luminada amb l'espectre solar AM 1.5 en funció del gap del material amb què està fabricada.

El factor de forma (FF) d'una cèl·lula es defineix com:

$$FF = \frac{J_M \cdot V_M}{J_{sc} \cdot V_{oc}} \quad (1.4)$$

on J_M i V_M són la densitat de corrent i la tensió al punt en el qual la cèl·lula subministra la màxima potència. A partir de l'equació (1.1) i maximitzant el producte ($J \cdot V$) s'arriba a la següent expressió:

$$\frac{J_{sc}}{J_0} \approx \frac{q \cdot V_M}{k \cdot T} \cdot e^{\frac{q \cdot V_M}{k \cdot T}} \quad (1.5)$$

Aquesta equació es pot solucionar numèricament, després de substituir J_0 per (1.2), obtenint els valors màxims de V_M en funció de E_g . Un cop determinada la tensió al punt de potència màxima es pot determinar el corrent a partir de l'equació (1.1), i calcular el valor màxim del factor de forma en funció del gap del material (figura 1.2 (A)).

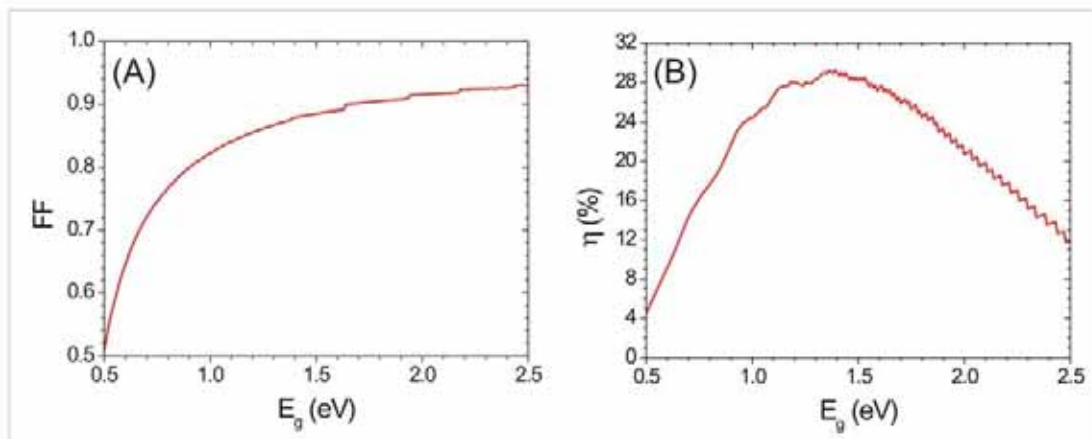


Figura 1.2. Valors màxims de factor de forma (FF) (A) i eficiència (η) (B) que pot tenir una cèl·lula solar en funció del gap del material amb què està fabricada

Finalment, es pot estimar el màxim valor d'eficiència (η) que es pot obtenir d'una cèl·lula solar a partir de la següent expressió:

$$\eta(\%) = \frac{J_{sc} \cdot V_{oc} \cdot FF}{P} \cdot 100 \quad (1.6)$$

on P és la potència de llum incident. A la figura 1.2 (B) es mostra l'eficiència màxima en funció del gap del material. Així, una cèl·lula solar hauria d'estar fabricada a partir d'un material semiconductor amb un gap directe entorn als 1.5 eV, un elevat coeficient d'absorció ($\sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$), una longitud de difusió llarga i una velocitat de recombinació baixa. Amb aquest material ideal s'esperaria arribar a valors d'eficiència pròxims al 30%.

Fins aquí s'ha parlat de l'eficiència màxima que es pot esperar treballant amb juncions simples. No obstant, aquests límits d'eficiència poden augmentar si es col·loquen diferents juncions en sèrie. Teòricament, s'ha demostrat que dispositius amb quatre juncions poden presentar una eficiència màxima del 53% i, en el cas ideal, d'un dispositiu amb infinites juncions l'eficiència quedaria limitada al 68% [Birkmire, 2001].

1.3. Tecnologia fotovoltaica

La tecnologia fotovoltaica més desenvolupada és la corresponent al silici monocristal·lí (c-Si) on, per la fabricació de les cèl·lules solars, s'utilitzen molts dels processos establerts en la microelectrònica. El silici és un material semiconductor molt abundant ($\sim 15\%$ de la composició de la terra en massa) amb gap indirecte al voltant d'1.1 eV. Per tal que el silici absorbeixi de forma efectiva la llum solar ha de tenir un gruix de més de 200 μm . Utilitzant aquest tipus de tecnologia s'han aconseguit eficiències pròximes al 25% en cèl·lules de laboratori i al 23% en mòduls comercials [Green, 2007]. Observant la figura 1.2 (B) es pot veure que el màxim valor d'eficiència que es pot obtenir utilitzant silici ($\sim 27\%$) és molt proper als valors obtinguts a la pràctica, cosa que implica un estret marge de millora per aquest tipus de tecnologia. El principal desavantatge del silici monocristal·lí és l'alt cost de producció dels mòduls, associat als processos de purificació del silici i creixement de les oblees, que ha fet necessari el desenvolupament d'altres tecnologies amb un cost més baix. Una d'elles és la del silici multicristal·lí (mc-Si), en la qual el silici en estat líquid es deixa solidificar obtenint lingots amb cristalls de diferents mides. Aquest material presenta un nombre de defectes més elevat que en el cas del c-Si, fent disminuir l'eficiència dels dispositius que s'obtenen, la qual es troba entorn al 20% per cèl·lules de laboratori i al 15% per mòduls comercials [Green, 2007]. El cost d'aquestes cèl·lules continua sent massa elevat, tot i que, juntament amb les cèl·lules de c-Si, dominen aproximadament el 85% del mercat fotovoltaic.

La tecnologia en capa prima es presenta, actualment, com l'alternativa més interessant per disminuir el cost de les cèl·lules solars. El factor decisiu és que en aquest tipus de tecnologia es dipositen capes de material semiconductor amb gruixos inferiors a 2 μm , el que equival a gastar entre 100 i 1000 vegades menys material que en la tecnologia tradicional d'oblea (c-Si i mc-Si). A més, les capes es poden dipositar sobre substrats de baix cost (vidre, acer inoxidable o plàstics) de dimensions més grans que les oblees, fent que la unitat de producció sigui més gran i, per tant, reduint els costos de fabricació. Un altre avantatge és el fet de poder dipositar les cèl·lules solars sobre substrats flexibles com plàstic [Bailat, 2005] o acer inoxidable [Guha, 1997]. La flexibilitat del substrat facilita la integrabilitat arquitectònica dels mòduls, i permet reduir tant els costos de distribució com els de producció mitjançant processos de fabricació industrials anomenats "roll-to-roll". Aquesta tecnologia permet dipositar de manera contínua les diferents capes que formen el dispositiu sobre un substrat flexible de grans dimensions que entra i surt del sistema de dipòsit en forma de bobina. Una de les empreses que utilitza aquesta tecnologia és *United Solar*, amb un sistema capaç de dipositar fins a nou capes de silici amorf (intrínsec i dopat) de forma simultània sobre sis substrats d'acer inoxidable de 2.6 km de llarg, 36 cm d'ample i 127 μm de gruix a una velocitat de 1 cm/s [Izu, 2003]. L'avantatge d'utilitzar plàstic com a substrat, en comptes d'acer inoxidable, és que, en ser aïllant, facilita la interconnexió monolítica de les cèl·lules per obtenir mòduls fotovoltaics a mida. Per contra, la majoria de plàstics (especialment els de baix cost) solen ser menys resistents a la temperatura, i el dipòsit de capes de material semiconductor de qualitat es complica.

Un altre punt important a remarcar és que la idea de la capa prima també ha obert les portes a altres materials semiconductors (GaAs, CdTe, Cu_2S , InP,...) per ser utilitzats en cèl·lules solars, ja que l'únic material prou barat per utilitzar-lo en forma d'oblea per fabricar dispositius és el silici. El CdTe és un semiconductor òptim ja que presenta un gap directe molt proper als 1.5 eV que, com s'ha vist a l'apartat anterior, és el valor considerat ideal. Utilitzant aquest material s'han aconseguit eficiències entorn al 16.5% en cèl·lules de laboratori [Wu, 2001] i al 10.7% en mòduls [Cunningham, 2000]. Tot i els bons resultats obtinguts, aquests materials no aconsegueixen desbancar el silici del seu paper dominant degut en alguns dels cassos a la seva toxicitat i/o a la seva manca de disponibilitat.

Referent al dipòsit de silici en capa prima, el material més estudiat i utilitzat és el silici amorf hidrogenat (a-Si:H) [Street, 1991; Soler, 2004]. Aquest es comporta com

un semiconductor amb gap directe entorn als 1.7 eV cosa que permet obtenir dispositius amb un gruix total inferior a 1 μm . El principal problema d'aquest material és la degradació de les seves propietats elèctriques sota il·luminació degut a la generació de defectes induïts per la llum [Staebler i Wronski, 1977]. Tot i aquest problema s'han aconseguit eficiències al voltant del 9.5% per cèl·lules de laboratori després de 800 hores d'il·luminació [Meier, 2004]. Paral·lelament al a-Si:H s'ha desenvolupat el silici policristal·lí (poli-Si:H) [Iiduka, 1997] i el microcristal·lí ($\mu\text{c-Si:H}$) [Shah, 2003], el qual consisteix en cristalls de silici immersos dins una fase amorfa. Aquests materials tenen el gap indirecte pròxim als 1.1 eV del silici monocristal·lí i les seves propietats no es degraden amb la llum. Fins el moment pel $\mu\text{c-Si:H}$ s'han obtingut eficiències al voltant del 10.1% per cèl·lules de laboratori [Yamamoto, 1999].

Finalment, una alternativa interessant a les tecnologies en capa prima són els semiconductors orgànics. En aquests l'absorció de la llum crea excitons (parells electró-forat lligats) en comptes de càrregues lliures. Aquests tenen una mobilitat baixa i per evitar la seva recombinació les capes han de tenir un gruix inferior als 100 nm. Fins al moment es troben reportades eficiències relativament baixes entorn al 3% per cèl·lules de laboratori [Lee, 2006]. El principal avantatge d'aquests dispositius es que requereixen una tecnologia menys avançada per la seva producció que les cèl·lules solars en capa prima, cosa que permet reduir els costos de producció associats [Chopra, 2004].

1.4. Tecnologia de silici en capa prima

Els dispositius fotovoltaics de silici amorf i microcristal·lí més simples es basen en el dipòsit d'una capa dopada p, una d'intrínseca i una de dopada n. A la figura 1.3. es mostren les dues possibles configuracions en què es pot dipositar una cèl·lula solar: superstrat i substrat [Brammer, 2002]. En la primera s'utilitza un substrat transparent i la llum entra al dispositiu a través seu. El contacte frontal en aquesta configuració es fa utilitzant una capa d'òxid conductor i transparent (Transparent Conductive Oxide, TCO). Els materials que més s'utilitzen per fer aquesta funció són l'òxid d'estany dopat amb fluor ($\text{SnO}_2\text{:F}$), l'òxid d'estany i indi (Indium Tin Oxide, ITO), l'òxid de zinc (ZnO) i l'òxid de zinc dopat amb alumini (ZnO:Al). Els dos últims presenten una millor resistència a atmosferes riques en hidrogen atòmic, les quals es solen trobar en la

majoria de processos de dipòsit de silici microcristal·lí i amorf, com per exemple el dipòsit químic en fase vapor assistit per filament calent (Hot Wire Chemical Vapour Deposition, HWCVD) [Wiesmann, 1979; Cifre, 1994] i assistit per plasma (Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition, PECVD) [Curtins, 1987; Nasuno, 2002]. Quan s'utilitza aquesta configuració es sol utilitzar una estructura p-i-n, el nom de la qual ve donat per l'ordre en què es dipositen les diferents capes de silici. En aquesta estructura una capa de TCO fa la funció de contacte frontal. Referent a la configuració substrat, la llum entra per les capes i no és necessari que el substrat sigui transparent. En aquest cas s'utilitza una estructura n-i-p. En els dos cassos es busca que la il·luminació sigui a través de la capa p per tal de col·lectar més forats ja que la mobilitat d'aquests és més petita que la dels electrons.

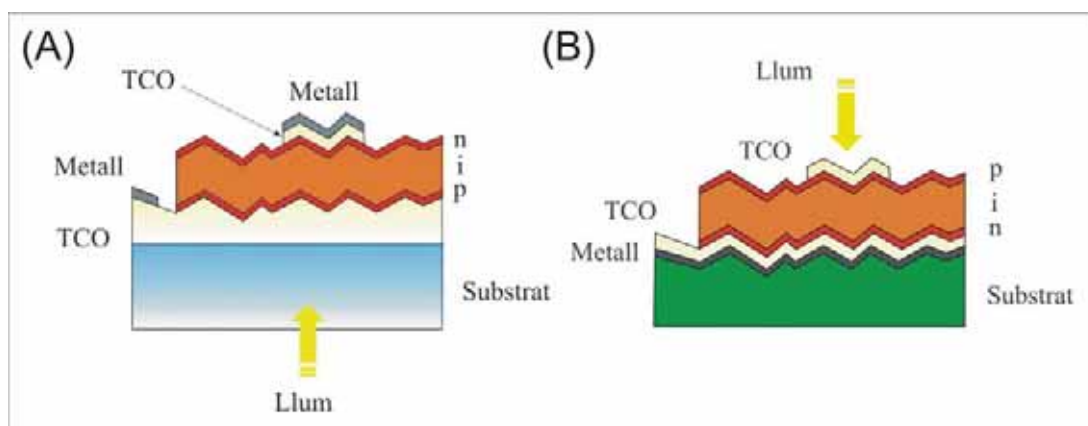


Figura 1.3. A l'esquerra (A), esquema d'una cèl·lula solar en configuració superstrat on la llum entra al dispositiu a través del substrat. A la dreta (B), esquema d'una cèl·lula solar en configuració substrat on la llum entra pel costat oposat al substrat.

En aquestes cèl·lules solars, la col·lecció dels portadors generats per la llum es basa en el camp elèctric existent a la capa intrínseca. L'eficiència de col·lecció va lligada amb la magnitud del camp elèctric i, per tal que aquest sigui gran, es necessita tenir capes intrínseques primes. En aprimar la capa s'utilitza menys matèria prima i es redueix el temps de fabricació, la qual cosa porta a dispositius més barats. No obstant, en disminuir el gruix de la capa intrínseca es redueix el nombre de portadors fotogenerats. Aquest problema afecta de manera més important als dispositius de silici microcristal·lí, a conseqüència del seu gap indirecte. Això fa que la probabilitat d'absorció d'un fotó sigui menor que pel cas del silici amorf, ja que per conservar el

moment en el procés d'absorció es fa necessària la presència d'un fonó. Així, en aprimar el dispositiu, la intensitat de curtcircuit depèn críticament d'estratègies òptiques per optimitzar l'absorció de llum a la zona activa [Morris, 1989]. El conjunt d'aquestes tècniques es coneix amb el nom de confinament òptic.

Fins el moment present, les millors cèl·lules de silici amorf i microcristal·lí reportades presenten densitats de corrent en curtcircuit de 17.5 i 24.4 mA/cm², respectivament [Green, 2007]. Els límits teòrics per la densitat de corrent es mostren a la figura 1.1 (A) i són de 21 mA/cm² pel silici amorf ($E_g \sim 1.75$ eV) i de 44 mA/cm² pel silici microcristal·lí ($E_g \sim 1.1$ eV). Pel silici amorf els corrents obtinguts gràcies a les tècniques de confinament òptic són acceptables, essent la V_{oc} i el FF els paràmetres que limiten el rendiment dels dispositius. En canvi, en el cas de cèl·lules solars microcristal·lines es solen aconseguir valors de densitat de corrent entre 20 i 25 mA/cm², molt inferiors als 44 mA/cm² que es poden obtenir teòricament. Així, en les cèl·lules solars de $\mu\text{-Si:H}$, el factor clau per augmentar la seva eficiència es troba en optimitzar les tècniques de confinament òptic.

1.5. Tècniques de confinament òptic

Dins el marc de la tecnologia de cèl·lules solars en capa prima, les dues estratègies de confinament òptic més utilitzades són el dipòsit de reflectors posteriors i l'ús de textures amb rugositats RMS compreses entre 20 i 160 nm sobre el substrat i/o en les capes que formen el dispositiu. El reflector permet que la radiació no absorbida en el primer pas per la capa activa torni a passar a través seu, mentre que les interfícies rugoses dispersen la llum possibilitant que pugui quedar confinada entre les dues capes de TCO que tenen un índex de refracció més baix que el del silici. Així, amb aquestes dues tècniques es pot incrementar el camí òptic de la llum i la seva absorció dins la zona activa de la cèl·lula.

L'estructura de reflector que presenta les millors propietats de reflectivitat consta d'una capa de TCO i una de plata [Banerjee, 1991; Müller, 2004]. Per altra banda, en cèl·lules solars amb configuració superstrat, la rugositat a les interfícies es sol aconseguir utilitzant com a contactes frontal TCO amb una textura rugosa. Aquesta es pot aconseguir de forma natural segons la tecnologia de dipòsit emprada, o mitjançant atacs químics posteriors al dipòsit. Un dels substrats més habituals és l'Asahi-U [Sato,

1992] que consisteix en vidre recobert per una capa rugosa d'òxid d'estany dopat amb fluor ($\text{SnO}_2\text{:F}$), preparada mitjançant CVD a pressió atmosfèrica (APCVD). Aquesta tècnica produeix capes amb una textura superficial rugosa molt interessant des del punt de vista òptic. En el cas d'altres TCO com l'òxid de zinc (ZnO), la rugositat es pot controlar a partir dels paràmetres de dipòsit, com és el cas de capes obtingudes mitjançant dipòsit químic en fase vapor a baixa pressió (Low Pressure Chemical Vapour Deposition, LPCVD) [Bailat, 2006], o bé, mitjançant atacs després del creixement, com és el cas de l'atac de capes de ZnO:Al amb àcid clorhídric (HCl), on, depenent del temps de l'atac i la concentració de l'àcid, es poden obtenir textures aleatòries amb diferents rugositats [Kluth, 2004].

En les cèl·lules solars en configuració substrat es pot dipositar el reflector posterior sobre els substrats rugosos anteriors, es poden obtenir les capes de TCO rugoses sobre el reflector pla [Feitknecht, 2001; Brammer, 2002], o es poden obtenir capes metàl·liques rugoses, típicament plata, per polvorització catòdica a altes temperatures (~ 400 °C) [Terrazzoni, 2006; Franken, 2006].

Una altra alternativa és texturar directament el substrat. En el cas d'utilitzar vidre aquest es pot texturar per mitjà d'atacs amb àcid fluorhídric (HF) o bé utilitzant processos d'estampació en calent en els quals el vidre s'escalfa fins a temperatures pròximes als 720 °C i es pressiona sobre ell un motlle amb la textura que es vol que adquireixi [Campbell, 2000]. En cas d'utilitzar substrats plàstics com el polietilè teraftalat (PET), aquests es poden intentar texturar atacant-los per mitjà d'un plasma d'oxigen [Shah, 2004].

Fins aquí s'ha vist com obtenir textures aleatòries que donen un confinament òptic eficient i que són relativament senzilles de generar. Una nova opció és utilitzar estructures regulars en forma de xarxes de difracció per dispersar la llum de forma més controlada [Eisele, 2001; Senoussaoui, 2004; Haug, 2006]. A partir de simulacions numèriques s'ha vist que el període ideal de les línies de cara a optimitzar el confinament ha d'ésser de 750 nm i la seva alçada ha d'estar compresa entre 200 i 300 nm [Haase, 2006]. No obstant, obtenir aquesta resolució i per una àrea gran no és trivial ni barat d'aconseguir.

1.6. Objectiu, metodologia i estructura de la memòria

L'objectiu d'aquest treball és obtenir substrats plàstics per cèl·lules solars en capa prima, flexibles, de baix cost, amb una textura òptima de cara al confinament òptic de la llum i compatibles amb el dipòsit de silici de qualitat.

A l'apartat anterior s'ha vist que existeixen diferents substrats de vidre recoberts amb capes de TCO o plata, la rugositat de les quals s'ha optimitzat per confinar la llum dins les cèl·lules solars de silici en capa prima. No obstant, la majoria de les tècniques utilitzades per aconseguir aquestes textures no són compatibles amb l'ús de plàstics de baix cost, degut principalment, a limitacions tèrmiques. Així, l'estratègia a seguir per assolir l'objectiu del treball no ha estat intentar reproduir aquestes capes sobre plàstic, sinó comprovar la viabilitat de copiar aquest tipus de textures sobre la superfície del polímer mitjançant litografia d'estampació en calent (Hot Embossing Lithography, HEL) [Chou, 1995; Hekele, 2004].

Al capítol 2 s'explica amb detall el fonament físic de la tècnica de la HEL, tot introduint els principals paràmetres experimentals que determinen la qualitat de les estampacions. També es presenta el polinaftalat d'etilè (PEN), com el polímer que s'ha utilitzat en els tests d'estampació, i es descriu el procés que s'ha seguit per la seva tria. A continuació es presenten els motlles, és a dir, les mostres de les quals s'ha considerat interessant transferir la seva superfície sobre el PEN, de cara a obtenir un bon confinament òptic dins el dispositiu. En aquest capítol, a més, es descriuen les tècniques de caracterització morfològica utilitzades per analitzar i comparar quantitativament les superfícies de les mostres de PEN estampades amb les dels motlles utilitzats. Finalment, s'expliquen les tècniques de caracterització òptica que s'han fet servir, dedicant un èmfasi especial, al sistema dissenyat i implementat per mesurar la distribució angular de la llum dispersada per la superfície rugosa de les mostres.

Al capítol 3 es presenten els resultats d'estampació obtinguts sobre PEN, estudiant l'evolució de les diferents textures en funció dels principals paràmetres d'estampació. Els resultats s'han organitzat segons les dimensions (nanomètrica o micromètrica) i l'ordre (aleatòria o regular) de la textura dels motlles utilitzats i, en algun cas, la textura obtinguda sobre PEN s'ha comparat amb la transferida sobre polimetacrilat de metil (PMMA). El PMMA no aguanta la temperatura necessària requerida pel dipòsit de silici de qualitat. No obstant, és un dels polímers més utilitzats en la HEL i, per tant, les seves condicions d'impressió són prou conegudes. Per aquest

motiu, en alguns dels tests, el PMMA s'ha utilitzat com a referència per comparar els resultats obtinguts sobre PEN.

Al capítol 4 es presenten els resultats obtinguts de caracteritzar òpticament les mostres de PEN texturades i els motlles. De cara a inferir la possible eficiència d'una textura en el confinament òptic és molt important tenir informació sobre la quantitat de llum que dispersa la mostra respecte la que incideix sobre seu i com aquesta llum dispersada es distribueix angularment [Schropp i Zeman, 1998; Krc, 2004]. Així, en aquest capítol, s'ha mesurat amb detall la distribució angular de la llum reflectida i dispersada per les mostres, després de dipositar una capa de plata sobre seu. Els resultats obtinguts s'han relacionat amb la morfologia de les mostres estudiada en el capítol anterior i, s'han utilitzat per comparar la textura de les mostres de PEN amb la dels diferents motlles.

Finalment, al capítol 5 es presenten les primeres cèl·lules solars dipositades sobre el PEN texturat i es relaciona el comportament de les eficiències quàntiques mesurades amb la textura del substrat. La majoria de les cèl·lules s'han dipositat a l'IMT de Neuchâtel dins el marc del projecte europeu FLEXCELLENCE [Terrazzoni, 2006b].

2. Experimental

En el present capítol s'explica el procés que s'ha seguit per obtenir plàstics amb una textura òptima, de cara a poder ser utilitzats com a substrats en el dipòsit de cèl·lules solars de silici en capa prima, tant en configuració superstrat com substrat. Finalment, es presenten les tècniques utilitzades per caracteritzar morfològicament i òptica, els diferents substrats estampats que s'han obtingut.

2.1. Estampació

En aquest apartat s'explica detalladament el procés tecnològic utilitzat per estampar els polímers (HEL), quins criteris s'han seguit per a l'elecció del polímer més adequat per ser utilitzat com a substrat i, quines han estat les textures escollides per a ésser transferides sobre seu.

2.1.1. Litografia d'estampació en calent (HEL)

La HEL és la tècnica que s'ha utilitzat per a transferir de forma controlada la textura de diferents superfícies sobre els polímers. En aquest procés, el nom utilitzat per referir-se a la superfície que es vol reproduir és el de motlle. Aquest, generalment, sol ser una oblea de silici amb estructures regulars obtingudes per litografia. A la figura 2.1 es mostra un esquema del procés d'estampació complet. El primer pas és col·locar el motlle sobre el polímer i escalfar el conjunt fins a una temperatura (T) superior a la de transició vítria del polímer (T_g). Per sobre d'aquesta temperatura, el polímer és capaç de fluir, adaptant-se d'aquesta manera a la superfície amb què està en contacte quan s'hi aplica una força uniforme (F) durant un determinat temps (t_3), conegut com a temps d'impressió. Abans de retirar la força aplicada, s'ha d'esperar un cert temps (t_4) a que el polímer es refredi per sota T_g per tal d'evitar que perdi la forma adquirida abans de retornar a les condicions inicials de temperatura. Un cop fred, el motlle pot ser retirat curosament. Així, després d'aquest procés, s'obté sobre del polímer el negatiu de la superfície del motlle.

Els paràmetres més importants que controlen la qualitat de la impressió són la temperatura a la qual s'escalfa el polímer (T), la pressió aplicada i el temps durant el

qual aquesta pressió és exercida. T sol estar al voltant de 90 °C per sobre de T_g i el temps d'impressió sol ser d'alguns minuts. La pressió és un paràmetre molt important i la manera com s'aplica té influència en la resolució lateral màxima que es pot aconseguir. Actualment, existeixen sistemes comercials amb resolucions laterals de l'ordre de 30 nm.

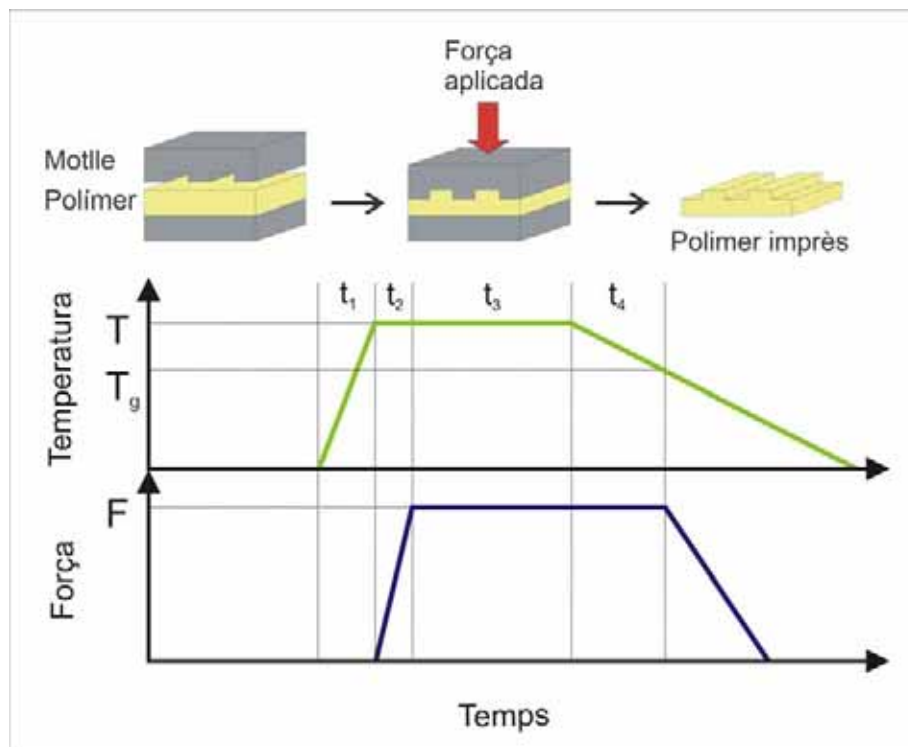


Figura 2.1. Esquema del procés d'impressió de polímers mitjançant HEL.

Un altre punt a tenir en compte és l'adhesió entre el polímer i el motlle. Si aquesta és molt gran, en retirar el motlle es pot perdre tota o part de la textura aconseguida durant el procés. Per aquest motiu es sol dipositar sobre el motlle una capa antiadherent prou prima per no alterar la seva morfologia. Aquesta pot ser una capa metàl·lica (Cr, Ni, Al,...), una capa de tefló o capes de material amb un clorosilà com a grup a la base, com per exemple, el tricloro(tridecafluorooctil)silà [Mills, 2005].

Els dos avantatges principals que presenta aquesta tècnica són l'escalabilitat a àrees grans [Charest, 2004] i la reutilització del motlle [Jaszewsky, 1998], la qual cosa la fa econòmicament viable ja que aquest és el més difícil d'obtenir.

En aquest treball, les impressions s'han realitzat utilitzant un sistema HEL HEX 01 de Jenoptik ubicat a la Plataforma de Nanotecnologia del Parc Científic de Barcelona

2. Experimental

(figura 2.2). Aquest aparell permet escalfar el polímer fins a una temperatura màxima de 220 °C i aplicar forces de 50 N fins a 20 kN.



Figura 2.2. Sistema d'estampació en calent HEL HEX 01 de Jenoptik.

2.1.2. Elecció del polímer

L'elecció del polímer més adequat per a fer de substrat s'ha fet en funció de les següents restriccions:

- La temperatura màxima de treball del polímer ha d'ésser, com a mínim, d'uns 150 °C, temperatura necessària per poder dipositar capes de silici al reactor de HWCVD del nostre laboratori amb mínimes garanties de no malmetre el plàstic durant el procés.
- El polímer ha de tenir una T_g de, com a màxim, uns 170 °C, és a dir, uns 50 °C per sota de la temperatura màxima que el sistema HEL HEX 01 pot proporcionar. En cas contrari, la probabilitat de textura és pràcticament inexistent.
- És important que el polímer sigui transparent per tal de poder triar entre estructura superstrat o substrat en la fabricació de cèl·lules solars, ja que la primera estructura només es pot utilitzar amb substrats transparents.
- També és important que el polímer tingui una bona resistència química a les cetones i als alcohols de cara als processos de neteja necessaris pel dipòsit en bones condicions.

A la taula 2.1 es mostra una llista dels possibles candidats amb les seves principals característiques. El polinaftalat d'etilè (PEN) ha estat el polímer escollit per realitzar la funció de substrat, ja que les seves característiques són les que millor s'adapten a les restriccions anteriors. El PEN es troba disponible en forma de làmina, és un polímer cristal·lí, transparent, amb bona resistència química i amb una T_g pròxima als 130 °C. El PEN utilitzat té un gruix de 0.125 mm i s'ha obtingut de l'empresa Goodfellow.

El polimetacrilat de metil (PMMA) és un dels polímers més utilitzats en la tècnica de la HEL i, per tant, té les condicions d'estampació molt optimitzades. És per això que també s'ha utilitzat en alguns dels test d'estampació com a referència per comparar els resultats obtinguts sobre PEN. El PMMA és un termoplàstic amorf, transparent i amb una dèbil resistència a la temperatura ($T_g = 105$ °C) que no permet que sigui utilitzat com a substrat per cèl·lules solars de silici en capa prima. El gruix del PMMA utilitzat és de 0.1 mm i s'ha aconseguit de l'empresa Goodfellow.

	T_g (°C)	Resistència química	Transparent
Poliamida (Kapton)	>260	Bona	No
Polieteretercetona (PEEK)	>260	Bona	No
Polietersulfona (PES)	>260	Dolenta	No
Polieterimida (PEI)	~200	Dolenta	No
Polinaftalat d'etilè (PEN)	~130	Bona	Si
Polietilè teraftalat (PET)	~115	Bona	Si
Polimetacrilat de metil (PMMA)	~105	Dolenta	Si

Taula 2.1. Resum de les principals propietats dels polímers susceptibles d'ésser utilitzats com a substrats per cèl·lules solars.

2.1.3. Motlles

En aquest treball s'han utilitzat set tipus de motlles diferents als quals ens referim com: Asahi-U, plata calenta, vidre esmerilat, piràmides, estructura periòdica 1, estructura periòdica 2 i piràmides regulars.

L'Asahi-U és un substrat comercial que consisteix en una capa d'òxid d'estany dopat amb fluor dipositada sobre vidre. Aquesta capa presenta una textura aleatòria amb un valor de rugositat RMS entorn als 30 nm, òptima per a ésser utilitzada en cèl·lules solars de silici amorf.

Per la seva part, la plata calenta és un substrat optimitzat com a reflector pel dipòsit de cèl·lules solars per l'IMT de Neuchâtel. Aquest consisteix en una capa de crom i una de plata dipositades sobre vidre per polvorització catòdica. La primera s'utilitza per augmentar l'adhesió amb el substrat, mentre que la segona, dipositada a alta temperatura (~ 400 °C), presenta una textura aleatòria amb valors de rugositat RMS al voltant dels 100 nm. L'augment de corrent observat en les cèl·lules solars dipositades sobre Asahi-U i plata calenta [Fonrodona, 2003; Terrazzoni, 2006] ha fet que la textura d'aquests s'hagi escollit per ser reproduïda sobre el PEN.

El motlle de vidre esmerilat és vidre comercial atacat amb àcid fluorhídric per obtenir una textura aleatòria amb una rugositat de l'ordre de 3 μm . Amb aquesta textura més grollera es busca una major quantitat de llum dispersada, la qual podria fer augmentar el corrent en curtcircuit de les cèl·lules solars.

El motlle tipus piràmides consisteix en una oblea de silici atacada amb una dissolució de KOH per obtenir una textura piramidal aleatòria amb una alçada promig de les piràmides al voltant de la vintena de micres [Kuchler, 2003]. Aquest tipus de textura es sol utilitzar per confinar la llum en cèl·lules solars obtingudes mitjançant la tecnologia tradicional de silici cristal·lí, però no en tecnologia de capa prima. Aquesta, però, s'ha considerat interessant assajar-la.

Les estructures periòdiques 1 i 2 estan fetes de níquel. Sobre les seves superfícies s'han gravat per mètodes hologràfics [Niggemann, 2005] diferents dibuixos regulars, principalment línies amb una separació de 1.4 μm i una profunditat del centenar de nanòmetres pel primer, i amb una separació d'1 μm i una profunditat semblant pel segon.

L'últim motlle que s'ha utilitzat és una oblea de silici on, mitjançant mètodes litogràfics i atac químic, la Universitat Politècnica de Catalunya (UPC) ha dibuixat sobre la seva superfície una matriu de piràmides invertides amb una fondària d'1 μm i un període entre elles de 2 μm .

2.2. Caracterització morfològica

L'estudi morfològic de les superfícies dels motlles i dels polímers texturats s'ha dut a terme mitjançant microscòpia de forces atòmiques (Atomic Force Microscopy, AFM), microscòpia interferomètrica i microscòpia electrònica de rastreig (Scanning Electronic Microscopy, SEM). La primera s'ha utilitzat per l'estudi de superfícies amb textures aleatòries de l'ordre de nanòmetres (Asahi-U i plata calenta) i de les dues estructures periòdiques. Mentre que per l'anàlisi de superfícies massa grolleres per l'AFM, com la del vidre esmerilat i les mostres tipus piràmides, s'ha emprat la microscòpia interferomètrica o el SEM.

En aquest apartat es descriuen amb detall els diferents equips amb els quals s'ha treballat, així com també el procediment que s'ha seguit per extreure el màxim d'informació de les imatges obtingudes.

2.2.1. Microscòpia de forces atòmiques

La microscòpia de forces atòmiques és un sistema d'anàlisi superficial de resolució superior a 1 nm. En aquesta tècnica, la mostra a analitzar es recorre amb una punta i es mesuren les forces d'interacció mostra-punta, les quals típicament es troben compreses entre 10^{-7} i 10^{-9} N. Aquestes forces depenen de la distància entre la punta i la mostra, fet que permet obtenir mapes de topografia superficial. Aquests mapes corresponen a àrees d'escaneig quadrades en les quals es mesura l'alçada (z) d'un total de 256×256 punts. Per les mostres tipus plata calenta l'àrea d'escaneig ha estat de $40 \times 40 \mu\text{m}^2$, el que correspon, aproximadament, a una mesura cada 156 nm, mentre que per les mostres tipus Asahi-U s'han escanejat àrees de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ mesurant a cada 39 nm. A partir d'aquests mapes de topografia es poden obtenir diferents paràmetres (taula 2.2) que donen informació de la mida vertical i/o lateral dels grans o estructures que formen la superfície aleatòria d'aquestes mostres i que permeten comparar de forma

quantitativa la superfície dels motlles i dels polímers després de l'estampació. Molts d'aquests paràmetres també són utilitzats en la bibliografia especialitzada i permeten avaluar la idoneïtat que tenen diferents substrats amb textura aleatòria nanomètrica per confinar la llum dins cèl·lules solars de silici en capa prima [Kluth, 2004; Terrazzoni, 2006; Franken, 2006]. Tot i que alguns d'aquests paràmetres són redundants en quant a la informació que aporten, al llarg d'aquest treball se n'utilitzen uns o altres segons amb quins resultats existents en la literatura es vulguin comparar.

Paràmetre	Tipus d'informació
Rugositat RMS (σ_{RMS})	Vertical
Amplada del histograma (W_h)	Vertical
Rang d'alçada promig (afh)	Vertical
Alçada entre pic i vall (R_t)	Vertical
Mida promig dels grans (g)	Lateral
Longitud lateral característica (L)	Lateral
Període mig entre pics (d_{p-p})	Lateral
Densitat espectral de potència (PSD)	Vertical i Lateral
Fracció d'angles superiors a 15° ($R_{\beta > 15^\circ}$)	Vertical i Lateral
Àrea total de mostra (S_{Total})	Vertical i Lateral

Taula 2.2. Resum dels diferents paràmetres que es poden extreure d'una imatge d'AFM i tipus d'informació sobre la textura que donen.

La rugositat RMS (σ_{RMS}) és un dels paràmetres més utilitzats, dona informació sobre les dimensions verticals de la superfície i es defineix de la següent manera:

$$\sigma_{RMS} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (z_r(x_i))^2} \quad (2.1)$$

on N és el nombre total de punts de la imatge i z_r és l'altura relativa de cada punt x_i respecte al valor mig de l'alçada de tots els punts (\bar{z}). És a dir:

$$z_r(x_i) = z(x_i) - \bar{z}; \quad \bar{z} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N z(x_i) \quad (2.2)$$

Les figures que s'han utilitzat amb més freqüència per comparar la superfície dels motlles amb la dels polímers estampats han estat els histogrames d'alçada. Aquests s'han construït dividint en 100 intervals el rang d'alçades relatives comprès entre -300 i 300 nm per les mostres tipus plata calenta i s'ha comptat quants punts tenien l'alçada dins de cada interval. Pel cas de les mostres tipus Asahi el rang s'ha dividit entre -100 i 100 nm. L'amplada del histograma (W_h) s'ha estimat ajustant-lo a una lorentziana i mesurant la seva amplada a una alçada corresponent al seu màxim dividit pel nombre e . L'amplada del histograma dóna informació sobre les dimensions verticals de la textura.

Una altra magnitud d'interès és el rang d'alçada promig (afh) que s'obté a partir de la distribució d'Abott-Firestone mitjançant el mètode que es descriu a la figura 2.3 [Terrazzoni, 2006]. Aquesta distribució representa la probabilitat que té un punt de la superfície de trobar-se a una alçada compresa entre z_r i $z_r + \Delta z_r$. En aquest treball Δz_r s'ha escollit de 21 nm. Integrant aquesta distribució, s'obté la probabilitat que un punt tingui una alçada inferior a z_r . A partir d'aquesta corba es poden determinar les alçades ($z_r(5\%)$ i $z_r(95\%)$) per sota les quals es troba l'alçada del 5% i del 95% dels punts de la imatge, respectivament. El rang d'alçada promig es defineix com la diferència d'aquests dos últims valors:

$$\text{afh} = z_r(95\%) - z_r(5\%) \quad (2.3)$$

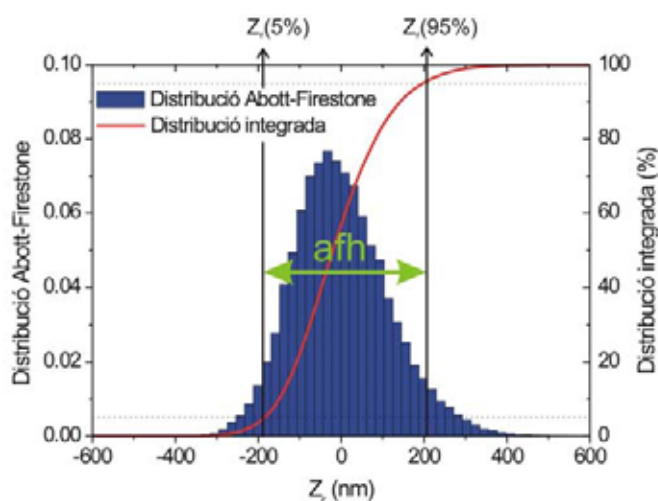


Figura 2.3. Mètode per obtenir el rang d'alçades promig.

Un altre paràmetre molt utilitzat és l'alçada entre pic i vall (R_t) que es defineix com la diferència entre les alçades màxima ($z_{r,max}$) i mínima ($z_{r,min}$) de la imatge.

2. Experimental

Aquesta dóna una informació semblant al rang d'alçades promig, sempre que s'estudiï una rugositat regular, és a dir, sense la presència de cràters o pics aïllats que sobresurtin de la resta.

Una estimació de les dimensions laterals dels grans que formen la imatge es pot dur a terme mitjançant la funció d'autocorrelació (C) de la superfície. Aquesta es defineix com:

$$C(\vec{r}) = \langle [z(\vec{x}) - \bar{z}] * [z(\vec{x} + (\vec{r} - \vec{x}_{\text{mig}})) - \bar{z}] \rangle_x \quad (2.4)$$

on \vec{x}_{mig} són les coordenades del punt central de l'àrea d'escaneig i $(\vec{r} - \vec{x}_{\text{mig}})$ és la distància que s'ha desplaçat la imatge respecte a ella mateixa. A la figura 2.4 (A) es mostra la funció d'autocorrelació calculada per una imatge del motlle de plata calenta. Per superfícies aleatòries aquesta funció només presenta un màxim (C_{max}) quan les imatges es troben perfectament superposades ($\vec{r} = \vec{x}_{\text{mig}}$). Es defineix el valor mig de la mida dels grans (g) que formen l'estructura com l'àrea del pic seccionat a una alçada C_{max}/e (figura 2.4 (B)) [Elsholz, 2005]. A partir de g i considerant els granets com a circulars es defineix la longitud lateral característica (L) com el radi d'aquests.

$$L = \sqrt{\frac{g}{\pi}} \quad (2.5)$$

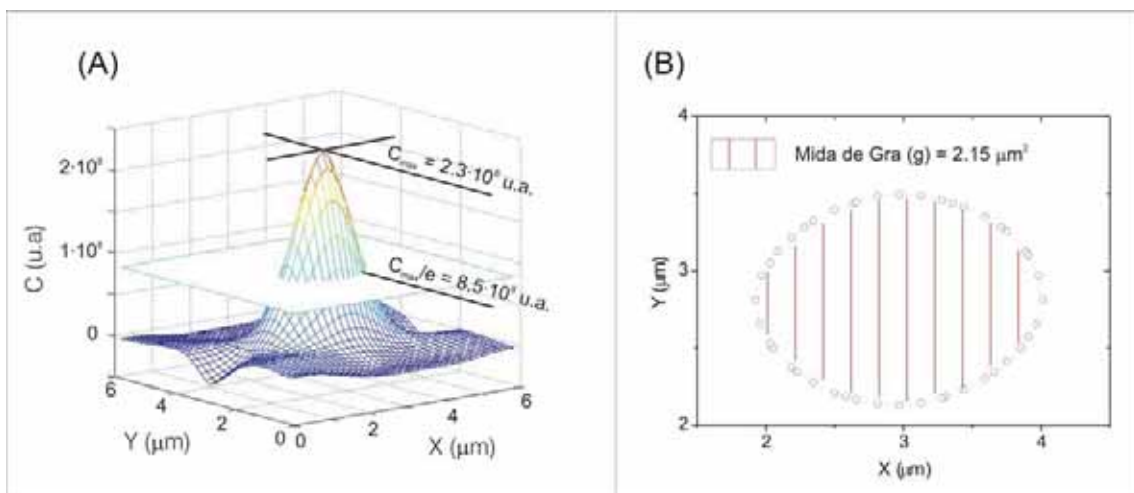


Figura 2.4. Funció d'autocorrelació de la superfície d'una mostra tipus plata calenta (A) i secció del seu pic a una alçada C_{max}/e (B). L'àrea de (B) s'interpreta com la mida promig dels grans de la imatge d'AFM.

Una altra figura que permet obtenir informació sobre la mida lateral dels grans és la funció de distribució dels pics de la imatge d'AFM. Aquesta figura representa el nombre de pics per unitat de longitud de la imatge en funció de la posició (z_r) de dos nivells arbitraris que es van desplaçant. A la figura 2.5 (A) es mostra un perfil d'alçades extret d'una imatge d'AFM d'un motlle tipus plata calenta amb els nivells inferior i superior a una posició z_r determinada. Per cada posició es compta el nombre de pics que estan per sobre del nivell superior, sempre i quan, la vall que els precedeix a continuació es trobi per sota del nivell inferior. Pel perfil i la posició dels nivells mostrada a la figura 2.5 (A) es tenen 3 pics que compleixen aquesta condició. Aquest procediment es repeteix per successius perfils de la imatge separats una distància aproximada de dues vegades la longitud lateral característica (L) per tal d'evitar comptar diversos cops el mateix pic i obtenir informació redundant. A la figura 2.5 (B) es mostra la funció de distribució de pics per unitat de longitud obtinguda, a partir de la qual, es pot calcular el període mig entre pics (d_{p-p}) com el valor invers del màxim de la distribució [Terrazzoni, 2006].

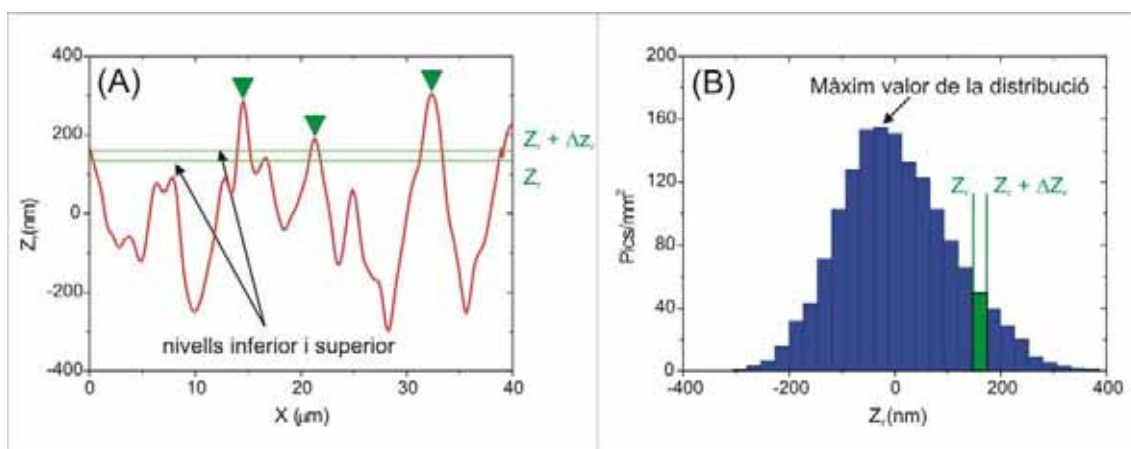


Figura 2.5. Perfil d'alçades d'una mostra tipus plata calenta (A) i la seva funció de distribució de pics (B). En (A) els triangles de color verd indiquen quins pics s'han de tenir en compte per la posició dels nivells inferior i superior indicada a la imatge.

La densitat de potència espectral (PSD) que s'obté de la transformada de Fourier de les imatges d'AFM representa el pes que han de tenir els diferents termes sinusoidals perquè la seva combinació lineal representi la superfície estudiada. Aquesta funció s'ha utilitzat per la comparació de les superfícies dels motlles i les dels polímers després del

2. Experimental

procés de textura, ja que permet veure si la superfície del motlle s'ha copiat bé i, en cas contrari, quines estructures són les més difícils de copiar. A la figura 2.6 es mostra la PSD calculada a partir de la imatge d'un motlle tipus plata calenta. La PSD de les diferents imatges s'ha obtingut a través del programa pel tractament d'imatges WSxM versió 4.0 [Nanotec], el qual es basa en l'algorisme de la transformada de Fourier ràpida (FFT).

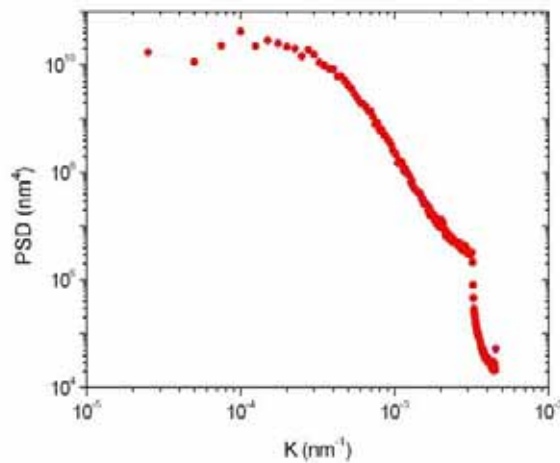


Figura 2.6. PSD mesurada per una mostra del tipus plata calenta.

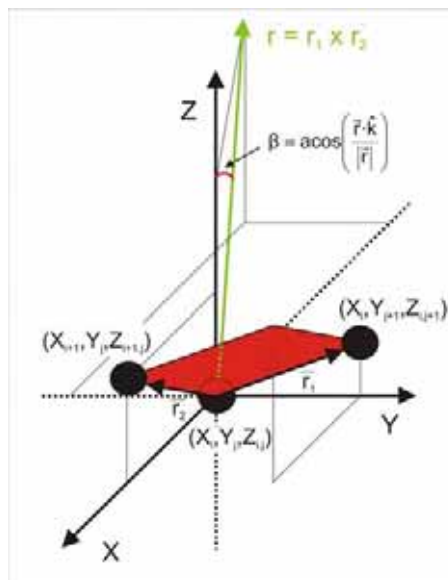


Figura 2.7. Procediment utilitzat per estimar localment l'angle d'incidència β que veuria un fotó que incidís normalment sobre la mostra (A).

A partir de les imatges d'AFM també es pot obtenir valuosa informació sobre els angles que veuria un feix de llum incidint normalment sobre la mostra. A la figura

2.7 es mostren 3 punts veïns dels 256×256 que formen cadascuna de les imatges. A partir d'aquests es poden calcular les coordenades dels vectors \vec{r}_1 i \vec{r}_2 representats a la figura.

$$\vec{r}_1 = [0, (y_{j+1} - y_j), (z_{i,j+1} - z_{i,j})]; \quad \vec{r}_2 = [(x_{i+1} - x_i), 0, (z_{i+1,j} - z_{i,j})] \quad (2.6)$$

Calculant el producte vectorial de \vec{r}_1 i \vec{r}_2 s'obté el vector superfície (\vec{r}). Aquest és perpendicular al pla de color vermell (figura 2.7) tangent a la superfície de la mostra, que conté els tres punts, i el seu mòdul és igual a l'àrea d'aquest pla. L'angle (β) que forma \vec{r} amb la vertical (\hat{k}) es pot interpretar com l'angle d'incidència que veuria un fotó que incidís normalment a la mostra en aquest punt. L'angle β es calcula a partir de la següent expressió:

$$\beta = \arccos \left(\frac{\vec{r} \cdot \hat{k}}{|\vec{r}|} \right) \quad (2.7)$$

L'histograma de la figura 2.8 s'obté fent 100 intervals entre 0 i 90° i comptant el nombre d'angles β calculats per les diferents ternes de punts veïns de la imatge que cauen dins de cadascun d'ells. A partir de l'histograma es pot calcular la fracció ($R_{\beta > 15^\circ}$) entre els angles β superiors a 15° i el nombre total d'angles mesurats. Aquest paràmetre es considera, com s'explicarà més detalladament a l'apartat 3.1.1.2.2, un bon indicador de l'eficiència que pot tenir una superfície de cara a confinar òpticament la llum dins una cèl·lula solar dipositada sobre seu.

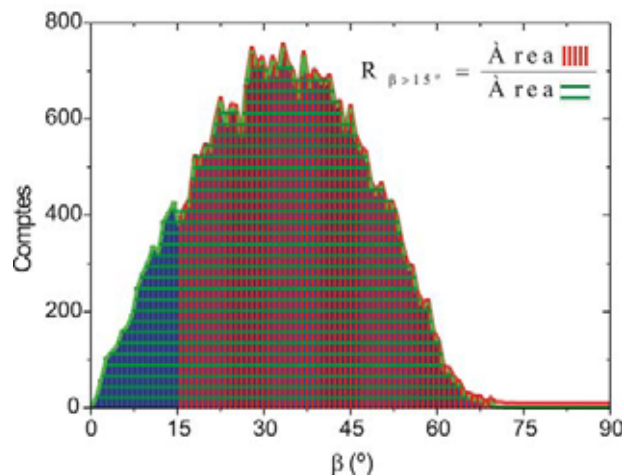


Figura 2.8. Histograma que mostra la distribució d'angles β en una mostra tipus plata calenta.

2. Experimental

L'última informació que s'ha extret de les imatges d'AFM ha estat la fracció entre la superfície total de mostra (S_{Total}) i l'àrea d'escaneig (S_{Scan}). Aquesta fracció, degut a la rugositat, sempre serà un nombre major que 1 i es calcula seguint el procediment que es mostra a la figura 2.9. La superfície compresa dins de cada grup de quatre píxels de la imatge es calcula com la suma de les àrees pintades de negre (S_a) i verd (S_b). El valor de les quals s'estima a partir de les següents expressions:

$$S_a = \frac{1}{2} |\vec{r}_1 \times \vec{r}_2|; \quad S_b = \frac{1}{2} |\vec{r}_3 \times \vec{r}_4| \quad (2.8)$$

On els vectors \vec{r}_1 , \vec{r}_2 , \vec{r}_3 i \vec{r}_4 es troben representats a la figura 2.9. Sumant les diferents àrees calculades pels diferents grups de punts s'obté S_{Total} . L'algoritme dissenyat per dur a terme el càlcul es mostra escrit en pseudocodi a la figura 2.9.

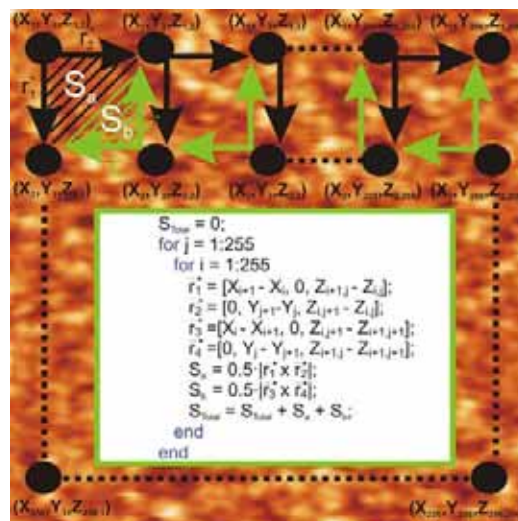


Figura 2.9. Mètode utilitzat per obtenir una estimació de la superfície total (S_{Total}) d'una mostra rugosa a partir de la seva imatge d'AFM.

Finalment, indicar que les mesures d'AFM presentades en aquest treball s'han realitzat utilitzant dos microscopis. El primer, model Multimode Extended amb electrònica Nanoscope IIIA fabricat per Digital Instruments, es troba situat als Serveis Científico-Tècnics de la UB i s'ha utilitzat en mode de contacte intermitent. Mentre que el segon microscopi utilitzat es troba ubicat a la Plataforma de Nanotecnologia del Parc Científic de Barcelona i s'ha utilitzat en mode de contacte.

2.2.2. Microscòpia òptica interferomètrica

La microscòpia òptica interferomètrica s'ha utilitzat per estudiar mostres amb textures grans que queden fora del rang de mesura de l'AFM. Aquesta tècnica es basa en les interferències obtingudes a partir de les diferències de camí òptic entre la llum incident i la llum reflectida a la superfície de la mostra a diferents distàncies entre l'objectiu i la superfície.

Les imatges presentades en aquest treball s'han obtingut amb el microscopi interferomètric Wyko NT110 de Veeco Metrology ubicat a la Plataforma de Nanotecnologia del Parc Científic de Barcelona.

2.2.3. Microscòpia electrònica de rastreig

L'estudi morfològic d'algunes de les mostres s'ha dut a terme mitjançant microscòpia electrònica de rastreig (SEM). Les imatges que es presenten en aquest treball s'han obtingut mitjançant un microscopi electrònic Hitachi model H-2300 ubicat als Serveis Científic-Tècnics i un sistema focalitzador de feix d'ions (Focussed Ion Beam, FIB), utilitzat com a microscopi electrònic, model Strata DB235 de la Plataforma de Nanotecnologia del Parc Científic de Barcelona.

2.3. Caracterització òptica

Per tal de caracteritzar òpticament la textura que presenten les diferents mostres de PEN estampades s'ha dipositat sobre seu una capa de plata d'un gruix aproximat de 200 nm. La plata s'ha dipositat per evaporació tèrmica a temperatura ambient mitjançant un evaporador Edwards E306A amb mesurador de gruixos incorporat.

Els dos sistemes experimentals utilitzats per caracteritzar òpticament les superfícies rugoses dels motlles i dels polímers estampats es descriuen a continuació. El primer sistema que es presenta permet d'obtenir informació angular i espectral sobre la llum dispersada per les diferents mostres [Escarré, 2006b]. L'altre sistema, es basa en una esfera integradora i s'ha utilitzat per obtenir la reflectància total d'estructures reflectores de plata dipositades sobre les mostres de PEN texturades.

2.3.1. Mesura de la funció de distribució angular de la llum dispersada per una superfície

En el marc d'aquest treball s'ha dissenyat i implementat un sistema capaç de mesurar la funció de distribució angular de la llum dispersada per una superfície rugosa en un rang de longituds d'ona (λ) comprès entre 400 i 1000 nm [Escarré, 2006 i 2006b]. Aquesta informació angular és necessària per tal d'intentar inferir l'efecte que diferents textures poden tenir en el confinament òptic d'una cèl·lula solar de silici en capa prima sense haver de dipositar el dispositiu complet. En els següents apartats es descriu de forma detallada el disseny del sistema, el procediment de mesura i la manera d'obtenir els coeficients de dispersió i l'absorbància de la mostra a partir de les dades experimentals.

2.3.1.1. Descripció i disseny del sistema

La caracterització angular i òptica d'una superfície rugosa s'ha dut a terme il·luminant-la i, alhora, fent girar un fotodíode al seu voltant per quantificar la llum dispersada en cada posició angular. L'esquema del sistema que s'ha dissenyat i construït es mostra a la figura 2.10.

El sistema d'il·luminació està compost d'una làmpada de mercuri de 150 W de potència i d'un monocromador SPEX 1680 amb trossejador òptic incorporat i sortida per fibra òptica, tot i que també es possible utilitzar un làser semiconductor de 635 nm de longitud d'ona. Abans que la llum entri en el monocromador es trosseja òpticament a una freqüència aproximada de 135 Hz. El monocromador presenta una xarxa de difracció de 1200 línies/mm, té una resolució de 0.2 nm i permet treballar en un rang espectral comprès entre 185 i 1000 nm. Un cop seleccionada la longitud d'ona de la llum, aquesta es focalitza dintre d'una fibra òptica mitjançant un sistema de dues lents.

La llum que surt de la fibra és la que incideix sobre la mostra i ha d'estar focalitzada sobre el detector que gira entorn d'aquesta. En cas contrari, aquest podria mesurar, en les diferents posicions angulars, llum provinent directament de la fibra i no de la mostra. Així, la sortida de la fibra es situa al focus d'una lent de 30 cm de focal que envia els raigs de llum cap a l'infinit. A poca distància es col·loca una altra lent de la mateixa focal que concentra la llum a una distància de 30 cm. En aquest punt inicia el moviment el detector que gira circularment entorn la mostra. Les dues lents s'han

escollit de la mateixa focal per tal que la imatge projectada sobre el detector sigui de la mateixa mida que la sortida de la fibra. Just a continuació de la segona lent s'ha col·locat un diafragma per tal de regular l'amplada del con de llum que incideix sobre la mostra. L'obertura del diafragma es pot regular entre 2 i 50 mm. Entre les dues lents s'ha situat un vidre orientat 45° respecte l'eix òptic per fer la funció de divisor de feix. El feix secundari, perpendicular al principal, es focalitza sobre un fotodíode de silici mitjançant una lent de 12.5 cm de focal. La mesura obtinguda d'aquest fotodíode permet corregir l'efecte de possibles variacions de la intensitat lluminosa de la làmpada durant la mesura.

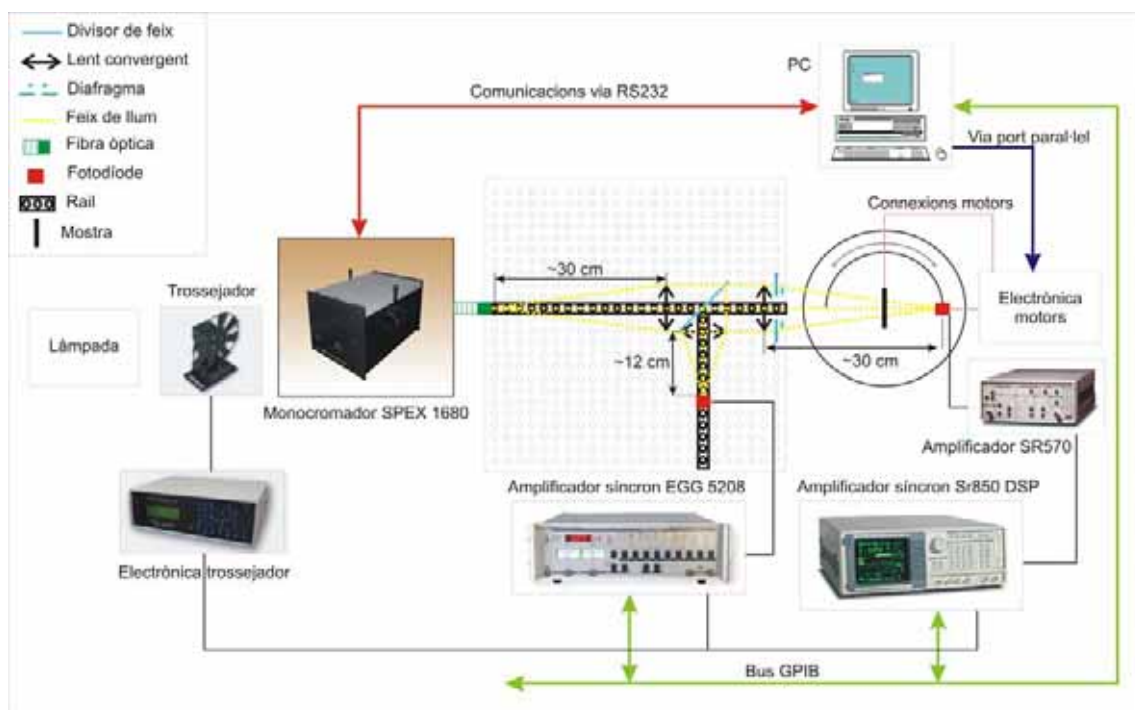


Figura 2.10. Esquema del sistema dissenyat per la mesura de la llum dispersada per una superfície rugosa.

La mostra a estudiar es fixa en un porta-mostres situat en l'eix d'un motor pas a pas, el qual permet canviar l'angle d'incidència del feix amb la mostra. El motor pas a pas fa un gir complet amb 200 passos, és a dir, en cada pas l'eix del motor gira 1.8°. Entorn de la mostra gira, per mitjà d'un altre motor pas a pas idèntic, el detector. Aquest és un fotodíode de silici i respon al rang de longituds d'ona amb què es treballa (400-1000 nm). L'àrea activa del fotodíode és un quadrat de costat (l) 0.4 cm i àrea (a) 0.16 cm². A partir de la mida del detector i de l'angle ($\Delta\alpha$) que gira el detector en cada

pas (0.031 radians) es va calcular la distància (d_{gir}) a la que havia de girar el detector respecte a la mostra per tal de no perdre llum entre pas i pas.

$$d_{\text{gir}} = \frac{1}{\Delta\alpha} = \frac{0.4}{0.031} = 12.7 \text{ cm} \quad (2.9)$$

El senyal que genera el fotodíode del divisor de feix es mesura mitjançant un amplificador síncron model EGG 5208. Per l'altre fotodíode s'utilitza un amplificador de corrent SR570 i un amplificador síncron SR850 DSP. La mesura amb amplificador síncron permet filtrar el soroll de freqüència diferent als 135 Hz utilitzats per modular la llum. Tot i això, per tal de reduir al màxim el soroll, el sistema s'ha muntat dintre una cabina metàl·lica la qual evita el soroll provocat per la llum ambient i, alhora, fa la funció de gàbia de Faraday.

El sistema es controla a través de l'ordinador mitjançant un software dissenyat amb MATLAB. Aquest permet canviar la posició de mostra i detector, la longitud d'ona a la que es treballa i mesurar automàticament els senyals dels dos fotodíodes amb els amplificadors síncrons. Els motors pas a pas es controlen via port paral·lel, el monocromador SPEX 1680 via RS232 i els amplificadors síncrons SR850 DSP i EGG 5208 via GPIB.

2.3.1.2. Descripció del procés de mesura

El primer pas abans d'iniciar una mesura és alinear el sistema. El procediment a seguir és col·locar un mirall al portamostres i, movent la posició d'aquest, fer que el feix reflectit retorni al punt de partida. Aquesta serà la posició inicial del motor pas a pas que controla l'angle d'incidència del feix de llum amb la mostra.

El següent pas és ajustar la posició inicial del motor del detector. En aquest cas es treu el mirall i es mou el detector fins que la imatge de la sortida de la fibra estigui completament sobre seu. Aquests punts s'introdueixen a l'ordinador, permetent d'aquesta manera situar el detector i la mostra en qualsevol posició respecte aquests orígens. A la figura 2.11 es mostra el sistema de referència angular i de passos que s'utilitza per situar el detector (A) i la mostra (B).

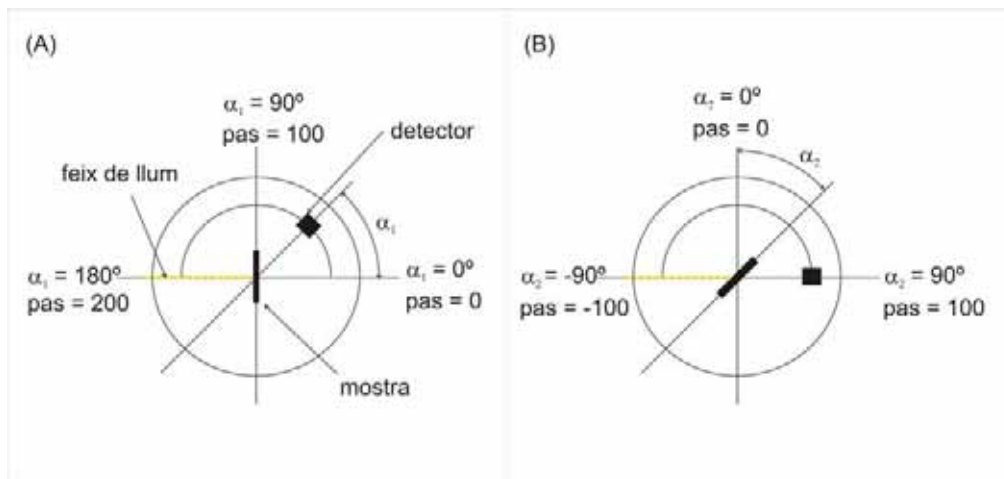


Figura 2.11. Sistema de referència angular utilitzat pel detector (A) i per la mostra (B).

Una vegada alineat el sistema s'obté el senyal de referència ($E_R(\lambda)$), calculat com el quocient entre les mesures del detector mòbil quan sobre seu hi incideix directament el feix de llum sense passar a través de la mostra i del fotodíode del divisor de feix. A partir d'aquí es col·loca la mostra a estudiar i es mesura la fracció de llum transmesa directament a través seu ($T_{directe}(\lambda)$) com el quocient dels senyals mesurat pels dos detectors ($E(\alpha, \lambda)$) dividit per $E_R(\lambda)$, l'àrea del detector i el seu angle sòlid. En el cas particular d'incidència normal del feix a la mostra, el detector es manté en la posició inicial. Seguidament es mesura la fracció de llum reflectida especular ($R_{especular}(\lambda)$) de la mateixa manera que en el cas anterior. Aquest punt no es pot obtenir col·locant el detector a la posició de 180° ja que privaria la llum d'arribar a la mostra. Per aquest motiu es canvia l'angle d'incidència feix-mostra de 0 a ϕ i es situa el detector en la posició 2ϕ , com es veu a la figura 2.12, per tal de mesurar la fracció de llum reflectida especularment. Un cop mesurat $R_{especular}(\lambda)$ es retorna la mostra a la posició d'incidència normal i es mesura el senyal del detector per la resta de punts compresos entre 0 i 180° .

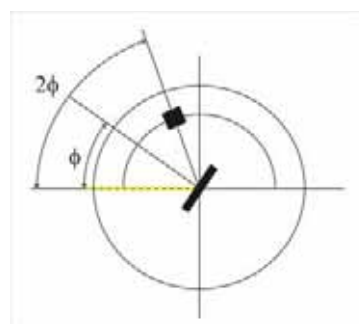


Figura 2.12. Posició de la mostra i del detector per a la mesura de la llum reflectida especular.

El sistema dissenyat permet treballar amb diferents longituds d'ona. Generalment es treballa de 400 a 1000 nm prenent mesures cada 20 nm, cosa que fa un total de 30 longituds d'ona. Per cadascuna d'aquestes es mesura el senyal del fotodiode en cadascun dels 100 passos del motor, el que fa un total de 3000 mesures. Sumant les 3000 mesures més del senyal del detector del divisor de feix fa un total de 6000 mesures. Aquestes es fan de forma automàtica amb l'ordinador amb un software dissenyat amb MATLAB.

2.3.1.3. Magnituds inferides del procés de mesura

De l'experiment s'obté la funció de distribució angular (ADF) de la llum dispersada, la qual es defineix com el quocient dels senyals mesurats pels dos detectors ($E(\alpha, \lambda)$) dividit per l'àrea del detector, l'angle sòlid d'aquest i normalitzat pel senyal del feix de llum sense mostra ($E_R(\lambda)$).

$$ADF(\alpha, \lambda) = \frac{E(\alpha, \lambda)}{E_R(\lambda)ad\Omega} \quad (2.10)$$

En cas de caracteritzar mostres amb textura aleatòria, existeix una simetria de revolució entorn a l'eix font de llum-mostra la qual permet inferir tota la llum dispersada per la mostra a partir, únicament, dels punts mesurats. A la figura 2.13 es pot veure el diferencial d'àrea (Δa) dins el qual es mesuraria el mateix senyal.

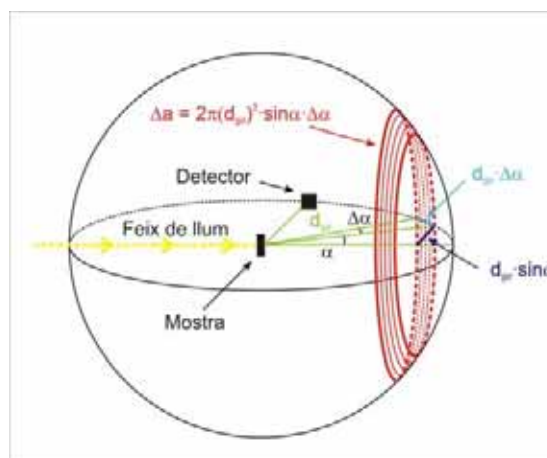


Figura 2.13. Diferencial d'àrea del que s'extrapola el senyal mesurat.

L'expressió matemàtica del diferencial d'àrea és:

$$\Delta a = 2\pi d_{\text{gir}}^2 \sin \alpha \Delta \alpha \quad (2.11)$$

El senyal en un diferencial d'àrea normalitzat pel senyal que dona tota la llum que incideix sobre la superfície a estudiar es mostra en la següent expressió:

$$S(\alpha, \lambda) = \frac{E(\alpha, \lambda)}{E_R(\lambda)a} 2\pi d_{\text{gir}}^2 \sin \alpha \Delta \alpha \quad (2.12)$$

D'aquesta manera, sumant els diferents termes $S(\alpha, \lambda)$ des d' $\alpha = 0.9^\circ$ fins a $\alpha = 90^\circ$ s'obtidria la llum transmesa difusa ($T_D(\lambda)$) i d' $\alpha = 90^\circ$ fins a $\alpha = 178.2^\circ$ la reflectida difusa ($R_D(\lambda)$). Per quantificar la llum dispersada per la mostra s'utilitzen els coeficients de dispersió en transmissió ($H_T(\lambda)$) i en reflexió ($H_R(\lambda)$) definits com la fracció de llum dispersada (transmesa o reflectida) respecte la total (transmesa o reflectida).

$$H_T(\lambda) = \frac{T_D(\lambda)}{T_D(\lambda) + T_{\text{directe}}(\lambda)}; \quad H_R(\lambda) = \frac{R_D(\lambda)}{R_D(\lambda) + R_{\text{especular}}(\lambda)} \quad (2.13)$$

La mesura també ens permet determinar l'absorbància de la mostra estudiada com:

$$A(\lambda) = 1 - T_D(\lambda) - T_{\text{directe}}(\lambda) - R_D(\lambda) - R_{\text{especular}}(\lambda) \quad (2.14)$$

2.3.2. Mesura amb esfera integradora

La reflectància total d'una mostra rugosa ($R_D + R_{\text{especular}}$) s'ha mesurat mitjançant una esfera integradora, com la de la figura 2.14, quan hi entra un flux de llum (ϕ_i). La superfície de l'esfera (S_s) està recoberta per un material dispersor de gran reflectància (ρ_s), exceptuant les àrees compreses per la mostra (S_m), el detector (S_d) i el port pel qual entra la llum (S_i). La superfície ($S_i + S_d$) es considera negra ($\rho_i = \rho_d = 0$) mentre que la ocupada per la mostra presenta una reflectància ρ_m . El detector utilitzat ha

2. Experimental

estat un fotodiode de silici amb resposta en el rang espectral comprès entre 350 i 1100 nm i les principals característiques tècniques de l'esfera utilitzada es troben resumides a la taula 2.3.

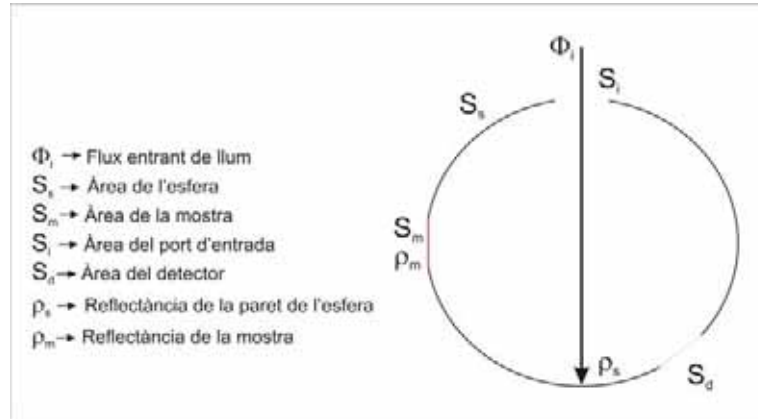


Figura 2.14. Esquema de la distribució dels ports d'entrada de la llum, de la mostra i del detector per l'esfera integradora que s'ha utilitzat.

Especificacions tècniques	
S_s	81.01 cm ²
S_i	1.26 cm ²
S_m	1.26 cm ²
S_d	0.07 cm ²
ρ_s	~ 99% @ 350 a 1500 nm

Taula 2.3. Especificacions tècniques de l'esfera integradora utilitzada.

El flux de llum que arriba al detector és proporcional a la radiància de l'esfera (L_s) la qual es defineix com [Labsphere]:

$$L_s = \frac{\phi}{\pi \tilde{S}} \quad (2.15)$$

on ϕ és el flux total de llum dins l'esfera, \tilde{S} la superfície il·luminada i π l'angle sòlid vist des de la superfície. El flux total es calcula tenint en compte les múltiples reflexions i les pèrdues de llum a través dels ports. Per avaluar aquestes pèrdues es sap que el flux de llum que rep una porció d'àrea (ΔS) de l'esfera és proporcional a la fracció de

superfície que ocupa ΔS respecte a la superfície total de l'esfera (S_s). Així, després del primer rebot amb la paret de l'esfera, el flux de llum ($\rho_s \phi_i$) es dispersa en totes direccions i, després de tornar a rebotar, el flux resultant és el següent:

$$\phi^{(1)} = \phi_i \rho_s \left[\rho_s \left(1 - \frac{S_i}{S_s} - \frac{S_d}{S_s} - \frac{S_m}{S_s} \right) + \rho_m \frac{S_m}{S_s} \right] \quad (2.16)$$

El flux que es té després de l'enèsim rebot s'obté a partir de la següent expressió:

$$\phi^{(n)} = \phi_i \rho_s \left[\rho_s \left(1 - \frac{S_i}{S_s} - \frac{S_d}{S_s} - \frac{S_m}{S_s} \right) + \rho_m \frac{S_m}{S_s} \right]^n \quad (2.17)$$

Així, tenint en compte que la llum entra de forma continuada dins l'esfera, el flux total estacionari es calcula com:

$$\phi = \sum_{n=1}^{\infty} \phi_i \rho_s \left[\rho_s \left(1 - \frac{S_i}{S_s} - \frac{S_d}{S_s} - \frac{S_m}{S_s} \right) + \rho_m \frac{S_m}{S_s} \right]^n \quad (2.18)$$

Sumant la sèrie geomètrica obtinguda s'arriba a la següent fórmula pel flux total:

$$\phi = \frac{\phi_i \rho_s \left[\rho_s \left(1 - \frac{S_i}{S_s} - \frac{S_d}{S_s} - \frac{S_m}{S_s} \right) + \rho_m \frac{S_m}{S_s} \right]}{1 - \left[\rho_s \left(1 - \frac{S_i}{S_s} - \frac{S_d}{S_s} - \frac{S_m}{S_s} \right) + \rho_m \frac{S_m}{S_s} \right]} \quad (2.19)$$

Per altra banda, la superfície il·luminada de l'esfera (\tilde{S}) ve donada per la següent expressió:

$$\tilde{S} = S_s \left[\rho_s \left(1 - \frac{S_i}{S_s} - \frac{S_d}{S_s} - \frac{S_m}{S_s} \right) + \rho_m \frac{S_m}{S_s} \right] \quad (2.20)$$

Així, substituint (2.19) i (2.20) en (2.15) es pot calcular la radiància de l'esfera com:

$$L_s = \frac{\phi_i}{\pi S_s} \cdot \frac{\rho_s}{1 - \left[\rho_s \left(1 - \frac{S_i}{S_s} - \frac{S_d}{S_s} - \frac{S_m}{S_s} \right) + \rho_m \frac{S_m}{S_s} \right]} \quad (2.21)$$

Com s'ha dit anteriorment, aquesta magnitud és proporcional al flux de llum que arriba al detector i, per tant, al senyal que es mesura. La reflectància de la mostra s'obté aïllant-la del quocient de la mesura dels senyals (V_m , V_{ref}) que dona el detector quan dins l'esfera hi ha la mostra a estudiar i quan hi ha un material de referència la reflectància del qual (ρ_{ref}) és coneguda (2.22). La mostra de referència que s'ha utilitzat en les mesures ha estat una capa de plata, la reflectància de la qual és ben coneguda.

$$\frac{V_{ref}}{V_m} = \frac{1 - \left[\rho_s \left(1 - \frac{S_i}{S_s} - \frac{S_d}{S_s} - \frac{S_m}{S_s} \right) + \rho_m \frac{S_m}{S_s} \right]}{1 - \left[\rho_s \left(1 - \frac{S_i}{S_s} - \frac{S_d}{S_s} - \frac{S_m}{S_s} \right) + \rho_{ref} \frac{S_m}{S_s} \right]} \quad (2.22)$$

Aquest sistema de mesura s'ha utilitzat per caracteritzar mostres completament opaques per les quals s'ha obtingut la seva absorció (A) a partir de:

$$A = 1 - \rho_m \quad (2.23)$$

3. Resultats d'estampació

En aquest capítol es presenten els principals resultats referents a la textura del PEN i del PMMA per mitjà de tècniques d'estampació en calent. Els resultats es troben organitzats segons el motlle utilitzat i es divideixen en dos grans grups: *Transferència d'estructures aleatòries* i *Transferència d'estructures regulars*. El primer inclou les estampacions fetes utilitzant com a motlle superfícies amb rugositat aleatòria, ja sigui micromètrica o nanomètrica, i en el segon s'expliquen els resultats obtinguts utilitzant motlles amb estructures periòdiques de línies i piràmides.

3.1. Transferència d'estructures aleatòries

Els primers motlles que s'han utilitzat han estat superfícies amb una rugositat aleatòria dins l'escala nano i micromètrica. Aquest tipus de motlles són més fàcils d'aconseguir que els formats per estructures regulars, ja que per la seva fabricació no és necessari utilitzar cap tipus de litografia. La majoria de grups que treballen en cèl·lules solars en capa prima aconsegueixen aquest tipus de rugositat aleatòria a través del dipòsit de plata sobre vidre per polvorització catòdica a alta temperatura [Franken, 2006], de l'atac de certs substrats plàstics amb un plasma d'oxigen [Terrazzoni, 2006], o bé, de l'atac químic amb àcid clorhídric de capes de ZnO [Müller, 2001b; Kluth, 2004]. Un altre mètode interessant, utilitzat en cèl·lules solars de silici cristal·lí, consisteix en texturar les oblees de silici mitjançant hidròxid de potassi [Hylton J. D., 2006]. Aquest ataca a diferent velocitat els plans cristal·lins del silici amb diferent orientació, obtenint sobre la oblea una textura piramidal micromètrica que podria ser adequada, fins i tot, per cèl·lules solars en capa prima.

A continuació es presenten els resultats d'estampació aconseguits utilitzant com a motlles superfícies rugoses aleatòries. Aquests s'han classificat segons la mida de la seva rugositat i s'han dividit en dos apartats titulats: *Rugositat nanomètrica* i *Rugositat micromètrica*.

3.1.1. Rugositat nanomètrica

Dins el marc de les cèl·lules solars en capa prima, la tècnica més utilitzada per confinar òpticament la llum dins el dispositiu és utilitzar substrats texturats amb una

rugositat RMS compresa entre 20 i 160 nm. Aquest tipus de textures generalment estan optimitzades sobre vidre i la HEL s'ha considerat adequada per copiar-les sobre el PEN. En aquest apartat es presenten els resultats d'estampació obtinguts utilitzant com a motlles l'Asahi-U i la plata calenta de l'IMT de Neuchâtel.

3.1.1.1. Asahi-U

L'Asahi-U és un substrat comercial de vidre recobert amb una capa d'òxid d'estany dopat amb fluor. La capa presenta una textura aleatòria amb un valor de rugositat RMS al voltant dels 30 nm i una longitud lateral característica de l'ordre de 180 nm. Aquesta textura s'ha demostrat molt eficient per confinar la llum dins una cèl·lula solar de silici amorf i augmentar el corrent que genera. Per aquest motiu s'ha decidit utilitzar l'Asahi-U com a motlle i copiar la seva textura sobre substrats plàstics. En aquest apartat es presenten els resultats d'estampació obtinguts sobre PMMA i PEN utilitzant l'Asahi-U com a motlle.

3.1.1.1.1. PMMA

El primer test d'estampació es va fer sobre PMMA. A la figura 3.1 es mostra el millor resultat obtingut després d'escalfar el polímer fins a 120 °C i aplicar una pressió de $4.2 \times 10^6 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$ durant 600 s.

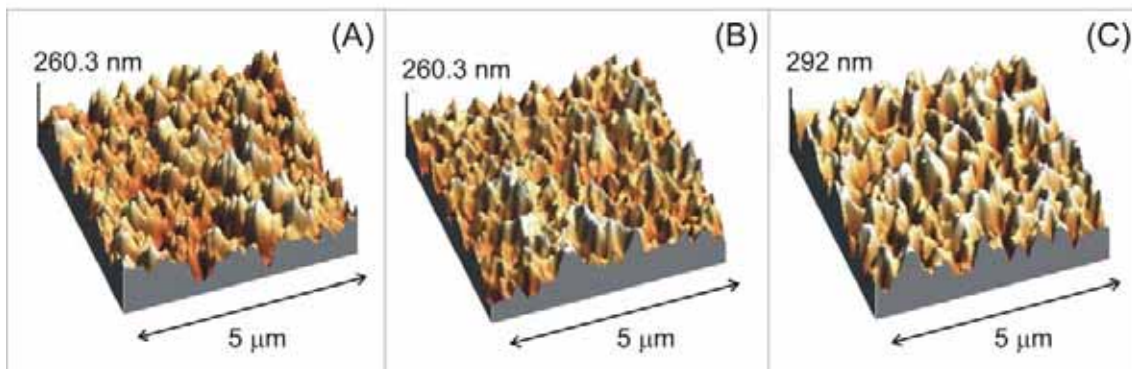


Figura 3.1. (A) Imatge d'AFM (mida $5 \times 5 \mu\text{m}^2$) de la superfície del motlle d'Asahi-U utilitzat. (B) Negatiu de la superfície del motlle. (C) Imatge d'AFM (mida $5 \times 5 \mu\text{m}^2$) de la superfície del PMMA texturat.

A primera vista, la figura 3.1 no mostra diferències significatives entre la textura del PMMA i el negatiu de la superfície del motlle d'Asahi-U. No obstant és important comparar quantitativament tant les dimensions verticals com les laterals de les dues textures per arribar a conclusions més sòlides. A partir de la distribució d'alçades de les dues superfícies (figura 3.2 (A)) s'ha obtingut un valor de rugositat RMS de 35 nm pel motlle i de 39 nm en el cas del PMMA texturat. A la figura 3.2 (B) es mostra l'àrea promig dels grans que formen cadascuna de les dues imatges. Pel motlle d'Asahi-U s'ha estimat una àrea de gra de $0.096 \mu\text{m}^2$ ($L = 175 \text{ nm}$) i pel PMMA texturat una de $0.090 \mu\text{m}^2$ ($L = 169 \text{ nm}$). S'han obtingut diferències relatives entre motlle i PMMA al voltant de l'11% i del 3% per la rugositat i la longitud lateral característica (L), respectivament. Tenint en compte que s'han mesurat diferències relatives sobre l'Asahi-U al voltant del 12% per la rugositat RMS i del 34% per la longitud lateral característica, les diferències observades entre motlle i polímer s'associen al fet que les imatges estudiades no corresponen a dues zones directament enfrontades durant el procés d'impressió.

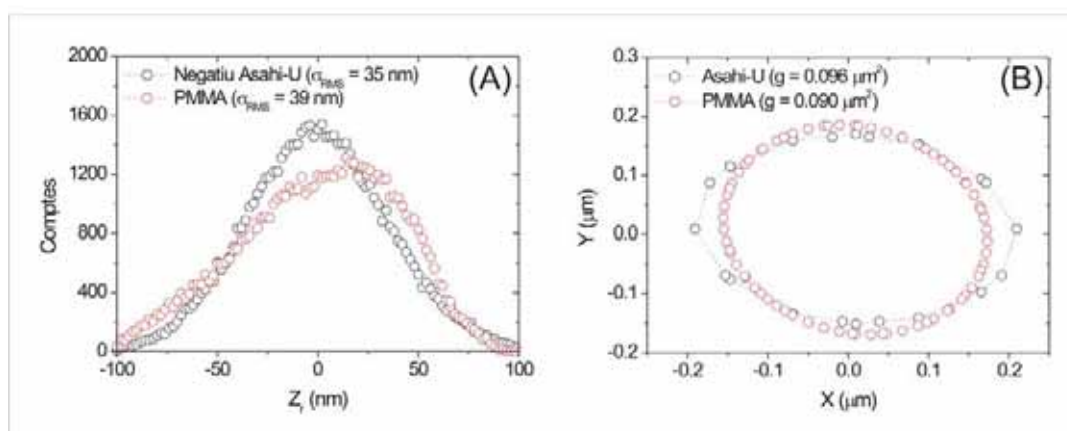


Figura 3.2. Comparació dels histogrames d'alçades (A) i de la mida promig de gra de la textura (B) entre el negatiu de la superfície del motlle d'Asahi-U i el PMMA texturat.

Continuant amb la comparació entre les superfícies del polímer texturat i la del negatiu del motlle, aquestes s'han descompost com a combinació lineal de termes sinusoidals mitjançant la transformada de Fourier. A la figura 3.3 es representa per les dues superfícies, la densitat espectral de potència, la qual indica el pes que té cada terme després de la descomposició. Per avaluar de manera quantitativa les diferències entre la

PSD del motlle i la del polímer s'ha calculat la diferència relativa promig ($\bar{\Delta}_{\text{relativa}}$) entre les dues corbes, definida a partir de la següent expressió:

$$\bar{\Delta}_{\text{relativa}} (\%) = \frac{100}{N} \cdot \sum_{i=1}^N \frac{2 \cdot |\text{PSD}(k_{1,i}) - \text{PSD}(k_{2,i})|}{\text{PSD}(k_{1,i}) + \text{PSD}(k_{2,i})} \quad (3.1)$$

On $\text{PSD}_1(k_n)$ i $\text{PSD}_2(k_n)$ són els enèsims punts de les PSDs del motlle i de la mostra de PMMA, i N el nombre total de punts de les corbes. D'aquesta manera la diferència relativa promig calculada entre les dues PSDs és del 20%. Per valorar si aquesta diferència és acceptable s'han comparat les densitats de potència espectrals mesurades en dues zones diferents del motlle. La diferència relativa promig per ambdues corbes (26%) ha estat superior a la diferència del 20% obtinguda anteriorment per les imatges del motlle i del PMMA estudiades. Aquest fet s'interpreta com un altre punt a favor que la textura de l'Asahi-U s'ha transferit correctament sobre el PMMA.

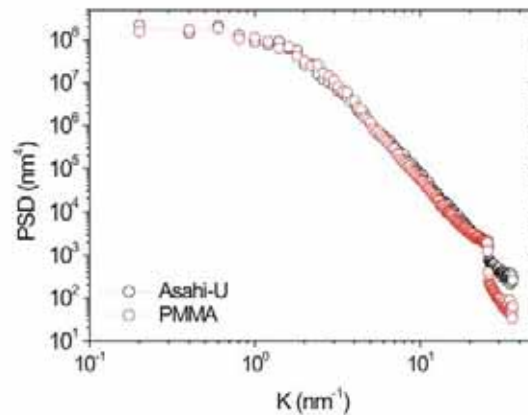


Figura 3.3. Densitats espectrals de potència obtingudes fent la transformada de Fourier de les imatges del negatiu del motlle d'Asahi-U i del PMMA texturat.

3.1.1.1.2. PEN

El PEN no és un dels polímers comunament utilitzats en la tècnica de la HEL i, per tant, els seus paràmetres d'estampació ideals no són coneguts. Mitjançant aquesta tècnica es solen transferir estructures periòdiques sobre polímers. Per aquest motiu, tot i que la idea és transferir-hi la textura aleatòria de l'Asahi-U, es va creure convenient començar a estudiar la viabilitat de texturació del PEN utilitzant un motlle de silici

3. Resultats d'estampació

format per cilindres de 1 μm de diàmetre i una separació entre ells de 2.5 μm . El motlle es va obtenir mitjançant el sistema de feix d'ions focalitzats (Focused Ion Beam, FIB) de la Plataforma de Nanotecnologia ubicada al Parc Científic de Barcelona. Aquest sistema permet bombardejar el silici amb un feix focalitzat de ions i, desplaçant-lo, es poden obtenir gravats amb resolució nanomètrica. La figura 3.4 mostra la imatge, obtinguda mitjançant microscòpia interferomètrica, de la superfície del PEN estampada amb aquest motlle després d'escalfar el conjunt a una temperatura de 130 $^{\circ}\text{C}$ i aplicar una pressió de $5 \times 10^6 \text{ N}\cdot\text{m}^{-2}$ durant 600 s. La imatge no mostra la transferència perfecta de la superfície del motlle sobre el PEN però, les condicions de pressió i temperatura utilitzades es van considerar un bon punt de partida per començar a treballar amb l'Asahi-U. No obstant, la repetició de l'experiència utilitzant Asahi-U (àrea $\sim 2 \times 2 \text{ cm}^2$) no es va traduir en cap canvi apreciable sobre la superfície del PEN ($\sigma_{\text{RMS}} \sim 4\text{nm}$). Amb aquest primer test es va poder comprovar que les condicions d'impressió s'han d'adequar al motlle que s'utilitza, essent més difícil transferir superfícies amb textura aleatòria que amb estructures regulars.

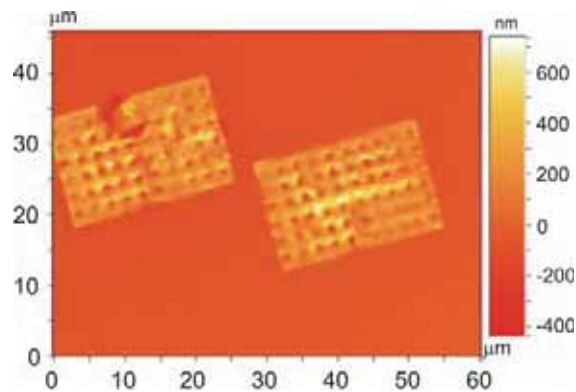


Figura 3.4. Imatge obtinguda per microscòpia interferomètrica de la superfície del PEN texturat utilitzant un motlle de silici amb estructures cilíndriques d'1 μm de diàmetre i 2.5 μm de separació.

Els següents intents es van fer utilitzant condicions d'estampació més extremes, és a dir, amb major temperatura i una pressió més alta aplicada durant més temps. El millor resultat es va aconseguir escalfant el PEN fins a 200 $^{\circ}\text{C}$ i aplicant una pressió de $3 \times 10^7 \text{ N}\cdot\text{m}^{-2}$ durant 1200 s. La figura 3.5 mostra la superfície del motlle d'Asahi-U (A) i la del PEN estampat amb aquestes condicions (B).

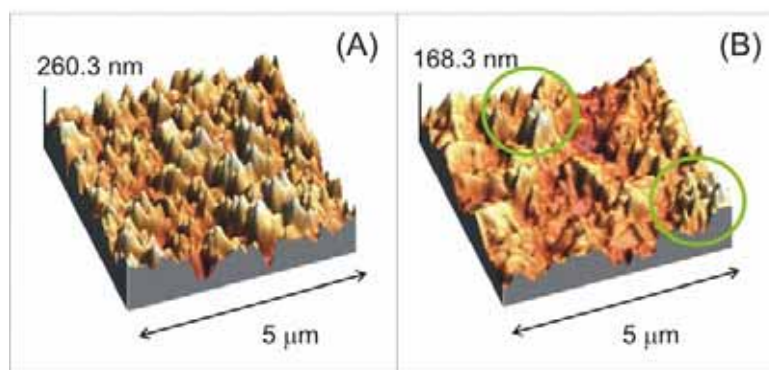


Figura 3.5. Imatges d'AFM (mida $5 \times 5 \mu\text{m}^2$) de la superfície del motlle d'Asahi-U (A) i de la superfície del PEN texturat (B) a una temperatura de $200 \text{ }^\circ\text{C}$ i aplicant una pressió de $3 \cdot 10^7 \text{ N}\cdot\text{m}^{-2}$ durant 1200 s. En (B) els cercles verds indiquen zones on es creu que la textura de l'Asahi-U s'ha transferit correctament sobre el PEN.

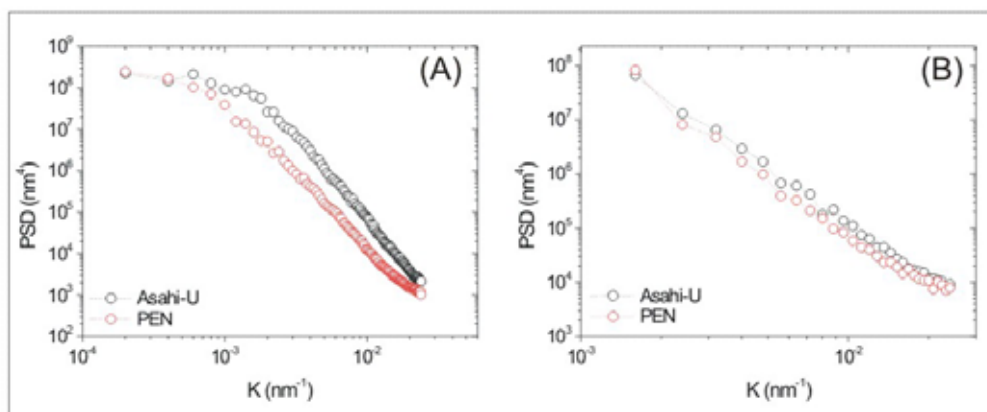


Figura 3.6. (A) PSDs de les imatges d'AFM de la figura 3.5. (B) PSD d'una de les zones del PEN on sembla que la textura s'ha transferit correctament comparada amb una PSD mesurada en una àrea del motlle d'Asahi-U de les mateixes dimensions ($\sim 1 \times 1 \mu\text{m}^2$).

El PEN texturat presenta un valor de rugositat RMS de 26 nm, molt superior als 4 nm inicials. No obstant, aquest valor es troba lluny dels 35 nm del motlle i les seves superfícies són clarament diferents. La figura 3.6 (A) mostra la densitat de potència espectral obtinguda per cadascuna de les dues superfícies i s'obté una diferència relativa promig ($\bar{\Delta}_{\text{relativa}}$) del 120% entre les dues corbes. Tot i aquesta important diferència, a la figura 3.5 (B) es senyalen diferents zones de la imatge que semblen tenir una textura molt semblant a la del motlle. A la figura 3.6 (B) es mostra la PSD d'una d'aquestes zones i es compara amb la calculada per una zona del motlle d'Asahi-U de dimensions semblants ($\sim 1 \times 1 \mu\text{m}^2$). La diferència relativa entre les dues corbes és molt menor (50%)

i, efectivament, sembla que es tenen zones correctament texturades sobre el PEN. La qual cosa indica que, amb les condicions d'estampació utilitzades, el PEN és capaç de fluir adaptant-se al motlle d'Asahi-U i reproduir la seva textura però, alhora, hi queda fortament adherit fent que, per separar-los, s'hagi d'arrencar part del polímer perdent, d'aquesta manera, la textura aconseguida.

En general, l'adhesió entre dues superfícies pot ser de caràcter físic, mecànic o químic [Lee, 1980]. En el cas de la HEL es considera negligible l'adhesió de tipus químic, ja que no s'utilitza cap agent especial que l'afavoreixi. En canvi, l'adhesió mecànica i/o física pot ser important. L'origen de l'adhesió mecànica es troba en les parets del motlle. Si aquestes no són llises, en penetrar el motlle dins el polímer aquest es pot anar adaptant a la seva paret, dificultant-ne la separació al final del procés i afectant la superfície del polímer que estava en contacte amb elles. A la figura 3.7 es mostra una imatge de la superfície del PEN que ha estat en contacte amb la paret del motlle d'Asahi-U i, efectivament, s'observa que part del material s'ha arrencat en retirar el motlle. No obstant, l'adhesió de tipus mecànic no explica la pèrdua de la textura transferida sobre el PEN en retirar el motlle. Aquesta s'associa a l'adhesió de caràcter físic entre les dues superfícies, la qual augmenta de forma proporcional en incrementar la superfície de contacte entre l'Asahi-U i el PEN durant el procés d'estampació.

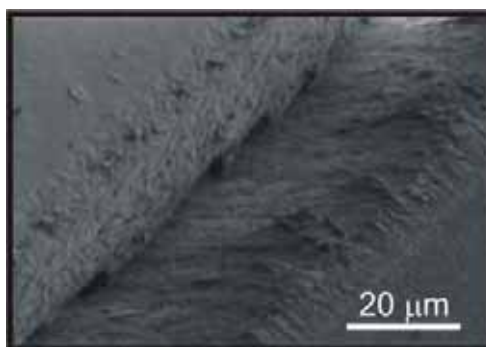


Figura 3.7. Mostra de PEN amb senyals d'adhesió mecànica entre ella i les parets del motlle d'Asahi-U.

Per tal de disminuir l'adhesió entre el PEN i l'Asahi-U es va depositar sobre aquest últim una capa antiadherent de tricloro(tridecafluorocetil)silà. Aquest compost està format per grups $-CF_2$ i $-CF_3$ els quals presenten bones propietats antiadherents degut a la seva baixa energia superficial ($\sim 16 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$) [Brandrup, 1975]. Pel dipòsit de la capa de tricloro(tridecafluorocetil)silà es va col·locar l'Asahi-U dins una placa de Petri

de vidre amb una gota del producte, es va introduir dins un dessecador durant 30 minuts i després dins un forn a 80 °C durant una hora (figura 3.8).

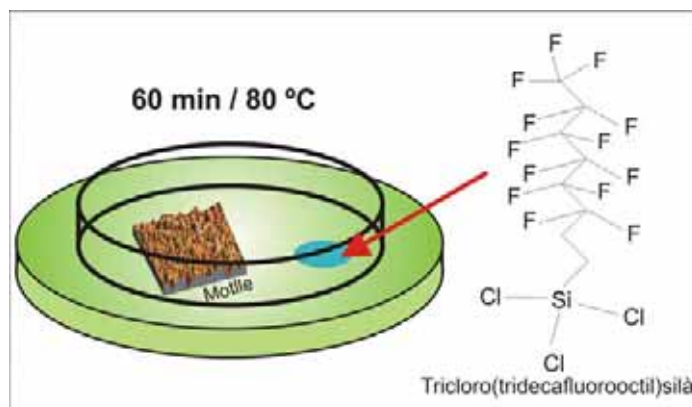


Figura 3.8. Mètode utilitzat per dipositar la capa antiadherent de tricloro(tridecafluorooctil)silà sobre el motlle d'Asahi-U.

A la figura 3.9 es mostra el resultat obtingut després d'utilitzar el motlle d'Asahi-U recobert amb la capa antiadherent, escalfar el PEN fins a 200 °C i aplicar una pressió de $2 \times 10^7 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$ durant 600 s. Estampacions d'idèntica qualitat s'han aconseguit utilitzant níquel (gruix ~ 150 nm) com a capa antiadherent.

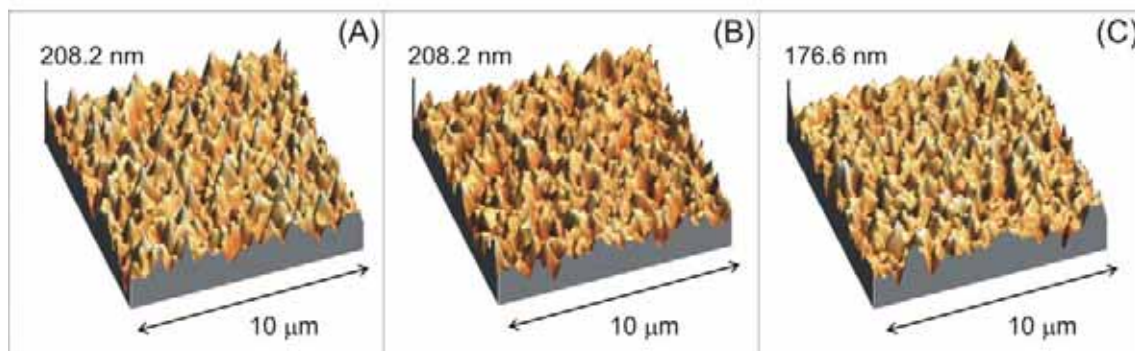


Figura 3.9. A l'esquerra (A), imatge d'AFM (mida $10 \times 10 \mu\text{m}^2$) de la superfície del motlle d'Asahi-U després del dipòsit de la capa de tricloro(tridecafluorooctil)silà. Al centre (B), negatiu de la superfície del motlle i, a la dreta (C), imatge d'AFM (mida $10 \times 10 \mu\text{m}^2$) de la superfície del PEN texturat utilitzant (A).

Un altre problema que es va detectar en les estampacions va ser la poca homogeneïtat de la textura aconseguida en els 4 cm^2 , com a conseqüència de la manca de paral·lelisme dels plats de la premsa. Per minimitzar aquest efecte, les següents estampacions es van fer col·locant el PEN sobre una làmina de tefló (gruix ~ 1 mm) per

tal de distribuir la força sobre l'estructura motlle-PEN de manera més homogènia (Figura 3.10). Amb aquesta estratègia es va passar de tenir àmplies zones ($\sim 2 \text{ cm}^2$) sobre el PEN on no hi havia canvis significatius de la seva superfície, a tenir els 4 cm^2 texturats i amb variacions relatives de rugositat entre el centre i les vores entorn al 7%.



Figura 3.10. Col·locació d'una làmina de tefló (gruix $\sim 1 \text{ mm}$) sobre l'estructura motlle-PEN per distribuir d'una manera més homogènia la pressió aplicada sobre seu.

Una cop resolt el problema d'adhesió i d'haver homogeneïtzat la textura es va continuar la recerca de les condicions d'estampació òptimes per transferir la textura de l'Asahi-U sobre el PEN utilitzant motlles quadrats de 4 cm^2 d'àrea recoberts amb una capa antiadherent de tricloro(tridecafluorocetil)silà. En totes les estampacions el motlle es va posicionar al mateix punt de la premsa del sistema i es va col·locar una làmina de tefló d'un mil·límetre de gruix sobre el PEN per homogeneïtzar la pressió aplicada sobre seu, evitant que la força de la premsa es concentrés sobre una àrea més petita que els 4 cm^2 . La morfologia de les mostres de PEN texturades i la dels motlles es va estudiar d'una manera estadística. Per cada mostra i cada motlle es van obtenir cinc imatges d'AFM de mida $10 \times 10 \mu\text{m}^2$. Tres d'aquestes imatges es van obtenir de la regió central i les dues restants en zones pròximes a la vora. Així tots els resultats de rugositat i mida de gra de la textura que es presenten en aquest apartat corresponen al valor promig dels valors obtinguts per cadascuna de les cinc imatges. Es va escollir aquesta manera de treballar per poder comparar d'una manera estadística motlle i mostra, evitant la dificultat d'haver de comparar les seves superfícies en punts que haguessin estat directament enfrontats en el procés d'impressió.

Per optimitzar la textura es va decidir fer una sèrie d'estampacions canviant la força aplicada entre 8 i 20 kN i mantenint constants la temperatura i el temps d'impressió a $200 \text{ }^\circ\text{C}$ i 300 s, respectivament. A la figura 3.11 es mostren els valors de rugositat RMS i una estimació de l'amplada del histograma (W_h) d'alçades mesurat per

les diferents mostres i pel motlle. Tant la rugositat RMS com l'amplada del histograma donen informació sobre les dimensions verticals de la textura. Abans d'analitzar l'evolució de la textura del PEN en funció de la força aplicada, cal comentar que els motlles d'Asahi-U utilitzats presenten una rugositat RMS al voltant dels 26 nm la qual és bastant inferior als 35 nm dels motlles utilitzats en els primers tests, cosa que es relaciona amb el fet que corresponen a comandes de material diferents. Un cop comentat aquest punt, s'observa a la figura 3.11 (A) que la rugositat RMS de les mostres augmenta amb la força aplicada des dels 20 nm fins als 24 nm obtinguts aplicant 20 kN. Aquests valors corresponen a diferències relatives de rugositat RMS que van del 26% fins al 6% respecte als 26 nm mesurats pel motlle. Una variació de rugositat del 6%, juntament amb el fet que en les regions centrals de la mostra els valors calculats es troben clarament dins el rang de rugositats RMS mesurades pel motlle, fan que el resultat obtingut aplicant una força de 20 kN es consideri acceptable. Una conclusió similar s'extreu analitzant l'amplada dels histogrames.

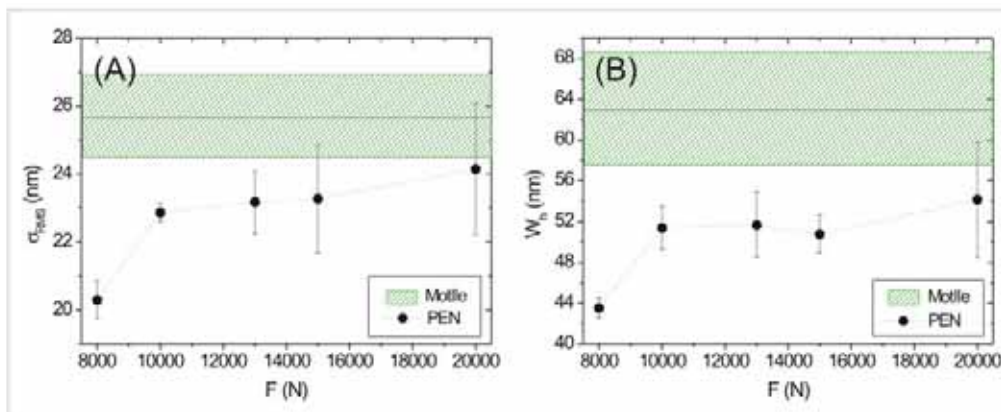


Figura 3.11. Rugositat RMS (A) i amplada del histograma d'alçades (B) estimades per les mostres de PEN estampades aplicant forces compreses entre 8 i 20 kN.

A la figura 3.12 es representa la mida de gra de la textura de les mostres en funció de la força aplicada. Les mides de gra mesurades per les mostres de PEN texturades no mostren una tendència clara en augmentar la força aplicada, es troben dins el rang comprès entre 0.125 i $0.089 \mu\text{m}^2$ i són sempre inferiors a la mida estimada pel motlle ($\sim 0.140 \mu\text{m}^2$). La mostra texturada aplicant 8 kN és la que presenta una mida de gra més acord amb el motlle i se li ha estimat una L de 199 nm que únicament difereix en un 4% respecte als 208 nm mesurats pel motlle.

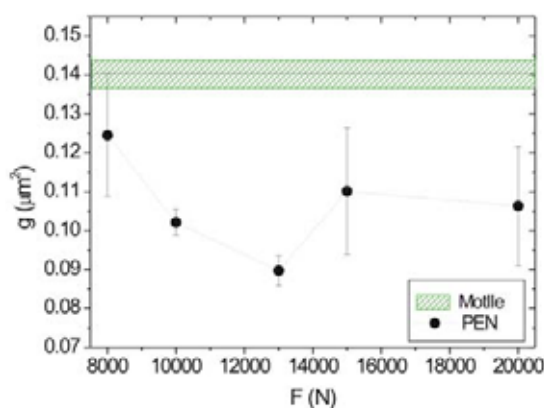


Figura 3.12. Mida de gra promig estimada per les mostres de PEN estampades aplicant forces compreses entre 8 i 20 kN.

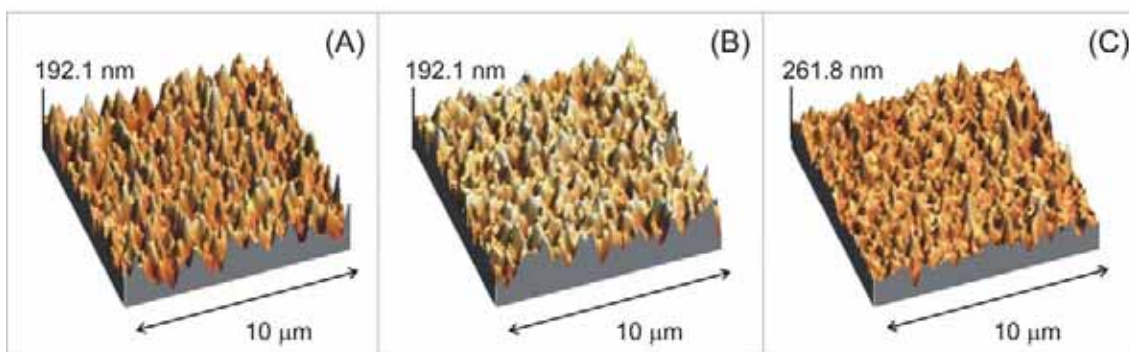


Figura 3.13. A l'esquerra (A), una de les imatges d'AFM (mida $10 \times 10 \mu\text{m}^2$) obtingudes de la superfície del motlle d'Asahi-U utilitzat. Al centre (B), negatiu de la imatge (A) i, a la dreta (C), imatge d'AFM (mida $10 \times 10 \mu\text{m}^2$) de la regió central de la millor mostra de PEN obtinguda.

En resum, la comparació conjunta tant de les dimensions verticals com laterals de la textura de les mostres indica que la millor mostra estampada fins el moment s'ha aconseguit escalfant a $200 \text{ }^\circ\text{C}$ i aplicant una força de 20 kN durant 600 s. Amb aquestes condicions s'ha aconseguit una rugositat RMS al voltant dels 24 nm amb una variació del 6% respecte al valor mesurat pel motlle i, una longitud lateral característica de 184 nm que difereix en un 12% respecte els 208 nm estimats pel motlle. A la figura 3.13 es mostra una de les imatges d'AFM obtingudes en la regió central d'aquesta mostra (C) i es compara amb una de les imatges obtingudes pel motlle (A) i el seu negatiu (B). Els histogrames d'alçades, la mida de gra promig i la PSD de les imatges (B) i (C) es representen a la figura 3.14 per tal poder apreciar la similitud entre les dues superfícies.

Aquests resultats permeten concloure que és possible transferir la textura de l'Asahi-U sobre el PEN, almenys a petita escala (4 cm^2).

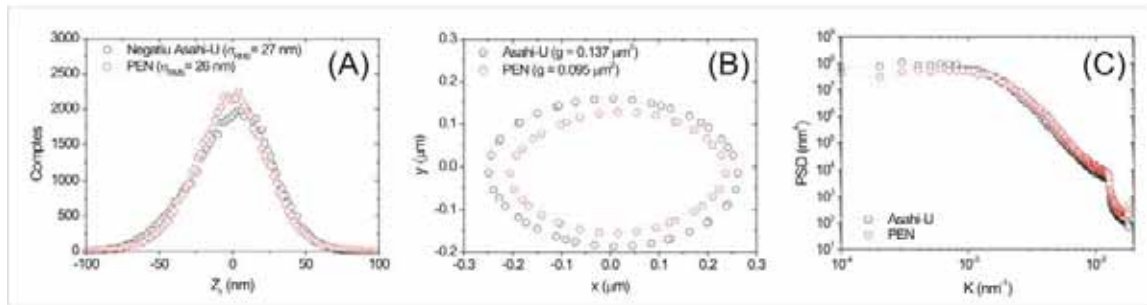


Figura 3.14. Histogrames d'alçada (A), mides de gra (B) i PSDs (C) calculades a partir de les imatges d'AFM del negatiu de la superfície del motlle d'Asahi-U (figura 3.13 (B)) i de la mostra de PEN texturada (figura 3.13 (C)).

Així, per transferir de manera eficient la textura de l'Asahi-U sobre una àrea de 4 cm^2 de PEN a $200 \text{ }^\circ\text{C}$ ha estat necessària una força de 20 kN, és a dir, aplicar una pressió de $5 \times 10^7 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$. Si aquest sistema es volgués implementar a nivell industrial no estaria de més voler texturar làmines de PEN de $30 \times 30 \text{ cm}^2$. Per texturar una superfície com aquesta es necessitaria aplicar una força de $4.5 \times 10^6 \text{ N}$ o col·locar una massa de 450 tones sobre el motlle. Aquesta força és extremadament elevada si es té en compte que els sistemes més nous de Jenoptik com l'HEL HEX 03 permeten aplicar un màxim de $2 \times 10^5 \text{ N}$. Així, per la impressió de grans àrees seria necessari utilitzar noves geometries pels motlles que permetessin reduir la superfície de contacte amb el polímer i alhora desplaçar-se. Per un motlle cilíndric de 30 cm de llarg amb textura superficial tipus Asahi-U, l'àrea de contacte amb el polímer estaria al voltant dels 3 cm^2 i la força necessària es reduiria a 15 kN. Aquest valor de força ja és raonable i es pot aplicar a la indústria. A part de canviar la geometria del motlle, una altra solució seria treballar a temperatures superiors als $200 \text{ }^\circ\text{C}$ i disminuir la viscositat del PEN. El HEL es pot modelitzar, d'una manera simple, suposant el polímer com un fluid dins una premsa [Zankovych, 2004]. A partir d'aquest model es treu que la velocitat d'impressió és proporcional a la força i inversament proporcional a la viscositat del polímer. Així, augmentant la temperatura s'haurien de poder obtenir resultats d'estampació igual de bons amb menys força aplicada. No obstant, això no s'ha pogut provar experimentalment ja que $200 \text{ }^\circ\text{C}$ ha estat la màxima temperatura a la que ens ha permès treballar el sistema HEL HEX 01 que s'ha utilitzat.

3.1.1.2. Plata calenta

En aquest apartat es presenten els resultats d'estampació obtinguts sobre PEN, utilitzant com a motlle la plata calenta cedida per l'IMT de Neuchâtel, després de dur a terme un estudi sistemàtic de l'efecte de la temperatura i la força aplicada sobre la textura obtinguda en el procés d'estampació.

El motlle de plata calenta presenta una rugositat RMS al voltant dels 115 nm i una longitud lateral característica entorn als 830 nm. En totes les estampacions s'ha dipositat una capa antiadherent de tricloro(tridecafluorooctil)silà sobre la plata calenta i s'ha col·locat un tros de tefló d'un mil·límetre de gruix sobre el motlle i el PEN per uniformitzar la força aplicada. Com en l'apartat anterior, la comparació entre les superfícies de les mostres estampades i la del motlle s'ha dut a terme estadísticament amb l'obtenció de cinc imatges d'AFM per cada una de les mostres.

3.1.1.2.1. Evolució de la textura amb la temperatura

Per analitzar l'efecte que té la temperatura en la transferència de la textura de la plata calenta sobre el PEN es presenta una sèrie de mostres estampades aplicant una força de 8 kN durant 300 segons i variant la temperatura de 120 a 200 °C. La superfície del motlle (àrea ~ 4 cm²) i d'algunes de les mostres obtingudes es mostren a la figura 3.15 i, qualitativament, ja es veu que la morfologia de les mostres es va assemblant de manera progressiva a la del motlle en anar augmentant la temperatura.

Una anàlisi quantitativa de les dimensions verticals i laterals de la textura de les mostres s'ha dut a terme calculant la rugositat RMS (σ_{RMS}) i el període promig entre pics (d_{p-p}). Els resultats es presenten a la figura 3.16. Com es veu, la σ_{RMS} de les mostres creix amb la temperatura dels 60 fins als 100 nm i sempre és inferior als 115 nm mesurats pel motlle. De la mateixa manera, la d_{p-p} mesurada sobre les mostres disminueix amb la temperatura d'11.3 a 7.7 μm i es sempre superior a la distància de 6.5 μm estimada pel motlle. Aquest comportament és el mateix que s'observa en l'evolució de la longitud lateral característica (L). Aquesta disminueix des dels 1250 nm estimats per la mostra estampada a 130 °C fins als 850 nm mesurats per la mostra texturada a 200 °C. La interpretació d'aquests resultats és que, en augmentar la temperatura, el PEN pot fluir de manera més eficient fent que més pics del motlle puguin penetrar dins el polímer, disminuint, d'aquesta manera, d_{p-p} i l'àrea de mostra

sense texturar. A més, els pics més alts, que ja entraven dins el polímer a 120 °C, en augmentar la temperatura van aprofundint més augmentant la σ_{RMS} de les mostres.

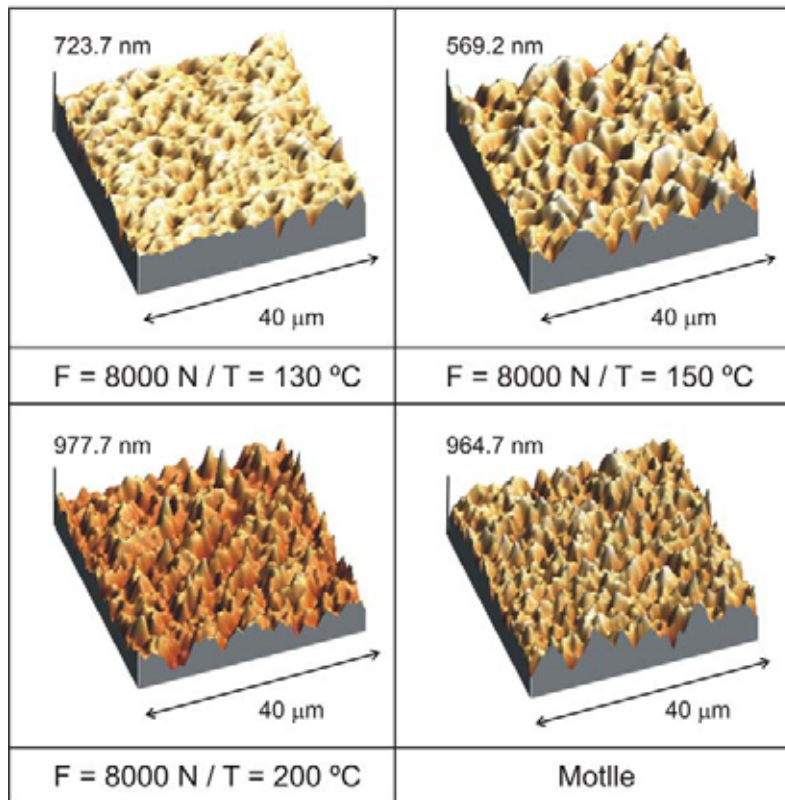


Figura 3.15. Imatges d'AFM ($40 \times 40 \mu\text{m}^2$) de la superfície del motlle i d'algunes de les mostres de PEN texturades canviant la temperatura d'estampació.

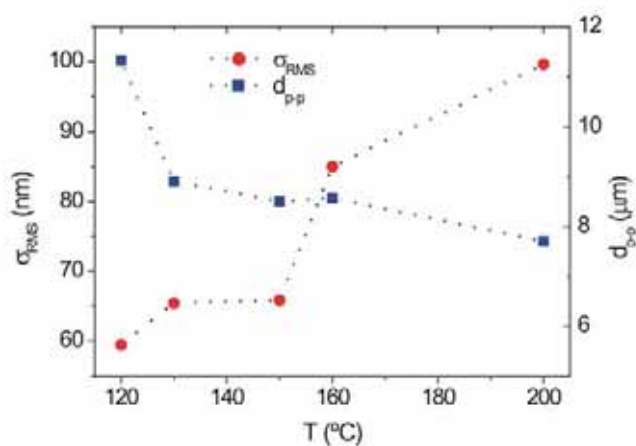


Figura 3.16. Evolució de la rugositat RMS i la distància pic a pic promig en funció de la temperatura d'estampació.

És important comentar que les mostres de PEN estampades a temperatures superiors als 160 °C incorporen restes de crom i plata provinents del motlle. Per la mostra de PEN estampada a 200 °C, les regions en les quals no s'ha incorporat plata presenten una σ_{RMS} entorn als 100 nm i una d_{p-p} de 7.7 μm . Les diferències relatives entre aquests valors i els estimats pel motlle són del 13% i del 18% per la σ_{RMS} i per la d_{p-p} , respectivament. Aquest resultat sembla indicar que a 200 °C el polímer es desplaça de manera eficient omplint en major mesura els intersticis amb el motlle. Aquest augment de superfície de contacte entre PEN i motlle fa que augmenti la seva adhesió per sobre de la que té el crom amb el vidre. D'aquesta manera, en retirar el motlle, part d'aquest queda enganxat al polímer tot i la utilització de capes antiadherents. Així, en aquest cas, la qualitat màxima que es pot obtenir en les impressions ve limitada més pel propi motlle que per les condicions límit de temperatura i pressió que es poden aconseguir mitjançant el sistema HEL HEX 01.

A la vista d'aquests resultats, en les següents estampacions es va decidir fixar la temperatura a 160 °C i variar la força aplicada fins obtenir la millor textura possible sobre el PEN, sense que aquest incorporés restes metàl·liques del motlle. Aquestes restes, a part d'afectar la textura del polímer, deixen malmesa la superfície del motlle, evitant que es pugui tornar a utilitzar en el procés d'impressió.

3.1.1.2.2. Evolució de la textura amb la força

Amb la finalitat d'acabar d'optimitzar al màxim la transferència de la textura de la plata calenta sobre el PEN, s'ha estampat una sèrie de mostres variant la força aplicada entre 2 i 15 kN i mantenint fixes la temperatura i el temps d'impressió a 160 °C i 300 s, respectivament. A la figura 3.17 es mostra la superfície d'algunes de les mostres i del motlle utilitzat. La mostra estampada aplicant 15 kN presenta un aspecte molt semblant al motlle.

Els histogrames d'alçada i les mides de gra promig obtingudes a partir de les imatges d'AFM de les superfícies es mostren a la figura 3.18. En augmentar la força aplicada, els histogrames es van fent més baixos i amples mentre que l'àrea de gra va disminuint, assemblant-se cada cop més a la mesurada pel motlle.

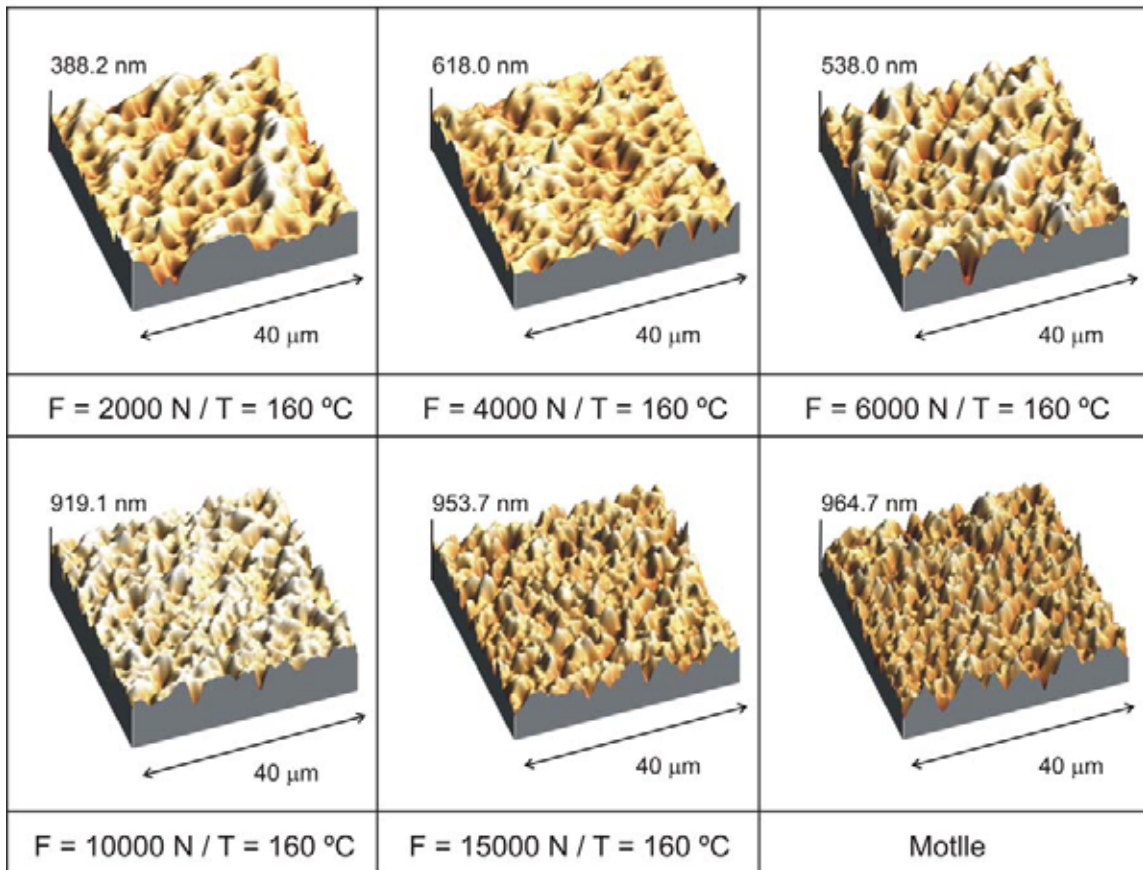


Figura 3.17. Imatges d'AFM ($40 \times 40 \mu\text{m}^2$) de la superfície del motlle i d'algunes de les mostres de PEN texturades canviant la força d'estampació aplicada.

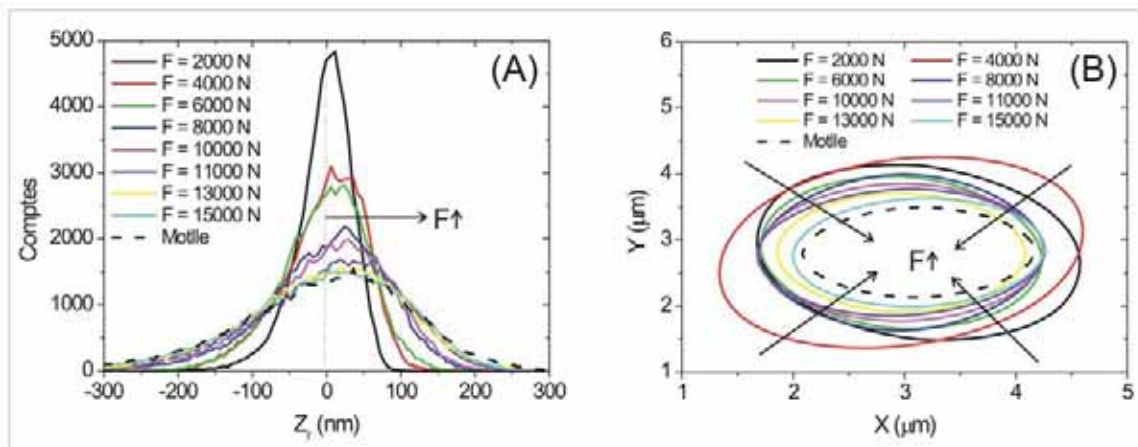


Figura 3.18. Histogrames d'alçada (A) i mides de gra promig (B) obtingudes per les mostres de PEN estampades variant la força aplicada.

3. Resultats d'estampació

A la figura 3.19 es representa com canvien la rugositat RMS i la mida de gra en funció de la força. La rugositat RMS de les mostres augmenta amb la força aplicada, està compresa entre 45 i 102 nm i, és sempre inferior als 115 nm mesurats pel motlle. Per altra banda, les mides de gra obtingudes es troben compreses entre 8 i 3 μm^2 i són sempre superiors als 2.15 μm^2 mesurats pel motlle. Aquestes mides de gra corresponen a longituds laterals característiques que van des dels 1615 nm, mesurats per la mostra estampada a 2 kN, fins als 960 nm, estimats per la mostra estampada amb una força de 15 kN, i són sempre inferiors als 830 nm estimats pel motlle.

A priori, en augmentar la força aplicada els pics del motlle haurien de clavar-se més profundament en el PEN, augmentant, d'aquesta manera, l'àrea de gra. No obstant, quan la força és baixa només es claven sobre el polímer els pics més alts del motlle, deixant entre ells àmplies zones sense textura. L'àrea d'aquestes regions és la que determina l'amplada de la funció d'autocorrelació i, per tant, la mida promig de gra estimada. Aquestes àrees sense texturar contribueixen de manera important a la mida de gra calculada per les mostres estampades entre 2 i 10 kN. Aplicant forces superiors als 10 kN s'aconsegueix transferir els pics més grollers del motlle sobre el PEN, és a dir, ja no es tenen àrees importants sense texturar, però el PEN, encara no ha omplert completament tots els forats del motlle. Per aquestes mostres, l'àrea de gra disminueix en augmentar la força amb un pendent cinc vegades més petit, cosa que indica que ja s'estan transferint els petits detalls de l'estructura. En aquest estadi, l'evolució de la textura amb la força es veu dificultada per la disminució de la pressió efectiva en augmentar la superfície de contacte entre el motlle i el polímer.

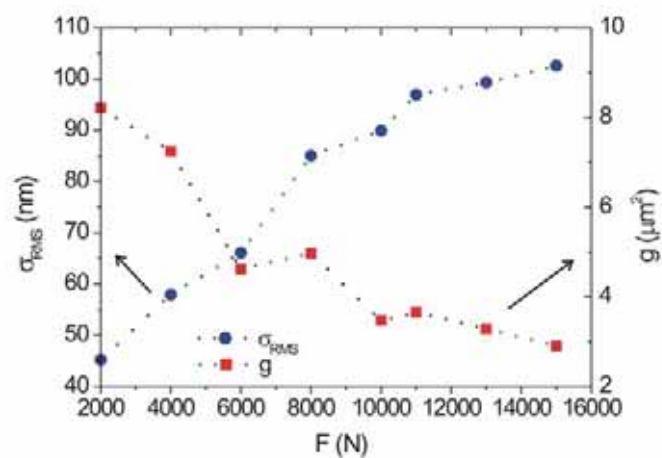


Figura 3.19. Evolució de la rugositat RMS i la mida de gra promig en funció de la força aplicada en les estampacions.

La mostra d'aquesta sèrie que més s'assembla al motlle ha estat l'estampada aplicant 15 kN. Aquesta presenta una rugositat RMS entorn als 102 nm i difereix en un 11% respecte als 115 nm del motlle. Pel que fa a l'àrea de gra promig es troba entorn a $2.9 \mu\text{m}^2$ i correspon a una longitud lateral característica de 961 nm la qual difereix en un 16% dels 830 nm que té el motlle. Referent a l'homogeneïtat de la mostra, s'han mesurat diferències relatives en la rugositat pròximes al 35% entre els punts de la regió central de la mostra i les vores. Aquest resultat s'ha intentat millorar aplicant una força de 17 kN però la mostra obtinguda ja incorporava restes de crom i plata provinents del motlle.

Fins ara l'atenció s'ha centrat en descobrir els paràmetres d'estampació òptims per transferir la textura de la plata calenta sobre el PEN. No obstant, no s'ha de perdre de vista que es busquen substrats texturats per dipositar cèl·lules solars i que una transferència imperfecta de la textura podria, fins i tot, ser beneficiosa. Substrats amb textures suavitzades poden incrementar els valors de FF i tensió de circuit obert de les cèl·lules portant a valors més grans d'eficiència, tot i disminuir el corrent generat [Bailat, 2006]. Així, totes les mostres obtingudes es consideren vàlides per ser assajades com a substrats per cèl·lules solars.

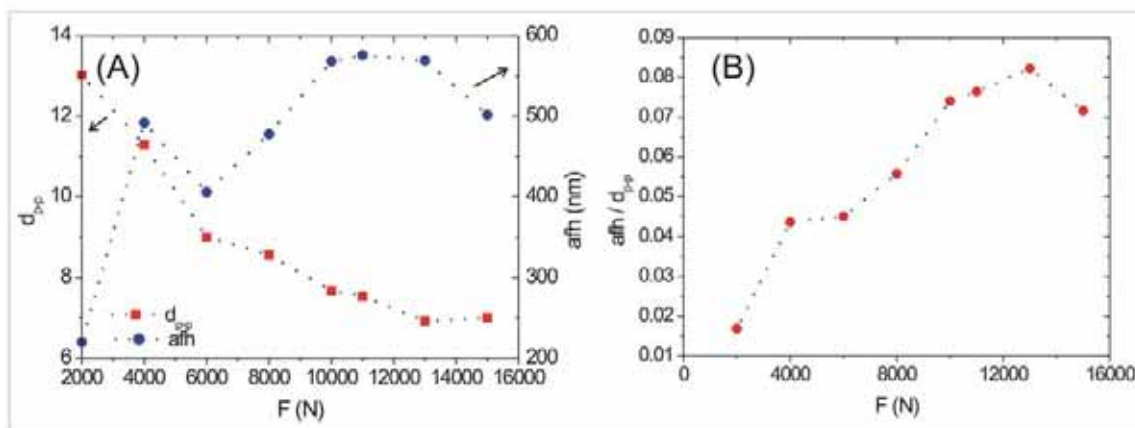


Figura 3.20. Rang d'alçades promig (A), distància pic a pic (A) i el seu quocient (B) en funció de la força aplicada en les estampacions.

Hi ha estudis que relacionen la morfologia del substrat amb el guany de corrent que es pot aconseguir respecte a utilitzar substrats planers. Un d'aquests estudis és el realitzat per la Dra. V. Terrazoni que troba una bona correlació entre el guany de corrent de la cèl·lula i el quocient entre el rang d'alçades promig i la distància mitja

3. Resultats d'estampació

entre pics (afh/d_{p-p}) [Terrazzoni, 2006]. Per valors d'aquest quocient pròxims a 0.2 s'obtenen els guanys màxims de corrent, que estan a l'entorn del 20% per cèl·lules de silici amorf. A la figura 3.20 (A) es representa el rang d'alçades promig i la distància promig entre pics calculada per cadascuna de les mostres. El seu quocient es mostra a la figura 3.20 (B). Aquest pren valors compresos entre 0.017 i 0.082 mentre que el valor estimat pel motlle és 0.090. Amb el valor obtingut pel motlle s'esperaria un guany de corrent pròxim al 10%. Mentre que per les mostres texturades amb forces compreses entre 10 i 15 kN el guany de corrent estaria entre el 5 i el 8%, la qual cosa no està malament.

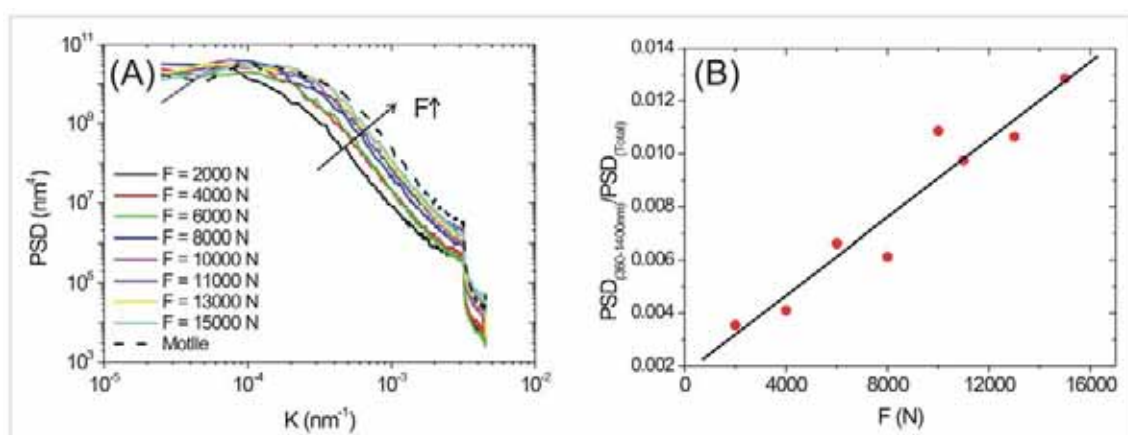


Figura 3.21. Evolució de la PSD (A) i de la fracció de PSD compresa entre 360 i 1400 nm respecte la total (B) en funció de la força aplicada en les estampacions.

La densitat espectral de potència (PSD) (figura 3.21 (A)) també és important per valorar la possible eficàcia de les mostres obtingudes a l'hora de confinar la llum en una cèl·lula solar. La superfície aleatòria de les mostres està formada per estructures de dimensions molt diferents, on el pes o importància de cadascuna ve indicat pels coeficients de la PSD. El comportament que té la llum en incidir sobre la superfície depèn de la relació entre la seva longitud d'ona (λ) i les mides laterals que es troba. Si aquestes són inferiors a $\lambda/2$ la llum veu la superfície plana i no es dispersa. Per dimensions majors que $2\cdot\lambda$ es consideren vàlides les regles de l'òptica geomètrica. Mentre que per dimensions compreses entre $\lambda/2$ i $2\cdot\lambda$ domina la dispersió Rayleigh de la llum. Segons el Dr. Franken, aquestes són les que juguen un paper més important per confinar la llum dins la cèl·lula [Franken, 2006]. El confinament òptic per cèl·lules microcristal·lines ha de millorar l'absorció dels fotons amb λ compresa entre 650 i

1000 nm, i ell considera com un bon indicador del guany la fracció de la PSD compresa entre 360 i 1400 nm respecte la total ($PSD_{(360-1400nm)}/PSD_{(Total)}$). Aquest indicador es representa a la figura 3.21 (B) per les diferents mostres estampades en funció de la força aplicada. S'observa que aquest augmenta amb la força aplicada, indicant que amb l'ús de les mostres estampades amb major força s'haurien d'aconseguir dispositius amb corrents més grans.

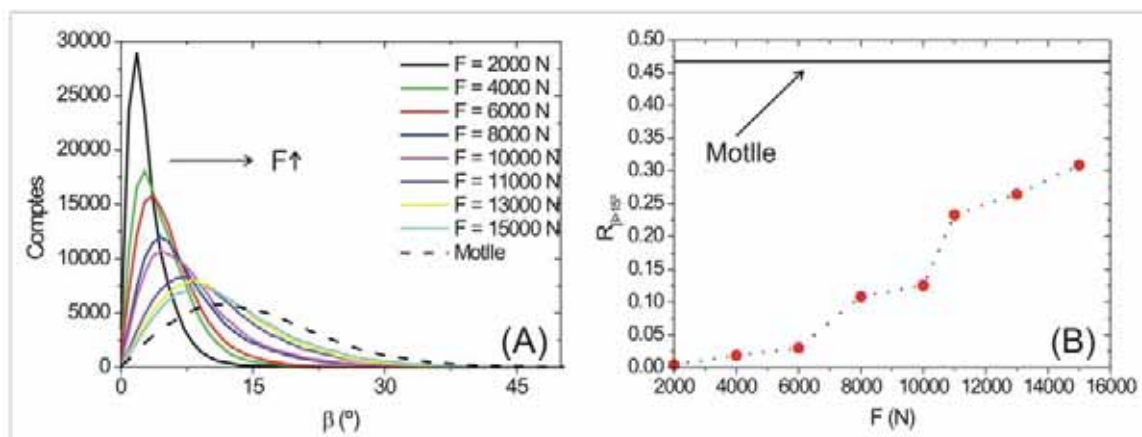


Figura 3.22. Distribució d'angles que veuria un fotó incidint normalment sobre les mostres (A) i fracció d'angles majors a 15° (B) que, a priori, haurien de produir confinament del fotó dins el silici.

Una altra figura de mèrit que es considera important és la distribució angular que veuria un fotó dirigint-se amb incidència normal a les mostres (figura 3.22 (A)). És interessant veure que les posicions angulars dels màxims de les distribucions obtingudes per les mostres són sempre inferiors als 12° mesurats pel motlle, i que canvien gradualment des d' 1.8 fins a 9° en augmentar la força. A part del desplaçament del màxim també s'observa un eixamplament de la distribució. Aquesta informació es pot utilitzar per extreure informació sobre el potencial que tenen aquestes superfícies per confinar la llum en una cèl·lula solar. Aquesta, de forma simplificada, es pot considerar com una capa de silici entre dues capes de TCO. La llum pot quedar atrapada dins el silici si la llum incideix sobre la interfície silici/TCO amb angles superiors al límit. L'angle límit ($\theta_{límit}$) per aquesta interfície es pot estimar en 30° , a partir de la següent expressió:

$$\theta_{límit} = \arcsin\left(\frac{n_{TCO}}{n_{Si}}\right) \approx \arcsin\left(\frac{2}{4}\right) = 30^\circ \quad (3.2)$$

on n_{TCO} i n_{Si} són els índexs de refracció del TCO i del silici, i prenen valors pròxims a 2 i 4, respectivament. Així, suposant vàlida l'òptica geomètrica, angles de la distribució iguals o superiors a 15° farien que la llum pogués quedar confinada dins el silici. El problema és molt més complex que això, però la fracció d'angles més grans que 15° respecte al total ($R_{\beta > 15^\circ}$) s'ha agafat com a indicador de la qualitat de la superfície. La figura 3.22 (B) mostra els valors d'aquest indicador mesurats per les mostres i el motlle. El 47% dels angles del motlle són superiors a 15° , mentre que per la millor mostra (15 kN) aquests són el 31%. Una bona superfície per comparar aquests valors és l'Asahi-U. Per aquesta al voltant del 20% dels angles serien superiors a 15° . Les mostres estampades amb forces superiors als 11 kN presenten valors de $R_{\beta > 15^\circ}$ majors que l'estimat per l'Asahi-U indicant que són mostres molt interessants per ésser assajades com a substrat per cèl·lules solars.

3.1.2. Rugositat micromètrica

En aquest apartat es presenten els resultats d'estampació utilitzant com a motlles superfícies amb rugositat aleatòria micromètrica. Concretament, com a motlle, s'ha utilitzat el vidre esmerilat i una oblea de silici atacada amb KOH per obtenir una textura piramidal micromètrica.

3.1.2.1. Vidre esmerilat

El vidre esmerilat és vidre comercial atacat amb àcid fluorhídric per donar-li una aparença lletosa amb una textura superficial entorn a les $3 \mu\text{m}$ de rugositat RMS. Els resultats d'estampació obtinguts sobre PMMA i PEN, utilitzant aquest vidre com a motlle, es presenten en aquest apartat. Per totes les estampacions s'ha dipositat una capa de tricloro(tridecafluorocetil)silà sobre el vidre esmerilat per evitar que el polímer s'adhereixi fortament a ell durant l'estampació i es pugui desenganxar fàcilment.

3.1.2.1.1. PMMA

La textura micromètrica del vidre esmerilat sobre el PMMA s'ha transferit utilitzant un motlle d' 1 cm^2 d'àrea, escalfant el polímer fins a 130°C i aplicant una

força de 400 N durant 600 s. A la figura 3.23 es mostra la superfície del motlle utilitzat i la del PMMA texturat. Les dues imatges corresponen a zones directament enfrontades durant el procés d'impressió, cosa que facilita enormement la seva comparació. És fàcil observar que la superfície del PMMA és exactament el negatiu de la del motlle. Per analitzar amb detall si el polímer ha aconseguit omplir completament tots els forats del motlle s'ha utilitzat la rugositat RMS i l'alçada màxima entre pic i vall (R_t). La rugositat RMS mesurada per el PMMA ha estat de $2.8 \mu\text{m}$ que difereix en un 3% respecte a les $2.9 \mu\text{m}$ mesurades pel motlle. Per altra banda s'ha calculat una R_t de $15.9 \mu\text{m}$ pel PMMA i una de $15.8 \mu\text{m}$ pel motlle. La diferència entre ambdós valors es troba al voltant de l'1% i, curiosament, és més gran en el cas del polímer. El resultat es considera acceptable i les petites diferències observades en σ_{RMS} i R_t s'associen al fet que les dues imatges estudiades poden estar lleugerament traslladades degut a la dificultat pràctica d'estudiar exactament la mateixa zona per motlle i polímer.

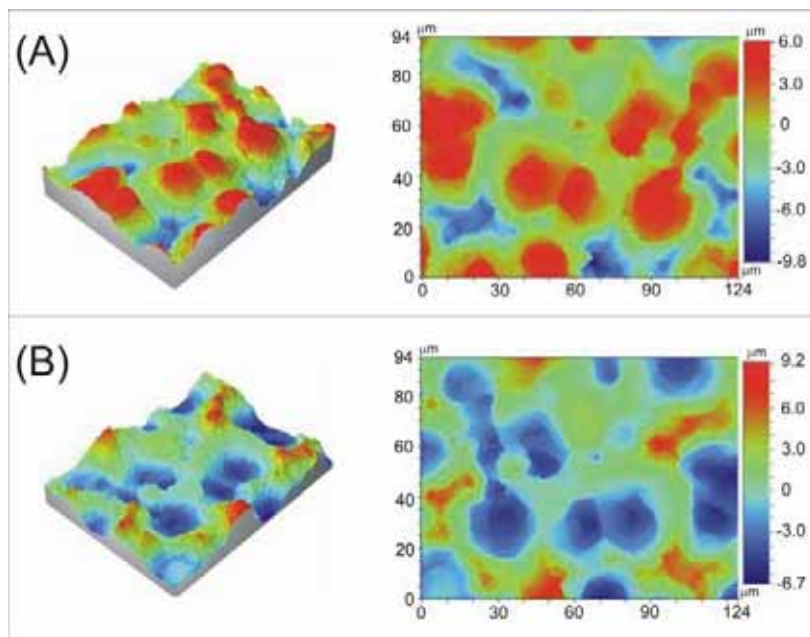


Figura 3.23. Imatges obtingudes mitjançant microscòpia interferomètrica de la superfície del motlle de vidre esmerilat (A) i del PMMA texturat (B). Les dues imatges corresponen a zones directament enfrontades durant el procés d'estampació.

A la figura 3.24 (A) es representen els histogrammes d'alçades per les dues imatges de la figura 3.23. Com que la superfície del motlle ha d'ésser el negatiu de la

del PMMA s'ha invertit el seu histograma i s'ha representat a la figura 3.24 (B) desplaçat respecte el del polímer per veure que els dos coincideixen fins al mínim detall.

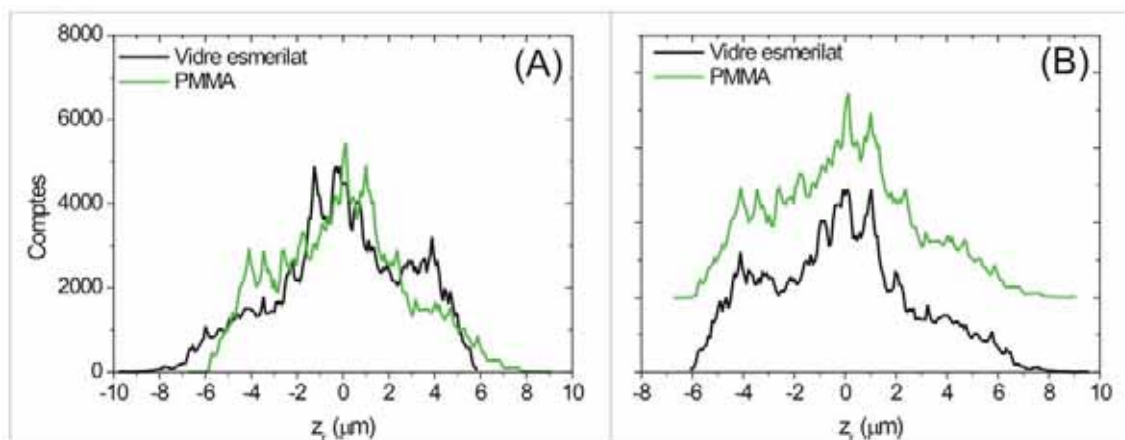


Figura 3.24. A l'esquerra (A), histograma d'alçades de la superfície del motlle i del PMMA texturat. A la dreta (B), comparació de la forma dels histogrames del PMMA i de la superfície invertida del vidre esmerilat.

3.1.2.1.2. PEN

La recerca de les millors condicions per transferir la textura del vidre esmerilat sobre el PEN s'ha dut a terme amb l'estampació d'una sèrie de mostres obtingudes canviant tant la temperatura com el valor de la força aplicada durant 1200 segons. Per una banda, la temperatura s'ha variat entre 170 i 200 °C i, per l'altra, la força s'ha canviat entre 1100 i 4400 N. En totes les estampacions s'ha utilitzat el mateix motlle quadrat d'un centímetre de costat.

La superfície de les diferents mostres de PEN s'ha estudiat en zones equivalents, és a dir, directament enfrontades amb el mateix punt del motlle, mitjançant microscòpia interferomètrica. A la figura 3.25 es mostren les imatges obtingudes i, a la figura 3.26, es mostra la rugositat RMS (A) i l'alçada màxima de pic a vall (B) calculades a partir d'elles per cadascuna de les mostres.

La mostra menys rugosa és l'estampada a 170 °C aplicant una força de 1100 N, i presenta una rugositat RMS i una R_t de 0.9 i 5 μm, respectivament. La rugositat de les mostres incrementa progressivament al augmentar la temperatura i la força fins que s'omplen completament els intersticis del motlle. Això passa escalfant el polímer fins una temperatura de 200 °C i aplicant una força de 3300 N.

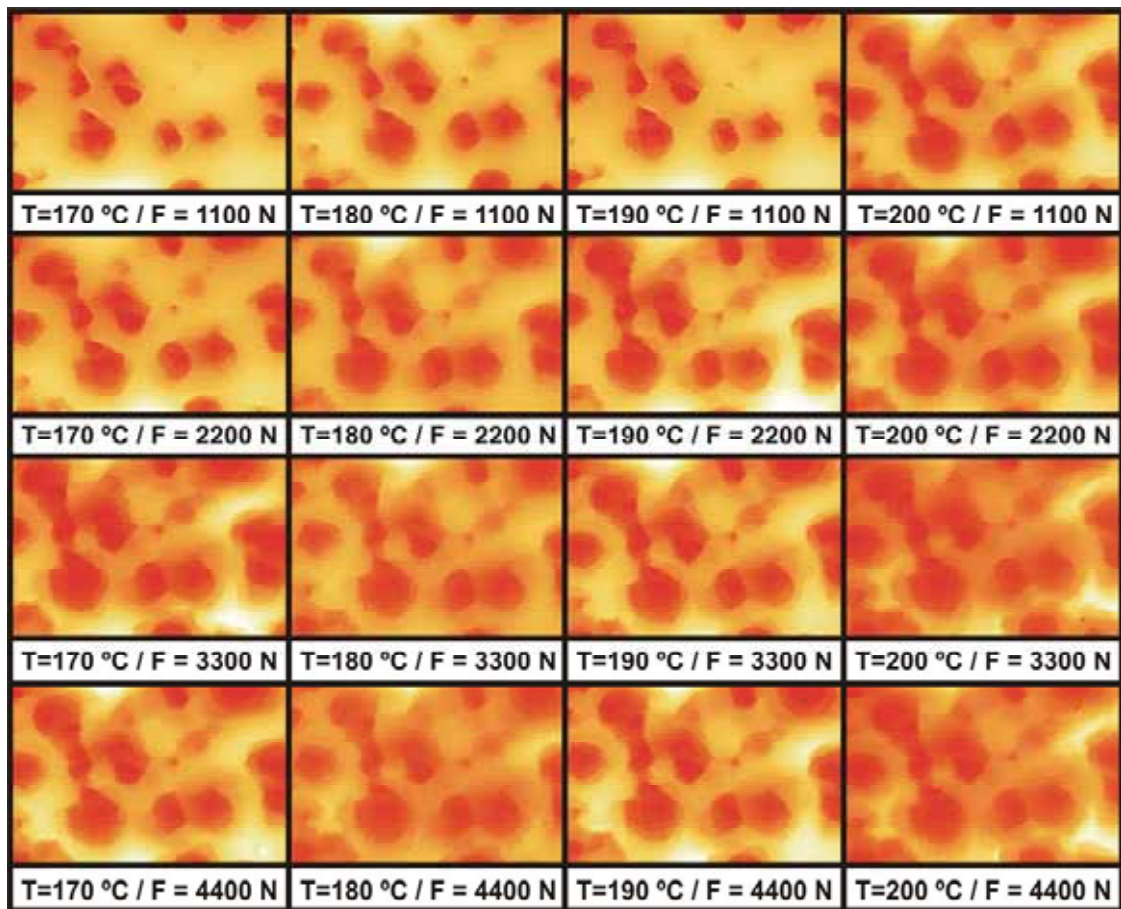


Figura 3.25. Imatges obtingudes mitjançant microscòpia interferomètrica (Dimensions: $124 \times 94 \mu\text{m}^2$) de la superfície de les mostres estampades variant la temperatura (170-200 °C) i la força aplicada (1100-4400 N). Totes les imatges corresponen a la mateixa zona de contacte amb el motlle.

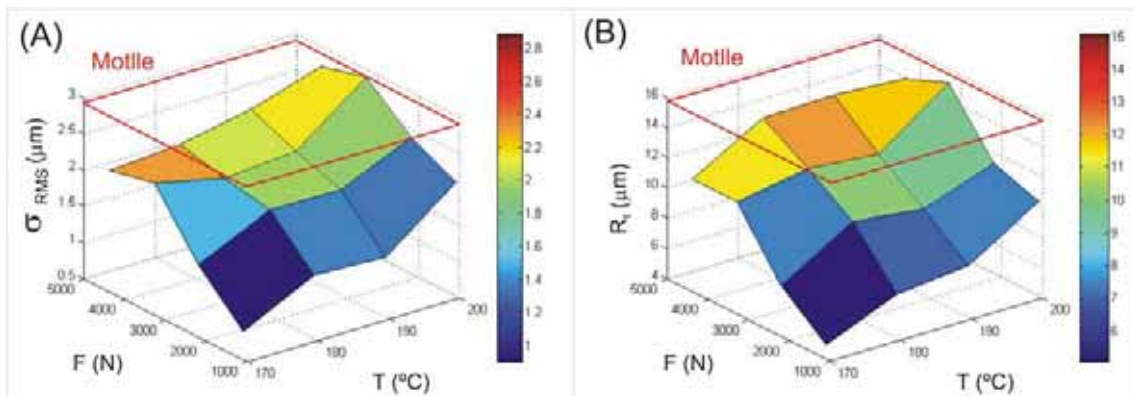


Figura 3.26. Rugositat RMS (A) i alçada màxima entre pic i vall (B) mesurada per les imatges de la figura 3.25.

A la figura 3.27 es compara la superfície de la mostra estampada a 200 °C aplicant una força de 3300 N amb la del motlle utilitzat. La rugositat RMS mesurada pel PEN ha estat de 2.8 μm i difereix en un 3% respecte a les 2.9 μm calculades pel motlle. L'alçada màxima entre pic i vall és de 15.6 μm pel PEN i 15.8 μm pel motlle. La diferència relativa entre aquests dos valors es troba entorn al 1%. A partir d'aquests resultats, la transferència de la textura es considera correcta i les diferències s'atribueixen, com en el cas del PMMA, a que les imatges de la figura 3.27 poden estar lleugerament desplaçades l'una respecte l'altra.

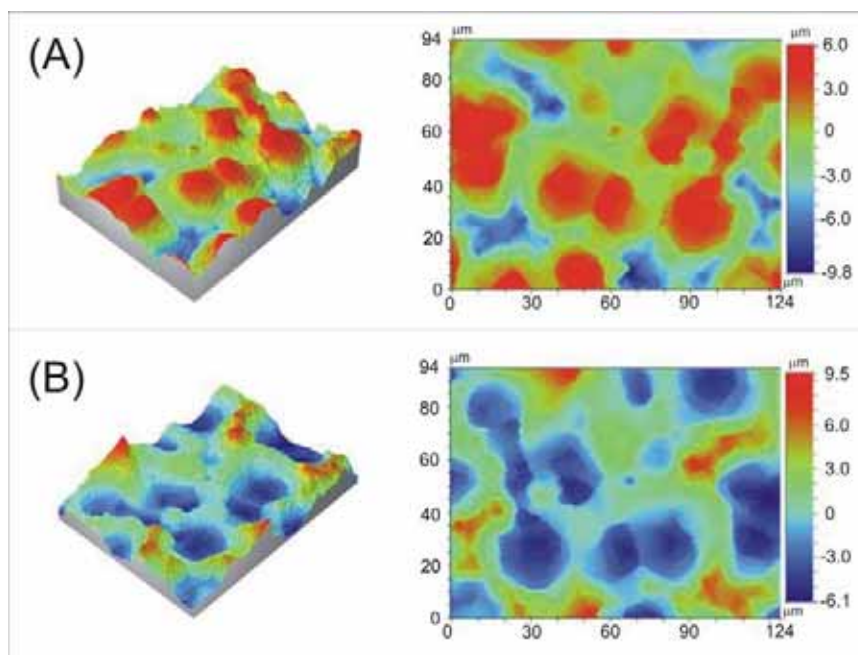


Figura 3.27. Imatges obtingudes mitjançant microscòpia interferomètrica de la superfície del motlle de vidre esmerilat (A) i del PEN texturat (B). Com en el cas del PMMA, les dues imatges corresponen a zones directament enfrontades durant el procés d'estampació.

A la figura 3.28 (A) es mostren els histogrammes d'alçada del motlle i del PEN texturat obtinguts a partir de les imatges de la figura 3.27. Com en l'apartat anterior, la superfície del motlle s'ha invertit i s'ha calculat el seu histograma per comparar-lo amb la mostra de PEN estampada (figura 3.28 (B)). La semblança entre ambdós és màxima i reafirma que la transferència de la textura del vidre esmerilat sobre el PEN és perfecta.

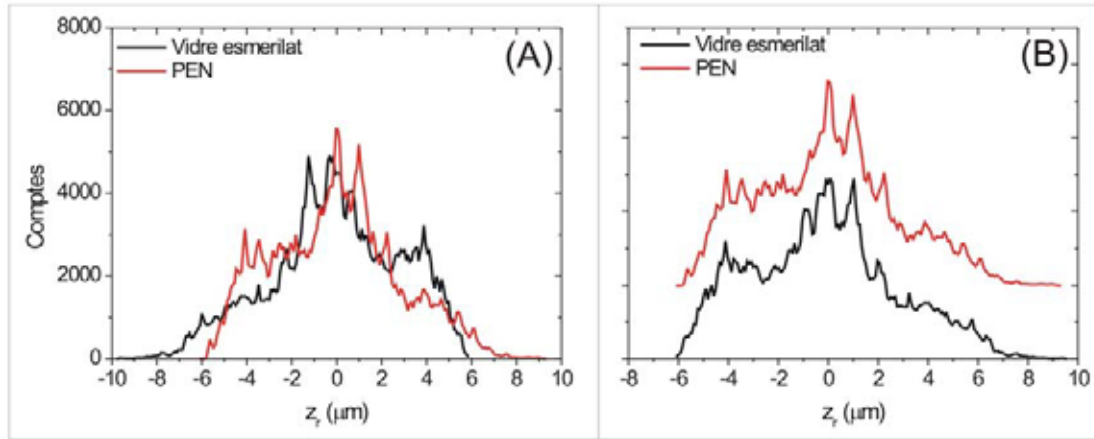


Figura 3.28. A l'esquerra (A), histograma d'alçades de la superfície del motlle i del PEN texturat. A la dreta (B), comparació de la forma dels histogrames del PEN i de la superfície invertida del vidre esmerilat.

3.1.2.2. Textura piramidal

En aquest apartat es presenten els resultats d'estampació obtinguts utilitzant el motlle tipus piràmides sobre PEN. L'estudi morfològic del motlle i del PEN texturat s'ha dut a terme mitjançant microscòpia electrònica de rastreig (SEM). A partir de les imatges es pot obtenir la distribució d'alçada de les piràmides i una estimació de la distància pic-vall promig. A la figura 3.29 (A) es mostra una imatge zenital del motlle tipus piràmides. Les creus indiquen interseccions entre dos plans de piràmides diferents i els cercles els seus pics. Els quatre plans que formen les piràmides tenen una inclinació de 54.7° respecte a l'horitzontal. A partir d'aquest angle, s'infereix com canvia l'alçada des d'una vall a un pic ($\Delta h_{\text{vall-pic}}^i$) i des d'un pic a una vall ($\Delta h_{\text{pic-vall}}^i$) mitjançant les següents expressions:

$$\Delta h_{\text{vall-pic}}^i = d_{\text{up}}^i \cdot \tan(54.7^\circ); \quad \Delta h_{\text{pic-vall}}^i = -d_{\text{down}}^i \cdot \tan(54.7^\circ) \quad (3.3)$$

On i és un índex que identifica el pic, d_{up}^i és la distància mesurada sobre la imatge (color verd) entre el pic (P_i) i el punt d'alçada equivalent a la vall (V_i) units pel camí de pendent 54.7° . De manera equivalent, d_{down}^i (color vermell) és la distància seguint el camí amb pendent 54.7° entre el pic (P_i) i el punt que es troba a la mateixa alçada que la vall (V_{i+1}). Aquests paràmetres donen idea de l'alçada relativa de les piràmides, és a dir, sense prendre com a referència cap origen absolut.

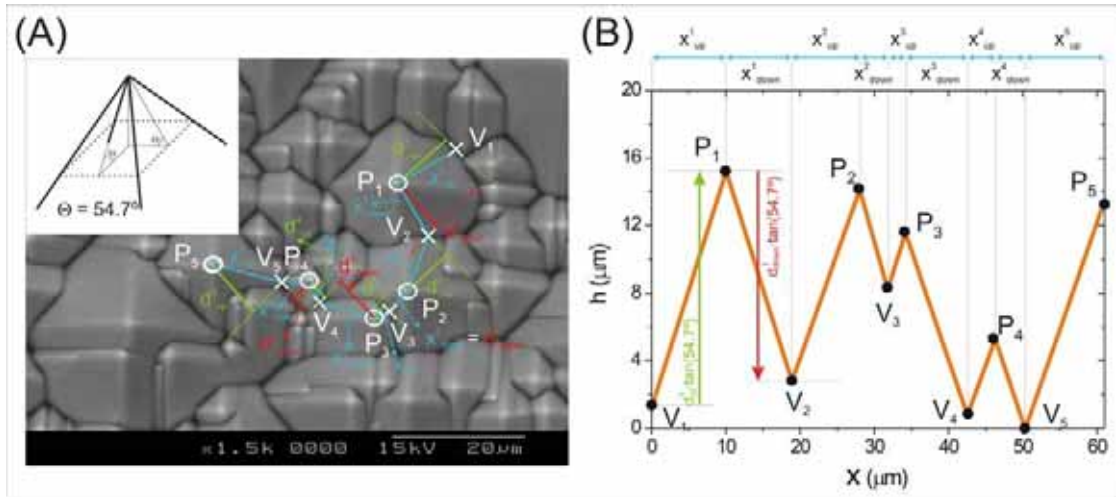


Figura 3.29. Imatge zenital del motlle tipus piràmides (A) i el perfil d'alçades obtingut (B).

El perfil d'alçades de la figura 3.29 (B) es construeix agafant com a referència l'alçada de la vall on s'inicia el recorregut ($h_{vall}^1 = 0$) i, a partir d'aquest origen, es calculen les alçades de la resta de pics (h_{pic}^i) i valls (h_{vall}^{i+1}):

$$h_{pic}^i = h_{vall}^i + \Delta h_{vall-pic}^i; \quad h_{vall}^{i+1} = h_{pic}^i + \Delta h_{pic-vall}^i \quad (3.4)$$

Les alçades obtingudes es donen respecte a la vall més ensotada que s'ha considerat, V_5 , en l'exemple de la figura 3.29. A partir d'aquestes dades es pot estimar l'alçada absoluta promig de les piràmides i el seu error com:

$$\bar{h}_{piramide} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n h_{pic}^i \pm \frac{\sigma_{pics}}{\sqrt{n}} \quad (3.5)$$

On n és el nombre de pics estudiats i σ_{pics} la desviació típica de les seves alçades. De la mateixa manera, s'ha obtingut una estimació de la distància pic-vall promig i del seu error a partir de la següent expressió:

$$\bar{x}_{pic-vall} = \frac{1}{2n} \sum_{i=1}^n (x_{up}^i + x_{down}^i) \pm \frac{\sigma_d}{\sqrt{2n}} \quad (3.6)$$

on els paràmetres x_{up}^i i x_{down}^i són les distàncies mesurades sobre la imatge (color cian) dels camins que enllacen la vall (V_i) amb el pic (P_i) i el pic (P_i) amb la vall (V_{i+1}), respectivament. Per la seva banda, σ_d és la desviació típica de les mesures de x_{up} i x_{down} respecte $\bar{x}_{pic-vall}$.

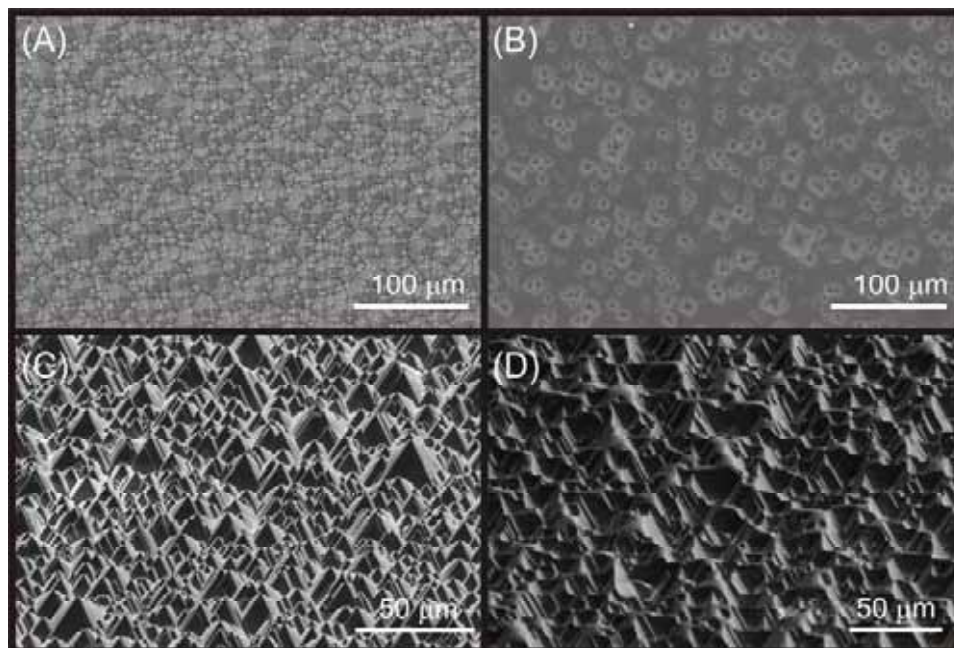


Figura 3.30. Imatges de SEM de la superfície del motlle tipus piràmides (A i C) i de les mostres de PEN estampades aplicant 8000 (B) i 10000 N (D).

Per estudiar la viabilitat de transferir la textura piramidal sobre el PEN s'ha utilitzat un motlle quadrat de dos centímetres de costat. Aquest s'ha recobert amb una capa de tricloro(tridecafluorooctil)silà per evitar que el PEN s'hi adhereixi. També s'ha col·locat una làmina de tefló sobre el PEN per distribuir millor la pressió aplicada i millorar, d'aquesta manera, la uniformitat de la textura transferida sobre seu. Seguint aquest procediment s'han texturat dues mostres a 200 °C. En la primera estampació s'ha aplicat una força de 8 kN durant 300 segons, mentre que en la segona s'ha augmentat la força fins als 10 kN. La superfície de les mostres estampades i del PEN es mostren a la figura 3.30. En les imatges s'aprecia que la forma piramidal del motlle s'ha passat correctament sobre el PEN. Segurament, si les piràmides del motlle haguessin estat invertides, la transferència d'aquestes sobre el polímer hauria estat més difícil, ja que el PEN hauria hagut de desplaçar-se omplint els buits piramidals del motlle. En canvi, en

3. Resultats d'estampació

aquesta configuració, és la piràmide qui penetra dins el polímer, facilitant que la seva geometria es copiï de forma correcta.

La mida de les piràmides del motlle i del PEN s'ha estudiat estadísticament mitjançant el procediment que s'ha explicat en aquest apartat. La figura 3.31 mostra les distribucions d'alçada relativa i distàncies entre pic i intersecció per les piràmides del motlle i de les dues mostres estampades. Tota la informació estadística extreta de les superfícies del motlle i de les mostres es troba resumida a la taula 3.1.

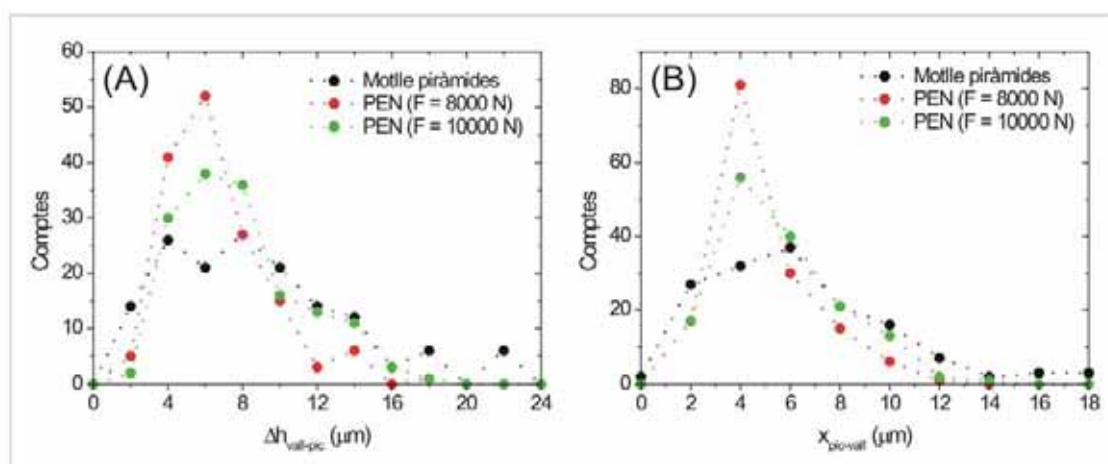


Figura 3.31. Distribució d'alçades (A) i de distàncies entre pic i vall (B) per les piràmides del motlle i del PEN texturat a 8 i 10 kN.

		Motlle	PEN	
			F = 8000 N	F = 10000 N
$\bar{h}_{\text{piràmide}}$	Mitjana (μm)	22.8 ± 0.5	-	-
	Màxima (μm)	52.9	-	-
$\Delta h_{\text{vall-pic}}$ (promig)	Mitjana (μm)	8.8 ± 0.4	6.7 ± 0.2	7.8 ± 0.3
	Màxima (μm)	25.9	17.5	19.8
$\bar{x}_{\text{pic-vall}}$	Mitjana (μm)	6.2 ± 0.3	4.8 ± 0.2	5.5 ± 0.2
	Màxima (μm)	10.0	12.4	14.0
Coalescència de piràmides		Sí	mínima	Sí

Taula 3.1. Resum de la informació morfològica extreta de les imatges de SEM del motlle i de les mostres de PEN estampades a 8 i 10 kN.

L'alçada relativa mitja de les piràmides del motlle és de $8.8 \mu\text{m}$ mentre que per les mostres de PEN texturades a 8 i 10 kN són de 6.7 i $7.8 \mu\text{m}$, respectivament. Aquest resultat indica que les piràmides del motlle penetren més profundament dins el PEN en augmentar la força aplicada, però els 10 kN encara no són suficients per reproduir

exactament la textura. A la mateixa conclusió s'arriba analitzant la distància mitjana entre pic i intersecció pel motlle i les mostres.

La textura aconseguida es podria millorar augmentant la força i/o el temps durant el qual aquesta s'aplica. No obstant, el resultat obtingut utilitzant 10 kN s'ha considerat correcte, ja que sobre la seva superfície s'observa coalescència entre les piràmides, és a dir, no hi ha pràcticament zones planes entre elles. L'objectiu és utilitzar aquestes mostres com a reflectors per cèl·lules solars i confinar eficientment la llum dins seu. Les cèl·lules en capa prima de $\mu\text{-Si:H}$ tenen un gruix aproximat de $2\ \mu\text{m}$ i les d'amorf de l'ordre de $300\ \text{nm}$. Amb aquests gruixos la cèl·lula recobrirà el reflector piramidal sense canviar la seva morfologia. Si la llum incideix sobre una de les piràmides invertides el seu camí òptic dins el dispositiu augmentarà al voltant d'un factor dos i la llum reflectida disminuirà, mentre que si ho fa en una zona planera no hi haurà guany òptic. Per aquest motiu és important reduir al màxim les zones planes i, per la mostra estampada a 10 kN, aquestes són mínimes. El guany òptic que es pot esperar utilitzant aquest tipus de textura es tracta més detalladament a l'apartat 5.2.2.

3.2. Transferència d'estructures regulars

Aquí es presenten els resultats d'estampació que s'han obtingut sobre PEN utilitzant motlles amb estructures regulars: línies i piràmides. Els motlles amb línies que s'han utilitzat són dos hologrames comercials fabricats sobre níquel i s'han batejat com estructura periòdica 1 i 2. A la figura 3.32 es mostra el seu aspecte. Per la seva part, les piràmides regulars les ha fabricat la Universitat Politècnica de Catalunya (UPC) sobre silici a través de processos litogràfics i atac químic.

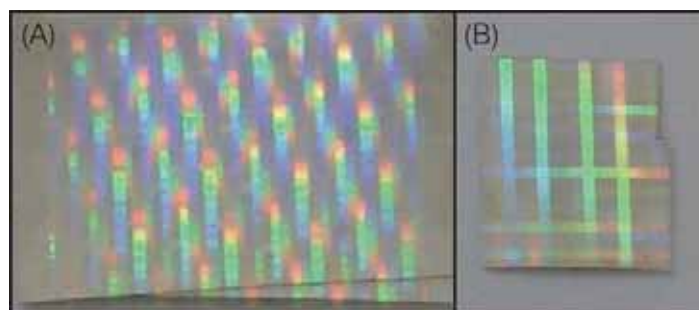


Figura 3.32. A l'esquerra (A) es mostra una fotografia de l'estructura periòdica 1 i a la dreta (B) de l'estructura periòdica 2.

3.2.1. Estructura periòdica 1

L'estructura periòdica 1 és un motlle de níquel amb un complex gravat superficial obtingut com a resultat de la superposició d'estructures periòdiques amb diferents alçades i períodes. A la figura 3.33 es mostren tres imatges de la seva superfície obtingudes mitjançant SEM. Les imatges (B) i (C) mostren els dos tipus de textura que es poden trobar sobre la superfície del motlle a escala local. La primera consta de línies i la segona presenta línies ondulades. Per ambdues textures, la periodicitat principal es troba al voltant de les $1.4 \mu\text{m}$. Com s'observa a la figura 3.33 (A), aquestes textures es troben superposades a estructures més grolleres que presenten períodes al voltant de les 5 , 12 i $14 \mu\text{m}$.

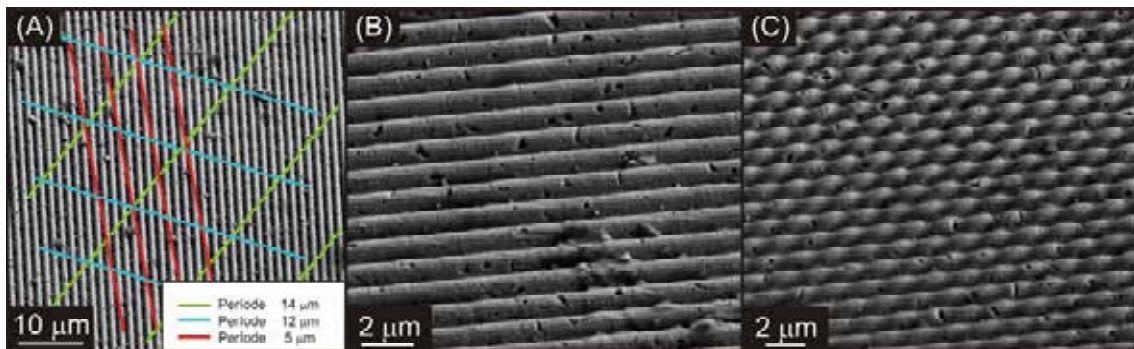


Figura 3.33. Imatges de SEM de la superfície de l'estructura periòdica 1. Les imatges (B) i (C) mostren els dos tipus de textura que presenta aquest motlle a petita escala: línies i línies ondulades. En (A) es veu que aquesta textura local està superposada a altres de més grolleres amb períodes de 5 , 12 i $14 \mu\text{m}$.

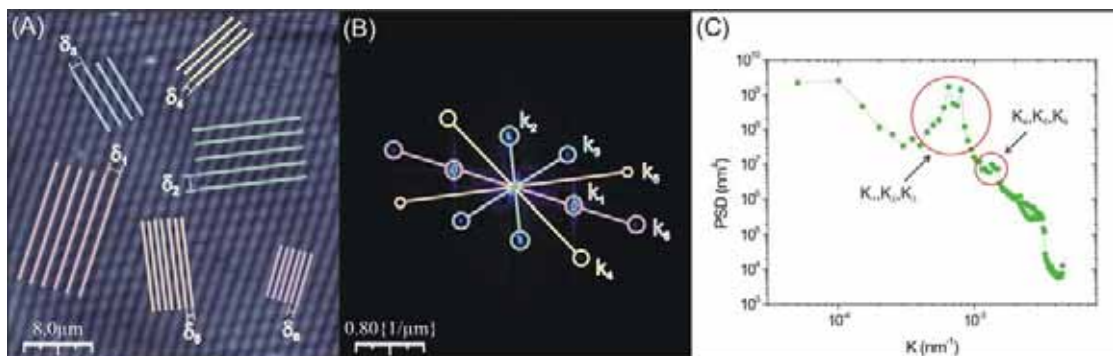


Figura 3.34. Imatge d'AFM de la textura tipus línies ondulades (A). En (B) es representa el mòdul de la transformada de Fourier de la imatge (A). En (C) es representa la PSD de la superfície (A), calculada fent el promig radial del mòdul de la seva transformada de Fourier (B).

La funció de distribució angular de la llum dispersada per aquest tipus de superfície regular es pot inferir considerant que el seu efecte òptic és equivalent al de la suma de diferents xarxes de difracció amb període i orientació idèntics als de les periodicitats que formen la superfície. Les periodicitats més grolleres mostrades a la figura 3.33 (A) no són capaces de dispersar la llum que es troba dins el rang espectral d'interès (600-1000 nm) d'una forma significativa de cara al confinament òptic. No obstant, les periodicitats a més baixa escala poden ser interessants. Per estudiar amb més detall aquestes textures s'han obtingut dues imatges d'AFM de $40 \times 40 \mu\text{m}^2$ en regions idèntiques a les mostrades a les figures 3.33 (B) i (C), i se'ls hi ha calculat la transformada de Fourier per descobrir el període de les diferents estructures que formen la seva superfície. El resultat obtingut per la textura tipus línies ondulades es mostra a la figura 3.34. A la figura (A), s'hi mostra la imatge d'AFM i, superposada a ella, les diferents periodicitats que constitueixen la seva superfície. A la figura (B) es mostra el mòdul de la transformada de Fourier calculada per la imatge (A). La transformada presenta un total de sis parelles de pics. La posició dels pics de cada parella és simètrica i els dos contenen informació equivalent. Els mòduls de les posicions dels diferents pics mesurats (k) i els períodes ($\delta = 1/k$) de les estructures relacionades amb cadascun d'ells es troben resumits a la taula 3.2.

Els pics 1 i 3 representen estructures amb una periodicitat d' $1.41 \mu\text{m}$. No obstant, l'orientació amb què aquestes estructures estan disposades difereix aproximadament en uns 50° . Per la seva part, el pic 2, mostra la presència d'estructures amb una periodicitat de $1.64 \mu\text{m}$ orientades entorn a 67° respecte les descrites pel pic 1. Les periodicitats que indiquen els tres pics restants (4, 5 i 6) són de 0.91 , 0.77 i $0.71 \mu\text{m}$, respectivament. Per tal de veure i estudiar la importància de les diferents periodicitats, a la figura 3.34 (C) es mostra la PSD de la imatge d'AFM de la figura 3.34 (A). La PSD s'ha obtingut fent un promig radial del mòdul de transformada de Fourier (figura 3.34 (B)). En la PSD s'han marcat dues zones. La que comprèn el monticle més alt conté els tres primers pics mentre que l'altra conté els tres últims. Així, es veu clarament que les periodicitats de 1.41 i $1.64 \mu\text{m}$ són les més importants i, per tant, són les que governaran el comportament òptic en les zones on el substrat presenti aquesta textura de línies ondulades. Pel que fa a les regions on es té una textura amb línies simples, la seva transformada de Fourier únicament mostra la presència de dos pics, els equivalents al pic 1 i al 6 de la textura amb línies ondulades. Així, en aquestes zones

només es té la presència d'estructures amb periodicitats d'1.41 i 0.71 μm orientades en la mateixa direcció. Per aquest tipus de textura també domina amb claredat la periodicitat d'1.41 sobre la de 0.71 μm .

Pic	k (μm^{-1})	δ (μm)
1	0.71	1.41
2	0.61	1.64
3	0.71	1.41
4	1.10	0.91
5	1.30	0.77
6	1.41	0.71

Taula 3.2. Posició dels pics (k) observats en la transformada de Fourier de la textura tipus línies ondulades (figura 3.34 (B)) i valor calculat per les diferents periodicitats (δ) de les estructures que formen la superfície de la figura 3.34 (A).

Estudis realitzats pel Institut Fotovoltaic de Jülich indiquen que xarxes de difracció amb periodicitats pròximes a les 0.7 μm combinades amb alçades de les línies al voltant de 330 nm són òptimes per a ésser utilitzades com a substrats per cèl·lules solars [Haase, 2006]. Aquest tipus de substrats poden fer augmentar el corrent d'una cèl·lula solar amb una capa intrínseca de silici microcristal·lí d'1 μm de gruix de l'ordre de 4 mA/cm^2 respecte a utilitzar substrats plans. No obstant, sobre l'estructura periòdica 1, aquesta periodicitat és minoritària i l'alçada de les línies, mesurada mitjançant AFM, no supera els 100 nm. Per xarxes de difracció amb aquesta alçada i una periodicitat entorn als 1.4 μm s'obtindria, per aquest tipus de dispositius, un guany de corrent molt menys important ($\sim 0.6 \text{ mA}/\text{cm}^2$). Aquest s'ha pres com una indicació del guany de corrent màxim que es pot aconseguir utilitzant aquest tipus de textura en substrats de PEN per cèl·lules solars.

Un cop descrita la textura de l'estructura periòdica 1 i haver comentat el possible efecte del seu ús com a substrat en cèl·lules solars es procedeix a presentar els resultats d'estampació obtinguts sobre PEN després d'utilitzar aquest tipus de substrat com a motlle. Anteriorment s'ha comentat que la superfície del motlle era de níquel, d'aquesta manera per les estampacions no ha estat necessari el dipòsit extra de cap capa antiadherent. Per la transferència de la textura de l'estructura periòdica 1 sobre el PEN s'ha utilitzat un motlle quadrat de 2 cm de costat, el PEN s'ha escalfat fins a 200 $^{\circ}\text{C}$ i s'ha aplicat una força de 13 kN durant 300 segons. La comparativa entre les superfícies

del motlle i del polímer s'ha dut a terme, en primera aproximació, mitjançant microscòpia òptica. A la figura 3.35 es mostren imatges tant de la superfície del motlle com del PEN texturat. Dins aquesta figura, les imatges (A) i (C) corresponen a zones del motlle. La primera mostra una zona amb textura simple de línies i la segona mostra la textura tipus línies ondulades. Les imatges (B) i (D) s'han obtingut en regions equivalents a (A) i (C) però, en aquest cas, sobre la mostra de PEN texturada. Aquestes imatges apunten a que els dos tipus de textura del motlle s'han transferit correctament sobre el PEN a escala local.

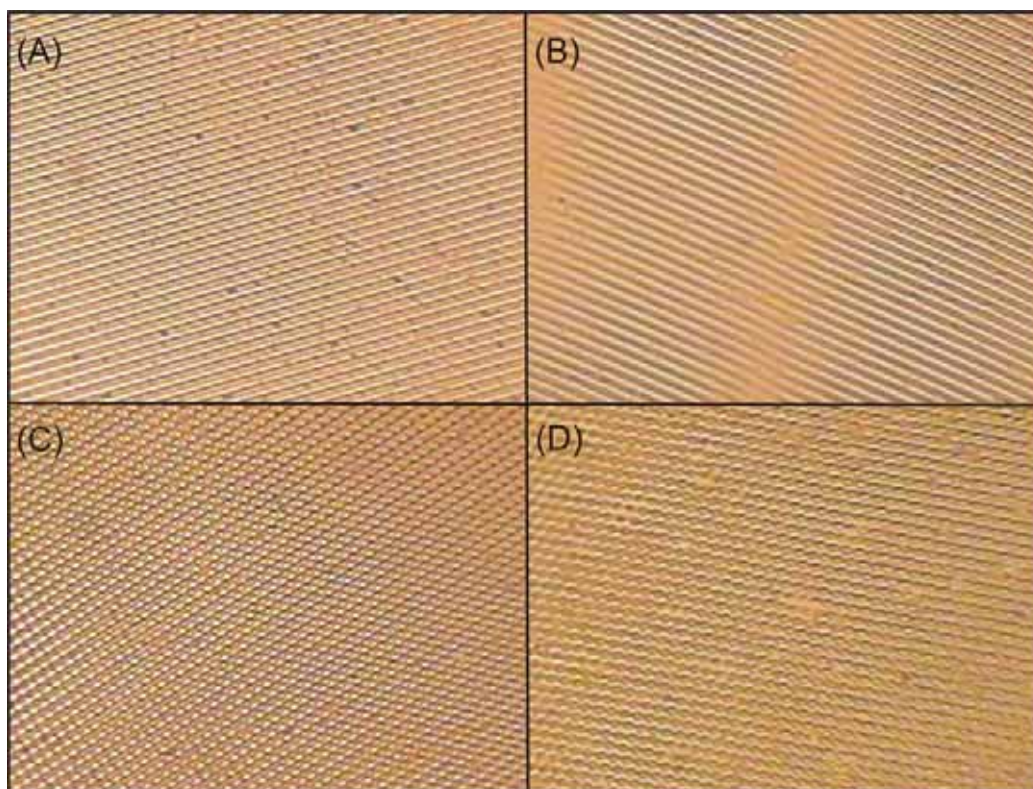


Figura 3.35. Imatges de microscòpia òptica obtingudes de la superfície del motlle tipus estructura periòdica 1 i del PEN estampat. Les imatges (A) i (C) corresponen al motlle, mentre que (B) i (D), s'han mesurat en regions equivalents a les anteriors, però sobre el polímer.

No obstant, per acabar de comparar amb més detall les dues superfícies s'ha escanejat mitjançant AFM dues zones equivalents del motlle i del PEN texturat. Les dues imatges es mostren a la figura 3.36 i corresponen a la zona amb textura tipus línies ondulades. La figura (A) correspon al motlle mentre que (B) pertany al polímer. La transferència sembla prou bona, però analitzant les imatges amb més detall es pot veure que l'alçada màxima, mesurada entre pic i vall pel PEN, és de 50 nm, 40 nm per sota

3. Resultats d'estampació

dels 100 nm mesurats pel motlle. A més, l'estudi de regions més grans ($40 \times 40 \mu\text{m}^2$) de la mostra de PEN texturat, també mostra problemes a l'hora de transferir la textura de les zones més baixes del motlle, corresponents a les estructures de periodicitat més grans que es mostraven a la imatge de SEM de la figura 3.33 (A).

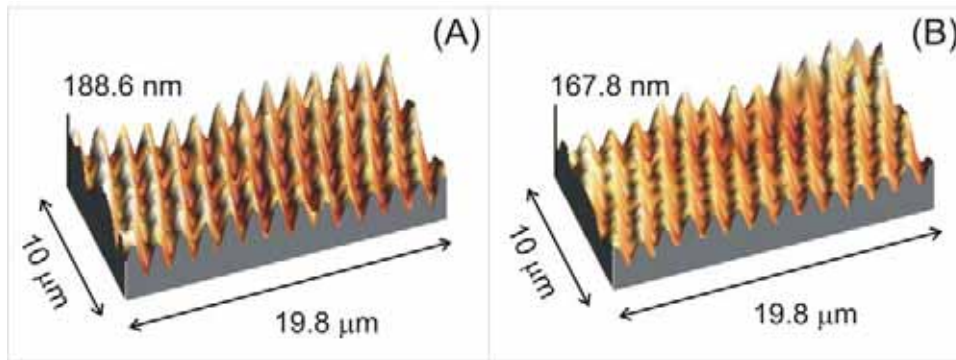


Figura 3.36. Imatges d'AFM de la superfície del motlle tipus estructura periòdica 1 i del PEN estampat.

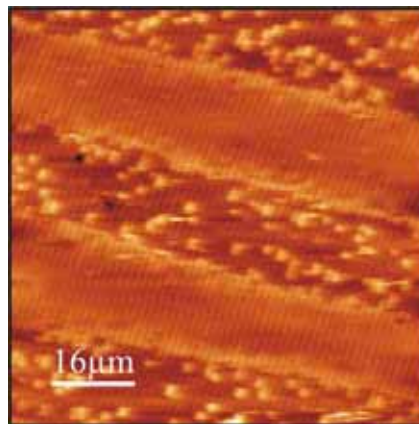


Figura 3.37. Imatge d'AFM de la superfície del PEN texturat ($40 \times 40 \mu\text{m}^2$). La textura de les zones més altes del motlle es transfereix correctament, mentre que en la resta, el polímer li costa desplaçar-se i, fins hi tot, s'agrumolla.

A la imatge d'AFM de la figura 3.37 s'hi observa clarament la dificultat que té el polímer per desplaçar-se durant l'estampació i omplir completament les zones més profundes del motlle. Els problemes de desplaçament del PEN són clars, ja que fins i tot s'observa l'agrumollament del polímer en les zones on era necessari desplaçar més material per omplir completament els intersticis del motlle. Així, a la vista d'aquests resultats sembla necessari augmentar la força, així com el temps durant el qual aquesta s'aplica, per obtenir una millor transferència de la textura. Tot i aquests problemes, les

mostres obtingudes s'han considerat acceptables ja que les periodicitats principals (1.41 i 1.64 μm) s'han transferit majoritàriament sobre el PEN.

3.2.2. Estructura periòdica 2

L'estructura periòdica 2 és un motlle de níquel del mateix tipus que l'estructura periòdica 1, però amb un diferent gravat superficial. Els distints tipus de textura a escala local que presenta la superfície de l'estructura periòdica 2 es mostren a les imatges de SEM de la figura 3.38. Els dibuixos més simples que té són línies com les de la imatge (D), però també presenta gravats més complexos com els que es poden observar a les imatges (A), (B) i (C). En (A), s'aprecia una textura formada per columnes de forats de forma rectangular, on els forats de columnes adjacents estan situats en oposició de fase. En (B) es veuen línies creuades que delimiten forats de forma quadrada, mentre que en (C), s'observa una textura formada per la combinació de línies amb monticles esfèrics. Com en el cas de l'estructura periòdica 1, aquestes textures a petita escala es troben superposades a estructures regulars més grolleres amb períodes al voltant de la desena de micres.

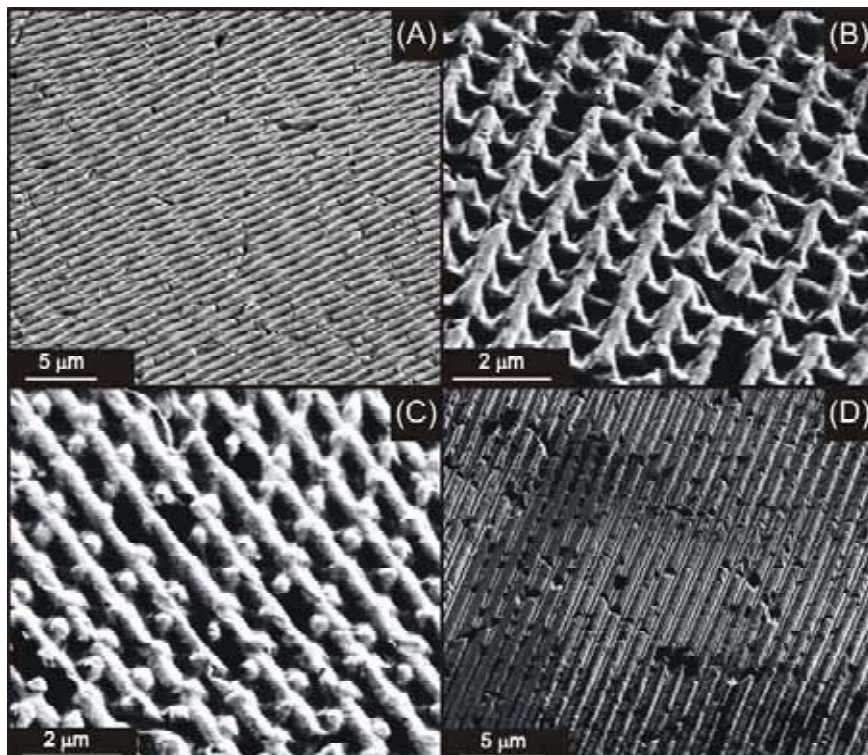


Figura 3.38. Imatges de SEM dels diferents gravats que es troben sobre la superfície de l'estructura periòdica 2 a escala local.

De cara al confinament òptic, la textura més important és la que es té a petita escala. A continuació, s'analitza la periodicitat de les diferents estructures que formen, a escala local, la superfície de l'estructura periòdica 2. L'estudi s'ha dut a terme mitjançant les imatges d'AFM, mida $50 \times 50 \mu\text{m}^2$, de les figures 3.39 (A) i (D). En aquestes imatges hi apareixen zones amb els quatre tipus de textura observats a la figura 3.38. El mòdul de la transformada de Fourier obtingut per les imatges (A) i (D) de la figura 3.39 es representa a les gràfiques (B) i (E) de la mateixa figura. Per cadascuna de les imatges s'ha obtingut un total de set parelles de pics. La posició (k) d'aquests, així com la periodicitat (δ) de l'estructura que porten associada, es troba resumida per cadascuna de les imatges a la taula 3.3.

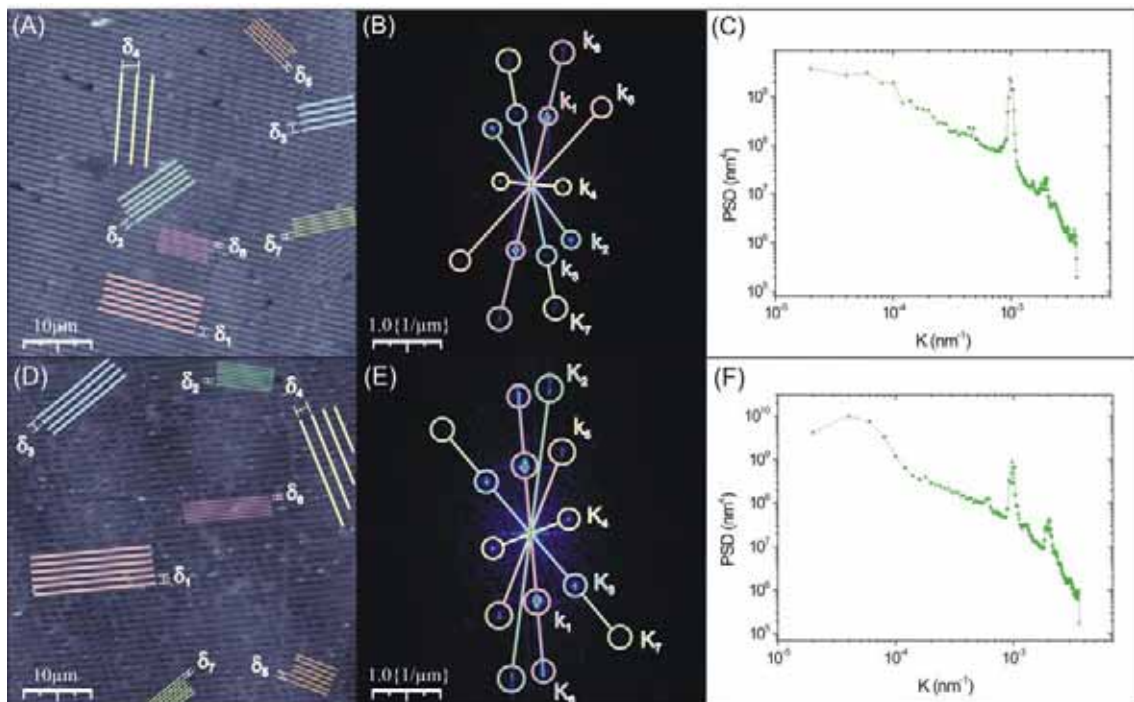


Figura 3.39. Imatges d'AFM ($50 \times 50 \mu\text{m}^2$) de la superfície de l'estructura periòdica 2 que comprenen els diferents tipus de textura a escala local (A i D). En (B) i (E) es representa el mòdul de la transformada de Fourier mesurat per les imatges (A) i (D), respectivament. En (C) i (F) es representen les PSDs de les superfícies (A) i (D), calculades fent el promig radial del mòdul de les seves transformades de Fourier (B i E).

Per les dues imatges, la periodicitat més important és la lligada als pics 1 la qual té un període pròxim a $1 \mu\text{m}$. Aquesta és la distància que es té entre línies en les textures de la figura 3.38 (C) i (D). A més, les regions on coincideixen les periodicitats

corresponents al pic 1 i al 2 de la figura 3.39 (A), són les que presenten una textura tipus figura 3.38 (B). No obstant, gràcies a la imatge d'AFM es pot veure que hi ha dues textures d'aquest estil. Una amb forats quadrats com la que es mostra a la imatge de la figura 3.38 (B) i, una altra, amb forats en forma de rombe com els que es poden apreciar a la figura 3.39 (A). Els dos angles que defineixen els rombes són aproximadament de 25 i 130°. Per altra banda els pics 1 i 4 de la figura 3.39 (E) defineixen estructures rectangulars d'1 i 1.66 μm de costat les quals s'observen amb claredat a la figura 3.39 (D). La resta de pics que apareixen són més difícils d'interpretar. El pic 5 de la figura 3.39 (B) es pot associar a un dels conjunts de línies imaginaries que es poden formar unint els monticles esfèrics de la figura 3.38 (C). Concretament aquestes línies estan separades una distància de 0.65 μm i formen un angle al voltant dels 30° respecte les línies associades amb el pic 1.

Figura	Pic	k (μm^{-1})	δ (μm)	Figura	Pic	k (μm^{-1})	δ (μm)
3.38 (A)	1	0.99	1.01	3.38 (D)	1	1.01	0.99
	2	0.99	1.01		2	2.08	0.48
	3	1.04	0.96		3	1.01	0.99
	4	0.46	2.17		4	0.60	1.66
	5	1.54	0.65		5	1.30	0.77
	6	2.04	0.49		6	2.01	0.50
	7	1.82	0.55		7	1.96	0.51

Taula 3.3. Posició dels pics (k) observats en les transformades de Fourier de les imatges de la figura 3.39 (A) i (D), i valor de les diferents periodicitats (δ) de les estructures que formen les dues superfícies.

Com en l'apartat anterior, per veure la importància de cadascuna de les periodicitats presents en la superfície, s'han calculat les dues PSDs que es mostren a les imatges (C) i (F) de la figura 3.39. En elles es veu clarament que les periodicitats que governaran el comportament òptic d'aquest tipus de mostra són les que tenen un període entorn a 1 μm , seguides molt de lluny per les de període pròxim a 0.5 μm . El pic de la PSD que engloba aquestes últimes estructures és al voltant d'un 15% més baix que el que conté les de període pròxim a 1 μm .

D'aquesta manera, considerant l'estructura periòdica 2 com una xarxa de difracció amb línies separades 1 μm i una alçada de les línies (mesurada per AFM) pròxima als 100 nm, s'esperaria un guany de corrent al voltant de 0.8 mA/cm² per una cèl·lula solar de silici $\mu\text{c-Si:H}$ amb una capa intrínseca d'1 μm de gruix, respecte l'ús de

substrat pla, segons l'estudi realitzat pel Institut Fotovoltaic de Jülich [Haase, 2006]. Com s'ha explicat a l'apartat anterior, aquest estudi mostra que la periodicitat i alçada de les línies òptimes per augmentar el guany són $0.7 \mu\text{m}$ i 330 nm , respectivament. El problema, no obstant, és aconseguir motlles d'aquestes característiques per transferir-les sobre el PEN. Les tècniques i equips de què es disposa dins la Universitat de Barcelona (UB), o no tenen prou resolució, o bé, és molt costós fer el gravat en una àrea gran ($> 1 \text{ cm}^2$). Tècniques en sèrie com el FIB [Tseng, 2005] o la EBL (Litografia per feix d'electrons, Electron Beam Lithography) [Sun, 2005] tenen resolucions de l'ordre de la desena de nanòmetres però és, pràcticament inviable, gravar superfícies majors a 0.01 mm^2 . Per altra banda, la litografia òptica convencional permet treballar sobre oblees de silici (àrea $\sim 100 \text{ cm}^2$) però els equips disponibles tenen una resolució màxima de $2\text{-}3 \mu\text{m}$. Degut a totes aquestes dificultats, fins el moment, no s'ha pogut aconseguir un substrat regular optimitzat per cèl·lules solars millor que les estructures periòdiques 1 i 2.

Una vegada estudiats els diferents gravats superficials de l'estructura periòdica 2 es procedeix a presentar els resultats d'estampació obtinguts sobre PEN utilitzant aquest tipus de substrat com a motlle. L'estructura periòdica 2, igual que la 1, és de níquel i no ha estat necessari el dipòsit de cap capa sobre seu per evitar que s'adhereixi amb el PEN durant el procés d'estampació. Les condicions utilitzades per transferir la textura de l'estructura periòdica 2 sobre el PEN han estat les mateixes que les emprades per l'estructura periòdica 1, és a dir, s'ha fet servir un motlle quadrat de 2 cm de costat, el PEN s'ha escalfat fins a $200 \text{ }^\circ\text{C}$ i s'ha aplicat una força de 13 kN durant 300 segons. La comparativa entre les superfícies del motlle i del polímer s'ha dut a terme mitjançant microscòpia òptica.

A la figura 3.40 es mostren diferents imatges tant de la superfície del motlle com del PEN texturat. Les imatges (A), (C), (E) i (G) mostren les diferents textures que presenta la superfície del motlle, mentre que les imatges (B), (D), (F) i (H), s'han obtingut en zones equivalents a les anteriors, però sobre el polímer. L'equivalència entre les superfícies del motlle i del PEN és acceptable, cosa que demostra que, amb les condicions utilitzades, es pot transferir correctament la textura de l'estructura periòdica 2 sobre el PEN.

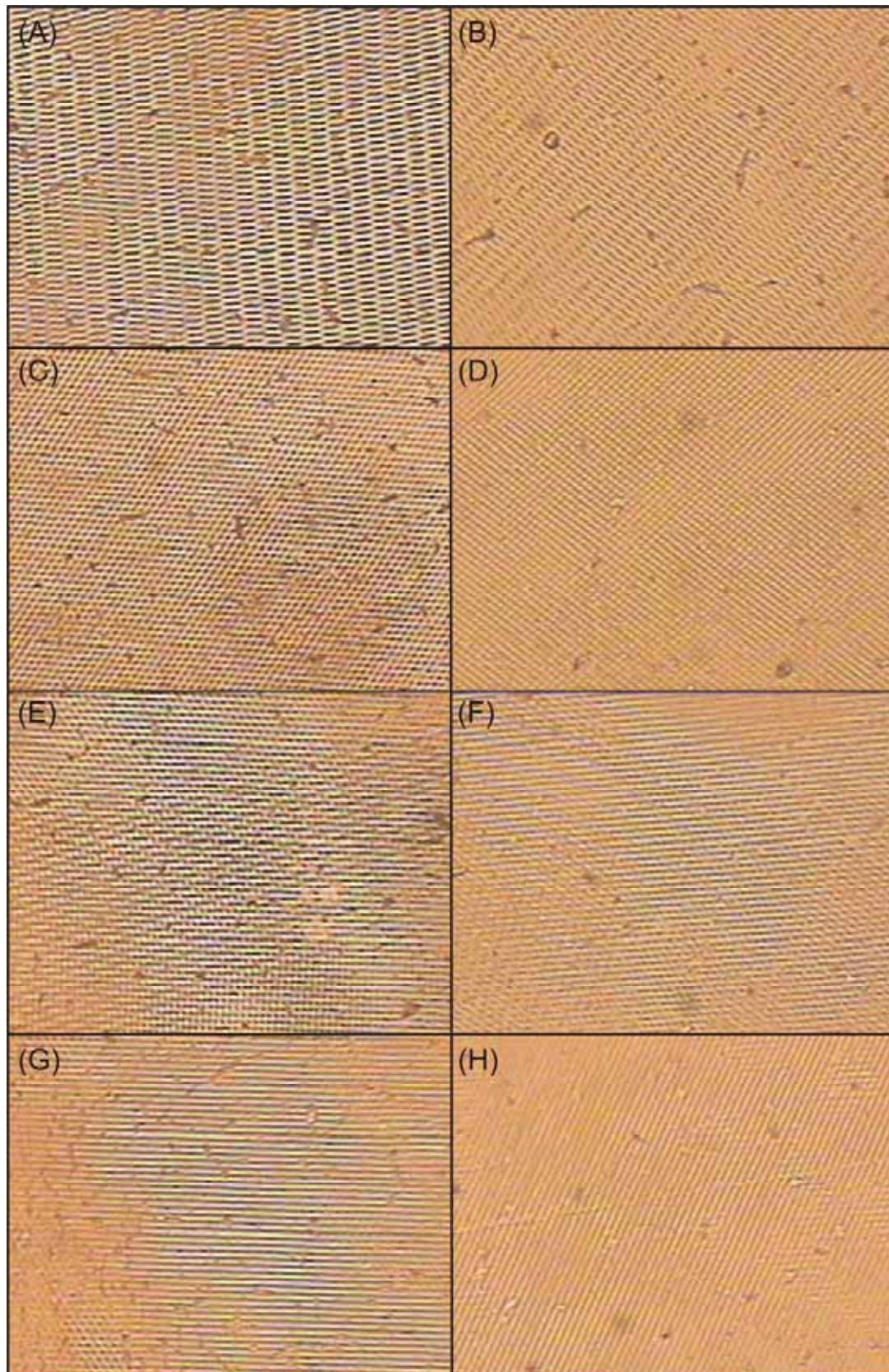


Figura 3.40. Imatges de microscòpia òptica obtingudes de la superfície del motlle tipus estructura periòdica 2 i del PEN estampat. Les imatges (A), (C), (E) i (G) corresponen al motlle, mentre que (B), (D), (F) i (H), s'han mesurat en regions equivalents a les anteriors, però sobre el polímer.

3.2.3. Textura piramidal periòdica

El motlle utilitzat en aquest apartat és una oblea de silici sobre la qual, mitjançant mètodes litogràfics, s'ha obtingut una matriu de piràmides invertides amb una profunditat al voltant d' $1\ \mu\text{m}$ i un període de $2\ \mu\text{m}$. La superfície del motlle es pot observar a la figura 3.41 (A). Aquesta superfície s'ha considerat interessant d'assajar, ja que presenta els avantatges de la geometria piramidal discutits a l'apartat 3.1.2.2. però, a més, en aquest cas les piràmides són més petites i la morfologia és perfectament regular, fets que podrien millorar les propietats elèctriques dels dispositius.

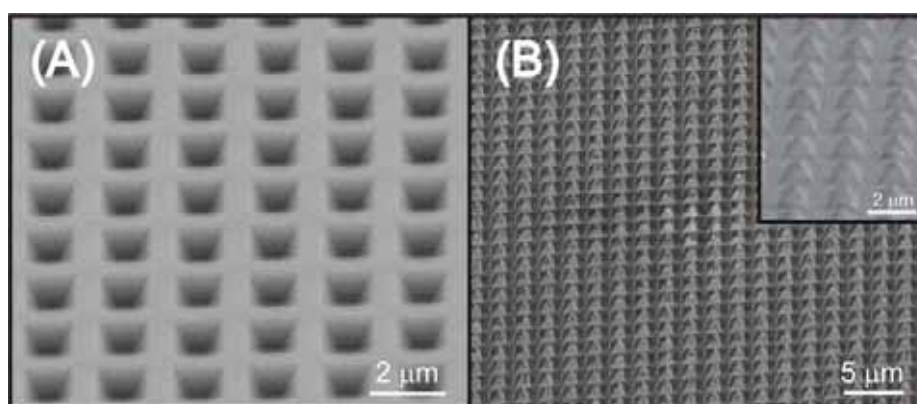


Figura 3.41. Imatges de SEM de la superfície del motlle i del PEN estampat a una temperatura de $200\ ^\circ\text{C}$ i aplicant una força de $17\ \text{kN}$ durant 1200 segons.

Les condicions d'estampació òptimes per transferir aquesta textura sobre una àrea quadrada d' $1\ \text{cm}$ de costat de PEN s'han aconseguit col·locant una làmina de tefló d'un centímetre de gruix sobre l'estructura polímer-motlle, escalfant el PEN fins a $200\ ^\circ\text{C}$ i aplicant una força de $17\ \text{kN}$ durant 1200 segons. Prèviament al procés d'estampació s'havia dipositat una capa de tricloro(tridecafluorooctil)silà sobre el motlle per evitar que aquest s'adherís al PEN. A la figura 3.41 (B) es mostra la superfície del PEN estampat. S'observa clarament que, amb aquestes condicions, el PEN és capaç de fluir i omplir tots els forats entre ell i el motlle, ja que les piràmides obtingudes són perfectament regulars com es mostra en l'ampliació de la figura 3.41 (B).

4. Caracterització òptica dels reflectors

En aquest capítol s'analitzen i es comparen òpticament algunes de les mostres de PEN estudiades al capítol anterior, juntament, amb els motlles utilitzats en les estampacions. Els resultats es presenten organitzats en dos apartats, diferenciant les mostres que tenen una textura aleatòria de les que presenten estructures periòdiques.

4.1. Estructures aleatòries

Com en l'estudi morfològic, els resultats òptics referents a les mostres amb textura aleatòria s'han dividit en dos apartats segons si la mida de la seva rugositat era de l'ordre dels nanòmetres o dels micròmetres.

4.1.1. Rugositat nanomètrica

A continuació es presenten els resultats obtinguts de la caracterització òptica de les mostres texturades amb Asahi-U i el motlle tipus plata calenta.

4.1.1.1. Asahi-U:

Els resultats obtinguts després d'analitzar òpticament la sèrie de mostres de PEN texturades utilitzant l'Asahi-U com a motlle (àrea $\sim 4 \text{ cm}^2$), escalfant el polímer fins a una temperatura de $200 \text{ }^\circ\text{C}$ i aplicant una força compresa entre 8 i 20 kN durant 300 s, es presenten aquí. La morfologia d'aquestes mostres s'ha estudiat prèviament a l'apartat 3.1.1.1.2, i la comparació òptica amb el motlle utilitzat s'ha dut a terme mesurant la funció de distribució angular de la llum reflectida, després de dipositar sobre seu una capa de plata amb un gruix entorn als 200 nm. Mitjançant AFM s'ha comprovat que el dipòsit d'aquesta capa no afectava de forma significativa la morfologia de les mostres. Les diferències de rugositat RMS que s'han observat pel motlle amb i sense plata han estat sempre inferiors al 10%. Aquesta diferència s'ha relacionat amb els canvis de rugositat existents dins el propi Asahi-U, sobre el qual s'han observat diferències de rugositat de fins al 12% en funció de la zona estudiada.

La plata permet relacionar de forma directa les diferències observades en la llum dispersada per les mostres i el motlle amb canvis en la morfologia de les seves superfícies. Sense la plata la comparació es complica ja que intervenen altres factors importants, a part de la morfologia, com són la diferència d'índexs de refracció entre el PEN i la capa de SnO₂:F (gruix ~ 1 µm) del motlle d'Asahi-U i, les interferències òptiques que produeix aquesta capa i que dificulten la interpretació dels resultats, especialment, en el cas en que les mesures es realitzin utilitzant una única longitud d'ona.

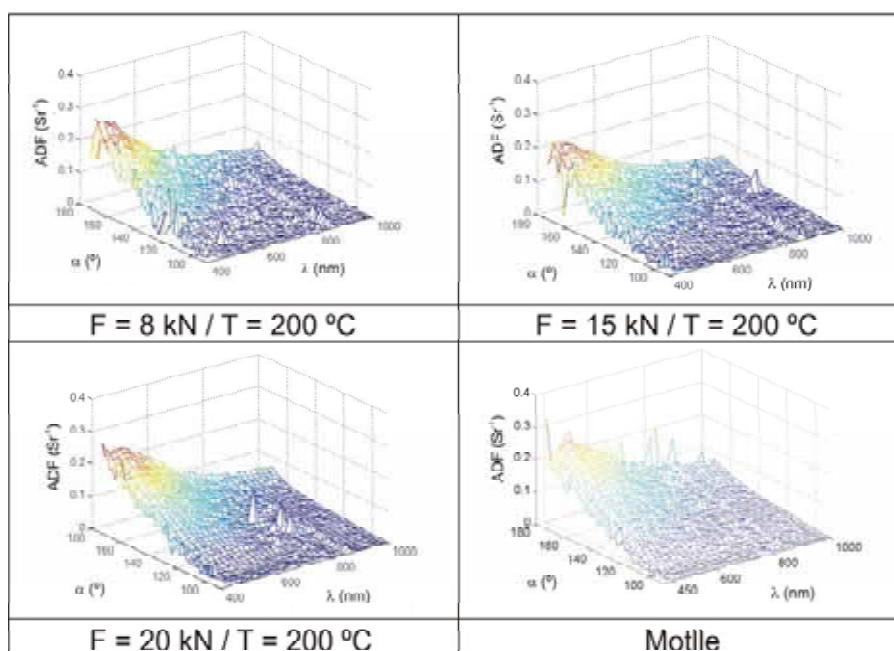


Figura 4.1. ADFs mesurades en el rang espectral comprès entre 400 i 1000 nm pel motlle d'Asahi-U i les mostres de PEN texturades aplicant forces de 8, 15 i 20 kN.

Les ADFs mesurades pel motlle i per les mostres de PEN estampades utilitzant una força de 8, 15 i 20 kN en el rang espectral comprès entre 400 i 1000 nm es presenten a la figura 4.1. Les ADFs mostren que la quantitat de llum dispersada per la superfície de les mostres disminueix en augmentar la longitud d'ona de la llum que incideix sobre seu. Aquesta dependència es descriu, quantitativament, en la teoria escalar per la llum dispersada [Bennet, 1989]. Segons aquesta, la relació de llum dispersada reflectida respecte la total reflectida (H_R) s'obté a partir de l'expressió (4.1) quan la llum incideix normalment sobre la mostra.

$$H_R = 1 - \exp\left[-\left(\frac{4 \cdot \pi \cdot \sigma_{\text{RMS}}}{\lambda}\right)^2\right] \quad (4.1)$$

A l'equació 4.1, σ_{RMS} és el valor de rugositat RMS de la superfície i λ la longitud d'ona. No obstant, altres treballs experimentals [Schade, 2005] indiquen que les H_R mesurades per mostres amb textura piramidal aleatòria, a priori més semblants a la que es té per l'Asahi-U, s'ajusten millor a través de la següent expressió:

$$H_R = 1 - \exp\left[-\left(\frac{4 \cdot \pi \cdot \sigma_{\text{RMS}}}{\lambda}\right)^3\right] \quad (4.2)$$

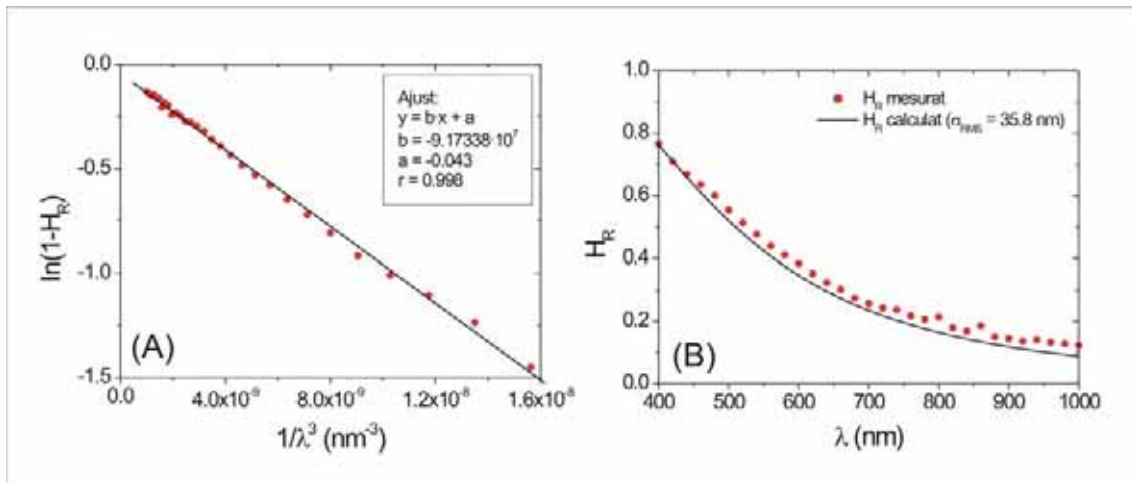


Figura 4.2. (A) Ajust lineal obtingut a partir de la representació del $\ln(1-H_R)$ contra $1/\lambda^3$ mesurat per la mostra de PEN estampada aplicant 20 kN. (B) Comparació entre els valors de H_R mesurats per la mostra i els calculats a partir de l'equació 4.2 utilitzant un valor de rugositat RMS de 35.8 nm.

Per tal de d'estudiar el comportament que presenten els nostres substrats s'ha integrat l'ADF de la mostra de PEN texturada a 20 kN i s'ha inferit H_R per cadascuna de les longituds d'ona mesurades. El comportament òptic de la mostra s'adequa molt bé al descrit per l'expressió 4.2. A la figura 4.2 (A) es representa la magnitud $\ln(1-H_R)$ contra $1/\lambda^3$ i s'obté un comportament lineal amb un coeficient de correlació de 0.998. A partir del pendent d'aquest ajust s'ha obtingut la σ_{RMS} de la superfície de la mostra, que ha estat de 35.8 nm. A la figura 4.2 (B) es representen els valors de H_R calculats introduint aquest valor de rugositat dins l'expressió 4.2 i es comparen amb els valors mesurats. La

correlació entre ambdós conjunts de valors es considera acceptable. Aquestes dades apunten a que la quantitat de llum dispersada per mostres que presenten superfície tipus Asahi-U és inversament proporcional a l'exponencial de la longitud d'ona de la llum elevada al cub. No obstant, l'ajust de les dades a partir de l'equació 4.1 és de qualitat similar. Per aquest ajust, s'ha obtingut un coeficient de correlació de 0.991 i la rugositat RMS estimada ha estat de 39.4 nm. Tant aquest valor de rugositat com l'anterior (35.8 nm) difereixen d'una manera important dels 24 nm mesurats mitjançant AFM per la mostra amb reflector. Aquesta discrepància és difícil d'explicar ja que les superfícies tipus Asahi-U compleixen les condicions necessàries per tal que sigui vàlida la teoria escalar de la llum dispersada. La teoria es vàlida quan s'aplica a una superfície amb distribució gaussiana d'alçades i longituds de correlació, la qual cosa és bastant certa en el cas de l'Asahi-U. També s'ha de complir que la relació entre les dimensions verticals i horitzontals de la textura no permetin múltiples rebots amb la superfície. En cas de múltiples rebots la superfície absorbiria una major quantitat de llum i de l'ajust s'inferiria una rugositat menor que la real. En el cas de superfícies tipus Asahi-U no es descarten rebots múltiples però aquests no permeten explicar la discrepància observada en els valors de rugositat estimats.

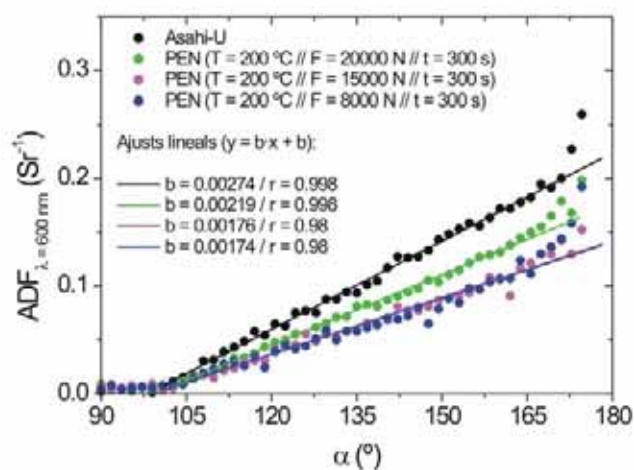


Figura 4.3. ADFs mesurades a 600 nm pel motlle d'Asahi-U i les mostres de PEN estampades. El comportament obtingut per totes les mostres és lineal. A la gràfica es mostra el pendent (b) i el coeficient de correlació (r) de la recta ajustada per cadascuna de les mostres.

El següent pas és analitzar a partir de les ADFs de la figura 4.1 com les mostres tipus Asahi-U dispersen la llum en funció de l'angle, tot comentant, al mateix temps, les principals diferències observades entre les ADFs del motlle i dels diferents polímers texturats. Per fer-ho més visual, a la figura 4.3 es representen les ADFs de les mateixes

mostres de la figura 4.1, però únicament per la longitud d'ona de 600 nm. A la gràfica es veu que la quantitat de llum dispersada per les mostres i pel motlle decreix de forma lineal amb l'angle quan aquest difereix en més de 9° respecte de l'especular. Aquesta dependència lineal de la llum dispersada en funció de l'angle per l'Asahi-U concorda amb la mesurada per altres grups [Krc, 2002]. El fet que la llum dispersada pel motlle i les mostres de PEN presenti el mateix tipus de comportament s'interpreta com que la textura de l'Asahi-U es transfereix, a grans trets, de forma correcta sobre el polímer. No obstant, el pendent de la recta de regressió ajustada (figura 4.3) decreix per les mostres que s'han texturat aplicant una pressió inferior. Tenint en compte que la quantitat de llum que dispersa una superfície augmenta quan més gran és la rugositat RMS d'aquesta, sembla lògic pensar que les mostres de PEN texturat amb Asahi-U, menys rugoses que el motlle, presentin una ADF amb un comportament lineal igual que el motlle però amb un pendent inferior, obtenint, en total, una menor quantitat de llum dispersada.

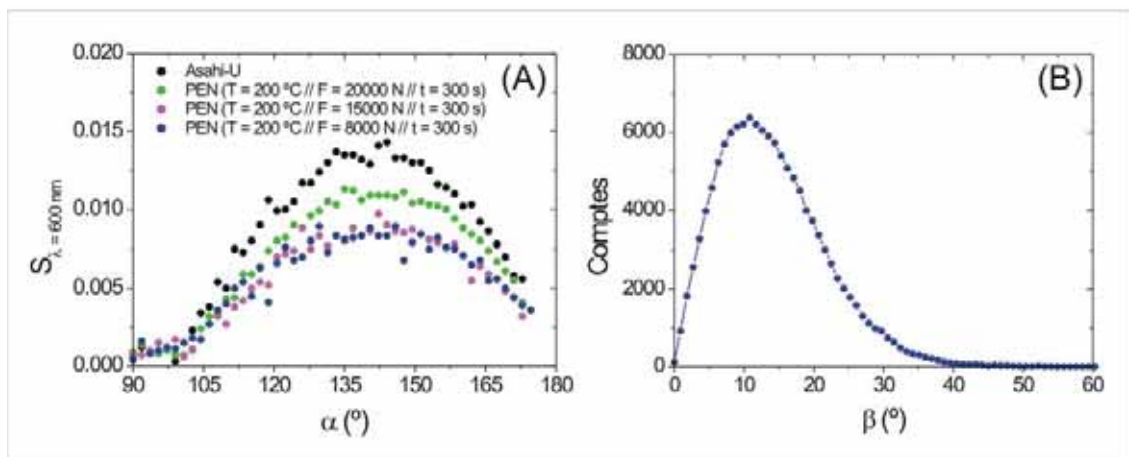


Figura 4.4. A l'esquerra (A), fracció de llum dispersada per cada angle respecte la total (S) mesurada amb llum de 600 nm pel motlle i les mostres de PEN estampades. A la dreta (B), distribució d'angles calculats a partir de les imatges d'AFM que veuria un fotó incidint normalment sobre la mostra de PEN estampada aplicant 20 kN.

Una magnitud útil per avaluar la qualitat de les mostres de cara al confinament òptic de la llum en utilitzar-les com a substrat per cèl·lules solars és la fracció de llum dispersada en cadascun dels angles respecte la total que incideix sobre la mostra (S). Aquesta magnitud s'obté integrant l'ADF mesurada respecte l'angle azimutal, suposant que les mostres tipus Asahi-U dispersen de manera isòtropa la llum. A la figura 4.4 (A)

es mostra aquest paràmetre mesurat pel motlle d'Asahi-U i les mostres de PEN texturades per una longitud d'ona de 600 nm. Per totes les mostres, S presenta la mateixa forma, com a conseqüència, del mateix comportament lineal observat en totes les ADF mesurades. La màxima quantitat de llum dispersada s'obté a un angle pròxim als 40° mesurat respecte la direcció especular, i és més gran pel motlle que per les mostres de PEN estampades. Aquest resultat s'ha intentat relacionar amb la morfologia de les mostres estudiada per AFM. A partir de les imatges obtingudes de les superfícies s'ha calculat la distribució d'angles d'incidència que veuria un fotó, a causa de la rugositat, incidint normalment sobre la superfície. El mètode de càlcul utilitzat s'ha descrit detalladament a l'apartat 2.2.1. A la figura 4.4 (B) es mostra un dels histogrames angulars calculats per la mostra de PEN estampada aplicant 20 kN. La resta d'histogrames no s'han representat perquè la forma és molt semblant i, en tots els casos, el màxim es troba proper als 12°. A partir d'aquest resultat s'esperaria que la màxima quantitat de llum dispersada reflectida per les mostres d'Asahi-U es trobés a angles propers a 24° mesurats respecte l'especular. No obstant, aquest angle és molt inferior als 40° obtinguts de la mesura de l'ADF. Aquesta discrepància es pot interpretar com que la majoria de fotons incidents pateixen més d'un rebot amb la superfície de la mostra abans d'abandonar-la.

Un altre paràmetre òptic que es creu important de cara a inferir l'eficàcia d'un substrat en el confinament òptic de la llum dins una cèl·lula solar és la fracció de llum dispersada per aquest entre els angles de 30 i 90° mesurats respecte de la direcció especular (S_{30-90°). Com s'ha explicat a l'apartat 3.1.1.2.2, una cèl·lula solar es pot veure com una capa de silici ($n_{Si} \sim 4$) entre dues capes de TCO d'índex de refracció inferior ($n_{TCO} \sim 2$). D'aquesta manera, si els fotons dins el silici tenen un angle superior a 30° respecte la normal aquests podrien quedar confinats al seu interior fins a ser absorbits. A la figura 4.5 (A) es representa aquest paràmetre en funció de la longitud d'ona de la llum que incideix normalment sobre el substrat.

La S_{30-90° mesurada pel motlle és sempre superior a la de les mostres de PEN texturades i, en tots els casos, és sempre inferior al 30% dins el rang espectral comprès entre 650 i 1000 nm. Aquest rang de longituds d'ona és el de major interès de cara al confinament òptic de la llum dins les cèl·lules solars en capa prima de silici microcristal·lí i els valors de S_{30-90° no són massa elevats. No obstant, s'ha de tenir en compte que la mesura de la llum dispersada pels substrats recoberts de plata s'ha realitzat en l'aire mentre que en el dispositiu la llum arribarà al reflector de plata

4. Caracterització òptica dels reflectors

procedent del TCO i les longituds d'ona equivalents ($\lambda_{eq} = \lambda/n_{TCO}$) del rang espectral d'interès passaran a ser les compreses aproximadament entre 325 i 500 nm. La S_{30-90° mesurada per aquestes longituds d'ona és sempre superior al 30% i, per la longitud d'ona de 400 nm, que és la més baixa que s'ha mesurat, es troba pròxima al 50 i 60% en el cas de les mostres de PEN i del motlle, respectivament.

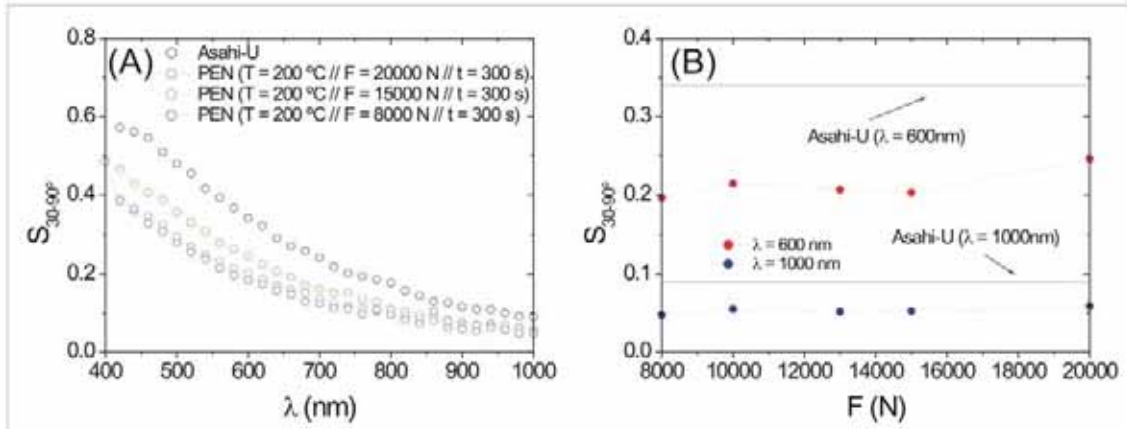


Figura 4.5. A la gràfica (A), fracció de llum dispersada a angles superiors a 30° respecte la total en funció de la longitud d'ona incident (400-1000 nm). A la gràfica (B) es representa l'evolució de S_{30-90° mesurada a 600 i 1000 nm per les mostres de PEN estampades en funció de la força aplicada. Dins la mateixa gràfica també es representa els valors mesurats pel motlle per avaluar la qualitat de les estampacions.

A la figura 4.5 (B) es mostra la fracció S_{30-90° mesurada dins el rang espectral comprès entre 600 i 1000 nm per les mostres de PEN texturades en funció de la força aplicada en l'estampació i es compara amb la que s'ha obtingut pel motlle. La diferència entre la fracció mesurada pel motlle i les mostres de PEN és menor per longituds d'ona grans, com la de 1000 nm. També s'observa que les mostres de PEN texturades aplicant forces entre 8 i 15 kN presenten un comportament òptic molt semblant, dispersant al voltant del 20 i del 5% de la llum a angles superiors a 30° per les longituds d'ona de 600 i 1000 nm, respectivament.

Tots els resultats òptics presentats indiquen que la millor mostra obtinguda és l'estampada escalfant el PEN fins a 200 °C i aplicant una força de 20 kN durant 300 s. Aquest resultat coincideix amb l'esperat a la vista de l'estudi morfològic de les mostres presentat a l'apartat 3.1.1.1.2. No obstant, la resta de mostres estudiades presenten un comportament òptic molt semblant i alhora acceptable. El factor determinant per aconseguir aquests resultats va ser el dipòsit de la capa de tricloro(tridecafluorooctil)silà sobre el motlle abans de l'estampació per evitar l'adhesió entre la seva superfície i la del

PEN. A la figura 4.6 (A) es comparen les ADFs ($\lambda = 600$ nm) mesurades per dues mostres estampades amb les mateixes condicions ($T = 200$ °C, $F = 8$ kN i $t = 300$ s) però utilitzant motlles d'Asahi-U diferents. La primera mostra correspon als tests previs d'estampació que es van fer utilitzant com a motlle Asahi-U sense dipositar cap capa antiadherent, i la segona correspon a la mostra ja presentada en aquest apartat, estampada amb Asahi-U prèviament recobert per una capa de tricloro(tridecafluorooctil)silà. La forma de les ADFs és totalment diferent per les dues mostres. L'ADF de la mostra estampada sense capa antiadherent perd la forma lineal i la llum dispersada es concentra en la major part a angles propers a l'especular, d'aquesta manera, també es deixa de tenir un màxim de llum dispersada a 40° com en el cas de l'altra mostra.

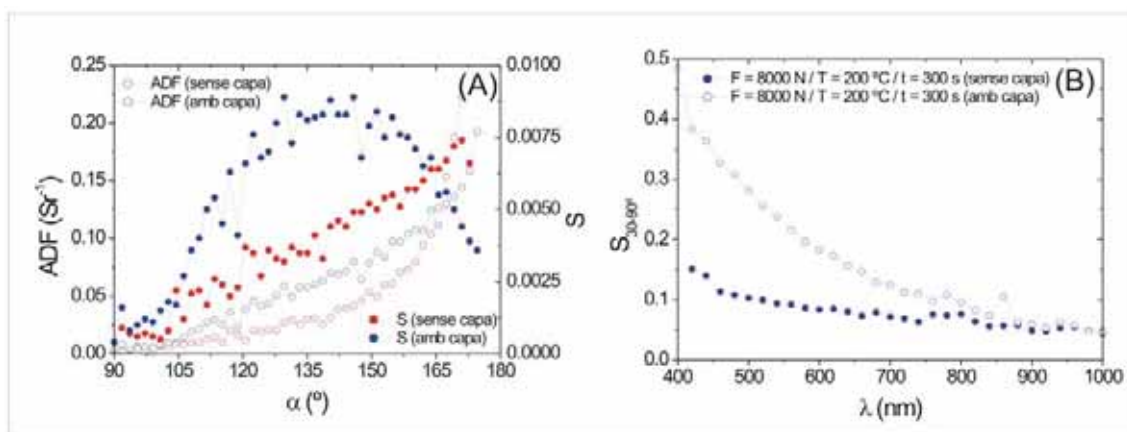


Figura 4.6. Comparació entre dues mostres estampades amb idèntiques condicions ($F = 8$ kN, $T = 200$ °C i $t = 300$ s) però utilitzant motlles d'Asahi-U sense (vermell) i amb (blau) dipòsit de capa antiadherent. A la gràfica (A) es comparen les ADF i les fraccions S mesurades amb llum de 600 nm per les dues mostres i, en (B), les fraccions S_{30-90° mesurades en el rang espectral comprès entre 400 i 1000 nm.

A la figura 4.6 (B) es representa la fracció S_{30-90° per les dues mostres. Per la mostra dipositada sense capa antiadherent, a 400 nm pren el seu màxim valor que es troba a prop del 15%, i va decreixent fins al 5% mesurat a 1000 nm. La fracció S_{30-90° per l'altra mostra es troba pròxima al 40%, és a dir, al voltant d'un factor 2.6 més gran que l'anterior. Tenint en compte totes les longituds d'ona estudiades, la mostra estampada amb el motlle recobert amb la capa antiadherent dispersa al voltant de dues vegades més de llum a angles superiors a 30° que l'altra.

4.1.1.2. Plata calenta

Seguidament es presenten els resultats obtinguts de caracteritzar òpticament la sèrie de mostres de PEN texturades amb plata calenta obtingudes canviant, tant la temperatura, com la força aplicada en les estampacions.

4.1.1.2.1. Evolució amb la temperatura

En aquest apartat es descriu el comportament òptic de les mostres de PEN texturades amb el motlle de plata calenta (àrea $\sim 4 \text{ cm}^2$) aplicant una força de 8 kN durant 300 segons i canviant la temperatura d'estampació entre 120 i 200 °C. La morfologia de les mostres s'ha estudiat prèviament a l'apartat 3.1.1.2.1. Com en el cas de les mostres texturades amb Asahi-U, s'ha estudiat i comparat la llum reflectida i dispersada per les mostres i el motlle després de dipositar sobre seu una capa de plata d'un gruix aproximat de 200 nm. La superfície de les mostres s'ha estudiat mitjançant AFM i s'ha vist que les diferències de rugositat RMS observades abans i després del dipòsit de la capa de plata no eren significatives, i que la seva textura no es veia afectada significativament a causa del dipòsit. A la figura 4.7 es mostren les ADFs mesurades pel motlle i les mostres de PEN estampades a 130, 150 i 200 °C en el rang espectral comprès entre 400 i 1000 nm.

Les ADFs mesurades pel motlle i la mostra de PEN estampada a 200 °C presenten un comportament molt semblant i, a diferència de les mostres tipus Asahi-U, la quantitat de llum dispersada no decau en la zona d'altres longituds d'ona. La longitud lateral característica (L) de l'Asahi-U és de l'ordre de 200 nm, el que indica que la seva superfície està formada per estructures aleatòries amb un diàmetre lateral promig al voltant de 400 nm. Per tal que la llum incident interactuï amb elles ha de tenir una longitud d'ona més petita o propera als 400 nm. En cas contrari, veurà la superfície pràcticament plana i no hi haurà dispersió. És per aquest motiu que la fracció de la llum dispersada respecte la total, mesurada en les mostres tipus Asahi-U, utilitzant longituds d'ona més grans que 650 nm és inferior al 30%, mentre que utilitzant llum de 400 nm aquesta es troba al voltant del 80%.

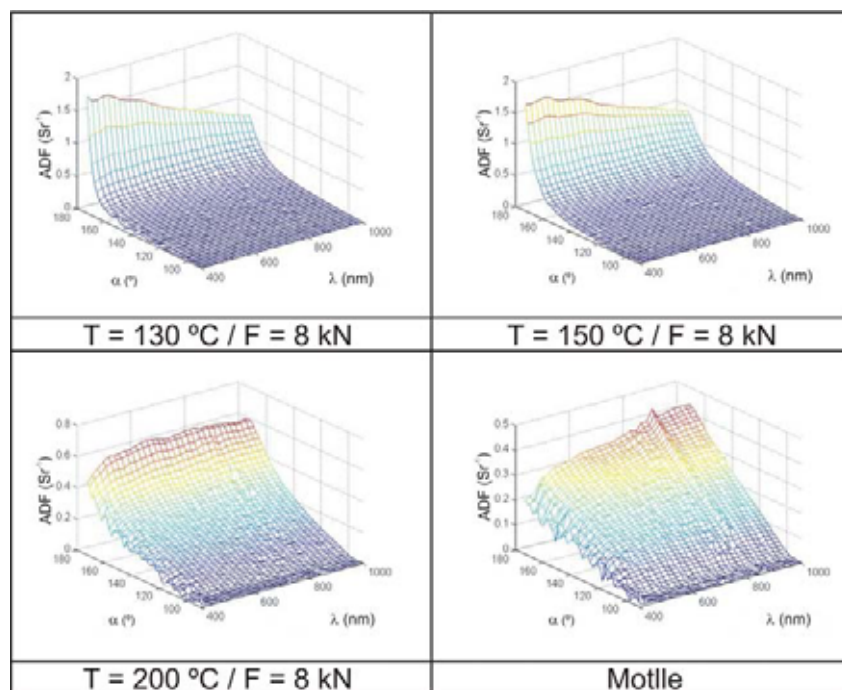


Figura 4.7. ADFs mesurades en el rang espectral comprès entre 400 i 1000 nm pel motlle tipus plata calenta i les mostres texturades escalfant el PEN a 130, 150 i 200 °C.

Pel motlle tipus plata calenta, la longitud lateral característica estimada es troba entorn als 830 nm, cosa que indica que la seva superfície està formada per estructures amb un diàmetre lateral promig de 1660 nm. D'aquesta manera la llum amb longitud d'ona pròxima o inferior als 1660 nm interactuaria amb elles i es dispersaria. Degut a això, la llum dispersada mesurada pel motlle i per la mostra estampada a 200 °C no decau per longituds d'ona superiors a 650 nm. Aquest comportament reafirma els resultats morfològics que apuntaven que la transferència de la textura del motlle de plata calenta sobre el PEN, escalfant-lo a 200 °C, era correcta.

En les ADFs de les mostres estampades a 130 i 150 °C sí que s'observa un decaïment de la quantitat llum dispersada a altes longituds d'ona. La longitud lateral característica mesurada per aquestes mostres es troba al voltant dels 1250 nm, la qual és més gran que els 830 nm estimats pel motlle. Així, el diàmetre lateral promig de les estructures que formen la mostra és de 2500 nm i, seguint el mateix raonament que abans, les longituds d'ona del mateix ordre o inferiors a aquest valor haurien d'interactuar amb aquestes estructures i dispersar-se. No obstant, en aquest cas, degut a la baixa temperatura d'estampació, àmplies zones de les mostres no s'han texturat. Precisament l'àrea d'aquestes zones sense estampar és la que domina en el càlcul de L ,

com ho demostra el fet que, per aquestes mostres, el seu valor és superior al mesurat pel motlle. A més, la presència d'aquestes regions sense textura hauria de contribuir a augmentar la llum reflectida en la direcció especular i en angles propers a ella, fet que s'observa clarament a les ADFs de la figura 4.7. Així, l'estructura del motlle no s'ha transferit completament sobre el PEN estampat a 130 i 150 °C i el resultat ha estat un conjunt de cràters de diàmetre inferior (~ 600 nm) a les estructures del motlle (~ 1700 nm), com ho demostra el fet que la llum dispersada per aquestes mostres comenci a decaure per longituds d'ona pròxima als 600 nm.

Un altre punt a comentar en les ADFs mesurades per la mostra estampada a 200 °C i, sobretot, en el motlle és que la llum dispersada sembla disminuir per longituds d'ona curtes (< 600 nm). En canvi, en les ADFs de les mostres estampades a 130 i 150 °C no s'observa aquesta tendència. Aquest comportament pot estar relacionat amb la morfologia de la mostra i la capa de plata. Quant més rugosa és la plata, més llum absorbeix [Beaglehole, 1970; Springer, 2005], i l'absorció s'incrementa a longituds d'ona baixes. Les diferències que s'observen entre el motlle i la mostra texturada a 200 °C semblen massa grans, si es té en compte la morfologia de les dues mostres. Els valors σ_{RMS} , g , L , $d_{\text{p-p}}$... presentats anteriorment (apartat 3.1.1.2.1) s'han estimat fent el promig dels valors calculats per cinc imatges d'AFM de mida $40 \times 40 \mu\text{m}^2$. Tres imatges s'han pres pròximes a la regió central i les altres en punts més exteriors. Dels punts més centrals als més externs s'han mesurat diferències en rugositat pròximes al 40%. Així, tot i que en el centre de la mostra l'estampació ha estat pràcticament perfecta, a les zones exteriors la seva qualitat és menor.

En la mesura de l'ADF, l'àrea de mostra il·luminada és un cercle d'aproximadament 0.6 cm de diàmetre, és a dir, que la superfície que s'estudia és varis ordres de magnitud més gran que les petites àrees analitzades mitjançant AFM. Així, els resultats òptics que es presenten en aquest apartat permeten comparar de forma més global les superfícies dels polímers amb la del motlle. D'aquesta manera, el fet que el motlle dispersi menys llum que la mostra estampada a 200 °C s'interpreta com que, tot i que localment hi ha zones on la textura s'ha transferit correctament, de forma global, la mostra de PEN és menys rugosa i la seva absorció és menor. En el següent apartat es parlarà amb més detall de l'absorció de la capa de plata en funció de la rugositat del substrat.

La fracció de llum dispersada per cada angle respecte la total (S) s'ha calculat pel motlle i les mostres de PEN texturades a partir de les seves ADFs, suposant simetria

de revolució entorn al feix de llum incident, i es troba representada a la figura 4.8. La màxima quantitat de llum dispersada pel motlle es troba dins la regió angular compresa entre 36 i 49° mesurats respecte la direcció especular. Per les mostres estampades a 130 i 150 °C, la fracció S presenta un màxim a angles molt propers a l'especular (entre 3 i 11°) cosa que indica que es tenen àmplies zones amb textura pràcticament nul·la que no contribueixen a dispersar la llum. En canvi, la mostra estampada a 200 °C presenta una S de comportament molt semblant a la del motlle, tot i que el seu màxim es troba dins la regió angular compresa entre 21 i 45°, una mica més desplaçat cap a la direcció especular que en el cas del motlle.

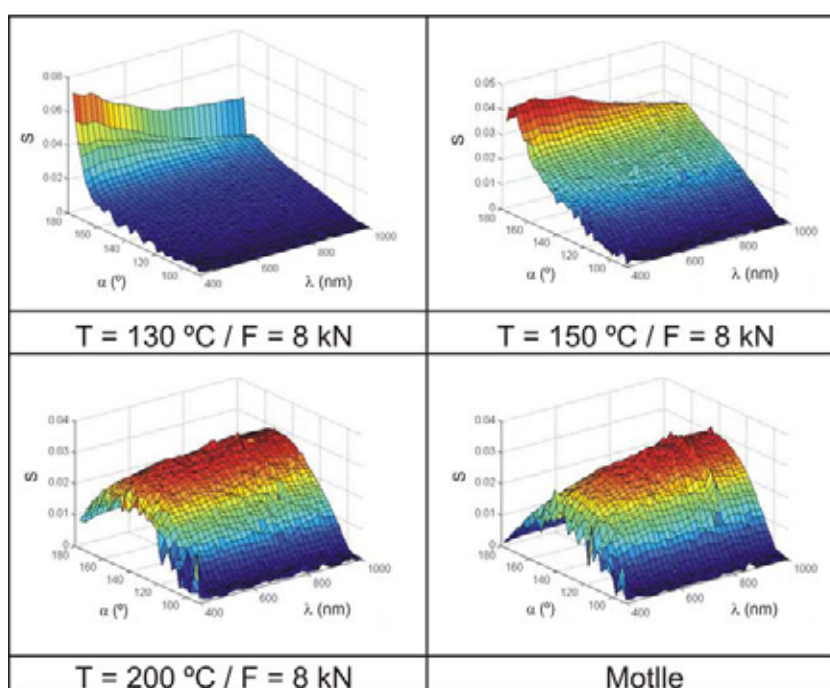


Figura 4.8. Fracció de llum (S) dispersada per cadascun dels angles respecte la total en el rang espectral comprès entre 400 i 1000 nm. Aquesta s'ha mesurat per cada mostra suposant que les ADFs mesurades (figura 4.7) presenten simetria de revolució entorn al feix de llum incident.

La comparació entre les mostres de PEN texturades i el motlle s'ha continuat estudiant mitjançant la fracció S_{30-90° . A la figura 4.9 es representa aquest paràmetre mesurat utilitzant llum amb longitud d'ona de 600 nm en funció de la temperatura que s'ha utilitzat en les estampacions. La fracció S_{30-90° mesurada per la mostra estampada a 200 °C és del 61% i està més a prop del 70% mesurat pel motlle que del 38% mesurat per la mostra de PEN estampada a 160 °C. Un punt que crida l'atenció és que la fracció

S_{30-90° mesurada pel motlle d'Asahi-U estava pròxima al 35% i només és clarament inferior als valors mesurats pel motlle tipus plata calenta i la mostra estampada a 200 °C. La rugositat RMS i el H_R ($\lambda = 600$ nm) mesurats pel motlle d'Asahi-U es troben entorn als 26 nm i al 55%, respectivament, i són molt inferiors als 85 nm i al 93% estimats per la mostra estampada a 160 °C. No obstant, la fracció S_{30-90° és pràcticament la mateixa, el que sembla indicar que el confinament òptic que s'aconseguiria utilitzant els dos substrats seria semblant. A la vista d'aquest resultat és important comentar que, de cara a inferir la possible eficiència d'un substrat per confinar la llum dins una cèl·lula solar, no n'hi ha prou en determinar la seva rugositat RMS i/o el H_R , sinó que tenir la informació angular de com aquest dispersa la llum és imprescindible.

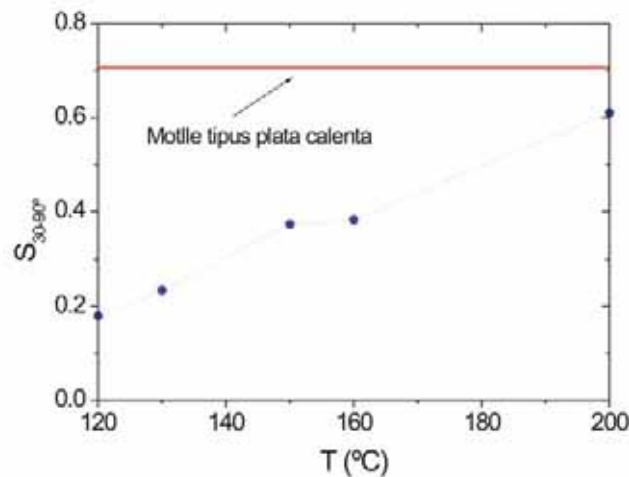


Figura 4.9. Fracció S_{30-90° mesurada amb llum de 600 nm per les mostres de PEN texturades en funció de la temperatura utilitzada en les estampacions.

A la vista de tots els resultats òptics presentats, conjuntament amb l'estudi morfològic, es pot concloure que la textura de la superfície del motlle tipus plata calenta s'ha transferit de forma acceptable sobre la mostra de PEN estampada a 200 °C. No obstant, part de la capa metàl·lica del motlle s'ha transferit sobre el polímer en separar-los després del procés d'impressió. Per aquest motiu es va decidir fixar la temperatura a 160 °C i incrementar la força per obtenir mostres de PEN estampades correctament, però evitant fer malbé el motlle, per tal que aquest pugui ser reutilitzat en estampacions posteriors.

4.1.1.2.2. Evolució amb la força

En aquest apartat es presenten els resultats obtinguts de caracteritzar òpticament la sèrie de mostres texturades escalfant el PEN fins a 160 °C i variant la força aplicada entre 2 i 17 kN durant 300 segons. La morfologia d'aquestes mostres s'ha estudiat prèviament mitjançant AFM a l'apartat 3.1.1.2.2. Com en l'apartat anterior, s'ha estudiat la llum reflectida per les mostres i el motlle després de dipositar sobre seu una capa de plata d'un gruix aproximat de 200 nm. Mitjançant AFM s'ha vist que el dipòsit d'aquesta capa no altera significativament la textura inicial de les mostres. A la figura 4.10 es mostren les ADFs mesurades pel motlle i les mostres estampades aplicant forces de 2, 4, 6, 10 i 15 kN.

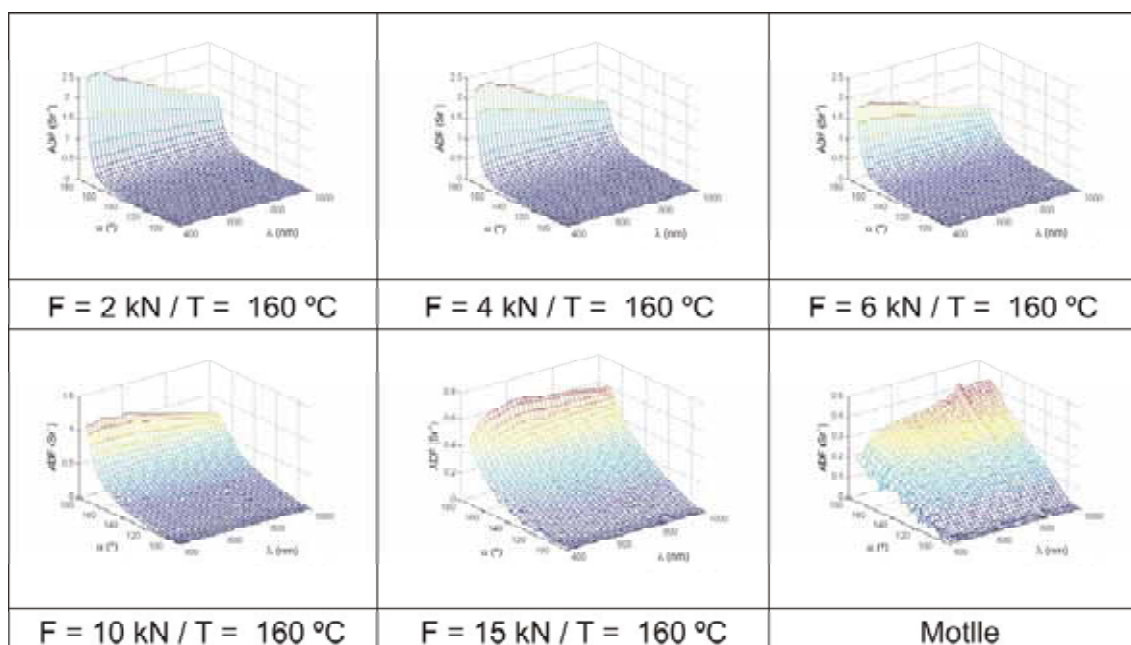


Figura 4.10. ADFs mesurades en el rang espectral comprès entre 400 i 1000 nm pel motlle tipus plata calenta i les mostres texturades escalfant el PEN fins a 160 °C, i aplicant forces de 2, 4, 6, 10 i 15 kN durant 300 s.

En augmentar la força, la distribució angular de la llum dispersada per les mostres es va assemblant cada vegada més a la del motlle. Per les mostres estampades a 2, 4, 6 i 10 kN, s'observa que la quantitat de llum que dispersen decau amb la longitud d'ona. No obstant, en anar augmentant la força, la caiguda cada vegada es desplaça cap a longituds d'ona més llargues. Comparant les ADFs de les mostres estampades a 2 i 10 kN es veu que, per la primera, la llum dispersada comença a disminuir a partir dels

500 nm, mentre que per la segona no ho fa fins als 650 nm. Com s'ha vist en l'apartat anterior, aquest fet està relacionat amb la mida de les estructures aleatòries que constitueixen la textura de les mostres. En anar augmentant la força aplicada, cada vegada hi ha menys zones sense texturar i el PEN flueix de forma més eficient omplint en major grau les valls del motlle, obtenint com a resultat estructures més grans sobre seu.

El diàmetre màxim de les estructures que es poden tenir sobre el PEN és igual a l'estimat per les estructures del motlle utilitzat. Aquest es troba al voltant de les 1.66 μm . Els diàmetres calculats per les mostres estampades a 2 i 10 kN han estat de 3.23 i 2.10 μm , respectivament. Com s'ha explicat en l'apartat 3.1.1.2.2, aquests valors són més grans que els estimats pel motlle degut a que no es transfereixen tots els pics del motlle i dominen les àrees sense texturar de la mostra. L'àrea d'aquestes regions sense texturar disminueix en augmentar la força aplicada en l'estampació. Per aquest motiu també s'observa una disminució important de la quantitat de llum dispersada a angles pròxims a l'especular en augmentar la força de 2 a 10 kN.

En l'ADF mesurada per la mostra de PEN estampada aplicant una força de 15 kN ja no s'observa una disminució de la quantitat de llum dispersada en augmentar la longitud d'ona. El diàmetre promig de les estructures que formen la textura d'aquesta mostra s'ha estimat en 1.92 μm . Aquest valor encara és més gran que el calculat pel motlle, cosa que s'interpreta com que encara hi ha zones en la mostra on la textura del motlle no s'ha transferit amb prou detall. No obstant, el fet que la seva ADF no baixi per longituds d'ona més petites o iguals a 1000 nm indica que, per aquesta mostra, el diàmetre lateral de la rugositat és més gran que 1 μm , cosa que no es podia afirmar per les mostres estampades amb una força igual o inferior als 10 kN.

Una altra similitud entre les ADFs mesurades pel motlle i la mostra estampada aplicant 15 kN és que la quantitat de llum dispersada tendeix a decreixer per longituds d'ona curtes. En el cas del motlle aquesta tendència és més accentuada. Diferents estudis mostren que l'absorció d'una capa de plata és més gran quan la seva rugositat augmenta [Beaglehole, 1970; Springer, 2005]. Aquest punt sembla confirmar que la mostra de PEN estampada amb una força de 15 kN, globalment, encara és menys rugosa que el motlle.

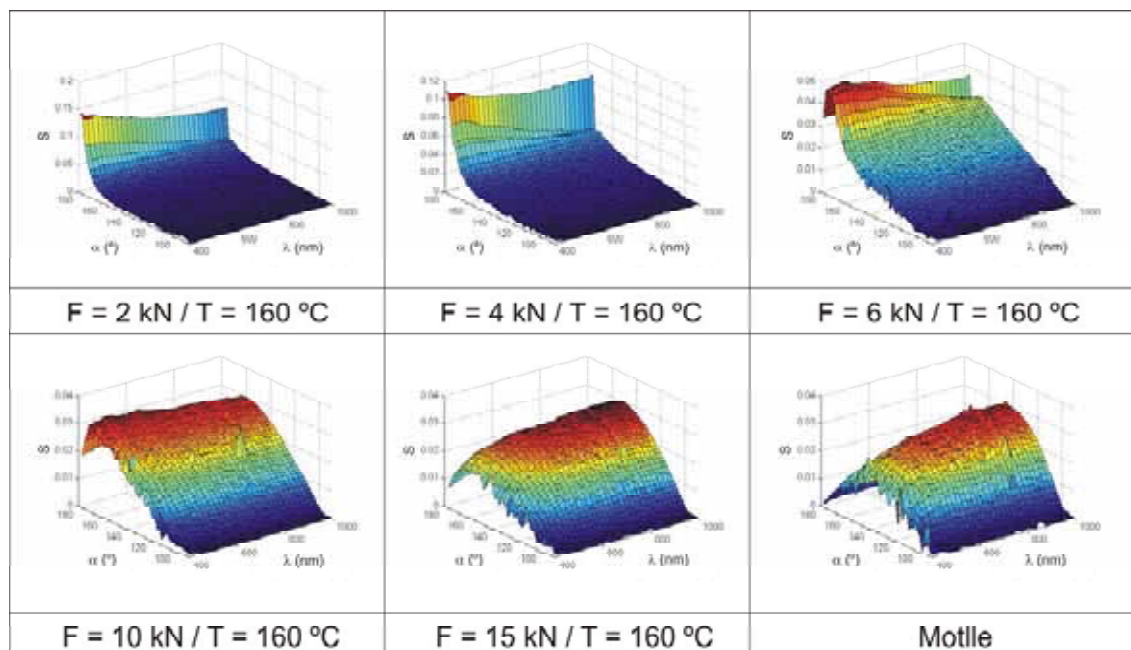


Figura 4.11. Fracció S de llum dispersada pel motlle i les mostres de PEN estampades amb el motlle tipus plata calenta aplicant forces de 2, 4, 6, 10 i 15 kN en el rang espectral comprès entre 400 i 1000 nm.

El següent pas ha estat estudiar la fracció de llum dispersada per cadascun dels angles respecte la total que incideix sobre la mostra. A la figura 4.11 es mostra la fracció S calculada a partir de les ADFs de la figura 4.10. Per les mostres estampades aplicant una força de 2 i 4 kN la màxima quantitat de llum dispersada s'obté a 3.6° mesurats respecte la direcció especular. A l'apartat 3.1.1.2.2. es va calcular la distribució d'angles d'incidència que veuria un fotó que incidís normalment sobre la superfície de les mostres (figura 3.22 (A)) a partir d'imatges d'AFM de les seves superfícies. L'angle d'incidència més probable que veuria un fotó per les mostres estampades a 2 i 4 kN és d' 1.8° . D'aquesta manera, l'angle més freqüent amb que sortiria reflectit el fotó seria el doble d'aquest (3.6°) i coincideix amb el que s'ha mesurat de forma experimental. Per la mostra estampada a 6 kN el màxim de S es troba entre 3.6 i 9° mesurats respecte a la especular. Per aquesta mostra l'angle d'incidència més probable és de 3.6° i s'esperaria trobar el màxim de llum dispersada a 7.2° . Aquest resultat també és coherent amb el valor mesurat experimentalment. Per la mostra estampada aplicant 10 kN, el màxim de S es troba separat de la direcció especular entre 11 i 16° . L'angle d'incidència més probable que veuria un fotó que incidís sobre aquesta mostra seria 4.5° i s'esperaria que el màxim de llum dispersada s'obtingués a 9° . Per aquesta mostra, el màxim de llum dispersada mesurat experimentalment es troba més

allunyat de la direcció especular del que es tindria si els fotons rebotessin només una vegada amb la superfície de la mostra. Aquest fet es pot explicar tenint en compte que, en augmentar la rugositat, després del primer rebot el fotó pot tornar a rebotar amb la superfície, canviant la seva direcció i desplaçant la posició angular en què s'obté el màxim de llum dispersada.

Aquesta explicació és coherent amb els resultats obtinguts per la mostra estampada a 15 kN i el motlle. Per la mostra de 15 kN el màxim de S es troba en la regió angular compresa entre 23 i 30° mesurats respecte la direcció especular i, a partir de la distribució d'angles d'incidència, s'esperaria a 18°. Aquesta mostra és més rugosa i la discrepància s'incrementa. Pel motlle continua la tendència observada. El màxim de llum dispersada mesurat experimentalment es troba entre 36 i 49° mesurats respecte la direcció especular i, a partir del histograma d'angles d'incidència, s'esperaria entre 22 i 27°. La diferència entre el valor esperat i el mesurat en el cas del motlle encara és més gran.

A la figura 4.12 es mostren els H_R mesurats pel motlle i les diferents mostres de PEN en el rang espectral comprès entre 400 i 1000 nm. En augmentar la força aplicada, els H_R mesurats augmenten i decreix la seva dependència amb la longitud d'ona. Els H_R mesurats per les mostres de PEN texturades es van acostant de forma progressiva al del motlle.

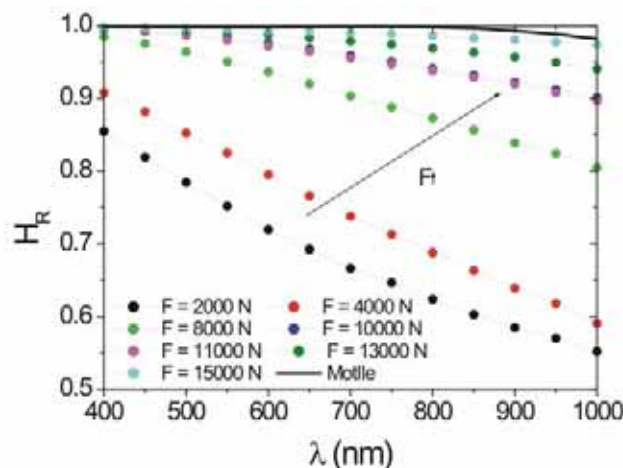


Figura 4.12. Evolució de la fracció de llum dispersada respecte la total (H_R) mesurada per les mostres de PEN texturades en funció de la força d'estampació que s'ha utilitzat.

El següent pas és estudiar la fracció S_{30-90° mesurada per les mostres en funció de la força utilitzada en les estampacions. A la figura 4.13 (A) es mostra aquesta

dependència dins el rang espectral comprès entre 400 i 1000 nm, mentre que en (B), es representa únicament per la longitud d'ona de 600 nm. La fracció S_{30-90° augmenta progressivament amb la força, acostant-se als valors mesurats pel motlle ($\sim 70\%$ @ 600 nm), i no s'observen diferències importants en canviar la longitud d'ona de la llum incident. La mostra estampada aplicant 15 kN és la que presenta un comportament més semblant al del motlle. Per aquesta mostra s'ha mesurat una S_{30-90° a 600 nm del 58%, i només difereix en un 17% respecte a la que s'ha mesurat pel motlle. Per tal d'aproximar-nos millor al comportament òptic del motlle s'ha estampat una nova mostra de PEN aplicant una força de 17 kN. No obstant, s'ha observat que, per forces superiors a 15 kN, quan es separa el motlle del PEN es transfereix part de la capa de plata i de crom del motlle sobre el polímer disminuint la seva rugositat. El resultat és que, per aquesta mostra, s'ha mesurat una S_{30-90° del 51% dispersant, d'aquesta manera, menys llum que les mostres obtingudes aplicant forces de 15 i 13 kN. Un punt important a destacar és que totes les mostres estampades aplicant una força igual o superior a 6 kN presenten una S_{30-90° més gran que la del 34% mesurada pel motlle d'Asahi-U. Aquest resultat, tenint en compte que l'Asahi-U és un substrat de referència en el confinament òptic, ens fa ser optimistes de cara al resultat de futurs tests utilitzant aquestes mostres de PEN com a substrats per cèl·lules solars, especialment, les mostres estampades aplicant 13 i 15 kN.

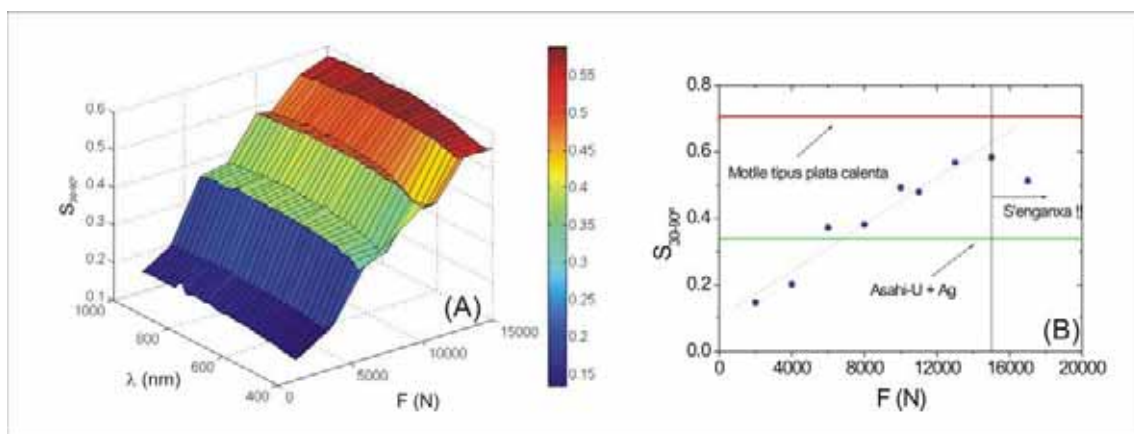


Figura 4.13. Dependència de la fracció S_{30-90° mesurada per les mostres de PEN en funció de la força aplicada en les estampacions i de la longitud d'ona de la llum utilitzada (A). En (B), es representa la fracció S_{30-90° mesurada a 600 nm en funció de la força aplicada i es compara amb els valors mesurats pel motlle i l'Asahi-U.

Prèviament s'ha buscat si el màxim de llum dispersada per les mostres estava correlacionat amb l'angle d'incidència més probable que veuria un fotó incidint normalment sobre la mostra. Aquest últim s'havia extret dels histogrames angulars calculats a partir de les imatges d'AFM de les superfícies de les mostres (figura 3.22 (A)). A continuació, es busca si existeix relació entre la fracció S_{30-90° i la probabilitat de trobar angles d'incidència més grans que 15° ($R_{\beta > 15^\circ}$). A la figura 4.14 es mostra la relació obtinguda entre aquests dos paràmetres utilitzant llum de longitud d'ona de 600 nm.

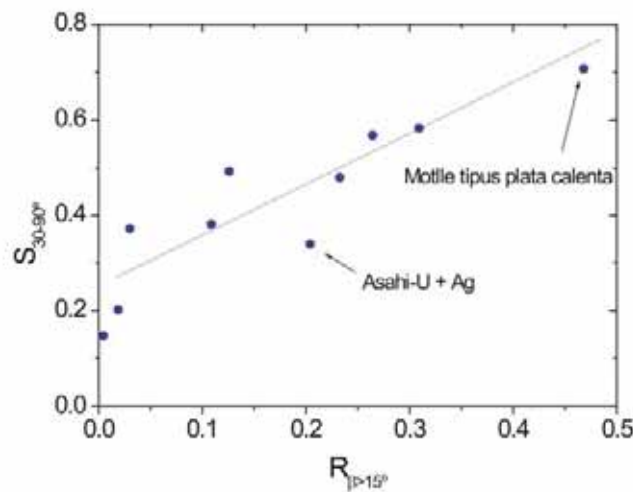


Figura 4.14. Relació entre la fracció de llum dispersada a angles més grans que 30° respecte de la direcció especular i la fracció angles d'incidència majors que 15° mesurats a partir de les imatges d'AFM de les mostres.

Els dos paràmetres es troben relacionats, obtenint un coeficient de correlació de 0.92 després de realitzar un ajust lineal per mètodes quadrats. El pendent de la recta calculada és de 1.04 i difereix únicament en un 4% respecte a 1 que seria el valor que teòricament s'esperaria obtenir a partir de les lleis de l'òptica geomètrica i, considerant un únic rebot. Aquest resultat no indica, però, que els fotons rebotin només un cop amb la superfície rugosa de les mostres, ja que abans s'ha vist que, per les mostres més rugoses, el màxim de llum dispersada mesurat es desplaçava cap a angles més allunyats de la direcció especular del que s'esperaria degut a possibles rebots múltiples. Un punt curiós és que l'ordenada en l'origen de la recta ajustada és 0.24. Aquest valor indica que, encara que la superfície de la mostra no presenti angles superiors a 15° , es mesura de l'ordre del 24% de la llum total a angles superiors a 30° . Una possible interpretació d'aquest fet és que el motlle no és ideal i pot presentar defectes més o menys importants

en la seva superfície conseqüència de la seva preparació. Aquest s'ha hagut de tallar a mida i no és difícil que s'hagi produït alguna ratllada, encara que microscòpica. Tots aquests defectes es transfereixen sobre les mostres de PEN després del procés d'estampació. En l'estudi d'AFM, la superfície estudiada és molt petita i aquests no s'han observat, però en el microscopi òptic s'han identificat. En la mesura òptica de la llum dispersada, l'àrea de mostra il·luminada és circular amb un diàmetre entorn als 0.6 cm i en aquest resultat si que hi poden haver influït aquests defectes dispersant més llum a angles més allunyats del especular.

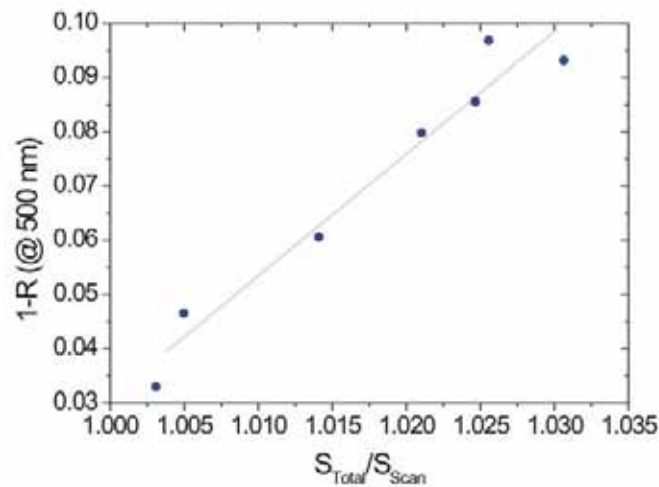


Figura 4.15. Absorció mesurada a 500 nm per les mostres de PEN en funció de la fracció entre la seva superfície i l'àrea escanejada per AFM.

Per acabar la caracterització òptica de les mostres s'ha mesurat la seva absorció utilitzant llum de 500 nm. L'absorció de les mostres augmenta amb la seva rugositat i aquesta dependència es mostra a la figura 4.15, representant l'absorció en funció de la fracció de superfície total respecte l'àrea d'escaneig en l'AFM (S_{Total}/S_{Scan}). La màxima absorció la presenten les mostres estampades a 13 i 15 kN amb valors pròxims al 9.5% mentre que per la mostra menys rugosa aquesta es troba al voltant del 3.5%. L'absorció en les capes metàl·liques s'explica mitjançant els plasmons. Quan la llum incideix sobre una superfície metàl·lica, la distribució de càrrega de la superfície es modula en forma d'ones que es propaguen per la superfície. Aquestes ones superficials s'anomenen plasmons. Un plasmó en una superfície plana de plata no es pot generar directament amb llum. Ja que perquè ambdós interactuïn s'ha de conservar tant l'energia com el moment. Com expliquen Haug i Franken [Haug, 2006; Franken, 2006], la rugositat de la

capa metàl·lica facilita la conservació del moment, sobretot quan la periodicitat lateral de la rugositat és semblant a la longitud d'ona de la llum reflectida i, d'aquesta manera, augmenta l'absorció. Aquest punt és important, ja que prèviament s'ha vist que, perquè la llum es dispersi eficientment i es pugui tenir un bon confinament òptic, les dimensions laterals de la textura han de ser semblants a la longitud d'ona, però ara s'ha vist que aquesta condició també fa augmentar l'absorció de la capa metàl·lica del reflector, en aquest cas plata.

4.1.2. Rugositat micromètrica

Aquí es presenten els resultats obtinguts de caracteritzar òpticament les mostres que presenten una rugositat aleatòria micromètrica. Concretament, s'estudien les textures tipus vidre esmerilat i piramidal.

4.1.2.1. Vidre esmerilat

La superfície del vidre esmerilat dispersa la totalitat de la llum que li arriba i, és per aquest motiu que es va decidir utilitzar-lo com a motlle per obtenir substrats de PEN amb la seva textura. A la figura 4.16 es comparen les ADFs mesurades pel vidre esmerilat i l'Asahi-U utilitzant com a font de llum un díode làser semiconductor de 635 nm.

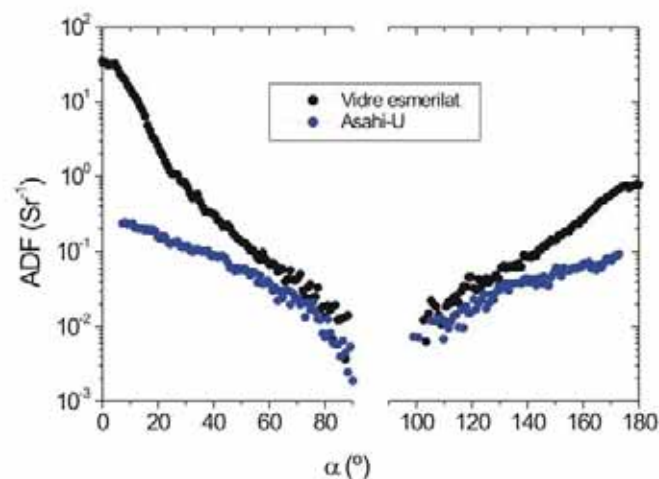


Figura 4.16. ADFs mesurades amb llum de 635 nm en transmissió i reflexió pel vidre esmerilat i l'Asahi-U.

Aquesta mesura mostra que la quantitat de llum dispersada pel vidre esmerilat és més gran en tots els angles que la que dispersa l'Asahi-U. A partir d'aquestes mesures s'obté pel vidre esmerilat un valor de 0.99 per H_T i H_R . En el cas de l'Asahi-U la quantitat de llum dispersada és inferior i s'ha inferit un valor de 0.06 i de 0.21 per H_T i H_R , respectivament. Repetint les mesures després de dipositar una capa de plata de 200 nm de gruix, el valor de H_R mesurat pel vidre esmerilat continua sent de 0.99 mentre que el mesurat per l'Asahi-U s'incrementa fins a 0.36. També s'ha inferit la fracció S_{30-90° del vidre esmerilat que és de 0.46. Aquesta és superior als 0.21 mesurats per l'Asahi-U però inferior als 0.7 mesurats pel motlle tipus plata calenta. No obstant, aquests valors són difícils de comparar i interpretar, ja que la textura del vidre esmerilat és molt grollera ($\sigma_{RMS} \sim 3 \mu\text{m}$) en comparació amb la de l'Asahi-U i la de la plata calenta. La longitud característica (L) mesurada pel vidre esmerilat és de l'ordre de 10 μm , molt més gran que els 827 nm estimats per la plata calenta. Així quan es dipositi una cèl·lula solar (gruix $\sim 1 \mu\text{m}$) sobre seu, aquesta, resseguirà la superfície del substrat. En canvi, quan s'utilitza l'Asahi-U o la plata calenta, el gruix de la cèl·lula és molt més gran que la textura del substrat. Les dues geometries són diferents i és difícil pensar quina pot ser més eficient. Així, tot i que la majoria de grups utilitzen substrats amb rugositat semblant a la de l'Asahi-U i la plata calenta, s'ha considerat interessant preparar PEN amb la textura del vidre esmerilat per poder assajar en futurs treballs l'efecte que tenen aquestes rugositats més grolleres en el confinament òptic del dispositiu.

El següent pas ha estat comparar el comportament òptic de la millor mostra de PEN estampada amb el del motlle, després de recobrir-los amb una capa de plata (gruix $\sim 200 \text{ nm}$). Com s'ha vist prèviament a l'apartat 3.1.2.1.2, la mostra morfològicament més semblant al motlle (àrea $\sim 1 \text{ cm}^2$) ha estat l'obtinguda escalfant el PEN fins a 200 °C i aplicant una força de 3300 N durant 1200 segons. A la figura 4.17 es mostren les ADFs d'aquesta mostra i del motlle mesurades amb llum làser de 635 nm. Com es pot veure, les dues mostres presenten un comportament molt semblant amb un H_R de 0.99 per ambdues i una fracció S_{30-90° de 0.48 i 0.46 per la mostra de PEN estampada i el motlle, respectivament. Aquest resultat òptic confirma la viabilitat de transferir de manera excel·lent la textura del vidre esmerilat sobre el PEN, cosa que ja apuntaven els resultats previs obtinguts d'estudiar la seva morfologia.

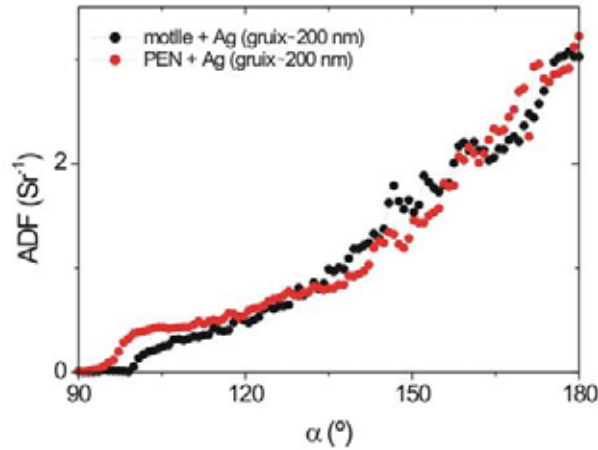


Figura 4.17. Comparació de les ADFs mesurades pel motlle de vidre esmerilat i la millor mostra de PEN estampada fins el moment (àrea $\sim 1 \text{ cm}^2$ / $T = 200 \text{ }^\circ\text{C}$ / $F = 3300 \text{ N}$ / $t = 1200 \text{ s}$) després de recobrir les seves superfícies amb una capa de plata de 200 nm de gruix.

4.1.2.2. Textura piramidal

En aquest apartat s'analitza el comportament òptic dels reflectors amb textura piramidal micromètrica. Com s'ha explicat prèviament, aquestes mostres s'obtenen atacant l'oblea de silici amb una dissolució de KOH (3% en pes) en isopropanol a una temperatura al voltant de $75 \text{ }^\circ\text{C}$. La velocitat d'atac del KOH és anisòtropa i en la direcció cristal·lina $\langle 100 \rangle$ és més de 10 vegades més ràpida que per l'orientació $\langle 111 \rangle$ [Hylton J. D., 2006]. Com a resultat d'aquest atac s'obtenen piràmides en què els seus plans formen un angle $\psi_1 = 54.7^\circ$ respecte l'horitzontal del substrat. Com s'ha vist a l'apartat 3.1.2.2 les piràmides tenen dimensions micromètriques amb una distància lateral promig entre pic i vall de l'ordre de $10 \text{ }\mu\text{m}$. Aquestes dimensions són més grans que les longituds d'ona de la llum d'interès en el camp fotovoltaic (400 – 1000 nm), el que permet utilitzar les lleis de l'òptica geomètrica per entendre com es comportaran òpticament aquestes superfícies.

A la figura 4.18 es mostra el recorregut que seguiria un raig de llum incidint normalment sobre el reflector piramidal. El primer rebot es produiria amb un angle d'incidència $\psi_1 = 54.7^\circ$ i la direcció resultant del raig seria de $\psi_3 = 2 \cdot \psi_1 = 109.4^\circ$ respecte la perpendicular del substrat. Aquest angle és més gran que 90° , el que significa que el raig de llum segur que rebotarà una vegada més amb la superfície del substrat. El nou rebot es produirà amb el pla de la piràmide contigua a la primera amb un angle d'incidència $\psi_4 = 15.9^\circ$ i la nova direcció respecte la perpendicular a la superfície del

substrat serà $\psi_6 = 22.9^\circ$. Aquest angle (ψ_6) és més petit que el pendent de les piràmides (ψ_1) el que impossibilita un nou rebot amb la superfície.

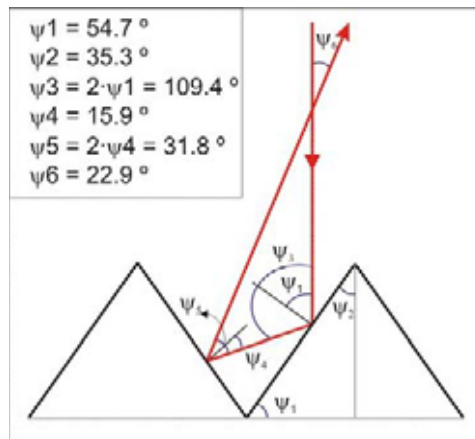


Figura 4.18. Trajectòria que descriu un raig de llum incident normalment sobre la textura piramidal.

A la figura 4.19 es mostra l'ADF mesurada pel motlle tipus piràmides recobert amb una capa de plata (gruix ~ 200 nm) dins el rang espectral comprès entre 450 i 1000 nm. La mesura s'ha fet orientant la mostra de tal manera que el vector superfície d'un dels 4 plans de cada piràmide sigui paral·lel amb l'horitzontal. L'ADF obtinguda presenta un pic a 25.2° per totes les longituds d'ona. La posició del pic difereix en un 10% respecte als 22.9° que s'esperaven. Tot i aquesta petita diferència la mesura s'agafa com una prova de que les lleis de l'òptica geomètrica es poden aplicar correctament per aquesta superfície.

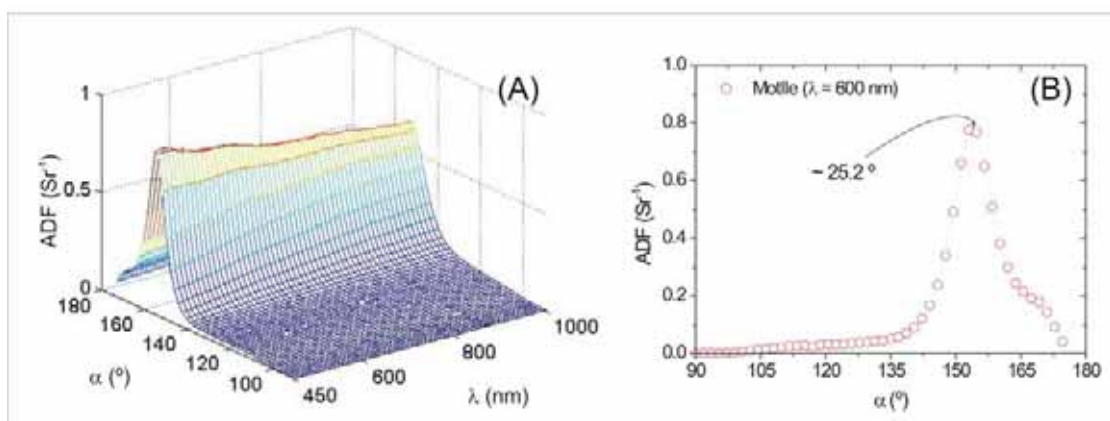


Figura 4.19. ADF mesurada pel motlle amb textura piramidal en el rang comprès entre 450 i 1000 nm (A), i per 600 nm (B).

Aquest tipus de textura piramidal s'acostuma a utilitzar en la tecnologia tradicional de cèl·lules solars de silici cristal·lí per optimitzar el confinament òptic dins el dispositiu [Müller, 2001]. El fet que la llum reboti sempre en dues ocasions contra les piràmides provoca un efecte antireflectant [Blieske, 2003], és a dir, si la probabilitat de reflexió per una superfície de silici plana amb aire a 500 nm és de 0.4, aquesta disminuiria fins a 0.16 en un substrat piramidal com el que s'ha estudiat, degut a les dues reflexions. D'aquesta manera, disminuint la quantitat de llum reflectida, es podria aconseguir augmentar l'eficiència de les cèl·lules en capa prima, fins i tot, per longituds d'ona inferiors a 600 nm. A més, com el cas del vidre esmerilat, en dipositar la cèl·lula aquesta s'emmotllaria a les piràmides i, degut als dos rebots, teòricament, el camí òptic de la llum s'incrementaria de l'ordre d'un factor 2 respecte a la cèl·lula sobre substrat pla. Tots aquests factors han contribuït a considerar interessant assajar el PEN, amb aquesta textura piramidal reproduïda sobre seu, com substrat per dipositar cèl·lules solars en capa prima. S'ha de tenir en compte, però, que la textura que es reproduïx mitjançant HEL sobre el PEN és la inversa de la del motlle. Aquest fet, en principi, no ha de representar cap problema ja que, de manera intuïtiva, es veu que l'efecte òptic d'una piràmide invertida és equivalent al dels espais entre piràmides de la textura del motlle. No obstant, aquesta afirmació s'ha verificat experimentalment comparant les ADFs del motlle i de la mostra de PEN estampada aplicant una força de 10 kN (veure apartat 3.1.2.2.).

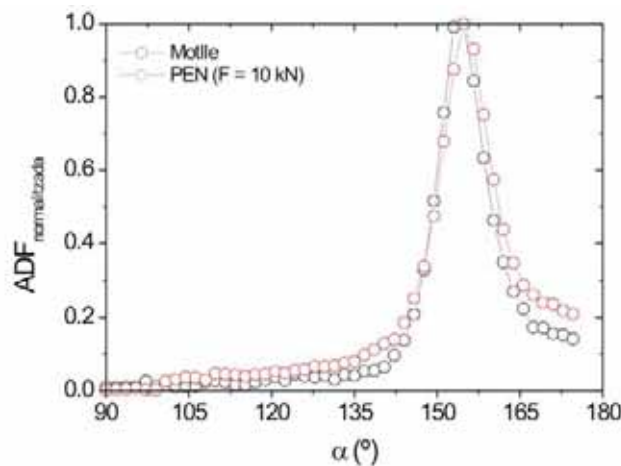


Figura 4.20. Comparació entre les ADFs normalitzades del motlle tipus piràmides i la mostra de PEN estampada a 200 °C aplicant una força de 10 kN durant 300 segons.

Les ADFs s'han mesurat utilitzant com a font de llum un làser semiconductor de 635 nm i, per tal de comparar més fàcilment la seva forma, cadascuna s'ha normalitzat

respecte al seu valor màxim. El resultat obtingut es mostra a la figura 4.20. Les dues ADFs presenten el mateix comportament a grans trets amb un màxim situat aproximadament a 25.2° , cosa que confirma la bona transferència de la textura del motlle sobre el PEN, i l'equivalència a nivell òptic entre la textura piramidal del motlle i el seu negatiu.

4.2. Estructures regulars

A continuació es presenten els resultats obtinguts de caracteritzar òpticament les mostres amb textura tipus estructura periòdica 1 i 2.

4.2.1. Estructura periòdica 1

La morfologia de l'estructura periòdica 1 s'ha estudiat detalladament a l'apartat 3.2.1. Aquí es pretén complementar l'estudi anterior analitzant òpticament la seva superfície i la de la mostra de PEN estampada (àrea $\sim 4 \text{ cm}^2$ / $T = 200 \text{ }^\circ\text{C}$ / $F = 13 \text{ kN}$ / $t = 300 \text{ s}$), després de dipositar sobre seu una capa de plata de 200 nm de gruix. L'anàlisi òptica s'ha dut a terme mesurant les ADFs del motlle i del polímer, després d'orientar les estructures més importants de les seves superfícies perpendicularment al pla de gir del detector. Les ADFs mesurades amb llum de 600, 800 i 1000 nm de longitud d'ona es mostren a la figura 4.21.

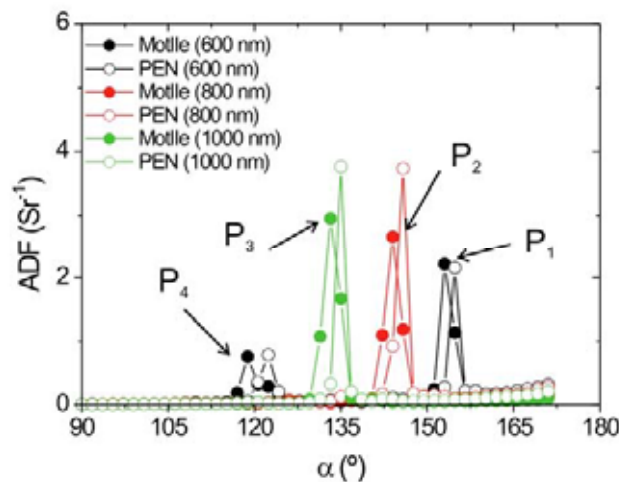


Figura 4.21. ADFs mesurades per l'estructura periòdica 1 i la mostra de PEN estampada (àrea $\sim 4 \text{ cm}^2$ / $T = 200 \text{ }^\circ\text{C}$ / $F = 13 \text{ kN}$ / $t = 300 \text{ s}$) utilitzant llum de 600, 800 i 1000 nm.

Les dues ADFs presenten un comportament molt semblant amb la presència de quatre pics (P_1 , P_2 , P_3 i P_4). La posició angular d'aquests es pot relacionar amb la periodicitat de les estructures que formen la superfície de les mostres, amb el supòsit raonable que aquestes estructures es comportin òpticament com una xarxa de difracció. Així, la periodicitat ($\delta_{\text{òptica}}$) que regeix el comportament òptic de l'estructura periòdica 1 es pot obtenir a partir de la següent expressió:

$$\delta_{\text{òptica}} = \frac{m \cdot \lambda}{\sin(\gamma)} \quad (4.3)$$

on m és l'ordre de difracció, λ la longitud d'ona i γ la posició angular on es troba el pic de l'ADF mesurat respecte la direcció de reflexió especular ($180^\circ - \alpha$).

Treballant amb llum de longitud d'ona de 600 nm, apareixen dos pics (P_1 i P_4) a les ADFs del motlle i del polímer. El pic P_1 del motlle correspondria al primer ordre de difracció d'una periodicitat d'1.32 μm . Per aquesta periodicitat i treballant a 600 nm s'esperaria trobar el segon ordre a un angle γ de 65° . P_4 és el pic més pròxim a la posició angular esperada, amb una γ de 61.2° , i la quantitat de llum més baixa que rep indica que es podria tractar d'un segon ordre de difracció. Així, suposant $m = 2$, P_4 estaria causat per la difracció amb estructures de periodicitat 1.37 μm . L'error comès en la determinació de les $\delta_{\text{òptica}}$, conseqüència de la incertesa experimental a l'hora de determinar la posició angular del pic ($\Delta\gamma \sim 0.035$ radians) i fixar la longitud d'ona ($\Delta\lambda \sim 0.001$ μm), es pot estimar a partir de la següent expressió:

$$\Delta\delta_{\text{òptica}} = m \cdot \lambda \cdot \frac{\cos(\gamma)}{\sin^2(\gamma)} \cdot \Delta\gamma + \frac{m}{\sin(\gamma)} \cdot \Delta\lambda \quad (4.4)$$

D'aquesta manera, els errors estimats per les periodicitats associades a P_1 i P_4 són de 0.09 i 0.03 μm , respectivament. Amb aquests marges d'error es pot afirmar que l'origen de P_1 i P_4 és el mateix, i es troba en les estructures de periodicitat (δ) 1.41 μm estudiades a l'apartat 3.2.1. Ordres de difracció superiors al segon per aquesta periodicitat ja no s'haurien d'observar, i, efectivament, en la mesura no apareixen.

Pic	Posició angular			λ (μm)	$\Delta\lambda$ (μm)	m	$\delta_{\text{òptica}}$ (μm)	$\Delta\delta_{\text{òptica}}$ (μm)	
	α ($^{\circ}$)	γ ($^{\circ}$)	$\Delta\gamma$ (radiants)						
Motlle	P ₁	153.0	27.0	0.035	0.600	0.001	1	1.32	0.09
	P ₂	144.0	36.0	0.035	0.800	0.001	1	1.36	0.07
	P ₃	133.2	46.8	0.035	1.000	0.001	1	1.37	0.05
	P ₄	118.8	61.2	0.035	0.600	0.001	2	1.37	0.03
PEN	P ₁	154.8	25.2	0.035	0.600	0.001	1	1.41	0.11
	P ₂	145.8	34.2	0.035	0.800	0.001	1	1.42	0.08
	P ₃	135.0	45.0	0.035	1.000	0.001	1	1.41	0.05
	P ₄	122.4	57.6	0.035	0.600	0.001	2	1.42	0.03

Taula 4.1. Estimació de les diferents periodicitats ($\delta_{\text{òptica}}$) a partir de la posició angular dels pics que apareixen a les ADFs (figura 4.21)

Els dos pics que queden per comentar són P₂ i P₃. Aquests apareixen en treballar amb longituds d'ona de 800 i 1000 nm, respectivament. Com P₁, els dos corresponen al primer ordre difractat per les estructures dominants de periodicitat 1.41 μm . Els valors de $\delta_{\text{òptica}}$ calculats per aquests pics, i tota la resta, es troben resumits a la taula 4.1.

En l'ADF de la mostra de PEN, els quatre pics que apareixen es troben situats en posicions angulars lleugerament desplaçades respecte les del motlle. El desplaçament entre ells és aproximadament 2° i podria ser degut a un petit error sistemàtic d'origen en començar a rotar el detector, o a diferències entre les superfícies del PEN i del motlle, ja que la del primer és el negatiu de la del segon. No obstant, l'origen dels pics és el mateix que pel motlle, és a dir, les estructures d'1.41 μm de periodicitat. Aquest resultat confirma que les estructures de més pes de l'estructura periòdica 1 s'han transferit correctament sobre el PEN.

Per tal d'inferir el possible efecte de l'estructura periòdica 1 en el confinament òptic de la llum dins una cèl·lula solar de silici en capa prima, a la figura 4.22, es mostra l'angle amb que sortiria dispersada la llum respecte la direcció especular en funció de la longitud d'ona després d'incidir sobre xarxes de difracció de tres períodes entre línies diferents (1320, 750 i 550 nm). Com es veu a la figura, la xarxa de difracció de període més semblant a l'estructura periòdica 1 (1320 nm) dispersa la llum amb longitud d'ona més gran que 650 nm a angles superiors a 30° mesurats respecte l'especular. Així, per longituds d'ona superiors als 650 nm, es podria pensar que la probabilitat de confinament és molt alta i que l'estructura periòdica 1 seria molt adequada per ésser utilitzada com a substrat. No obstant, s'ha de tenir en compte que la llum que s'ha de

dispersar dins la cèl·lula es desplaça per un medi que no és aire i, d'aquesta manera, la seva longitud d'ona equivalent (λ_{eq}) és més petita que la que té quan es desplaça en l'aire. Així, a la figura 4.22, es senyalen de forma aproximada els rangs de longituds d'ona equivalents corresponents al rang espectral d'interès pel confinament òptic (550-1000 nm) quan la llum es propaga dins el silici i el TCO. Per la xarxa de període 1320 nm, la llum dispersada en el rang comprès entre 275 i 500 nm ho fa sempre amb un angle inferior a 30°, fet que impossibilita el confinament d'aquesta llum dins la cèl·lula.

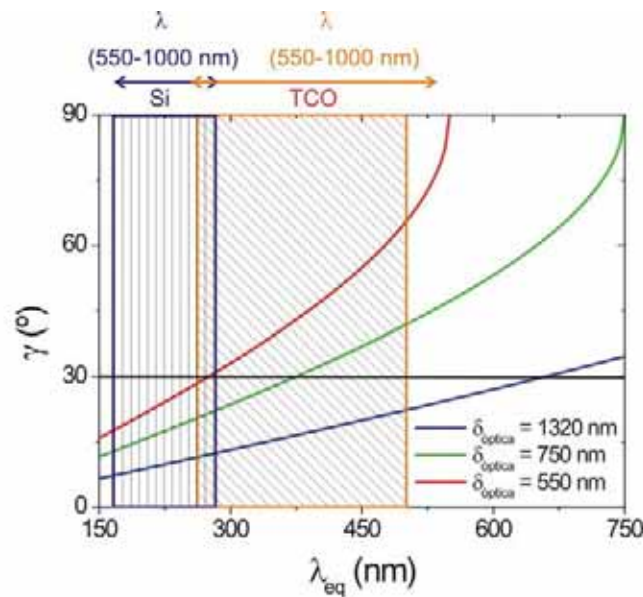


Figura 4.22. Estudi de l'angle amb el què sortiria dispersada llum de longitud d'ona de diferents longituds d'ona després d'incidir normalment sobre xarxes de difracció de període entre línies 1320, 750 i 550 nm.

En canvi, per les xarxes de difracció de períodes 750 i 550 nm la llum de longitud d'ona equivalent superior als 375 i als 275 nm, respectivament, ja podria quedar confinada al interior del dispositiu. Així, aquesta simple aproximació al problema sembla indicar que xarxes de difracció amb període entre línies inferiors als 1320 nm de l'estructura periòdica 1 serien més adequats per confinar la llum. Altres grups han trobat mitjançant simulació que el període entre línies idoni es trobaria al voltant dels 700 nm [Haase, 2006]. Per xarxes de difracció amb períodes entre línies més petits a 700 nm, la major absorció de llum dins la capa dopada P per longituds d'ona petites (350-550 nm) compensaria els guanys a altes longituds d'ona. No obstant,

com s'ha comentat a l'apartat 3.2.2, aconseguir estructures amb dimensions inferiors a $1 \mu\text{m}$ i per una àrea gran no és una tasca fàcil.

4.2.2. Estructura periòdica 2

En aquest apartat es complementa l'estudi morfològic de l'apartat 3.2.2 caracteritzant òpticament la superfície de l'estructura periòdica 2 i la mostra de PEN estampada (àrea $\sim 4 \text{ cm}^2$ / $T = 200 \text{ }^\circ\text{C}$ / $F = 13 \text{ kN}$ / $t = 300 \text{ s}$), després de dipositar sobre seu una capa de plata de 200 nm de gruix. Com en l'apartat anterior, les ADFs de l'estructura periòdica 2 i la mostra de PEN s'han mesurat orientant les estructures de més pes, les de període pròxim a $1 \mu\text{m}$, de forma perpendicular a la llum incident i al pla sobre el qual rota el detector. Les ADFs mesurades utilitzant llum de 600 , 800 i 1000 nm es mostren a la figura 4.23. Les dues ADFs presenten el mateix tipus de comportament amb dos pics (P_1 i P_2). La posició angular dels pics i les periodicitats ($\delta_{\text{òptica}}$) de les estructures amb què es difracten, juntament amb l'estimació de la seva incertesa, es troben resumides a la taula 4.2.

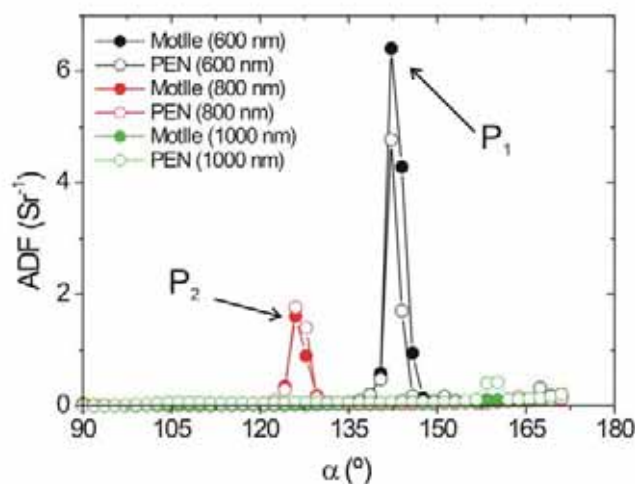


Figura 4.23. ADFs mesurades per l'estructura periòdica 2 i la mostra de PEN estampada (àrea $\sim 4 \text{ cm}^2$ / $T = 200 \text{ }^\circ\text{C}$ / $F = 13 \text{ kN}$ / $t = 300 \text{ s}$) utilitzant llum de 600 , 800 i 1000 nm .

En l'ADF del motlle treballant a una longitud d'ona de 600 nm s'ha obtingut un pic (P_1) a una posició angular respecte la direcció especular de 37.8° . Aquest pic correspon a una periodicitat de $0.98 \pm 0.05 \mu\text{m}$ que està d'acord amb el valor, pròxim a

1 μm , estimat a partir de les imatges d'AFM de la seva superfície. El segon ordre difractat per aquesta periodicitat i longitud d'ona no ha d'existir i, efectivament, no apareix en l'ADF mesurada. El següent pic (P_2) apareix a una γ de 54° treballant amb llum de 800 nm. La posició angular d'aquest pic coincideix amb el primer ordre de difracció que s'obtindria per una periodicitat de $0.99 \pm 0.03 \mu\text{m}$. Aquest valor de periodicitat està d'acord amb el mesurat per P_1 . Amb aquests valors de periodicitat no s'hauria d'obtenir cap pic en l'ADF mesurada a 1000 nm i, efectivament, no se n'hi observa cap.

	Pic	Posició angular			λ (μm)	$\Delta\lambda$ (μm)	m	$\delta_{\text{òptica}}$ (μm)	$\Delta\delta_{\text{òptica}}$ (μm)
		α ($^\circ$)	γ ($^\circ$)	$\Delta\gamma$ (radiants)					
Motle	P_1	142.2	37.8	0.035	0.600	0.001	1	0.98	0.05
	P_2	126.0	54.0	0.035	0.800	0.001	1	0.99	0.03
PEN	P_1	142.2	37.8	0.035	0.600	0.001	1	0.98	0.05
	P_2	126.0	54.0	0.035	0.800	0.001	1	0.99	0.03

Taula 4.2. Estimació de les diferents periodicitats ($\delta_{\text{òptica}}$) a partir de la posició angular dels pics que apareixen a les ADFs (figura 4.22).

També s'ha de comentar que l'ADF mesurada per la mostra de PEN presenta els mateixos pics i en idèntiques posicions angulars que en el cas del motlle. Aquest resultat confirma que les estructures de més pes de l'estructura periòdica 2 s'han transferit correctament sobre el PEN. No obstant, com en el cas de l'estructura periòdica 1, el període entre línies dominant d'aquesta textura encara és més massa gran per ésser idoni pel confinament òptic en cèl·lules solars de silici en capa prima.

5. Aplicació a cèl·lules solars

En aquest capítol es presenten les primeres cèl·lules solars dipositades sobre algunes de les mostres de PEN texturades mitjançant HEL que s'han estudiat al llarg del present treball. Els resultats obtinguts s'han dividit en dos apartats en funció de la tècnica utilitzada pel dipòsit de les cèl·lules solars: HWCVD i PECVD. El dipòsit de silici mitjançant HWCVD s'ha dut a terme al nostre laboratori, mentre que les cèl·lules obtingudes per PECVD han estat dipositades per l'IMT de Neuchâtel aprofitant la col·laboració existent dins el marc del projecte europeu FLEXCELLENCE.

5.1. HWCVD

Fins el moment present, les cèl·lules de silici microcristal·lí que s'han dipositat sobre PEN mitjançant HWCVD presenten problemes relacionats amb l'alta temperatura que s'assoleix en el procés. La millor cèl·lula dipositada sobre PEN ha estat en configuració superstrat [PEN/TCO/p-i-n/reflector]. En aquest cas, el PEN s'ha texturat utilitzant Asahi-U com a motlle ($T = 200 \text{ }^\circ\text{C}$ / $F = 8000 \text{ N}$ / $t = 300 \text{ s}$). En aquest tipus d'estructura la llum entra a través del substrat i es necessita un contacte transparent (ZnO:Al). Per tal de minimitzar les pèrdues òptiques és important que el contacte sigui el més prim possible, la qual cosa pot provocar que el dispositiu porti associada una resistència sèrie important. Per tal d'evitar aquest problema, en aquesta cèl·lula abans del dipòsit d'una capa de ZnO:Al de 250 nm, es va dipositar una pinta d'alumini amb una separació de 3 mm entre barres. La cèl·lula, pròpiament dita, consta de 70 nm de capa dopada p, 750 nm de capa intrínseca i 70 nm de capa dopada n. Les condicions de dipòsit utilitzades per aquestes capes es troben resumides a la taula 5.1. El dispositiu es va acabar amb un reflector posterior quadrat de $3 \times 3 \text{ mm}^2$ compost per 70 nm de ZnO:Al, 250 nm de plata i 200 nm d'alumini.

La figura 5.1 mostra la superfície d'aquesta cèl·lula on s'observa l'existència de clivelles a les capes de silici. Aquestes podrien ser conseqüència de l'expansió que va patir el substrat de PEN conseqüència de l'augment de temperatura produït en encendre el filament a l'inici del dipòsit de silici. Aquesta dilatació podria haver provocat suficient tensió a la capa de ZnO:Al dipositada sobre el PEN per provocar-li petites esquerdes. Aquest és un problema que presenta el PEN com a substrat que no tenia el

vidre. Actualment, dins el grup s'està treballant per resoldre aquest inconvenient intentant optimitzar el dipòsit de silici de qualitat a baixa temperatura sobre PEN [Villar, 2008].

Capa	T _{Substrat} (°C)	T _{Filament} (°C)	Pressió (mbar)	Dilució hidrogen (%)	[B]/[Si] (%) (fase gas)	[P]/[Si] (%) (fase gas)
Dopada p	70	1750	$3 \cdot 10^{-2}$	96.2	5	-
Intrínseca	70	1610	$3 \cdot 10^{-2}$	95.0	-	-
Dopada n	70	1610	$3 \cdot 10^{-2}$	95.0	-	2

Taula 5.1. Condicions de dipòsit de les capes de silici utilitzades en el dispositiu. Totes les capes s'han dipositat amb una distància de 4 cm entre filament i substrat. La dilució d'hidrogen es defineix com el percentatge d'hidrogen en el flux total de gas ($\text{SiH}_4 + \text{H}_2$), T_{substrat} és la temperatura del substrat al inici del dipòsit i T_{filament} és la temperatura de filament a la que s'ha treballat.

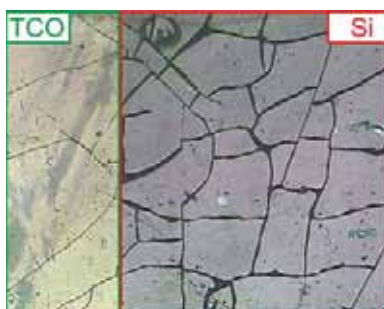


Figura 5.1. Imatge de microscopia òptica de la superfície clivellada de la cèl·lula solar dipositada sobre PEN. A l'esquerra s'aprecia la zona on només hi ha el TCO frontal, mentre que a la dreta hi ha l'estructura completa tret del reflector.

A la figura 5.2 es mostra la corba J-V del dispositiu crescut sobre PEN i es compara amb l'obtinguda per una cèl·lula dipositada utilitzant idèntiques condicions sobre Asahi-U recobert amb una capa de ZnO:Al de 20 nm de gruix. Aquesta capa s'ha dipositat per tal d'evitar que la capa d'òxid d'estany dopada amb fluor de l'Asahi-U es redueixi en un ambient amb gran quantitat d'hidrogen atòmic com el que es té en el dipòsit de silici mitjançant HWCVD. Aquesta reducció comportaria una menor transmitància i un increment de la resistivitat. El factor de forma (FF) de la cèl·lula solar dipositada sobre PEN és de 0.31, valor significativament més baix que el mesurat pel dispositiu crescut sobre Asahi-U (FF = 0.43). Aquest punt indica que la cèl·lula

obtinguda sobre PEN presenta problemes de resistència sèrie i paral·lel més importants que l'altra. Els problemes de resistència paral·lel poden ser ocasionats pel solapament de la capa dopada p amb el ZnO:Al i a les clivelles observades a les capes, per les quals pot haver penetrat el ZnO:Al del contacte posterior, curtcircuitant en certa mesura el dispositiu. El corrent de curtcircuit (J_{sc}) mesurat per la cèl·lula dipositada sobre PEN és de 5.87 mA/cm^2 i és molt inferior als 9.74 mA/cm^2 mesurats per la dipositada sobre Asahi-U. Igual que en el cas del FF, part de la disminució del corrent proporcionat per la cèl·lula obtinguda sobre PEN s'associa a la baixa resistència paral·lel conseqüència de les clivelles observades. Tots aquests problemes presents en les cèl·lules dipositades sobre PEN mitjançant HWCVD eclipsen el rol que juga la textura del substrat en confinar la llum dins el dispositiu. D'aquesta manera, fins al moment, el dipòsit d'aquest tipus de cèl·lules no ens ha permès treure cap conclusió sòlida referent al confinament òptic que es pot esperar al utilitzar les mostres de PEN estampades en aquest treball com a substrats per cèl·lules solars.

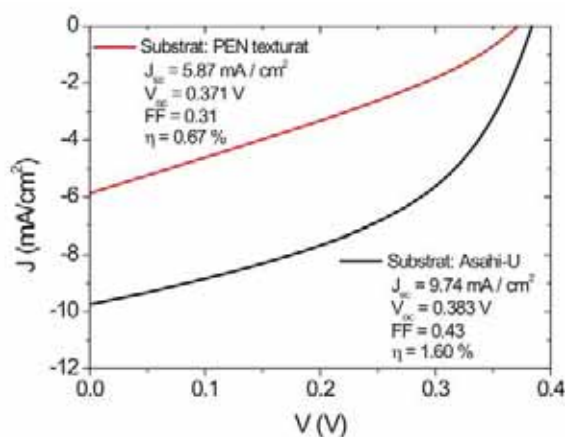


Figura 5.2. Característiques J-V de les cèl·lules solars dipositades sobre PEN texturat i Asahi-U.

5.2. PECVD

A la vista de les dificultats que entranya el dipòsit de cèl·lules solars sobre PEN mitjançant HWCVD es van enviar diferents mostres de PEN texturades a l'IMT de Neuchâtel per tal que dipositessin sobre seu el dispositiu complet per mitjà de PECVD. Totes les cèl·lules es van dipositar en configuració substrat com es mostra a l'esquema de la figura 5.3. El reflector posterior consta d'una capa de plata (gruix $\sim 1 \mu\text{m}$) i d'una de ZnO (gruix $\sim 60 \text{ nm}$). Les capes dopades tenen un gruix de 30 nm i la intrínseca, que

és de silici amorf, té un gruix de 250 nm. Finalment, una capa de 2 μm de ZnO fa la funció de contacte frontal. L'únic tret diferencial entre les diferents cèl·lules és la textura del substrat de PEN utilitzat. En aquest apartat es mostren les eficiències quàntiques externes (EQE) mesurades per cada cèl·lula i es comparen amb la mesurada per la mateixa cèl·lula dipositada sobre substrat de vidre pla. El fet que les cèl·lules dipositades siguin iguals permet relacionar directament els canvis observats en les EQE amb la textura del substrat. La presentació dels resultats s'ha dividit segons el tipus de textura dels substrats en tres apartats. En el primer es mostren els resultats obtinguts utilitzant textures aleatòries dins el rang nanomètric, en el segon es discuteix els avantatges de la textura piramidal micromètrica i, finalment, en l'últim es presenten cèl·lules dipositades sobre substrats de PEN amb textures periòdiques i regulars.

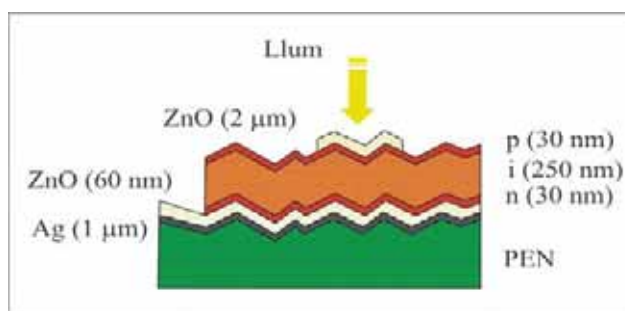


Figura 5.3. Estructura de les cèl·lules solars dipositades al IMT de Neuchatel mitjançant PECVD sobre alguns dels substrats de PEN texturats que s'han presentat en aquest treball. Notar que els gruixos de les capes no estan representats a escala.

5.2.1. Textures aleatòries nanomètriques

Aquí es presenten les EQE de les cèl·lules solars dipositades sobre PEN texturat utilitzant Asahi-U i dos motlles tipus plata calenta de diferent rugositat ($\sigma_{\text{RMS}} \sim 112$ i 40 nm). Els tres motlles tenien la mateixa àrea (2×2 cm^2) i les condicions d'estampació del PEN utilitzades per cadascun d'ells es troben resumides a la taula 5.2. A la taula també s'indiquen els valors de rugositat RMS i de la fracció afh/d_{p-p} mesurats per les mostres de PEN després de l'estampació. Les condicions d'estampació utilitzades per l'Asahi-U i pel motlle de plata calenta de 112 nm de rugositat no són les ideals, però la morfologia de les mostres de PEN obtingudes s'ha considerat acceptable per realitzar aquests primers tests de dipòsit.

Motlle	T (°C)	F (kN)	t (s)	σ_{RMS} (nm) (PEN)	afh/d _{p-p} (PEN)
Asahi-U ($\sigma_{\text{RMS}} \sim 27$ nm)	200	8	300	20	0.06
Plata calenta ($\sigma_{\text{RMS}} \sim 112$ nm)	160	12	300	98	0.08
Plata calenta ($\sigma_{\text{RMS}} \sim 40$ nm)	160	15	300	40	0.13

Taula 5.2. Condicions d'estampació del PEN utilitzades pels diferents motlles, i valors finals de rugositat RMS i de la fracció afh/d_{p-p} estimats per cadascuna de les mostres.

A la figura 5.4 es mostren les EQE mesurades per les cèl·lules dipositades sobre els tres substrats de PEN, i es comparen amb les mesures sobre substrat pla i sobre un substrat tipus plata calenta òptim que també s'ha utilitzat com a referència per comentar els resultats. El primer punt a destacar és que clarament totes les EQE mesurades sobre PEN texturat es troben per sobre de la mesura sobre substrat planer, el que indica que les seves textures confinen, en menor o major mesura, la llum dins el dispositiu.

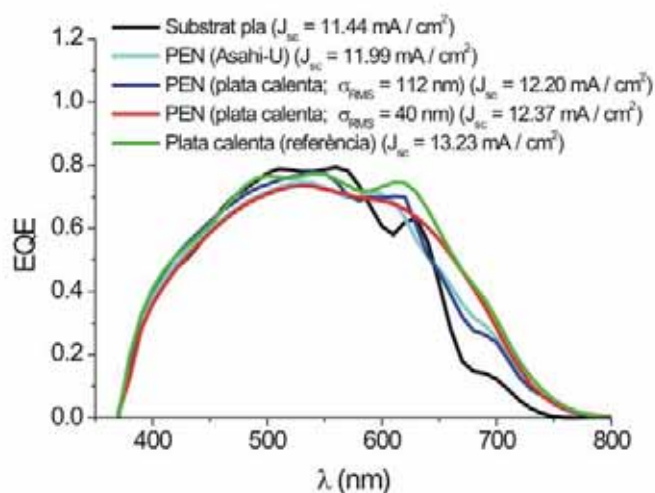


Figura 5.4. EQE de les cèl·lules solars dipositades.

Per facilitar l'anàlisi s'han multiplicat les EQE per l'espectre solar AM 1.5 i s'han integrat per determinar el corrent de curtcircuit (J_{sc}) de cada cèl·lula. La integració s'ha dividit en dues parts. La primera comprèn el rang espectral comprès entre 370 i 500 nm, mentre que en la segona part, el rang estudiat es troba entre 500 i 1000 nm. En l'EQE de la cèl·lula plana es pot veure que per longituds d'ona inferiors als 500 nm pràcticament tota la llum que entra dins el dispositiu és absorbida, com ho demostra el

fet, que no s'hi observin efectes interferencials. En canvi, per longituds d'ona més grans a 500 nm la llum entrant ja no s'absorbeix totalment i, bona part, surt del dispositiu. En aquest rang espectral és quan l'efecte de la textura del substrat és més important per augmentar l'absorció de llum i, per tant, el corrent fotogenerat. El guany de corrent de cada substrat respecte la cèl·lula dipositada sobre vidre pla s'ha calculat a partir de l'equació (5.1) [Terrazzoni, 2006] i s'ha mesurat per cada zona, per separat i globalment.

$$\Delta J_{sc} (\%) = \frac{2 \cdot (J_{sc}(\text{substrat}) - J_{sc}(\text{pla})) \cdot 100}{(J_{sc}(\text{substrat}) + J_{sc}(\text{pla}))} \quad (5.1)$$

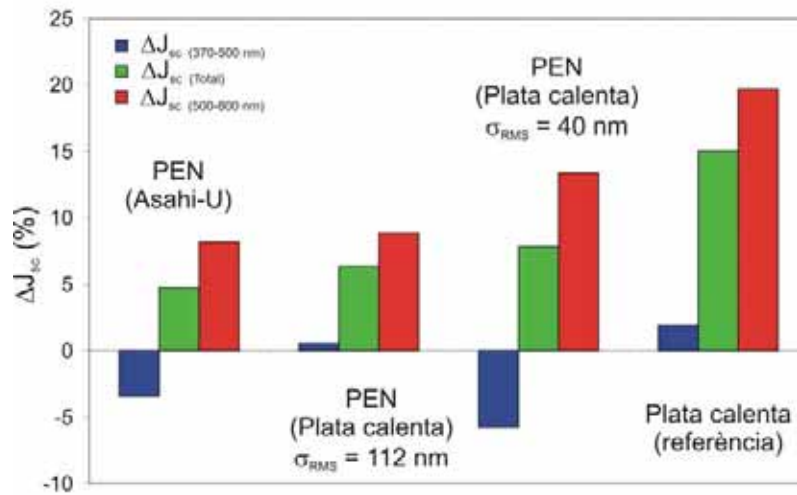


Figura 5.5. Guanys de corrent mesurats per cadascuna de les cèl·lules respecte la planera en tot l'espectre, i dins les dues zones espectrals compreses entre 370 i 500 nm, i de 500 a 800 nm.

A la figura 5.5 es representen els guanys de corrent calculats per cadascun dels substrats. El substrat de PEN texturat amb plata calenta de rugositat 40 nm presenta un guany de corrent al voltant del 13% en el rang comprès entre 500 i 800 nm. Aquest guany és superior al 8 i al 9% mesurats pel PEN texturat amb Asahi-U i amb plata calenta ($\sigma_{RMS} \sim 112$ nm), respectivament. Així, la mostra de PEN amb 40 nm de rugositat RMS i fracció afh/d_{p-p} de 0.13 és la que confina la llum dins el dispositiu de manera més eficient. Per aquest valor de afh/d_{p-p} s'esperaria un guany de corrent en el rang espectral comprès entre 500 i 800 nm al voltant del 15% [Terrazzoni, 2006], el qual no difereix massa del 13% obtingut. D'aquesta manera, la rugositat de 40 nm sembla ser més eficient per confinar la llum que rugositats més baixes (~ 20 nm) o més

altes (~ 100 nm). Les rugositats més petites dispersen menys llum però, en anar augmentant la rugositat del reflector, també ho fa la seva absorció [Springer, 2005], compensant el fet que dispersi més llum i, d'aquesta manera, el corrent fotogenerat torna a ser inferior. Terrazzoni ha observat que per cèl·lules amorfes el valor òptim de la rugositat del substrat es troba proper als 60 nm [Terrazzoni, 2006]. Així, el resultat obtingut es podria haver millorat utilitzant un motlle tipus plata calenta de 60 nm de rugositat per texturar el PEN.

En el rang de longituds d'ona curtes (370-500 nm), s'observa que el guany de les mostres texturades amb Asahi-U i amb plata calenta ($\sigma_{\text{RMS}} \sim 40$ nm) és negatiu. En aquesta regió, la textura del substrat únicament pot influir de forma positiva en el confinament òptic produint un efecte antireflectant. Utilitzant teories de medi efectiu [Springer, 2004] es pot modelitzar la rugositat de la capa de TCO del contacte frontal com una capa amb un índex de refracció entre el de l'aire i el del TCO. Així, el coeficient de Fresnel de reflexió que veuria la llum quan aquesta es troba amb una primera interfície rugosa seria més petit i, d'aquesta manera, també disminuiria la quantitat de llum reflectida després del primer rebot amb la superfície del dispositiu. Com s'ha dit anteriorment, per les mostres de PEN texturades amb Asahi-U i amb plata calenta passa el contrari, i els guanys de corrent en aquesta regió respecte la cèl·lula plana es troben al voltant del -3 i del -6%, respectivament. Aquest fet sembla apuntar a un augment de la recombinació en la interfície entre les capes intrínseca i dopada p per aquest tipus de mostres.

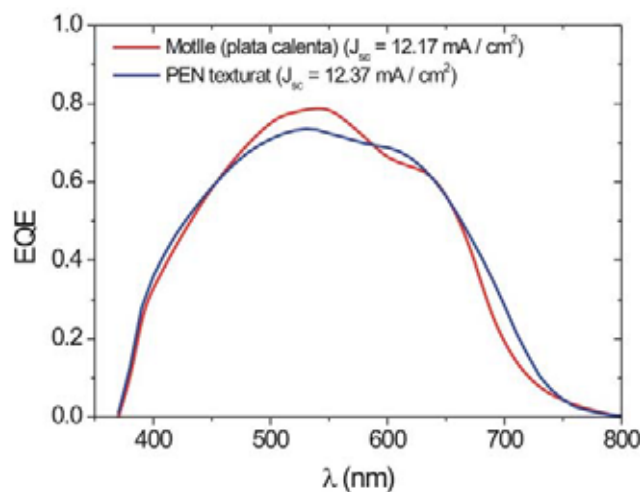


Figura 5.6. Comparació de les EQE mesurades per dues cèl·lules idèntiques dipositades sobre PEN texturat amb plata calenta ($\sigma_{\text{RMS}} \sim 40$ nm) i sobre el motlle utilitzat en l'estampació.

Finalment, a la figura 5.6 es comparen les EQE de les cèl·lules dipositades sobre PEN texturat i sobre el motlle de plata calenta ($\sigma_{\text{RMS}} \sim 40$ nm) que s'ha utilitzat en el procés d'estampació. El corrent mesurat sobre el PEN és un 1.6% més gran que els 12.17 mA/cm^2 mesurats pel motlle. Aquest resultat reafirma que la transferència de la textura del motlle de plata calenta sobre el polímer és acceptable i que la HEL és una tècnica adequada per transferir, almenys localment, textures aleatòries nanomètriques sobre PEN.

5.2.2. Textura piramidal micromètrica

La transferència de piràmides aleatòries de mida micromètrica sobre el PEN utilitzant HEL s'ha estudiat a l'apartat 3.1.2.2 del present treball. Aquí es presenta una de les cèl·lules dipositada sobre seu i, es compara la seva EQE amb les mesures per cèl·lules idèntiques dipositades sobre substrat pla, PEN texturat amb plata calenta ($\sigma_{\text{RMS}} \sim 40$ nm) i plata calenta de referència. A la figura 5.7 (A) i (B) es mostren aquestes EQE juntament amb els guanys de corrent mesurats respecte la cèl·lula planera per tot l'espectre, i per les zones espectrals compreses de 370 a 500 nm, i de 500 a 800 nm.

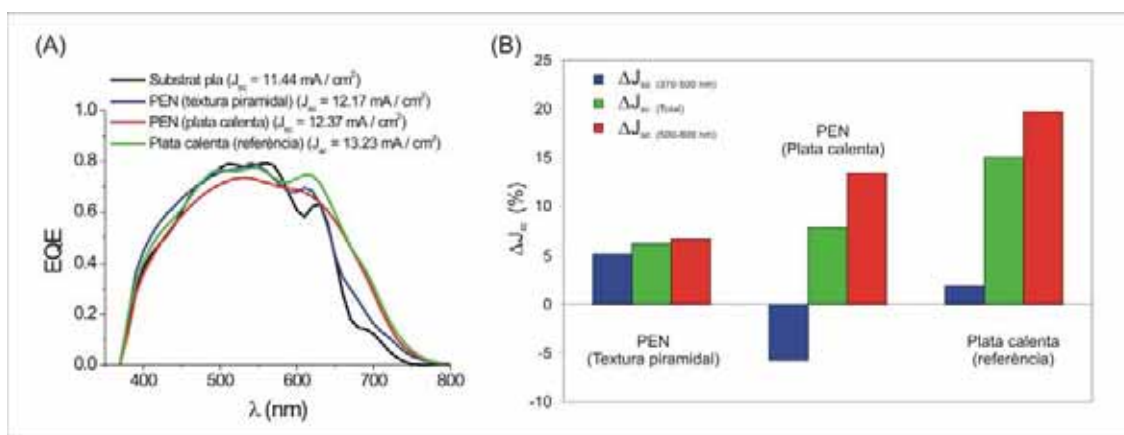


Figura 5.7. A l'esquerra (A), EQE de la cèl·lula dipositada sobre PEN amb textura piramidal i comparació amb les EQE mesurades per cèl·lules dipositades sobre PEN texturat amb plata calenta ($\sigma_{\text{RMS}} \sim 40$ nm), plata calenta de referència i vidre pla. A la dreta (B), guanys de corrent mesurats per cadascuna de les cèl·lules respecte la planera en tot l'espectre, i dins les zones espectrals compreses de 370 a 500 nm, i de 500 a 800 nm.

El primer que es veu és que les textures nanomètriques confinen de forma molt més eficient la llum amb longituds d'ona altes (500 – 800 nm). El guany de corrent mesurat en aquest rang espectral per la textura piramidal és del 6% mentre que pel PEN texturat ($\sigma_{\text{RMS}} \sim 40$ nm) és del 13%. No obstant, en la zona de baixes longituds d'ona l'eficiència de la textura piramidal per confinar la llum augmenta i, per ella, s'ha mesurat un guany de corrent al voltant del 5% respecte la cèl·lula plana. En canvi, la textura plata calenta en aquesta zona no és tant eficient i els guanys de corrent mesurats estan pròxims al -6 i 2% mesurats pel PEN i el substrat tipus plata calenta de referència, respectivament.

Per entendre millor el comportament d'aquest tipus de textura s'ha dissenyat un programa de simulació per veure com canvia l'absorció d'una capa de silici dipositada sobre un reflector de plata pla i un amb textura piramidal. L'estudi consisteix en enviar 10000 fotons sobre cadascuna de les dues estructures i comptar quants són absorbits dins el silici i quants surten reflectits. Quan els fotons arriben a una interfície de separació entre dos medis amb diferent índex de refracció es calcula la reflectància (R), és a dir, la probabilitat que tenen de sortir reflectits, a través de la següent expressió [Schropp i Zeman, 1998]:

$$p_{\text{reflexió}} = R = \frac{R_s + R_p}{2} \quad (5.2)$$

on R_s i R_p són les reflectàncies calculades per les ones polaritzades s i p, respectivament.

Per les ones p el camp elèctric oscil·la en el pla d'incidència mentre que per les ones s el camp hi oscil·la de forma perpendicular. R_s i R_p es calculen a través de:

$$R_s = |\tilde{r}_s|^2 = \frac{\tilde{n}_{0s,ef} - \tilde{n}_{1s,ef}}{\tilde{n}_{0s,ef} + \tilde{n}_{1s,ef}}; \quad R_p = |\tilde{r}_p|^2 = \frac{\tilde{n}_{0p,ef} - \tilde{n}_{1p,ef}}{\tilde{n}_{0p,ef} + \tilde{n}_{1p,ef}} \quad (5.3)$$

on: \tilde{r}_s i \tilde{r}_p són els respectius coeficients de Fresnel per les ones polaritzades s i p.

$\tilde{n}_{is,ef}$ i $\tilde{n}_{ip,ef}$ són els índexs de refracció efectius de les ones s i p propagant-se pel medi definit pel subíndex i (i = 0 indica el medi on es troba el fotó i i = 1 indica el medi amb què fa frontera).

Els índexs de refracció efectius s'han calculat a través de:

$$\tilde{n}_{is,ef} = \tilde{n}_i \cdot \cos \theta_i; \quad \tilde{n}_{ip,ef} = \frac{\tilde{n}_i}{\cos \theta_i} \quad (5.4)$$

on: \tilde{n}_i és l'índex de refracció del medi (i).

θ_i és l'angle amb què es propaga la llum en cada medi (d'aquesta manera, θ_0 seria l'angle d'incidència amb la interfície i θ_1 es calcularia a partir de la llei de Snell).

Un cop calculada la reflectància (R) per la interfície es determina si el fotó és reflectit generant un nombre aleatori entre 0 i 1. Si aquest és més petit o igual que R el fotó rebotarà, en cas contrari, es transmetrà al següent medi. Seguint amb el mateix mètode probabilístic, quan un fotó es propaga amb un angle θ per una capa de gruix d amb índex de refracció complex, la probabilitat que sigui absorbit ve donada per:

$$p_{\text{absorció}} = 1 - e^{-\frac{2 \cdot \pi \cdot k \cdot d}{\lambda \cdot \cos \theta}} \quad (5.5)$$

on: k és la part imaginària de l'índex de refracció

λ la longitud d'ona del fotó.

Així, per saber si un fotó és absorbit en un pas per la capa de silici, es genera un nombre aleatori entre 0 i 1 i, si aquest és més petit o igual que el valor calculat a través de (5.5) el fotó es considera absorbit. D'aquesta manera, utilitzant (5.2) i (5.5) ja es pot reproduir tot el camí que faria un fotó en cadascun dels dos sistemes fins a ser reflectit o absorbit. A la figura 5.8 es mostra el diagrama de flux del programa que estudia l'absorció d'una capa de silici sobre reflector pla.

Els fotons entren amb incidència normal i troben la primera interfície, que és la d'aire-silici. Si el fotó és reflectit per aquesta, es compta com un fotó reflectit. En cas

contrari, entra dins la capa de silici amb incidència normal i es mira si és absorbit després de recórrer dues vegades el gruix de la capa. El gruix de la capa s'agafa el doble, ja que es considera el reflector de plata com ideal i que no té cap tipus de pèrdua. Si el fotó no ha estat absorbit arribarà a la interfície silici-aire i es mirarà si rebota o es transmet. Si es transmet s'incrementarà en un el nombre de fotons reflectit i si rebota es tornarà a mirar si és absorbit dins el silici. Si s'absorbeix s'incrementarà en un el nombre de fotons absorbits en el silici i si no es tornarà a repetir el procés, fins que el fotó surti fora de l'estructura o s'absorbeixi dins la capa de silici. Aquest estudi s'ha fet tirant 10000 fotons amb incidència normal per cadascuna de les longituds d'ona estudiades. L'absorbància de la capa s'ha calculat dividint el nombre de fotons absorbits per cada longitud d'ona pels 10000 que s'han llençat.

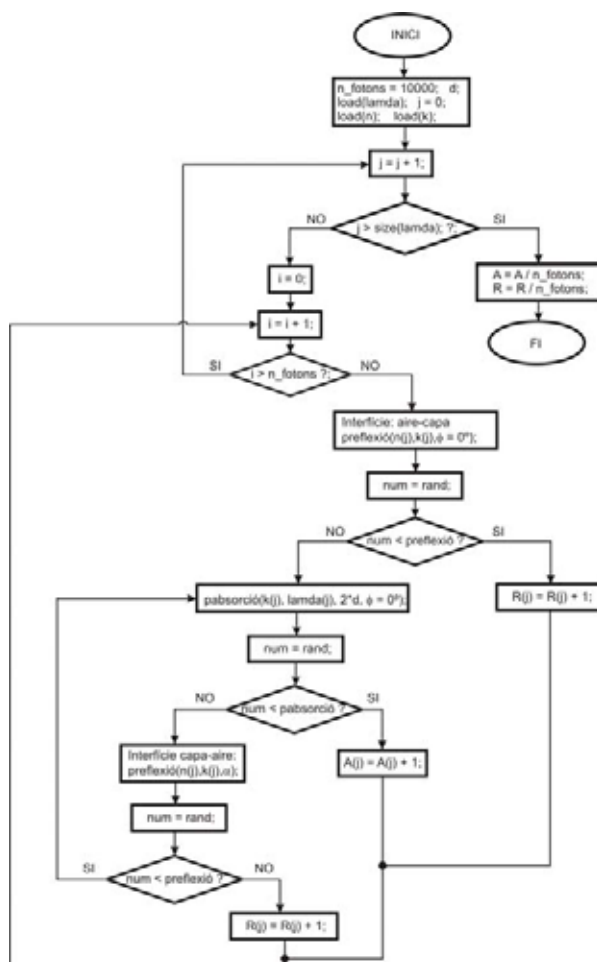


Figura 5.8. Diagrama de flux del programa dissenyat per simular l'absorció d'una capa de silici dipositada sobre un reflector pla ideal.

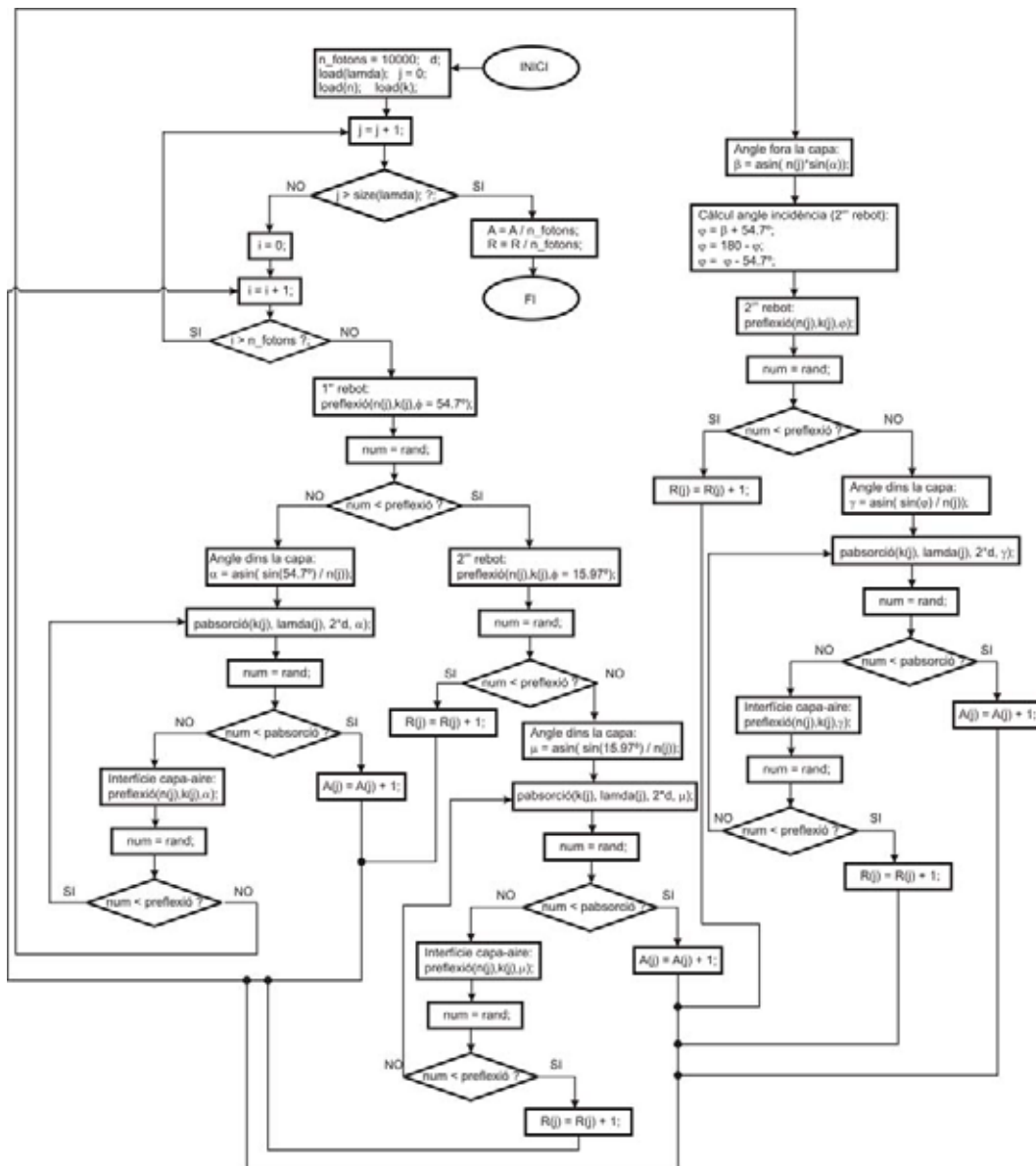


Figura 5.9. Diagrama de flux del programa dissenyat per simular l'absorció d'una capa de silici dipositada sobre un reflector piramidal ideal.

Un procediment semblant s'ha seguit per inferir l'absorbància de la capa de silici sobre un reflector amb textura piramidal. El diagrama de flux del programa dissenyat es mostra a la figura 5.9. En aquest cas, el fotó degut a la inclinació de les piràmides incideix sobre la interfície aire-silici amb un angle de 54.7°. En cas de que sigui reflectit no es perd, sinó que encara es torna a trobar amb la interfície aire-silici un segon cop amb incidència 15.9° (veure figura 4.18). Si torna a ser reflectit, aleshores surt amb un angle de 22.9° respecte la direcció inicial del fotó. Aquest angle, en ser menor que els 54.7° d'inclinació de les piràmides, impossibilita un tercer rebot i fa que el fotó es perdi.

Així, en aquesta estructura, per tal que el fotó surti reflectit, hi ha sempre un rebot més que en l'estructura plana, cosa que redueix la probabilitat de reflexió i augmenta l'absorció dins la capa de silici. De la mateixa manera, si un fotó entra dins el silici, el primer cop que es troba amb la interfície aire-silici i torna a sortir de la capa, no es perdrà necessàriament, ja que tindrà l'opció de tornar a entrar-hi un segon cop.

A la figura 5.10 es mostren les absorbàncies simulades d'una capa de silici microcristal·lí de gruix $1 \mu\text{m}$ sobre els reflectors pla i piramidal. L'efecte antireflectant de les piràmides s'observa clarament de 500 a 700 nm. En vermell es mostra l'absorbància que tindria la mateixa capa sobre reflector pla suposant que la probabilitat de reflexió en la primera interfície fos $R_{\text{aire-Si}}^2$. El bon acord d'aquesta amb la del reflector piramidal en la zona compresa entre 500 i 700 nm indica que l'efecte del doble rebot del fotó amb les piràmides és especialment important en la regió d'alta absorció del silici, on l'absorbància ve limitada per la llum que es perd en la primera reflexió. En canvi, el guany d'absorció a longituds d'ona grans (700 a 1000 nm) del reflector piramidal respecte el pla és aproximadament d'un factor 2, ja que, en aquest cas, l'efecte dominant és que el fotó passa dos cops per dins la capa de silici abans que es perdi definitivament. Prova d'això és l'ajust acurat que s'ha obtingut entre l'absorbància de la capa sobre piràmides i la corba verda que mostra l'absorbància d'una capa de silici idèntica sobre reflector pla però amb el doble de gruix.

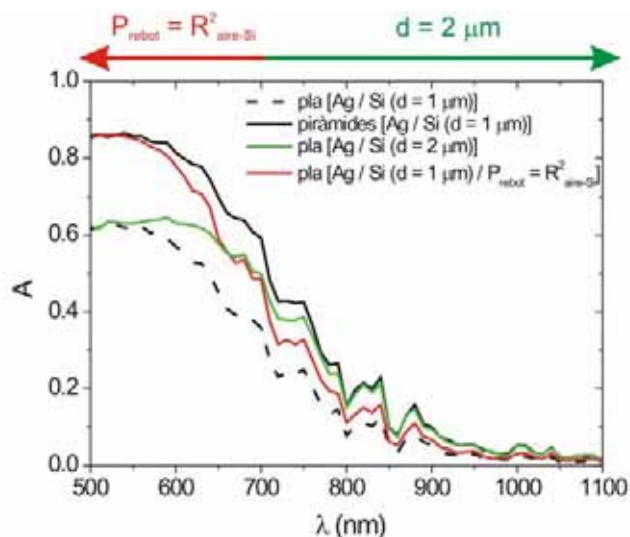


Figura 5.10. Simulació de l'absorció d'una capa de $\mu\text{c-Si:H}$ ($d = 1 \mu\text{m}$) dipositada sobre reflector pla (corba negra discontinua) o amb textura piramidal (corba negra contínua). Les corbes en verd i vermell mostren les absorcions simulades per una capa plana de silici del doble de gruix ($d = 2 \mu\text{m}$) i per una capa plana de silici amb una reflectància de $R_{\text{aire-si}}^2$, respectivament.

Per tal d'inferir el corrent fotogenerat en cada substrat, s'ha multiplicat l'absorbància simulada de la capa de silici per l'espectre solar AM 1.5 i s'ha integrat en el rang espectral estudiat (500-1100 nm). Pel reflector pla s'ha obtingut un corrent de 9.5 mA/cm^2 , mentre que pel reflector piramidal, aquest ha estat de 14.6 mA/cm^2 . El càlcul que s'ha dut a terme no és acurat, ja que s'han omès els efectes òptics de la capa de TCO que faria la funció de contacte frontal en el dispositiu. Tot i això, el guany és important i és degut principalment a la zona de més alta absorció del silici (500 a 700 nm). En canvi, per les textures nanomètriques estudiades en l'apartat anterior, com la plata calenta i l'Asahi-U, el màxim guany de corrent es donava a longituds d'ona llargues on l'absorció de la capa amorfa de silici era baixa. Aquest tipus de textures poden incrementar fàcilment el camí òptic de la llum dins el dispositiu en un factor 5 [Shah, 2004].

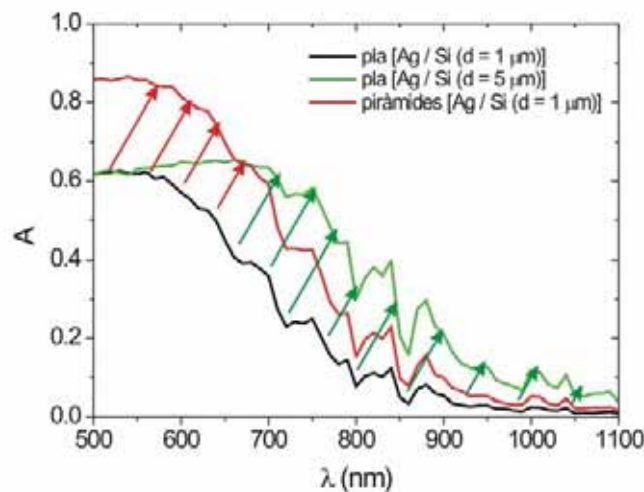


Figura 5.11. Comparació entre l'absorbància simulada d'una capa de silici d'1 μm de gruix dipositada sobre piràmides i la que s'obtidria per una capa plana si el gruix fos 5 μm. Aquesta última vol modelar el guany de camí òptic que tindria la llum dins la capa quan el substrat té una textura aleatòria nanomètrica.

A la figura 5.11 es mostren les absorbàncies simulades per una capa de silici de gruix 1 μm sobre reflector piramidal i una capa de silici cinc vegades més gruixuda sobre reflector pla. Aquesta última vol representar l'efecte que la textura nanomètrica té en el confinament òptic de la llum. A la vista d'aquesta gràfica, una bona estratègia de confinament seria buscar substrats amb una superfície formada per la superposició d'una textura piramidal micromètrica amb una rugositat aleatòria de l'ordre dels

nanòmetres. D'aquesta manera es podria combinar l'efecte antireflectant de les piràmides amb l'excel·lent confinament òptic de la textura nanomètrica a altes longituds d'ona. Un test molt interessant de fer en el futur és dipositar un capa de plata calenta sobre una oblea de silici texturada amb KOH i dipositar sobre seu una cèl·lula per veure realment la potencialitat d'aquest tipus de textura.

5.2.3. Textura piramidal periòdica

L'última cèl·lula que s'ha estudiat ha estat la dipositada sobre PEN amb una textura piramidal regular com la que s'ha estudiat a l'apartat 3.2.3. A la figura 5.12 (A) i (B) es mostra la EQE mesurada per la cèl·lula i el guany de corrent calculat respecte la cèl·lula plana.

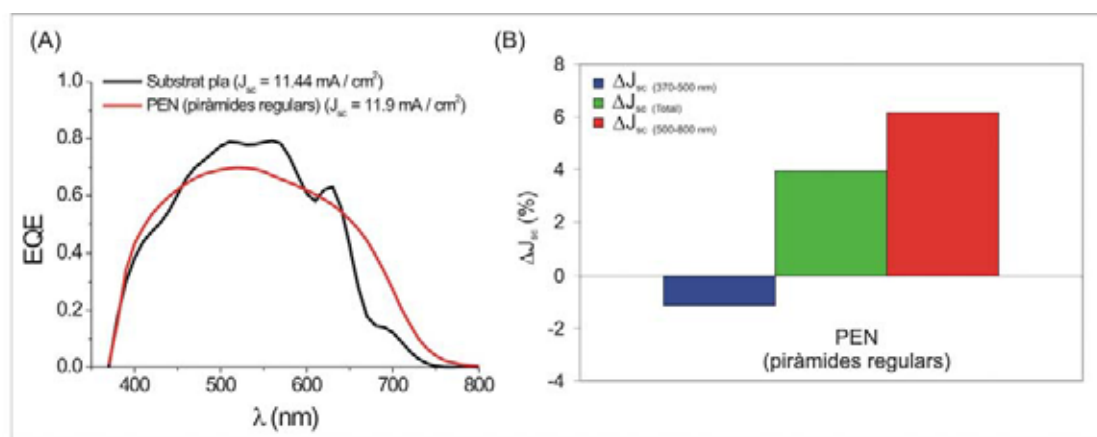


Figura 5.12. A l'esquerra (A), comparació de la EQE de la cèl·lula dipositada sobre el PEN amb textura piramidal periòdica amb la EQE de la cèl·lula dipositada sobre vidre pla. A la dreta (B), es representa el guany de corrent calculat pel substrat texturat respecte el pla en les diferents regions de l'espectre.

La textura clarament confina la llum i s'ha obtingut un guany total de corrent del 4%. El problema d'aquesta cèl·lula és que té un corrent de fuites molt elevat, segurament, conseqüència de la dificultat que tenen les capes del dispositiu per recobrir a la perfecció zones tant abruptes com els pics de les piràmides. No obstant, aquest ha estat el primer test de cèl·lula amb aquest tipus de textura i és interessant realitzar-ne més en el futur per arribar a conclusions més sòlides.

6. Conclusions

L'objectiu principal d'aquesta tesis ha estat aconseguir mostres de PEN amb una textura òptima per ésser utilitzades com a substrats en el dipòsit de cèl·lules solars de silici en capa prima. La rugositat sobre el PEN s'ha aconseguit transferint sobre seu diferents tipus de textura mitjançant la tècnica de la HEL. Els trets a destacar dels resultats d'estampació que s'han obtingut són:

- El procés d'estampació incrementa la superfície de contacte entre el PEN i el motlle utilitzat, dificultant la seva separació al final del procés. En desenganxar el polímer del motlle, es malmet la textura transferida sobre el PEN, ja que bona part del polímer continua adherit al motlle. Aquest problema s'ha aconseguit solucionar dipositant una capa antiadherent de tricloro(tridecafluorooctil)silà sobre els motlles abans d'utilitzar-los per estampar el PEN.
- Per obtenir una textura homogènia sobre el PEN, el paral·lelisme entre els plats de la premsa que aplica la força ha d'ésser màxim. En aquest treball, per tal de distribuir de forma més homogènia la força sobre l'estructura polímer-motlle, s'ha col·locat sobre seu una làmina de tefló (gruix ~ 1 mm). Així, per les mostres de PEN texturades amb un motlle d'Asahi-U d'àrea 4 cm^2 , s'ha passat de tenir zones no texturades a tenir variacions relatives de rugositat entre el centre i la vora de les mostres de només el 7%.
- La temperatura a la que s'escalfa el PEN, la pressió i el temps durant el qual aquesta s'aplica són els paràmetres més importants que governen la qualitat de les estampacions, i s'han d'adequar al motlle utilitzat, essent més difícil la transferència de rugositats aleatòries que superfícies amb gravats regulars.
- S'ha desenvolupat un sistema per comparar quantitativament la morfologia de les superfícies dels motlles i les mostres de PEN amb rugositat aleatòria i nanomètrica mitjançant imatges d'AFM. Aquest permet comparar estadísticament les dimensions verticals i laterals de la textura de les seves superfícies calculant, entre altres paràmetres, la rugositat RMS (σ_{RMS}), la mida de gra de la rugositat (g), la distribució d'angles que veuria un fotó incidint normalment sobre la mostra i la superfície total de mostra (S_{Total}).
- Escalfant l'estructura motlle-polímer fins a 200°C i aplicant una força de 20 kN durant 300 segons es pot transferir correctament la rugositat de l'Asahi-U (àrea

- $\sim 4 \text{ cm}^2$) sobre el PEN amb variacions de rugositat entre les superfícies del motlle i del polímer de només el 6%.
- La qualitat màxima que es pot assolir en l'estampació del PEN utilitzant la plata calenta es troba limitada per la naturalesa del motlle. La seva textura es troba en la capa de plata dipositada per polvorització catòdica a alta temperatura ($T \sim 400 \text{ }^\circ\text{C}$) sobre vidre recobert amb crom. En aproximar-nos a les condicions d'estampació òptimes, l'adhesió entre PEN i motlle augmenta fins al punt en què l'adhesió entre PEN i plata, tot i el dipòsit de la capa antiadherent, supera a l'adhesió de la capa prima de crom amb el vidre. Així, en separar el polímer del motlle, part de les capes de crom i plata passen al polímer disminuint la seva rugositat i impossibilitant la reutilització del motlle.
 - La transferència de metall al PEN procedent del motlle tipus plata calenta (àrea $\sim 4 \text{ cm}^2$) s'ha observat aplicant forces de 8 kN durant 300 segons i escalfant el PEN a temperatures superiors als 160°C . També s'ha observat en les mostres estampades fixant la temperatura a 160°C i aplicant forces superiors als 15 kN durant 300 segons. La millor mostra estampada ha estat la que s'ha aconseguit escalfant el PEN fins a 160°C i aplicant una força de 15 kN durant 300 segons. La rugositat RMS i la mida de gra de la textura d'aquesta mostra només difereixen en un 11 i en un 15% respecte als valors mesurats pel motlle.
 - Les mostres de PEN estampades amb plata calenta (àrea $\sim 4 \text{ cm}^2$) a una temperatura de 160°C i aplicant forces superiors a 11 kN presenten una morfologia especialment interessant de cara al confinament òptic. Per aquestes mostres la relació entre les dimensions verticals i laterals de la rugositat ($afh/d_{p-p} \sim 0.08$) indica la possibilitat d'obtenir guanys de corrent pròxims al 8% per cèl·lules solars de silici amorf dipositades sobre seu en comptes de sobre substrat pla.
 - La textura micromètrica del vidre esmerilat (àrea $\sim 1 \text{ cm}^2$) s'ha aconseguit transferir sobre el PEN, fins al mínim detall, escalfant el polímer fins a 200°C i aplicant una força de 3.3 kN durant 1200 segons.
 - La textura piramidal s'ha aconseguit transferir sobre el PEN escalfant-lo fins a 200°C i aplicant una força de 10 kN durant 300 segons. Amb aquestes condicions s'observa coalescència entre les piràmides invertides del polímer, cosa que ha d'afavorir el confinament òptic de la llum.

- Les periodicitats de més pes que formen part dels gravats superficials de les estructures periòdiques 1 i 2 són les de 1.4 i 1 μm , respectivament. Aquestes s’han transferit de forma acceptable sobre el PEN, després d’escalfar-lo fins a 200°C i aplicar una força de 13 kN durant 300 segons. No obstant, en l’estampació s’han observat problemes relacionats amb la fluència del PEN que han impedit que aquest omplís completament les estructures més grolleres d’aquests motlles.

Un cop estudiada la viabilitat de transferir diferents tipus de textura sobre el PEN, s’ha estudiat i comparat el comportament òptic de les mostres de PEN estampades i dels motlles després de dipositar sobre seu una capa de plata. Els punts més importants a destacar són:

- Per dur a terme l’estudi s’ha dissenyat i construït un sistema per a la mesura angular de la llum dispersada per una superfície rugosa. La simetria del sistema present en l’estudi de textures aleatòries permet inferir magnituds com els coeficients de dispersió en transmissió (H_T) i en reflexió (H_R), l’absorció de les mostres i la fracció S_{30-90° . Aquesta última dóna idea de la fracció de llum dispersada per la mostra a angles superiors a 30° la qual es creu que té una alta probabilitat de quedar confinada dins els dispositius.
- Per les mostres amb rugositat tipus Asahi-U la llum dispersada presenta una dependència angular lineal i aquesta decau al augmentar la longitud d’ona.
- Totes les mostres de PEN estampades amb plata calenta a 160°C i forces superiors a 6 kN presenten una fracció S_{30-90° major que la del 34% mesurada pel motlle d’Asahi-U.
- S’ha observat un increment en l’absorció de la capa de plata dipositada sobre les mostres de PEN estampades amb plata calenta en augmentar la seva rugositat. Aquest augment d’absorció s’ha explicat mitjançant plasmons els quals són més eficaços en rugositats amb dimensions laterals semblants a la longitud d’ona de la llum que s’està utilitzant.
- El vidre esmerilat es comporta com un bon difusor dispersant pràcticament tota la llum que li arriba ($H_R = 0.99$).
- El motlle amb textura piramidal aleatòria està format per piràmides, els plans de les quals formen un angle de 54.7° respecte l’horitzontal del substrat. La funció de distribució angular de la llum dispersada per aquesta textura presenta un

màxim a un angle de 25.2° mesurats respecte la direcció especular. Aquest fet confirma que la llum rebota dues vegades contra la superfície de la mostra abans d'abandonar-la, donant lloc a un efecte antireflectant molt interessant de cara al confinament òptic de la llum.

- El comportament òptic de les piràmides invertides transferides sobre la superfície del PEN és equivalent al de les piràmides del motlle.
- Les mostres tipus estructura periòdica 1 i 2 dispersen la llum de manera equivalent a com ho farien xarxes de difracció amb període entre línies de 1.4 i 1 μm , respectivament.

Finalment, el treball s'ha completat amb el dipòsit de cèl·lules solars sobre algunes de les mostres estudiades per tal d'analitzar, de forma més directa, el paper que juguen les diferents textures a l'hora d'augmentar el corrent de curtcircuit dels dispositius. Els trets més importants a destacar d'aquesta part del treball són:

- Fins el moment present han existit problemes a l'hora de dipositar sobre PEN cèl·lules solars de silici microcristal·lí mitjançant HWCVD degut a l'alta temperatura que s'assoleix en el procés. Les capes de silici dipositades sobre ZnO:Al apareixen clivellades i, aquest efecte emmascara el paper que juga la textura del substrat en incrementar el corrent del dispositiu. Així, per tal de poder estudiar la influència de la textura, l'IMT de Neuchâtel ha dipositat cèl·lules amorfes, idèntiques entre elles, sobre algunes de les mostres de PEN estampades.
- S'ha demostrat viable la possibilitat de dipositar cèl·lules solars (a-Si:H) mitjançant PECVD sobre PEN texturat mitjançant HEL. El corrent més alt ($J_{sc} \sim 12.4 \text{ mA/cm}^2$) s'ha obtingut per la mostra de PEN estampada amb plata calenta ($\sigma_{RMS} \sim 40 \text{ nm}$ i $afh/d_{p-p} \sim 0.13$). El guany de corrent respecte la mateixa cèl·lula dipositada sobre substrat pla en el rang espectral comprès entre 500 i 800 nm ha estat del 13% el qual no difereix massa del 15% que s'esperaria [Terrazoni, 2006] pel valor de la fracció afh/d_{p-p} estimada per aquest substrat.
- No s'han observat diferències significatives en les respostes espectrals mesurades per dues cèl·lules solars idèntiques dipositades sobre el motlle de plata calenta ($\sigma_{RMS} \sim 40 \text{ nm}$) i sobre la mostra de PEN estampada amb ell.
- Textures aleatòries i nanomètriques, com les de la plata calenta i l'Asahi-U, augmenten clarament el corrent de les cèl·lules solars (a-Si:H) dipositades sobre

seu, en comparació amb l'ús de substrat pla. Aquest guany de corrent prové principalment de l'augment d'absorció en la regió de l'espectre compresa entre 500 i 800 nm. Substrats amb valors de rugositat intermitja ($\sigma_{\text{RMS}} \sim 40$ nm) semblen conduir a un millor confinament òptic en cèl·lules solars de a-Si:H que mostres amb valors de rugositat inferiors ($\sigma_{\text{RMS}} \sim 20$ nm) i superiors ($\sigma_{\text{RMS}} \sim 100$ nm).

- L'efecte antireflectant de la textura piramidal porta a guanys de corrent pròxims al 5%, respecte a l'ús de substrat pla, en el rang espectral comprès entre 370 i 500 nm. Dins aquesta regió espectral, la textura piramidal es mostra molt més eficient de cara a augmentar l'absorció de la llum que la mostra de plata calenta presa com a referència ($\Delta J_{\text{sc}}(370-500\text{nm}) \sim 2\%$).
- A longituds d'ona llargues (500-800 nm), les rugositats aleatòries nanomètriques confinen millor la llum que la textura piramidal. La superposició dels dos tipus de textura (micromètrica piramidal i nanomètrica aleatòria) no sembla difícil d'obtenir i seria un bon substrat per a ésser assajat de cara a futurs treballs.

Referències

- Bailat J., Terrazzoni-Daudrix V., Guillet J., Freitas F., Niquille X., Shah A., Ballif C., Scharf T., Morf R., Hansen A., Fischer D., Ziegler Y., Closset A., *Recent development of solar cells on low-cost plastic substrates*, Proceedings of the 20th EU Photovoltaic Solar Energy Conference, Barcelona, 1529-1532 (2005)
- Bailat J., Dominé D., Schlüchter R., Steinhauser J., Faÿ S., Freitas F., Bücher C., Feitknecht L., Niquille, X., Tschärner T., Shah A., Ballif C., *High-efficiency p-i-n microcrystalline and micromorph thin film silicon solar cells deposited on LPCVD ZnO coated glass substrates*, Proceedings of the 4th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, Hawaii, 1533-1536 (2006)
- Banerjee A., Guha S., *Study of back reflectors for amorphous silicon alloy solar cell application*, J. Appl. Phys. **69**, 1030-1035 (1991)
- Beaglehole D., Hunderi O., *Study of the interaction of light with rough metal surfaces*, Phys. Rev. B **2**, 309-321 (1970)
- Bennet J. M., Mattson L., *Introduction to Surface Roughness and Scattering*, (Optical Society of America, Washington, DC, 1989)
- Birkmire R. W., *Compound polycrystalline solar cells: Recent progress and Y2 K perspective*, Solar Energy Materials and Solar Cells **65**, 17-28 (2001)
- Blieske U., Doege T., Gayout P., Neander M., Neumann D., Prat A., *Light trapping in solar modules using extra-white textured glass*, Proceedings of the 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, Osaka, 188-191 (2003)
- Brammer T., Reetz W., Senoussaoui N., Vetterl O., Kluth O., Rech B., Stiebig H., Wagner H., *Optical properties of silicon-based thin-film solar cells in substrate and superstrate configuration*, Solar Energy Materials and Solar Cells **74**, 469-478 (2002)

- Brandrup J., Immergut E. H., *Polymer Handbook*, 2nd Ed., (New York: Willey), (1975)
- Campbell P., Keevers M., *Light trapping and reflection control for silicon thin films deposited on glass substrates textured by embossing*, Proceedings of the 28th IEEE Photovoltaics Specialists Conference, Alaska, 355-358 (2000)
- Charest J. L., Bryant L. E., Garcia A. J., King W. P., *Hot embossing for micropatterned cell substrates*, *Biomaterials* **25**, 4767-4775 (2004)
- Chopra K. L., Paulson P. D., Dutta V., *Thin-film solar cells: an overview*, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **12**, 69-92 (2004)
- Chou S. Y., Krauss P. R., Renstrom P. J., *Imprint of sub-25 nm vias and trenches in polymers*, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 3114-3116 (1995)
- Cifre J., Bertomeu J., Puigdollers J., Polo M. C., Andreu J., Lloret A., *Polycrystalline silicon films obtained by hot-wire chemical vapour deposition*, *Appl. Phys. A* **59**, 645-651 (1994)
- Cunningham D., Davies K., Grammond L., Mopas E., O'Connor N., Rubcich M., Sadeghi M., Skinner D., Trumbly T., *Large area Apollo(R) module performance and reliability*, Proceedings of the 28th IEEE Photovoltaics Specialists Conference, Alaska, 13-18 (2000)
- Curtins H., Wyrsh N., Shah A. V., *High rate deposition of amorphous hydrogenated silicon: effect of plasma excitation frequency*, *Electronic Letters* **23**, 228-230 (1987)
- Eisele C., Nebel C. E., Stutzmann M., *Periodic light coupler gratings in amorphous thin film solar cells*, *J. Appl. Phys.* **89**, 7722-7726 (2001)

- Elsholz F., *Rough surface characterization and determination of the rms roughness from coherent light scattering*, Technische Universität Berlin, disponible a: wwwnlds.physik.tu-berlin.de/~elsholz/speckle.pdf, (2005)
- Escarré J., Villar F., Asensi J. M., Bertomeu J., Andreu J., *Spectral analysis of the angular distribution function of back reflectors for thin film silicon solar cells*, J. Non-Cryst. Solids 352, 1896-1899 (2006)
- Escarré J., *Disseny i implementació d'un sistema per la caracterització òptica de superfícies rugoses*, Projecte final de carrera, Universitat de Barcelona (2006b)
- Feitknecht L., Kluth O., Ziegler Y., Niquille X., Torres P., Meier J., Wyrsh N., Shah A., *Microcrystalline n-i-p solar cells deposited at 10 Å/s by VHF-GD*, Solar Energy Materials and Solar Cells **66**, 397-403 (2001)
- Fonrodona M., *Progress in Hot-Wire deposited nanocrystalline silicon solar cells*, Tesis doctoral, Universitat de Barcelona (2003)
- Franken R., *Transparent conducting oxide contacts and textured metal back reflectors for thin film silicon solar cells*, Tesis doctoral, Utrecht University (2006)
- Green M. A., *Solar Cells*, Prentice Hall (1982)
- Green M. A., Emery K., King D. L., Hishikawa Y., Warta W., *SHORT COMMUNICATION: Solar cell efficiency tables (version 29)*, Progress in Photovoltaics: Research and Applications **15**, 35-40 (2007)
- Guha S., Yang J., Banerjee A., Hoffman K., Sugiyama S., Call J., Jones S. J., Deng X., Doehler J., Izu M., Ovshinsky H. C., *Triple-junction amorphous silicon alloy PV manufacturing plant of 5 MW annual capacity*, Proceedings of the 26th IEEE Photovoltaics Specialists Conference, Anaheim, 607-610 (1997)
- Haase C., Stiebig H., *Optical properties of thin-film silicon solar cells with grating couplers*, Progress in Photovoltaics: Research and Applications **14**, 629-641 (2006)

- Haug F. J., Terrazzoni-Daudrix V., Söderström T., Niquille X., Bailat J., Ballif C., *Flexible microcrystalline silicon solar cells on periodically textured plastic substrates*, Proceedings of the 21st EU Photovoltaic Solar Energy Conference, Dresden, 1651-1654 (2006)
- Hekele M., Scomberg W. K., *Review on micro molding of thermoplastic polymers*, J. Micromech. Microeng. **14**, R1-R14 (2004)
- Hylton J. D., *Light coupling and light trapping in alkaline etched multicrystalline silicon wafers for solar cells*, Tesis doctoral, Utrecht University (2006)
- Iiduka R., Heya A., Matsumura H., *Study on cat-CVD poly-Si films for solar cell application*, Solar Energy Materials and Solar Cells **48**, 279-285 (1997)
- Izu M., Ellison T., *Roll to roll manufacturing of amorphous silicon alloy solar cells with in situ cell performance diagnostics*, Solar Energy Materials and Solar Cells **78**, 613-626 (2003)
- Jaszewski R. W., Schiff H., Gobrecht J., Smith P., *Hot embossing in polymers as a direct way to pattern resist*, Microelectron. Eng. **41-42**, 575-578 (1998)
- Kluth O., Zahren C., Stiebig H., Rech B., Schade H., *Surface morphologies of rough transparent conductive oxide film applied in silicon thin-film solar cells*, Proceedings of the 19th EU Photovoltaic Solar Energy Conference, Paris, 1587-1590 (2004)
- Krc J., Zeman M., Smole F., Topic M., J. *Optical modeling of a-Si:H solar cells deposited on textured glass/SnO₂ substrates*, Appl. Phys. **92**, 749-755 (2002)
- Krc J., Zeman M., Smole F., Topic M., *Optical modelling of thin-film silicon solar cells deposited on textured substrates*, Thin Solid Films **451-452**, 298-302 (2004)

- Kuchler G., Brendel R., *Reconstruction of the surface topography of randomly textured silicon*, Progress in Photovoltaics: Research and Applications **11**, 89-95 (2003)
- Labsphere, *A Guide to Integrating Sphere Theory and Applications*, disponible a: www.labsphere.com/tecdocs.aspx
- Lee L. H., *Adhesion and adsorption of polymers*, (New York: Plenum Press), (1980)
- Lee H. J., Arai T., Takeuchi Y., Koide N., Ham L., Shimizu M., *Improvement of efficiency of polymer solar cells with soluble fullerene derivatives*, Proceedings of the 4th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, Hawaii (2006)
- Meier J., Spitznagel J., Kroll U., Bucher C., Faÿ S., Moriarty T. Shah A. V., *Potential of amorphous and microcrystalline silicon solar cells*, Thin Solid Films **451-452**, 518-524 (2004)
- Mills C. A., Escarré J., Engel E., Martinez E., Errachid A., Bertomeu J., Andreu J., Planell J. A., Samitier J., *Micro- and nanostructuring of poly(ethylenen-2,6-naphthalate) surfaces, for biomedical applications, using polymer replication techniques*, Nanotechnology **16**, 369-375 (2005)
- Morris J., Ayra R. R., O'Down J. G., Wideman S., J. *Absorption enhancement in hydrogenated amorphous silicon-based solar cells*, Appl. Phys. **67**, 1079-1087 (1989)
- Müller J., Rech B., Springer J., Vanecek M., *TCO and light trapping in silicon thin film solar cells*, Solar Energy **77**, 917-930 (2004)
- Müller J. W., Metz A., Hezel R., *A new and simple approach for fabricating inverted pyramids on crystalline silicon solar cells*, Proceedings of the 17th EU Photovoltaic Solar Energy Conference, München (2001)

- Müller J., Kluth O., Wieder S., Siekmann H., Schöpe G., Reetz W., Vetterl O., Lundszen D., Lambert A., Finger F., Rech B., Wagner H., *Development of highly efficient thin film silicon solar cells on texture-etched zinc oxide-coated glass substrates*, Solar Energy Materials and Solar Cells **66**, 275-281 (2001b)
- Nanotec (www.nanotec.es)
- Nasuno Y., Kondo M., Matsuda A., *Key issue for the fabrication of high-efficiency microcrystalline silicon thin-film solar cells at low temperatures*, Jpn. J. Appl. Phys. **41**, 5912-5918 (2002)
- Niggemann M., *Fundamental investigations on periodic nano- and microstructured organic solar cells*, Tesis doctoral, Albert-Ludwigs-Universität (Freiburg), (2005)
- Sato K., Gotoh Y., Wakayama Y., Hayashi Y., Adachi K., Nishimura H., Reports Res.Lab. Asahi Glass Co. Ltd. **42**, 129 (1992)
- Schade H., Lechner P., Geyer R., Stiebig H., Rech B., Kluth O., Photovoltaic Specialists Conference, *Texture properties of TCO uniquely determining light trapping in thin-film silicon solar cells*, Proceedings of the 31st IEEE Photovoltaics Specialists Conference, Florida, 1436-1439 (2005)
- Schropp R. E. I., Zeman M., *Amorphous and microcrystalline silicon solar cells*, (Kluwer Academic Publishers, Boston 1998)
- Senoussaoui N., Krause M., Müller J., Bunte E., Brammer T., Stiebig H., *Thin-film solar cells with periodic grating coupler*, Thin Solid Films **451-452**, 397-401 (2004)
- Shah A. V., Meier J., Vallat-Sauvain E., Wyrsh N., Kroll U., Droz C., Graf U., *Material and solar cell research in microcrystalline silicon*, Solar Energy Materials and Solar Cells **78**, 469-491 (2003)
- Shah A. V., Vanecek M., Meier J., Meillaud F., Guillet J., Fischer D., Droz C., Niquille X., Fay S., Vallat-Sauvain E., Terrazzoni-Daudrix V., Bailat J., *Basic*

- efficiency limits, recent experimental results and novel light-trapping schemes in a-Si:H, μ c-Si:H and 'micromorph tandem' solar cells*, J. Non-Cryst. Solids **338-340**, 639-645 (2004)
- Soler D., *Amorphous silicon solar cells obtained by hot-wire chemical vapour deposition*, Tesis doctoral, Universitat de Barcelona (2004)
 - Springer J., Poruba A., Vanecek M., *Improved three-dimensional optical model for thin-film silicon solar cells*, J. Appl. Phys. **96**, 5329-5337 (2004)
 - Springer J., Rech B., Reetz W., Müller J., Vanecek M., *Light trapping and optical losses in microcrystalline silicon pin solar cells deposited on surface-textured glass/ZnO substrates*, Solar Energy Materials and Solar Cells **85**, 1-11 (2005)
 - Staebler D. L., Wronski C. R., *Reversible conductivity changes in discharge-produced amorphous Si*, Appl. Phys. Lett. **31**, 292-294 (1977)
 - Street R. A., *Hydrogenated Amorphous Silicon*, Cambridge University Press, Cambridge (1991).
 - Sun K. W., Huang S., Kechiantz A., Lee C., *Subwavelength gratings fabricated on semiconductor substrates via E-beam lithography and lift-off method*, Optical and Quantum Electronics **37**, 425-432 (2005)
 - Terrazzoni-Daudrix V., Guillet J., Freitas F., Shah A., Ballif C., Winkler P., Ferreloc M., Benagli S., Niquille X., Fischer D., Morf R., *Characterisation of rough reflecting substrates incorporated into thin-film silicon solar cells*, Progress in Photovoltaics: Research and Applications **14**, 485-498 (2006)
 - Terrazzoni-Daudrix V., Haug F. J., Ballif C., Fischer D., Soppe W., Andreu J., Fahland M., Roth K., Topic M., Willford T., *The European project Flexellence: Roll to roll technology for the production of high efficiency low cost thin film solar cells*, Proceedings of the 21st EU Photovoltaic Solar Energy Conference, Dresden, 1669-1672 (2006b)

- Tseng A. A., *Recent developments in nanofabrication using focused ion beams*, *Small* **1**, 924-939 (2005)
- Villar F., Escarré J., Antony A., Stella M., Rojas F., Asensi J. M., Bertomeu J., Andreu J., *Nanocrystalline silicon thin films on PEN substrates*, *Thin Solid Films* **516**, 584-587 (2008)
- Wiesmann H., Ghosh A. K., McMahon T., Strongin M., *a-Si:H produced by high-temperature thermal decomposition of silane*, *J. Appl. Phys.* **50**, 3752-3754 (1979)
- Wu X., Keane J. C., Dhere R. G., DeHart C. Duda A., Gessert T. A., Asher S., Levi D. H., Sheldon P., *16.5%-efficient CdS/CdTe polycrystalline thin-film solar cell*, *Proceedings of the 17th EU Photovoltaic Solar Energy Conference, Munich*, 995-1000 (2001)
- Yamamoto K., Toshimi M., Suzuki T., Tawada Y., Okamoto T., Nakajima A., *Thin film poly-Si solar cell on glass substrate fabricated at low temperature*, *Appl. Phys. A* **69**, 179-185 (1999)
- Zankovych S., *Nanoimprint lithography as an alternative fabrication technique: towards applications in optics*, Tesis doctoral, Wuppertal (2004)