



UNIVERSIDAD CATÓLICA DEL NORTE

FACULTAD DE CIENCIAS

Departamento de Física e Instituto de Astronomía

**Estudio de nanopartículas de cobre con carbono
para aplicación en celdas solares.**

Tesis para optar al grado de Magíster en Ciencias con
mención en Física.

Francisco Javier Céspedes Urquieta

Profesores Guías: Dr. Ramón Antonio Zárate Aliaga
Dr. Luis Alejandro Padilla Campos

Antofagasta, Chile

2015

A mi familia y amigos.

Agradecimientos

Otra etapa que se termina, con la cual espero que comience otra llena de satisfacciones. Durante mis años de estudiante he conocido y compartido con un gran número de personas, con las cuales he vivido momentos muy gratos y otros que no lo han sido, pero de todas esas experiencias que me han tocado sortear he aprendido mucho. Gracias por darme el conocimiento que tengo el hoy.

Las primeras personas que vienen a mi mente son mis padres que por su sacrificio, su entrega y su amor hacia mi persona, hicieron posible que llegara a este lugar, sin su apoyo y confianza me hubiese sido imposible llegar a ser la persona que soy hoy. Decirles gracias no basta, lo único que viene a mi mente es decirle que los amo y este trabajo es para ustedes. Al resto de mi familia, disculpen por no nombrarlos, que siempre están allí apoyándome en la buenas y malas. Los amo.

A Andrea, con quien en este último año he vivido alegrías, aventuras y, por sobre todo, me ha llenado de amor. Por mucho eres la mejor mujer que me ha pasado en la vida y espero que sigas siendo mi amiga, compañera y pareja por mucho tiempo más. Gracias por siempre estar a mi lado, por ayudarme y por tantas otras cosas.

A mis compañeros de estudios, trabajo, y, a veces, de parranda. Les agradezco todos los momentos que han compartido estos años juntos. A mis queridos colegas del balón con quienes disfruté cada uno de los partidos jugados, a pesar de los resultados, fue un honor compartir la cancha con ustedes.

A todo el personal del departamento de física por su apoyo, su disposición y

buen trato hacia los estudiantes. Los profesores quienes nos imparten sus enseñanzas, en especial a los profesores Antonio Zárate y Luis Padilla por entregarme sus conocimientos y permitirme el uso de su equipamiento para el desarrollo de este trabajo.

Finalmente, a la beca otorgada por CONICYT N°822779024 y a los proyectos ANILLO ACT1204 y FONDECYT N°1130984, por financiar mi estancia en el programa de magister e investigación, respectivamente.

Sinceramente GRACIAS.

Resumen

En la actualidad suplir la demanda energética representa uno de los principales problemas de la humanidad, ya que ha aumentado gracias al progreso de nuestras sociedades. Hoy la principal fuente de energía son los combustibles fósiles y desde su uso la cantidad de CO_2 en el ambiente se ha incrementado aproximadamente un 60 % comparado con la presencia de este gas en la atmósfera al comienzo de la revolución industrial, el cual de seguir aumentando podría producir un efecto invernadero agudo que destruiría la estabilidad atmosférica que se ha tenido desde hace muchos años. Por otro lado, es sabido que la reserva de fósiles se agotará dentro de pocas décadas por el alto consumo actual, se estima una duración no mayor a 100 años. Por estas razones, es que se están estudiando e implementando nuevas formas de obtención de energías renovables, siendo el tema de este trabajo en dispositivos fotovoltaicos.

Uno de los grandes problemas de las celdas fotovoltaicos es que sus costes de producción todavía no pueden competir con la producción de energía a través de fósiles o centrales hidroeléctricas, ya que es todavía 4 veces mayor a la producida por la quema de fósiles. Específicamente, se conoce que las celdas de tercera generación prometen aumentar la eficiencia y disminuir los costos de producción de los dispositivos las cuales utilizan nanoestructuras, por ejemplo nanopartículas metálicas modifican las propiedades ópticas, las cuales se manifestarán en la medición de las propiedades eléctricas del dispositivo.

En este trabajo de tesis se fabricaron nanopartículas de cobre y cobre recubier-

tas con carbono. El mecanismo para depositar las nanopartículas fue la pulverización catódica y las propiedades eléctricas fueron medidas con un simulador solar y una celda electroquímica que mide curvas I-V, las cuales determinaron todos los parámetros eléctricos de los dispositivos. Las nanopartículas metálicas generalmente se oxidan en condiciones ambientales por lo cual se estudiaron métodos de protección contra la oxidación, siendo el carbono el material escogido entre varios materiales que fueron probados. Con el fin de determinar otras propiedades de las nanopartículas es que se realizaron diferentes tipos de caracterizaciones, tales como: espectroscopia Raman, espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS), microscopía de fuerza atómica (AFM) y energía dispersiva de rayos X (EDX). Los resultados muestran que en ambos procesos de síntesis las eficiencias de las celdas tratadas disminuyeron, pero esta disminución fue menor en aquellas que se evaporaron C junto con las nanopartículas de Cu. Además, el C retrasó a las partículas de Cu de la oxidación porque formaron un compuesto (carburo de cobre) el cual tiene comportamiento metálico.

Con el fin de comprender mejor la interacción de la luz con los materiales se realizaron simulaciones de las nanopartículas en una matriz de silicio, además acompañada de la protección de carbono para estudiar su efecto en la absorción utilizando la teoría de Mie. Los resultados indican que al aumentar el tamaño de las nanopartículas es menor la absorción y que mientras más carbono se utilice se reduce aún más la absorción de la luz.

Abstract

Currently satisfy energy demand represents one of mankind's biggest problems, which has increased due to the progress of our societies. Today the main source of energy is fossil fuels and from its use the amount of CO₂ in the atmosphere has increased about 60 % compared with the presence of this gas in atmosphere at the beginning of the industrial revolution, further increase which would produce a sharp greenhouse effect that would destroy atmospheric stability we've had since long time ago. On the other hand, it is well known that fossils reserves will exhaust within a few decades, no more than 100 years are expected. For those reasons, it is being studying and implemented new forms of renewable energy and the topic of this thesis are photovoltaic devices.

One of the major problems of the photovoltaic devices is that their production costs cannot compete yet with the production of energy from fossil and hydroelectric plants, as it is still 4 times higher than that produced by burning fossil. Specifically, it is known that third-generation cells promise to increase efficiency and reduce production costs devices which use nanostructures, e.g. metal nanoparticles to modify the optical properties and will manifest in the measurement of the electrical properties of the device.

In this thesis copper and carbon coated copper nanoparticles were fabricated. The mechanism for depositing nanoparticles was sputtering deposition and the electrical properties were measured with a solar simulator and an electrochemical cell that measures I-V curves, which determined all electrical device parameters.

Metal nanoparticles are generally oxidized at ambient conditions by which we will study how to protect them against oxidation, so carbon was chosen. In order to determine other properties of nanoparticles different types of characterizations were performed, such as Raman spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), atomic force microscopy (AFM) and energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS). The results shows that in both fabrication processes efficiencies of treated cells decreased, but efficiency losses were less in those cells which depositions of C and Cu were performed. Furthermore, the C delayed oxidation of Cu particles because was formed a compound (copper carbide) which has metallic behavior.

To better understand light interaction with particles formed computer simulations based on the Mie theory for a particle of copper on a silicon matrix and copper particle coated by carbon on the same material were performed. The theoretical simulations results indicate that increasing the nanoparticles size the light absorption is reduced and absorption is further reduced as more carbon is used.

2.2.1.	Preparación de sustratos	29
2.2.2.	Técnica de pulverización	30
3.	Técnicas de caracterización	32
3.1.	Espectroscopía Raman	32
3.2.	Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)	35
3.2.1.	Energía dispersiva de Rayos X (EDS)	36
3.3.	Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)	37
3.4.	Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS)	38
4.	Resultados Experimentales	41
4.1.	Nanopartículas de cobre	41
4.1.1.	Estudio morfológico	42
4.1.2.	Mediciones eléctricas de celdas solares	46
4.2.	Nanopartículas de cobre recubiertas con carbono	50
4.2.1.	Estudio morfológico	51
4.2.2.	Análisis elementales	54
4.2.2.1.	Energía dispersiva de rayos X (EDS)	55
4.2.2.2.	Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS)	56
4.2.3.	Análisis vibracional	66
4.2.4.	Mediciones eléctricas de celdas solares	68
5.	Simulaciones teóricas	73
5.1.	Teoría de Mie	73
5.2.	Resultados	80
5.2.1.	Partículas de cobre en silicio	80
5.2.2.	Partículas de cobre recubiertas de carbono embebidas en silicio	83
6.	Discusión y Conclusiones	87
6.1.	Discusión	87

6.2. Conclusiones	90
Bibliografía	91
A. Celdas solares de silicio monocristalino	99
A.1. Estructuras de las celdas solares de <i>Si-c</i>	100
A.1.1. Juntura $n - p$:	100
A.1.2. Características óptimas de funcionamiento:	101
A.1.3. Contactos eléctricos:	102
A.1.4. Atrapamiento de luz:	103

Índice de figuras

1.1. <i>Espectro de emisión de un cuerpo negro para diferentes temperaturas [16].</i>	12
1.2. <i>Diagrama de obtención de la aire masa óptica para un punto cualquiera.</i>	14
1.3. <i>Distribución espectral de la luz solar, el cual compara los casos de AM0, AM1,5 y un cuerpo negro de 6000 K [16].</i>	15
1.4. <i>Curva I-V característica de una celda solar [20].</i>	17
2.1. <i>Descripción de los efectos del bombardeo de partículas energéticas en la superficie del objetivo [53].</i>	24
2.2. <i>Componentes de un sistema evaporador de corriente continua (DC) y radio frecuencia (RF) [60].</i>	27
2.3. <i>Campos aplicados y la huella de erosión sobre un blanco debido a la presencia de un magnetrón rectangular [60].</i>	29
3.1. <i>Diagrama de actividad Raman. Se observan cambios de energía producidos por la radiación electromagnética al interactuar con la materia [62].</i>	34
3.2. <i>Esquema de funcionamiento de un microscopio electrónico de barrido[65].</i>	36
3.3. <i>Funcionamiento de un microscopio de fuerza atómica (AFM), se muestra el camino recorrido por el láser desde su fuente hasta el fotodiodo [68].</i>	37

3.4.	(a) <i>Proceso de emisión de un fotoelectrón de un nivel interno de energía debido a la colisión del electrón con un fotón de rayos X.</i>	
	(b) <i>Proceso de relajación del átomo, en cual se libera un segundo electrón para liberar el exceso de energía en el sistema [71].</i>	40
4.1.	<i>Imagen AFM de la muestra M1 (2 nm de Cu a 400 °C) (a) y su histograma (b).</i>	44
4.2.	<i>Imagen AFM de M3 (10 nm de Cu a 400 °C) (a) y el histograma de la misma muestra (b).</i>	44
4.3.	<i>Imagen AFM de la muestra M4 (10 nm de Cu a 600 °C) (a) y su histograma (b).</i>	45
4.4.	(a) <i>Curvas I-V iluminadas de la celda 1 antes (negro) y después de agregar las nanopartículas formadas bajo las condiciones M1 (rojo).</i>	
	(b) <i>Curvas log(I)-V oscura de la celda 1 antes (negro) y después (rojo) de la inclusión de las nanopartículas fabricadas bajo las mismas condiciones.</i>	47
4.5.	<i>Dependencias de la variación de eficiencia en una celda solar considerando el espesor nominal de Cu evaporado (a) y la temperatura de tratamiento térmico (b).</i>	49
4.6.	<i>Imágenes AFM de la muestra M10 (10 nm de C y 2 nm de Cu) (a) y su histograma (b).</i>	53
4.7.	<i>Imágenes AFM de la muestra M13 (5 nm de C y 2 nm de Cu) (a) y el histograma correspondiente a M13 (b).</i>	53
4.8.	<i>Imagen AFM de M6 (20 nm de C y 5 nm de Cu) (a) junto con su histograma (b).</i>	54
4.9.	<i>Espectro EDS de la muestra M6.</i>	55
4.10.	<i>Espectros generales XPS de la muestras M6 (20 nm de C y 5 nm de Cu) y M11 (10 nm de C y 1 nm de Cu).</i>	57

4.11. Espectro XPS de alta resolución para Si2p de M11, en el cual se muestran las curvas que lo componen.	58
4.12. Espectro XPS de alta resolución para C1s de M13 (5 nm de C y 2 nm de Cu), en la que se muestran sus curvas de ajuste.	59
4.13. Espectro XPS de alta resolución para O1s de M13 (5 nm de C y 2 nm de Cu) junto con sus curvas de ajuste.	59
4.14. (a) Espectro XPS de los orbitales Cu2p de M13. (b) Espectro XPS de alta resolución para Cu2p _{3/2} de la misma muestra con sus curvas de ajuste.	61
4.15. Espectro XPS de alta resolución para Cu L ₃ M ₄₅ M ₄₅ con su ajuste. .	61
4.16. Diagrama Wagner de la muestra M13 (5 nm de C y 2 nm de Cu); donde las elipses de colores azul, verde y naranja delimitan aproximadamente los estados de oxidación de Cu ⁰ , Cu ⁺¹ y Cu ⁺² respectivamente.	62
4.17. Espectros XPS de los orbitales Cu2p de las muestras M1 (20 nm de C y 5 nm de Cu) (negro), M10 (0 nm de C y 2 nm de Cu)(rojo), M11 (10 nm de C y 1 nm de Cu) (verde) y M13 (5 nm de C y 2 nm de Cu) (azul).	63
4.18. Espectros Raman de la muestra M6 para distintos días posteriores a su síntesis (a) y comparativos entre las muestras M6 (20 nm de C y 5 nm de Cu), M9 (10 nm de C y 5 nm de Cu)y M12 (5 nm de C y 5 nm de Cu)(b).	67
4.19. Curvas de deconvolución para las bandas ubicadas entre 1000-1800 cm ⁻¹ (a) y 2000-3600 cm ⁻¹ (b).	68

4.20. (a) Curvas I - V iluminadas de la celda 13 antes (negro) y después de agregar las nanopartículas formadas bajo las condiciones M13 (rojo). (b) Curvas $\log(I)$ - V oscura de la celda 13 antes (negro) y después (rojo) del proceso de fabricación de las nanopartículas con las mismas condiciones.	69
4.21. Dependencia de la variación de eficiencia en una celda solar considerando el espesor nominal evaporados de C para las celdas en que se depositaron 2 nm de Cu (M7, M10 y M13).	72
5.1. Descripción esquemática de la influencia de la luz en el ordenamiento de las cargas de la nanopartículas, es decir, la luz incidente crea un dipolo en el interior de la partícula [89].	74
5.2. El campo incidente (\vec{E}_i, \vec{H}_i) provoca un aumento del campo en el interior de la partícula (\vec{E}_1, \vec{H}_1) y en el campo dispersado (\vec{E}_s, \vec{H}_s) en el medio alrededor de la partícula [26].	75
5.3. Eficiencias de extinción y absorción para nanopartículas de Cu en vacío (rojo) y en agua (negro).	81
5.4. Gráficos de eficiencias de absorción y extinción versus longitudes de ondas para radios de: (a) 10 nm, (b) 25 nm, (c) 50 nm y (d) 100 nm de nanopartículas de cobre.	83
5.5. Gráficos de eficiencias de absorción y extinción versus longitudes de ondas para partículas de cobre de 10 nm de radio y 11 nm (10 %) (a), 12 nm (20 %) (b) y 13 nm (30 %) (c) de radio total (porcentaje de recubrimiento con carbono de la partícula).	85
5.6. Curvas de eficiencias de absorción y extinción versus longitudes de ondas para partículas de cobre de 25 nm de radio y 27,5 nm (10 %) (a), 30 nm (20 %) (b) y 32,5 nm (30 %) (c) de radio total (porcentaje de recubrimiento de la partícula).	86

5.7. Gráficos de eficiencias de absorción y extinción versus longitudes de ondas para partículas de cobre de 50 nm de radio y 55 nm (10 %) (a), 60 nm (20 %) (b) y 65 nm (30 %) (c) de radio total (porcentaje de recubrimiento de la partícula).	86
A.1. Progreso en la conversión de luz de las celdas solares de silicio [20].	99
A.2. Estructura de una celda solar de silicio monocristalino, donde se muestra el funcionamiento de la unión n-p.	101
A.3. Diseños para los electrodos frontales [20].	102
A.4. Diseño de contactos traseros de rejillas junto con una capa reflectiva [20].	103
A.5. Reflexión de la luz en una superficie de Si en función de la longitud de onda; (1) Si pulido a espejo, (2) Si pulido + capa anti-reflectante, (3) luego de texturizar, (4) texturizado + capa AR [20].	104

Introducción

La demanda mundial por la energía eléctrica ha ido en aumento conforme al aumento demográfico de la población mundial y al desarrollo humano con el transcurso de los años. La energía eléctrica es principalmente obtenida por la quema de fósiles (67%), plantas hidroeléctricas (16%) y energía nuclear (13%). Sin embargo, es conocido que la reserva de fósiles es limitada y se estima que se acabará dentro 100 años aproximadamente. Además, por motivos medioambientales es que se están investigando nuevas formas de producir energía eléctrica, entre ellas la captación de energía solar a través de celdas solares.

Las celdas solares o paneles fotovoltaicos son dispositivos que básicamente transforman la radiación solar en electricidad. El material del cual están hechos estos paneles son semiconductores que absorben la energía de los fotones al chocar con los electrones que se encuentran localizados en la banda de valencia del material, produciendo que éstos sean transferidos a la banda de conducción por la interacción con la radiación, permitiendo así generar una corriente efectiva.

Existen diversos tipos de estos dispositivos, los que tienen diferentes eficiencias ópticas y que han ido aumentando con el transcurso de los años. Sin embargo, la producción de estos dispositivos como generadores de electricidad todavía no es competitiva con respecto a las fuentes convencionales de generación, tales como fósiles, por lo que es necesario disminuir los costos de su fabricación y, de ser posible, aumentar su eficiencia o viceversa.

Las celdas solares pueden clasificarse, según su tecnología, en tres grandes ca-

tegorías. La primera generación corresponde a las celdas monocristalinas, los principales materiales empleados en su construcción son silicio, arseniuro de galio y germanio. La eficiencia de conversión de energía solar a eléctrica alcanzada por las celdas de silicio es alrededor de 17 % en celdas comerciales y, en laboratorio se ha alcanzado un 24,7 % [1]. Mientras que, para el arseniuro de galio (GaAs): las comerciales logran un 28 % de eficiencia y en laboratorios el record es de 38 % de eficiencia [2].

A la segunda generación pertenecen las celdas construidas con películas delgadas, siendo algunos de los materiales utilizados: telurio de cadmio, silicio amorfo, calcopirita, entre otros. Una de las cualidades de este tipo de celdas es que se usa una menor cantidad de material y por tanto su costo de producción es menor, no obstante, las películas delgadas tienen mayores defectos que los monocristales y debido a esto tienen una menor eficiencia, por ejemplo para el telurio de cadmio su eficiencia llega alrededor del 12 % y para el silicio amorfo un 7 % [2]. Otro material usado en la construcción de este tipo de celdas es la calcopirita basada en cobre, obteniendo hasta un 20 % en laboratorio y un 12 % a nivel comercial. Sin embargo, estas últimas no han alcanzado todavía las eficiencias esperadas debido a los defectos estructurales que presentan [2]. Aunque se elaboran celdas de multi-junturas estos poseen un coste de producción muy alto debido a la técnica usada para su fabricación, como *molecular beam epitaxy*, la cual reduce sustancialmente los defectos de las películas delgadas, alcanzando hasta 43 % de eficiencia. Por su elevado costo, estos dispositivos de alta eficiencia son empleadas principalmente en aplicaciones aeroespaciales.

Las celdas solares de tercera generación se basan en la nanotecnología usando para ello materiales abundantes, entre los que se cuentan el cobre, hierro, zinc, silicio y sus óxidos correspondientes. Estas celdas están en proceso de evaluación y los investigadores han utilizado varias de las nanoestructuras que se han sintetizado hasta ahora como nanoalambres, nanovaras, nanotubos, nanofibras, puntos

cuánticos y nanopartículas con el fin de mejorar la absorción de la luz y su conversión en energía eléctrica. Se esperan lograr altas eficiencias para reducir el costo de la producción de la energía solar (kW/h_{solar}), el cual es aún 4 veces mayor en comparación al coste de producción eléctrica generada por la quema de fósiles.

En este sentido, los investigadores están buscando nuevas formas y arquitecturas de construir estos dispositivos y mejorar las propiedades ópticas de los semiconductores usados. Una de las investigaciones en desarrollo es usar el efecto plasmónico inducido por nanopartículas metálicas al ser depositadas en los dispositivos.

Los materiales más utilizados son Au [3, 4] y Ag [5, 6] debido a sus propiedades y estabilidad química. Sin embargo, hay otros materiales que poseen su resonancia plasmónica dentro del rango visible del espectro electromagnético como el cobre [7–10], pero a causa de su baja estabilidad química y alta difusión en el silicio[11] ha sido relegado por otros investigadores. En esta tesis se propone recubrir el cobre con carbono, ya que se ha demostrado que este material retrasa la oxidación del cobre [12], con el fin de observar los cambios de la eficiencia de la celda solar comercial.

Para comparar esta variación se realizaron dos estudios experimentales, en los cuales se sintetizaron las partículas por medio de la pulverización catódica. En el primer estudio, se formaron nanopartículas de cobre, a las cuales se midieron sus propiedades ópticas, morfológicas y cómo estas afectaron la eficiencia de una celda solar comercial. Mientras que, en el segundo proceso se agregó C a las evaporaciones de cobre y se examinó la morfología, las propiedades ópticas, la cristalinidad, los estados de oxidación de los elementos presentes en la muestra resultante y su variación de eficiencia. Finalmente, se compararon las diferencias entre las celdas tratadas antes y después de la inclusión de las nanopartículas. Los resultados muestran que en ambos procesos la eficiencia de la celda disminuyó, pero esta es menor en el proceso en que se incluyó carbono. Además, el carbono retrasó la

oxidación del cobre debido que se formó un enlace químico entre estos elementos, el cual posee un comportamiento metálico.

Por otro lado, se realizaron simulaciones basadas en la teoría de Mie, en las cuales se comparó el comportamiento de la resonancia plasmónica para ambos tipos de nanopartículas en silicio. Las que indican que el fenómeno depende del tamaño de la partícula y de la cantidad del recubrimiento (porcentaje en relación a la partícula de cobre).

Capítulo 1

Estado del arte de celdas solares

Los paneles fotovoltaicos o celdas solares convierten la radiación solar en electricidad utilizando semiconductores dopados. Este proceso de conversión de energía depende del efecto fotoeléctrico, el cual fue reportado por primera vez por Alexandre-Edmond Becquerel en 1839 al observar un voltaje dependiente de la luz entre un par de electrodos sumergidos en un electrolito [13]. Las primeras aplicaciones de los paneles fotovoltaicos fueron en naves espaciales [14].

En este capítulo se describirán la radiación solar, la técnica de caracterización utilizada, los avances realizados en el mejoramiento de estos dispositivos y la propuesta de este trabajo.

1.1. Radiación solar

La energía radiante del sol es vital para nuestro planeta, ya que determina la temperatura de la superficie de nuestro planeta y proporciona la energía para todos los procesos naturales en la superficie y en la atmósfera.

El sol es esencialmente una esfera de gas caliente debido a la fusión nuclear de hidrógeno (H) en helio (He) producida en su núcleo. Los cuerpos calientes, según su temperatura, emiten radiación electromagnética en una distribución espectral

determinada por la ley de radiación de Planck [15]. Esta ley indica que la energía emitida por un cuerpo perfectamente absorbente o cuerpo negro aumenta conforme a la temperatura del mismo y la posición del pico de longitud de onda de la emisión disminuye (Figura 1.1). La temperatura en la superficie del sol (6000 K) es la que determina la radiación emitida, porque gran parte de la radiación producida por las zonas internas (de mayor temperatura) es absorbida por la capa de iones de hidrógeno cerca de la superficie, lo que produce que el astro irradie un espectro constante muy similar a un cuerpo negro.

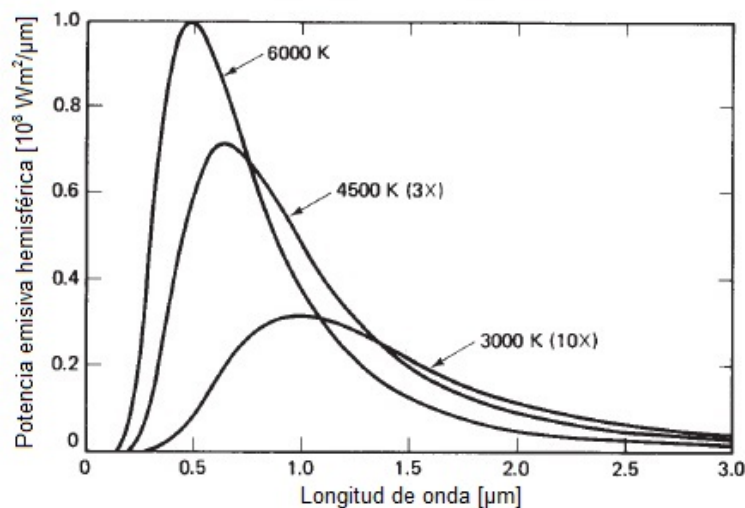


Figura 1.1: *Espectro de emisión de un cuerpo negro para diferentes temperaturas [16].*

1.1.1. Intensidad de la radiación solar en la superficie de la Tierra

La potencia de radiación por unidad de área perpendicular a una superficie es conocida como irradiancia. En las cercanías y fuera de la atmósfera terrestre es constante debido a que la distancia entre la tierra y el sol es esencialmente la misma, el valor aceptado de $1,353 \text{ kW}/\text{m}^2$ [16]. Sin embargo, al llegar sobre la

superficie terrestre es disminuida por la interacción con las moléculas presentes en la atmósfera al menos un 30 % [17]. Los posibles mecanismos de interacción son los siguientes:

- la dispersión Rayleigh o por las moléculas en la atmósfera. Este mecanismo atenúa la luz solar en todas las longitudes de onda, pero es más efectiva para ondas más cortas.
- dispersión por aerosoles o partículas de polvo.
- absorción por la atmósfera y sus gases constituyentes, en particular por; oxígeno, dióxido de carbono, ozono y vapor de agua.

El parámetro más importante que determina la irradiancia, con condiciones climáticas “óptimas”, es la distancia que debe atravesar la luz a través de la atmósfera, que es menor cuando el sol se encuentra sobre el punto de interés (cénit). La razón entre la distancia que debe recorrer la luz del sol en una ubicación cualquiera y la distancia que recorre cuando el sol está el en cenit se conoce como masa de aire óptica (AM). Cuando el sol se encuentra en el cenit, se define una masa de aire óptica igual al valor de una unidad (AM1). Si el sol está ubicado a un ángulo θ del punto de interés (medido desde el cenit), la masa de aire está dada por [16]:

$$AM = \frac{1}{\cos \theta} \quad (1.1)$$

Al utilizar este concepto para la radiación fuera de la atmósfera se denomina AM0 (figura 1.2).

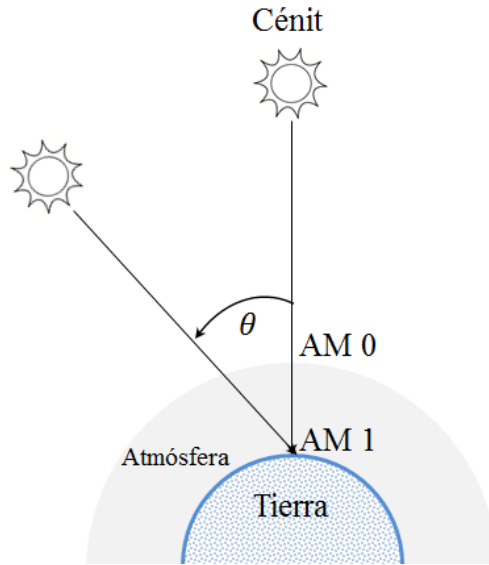


Figura 1.2: Diagrama de obtención de la aire masa óptica para un punto cualquiera.

Para hacer comparaciones significativas del funcionamiento de un panel fotovoltaico en diferentes ubicaciones en la superficie se estableció como medida estándar AM1,5 [16] que representa una radiación de $1 \text{ kW}/\text{m}^2$, que es un valor cercano a la radiación máxima recibida en la superficie de la Tierra. La figura 1.3 muestra la comparación de la distribución espectral de la luz solar para distintas masas de aire ópticas y la radiación de un cuerpo negro [16].

Otro de los factores que influyen en la radiación incidente son las condiciones climáticas, debido a que la dispersión de la luz producida por la atmósfera aumenta la radiación indirecta o difusa, incluso en un día completamente despejado la luz difusa puede ser desde un 10 a 20% de la radiación que llega a la superficie. Esto aumenta a medida que en que los cielos se ven poblados de nubes lo que causa que en distintos lugares la radiación incidente varíe. Generalmente, la radiación difusa tiene una distribución diferente en comparación de la radiación directa proveniente del sol [18]. Falta mencionar que la radiación que llega a la superficie de la tierra depende también del dióxido de carbono, ozono y otros gases que están presentes en la atmósfera. La nubosidad, la temperatura y la presión son parámetros que

cambian día a día.

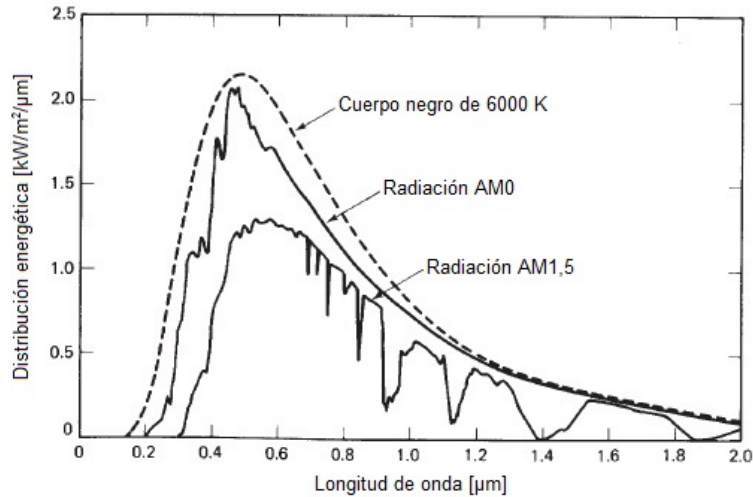


Figura 1.3: *Distribución espectral de la luz solar, el cual compara los casos de AM0, AM1,5 y un cuerpo negro de 6000 K [16].*

1.2. Celdas solares de silicio

En la presente tesis se propone adicionar nanopartículas sobre una celda solar comercial, escogiéndose las celdas solares de silicio monocristalino (Si-c), debido a que estos dispositivos muestran una alta eficiencia entre sus pares, además de una alta estabilidad y un precio accesible en comparación a celdas construidas con otros materiales, por ejemplo: arseniuro de galio y germanio. Una breve descripción de la estructura y funcionamiento de las celdas solares de Si-c se encuentra en el apéndice A.

1.2.1. Caracterización de las celdas solares

El método de caracterización más estandarizado de una celda solar es la curva I-V (intensidad de corriente versus voltaje)(figura 1.4). Esta curva nos permite conocer las propiedades eléctricas del dispositivo, tales como:

1. **La corriente de cortocircuito**(I_{SC}): Es la corriente que circula por la capa tipo n de una celda de silicio cuando el voltaje entre sus terminales es nulo, esto es, cuando la celda está cortocircuitada. El valor de I_{SC} depende de la generación y recolección de fotoelectrones creados por la luz. Además es proporcional a la intensidad de luz incidente sobre el dispositivo [19].
2. **El voltaje de circuito abierto**(V_{OC}): Es el valor máximo de voltaje que aparece entre los terminales de la celda y ocurre para valores de corriente nulos. Este voltaje es consecuencia de la polarización positiva o directa de la juntura $n - p$ cuando la luz incide sobre la celda.
3. **La potencia máxima** (P_m): Se encuentra multiplicando la corriente y voltaje de la celda y se busca el valor máximo de este gráfico, los valores de corriente y voltaje corresponden a valores entre 0 y corriente de cortocircuito y al voltaje de circuito abierto. Para ello es necesario encontrar un punto donde la potencia sea máxima, tal que $P_m = I_m \cdot V_m$; donde I_m y V_m son los valores de corriente y voltaje en el punto de potencia máxima.
4. **El factor de llenado o forma**(FF): Se define como la razón entre la potencia máxima P_m y el producto $I_{SC} \cdot V_{OC}$, es decir [19]:

$$FF = \frac{I_m \cdot V_m}{I_{SC} \cdot V_{OC}} \quad (1.2)$$

El valor ideal es FF=1, pero en realidad su valor suele estar próximo a FF=0.8 [16].

5. **La eficiencia**(η): La eficiencia de conversión de una celda solar es la razón entre la potencia máxima que entrega la celda (P_m) y la potencia de la radiación solar que incide (P_{sol}) sobre esta, tal que $P_{sol} = I_{sol} \cdot A$; donde I_{sol} es la irradiancia solar y A es el área iluminada, por tanto [19]:

$$\eta = \frac{P_m}{P_{sol}} = \frac{I_m \cdot V_m}{I_{sol} \cdot A} = \frac{I_{SC} \cdot V_{OC}}{I_{sol} \cdot A} \cdot FF \quad (1.3)$$

Como se mencionó anteriormente, la radiación es diferente según la ubicación geográfica por lo que complica la comparación de la eficiencia, para evitar esto se estandarizó el valor de la irradiancia estableciéndose en $I_{sol} = 1kW/m^2$.

Sin embargo, hay otros factores que inducen pérdidas en la eficiencia como el uso parcial de la energía incidente y la recombinación [16, 20].

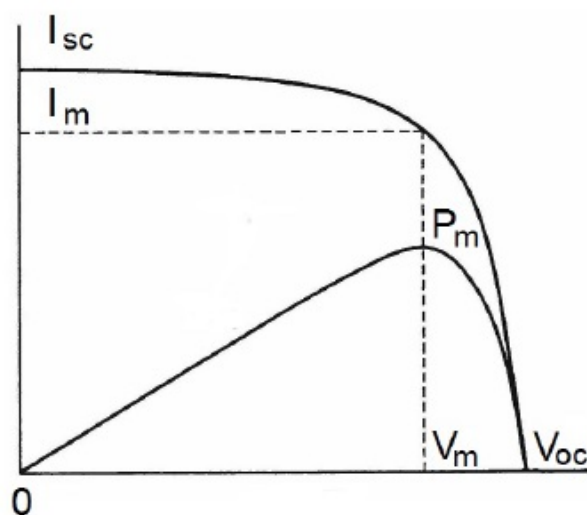


Figura 1.4: Curva I-V característica de una celda solar [20].

1.3. Estado del arte en el mejoramiento de las celdas solares

El principal problema que presentan las celdas solares es que sus costes de producción de energía eléctrica aún no pueden competir con la producida por fósiles, lo que se debe al costo de producción del dispositivo y a la baja eficiencia de conversión de energía solar a eléctrica, debido a que estos no aprovechan todo el rango del espectro solar. Con el fin de modificar las propiedades ópticas de las celdas se adicionan nanopartículas metálicas para inducir la resonancia plasmónica y así aumentar el rango de captación de fotones.

El primero en observar la resonancia plasmónica de nanopartículas metálicas fue Michael Faraday, quien estudió el color rojo rubí en los coloides de oro [21]. Desde entonces el efecto de estas nanopartículas metálicas es de gran interés ya que su excitación permite un fuerte aumento en la banda de absorción entre los rangos visibles y ultravioleta (UV). Gracias a esta cualidad es ampliamente investigado en diferentes aplicaciones, en las que destacan: fotodetectores [22], catalizadores, emisores termales, celdas solares [23], etc [24, 25].

En los paneles fotovoltaicos los materiales usados deben ser de amplio rango espectral óptico para que gran parte del espectro de la luz sea absorbida y transformada en electricidad. En las celdas de silicio sólo una fracción del espectro solar es fuertemente absorbido y por este motivo es que su espesor va entre 100 y 500 [μm]. Sin embargo, en un caso ideal, una celda de alta eficiencia debería tener un grosor mucho menor del orden de los nanómetros (películas delgadas).

Por otra parte, las estructuras plasmónicas ofrecen al menos tres maneras de aumentar la captación de electrones y disminuir el espesor de los semiconductores, según su ubicación en la celda solar, manteniendo el rango de absorción espectral constante [26]. Primero, las nanopartículas metálicas pueden ser usadas como elementos de dispersión de la luz solar y absorber de mejor forma en una delgada película de semiconductor [26–28]. Segundo, las nanopartículas pueden ser usadas como una antena de sub-longitudes de onda que puede acoplarse al campo eléctrico plasmónico circundante al semiconductor, aumentando su absorción efectiva en la sección transversal [27, 29, 30]. Tercero, una película metálica corrugada en la superficie posterior de la capa delgada absorbente de la celda puede atrapar la luz solar por excitación de los modos polaritones-plasmones de superficie (SPP en su sigla en inglés) [3, 29, 31] en la interface metal-semiconductor. Cerca de la frecuencia de resonancia plasmónica los SPP's incrementan la intensidad del campo electromagnético local confinados en la interface cuyas dimensiones son menores a la de la longitud de onda del fotón. Así los SPP's excitados en la interface pueden

atrapar eficientemente y guiar la luz en la capa semiconductor, de forma análoga como la fibra óptica guía a la luz [27]. Con estas tres técnicas de absorber luz pueden permitir una considerable disminución (posiblemente de 10 a 100 veces) el espesor de la celda fotovoltaica, mientras que se mantiene la absorción óptica y, por lo tanto su eficiencia constante. Existen estudios en este ámbito realizados en celdas solares de obleas de Si que emplean paneles de Si monocristalino [5], de Si amorfo [4, 32] y celdas de Si policristalinas [6]; siendo los materiales estudiados oro [5, 32] y plata [4, 6]. Uno de los mejores resultados obtenidos han sido con nanopartículas de oro en celdas de Si amorfo, aumentando la eficiencia del dispositivo en 8,3% [32].

El atrapamiento de la luz de las nanopartículas depende del material, la forma, el tamaño y el medio en que se encuentran [24, 27]. Particularmente, nos centraremos en el tamaño de las partículas ya que al aumentar el tamaño de estas también lo hace la dispersión de la luz, mientras que al disminuir el tamaño de la partícula aumenta la absorción. Sin embargo, si las partículas son muy pequeñas gran parte de la energía absorbida se transformará en calor (efecto Joule) [24, 27]. Los investigadores aun discuten la relación “óptima” entre la cantidad de luz dispersada y absorbida por las nanopartículas para maximizar el aumento en la eficiencia de una celda solar.

En la presente tesis se propone estudiar el cobre, ya que se ha probado que la resonancia plasmónica del cobre en silica (SiO_2) está en el espectro visible entre 540 y 600 [nm] [7–10]. A pesar de esta cualidad, el cobre no ha sido explotado en este tema debido a su inestabilidad química, la cual impide la existencia de plasmones. Además, el cobre posee un alto coeficiente de difusión en el silicio [33] y la presencia de cobre en silicio tipo-p y tipo-n es perjudicial porque degrada a estos materiales, disminuyendo el tiempo de vida de los portadores [11, 33]. Es por ello que en estudios recientes protegen y fijan nanopartículas de cobre a la superficie de una celda solar [34]. No obstante, el objetivo de este trabajo es fabricar

nanopartículas de cobre y protegerlas con carbono, con el fin de aplicarlas en un dispositivo fotovoltaico. Se escogió carbono porque existen estudios que señalan que el carbono retrasa la oxidación del cobre [12] y también puede que atenúe los efectos de difusión del cobre en el silicio.

1.4. Nanopartículas de cobre

El cobre (Cu) es un elemento químico ubicado en la posición 29 y grupo I-B de la tabla periódica, perteneciente a los metales de transición. A nivel macroscópico este material es un excelente conductor eléctrico y térmico [35], maleable, dúctil [34], resistente a la corrosión (en condiciones atmosféricas), no posee propiedades magnéticas y es uno de los pocos metales que su color no es grisáceo [35]. Sin embargo, si es observado a nivel nanoscópico (nanopartículas) el cobre presenta propiedades físico-químicas únicas no observadas en otros materiales y que difieren de su contraparte macroscópica tales como: catalítica [36, 37], óptica [38], eléctrica [39], electrónica [40], térmica [41], magnética [42] y antimicrobial [43, 44]. Gracias a estas propiedades es que las nanopartículas de cobre metálico pueden ser utilizadas en una gran variedad de aplicaciones.

Una de propiedades de las nanopartículas de Cu consideradas para el desarrollo de este trabajo es que presentan resonancia plasmónica dentro del rango visible en diferentes matrices de SiO_2 , cuyos máximos se encuentran entre 540 y 600 nm [7–10], como se mencionó anteriormente, las variaciones en la longitud de onda dependen tanto del tamaño de las partículas como el medio (matriz) en que se encuentran. Sin embargo, la inestabilidad química del Cu hace que se oxide rápidamente en condiciones ambientales y la resonancia plasmónica se ve fuertemente disminuida a medida que las partículas de Cu comienzan a oxidarse [40]. Es por esto que los investigadores recubren a las partículas con distintos agentes con el fin de evitar o retrasar la oxidación del cobre en condiciones ambientales, algunos de

los agentes empleados son: carbono [12, 45], polímeros [46–48], ligandos de nitrógeno [49] y ligandos orgánicos [50, 51]. En particular, el carbono ha sido utilizado para proteger varios metales [45] y este ha probado retrasar la oxidación del cobre [12]. Además, un estudio reciente ha demostrado que una estructura de carbono de compleja fabricación soporta la resonancia de este metal muy próximo al rango visible (~ 710 nm) [52], por lo mencionado se ha escogido carbono el material como a utilizar en esta tesis para proteger a las partículas de Cu.

También las partículas de cobre presentan una alta difusión en una matriz de Si, cuyo coeficiente viene dado por $4,7 \times 10^3 \exp(-0,43eV/k_B T)$, donde k_B es la constante de Boltzmann [11]. No obstante, la presencia de cobre en silicio tipo-p y tipo-n es perjudicial porque degrada a estos materiales, disminuyendo el tiempo de vida de los portadores [11, 33], lo que para una celda solar es sumamente perjudicial. Es por ello, que se han realizado trabajos en los que se fijan las nanopartículas a la superficie de la celda, aumentando la potencia de conversión de los dispositivos hasta 16 % atribuido a la resonancia plasmónica de las nanopartículas de Cu [34].

Existen diversos métodos de fabricación de nanopartículas de Cu, las que serán tratadas en el siguiente capítulo.

El trabajo tiene como objetivo aumentar la eficiencia de una celda solar de silicio monocristalino comercial, mediante un depósito de un material abundante, como cobre, a nivel nanoestructurado. En particular, la inclusión de nanopartículas de cobre en la cara frontal de una celda solar aumentará la eficiencia del dispositivo debido a la presencia de resonancia plasmónica del metal en la zona visible del espectro de emisión solar. Para formar estas estructuras, se aplicará un tratamiento térmico a alta temperatura en vacío lo que provocará la formación de cúmulos de cobre de menor tamaño de partículas a medida que la temperatura aumenta. Finalmente, el recubrimiento con carbono evitará la oxidación de las nanopartículas de cobre en la superficie del dispositivo.

Capítulo 2

Técnicas de fabricación de nanopartículas

Las propiedades que tengan las nanopartículas como su tamaño, su forma, etc; están estrechamente ligadas a la forma en que se fabrican para un determinado material. Es por ello que independientemente de la técnica o método usado el control de los factores mencionados es crucial. Dependiendo de la naturaleza del procedimiento de fabricación se pueden categorizar en dos grupos: métodos químicos y métodos físicos.

Los métodos químicos son aquellos en que se generan nanopartículas por medio de la concentración de átomos o moléculas en fase gaseosa o líquida del material deseado. Para ello se requieren diferentes etapas o reacciones con diferentes especies para obtener las partículas [53]. Si bien las técnicas son controladas y bastante menos costosas comparadas a los métodos físicos, la mayoría de ellas presentan problemas de residuos o contaminación. Algunas de las técnicas más conocidas son: la electrodeposición, deposición química del vapor (CVD), sol-gel, métodos coloidales, etc.

En los procesos físicos usualmente se divide un sólido macizo en partes más pequeñas. En la general se volatiliza el sólido en ambiente de vacío, con la finalidad

de depositar estas partes sobre un sustrato formando películas principalmente [53]. Debido a la alta pureza de las muestras obtenidas el costo de operación de estas técnicas es alto. Entre los principales métodos se destacan: evaporación resistiva, ablación laser, deposición por haz de electrones, pulverización catódica, etc.

Hasta la fecha se han logrado sintetizar nanopartículas de Cu mediante una gran cantidad de métodos, por ejemplo: reducción química [37, 38, 49], electrodeposición [8, 52], descomposición térmica [54], implantación de iones [9, 10], pulverización catódica [55, 56], ablación láser [57, 58], etc. Entre los métodos químicos una de las técnicas más utilizadas es la reducción química debido a su bajo costo, simpleza, flexibilidad, las nanopartículas obtenidas poseen formas y tamaños definidos, además de una mayor pureza comparado a otros métodos químicos y es empleable a nivel industrial [49]. Mientras que en los métodos físicos uno de los más usados es la ablación láser debido a que esta técnica permite un gran control en la morfología de las nanoestructuras formadas [59] y es posible su utilización en diferentes medios como vacío, gas reactivo y líquido [57]. No obstante, la ablación láser no es un proceso simple y es relativamente costoso [49]. Sin embargo, la técnica de síntesis seleccionada fue la pulverización catódica porque es una técnica cuyos parámetros son muy fáciles de controlar, entrega muestras muy puras, es muy versátil y es utilizable a escala industrial; pero es un método costoso [53].

2.1. Pulverización catódica

Se habla de pulverización catódica cuando el impacto de iones energéticos produce una serie de colisiones en el material sólido a evaporar o “blanco” provocando la expulsión de cúmulos de dimensiones atómicas [53]. El bombardeo de iones se realiza con un gas de fondo, usualmente argón, aplicando una diferencia de potencial entre el cátodo (blanco) y el ánodo (sustrato) ubicados uno frente al otro, causando la ionización del gas, lo que es conocido como descarga luminiscente

[53]. Los iones producidos impactan con el blanco disociando los átomos superficiales del mismo. Microscópicamente, los iones positivos en la descarga golpean contra el cátodo eyectando átomos neutros debido a la transferencia de momentum [53, 60](figura 2.1). También, otras partículas (electrones secundarios e iones negativos) y radiación (rayos X y fotones) son emitidos del blanco [53].

La descarga luminiscente es esencialmente un plasma, es decir, un gas parcial o completamente ionizado compuesto de iones, electrones y especies neutras (átomos y moléculas); si consideramos las cargas de todas las partículas es eléctricamente neutro [53, 60]. En este caso, la densidad de partículas es lo suficientemente baja, y los campos eléctricos lo suficientemente fuertes para que los electrones y las partículas neutras no se encuentren en equilibrio [53, 60].

Este método es muy usado en la fabricación de películas delgadas. El primero en observarla fue Grove en 1852 [61]. Sin embargo, quien desarrollo esta técnica para usos modernos en la fabricación de películas delgadas y nanopartículas fue Langmuir en 1920 [53]. Desde entonces, la pulverización catódica ha emergido como un proceso eficiente para depositar diversos tipos de materiales.

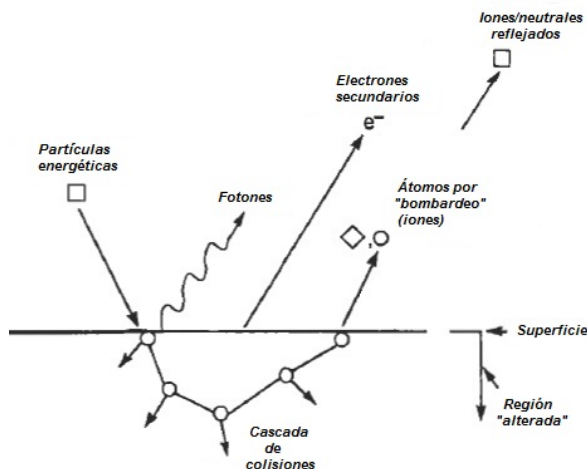


Figura 2.1: Descripción de los efectos del bombardeo de partículas energéticas en la superficie del objetivo [53].

2.1.1. Tipos de *Sputtering*

2.1.1.1. Pulverización catódica por corriente directa (*DC Sputtering*)

Para este sistema el plasma se genera a partir de una fuente de poder de corriente directa con una impedancia alta. En principio una cantidad de corriente muy pequeña fluye debido a la baja cantidad de portadores en el sistema. Cuando el voltaje se incrementa, se imparte suficiente energía a las partículas cargadas generando más portadores. Esto ocurre debido a que los iones son acelerados hacia el cátodo colisionando con él, lo que libera electrones secundarios y átomos neutros desde la superficie del blanco [60] (Figura 2.1). Con la multiplicación de cargas, la corriente aumenta rápidamente, pero el voltaje se mantiene constante debido a la impedancia de salida de la fuente de alimentación del sistema. Este régimen es conocido como descarga de Townsend [53]. Por medio de este proceso se crean una gran cantidad de electrones e iones a través de “avalanchas”. Cuando la cantidad de electrones generados producen iones suficientes para regenerar el mismo número de electrones iniciales, el plasma es autosustentable [53]. El gas comienza a brillar, lo que es consecuencia de una baja en el voltaje, acompañado de un fuerte aumento en la corriente.

En la zona adyacente al cátodo es la sección más luminosa del proceso y es conocida como resplandor catódico. La luz emitida depende de los iones incidentes y del material que compone al cátodo o blanco [53]. Debido a que el plasma actúa como un conductor eléctrico, el potencial del plasma es casi constante entre los electrodos, exceptuando la vaina o funda del cátodo y la zona oscura del ánodo o resplandor negativo (zona cerca del ánodo sin luminiscencia) [60].

Como se ha descrito previamente el material del cual deseamos formar una película se encuentra en el cátodo y es pulverizado por medio de colisiones, estos pequeños fragmentos deben atravesar la zona del plasma, con el fin llegar al sustrato (ánodo) para adherirse a su superficie e iniciar el crecimiento de una película.

La tasa de deposición, es decir, cuanto material llega al sustrato en un tiempo determinado, depende de la presión en la cámara (cantidad de gas) y de la cantidad de corriente aplicada [53, 60].

Si la presión es baja los iones son producidos lejos del blanco, lo que aumenta la probabilidad que los iones se pierdan y no impacten al blanco. Además su camino libre medio es grande, lo que produce que los electrones no son repuestos en el tiempo requerido debido a las escasas colisiones de los iones con el blanco, generando un bajo porcentaje de emisión de electrones secundarios. Por lo tanto, si la ionización es baja el plasma no es autosustentable [53]. Al aumentar la presión, el camino libre medio disminuye pero se generan más iones. Sin embargo, si la presión es muy alta el material pulverizado no puede atravesar el plasma, debido a que el camino libre medio es muy bajo, lo que hace que la tasa de deposición sea muy poco eficiente [53]. En cuanto a la corriente aplicada, se requiere una cantidad mínima para que el medio se ionice lo suficiente para iniciar el proceso de pulverización. La cantidad mínima de corriente a aplicar depende del material a evaporar [53, 60].

2.1.1.2. Pulverización catódica por radio frecuencia (*RF Sputtering*)

La pulverización catódica por corriente directa no es un método efectivo para blancos de materiales aislantes [53, 60]. Esto ocurre porque se acumulan cargas positivas en la superficie del blanco que repelen los iones positivos incidentes. En este caso, el voltaje negativo superficial es menor al voltaje requerido para mantener el plasma. Como resultado, el plasma se apaga en un intervalo de $1 \mu\text{s}$ [60]. Para remediar esto, se usa una tensión alterna de alta frecuencia para neutralizar las cargas positivas en la superficie periódicamente con electrones del plasma para que el proceso de *Sputtering* se mantenga constante [60]. Esto se consigue conectando un voltaje RF capacitivo al aislante y al plasma. La radio frecuencia debe ser mayor que la constante de tiempo (RC) del sistema para que el plasma sea continuo. Esto

significa que el intervalo de cambio de fase debe ser menor que el tiempo que tardan los iones positivos desde el borde de la vaina a la superficie del aislante [60]. Lo que ocurre debido a la gran movilidad de los electrones en comparación a los iones y estos tienen dificultades siguiendo el cambio periódico del campo eléctrico [53]. Sin embargo, el voltaje de radio frecuencia puede ser conectado a cualquier tipo de impedancia, lo que permite pulverizar cualquier material sin importar su resistividad [53].

La pulverización catódica por radio frecuencia funciona esencialmente porque el blanco se auto provoca como un potencial negativo. Cuando esto ocurre se comporta como un blanco de corriente directa donde se produce el bombardeo de iones positivos, retirando material para su deposición en el sustrato. La frecuencia de radio reservada para los procesos de plasma es de 13,56 MHz, la cual fue asignada por la Comisión Federal de Comunicaciones de los E.E.U.U [53, 60].

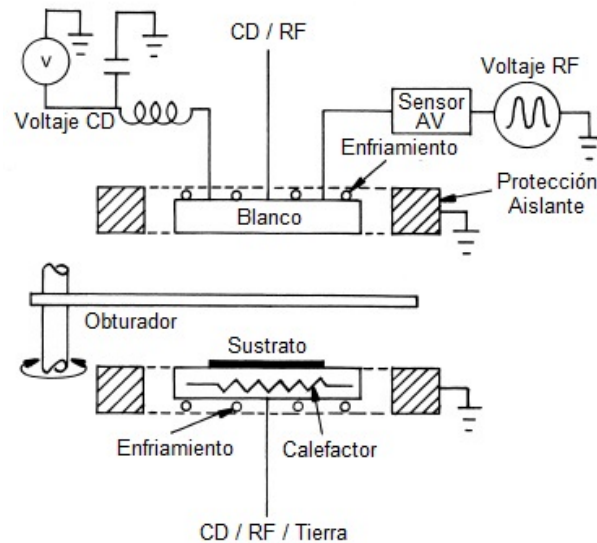


Figura 2.2: Componentes de un sistema evaporador de corriente continua (DC) y radio frecuencia (RF) [60].

2.1.1.3. Pulverización catódica reactiva (*Reactive Sputtering*)

En este proceso, el blanco es pulverizado en presencia de una mezcla de un gas inerte (argón) y un gas reactivo, por ejemplo: oxígeno, nitrógeno, etc. El material pulverizado reacciona con el gas formando un compuesto que es adherido al sustrato. Los blancos más usados en este proceso son metálicos [53]. El gas reacciona con la superficie del blanco y el material pulverizado, por lo que es necesario ajustar la cantidad de gas reactivo para que se forme el compuesto deseado cuando llegue al sustrato. Para lograr esto se requiere un control preciso en los parámetros de la pulverización, tales como: temperatura y velocidad de crecimiento [53].

2.1.1.4. Pulverización catódica con magnetrones (*Magnetron Sputtering*)

Es sabido que la presión del plasma juega un rol fundamental en la tasa de deposición del material pulverizado. Si la presión es baja el camino libre medio de los iones y de los átomos arrancados es alto, por lo que el grado de ionización del gas es bajo, provocando poca auto sustentabilidad del plasma. Para trabajar con presiones bajas se ubican magnetrones detrás de los blancos para optimizar la ionización [53], ya que el magnetrón produce un campo magnético el cual confina a los iones sobre el blanco y los dirige hacia el mismo, lo que provoca una mayor cantidad de colisiones con el material, impidiendo que estos se pierdan [53]. Esto ocurre debido a que la orientación del campo magnético es paralela al blanco y es perpendicular al campo eléctrico producido por el plasma [53, 60] Este tipo de pulverización es actualmente la más utilizada porque alcanza altas tasas de deposición [53].

A pesar de mejorar la ionización del medio, el agregar magnetrones al sistema presenta algunos inconvenientes. Debido a la alta confinación del plasma en una región sobre el blanco, es que se produce una erosión dispareja, es decir, se pulveriza

una zona específica de la superficie del blanco, impidiendo su total aprovechamiento [60]. Además presentan problemas para pulverizar materiales magnéticos, debido a que las líneas de campo magnético se ven confinadas dentro del material, salvo que este sea lo suficientemente delgado como para que alcance su saturación magnética [60].

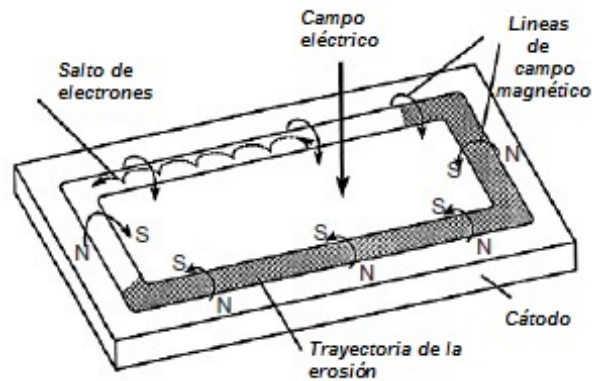


Figura 2.3: Campos aplicados y la huella de erosión sobre un blanco debido a la presencia de un magnetrón rectangular [60].

2.2. Metodología de trabajo

2.2.1. Preparación de sustratos

En la presente tesis se usaron dos sustratos diferentes: celdas solares comerciales y oblea de silicio pulido (100) con tratamiento térmico. Cada sustrato tiene un proceso distinto de limpieza antes de ser ubicada en el equipo de pulverización catódica.

- **Celdas solares comerciales:** Este sustrato se cortó desde una celda solar comercial, las dimensiones de estas son de 2×2 cm aproximadamente. Posteriormente se limpiaron en ultrasonido, primero con acetona (elimina las

grasas) y luego con alcohol metílico (para eliminar los residuos de la acetona) y se dejó secar en un horno; se midió la eficiencia antes de la técnica de *Sputtering*. Una vez conocido este parámetro se quitaron los contactos y se realizó la limpieza de ultrasonido nuevamente. Realizado el depósito, se midió nuevamente la eficiencia para comparar los cambios ocurrido.

- **Oblea de silicio:** Se cortaron obleas de silicio comerciales con tratamiento térmico en ambiente de oxígeno (Semiconductor Wafer Inc.) de $1,5 \times 1,5$ cm aproximadamente. Debido a la limpieza con que vienen las obleas de fábrica, la única limpieza consistió en rociar gas de nitrógeno para retirar las astillas o partículas residuales que se produjeron al cortar la propia oblea. Cabe destacar que el plano cristalino utilizado es Si(100) debido tanto la oblea y la capa anti-reflectante en la superficie de la celda solar pueden ser del mismo material (SiO_2), lo que mostraría una posible manera en las que se formarían las partículas en la superficie del dispositivo.

2.2.2. Técnica de pulverización

En este trabajo se realizaron dos estudios comparativos. El primero se basó en la obtención de las nanopartículas de cobre, donde se estudió el tamaño de las partículas y como estas afectaron la eficiencia en una celda. El segundo involucró la evaporación de carbono y luego cobre, principalmente con el fin de ver si el carbono retrasa la oxidación del cobre.

El sistema de pulverización catódica (*sputtering*) utilizado fue armado por la empresa Intercovamex modelo V3, perteneciente a la Universidad Católica del Norte. Se usaron blancos Kurt J. Lesker de carbón grafito y cobre de pureza 99,999% y espesor de 0,250", mientras que el gas utilizado fue argón de alta pureza. Para asegurar un buen y estable proceso de pulverización se lleva al equipo a una presión base de $1,5 \times 10^{-5}$ [Torr].

Para pulverizar cobre se utilizó la pulverización catódica por corriente directa con magnetrones y los parámetros empleados, en ambos estudios, fueron:

- Potencia: 10 W (DC).
- Flujo de gas (Argón): 25 sccm.

Mientras que para el carbono se utilizó la pulverización catódica por radio frecuencia con magnetrones, y los parámetros empleados fueron:

- Potencia: 300 W (RF).
- Flujo de gas (Argón): 20 sccm.

En el primer estudio (solo Cu) se evaporó Cu a temperatura ambiente y, posteriormente, se aplicó un tratamiento térmico en vacío por dos horas bajo diferentes temperaturas, las que se indicarán más adelante. Una vez terminado el tratamiento térmico, se dejó enfriar en vacío hasta alcanzar temperatura ambiente.

Para el segundo estudio (C y Cu) se pulverizó en primer lugar carbono y luego cobre. A diferencia del primer estudio, antes de la evaporación se calentaron los sustratos a 400 °C y se pulverizaron ambos materiales a esta temperatura, con el fin de asegurar la adherencia de carbono a los sustratos. Además, se mantuvo la temperatura por dos horas después de terminada la pulverización de cobre y, finalmente, se dejó enfriar en vacío hasta alcanzar temperatura ambiente.

Capítulo 3

Técnicas de caracterización

En la física de sólidos y también en química, es fundamental que los materiales utilizados (precursores) y/o sintetizados sean de la mejor calidad posible para que sus propiedades puedan emplearse en dispositivos cumpliendo distintas funciones como por ejemplo: aislantes, semiconductores, conductores eléctricos y/o térmicos, ferroeléctricas, magnéticos, etc. Es debido a esto que se han desarrollado diferentes procesos para determinar con precisión las características de cada compuesto químico o material, tales como: su estructura cristalina, constantes de red, morfología, banda prohibida, entre otras.

Las técnicas de caracterización manejadas en esta tesis son cinco: espectroscopia Raman, microcopia de fuerza atómica (AFM), espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS), energía dispersiva de rayos X (EDX) y curvas I-V; las que serán descritas en esta sección, excepto las curvas I-V (Capítulo 1).

3.1. Espectroscopía Raman

La espectroscopia surge de la interacción de la radiación electromagnética con la materia. El análisis espectral en el cual se basa esta técnica, permite detectar la absorción o emisión de la radiación electromagnética incidente y relacionar éstas

con niveles energéticos. De la interacción de la luz con la materia pueden existir tres casos posibles:

- **Choque elástico:** Existe solo un cambio en el impulso de los fotones sin transferencia energética. Algunos ejemplos son: Difracción de Rayos X, Difracción de Electrones o Anillos de Difracción y Difracción de Neutrones.
- **Choque Inelástico:** Existe un cambio en la frecuencia de la luz difractada y por ende una transferencia energética. Por ejemplo Espectroscopia Raman.
- **Absorción o emisión resonante de fotones.** Se produce cuando la energía de la luz incidente es igual a uno de los niveles de energía del medio.

La espectroscopia Raman entrega información respecto a las vibraciones moleculares y es complementaria a la difracción de rayos X. Este efecto fue detectado por primera vez por el científico indio Chandrasekhara Venkata Raman, en el año 1928, quien la describió como una interacción entre un haz de luz incidente y un medio material que genera un nuevo tipo de radiación secundaria. Este tipo de espectroscopia consiste en analizar la radiación dispersada inelásticamente de un haz de luz monocromático generado, un rayo Láser, que incide en un medio material. El campo oscilante de la radiación electromagnética provoca una oscilación en la densidad electrónica de la molécula y con ello la aparición de un momento dipolar eléctrico oscilante inducido, el cual actúa como fuente de radiación originando de este modo las dispersiones Raman y Rayleigh. Al irradiar una muestra con un haz de luz, algún fotón incidente hará pasar a la molécula a un estado virtual no estacionario. Si existe una reemisión inmediata y sin un cambio de la energía se produce la dispersión Rayleigh, en cambio sí existe un cambio energético diferente al inicial provoca la dispersión Raman. Si consideramos que la radiación electromagnética incidente posee una frecuencia ν_0 ésta se dispersará parcialmente al interaccionar con la muestra, la energía de una parte de los fotones dispersados

puede disminuir en $h\nu$ (Líneas Stokes) y esto debido a una transferencia energética a la muestra en forma de vibración. Por otro lado, si los niveles vibracionales están lo suficientemente poblados, es posible observar también la dispersión de fotones cuya energía ha aumentado en $h\nu$ (Líneas anti-Stokes) [62].

El espectro Raman recoge estos datos y representa la intensidad óptica dispersada en función del número de onda normalizado ν al que se produce. El número de onda normalizado es una magnitud proporcional a la frecuencia e inversamente proporcional a la longitud de onda, que es expresada en cm^{-1} .

$$\nu = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda} [cm^{-1}] \quad (3.1)$$

El rango de los desplazamientos Raman es del orden de los 100 a 3000 cm^{-1} . Cada material posee un conjunto de valores característicos de debido a su estructura cristalina y a la naturaleza de los enlaces químicos que la forman. Entonces, como estos parámetros son únicos para cada sustancia, es posible utilizar esta técnica como una herramienta de caracterización elemental y estructural de los materiales.

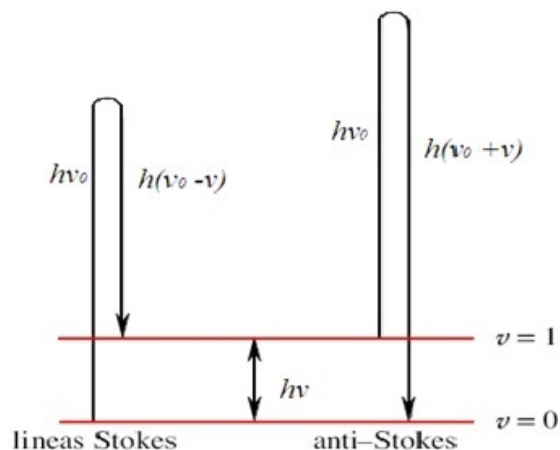


Figura 3.1: Diagrama de actividad Raman. Se observan cambios de energía producidos por la radiación electromagnética al interactuar con la materia [62].

3.2. Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

Esta técnica de caracterización permite obtener imágenes muy superiores en aumento, en comparación a los microscopios ópticos, debido a la utilización de electrones. Los electrones son acelerados por una diferencia de potencial entre 0.1 kV y 50 kV. Los electrones acelerados salen del cañón, y son enfocados por bobinas deflectoras que se comportan como lentes condensadoras y objetivas, bombardeando así la muestra con electrones, producto de la interacción electrón-materia se crean rayos X, fotoelectrones y electrones de Auger, electrones retrodispersados y electrones secundarios. La formación de imágenes se logra con los electrones secundarios y la resolución de éstas aumenta al disminuir la corriente en la bobina de barrido. Una de las mayores ventajas de esta técnica, es que se producen una gran variedad de partículas, producto de la interacción con la muestra, que pueden ser usados tanto para la formación de imágenes y/o proporcionar información cualitativa y cuantitativa de la muestra analizada [63]. Uno de los requerimientos necesarios para utilizar esta técnica de caracterización es que la superficie de la muestra debe ser conductora, debido a esto es que se recubren las muestras con una fina capa de material conductor, como Au, evitando así la acumulación de cargas eléctricas que producen distorsión de la imagen [64].

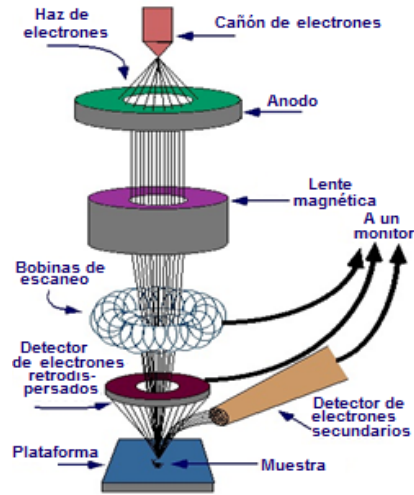


Figura 3.2: Esquema de funcionamiento de un microscopio electrónico de barrido[65].

3.2.1. Energía dispersiva de Rayos X (EDS)

Esta técnica de análisis, adosada al microscopio electrónico de barrido, entrega la composición química elemental de la muestra analizada, valores de porcentaje en peso por elemento presente y porcentaje de presencia atómica. Durante el análisis la muestra es bombardeada por un haz de electrones, los cuales colisionan con los electrones superficiales de la muestra y en algunos casos los sacan de la estructura dejando un estado. Este estado disponible es ocupado por un electrón de alta energía proveniente de un nivel más alto. Este valor de la energía liberada depende del nivel de energía inicial y final del electrón, el cual es único para cada tipo de átomo, entonces al medir esta energía se puede asociar a un elemento químico específico [66].

3.3. Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)

La microscopía de fuerza atómica (AFM), fue creada a partir del microscopio de efecto túnel (STM), y pertenece a la familia de microscopios llamado *Scanning Probe Microscopy* (SPM). Esta familia de microscopio se caracteriza debido a que la interacción con la muestra se hace a través de una sonda o punta.

El AFM nos permite visualizar la morfología superficial de la muestra con resolución nanométrica. Esto lo consigue ya que el equipo es capaz de detectar las fuerzas atómicas (eléctricas, magnéticas y de Van der Waals), del orden de los nanoNewton, presentes en la interacción entre la punta y la superficie. Estas pequeñas fuerzas son medidas gracias al movimiento de un brazo (Cantilever) muy flexible, en el cual está montado la punta de interacción, que es aguda y posee una forma cónica o piramidal.

El método de trabajo del equipo consiste en barrer la superficie de una muestra con una punta. La viga se deflecta producto de la interacción de la punta con la superficie, la deflexión es detectada por un fotodiodo y luego interpretada por un programa que da cuenta de la topografía, fuerza de torsión, etc [67].

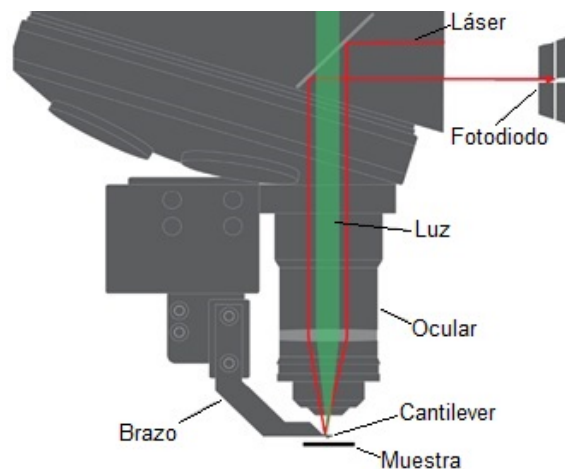


Figura 3.3: *Funcionamiento de un microscopio de fuerza atómica (AFM), se muestra el camino recorrido por el láser desde su fuente hasta el fotodiodo [68].*

3.4. Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS)

La espectroscopia de fotoelectrones es básicamente una técnica de análisis superficial que identifica los elementos presentes en las muestras y su estado de oxidación, captando electrones no más allá de 5 nm de profundidad y esto depende del camino libre medio en cada material. La espectroscopia de fotoelectrones para análisis químico (ESCA) mide el entorno químico de los elementos entregando corrimientos muy pequeños dependiendo del entorno de los átomos ionizados lo que permite determinar su estado de oxidación. Desde un punto de vista físico, el entorno químico se representa como cambios en la densidad de estado del átomo enlazado con un huésped [69, 70].

El equipo utilizado es de la empresa Physical Electronic, cuyo modelo es 1257 y posee dos ánodos que emiten rayos X no monocromatizados: uno de Mg $K\alpha$ (1253,6 eV) y el otro de Al $K\alpha$ (1486,6 eV), este equipo está localizado en el Departamento de Física de la Facultad de Ciencias Física y Matemáticas de la Universidad de Chile.

El funcionamiento básico consiste en que la muestra es irradiada con una energía $h\nu$ y esto permite arrancar un electrón de las capas internas con una cierta energía cinética dada por [71]:

$$K = h\nu - E_B - \phi_s \quad (3.2)$$

donde E_B es la energía de enlace del orbital atómico del cual el electrón proviene, y ϕ_s es la función de trabajo del material. Específicamente, la energía de enlace se puede considerar como la diferencia de energía entre el estado inicial y final del fotoelectrón emitido (si el estado final está fuera del material es considerado como energía cero, entonces se obtiene da la energía de enlace del orbital 1s, 2s, 2p, etc).

Además de los fotoelectrones emitidos en el proceso fotoeléctrico, son emitidos

electrones Auger debido a la relajación de los iones. En el proceso Auger (figura 3.5b) un electrón externo ocupa el espacio del electrón interno que fue emitido y un segundo electrón es emitido simultáneamente, llevándose el exceso de energía. El electrón Auger posee la energía cinética igual a la diferencia entre el nivel interno (del electrón eyectado) y la energía de los dos niveles más externos del átomo, y es independiente del estado inicial de ionización. Así, la fotoionización normalmente emite dos electrones, un fotoelectrón y un electrón Auger; la suma de la energía de los electrones emitidos no puede exceder la energía de los fotones ionizantes [71].

Por otro lado, XPS puede usarse para determinar la concentración de elementos en la superficie. Cada una de las concentraciones atómica se calcula con la sensibilidad de cada elemento en cuestión. Las concentraciones dependen si las muestras provienen o son fabricadas en sistemas de vacío y no expuestas al ambiente, para estas muestras los cálculos son más precisos. En cambio, para muestras expuestas al ambiente, el cálculo de las concentraciones puede tener errores hasta 50% [72].

El camino libre medio de los fotones en interacción con materiales puede llegar en algunos casos hasta 20 micrones o más [73]. En cambio, el camino libre medio de electrones en materiales es mucho menor y oscila entre 3 y 5 nm en casi todos los materiales que se conocen. Los electrones que se producen en este rango de profundidad son los que pierden menos energía y son los que pueden llegar al detector con una energía cinética para ser medidos y con ellos se forman los espectros de fotoelectrones que sirven para caracterizar una muestra en cuestión.

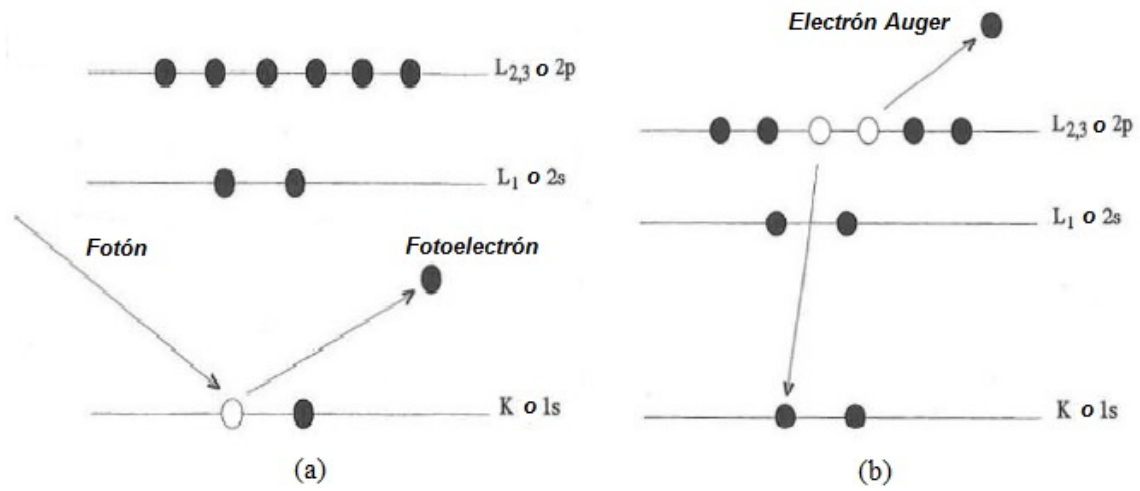


Figura 3.4: (a) Proceso de emisión de un fotoelectrón de un nivel interno de energía debido a la colisión del electrón con un fotón de rayos X. (b) Proceso de relajación del átomo, en cual se libera un segundo electrón para liberar el exceso de energía en el sistema [71].

Capítulo 4

Resultados Experimentales

En esta sección se presentarán los principales resultados experimentales obtenidos en este trabajo de tesis, los cuales han sido separados en dos grupos de formas distintas de fabricación de nanopartículas: a) la formación de nanopartículas de cobre a diferentes temperaturas y distintos espesores nominales y b) el crecimiento de nanopartículas de cobre y sus propiedades, variando el espesor de la capa de carbono evaporado a 400 °C. Por otro lado, se estudiará la absorción de la luz a través de las propiedades eléctricas de los prototipos con tales nanopartículas evaporadas sobre celdas comerciales.

4.1. Nanopartículas de cobre

Para fabricar estas partículas de cobre se utilizó la pulverización catódica por corriente directa con magnetrones, y luego esta película delgada de cobre fue sometida a un tratamiento térmico en alto vacío. Para las condiciones indicadas se encontró que en 9 min de evaporación se depositan aproximadamente 1 nm de cobre en una oblea de silicio, es decir, una tasa de crecimiento alrededor de 0,1 *nm/min*, esta tasa de evaporación se obtuvo midiendo el espesor de varias películas con el microscopio de fuerza atómica, a partir de un escalón en el depósito

dejado para este propósito.

Las nanopartículas de Cu fueron fabricadas en vacío con una presión base de $1,5 \times 10^{-5}$ Torr y la presión durante la evaporación fue alrededor de 3×10^{-2} Torr en atmósfera de argón. El proceso de calcinación se realizó en una cámara de alto vacío a temperatura constante durante 2 horas con una presión de 10^{-5} Torr. En la tabla 4.1 se presentan las condiciones de las principales muestras fabricadas en este trabajo.

Muestras	Evaporación			Tratamiento térmico	
	Potencia [W]	Ar [sccm]	Espesor [nm]	Temperatura [$^{\circ}$ C]	Tiempo [hr]
M1	10	25	2	400	2
M2	10	25	5	400	2
M3	10	25	10	400	2
M4	10	25	10	600	2
M5	10	25	10	200	2

Tabla 4.1: *Condiciones empleadas en la fabricación de las partículas de cobre.*

4.1.1. Estudio morfológico

En la presente sección se examinó el crecimiento de las partículas de Cu después de la calcinación sobre obleas de silicio, para ello se utilizó la microscopía de fuerza atómica (AFM), con la finalidad de determinar la altura promedio (Z_{prom}), diámetro promedio (D_{prom}) y la densidad de partículas por micrómetro cuadrado (ρ_{prom}). La tabla 4.2 presenta los valores obtenidos para cada muestra de las magnitudes nombradas. Es necesario mencionar, que al medir la topografía de las películas depositadas antes del tratamiento térmico, el microscopio utilizado no logra distinguir partículas, es decir, son menores a la resolución del equipo.

Muestra	D_{prom} [nm]	Z_{prom} [nm]	ρ_{prom} [part/ μm^2]
M1 (2 nm, 400 °C)	52	4	198
M2 (5 nm, 400 °C)	157	15	139
M3 (10 nm, 400 °C)	151	33	67
M4 (10 nm, 600 °C)	67	10	191
M5 (10 nm, 200 °C)	58	3	150

Tabla 4.2: *Parámetros de las partículas de Cu sobre obleas de Si.*

En la tabla 4.2 se observa que en la muestra con 2 nm de Cu (M1) (figura 4.1a) se obtuvo el menor tamaño y mayor densidad de nanopartículas. Al compararse con otras muestras se concluye que a medida que se aumenta el espesor depositado también aumenta el tamaño de las partículas y disminuye su densidad, manteniéndose la temperatura de tratamiento térmico (M2 y M3).

En la figura 4.1a se aprecia que las partículas no están completamente aisladas, el tamaño promedio encontrado es 52 nm y una altura que bordea los 4 nm. En cambio en la figura 4.2a, las partículas se logran distinguir con mayor facilidad debido a su mayor tamaño (151 nm) y altura (33 nm), pero no se encuentran separadas del todo. A partir de los histogramas (figuras 4.1b y 4.2b) se puede distinguir que el crecimiento de las partículas es poco homogéneo, especialmente para M3. Mientras que para M1, la mayor frecuencia del diámetro de las partículas está entre 50 y 60 nm.

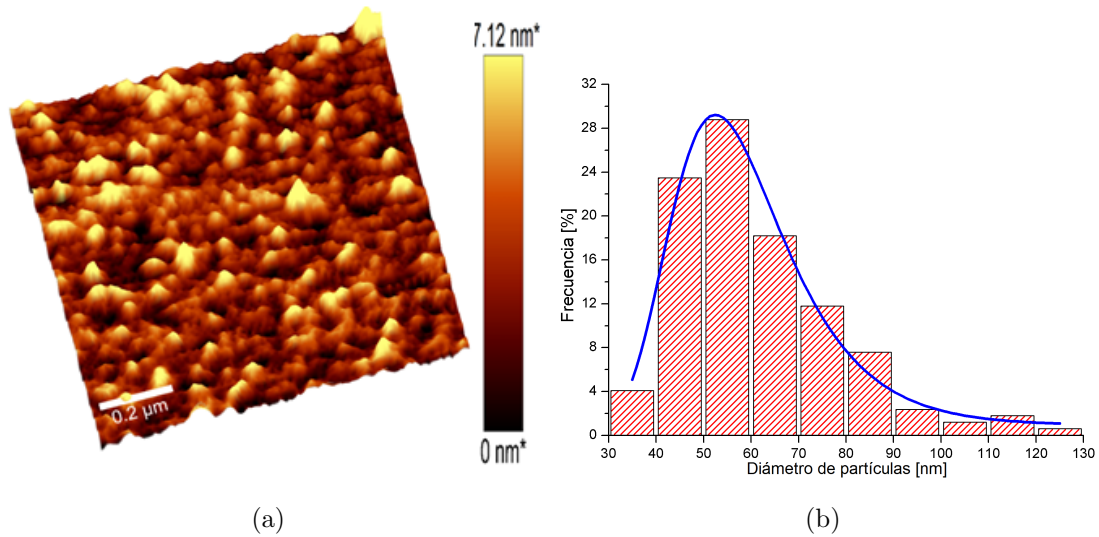


Figura 4.1: Imagen AFM de la muestra M1 (2 nm de Cu a 400 °C) (a) y su histograma (b).

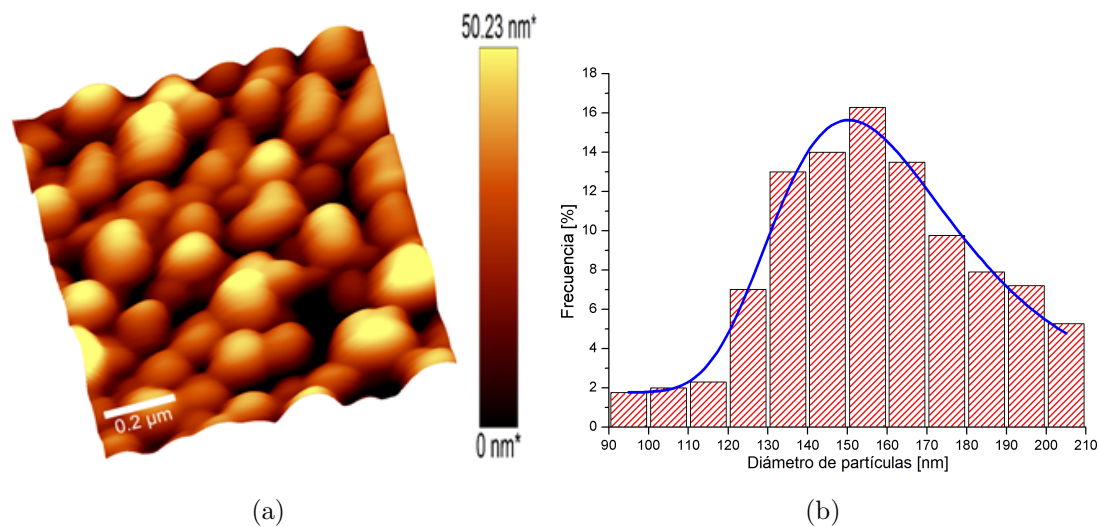


Figura 4.2: Imagen AFM de M3 (10 nm de Cu a 400 °C) (a) y el histograma de la misma muestra (b).

Al analizar las muestras que tienen el mismo espesor nominal pero diferentes temperaturas en el tratamiento térmico, es decir, las muestras M3, M4 y M5, no se percibe una tendencia en sus tamaños, alturas y densidades; ya que los

menores tamaños y alturas de las partículas se encontró en la menor temperatura de tratamiento, lo que sugiere que una temperatura de 200 °C (M5) no fue suficiente para que las partículas se dissociaran entre sí. Por otra parte a una temperatura de 400 °C (M3) en el tratamiento térmico las partículas resultantes fueron de mayor tamaño y altura, mientras que su densidad fue menor. Al aumentar la temperatura a 600 °C (M4) se observó que la densidad de partículas aumentó, pero sus tamaños fueron menores en comparación a la muestra tratada con 400 °C, lo que sugiere que a 600 °C se pierde material. En la figura 4.3a se observa que las partículas no están completamente separadas entre sí. Al igual que las otras muestras (M1 y M3) se puede notar que la formación de las partículas es poco homogénea (figura 4.3b).

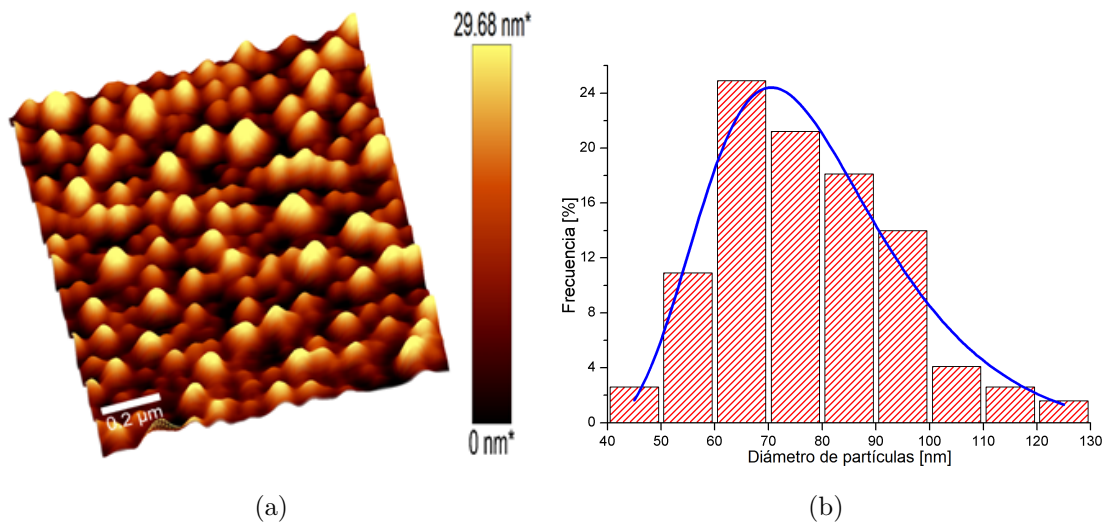


Figura 4.3: Imagen AFM de la muestra M_4 (10 nm de Cu a 600 °C) (a) y su histograma (b).

A partir de los resultados obtenidos, se puede concluir que el tamaño de las partículas obtenidas dependen de la cantidad de Cu depositado y la temperatura de tratamiento. Al variar la temperatura, no se observa una correlación en los tamaños, alturas y densidad de las partículas fabricadas. Por otro lado, en todos los

casos el tamaño de estas es poco homogéneo.

4.1.2. Mediciones eléctricas de celdas solares

Como se señaló en el capítulo 1, se utilizó la curva I-V para encontrar los parámetros de la celda tales como: el voltaje de circuito abierto (V_{OC}), la corriente de cortocircuito (I_{SC}), el factor de llenado (FF) y la eficiencia de la celda (η). Estas medidas se realizaron siguiendo los parámetros estándares, es decir, una irradiancia de $1 \text{ kW}/\text{m}^2$, utilizando el filtro AM1,5 que representa la radiación en la superficie de la tierra y, finalmente, una celda calibrada de fábrica.

La figura 4.4a muestra las curvas I-V iluminadas de la celda 1 tomadas antes y después de la inclusión de las nanopartículas de Cu, que se fabricaron bajo las mismas condiciones de M1. Se observó que después del proceso de formación de las partículas disminuyen V_{OC} , I_{SC} y FF dando como resultado una disminución de su eficiencia. En particular, la baja de I_{SC} y V_{OC} también se puede atribuir a una mayor recombinación en la celda, ya que ambos parámetros dependen de este proceso [74], que afectó principalmente a I_{SC} . La variación en la recombinación es observable en la curva $\log(I)$ -V oscura de la misma celda; como se aprecia en la figura 4.4b luego de agregar las partículas de Cu el valor de la corriente oscura ($\log(I)$) claramente aumenta, lo que representa un aumento en la recombinación [75].

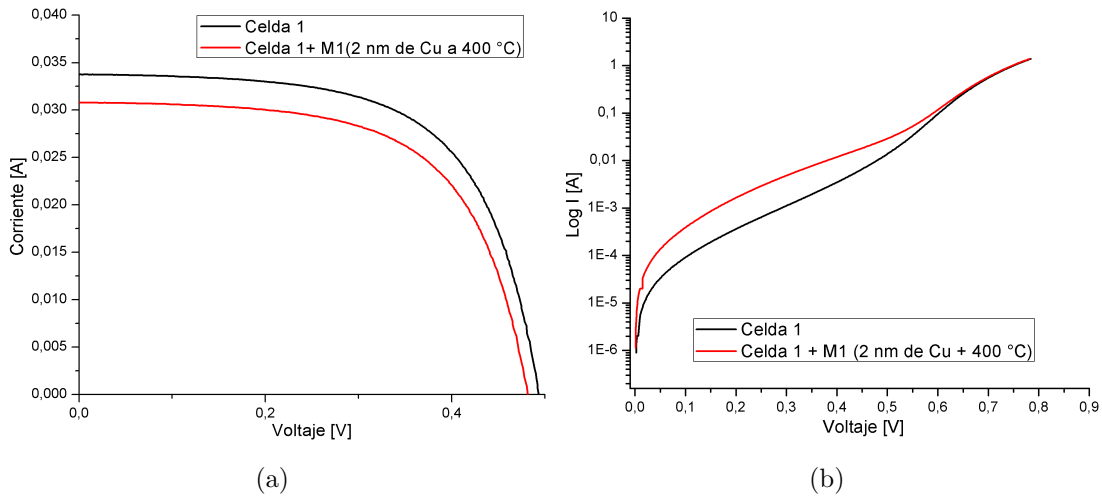


Figura 4.4: (a) Curvas I - V iluminadas de la celda 1 antes (negro) y después de agregar las nanopartículas formadas bajo las condiciones M1 (rojo). (b) Curvas $\log(I)$ - V oscura de la celda 1 antes (negro) y después (rojo) de la inclusión de las nanopartículas fabricadas bajo las mismas condiciones.

Los cambios en las propiedades eléctricas de las celdas solares antes y después de los procesos de pulverización y tratamiento térmico, se encuentran en la tabla 4.3. Al comparar las eficiencias de las muestras según el espesor nominal, se observó que al aumentar la cantidad de material disminuyó la eficiencia de la celda (figura 4.5a), lo que ocurrió debido a que al aumentar la cantidad de material la celda se volvió más reflectiva. Además, debido probablemente a la oxidación del Cu que aumenta la degradación de la celda, siendo esta una relación proporcional, es decir, mientras mayor es la cantidad de Cu oxidado mayor es la pérdida de la eficiencia en una celda [76], ya que el óxido actúa como un defecto en la superficie de la celda aumentando su recombinación [75].

Si contrastamos las celdas que fueron tratadas a diferentes temperaturas, se encontró que al disminuir la temperatura del tratamiento térmico aumentaron las pérdidas de eficiencias (figura 4.5b), debido a que a menores temperaturas las

aglomeraciones de partículas de Cu fueron de menor tamaño en comparación a temperaturas más altas, además, para temperaturas menores las partículas formadas no están aisladas entre sí. Otro factor en cual pudo afectar la eficiencia de la celda fue la formación de óxidos de Cu como resultado de su interacción con el ambiente.

Muestra	V_{OC} [V]	I_{SC} [A]	P_{MAX} [W]	FF	η [%]	$\Delta\eta$ [%]
Celda 1	0,49	0,034	0,010	0,61	15,2	
Celda 1+Cu(2 nm, 400 °C)	0,48	0,031	0,009	0,60	14,1	-1,1
Celda 2	0,52	0,030	0,011	0,71	16,2	
Celda 2+Cu(5 nm, 400 °C)	0,49	0,022	0,007	0,65	11,7	-4,5
Celda 3	0,50	0,035	0,012	0,69	15,5	
Celda 3+Cu(10 nm, 400 °C)	0,42	0,018	0,004	0,53	8,4	-7,1
Celda 4	0,53	0,033	0,011	0,63	15,7	
Celda 4+Cu(10 nm, 600 °C)	0,46	0,018	0,005	0,60	8,8	-6,9
Celda 5	0,53	0,033	0,013	0,74	15,6	
Celda 5+Cu(10 nm, 200 °C)	0,47	0,017	0,004	0,50	7	-8,6

Tabla 4.3: Cuadro resumen de las propiedades eléctricas de las celdas solares antes y después del proceso de formación de nanopartículas.

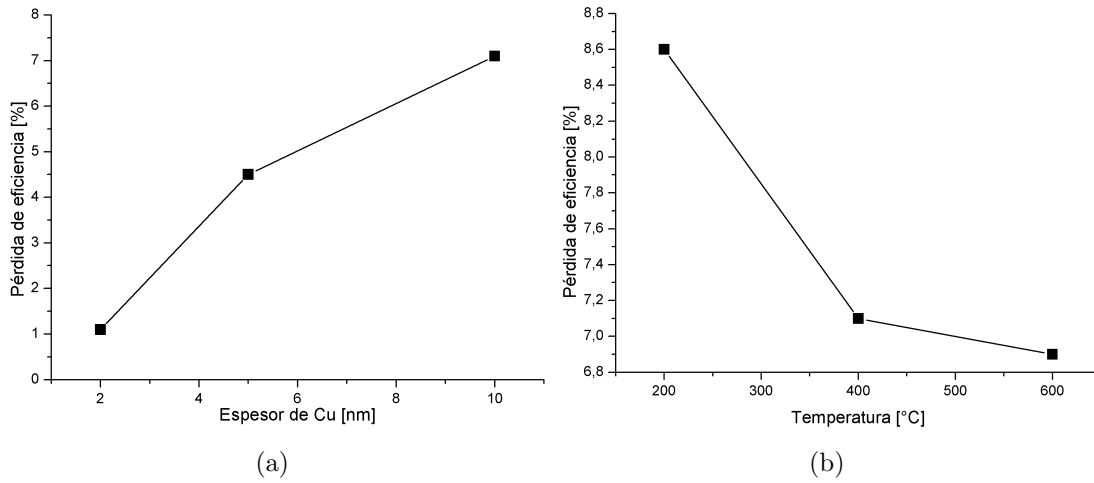


Figura 4.5: Dependencias de la variación de eficiencia en una celda solar considerando el espesor nominal de Cu evaporado (a) y la temperatura de tratamiento térmico (b).

En general, se infiere al formar nanopartículas de Cu sobre la superficie de una celda solar comercial de silicio se volvió más reflectiva y, además, aumentó la recombinación en el dispositivo, lo que se tradujo en pérdidas de eficiencia. Lo descrito anteriormente, se ve potenciado al aumentar la cantidad de Cu sobre la celda comercial.

En cuanto a la formación de las partículas depositando los mismos espesores nominales pero aplicando diferentes temperaturas en el tratamiento térmico, se comprobó que hubo un aumento de la recombinación en el dispositivo, lo que se tradujo en pérdidas de eficiencia. Lo descrito anteriormente se ve potenciado al aumentar la cantidad de Cu sobre la celda comercial. Otro factor a considerar (en todas las muestras) es el óxido de cobre formado, lo que se demostrará en la sección 4.2.2.2, debido que al aumentar la cantidad de óxido de cobre en la superficie de las celdas solares, estas presentan un aumento en la pérdida de eficiencia [76].

Las partículas de cobre presentaron mayor homogeneidad a mayores temperaturas (600 °C), tal cual muestran las figuras 4.1, 4.2 y 4.3. Por otro lado, para el

desarrollo del segundo estudio, en el cual se agregó carbono al proceso de evaporación, se optó por realizar los procesos a 400 °C para comparación de diferentes espesores de Cu y debido a que las pérdidas eficiencias de las celdas tratadas a 400 °C y 600 °C es muy similar entre sí.

4.2. Nanopartículas de cobre recubiertas con carbono

En este proceso de fabricación se hizo crecer una capa de carbono de diferentes espesores nominales (entre 5 y 20 nm) y luego se depositó una capa cobre de espesor nominal entre 1 y 5 nm, tales capas fueron crecidas en vacío a 400 °C y este proceso tomaba alrededor de dos horas como tiempo máximo. Posteriormente, las muestras se dejaron en vacío por 2 h a la misma temperatura, tal cual se indica en la tabla 4.4.

Primeramente se depositó el carbono a 400 °C para asegurar la adherencia sobre los sustratos. Además, evita la oxidación del cobre por la alta reactividad que este metal tiene y, finalmente, porque se evita la difusión del cobre en el silicio. Este tema es conocido en la fabricación de dispositivos opto-electrónicos que se encuentra en la literatura [12, 33]. En cambio, los gases adheridos del ambiente pueden eliminarse fácilmente con calentamientos rápidos de los sustratos, alrededor de 400 °C, antes de evaporar las nanopartículas.

Al igual que la calibración del espesor de la película de Cu, se calibró el espesor de las películas de C, se realizaron varias mediciones a las películas de carbono formadas con el microscopio de fuerza atómica, se obtuvo una tasa de deposición con los parámetros presentados en la tabla 4.4 de 0,3 *nm/min*.

Como se mencionó previamente, la tabla 4.1 se muestran los parámetros utilizados para la fabricación de partículas de cobre. Se eliminó la pulverización de

10 nm y se agregó una de 1 nm, debido a que la tendencia del estudio de las nanopartículas de Cu indica que a mayor espesor mayor es la pérdida de eficiencia, esperando de esta forma una mejora en los resultados.

En cada muestra fabricada bajo ciertas condiciones se introdujo en la cámara de vacío un trozo silicio que sirvió para distintos análisis, tales como XPS, Raman y morfología, etc. También, por seguridad se fabricaron dos celdas en cada evaporación.

Muestras	C			Cu		
	Potencia [W]	Ar [sccm]	Espesor [nm]	Potencia [W]	Ar [sccm]	Espesor [nm]
M6	300	20	20	10	25	5
M7	300	20	20	10	25	2
M8	300	20	20	10	25	1
M9	300	20	10	10	25	5
M10	300	20	10	10	25	2
M11	300	20	10	10	25	1
M12	300	20	5	10	25	5
M13	300	20	5	10	25	2

Tabla 4.4: *Condiciones utilizadas para la pulverizaciones de C y Cu.*

4.2.1. Estudio morfológico

En esta sección se examinaron las partículas formadas como se realizó en la sección 4.1.1., estudiando los mismos parámetros. La tabla 4.5 resume la altura promedio (Z_{prom}), diámetro promedio (D_{prom}) y la densidad de partículas por micrómetro cuadrado (ρ_{prom}) de todas las muestras.

Se puede apreciar (tabla 4.5) que para las muestras que se evaporaron 2 nm nominales de cobre (M7, M10 y M13) su altura promedio es mayor, siendo la máxima altura obtenida en la muestra con 20 nm y 2 nm nominales de C y Cu, respectivamente. También en las mismas muestras se observa que la densidad de

partículas es mayor, en contraste a sus pares con el mismo espesor nominal de carbono. Mientras que, para las muestras con 1 nm nominal de cobre (M8 y M11) el tamaño de sus partículas, al igual que su densidad es menor en comparación con sus pares que contienen la misma cantidad de carbono, por lo que se podría inferir que las muestras mencionadas la formación de partículas es escasa.

Muestra	D_{prom} [nm]	Z_{prom} [nm]	ρ_{prom} [part/ μm^2]
M6 (20 nm de C y 5 nm de Cu)	48	3	206
M7 (20 nm de C y 2 nm de Cu)	45	3,5	554
M8 (20 nm de C y 1 nm de Cu)	43	1	134
M9 (10 nm de C y 5 nm de Cu)	47	2	187
M10 (10 nm de C y 2 nm de Cu)	34	2,5	749
M11 (10 nm de C y 1 nm de Cu)	33	1	126
M12 (5 nm de C y 5 nm de Cu)	46	2	195
M13 (5 nm de C y 2 nm de Cu)	38	2,5	473

Tabla 4.5: *Parámetros de las partículas de C con Cu sobre obleas de Si.*

Las figuras 4.6a y 4.7a muestran las imágenes obtenidas para las muestras M10 (10 nm de C y 2 nm de Cu) y M13 (5 nm de C y 2 nm de Cu), al comparar las imágenes se aprecia que sus diámetros y alturas son similares, salvo para las partículas que presentan un mayor tamaño en la figura 4.7a. Además, en M10 las partículas no están distribuidas homogéneamente, es decir, hay zonas con mayor aglomeración de partículas. En cuanto a M13, se puede notar que hay partículas de mayores dimensiones ($D_{prom} \sim 120$ nm y $Z_{prom} \sim 14$ nm) y, en general, las partículas se encuentran distribuidas en forma más pareja. A partir de los histogramas asociados (figuras 4.6b y 4.7b) se puede ver que la gran mayoría de las partículas poseen su diámetro entre los 30 y 40 nm, por tanto el crecimiento es más homogéneo en comparación al primer método de fabricación.

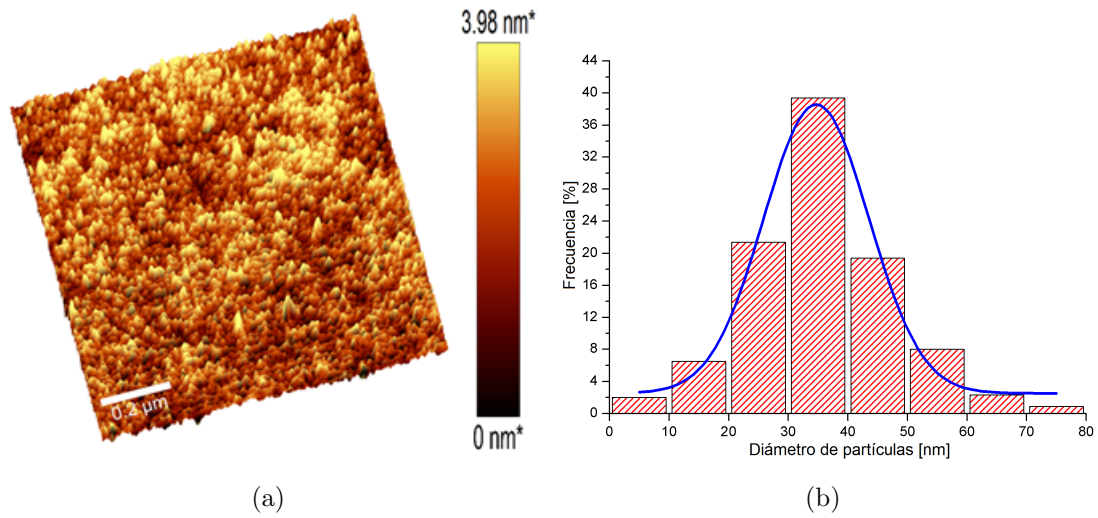


Figura 4.6: Imágenes AFM de la muestra M10 (10 nm de C y 2 nm de Cu) (a) y su histograma (b).

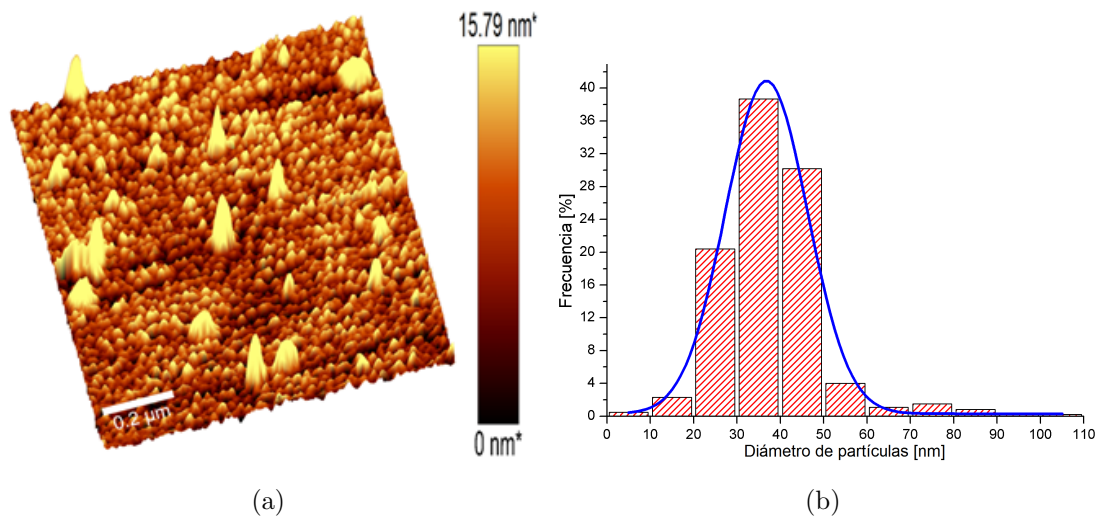


Figura 4.7: Imágenes AFM de la muestra M13 (5 nm de C y 2 nm de Cu) (a) y el histograma correspondiente a M13 (b).

Al aumentar la cantidad de material pulverizado en la muestra como en M6 (20 nm de C y 5 nm de Cu) se observa que las partículas se encuentran más separadas, pero estas no se encuentran completamente dissociadas entre sí (figura

4.8a). A partir del histograma de M6 (figura 4.8b), se puede notar que las estas aumentaron de tamaño y son menos homogéneas en comparación a las muestras M10 (10 nm de C y 2 nm de Cu) y M13 (5 nm de C y 2 nm de Cu).

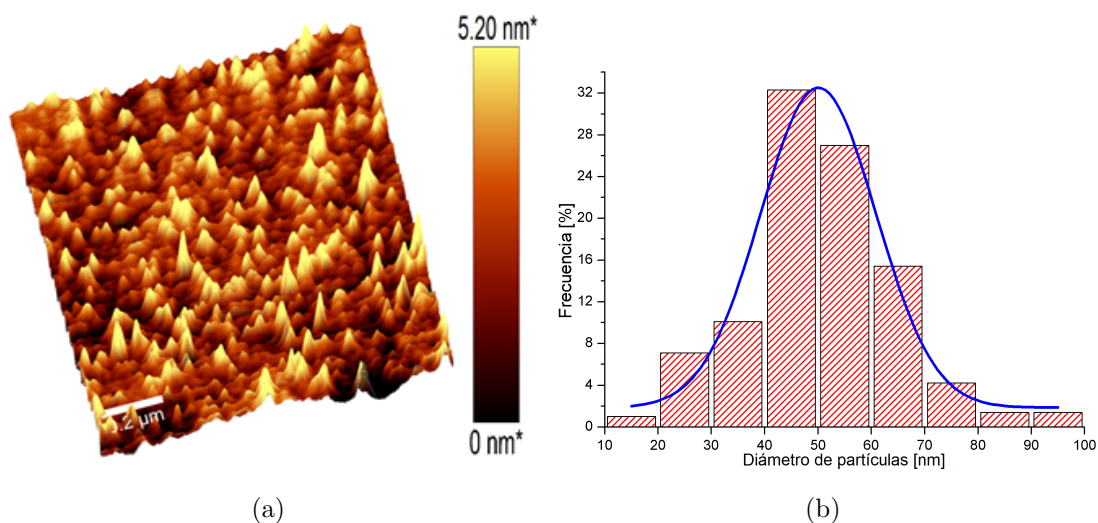


Figura 4.8: *Imagen AFM de M6 (20 nm de C y 5 nm de Cu) (a) junto con su histograma (b).*

Al comparar el tamaño de las partículas formadas entre ambos estudios, claramente, las partículas resultantes de la evaporación de C y Cu poseen un menor tamaño, una distribución más homogénea y mayor densidad de partículas en relación a sus pares obtenidas solo de la pulverización de Cu. Sin embargo, debido a su menor tamaño, no es posible determinar en las imágenes si estas se encuentran totalmente separadas entre sí.

4.2.2. Análisis elementales

En la presente sección se analizaron principalmente las siguientes características de las muestras resultantes: la pureza y los estados de oxidación de los elementos presentes. Para ello se emplearon la energía dispersiva de rayos x y la Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X.

4.2.2.1. Energía dispersiva de rayos X (EDS)

La figura 4.9 muestra el espectro de la muestra M6 (20 nm de C y 2 nm de Cu), en el espectro se encontró evidencia de silicio, oxígeno, carbono y cobre. Esta técnica es solo elemental y se puede hacer una estimación del porcentaje atómico con resolución del 1% de los elementos en la muestra en cuestión. Los átomos de silicio y oxígeno pertenecen al sustrato usado en esta medida, además, el oxígeno proviene de la absorción sobre la superficie y posiblemente del óxido de cobre en la muestra; mientras que cobre y carbono son producto de los procesos de pulverización catódica.

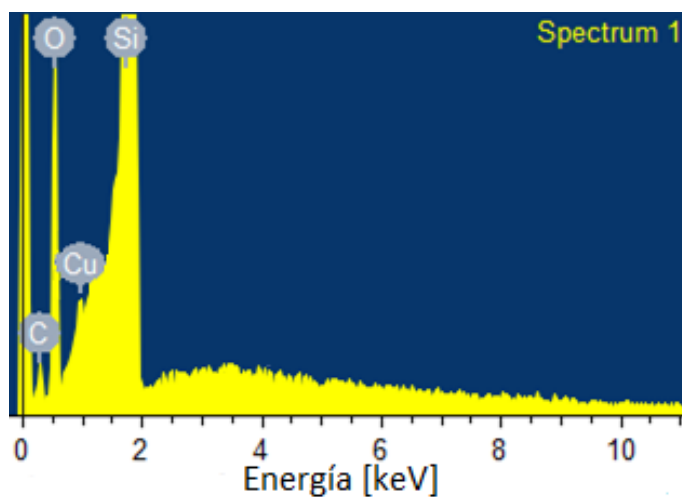


Figura 4.9: Espectro EDS de la muestra M6.

Los porcentajes de las muestras M6 (20 nm de C y 5 nm de Cu), M9 (10 nm de C y 5 nm de Cu) y M11 (10 nm de C y 1 nm de Cu) fueron resumidos en la tabla 4.6.

Muestras	Elemento	Porcentaje atómico ± 0.01 [%]
M6	C	17,96
	O	18,76
	Si	63,19
	Cu	0,09
M9	C	9,68
	O	20,72
	Si	69,52
	Cu	0,08
M11	C	7,12
	O	21,57
	Si	71,3
	Cu	0,01

Tabla 4.6: *Tabla de EDS con su porcentaje atómico.*

4.2.2.2. Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS)

La radiación incidente utilizada fue Al $K\alpha$ (1486,6 eV) a 400 W de potencia sin erosionar las muestras. Esta técnica proporciona información del estado de oxidación de los elementos presentes en la muestra, a diferencia de EDS que solo entrega análisis elemental. Se debe mencionar que esta técnica se realizó alrededor de 60 días después de realizadas las síntesis de las muestras, tiempo que estuvieron expuestas al medio ambiente.

La figura 4.10 muestra un espectro de amplio rango (*survey*) de las muestras M6 (20 nm de C y 5 nm de Cu) y M11 (10 nm de C y 2nm de Cu) sobre una oblea de silicio, se puede observar la presencia de líneas de cobre (Cu3s, Cu2p_{1/2}, Cu2p_{3/2}, Cu3p y sus transiciones Auger Cu LMM), oxígeno (O1s y transición Auger OKLL) y carbono (C1s) en ambas muestras, mientras que se apreció la presencia de silicio (Si2s y Si2p) sólo en M11, diferenciándose del espectro de M6, lo que indicaría que las partículas formadas en M11 dejan al descubierto algunas partes

de sustrato, un patrón similar se detectó en M13 (5 nm de C y 2 nm de Cu). Si bien durante el proceso de síntesis no hay presencia de oxígeno, excepto por una pequeña cantidad en el sustrato, este aparece debido a la interacción de la muestra con el ambiente. Todos los espectros analizados en este trabajo fueron referidos a la línea de carbono C1s en 284,5 eV.

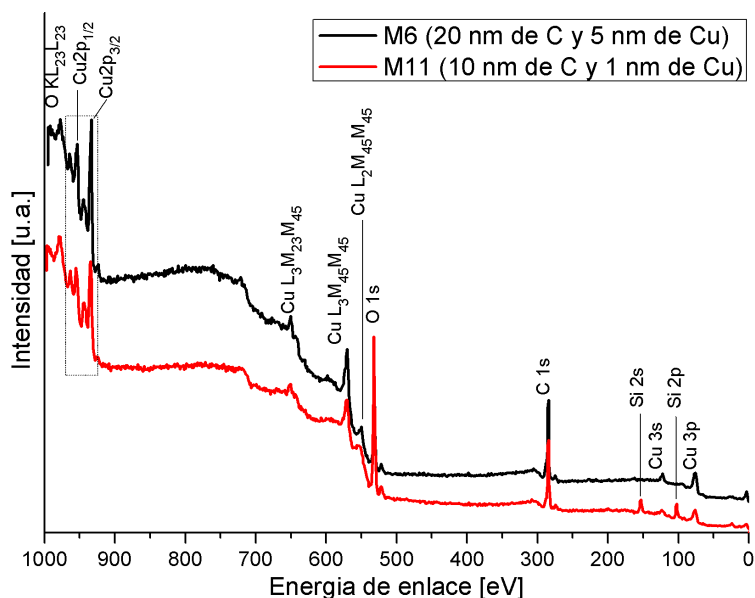


Figura 4.10: Espectros generales XPS de las muestras M6 (20 nm de C y 5 nm de Cu) y M11 (10 nm de C y 1 nm de Cu).

A continuación se procederá a presentar los análisis realizados a los picos de los elementos mencionados en el párrafo anterior. Si bien su señal no está presente en todos los espectros, se comenzará examinando el pico Si2p de M11 (figura 4.11), en el cual se puede observar que está compuesto de dos picos de energía ubicados en 100,6 y 102,6 eV los cuales se encuentran en el rango de energía de silicatos, posiblemente CuSiO_3 , y carburo de silicio [71], respectivamente.

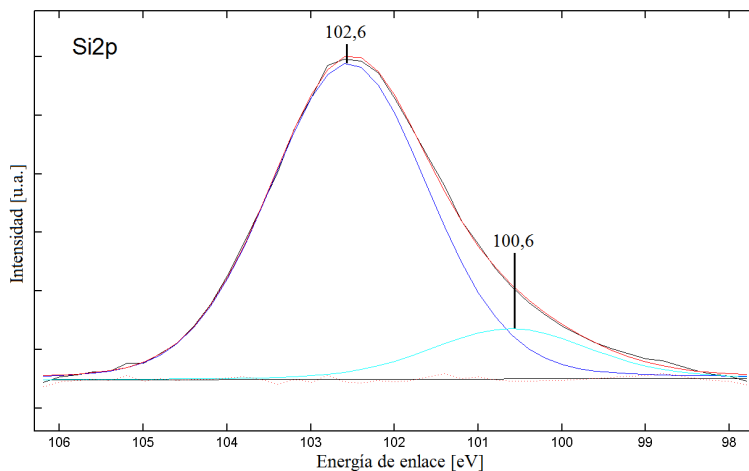


Figura 4.11: *Espectro XPS de alta resolución para Si2p de M11, en el cual se muestran las curvas que lo componen.*

Las figuras 4.12, 4.13, 4.14b y 4.15 son los espectros de alta resolución de las líneas C1s, O1s, Cu_{p_{3/2}} y Cu L₃M₄₅M₄₅ de M13 (5 nm de C y 2 nm de Cu), respectivamente. Se obtuvo para el orbital C1s que se ajustó mediante el uso de cuatro curvas cuyas energías máximas se muestran en la figura 4.12, las energías obtenidas son próximas a las reportadas por Cano et al. [77] y Yang et al.[78], salvo para el pico ubicado en 282,8 eV el cual se cree es una mezcla entre los carburo de cobre y carburo de silicio [71], para los otros picos los enlaces asociados a su energía, de forma ascendente son: C-C, C-O y O=C-O, respectivamente.

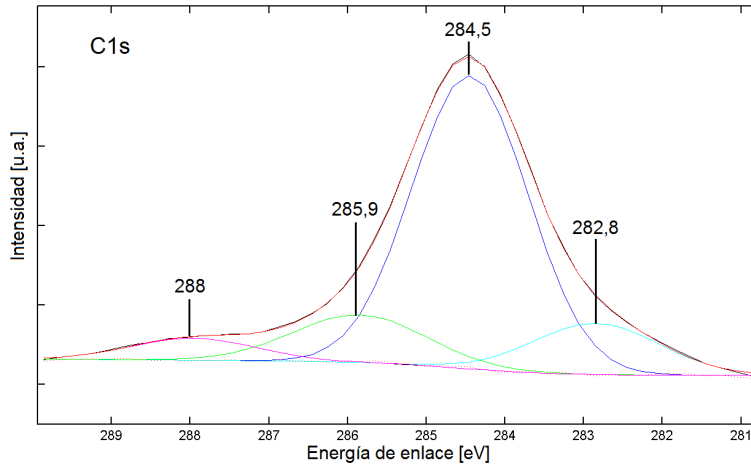


Figura 4.12: Espectro XPS de alta resolución para C1s de M13 (5 nm de C y 2 nm de Cu), en la que se muestran sus curvas de ajuste.

Para la línea O1s (figura 4.13) se necesitaron tres curvas en su ajuste, los valores de las energías mostradas en la figura corresponden a: O-Cu (óxidos de cobre), O=C-O y C-O [77, 78].

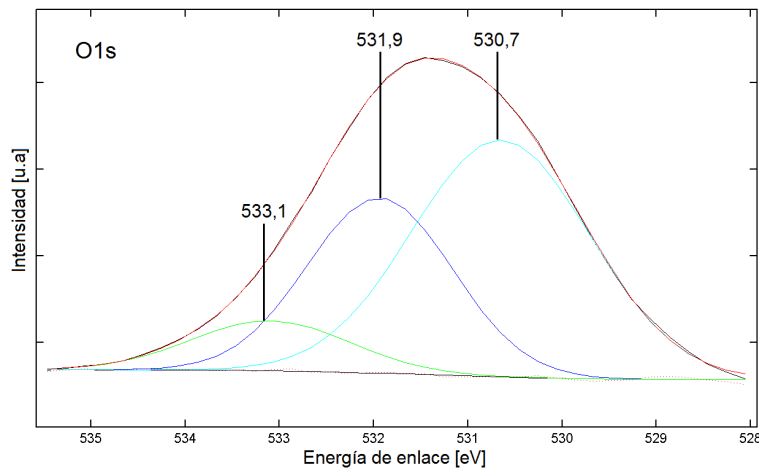


Figura 4.13: Espectro XPS de alta resolución para O1s de M13 (5 nm de C y 2 nm de Cu) junto con sus curvas de ajuste.

El orbital Cu2p_{3/2} (figura 4.14b) está compuesto de tres curvas, las que se ubicaron en 931,1 eV; 932,8 eV y 934,2 eV. Los valores de la segunda y tercera

energías mencionadas corresponderían a Cu_2O y CuO , ya que estos valores son superiores a las encontradas en la literatura, los cuales son 932,5 eV y 933,6 eV, respectivamente [71, 79]. Para confirmar esto, se compararon con sus parámetros Auger (figura 4.15) con los cuales se calculó la energía cinética las que dieron como resultado 918,7 eV; 916,6 eV y 914,3 eV, los que corresponden a los estados de oxidación: Cu^0 , Cu^{1+} y Cu^{2+} , respectivamente, siendo la última energía cinética menor a la reportada para CuO [71, 79, 80]. El segundo valor de la energía cinética es semejante a la reportadas para Cu_2O [71, 79, 80], lo que comprueba lo dicho anteriormente. Finalmente, la primera energía (931,1 eV) se le puede atribuir al carburo de cobre debido a la interacción entre cobre y el carbono; a causa de la energía cinética resultante de su parámetro Auger (918,7 eV) es posible inferir que el carburo de cobre se comporta como un compuesto metálico, ya que esta energía es próxima a la asociada al cobre metálico [71, 79, 80]. Los estados de oxidación asociados a M13 (5 nm de C y 2 nm de Cu) se encuentran resumidos en el diagrama de Wagner (figura 4.16).

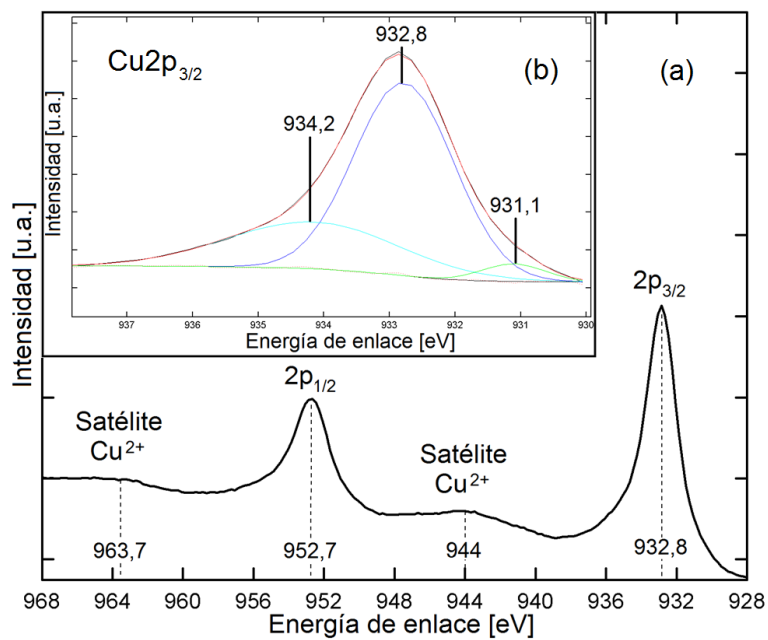


Figura 4.14: (a) Espectro XPS de los orbitales $\text{Cu}2p$ de M13. (b) Espectro XPS de alta resolución para $\text{Cu}2p_{3/2}$ de la misma muestra con sus curvas de ajuste.

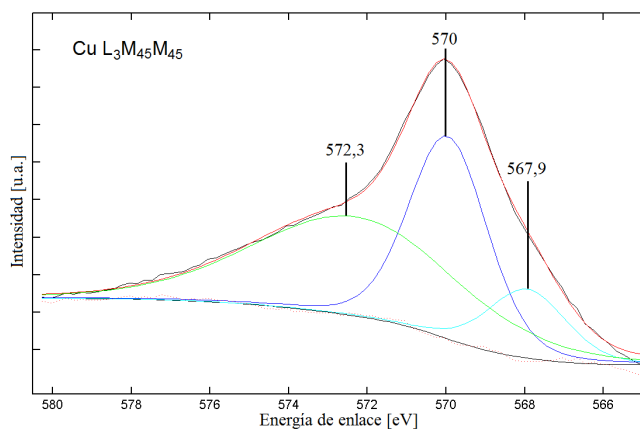


Figura 4.15: Espectro XPS de alta resolución para $\text{Cu } L_3M_{45}M_{45}$ con su ajuste.

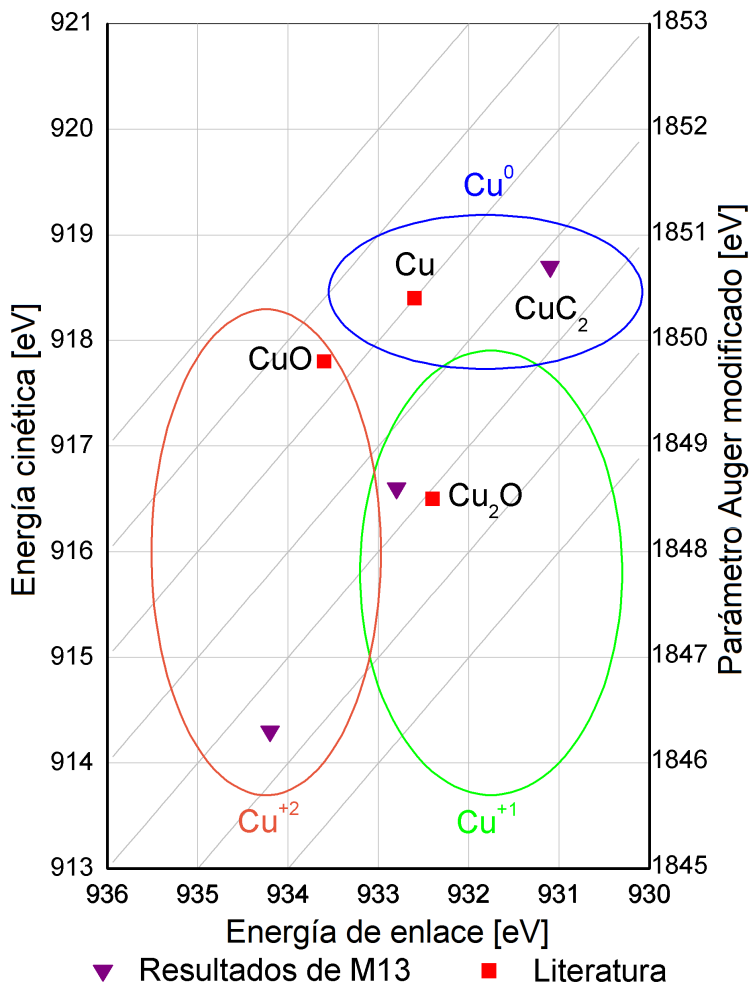


Figura 4.16: Diagrama Wagner de la muestra M13 (5 nm de C y 2 nm de Cu); donde las elipses de colores azul, verde y naranja delimitan aproximadamente los estados de oxidación de Cu^0 , Cu^{+1} y Cu^{+2} respectivamente.

Al comparar los orbitales Cu2p de M6 (20 nm de C y 5 nm de Cu) (negro), M10 (10 nm de C y 2 nm de Cu) (rojo), M11 (10 nm de C y 1 nm de Cu) (verde) y M13 (5 nm de C y 2 nm de Cu) (azul); en la figura 4.17, se pudo observar que en M10 y M11 los picos de $\text{Cu}2p_{1/2}$ y $\text{Cu}2p_{3/2}$ presentaron un ensanchamiento de su lado izquierdo, los que son más notorios en comparación a M6 y M13. También se observaron que la intensidad de sus satélites (máximos cerca de 944 eV y 964 eV)

fueron mayores, lo que representa un mayor porcentaje atómico de cobre oxidado en las muestras M10 y M11. Además la distancia entre los picos $\text{Cu}2p_{1/2}$ y $\text{Cu}2p_{3/2}$ fue de 19,8 eV para M6, M10 y M11, mientras que para M13 fue de 19,7 eV, los cuales son valores cercanos con los reportados [81].

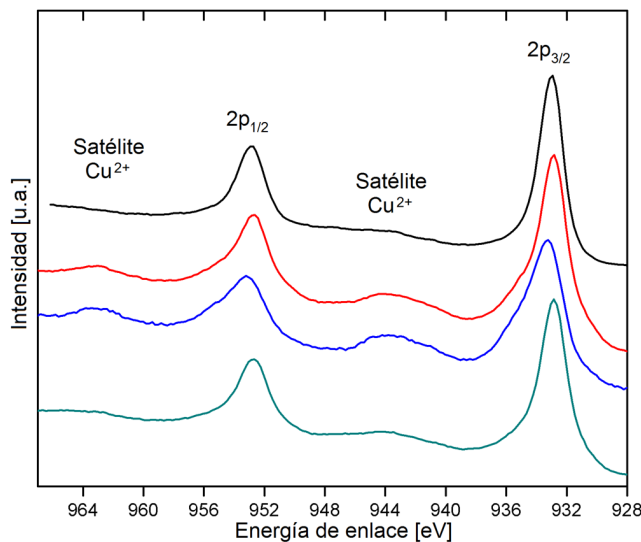


Figura 4.17: Espectros XPS de los orbitales $\text{Cu}2p$ de las muestras M1 (20 nm de C y 5 nm de Cu) (negro), M10 (0 nm de C y 2 nm de Cu) (rojo), M11 (10 nm de C y 1 nm de Cu) (verde) y M13 (5 nm de C y 2 nm de Cu) (azul).

Las tablas 4.7 y 4.8 muestran un resumen de las líneas y enlaces asociados para las muestras M6 (20 nm de C y 5 nm de Cu), M10 (10 nm de C y 2 nm de Cu), M11 (10 nm de C y 1 nm de Cu) y M13 (5 nm de C y 2 nm de Cu). Los picos pertenecientes a cada muestra poseen un comportamiento muy similar al descrito previamente.

Los resultados obtenidos muestran que hay una interacción entre C y Cu en todas las muestras analizadas, siendo el compuesto formado de carácter metálico, por tanto, se podría decir que el cobre se oxidó lentamente en condiciones ambientales al ser protegido por la capa de carbono.

Muestras	Elemento	Enlace	Energía [eV]
M6	C	Carburo	283,2
		$C - C$	284,8
		$C - O$	286,2
		$O = C - O$	288,4
	O	$O - Cu$	530,6
		$O = C - O$	531,9
		$C - O$	533,2
	Cu	$C - Cu$	931,4
		Cu_2O	933,1
		CuO	934,4
	Cu L ₃ M ₄₅ M ₄₅	Cu^0	567,8
		Cu^{1+}	570,1
Cu^{2+}		572,8	
M10	C	Carburo	283,3
		$C - C$	284,8
		$C - O$	286,4
		$O = C - O$	288,4
	O	$O - Cu$	530,7
		$O = C - O$	532
		$C - O$	533,3
	Cu	$C - Cu$	931,4
		Cu_2O	933,1
		CuO	934,5
	Cu L ₃ M ₄₅ M ₄₅	Cu^0	568
		Cu^{1+}	570,2
Cu^{2+}		572,7	

Tabla 4.7: Resumen de las muestras M6 (10 nm de C y 5 nm de Cu) y M10 (10 nm de C y 2 nm de Cu).

Muestras	Elemento	Enlace	Energía [eV]
M11	C	Carburo	283,2
		$C - C$	284,8
		$C - O$	286,2
		$O = C - O$	288,4
	O	$O - Cu$	530,7
		$O = C - O$	532,3
		$C - O$	533,4
	Si	$Si - C$	100,6
		Silicato	102,6
	Cu	$C - Cu$	931,4
		Cu_2O	933,2
		CuO	934,5
	Cu L ₃ M ₄₅ M ₄₅	Cu^0	568
		Cu^{1+}	570,4
		Cu^{2+}	572,9
M13	C	Carburo	283
		$C - C$	284,8
		$C - O$	286,5
		$O = C - O$	288,5
	O	$O - Cu$	530,8
		$O = C - O$	532,1
		$C - O$	533,2
	Si	$Si - C$	100,5
		Silicato	102,5
	Cu	$C - Cu$	931,4
		Cu_2O	933,1
		CuO	934,6
	Cu L ₃ M ₄₅ M ₄₅	Cu^0	568
		Cu^{1+}	570,3
		Cu^{2+}	573,1

Tabla 4.8: resumen de la muestras M11 (10 nm de C y 1 nm de Cu) y M13 (5 nm de C y 2 nm de Cu).

4.2.3. Análisis vibracional

Se utilizó la espectroscopia Raman para determinar los modos vibracionales de los elementos sobre una oblea de silicio, con el fin detectar la existencia de óxidos de cobre en las muestras. Debido a que los modos vibracionales provienen de estructuras cristalinas específicas de los compuestos presentes en las muestras.

Las figuras 4.18a y 4.18b representan los espectros Raman de la muestra M6 (20 nm de C y 5 nm de Cu) medidos durante varios días luego de sintetizada la muestra y una comparación entre las muestras M6, M9 (10 nm de C y 5 nm de Cu) y M12 (5 nm de C y 5 nm de Cu), respectivamente. Como se muestra en la figura 4.18a no se observan cambios en los espectros durante 54 días después de su preparación. En cuanto a la figura 4.18b, tampoco se observan cambios entre los espectros entre las muestras señaladas en la imagen. Por lo tanto, mediante esta caracterización no se pudo determinar si existen o no óxidos de cobre sin dañar la muestra.

Para ambas figuras las posiciones de los picos de C se encuentran cerca de las posiciones 1370 (D), 1590 (G) y 2800 cm^{-1} ; las ubicaciones de las bandas D y G son bastante próximas a las reportadas en la literatura para el grafito [82, 83]. Sin embargo, esto no ocurrió con el tercer pico, debido a su ancho podemos decir que es una combinación de varios picos, el cual incluye la banda ubicada en 2700 cm^{-1} , lo que sugiere una amorfización del material. Al comparar las intensidades de los picos D y G, junto con el valle entre los picos se obtuvo que el producto del proceso de síntesis fue nanografito recocido a alta temperatura, el cual es un tipo de estructura amorfa del carbono [82]. Además, debido a que la razón entre las intensidades de las bandas D y G es menor a 1 ($I_D/I_G < 1$) lo que indica que el material está oxidado, es decir, átomos de oxígeno interactúan con los defectos y los átomos de carbono terminales de la estructura, por lo que se obtuvo óxido de grafito reducido (rGO) [84].

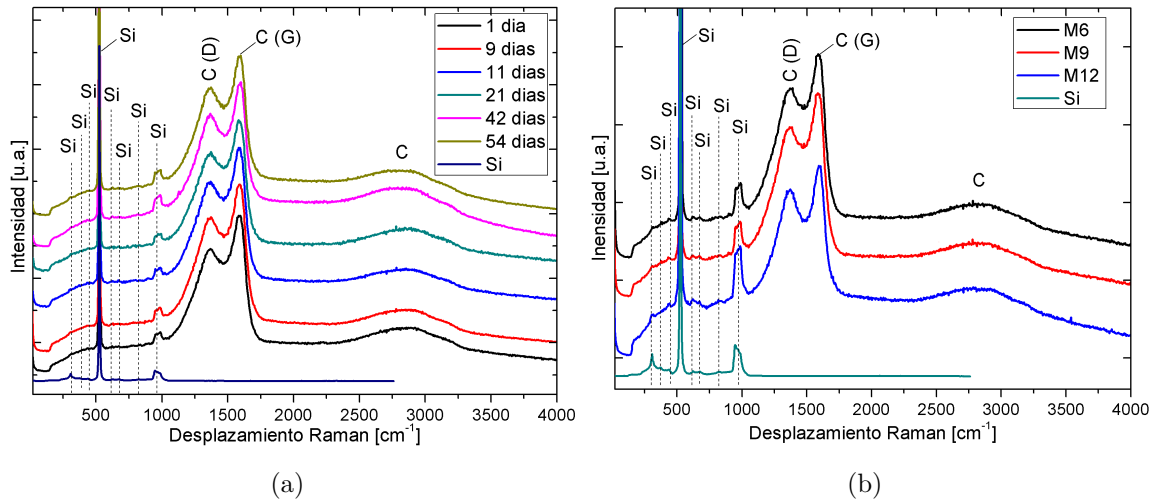


Figura 4.18: *Espectros Raman de la muestra M6 para distintos días posteriores a su síntesis (a) y comparativos entre las muestras M6 (20 nm de C y 5 nm de Cu), M9 (10 nm de C y 5 nm de Cu) y M12 (5 nm de C y 5 nm de Cu) (b).*

La figura 4.19a muestra las deconvoluciones de las bandas ubicadas entre 1000 y 1800 cm^{-1} , como se ve en la imagen se requieren 3 curvas para su ajuste cuyos centros se ubican en 1374 cm^{-1} , 1579 cm^{-1} , y 1602 cm^{-1} correspondientes a las bandas D, G y D', respectivamente. Los valores obtenidos son cercanos a los reportados en la literatura [82, 85, 86]. La banda G representa la hibridización sp^2 del carbono y está presente en todas las estructuras de este material [86, 87]. Mientras que, las bandas D y D' están asociadas a los defectos en la estructura y sus intensidades son directamente proporcionales a la concentración de estos [86, 87]. El ensanchamiento de la banda G debido a la banda D' indica una cantidad de defectos considerable [82, 85, 86].

Para la banda ubicada entre 2000 y 3600 cm^{-1} (figura 4.19b) también es una composición de 3 bandas centradas en 2704 cm^{-1} , 2933 cm^{-1} y 3150 cm^{-1} , las cuales representan a las bandas 2D, D+G y 2D', respectivamente [85, 86]. Las bandas 2D y 2D' son las bandas de segundo orden de las bandas D y D', respectivamente.

Además, sus intensidades son inversamente proporcionales a la cantidad de defectos [86]. La banda D+G es una combinación de modos, la aparición de esta banda indica una estructura amorfa [85, 86].

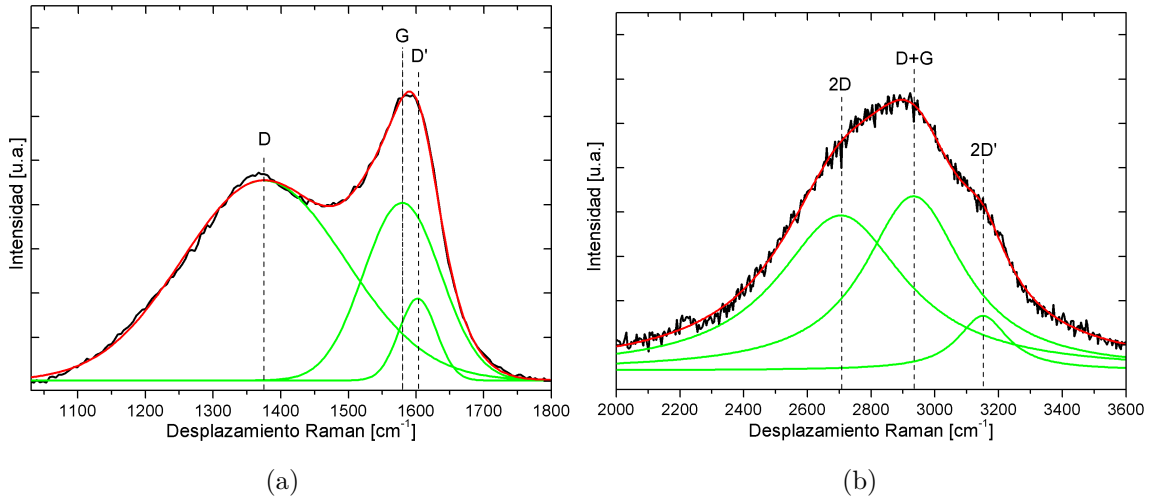


Figura 4.19: Curvas de deconvolución para las bandas ubicadas entre $1000-1800\text{ cm}^{-1}$ (a) y $2000-3600\text{ cm}^{-1}$ (b).

La espectroscopia Raman indica que la estructura de carbono sintetizada es amorfa. Además, no fue posible detectar óxidos de cobre mediante esta técnica.

4.2.4. Mediciones eléctricas de celdas solares

A continuación se analizará como varió la eficiencia de las celdas solares debido a la inclusión de partículas de Cu y C. Al igual que en la sección 4.2.1, los parámetros de interés de la celda son los siguientes: el voltaje de circuito abierto (V_{OC}), la corriente de cortocircuito (I_{SC}), el factor de llenado (FF) y la eficiencia de la celda (η).

La figura 4.20a muestra el cambio de la eficiencia de la celda 13 antes y después de agregar las partículas bajo las condiciones de M13 (5 nm de C y 2 nm de Cu). Se pudo distinguir que al agregar las partículas de carbono y Cu hubo una disminución

en I_{SC} pero el valor de V_{OC} es muy cercano al valor original, lo que produjo en una pequeña pérdida en la eficiencia de la celda debido a un leve aumento en la recombinación, la que afectó principalmente a I_{SC} . Al igual que en la sección 4.2.1, se utilizó la curva $\log(I)$ - V oscura de la celda 13 antes y después de agregar las nanopartículas con las condiciones M13 (5 nm de C y 2 nm de Cu) para observar los cambios en los valores de la corriente oscura ($\log(I)$); como se aprecia en la figura 4.20b luego de agregar las partículas el valor de la corriente oscura ($\log(I)$) es un poco mayor hasta aproximadamente 0,5 V y luego esta disminuye cerca de los 0,6 V en comparación a la celda 13 antes de la inclusión de las partículas, debido a que el aumento de la corriente cubre una mayor rango se puede inferir que existe un leve aumento en la recombinación de la celda [75].

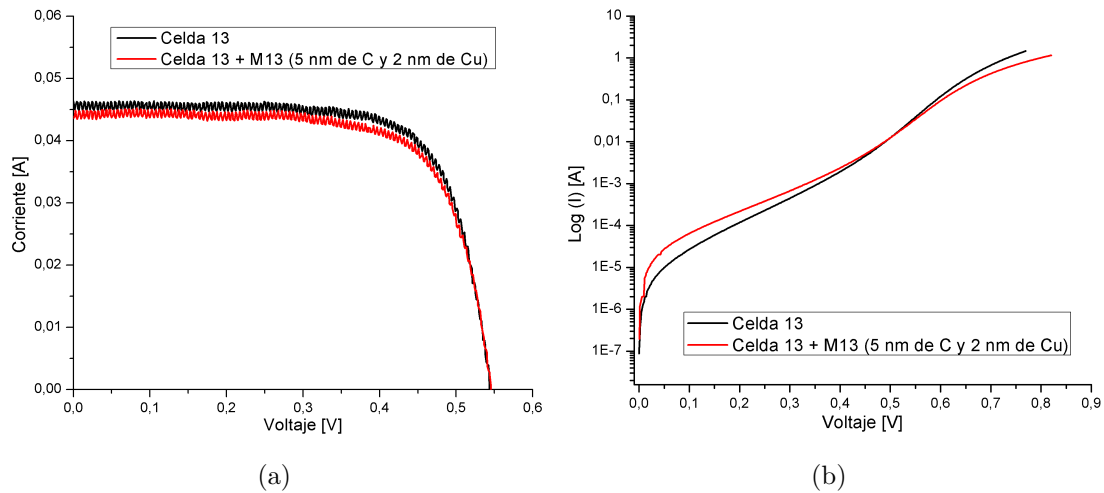


Figura 4.20: (a) Curvas I - V iluminadas de la celda 13 antes (negro) y después de agregar las nanopartículas formadas bajo las condiciones M13 (rojo). (b) Curvas $\log(I)$ - V oscura de la celda 13 antes (negro) y después (rojo) del proceso de fabricación de las nanopartículas con las mismas condiciones.

La tabla 4.9 muestra los cambios de las propiedades eléctricas de las celdas solares antes y después de la formación de las nanopartículas. Al igual que en el

estudio anterior, la eficiencia disminuyó en todas las celdas. Se debe notar que las muestras en las cuales se pulverizaron 2 nm de cobre (M7, M10 y M13) fueron las que presentaron menores cambios en las eficiencias entre sus pares con el mismo espesor nominal de carbono depositado sobre las superficies de las celdas. Además, para las mismas muestras, se pudo ver que existe una correlación entre la cantidad de carbono y la variación de la eficiencia, la cual indicó que mientras menor es la cantidad de carbono menor es el cambio en la eficiencia de la celda (figura 4.21).

A pesar de que se esperaba que al disminuir el espesor de Cu la variación de la eficiencia mejorara, es decir, se redujera la pérdida de eficiencia de la celda o aumentara la misma, no ocurrió. Una posible causa es que la densidad de las partículas formadas es baja (en comparación entre sus pares con igual cantidad de carbono), al igual que sus dimensiones.

Muestra	V_{OC} [V]	I_{SC} [A]	P_{MAX} [W]	FF	η [%]	$\Delta\eta$ [%]
Celda 6	0,54	0,045	0,018	0,74	17,7	
Celda 6+M6 (20 nm de C y 5 nm de Cu)	0,55	0,042	0,017	0,73	16,3	-1,4
Celda 7	0,52	0,046	0,017	0,71	16,6	
Celda 7+M7 (20 nm de C y 2 nm de Cu)	0,53	0,042	0,016	0,72	15,3	-1,3
Celda 8	0,54	0,046	0,018	0,72	17,8	
Celda 8+M8 (20 nm de C y 1 nm de Cu)	0,53	0,041	0,016	0,73	15,8	-2
Celda 9	0,55	0,046	0,019	0,75	18,8	
Celda 9+M9 (10 nm de C y 5 nm de Cu)	0,54	0,043	0,017	0,73	16,5	-2,3
Celda 10	0,55	0,045	0,019	0,77	18,4	
Celda 10+M10 (10 nm de C y 2 nm de Cu)	0,54	0,044	0,018	0,76	17,7	-0,7
Celda 11	0,55	0,046	0,019	0,75	18,3	
Celda 11+M11 (10 nm de C y 1 nm de Cu)	0,54	0,045	0,018	0,74	16,9	-1,4
Celda 12	0,54	0,046	0,018	0,72	17,6	
Celda 12+M12 (5 nm de C y 5 nm de Cu)	0,53	0,042	0,016	0,71	15,9	-1,7
Celda 13	0,54	0,046	0,018	0,72	18	
Celda 13+M13 (5 nm de C y 2 nm de Cu)	0,55	0,045	0,018	0,73	17,4	-0,6

Tabla 4.9: *Resumen de las propiedades eléctricas antes y después del proceso de formación de nanopartículas.*

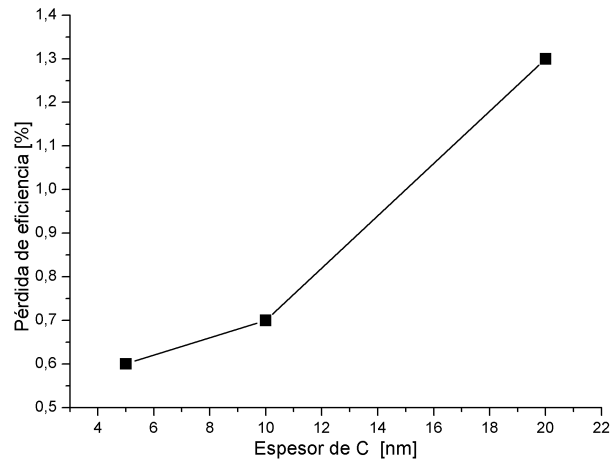


Figura 4.21: Dependencia de la variación de eficiencia en una celda solar considerando el espesor nominal evaporados de C para las celdas en que se depositaron 2 nm de Cu (M7, M10 y M13).

Capítulo 5

Simulaciones teóricas

Por los resultados presentados en el capítulo anterior, se observa que en las celdas comerciales luego de ser tratadas disminuyó su eficiencia, siendo una de sus posibles causas la oxidación del cobre. Sin embargo, no se han considerado tanto el tamaño de las partículas y la cantidad de carbono. Para aquello, es que se realizaron simulaciones computacionales basadas en la teoría de Mie, la que será descrita brevemente en el presente capítulo.

5.1. Teoría de Mie

En el año 1908 el científico alemán Gustav Mie propuso una teoría que explica del por qué las partículas de oro coloidal suspendidas en agua presentan colores variados en la absorción y dispersión de la luz [88]. Esta teoría se basa en la interacción de las ondas electromagnéticas con una partícula esférica, dando como resultado las propiedades ópticas de absorción y dispersión para una partícula de un tamaño dado y un medio determinado [26]. Si bien la teoría de Mie sólo considera partículas esféricas, ya existen aproximaciones que involucran otras simetrías e incluso partículas recubiertas [26].

El problema consiste en determinar los campos asociados de una partícula me-

tánica en todas las regiones (dentro y fuera de la partícula) en un medio dieléctrico en el cual la partícula está inmersa. Para ello se considerará que la partícula metálica esférica de un radio dado ($r = a$) es iluminada con una onda electromagnética monocromática polarizada arbitrariamente. Una vez terminado el procedimiento matemático se conocerán los coeficientes de dispersión y extinción de la partícula.

Para obtener los parámetros mencionados, Mie consideró que la partícula metálica se comporta como un dipolo eléctrico en presencia de un campo eléctrico externo, porque las cargas de esta se agrupan dependiendo de la orientación del campo externo creando un campo eléctrico interno en sentido opuesto (figura 5.1).

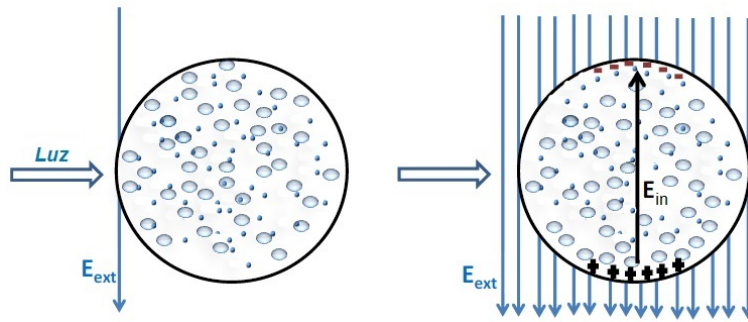


Figura 5.1: Descripción esquemática de la influencia de la luz en el ordenamiento de las cargas de la nanopartículas, es decir, la luz incidente crea un dipolo en el interior de la partícula [89].

Debido a que la teoría de Mie sólo considera una pequeña porción de la interfaz metal-dieléctrico, es decir, una zona plana, se puede utilizar la aproximación de ondas planas. De esta manera el campo eléctrico en forma general, queda descrito como:

$$\vec{E} = \vec{E}_0 e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} \quad (5.1)$$

donde \vec{k} es el vector de onda. Sin embargo, no debemos olvidar que los campos no

son independientes, ya que:

$$\begin{aligned}\nabla \times \vec{E} &= i\epsilon\mu\vec{H} \\ \nabla \times \vec{H} &= -i\epsilon\mu\vec{E}\end{aligned}\quad (5.2)$$

El vector \vec{H} representa al campo magnético, las cantidades ϵ y μ son las permitividades eléctricas y magnéticas, respectivamente. Como debemos calcular los campos en cada región del espacio, llamaremos a los campos dentro de partícula como (\vec{E}_1, \vec{H}_1) ; los campos en el medio alrededor de la partícula (\vec{E}_2, \vec{H}_2) serán la superposición de los campos incidentes (\vec{E}_i, \vec{H}_i) y dispersados (\vec{E}_s, \vec{H}_s) (Figura 5.2), es decir [26]:

$$\begin{aligned}\vec{E}_2 &= \vec{E}_i + \vec{E}_s \\ \vec{H}_2 &= \vec{H}_i + \vec{H}_s\end{aligned}\quad (5.3)$$

donde

$$\begin{aligned}\vec{E}_i &= \vec{E}_0 e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r}-\omega t)} \\ \vec{H}_i &= \vec{H}_0 e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r}-\omega t)}\end{aligned}\quad (5.4)$$

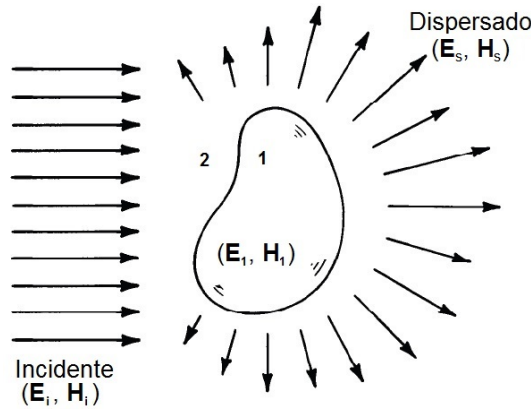


Figura 5.2: El campo incidente (\vec{E}_i, \vec{H}_i) provoca un aumento del campo en el interior de la partícula (\vec{E}_1, \vec{H}_1) y en el campo dispersado (\vec{E}_s, \vec{H}_s) en el medio alrededor de la partícula [26].

En esta geometría, la ecuación de Helmholtz [26] describe la propagación del vector de onda y además debe satisfacer las ecuaciones de Maxwell, por tanto:

$$\nabla^2 \vec{E} + k^2 E = 0 \quad (5.5)$$

aquí $k^2 = \omega^2 \epsilon_m \mu_m$, ϵ_m y μ_m son la permitividad eléctrica y magnética de la partícula metálica, ω es la frecuencia de la luz y E es la intensidad del campo eléctrico. Las condiciones de contorno asociadas para resolver las ecuaciones (5.2) son:

$$[\vec{E}_2(\vec{r}) - \vec{E}_1(\vec{r})] \times \hat{n} = 0 \quad (5.6)$$

$$[\vec{H}_2(\vec{r}) - \vec{H}_1(\vec{r})] \times \hat{n} = 0 \quad (5.7)$$

Siendo \vec{r} el vector posición de la superficie de la esfera y \hat{n} es un vector normal a la superficie. Si consideramos que deseamos conocer la dispersión producida por una onda plana que está polarizada en el eje x, entonces podemos escribir el campo eléctrico incidente \vec{E}_i en coordenadas esféricas como:

$$\vec{E}_i = E_0 e^{ikr \cos \theta \hat{i}} \quad (5.8)$$

donde $\hat{i} = \sin \theta \cos \phi \hat{r} + \sin \theta \sin \phi \hat{\theta} - \cos \theta \hat{\phi}$. Para lograr resolver la ecuación (5.5) el campo eléctrico incidente (ec. 5.8) debe ser escrito a través de una serie infinita, que satisfaga la condición de contorno (ecs. 5.6 y 5.7), lo que involucra polinomios armónicos esféricos de Bessel, Hankel y Legendre [26]. Una vez finalizado el proceso, tenemos que:

$$\vec{E}_i = E_0 \sum_{n=1}^{\infty} i^n \frac{2n+1}{n(n+1)} (\vec{M}_{oln}^{(1)} - \vec{N}_{eln}^{(1)}) \quad (5.9)$$

Los términos $\vec{M}_{oln}^{(1)}$ y $\vec{N}_{eln}^{(1)}$ son vectores cuyos componentes están compuestos de operaciones de los polinomios mencionados. Debido a la relación (5.2) \vec{H}_i se puede obtener calculando el rotacional de la ecuación (5.9):

$$\vec{H}_i = -\frac{k}{\omega \mu_d} E_0 \sum_{n=1}^{\infty} i^n \frac{2n+1}{n(n+1)} (\vec{M}_{eln}^{(1)} - \vec{N}_{oln}^{(1)}) \quad (5.10)$$

Al igual que la ecuación (5.9) los términos vectoriales de la ecuación (5.10) son vectores compuestos de las funciones armónicas, mientras que μ_d es la permitividad magnética del medio dieléctrico. Debemos expandir los campos electromagnéticos de dispersión (\vec{E}_s, \vec{H}_s) y dentro de la esfera (\vec{E}_1, \vec{H}_1) en términos de los armónicos esféricos, lo que se logra aplicando las condiciones de contorno (ecs. 5.6 y 5.7) en la dirección radial, obteniendo [26]:

$$\vec{E}_1 = \sum_{n=1}^{\infty} E_n (c_n \vec{M}_{oln}^{(1)} - id_n \vec{N}_{eln}^{(1)}) \quad (5.11)$$

$$\vec{H}_1 = -\frac{k_m}{\omega \mu_m} \sum_{n=1}^{\infty} E_n (d_n \vec{M}_{eln}^{(1)} - ic_n \vec{N}_{oln}^{(1)}) \quad (5.12)$$

$$\vec{E}_s = \sum_{n=1}^{\infty} E_n (ia_n \vec{N}_{eln}^{(3)} - b_n \vec{M}_{oln}^{(3)}) \quad (5.13)$$

$$\vec{H}_s = \frac{k}{\omega \mu_d} \sum_{n=1}^{\infty} E_n (ib_n \vec{N}_{oln}^{(3)} - a_n \vec{M}_{eln}^{(3)}) \quad (5.14)$$

En estas ecuaciones $E_n = i^n E_0 (2n+1)/n(n+1)$; μ_m y k_m son la permitividad y la propagación de la onda en la partícula, respectivamente. Los términos vectoriales son de la misma naturaleza que en las ecuaciones anteriores. Las constantes c_n y d_n son los coeficientes del campo dentro de la partícula, mientras que a_n y b_n se denominan coeficientes de dispersión [26].

Para determinar los valores de estos coeficientes se deben aplicar las condiciones de borde (ecs. 5.6 y 5.7) en sus componentes angulares [26]. Sin embargo, nuestro interés se centra principalmente en los coeficientes de dispersión, por tanto [26]:

$$a_n = \frac{m\psi_n(mx)\psi'_n(x) - \psi_n(x)\psi'_n(mx)}{m\psi_n(mx)\xi'_n(x) - \xi_n(x)\psi'_n(mx)} \quad (5.15)$$

$$b_n = \frac{\psi_n(mx)\psi'_n(x) - m\psi_n(x)\psi'_n(mx)}{\psi_n(mx)\xi'_n(x) - m\xi_n(x)\psi'_n(mx)} \quad (5.16)$$

donde ψ_n y ξ_n son las funciones de Riccati-Bessel. Además:

$$\begin{aligned} x = ka &= \frac{2\pi a}{\lambda} \\ m &= \frac{\epsilon_m}{\epsilon_d} \end{aligned} \quad (5.17)$$

Aquí a es el radio de la partícula, ϵ_m y ϵ_d son las permitividades eléctricas de la partícula y del dieléctrico, respectivamente.

Una vez conocidos los campos eléctricos y magnéticos, dentro y fuera de la partícula, se puede determinar el vector de Poynting, el cual se obtiene realizando el producto vectorial entre los campos eléctrico y magnético. Si tomamos como ejemplo los campos dispersados, obtenemos:

$$\vec{S}_{sca} = \vec{E}_s \times \vec{H}_s \quad (5.18)$$

A partir del vector de Poynting podemos conocer la razón de energía electromagnética que atraviesa una partícula esférica de radio r y área A . En este caso la cantidad de energía dispersada por la partícula se determina mediante [26]:

$$W_{sca} = - \int_A \vec{S}_{sca} \cdot \hat{r} dA \quad (5.19)$$

Existen relaciones semejantes para la razones de energía de absorción y extinción. Sin embargo, es necesario establecer la cantidad de energía dispersada por la sección transversal de la partícula, lo que es determinado por:

$$\sigma_{sca} = \frac{W_{sca}}{I_0} \quad (5.20)$$

donde I_0 es la radiación total incidente. Desarrollando las expresiones (5.18), (5.19) y (5.20) para la dispersión y realizando un tratamiento análogo para la extinción, obtenemos los coeficientes de dispersión (σ_{sca}) y extinción (σ_{ext}) de la sección transversal de las partículas esféricas [26]:

$$\sigma_{sca} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1)(|a_n|^2 + |b_n|^2) \quad (5.21)$$

$$\sigma_{ext} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1)Re\{a_n + b_n\} \quad (5.22)$$

No obstante, se debe conocer la cantidad total de radiación dispersada, absorbida y extinguida por la partícula. Esto se consigue obteniendo las eficiencias de los

fenómenos mencionados, los que se obtienen a partir de las siguientes igualdades:

$$Q_{sca} = \frac{\sigma_{sca}}{G} \quad (5.23)$$

$$Q_{ext} = \frac{\sigma_{ext}}{G}$$

donde G es el área de la partícula ($G = \pi a^2$), lo que nos lleva a las expresiones de las eficiencias de dispersión y extinción [26]:

$$Q_{sca} = \frac{\lambda^2}{2\pi^2 a^2} \sum_{n=0}^{\infty} (2n+1)(|a_n|^2 + |b_n|^2) \quad (5.24)$$

$$Q_{ext} = \frac{\lambda^2}{2\pi^2 a^2} \sum_{n=0}^{\infty} (2n+1) Re\{a_n + b_n\} \quad (5.25)$$

En las ecuaciones (5.24) y (5.25) se reemplazó el valor de k . Los fenómenos de dispersión, extinción y absorción están íntimamente relacionadas con las propiedades ópticas del material y el medio. El coeficiente de absorción Q_{abs} se puede determinar a través de la siguiente relación [26]:

$$Q_{ext} = Q_{sca} + Q_{abs} \quad (5.26)$$

por tanto:

$$Q_{abs} = Q_{ext} - Q_{sca} \quad (5.27)$$

Conociendo estos tres parámetros es posible conocer el comportamiento de la interacción de la luz con las nanopartículas en un medio dieléctrico.

A partir de las ecuaciones (5.24) y (5.25) se realizaron simulaciones teóricas en ambiente MATLAB, para estudiar el comportamiento de las nanopartículas de cobre embebidas en un medio de silicio. Además, se realizaron simulaciones del comportamiento de las nanopartículas de cobre recubiertas con carbono en el mismo medio, con el fin de analizar los cambios en las propiedades ópticas entre las partículas de cobre y las mismas recubiertas de carbono.

5.2. Resultados

5.2.1. Partículas de cobre en silicio

Las propiedades ópticas para realizar las simulaciones fueron aquellas reportas para cobre por Jhonson y Christy [90] y para el silicio por Green [92].

Como una manera de asegurar que el modelo teórico era confiable se realizaron simulaciones teóricas de nanopartículas de cobre en vacío y embebidas en un medio como agua para poder contrastarlos con lo datos experimentales disponibles. El tamaño de las nanopartículas fue de 10 nm de radio. Este tamaño fue tomado para asegurar que la eficiencia de extinción fuera prácticamente pura absorción con una componente mínima de dispersión. En la figura 5.3 se presentan los resultados de las simulaciones. En primer lugar vemos que tanto en vacío como en agua se predice que el máximo de la eficiencia de absorción aparece alrededor de los 550 nm. La única diferencia que en agua, por se un medio altamente polarizable, favorece la absorción (en la posición del pico máximo), aumentando su eficiencia (intensidad) en un factor una poco más de 2 (de 0.18 a 0.41) con respecto al medio en vacío. Se ha establecido experimentalmente que la absorción entre los 540 y 580 nm corresponde a la absorción dada por la resonancia plasmónica de las nanopartículas de cobre [91]. Además, recientemente fue reportado que nanopartículas de cobre dispersas en agua presentó una absorción en torno a los 569 nm, que fue atribuido a la absorción plasmónica del Cu [34]. De esta manera, el acuerdo entre los resultados experimentales y el de las simulaciones teóricas resultaron bien satisfactorios, considerando además que todos los resultados indican una baja eficiencia (intensidad) en la absorción plasmónica del cobre en los medios considerados.

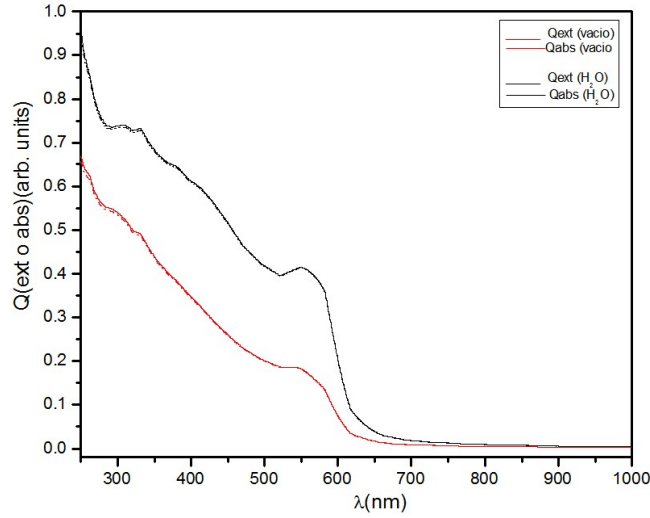


Figura 5.3: *Eficiencias de extinción y absorción para nanopartículas de Cu en vacío (rojo) y en agua (negro).*

Establecido que las simulaciones teóricas entregaban resultados cualitativamente confiables, se procedió a realizar simulaciones de nanopartículas de cobre embebidas en un medio de silicio como modelo básico para estudiar el comportamiento de las nanopartículas de cobre en una celda solar. Las simulaciones de las eficiencias de absorción y extinción en función de la longitud de onda se realizaron para diferentes radios ($r = a$) de las partículas. Los tamaños de las nanopartículas de Cu utilizados fueron $a=10$ nm (figura 5.4a), $a=25$ nm (figura 5.4b), $a=50$ nm (figura 5.4c) y $a=100$ nm (figura 5.4d). Al comparar las figuras 5.3 y 5.4a se observa primero que el medio silicio provocó que la absorción de las nanopartículas de cobre se desplace hacia longitudes de onda más larga, cuyo máximo se centró alrededor de los 850 nm, además de provocar un ensanchamiento del pico entre los 700 y 1000 nm y segundo, aumentó significativamente la intensidad de la absorción (de 0,41 a prácticamente una factor de 12). Además, si lo comparamos con el espectro solar, la zona de los 700 a 1000 nm representa una parte bastante significativa del total de la radiación aprovechable para provocar una absorción favorable, indicando que las nanopartículas de Cu embebidas en celdas de silicio debería contribuir a

aumentar la eficiencia de la celda, como así lo indican los resultados recientemente reportados [34].

Si el radio de la partícula es de 25 nm (figura 5.4b) se observa que el pico principal de absorción se desplazó en torno a los 950 nm y hay otro de menor intensidad cercano a los 800 nm. También se puede notar que la dispersión comienza a dominar, debido a una disminución de la eficiencia de absorción con respecto a la eficiencia de extinción.

Para las figuras 5.4c y 5.4d vemos que esta tendencia aumenta, es decir, la dispersión es el mecanismo dominante. Al igual que en la figura 5.4b, existen picos principales y secundarios de absorción. Los picos principales están ubicados cerca de los 900 y 1000 nm, mientras que los secundarios se encuentran alrededor de 800 y 840 nm para radios de 50 y 100 nm, respectivamente.

En general podemos decir que a medida que los radios de las nanopartículas aumentan, aumenta la dispersión, lo que produce una disminución en la absorción. También al tener nanopartículas de mayor tamaño disminuye la eficiencia de extinción, dada por una disminución de la intensidad de la eficiencia, produciendo picos de menor altura y más anchos, con un desplazamiento hacia longitudes de onda más grandes (desplazamiento hacia el rojo). Finalmente, no existe una correlación monótona entre el tamaño de las partículas y la disminución de los picos de absorción.

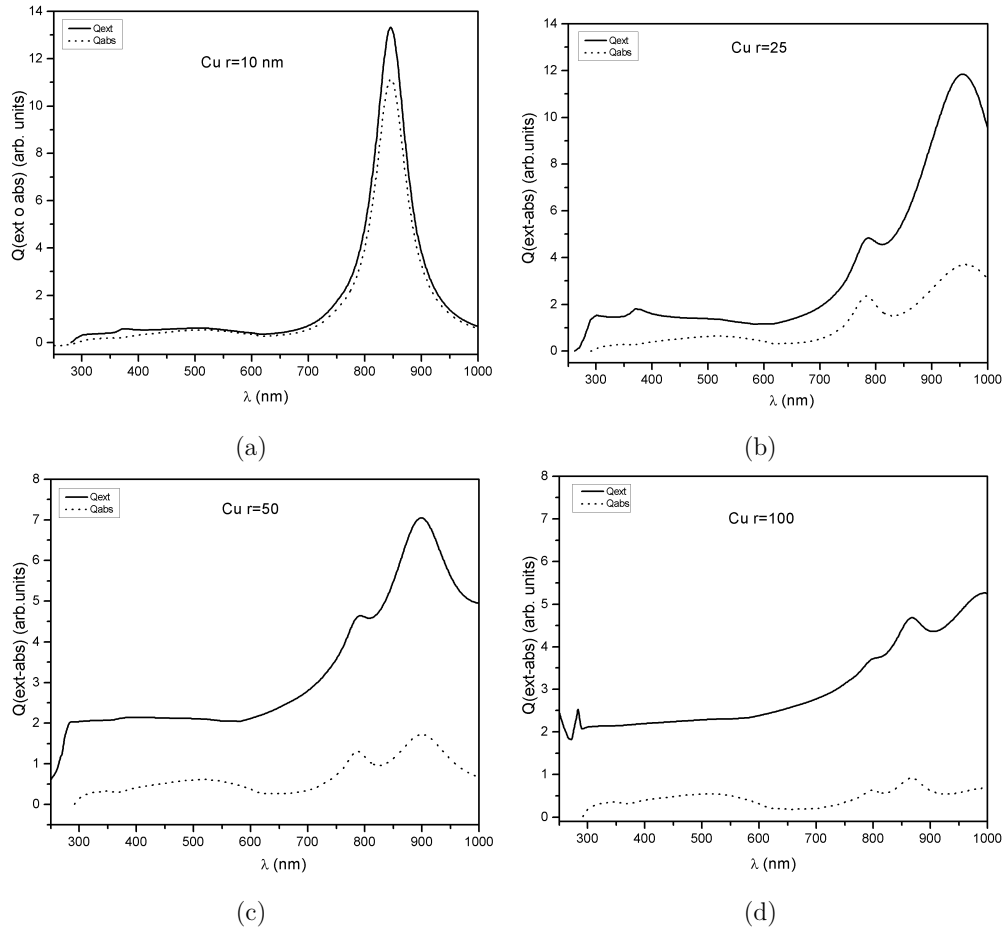


Figura 5.4: Gráficos de eficiencias de absorción y extinción versus longitudes de ondas para radios de: (a) 10 nm, (b) 25 nm, (c) 50 nm y (d) 100 nm de nanopartículas de cobre.

5.2.2. Partículas de cobre recubiertas de carbono embebidas en silicio

Para las simulaciones de nanopartícula de cobre recubiertas con carbono, se usaron las propiedades ópticas para carbono reportadas por Djurišić y Li [93].

Al igual que en la sección anterior se presentarán gráficos que muestran el comportamiento de las partículas considerando distintos tamaños de las partículas

de cobre. Cada tamaño de la partícula es caracterizado por un radio interno dado a la partícula de cobre ($r = a$) y un radio externo debido a la partícula de cobre recubierta con carbono ($r = b$). La figura 5.5 muestra curvas de eficiencia para nanopartículas de cobre de $a=10$ nm pero con distinta cantidad de recubrimiento de carbono, correspondiente al 10 %, 20 % y 30 % del radio total de la partícula, es decir, $b=11$, 12 y 13 nm, respectivamente. Los porcentajes de carbono mencionados se mantuvieron para nanopartículas de cobre de 25 y 50 nm de radio (figuras 5.6 y 5.7).

En las figuras 5.5a, 5.5b y 5.5c se observa que la absorción predomina sobre el mecanismo de dispersión, produciendo un ensanchamiento de los picos con respecto a las nanopartículas sin recubrir, con un desplazamiento paulatino del máximo de absorción hacia longitudes de onda más larga y disminución de la eficiencia de absorción con el aumento de porcentaje de carbono.

Si se aumenta el radio de las nanopartículas de cobre a 25 nm (figuras 5.6) se ve que disminuye la absorción, con un predominio del mecanismo de dispersión. Además, se produce un desplazamiento del máximo de absorción cercano a los 1000 nm (desplazamiento hacia el rojo), con una disminución significativa tanto para la eficiencia de extinción como de la absorción con respecto a las nanopartículas de cobre de igual tamaño sin recubrir.

Si el tamaño de las nanopartículas de cobre aumenta, pero conservando el porcentaje de carbono (por ejemplo: figuras 5.5a, 5.6a y 5.7a), se observa primero que la dispersión aumenta pero con pérdidas de eficiencias cada vez mayores, reflejado por una disminución de las intensidades en las eficiencias tanto de extinción como de absorción y segundo, un corrimiento del máximo de absorción hacia el rojo mucho mayor en comparación con nanopartículas de cobre sin recubrir (desplazamiento mayores a los 1000 nm).

A partir de los resultados obtenidos desde las simulaciones teóricas, se puede concluir que tanto el tamaño de las nanopartícula de cobre como el porcentaje de

carbono que las recubre son relevantes, porque a medida que aumenta el radio de la partícula de cobre aumenta la dispersión de la luz y, un aumento del porcentaje de carbono disminuye tanto las eficiencias de extinción y absorción, predecando una pérdida significativa de la eficiencia de la resonancia plasmónica del cobre.

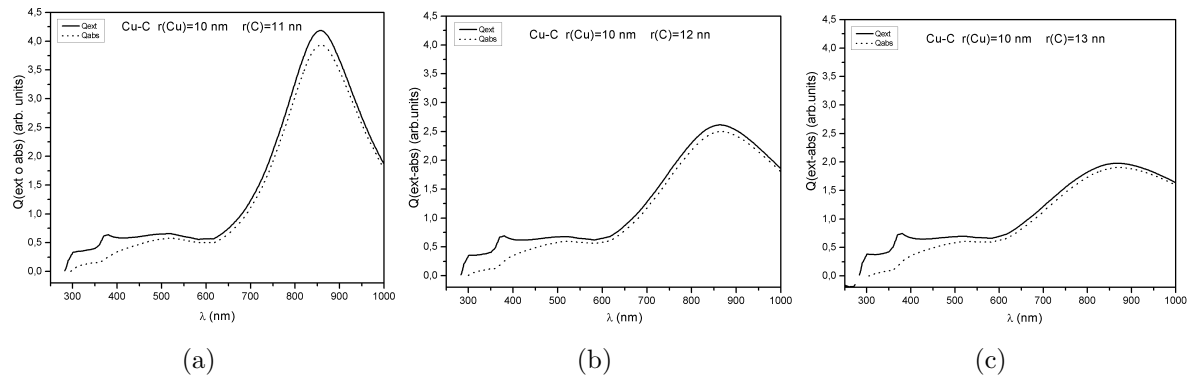


Figura 5.5: Gráficos de eficiencias de absorción y extinción versus longitudes de ondas para partículas de cobre de 10 nm de radio y 11 nm (10 %) (a), 12 nm (20 %) (b) y 13 nm (30 %) (c) de radio total (porcentaje de recubrimiento con carbono de la partícula).

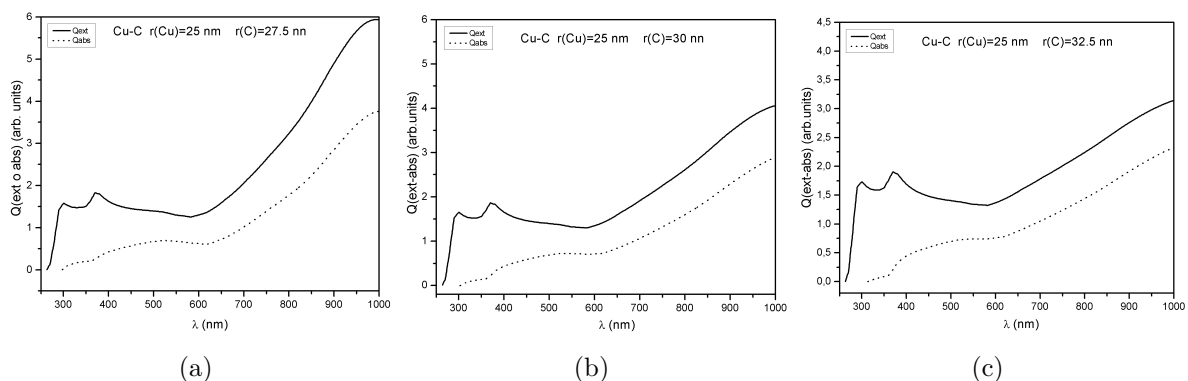


Figura 5.6: Curvas de eficiencias de absorción y extinción versus longitudes de ondas para partículas de cobre de 25 nm de radio y 27,5 nm (10 %) (a), 30 nm (20 %) (b) y 32,5 nm (30 %) (c) de radio total (porcentaje de recubrimiento de la partícula).

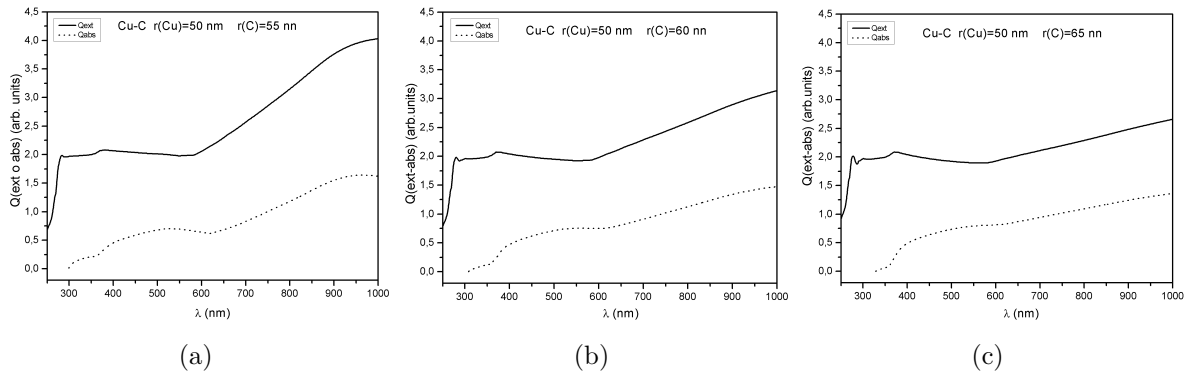


Figura 5.7: Gráficos de eficiencias de absorción y extinción versus longitudes de ondas para partículas de cobre de 50 nm de radio y 55 nm (10 %) (a), 60 nm (20 %) (b) y 65 nm (30 %) (c) de radio total (porcentaje de recubrimiento de la partícula).

Capítulo 6

Discusión y Conclusiones

6.1. Discusión

Como mostraron los espectros XPS, hay cobre oxidado en las nanopartículas de cobre recubiertas con carbono que se manifestaron después de 60 días a partir de la fabricación de estas sobre una oblea de silicio. Una posible explicación sería que el carbono no cubrió completamente al cobre. Por el contrario, si el carbono recubrió al Cu totalmente, esta oxidación podría deberse a la naturaleza amorfa del carbono, que posibilitaría que átomos de oxígeno difundiesen a través de los defectos de las capas de carbono, tipo grafiticas, hasta llegar a cobre. Una protección efectiva de cobre por carbono se ve avalada por el hecho que se detectó la presencia de carburo de cobre, cuyo compuesto se comporta como cobre metálico. Este último resultado sugeriría que una protección por recubrimiento de carbono mejoraría si se formara una estructura más cristalina o menos amorfa entorno a las nanopartículas de cobre.

Al comparar ambos procesos de fabricación, con y sin recubrimiento de carbono, se pudo notar que en el segundo proceso (con recubrimiento de carbono) el tamaño de partículas fue menor, su distribución fue más homogénea y su densidad de partículas fue mayor, lo que podría atribuirse a la inclusión de carbono junto con

la mayor temperatura durante la pulverización.

A pesar que las eficiencias después de ambos procesos de síntesis decrecieron, las menores pérdidas de eficiencia se obtuvieron en el segundo proceso, lo que podría deberse al menor tamaño y mayor densidad de partículas en la superficie de las celdas de Si en comparación al primer proceso (sin recubrimiento de carbono). Además en el segundo proceso (C y Cu) disminuyó la recombinación de electrones en relación al primer proceso (sólo Cu), lo que puede atribuirse a la presencia de carburo de cobre que tiene un comportamiento metálico. Para ambos estudios el mejor resultado, es decir, la celda con menor pérdida de eficiencia se obtuvo cuando se evaporaron 2 nm de Cu, siendo la muestra con menor cambio de eficiencia M13 (5 nm de C y 2 nm de Cu). También, el estudio indica que las variaciones de la eficiencia de las celdas solares dependen tanto de las cantidades pulverizadas de cobre (desde los 2 nm) como del recubrimiento por carbono, que inciden en el tamaño de las nanopartículas obtenidas.

Las simulaciones teóricas realizadas indicaron que para tener una alta eficiencia de la resonancia plasmónica de nanopartículas de cobre embebidas en un medio de silicio, se deben tener partículas de no más de 25 nm de radio (o 50 nm de diámetro) ya que al aumentar el tamaño de la partícula la absorción decrece y aumenta la dispersión de la luz, siendo la absorción prácticamente nula para partículas sobre 100 nm de radio. Además, la cantidad de recubrimiento incidió en la eficiencia de absorción: mientras mayor fue el porcentaje del recubrimiento de carbono, la absorción disminuyó y también produjo un desplazamiento hacia el rojo de la posición del pico de máxima absorción. Este último efecto fue aún más pronunciado con el aumento de las nanopartículas recubiertas con carbono.

Si contrastamos las tendencias entre las eficiencias después de la inclusión de las nanopartículas y los resultados de las simulaciones teóricas, se observa que tanto la eficiencia experimental de una celda solar y la eficiencia teórica de absorción dependen del tamaño de las partículas de Cu para deposiciones iguales o mayores

a 2 nm. En ambos casos (teórico y experimental), al aumentar el tamaño de las nanopartículas de Cu las eficiencias decrecen. Esto último está indicando que la eficiencia de la celda solar depende directamente de la luz absorbida por la partícula, mientras menor es la luz absorbida (o más dispersada) por las partículas mayor es la pérdida de eficiencia.

En cuanto a la cantidad de carbono que recubre las nanopartículas de Cu, se apreció que un aumento de la cantidad del recubrimiento por carbono, este produjo una disminución de la eficiencia de la celda solar, resultado que está de acuerdo con los resultados obtenidos desde las simulaciones teóricas. Estas últimas mostraron que la eficiencia de extinción disminuye, al aumentar la cantidad de carbono que recubre a las nanopartículas de cobre, lo que implicaría que la interacción de la luz con la nanopartículas de Cu es menor, produciendo pérdida en la eficiencia de la celda.

A pesar que en las muestras el promedio del tamaño de las partículas fabricadas fue inferior a 50 nm de diámetro (lo que está en el rango óptimo según las simulaciones teóricas) la eficiencia decreció, resultado que fue atribuido a la formación de óxidos de Cu. Finalmente, no se pudo establecer experimentalmente el porcentaje de recubrimiento de carbono con relación al radio de la partícula de Cu, que se creen que son críticas para tener un aumento significativo de la eficiencia de la celda solar inducida por la inclusión de nanopartículas de cobre en la superficie de la celda.

6.2. Conclusiones

Mediante la pulverización catódica se lograron formar nanopartículas a través de dos procesos, con y sin recubrimiento de carbono, obteniéndose en el segundo método (con recubrimiento de carbono) un menor tamaño y mayor homogeneidad de las partículas resultantes.

La espectroscopia Raman indicó que el carbono luego del proceso de fabricación presentó características amorfas.

Los resultados de XPS indicaron que el carbono evitó en parte la oxidación del cobre, atribuido a la formación de carburo de cobre en la superficie de la nanopartícula de cobre, que se comporta como cobre metálico. Además, se cree que el carbono no recubrió completamente a las nanopartículas de Cu, permitiendo su paulatina oxidación.

Para ambos procesos de síntesis la eficiencia global de la celda solar disminuyó, pero esta variación fue menor para las celdas solares con nanopartículas de Cu recubiertas con carbono, encontrándose una menor recombinación en este tipo de celdas en comparación con celdas con nanopartículas de cobre sin recubrir.

Las simulaciones mostraron que el carbono es un buen recubrimiento para nanopartículas de Cu pero para tamaño de partículas menores a 25 nm de radio, parámetro que debe ser controlado en el proceso de fabricación a nivel experimental.

Finalmente, las simulaciones mostraron también que el espesor del recubrimiento de carbono es crítico y no debería ser superior a un 20 % con respecto al radio de la nanopartícula de Cu, otro parámetro que debería ser controlado en el proceso de fabricación, para no tener pérdida significativa en la eficiencia de absorción dada a la resonancia plasmónica de las nanopartículas de Cu que se vería reflejado en un aumento efectivo de la eficiencia de conversión fotoeléctrica de la celda solar.

Bibliografía

- [1] M. A. Green , *Semicond. Sci. Technol.* **8**(1993): 1-12
- [2] M. A. Green , "*Third Generation Photovoltaics*", Springer, Nueva Springer, Nueva York, 2003.
- [3] D. M. Schaadt , B. Feng, T. Yu, *Appl. Phys. Lett.* **86**(2005): 063106.
- [4] D. Derkacs, S. H. Lim, P. Matheu, W. Mar, E. T. Yu, *Appl. Phys. Lett.* **89**(2006): 093103.
- [5] S. Pillai , "*Surface plasmon for enhanced thin-film silicon solar cells and light emitting diodes*", Thesis submitted to the University of New South Wales in fulfilment of the requirements for the degree of Doctor of Philosophy, October 2007.
- [6] S. Pillai, K. R. Catchpole, T. Trupke, M. A. Green, *J. Appl. Phys.* **101**(2007): 093105
- [7] O. A. Yeshchenko, I. M. Dmitruk, A. M. Dmytruk, A. A. Alexeenko, *Phys. Appl. B* **75**(2007): 085434
- [8] M. V. Mandke, H. M. Pathan, *J. Electroan. Chem.* **686**(2012): 19–24.
- [9] H. Amekura, N. Kishimoto, *J. Appl. Phys.* *94*(2003): 2585.

- [10] A. N. Golubev, S. I. Nikitin, M. A. Smirnov, L. A. Stepanov, *J. of Phys.: Conf. Series* **324**(2011): 012038.
- [11] K. Stewart, “*Influence of copper on the carrier lifetime of n-type and p-type silicon*”, Proc. 11° Workshop on crystalline silicon solar cell materials and processes, Estes Park, Colorado, 2001, pp. 212-215.
- [12] S. Wang, X. Huang, Y. He, H. Huang, Y. Wu, L. Hou, *Carbon* **50**(2012): 2119-2125.
- [13] R. Williams, *J. Chem. Phys.* **32**(1960): 1505-1514.
- [14] M. Wolf, “*Historical Development of Solar Cells*”, in *Solar Cells*, ed. C.E.Backus, New York: IEEE press 1976.
- [15] R. Siegel and J. R. Howell, “*Thermal Radiation Heat Transfer*”, McGraw-Hill, New York, 1972.
- [16] M. Green, “*Solar Cells: Operating Principles, Technology and System Applications*”. Prentice-Hall series in solid state physical electronics, E.E.U.U., 1982.
- [17] P. R. Gast. “*Solar radiation,*” in *Handbook Geophysics*, ed. C.F. Campen et al. New York: Macmillan,1960: 14-30.
- [18] B. Y. Liu and R. C. Jordan, *Solar Energy* **4**(1960). pp 1-19.
- [19] H. Poggi-Varaldo, A. Martínez, J Pineda-Cruz, S. Caffarel-Méndez, “*Libro de Ciencia y Tecnología N°2: Tecnologías Solar-Eólica-Hidrógeno-Pilas de Combustible como Fuentes de Energía*”, Tecnológico de Estudios Superiores de Ecatepec, México, 2009.
- [20] Y. Matsumoto, *Caos Conciencia* **5**(2011):32-44

- [21] M. Faraday, *Philos. Trans. R. Soc. London* **147**(1857): 145.
- [22] H. R. Stuart, D. G. Hall, *Appl. Phys. Lett.* **73**(1998): 3815.
- [23] K. R. Catchpole, A. Polman, *Optics Express* **16**(2008):21793.
- [24] S. M. Morton, D. W. Silverstein, L. Jensen, *Chem. Rev.* **111**(2011): 3962-3994.
- [25] J. A. Schuller, E. S. Barnard, W. Cai, Y. C. Jun, J. S. White, M. L. Brongersma, *Nature Materials* **9**(2010): 193-204.
- [26] C. F. Bohren, D. R. Huffman, “*Absorption and Scattering of Light by Small Particles*”, Wiley, 2008.
- [27] H. A. Atwater, A. Polman, *Nature Materials* **9**(2010): 205-213.
- [28] H. R. Stuart, D. G. Hall, *Appl. Phys. Lett.* **69**(1996): 2327-2329.
- [29] M. Kirkengena, J. Bergli, Y. M. Galperin, *J. Appl. Phys.* **102**(2007): 093713.
- [30] H. Raether, *Surface Plasmons on Smooth and Rough Surfaces and on Gratings*, Springer, 1988.
- [31] V. E. Ferry, L. A. Sweatlock, D. Pacifici, H. A. Atwater, *Nano Lett.* **8**(2008): 4391-4397.
- [32] Zi Ouyang, “*Electron-Beam Evaporated Polycrystalline Silicon Thin-film Solar Cells: Paths to Better Performance*”, Thesis submitted to the University of New South Wales in fulfilment of the requirements for the degree of Doctor of Philosophy, October 2011.
- [33] A. A. Istranov, E.R.Weber, *J. Electrochem. Soc.* **149**(2002): G21-G30.
- [34] M. L. de Sousa, P. Corio, A. G. Brolo, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**(2012): 15722-15728.

- [35] Biblioteca del congreso nacional (sección de estudios), “*El Parlamento y el Hecho Mundial de la Gran Minería del Cobre Chileno I*”, editorial Andrés Bello, Santiago de Chile, 1972.
- [36] K. Judai, S. Numao, J. Nishijo, N.Nishi, *J. Mol. Cat. A: Chem.* **347**(2011): 28–33.
- [37] S. T. H. Sherazi, R. A. Soomro, S. N. Memon, *Adv. Mat. Res.* **829**(2014): 93-99.
- [38] T. M. D. Dang, T. T. T. Le, E. Fribourg-Blanc, M. C. Dang, *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. and Nanotech.* **2**(2011): 015009.
- [39] Q. L. Zhang, Z. M. Yang, B. J. Ding, X. Z. Lan, Y. J. Guo, *Trans. Nonferrous Metals Soc. of China* **20**(2010): s240–s244.
- [40] G. H. Chan, J. Zhao, E. M. Hicks, G. C. Schatz, R. P. van Duyne, *Nano Letters* **7**(2007): 1947–1952.
- [41] W. Yu, H. Xie, L. Chen, Y. Li, *Powder Technology* **197**(2010): 218–221.
- [42] A. Ghasemi, E. Ghasemi, E. Paimozd, *J. Mag. and Mag. Mat.* **323**(2011): 1541–1545.
- [43] J. Ramyadevi, K. Jeyasubramanian, A. Marikani, G. Rajakumar, A. A. Rahman, *Materials Letters* **71**(2012): 114–116.
- [44] T. Theivasanthi, M. Alagar, *Ann. Bio. Res.* **2**(2011): 368–373.
- [45] S. K. Sengar, B. R. Mehta, R. Kumar, V. Singh, *Sci. Rep.* **3**(2013): 2814.
- [46] S. Giuffrida, L. L. Costanzo, G. Ventimiglia, C. Bongiorno, *J. Nanopart. Res.* textbf10(2008): 1183.
- [47] C. Wu, B. P. Mosher, T. Zeng, *J. Nanopart. Res.* **8**(2006): 965.

- [48] H. X. Zhang, U. Siegert, R. Liu, W. B. Cai, *Nanoscale Res. Lett.* **4**(2009): 705.
- [49] R. Sierra-Ávila, M. Pérez-Alvarez, G. Cadenas-Pliego, C. A. Ávila-Orta, R. Betancourt-Galindo, E. Jiménez-Regalado, R. M. Jiménez-Barrera, J. G. Martínez-Colunga, *J. Nanomat.* **2014**(2014): 361791.
- [50] X. Zhang, H. Yin, X. Cheng, H. Hu, Q. Yu, A. Wang, *Mater. Res. Bull.* **41**(2006): 2041.
- [51] X. Cheng, X. Zhang, H. Yin, A. Wang, Y. Xu, *Appl. Surf. Sci.* **253**(2006): 2727.
- [52] S. Hussain, A. K. Pal, *Bull. Mater. Sci.* **29**(2006): 553–557.
- [53] M. Ohring. “*The Material Science of Thin Films*”, Academic press, E.E.U.U., 1992.
- [54] M. S. Niasari, F. Davar, *Mater. Lett.* **63**(2009): 441.
- [55] D. B. Pedersen, S. Wang, *J. Phys. Chem. C* **111**(2007): 17493-17499.
- [56] M. Yeadon, J. C. Yang, M. Ghaly, D. L. Olynick, R. S. Averbach, J. M. Gibson, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **457**(1997): 179-184.
- [57] R. M. Tilaki, A. Irajizad, S. M. Mahdavi, *Appl. Phys. A* **88**(2007): 415–419.
- [58] Z. Yan, R. Bao, C. Z. Dinu, Y. H. A. N. Caruso, D. B. Chrisey, *J. Optoelectron. Adv. mat.* **12**(2010): 437-439.
- [59] N. V. Tarasenko, A. V. Butsen, E. A. Nevar, *App. Surf. Sci.* **247**(2005): 418–422.
- [60] J. Sarkar, “*Sputtering Materials for VLSI and thin Film Devices*”, William Andrew (Elsevier), E.E.U.U., 2014.

- [61] W. R. Grove, *Philosophical Transactions* **142**(1852): 87.
- [62] D. Bermejo, *Introducción a la espectroscopia Raman*", Secretaría general de la organización de los Estados Americanos, EE.UU., 1988: 1-4.
- [63] L. Reimer, "*Scanning Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis*", 2° ed. Springer-Verlag, Nueva york, 1998. pag 1-3.
- [64] S. Ebnesajjad , C. Ebnesajjad, "*Surface treatment of materials for adhesion bonding*", William Andrew, E.E.U.U., 2006, pag 48-49.
- [65] J. Schweitzer, Radiological and Environmental Management (Purdue University): [http : //www.purdue.edu/REM/rs/graphics/sem2.gif](http://www.purdue.edu/REM/rs/graphics/sem2.gif).
- [66] S. Ebnesajjad, C. Ebnesajjad, "*Surface treatment of materials for adhesion bonding*", William Andrew, E.E.U.U., 2006.
- [67] B. Bhushan, "*Springer Handbook of Nanotechnology*", Springer Verlag, Alemania, 2003.
- [68] Witec, "*Atomic Force Microscopy alpha300A: System Description*", Witec Wissenschaftliche Instrument and Technologie GmbH, Alemania, 2008.
- [69] A. H. Reshak, S. Auluck, A. Majchrowski, I. Kityk, *Jap. J. of Appl. Phys.* **48** (2009): 011601
- [70] C. S. Fadley, D. A. Shirley, *A. Phis. and Chem.* **74A** (1970): 543-558
- [71] J. F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, K.D. Bomben, "*Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*", Perkin-Elmer Corporation, E.E.U.U., 1992.
- [72] M. Mohai, "*Development and Applications of Quantitative X-ray Photoelectron Spectroscopy*", Thesis submitted to the Hungarian Academy of Sciences in fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Philosophy, 2005.

- [73] J. Hubbell, S.M. Seltzer, National Institute of Standards and Technology report NISTIR 5632 (1995): <http://www.nist.gov/pml/data/xraycoef/index.cfm>
- [74] C. Honsberg, S. Bowden, Solar Power Laboratory (Arizona State University): <http://www.pveducation.org/>
- [75] O. Breitenstein, P. Altermatt, K. Ramspeck, M. A. Green, J. Zhao, A. Schenk, Conference Record of the 2006 IEEE 4th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, Vol. 1, 2006; doi: 10.1109/WCPEC.2006.279597
- [76] C. Briones, “*Estudio Experimental de Óxidos de Cobre para el Mejoramiento de Celdas Solares*”, Tesis presentada en la Universidad Católica del Norte en cumplimiento de los requisitos para el grado de licenciado en física con mención en astronomía, Marzo 2013.
- [77] E. Cano, C. L. Torres, J. M. Bastidas, *Materials and Corrosion* **52**(2001): 667-676.
- [78] D. Yang, A. Velamakanni, G. Bozoklu, S. Park, M. Stoller, R. D. Piner, S. Stankovich, I. Jung, D. A. Field, C. A. Ventrice Jr., R. S. Ruoff, *Carbon* **47**(2009): 145-152.
- [79] J. P. Espinos, J. Morales, A. Barranco, A. Caballero, J. P. Holgado, A. R. Gonzalez-Elipe, *J. Phys. Chem. B* **106**(2002): 6921.
- [80] S. Poulston, P. M. Parlett, P. Stone, M. Bowker, *Surface and interface analysis* **24**(1996): 811-820.
- [81] D. E. Diaz-Droguett, R. Espinoza, V. M. Fuenzalida, *Applied Surface Science* **257** (2011): 4597-4602.
- [82] P. K. Chu, L. Li, *Mat. Chem. Phys.* **96**(2006): 253-277.

- [83] J. Schwan, S. Ulrich, V. Batori, H. Ehrhardt, *J. Appl. Phys.* **80**(1996): 440-447.
- [84] K. Ai, Y. Liu, L. Lu, X. Cheng, L. Huo, *J. Mater. Chem.* **21**(2011): 3365-3370.
- [85] A. Kaniyoor, S. Ramaprabhu, *AIP Advances* **2**(2012): 032183
- [86] L. Xu, L. Cheng, *Journal of Nanomaterials* **2013**(2013): 731875
- [87] D. Zhan, Z. Ni, W. Chen, L. Sun, Z. Luo, L. Lai, T. Yu, A. T. S. Wee, Z. Shen, *Carbon* **49**(2011): 1362-1366
- [88] G. Mie, *Ann. Phys.* **25**(1908): 377.
- [89] S. C. Ezugwu, “*Synthesis and Characterization of Copper Nanoparticles and Copper-Polymer Nanocomposites for Plasmonic Photovoltaic Applications*”, Thesis submitted to The University of Western Ontario in fulfillment of the requirements for the degree of Master of Physics, 2013.
- [90] P. B. Johnson, R. W. Christy, *Phys. Rev. B* **6**(1972): 4370.
- [91] A. N. Pestryakova, V. P. Petranovskii, A. Kryazhov, O. Ozhereliev, N. Pfander, A. Knop-Gericke, *Chem. Phys. Letters* **385**(2004): 173-176.
- [92] M. A. Green, *Solar Energy Mat. Solar Cell* **92**(2008): 1305.
- [93] A. B. Djurišić and; E. H. Li., *J. Appl. Phys.* **85**(1999): 7404-7410.
- [94] D.M. Chapin, C.S. Fuller, G.L. Pearson, *J. Appl. Phys.* **25**(1954): 676.

Apéndice A

Celdas solares de silicio monocristalino

Estas celdas fueron las primeras que se fabricaron en el año 1954 [94], que para la década del 60 alcanzó una eficiencia de conversión entre 14 y 15 % y desde entonces esta eficiencia ha ido en aumento (Figura A.1). Algunas de sus principales características son: su estabilidad eléctrica (20 años de funcionamiento), tienen al menos $100 \mu m$ de espesor y han sido ampliamente estudiadas.

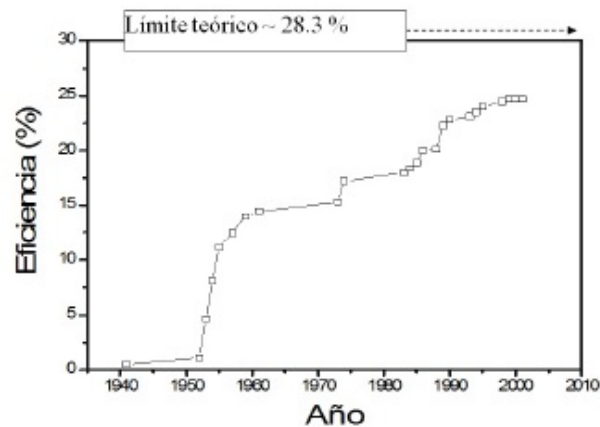


Figura A.1: Progreso en la conversión de luz de las celdas solares de silicio [20].

A.1. Estructuras de las celdas solares de *Si-c*

A.1.1. Juntura $n - p$:

Los paneles fotovoltaicos de Si-c son dispositivos de la familia de los diodos, es decir, se forma de un ánodo y un cátodo. Normalmente se emplea una juntura o unión tipo n-p por ser la más estable [20].

Una juntura es una asimetría electrónica producida por la unión de dos semiconductores: uno de tipo n (exceso de electrones) y otro de tipo p (exceso de huecos), usualmente Si dopado con fósforo y Si dopado con boro respectivamente, con el fin de separar al par electrón-hueco producido por la luz se genera un campo eléctrico interno en la zona de contacto entre los semiconductores.

Al iluminar el silicio se genera un exceso de pares electrón-hueco a través del material, la asimetría electrónica estimula que los electrones generados difundan desde el material tipo n hacia el material tipo p, mientras que un flujo de huecos difunde en sentido opuesto. El movimiento de los electrones hacia el material tipo p expone cargas positivas (núcleos de iones positivos) en el material tipo n, al mismo tiempo, el movimiento de los huecos expone cargas negativas (núcleos de iones negativos) en el material tipo p, produciendo un campo eléctrico en la juntura que se opondrá a la tendencia natural de difusión de los electrones y huecos, obteniendo una situación de equilibrio[16] (Figura A.2).

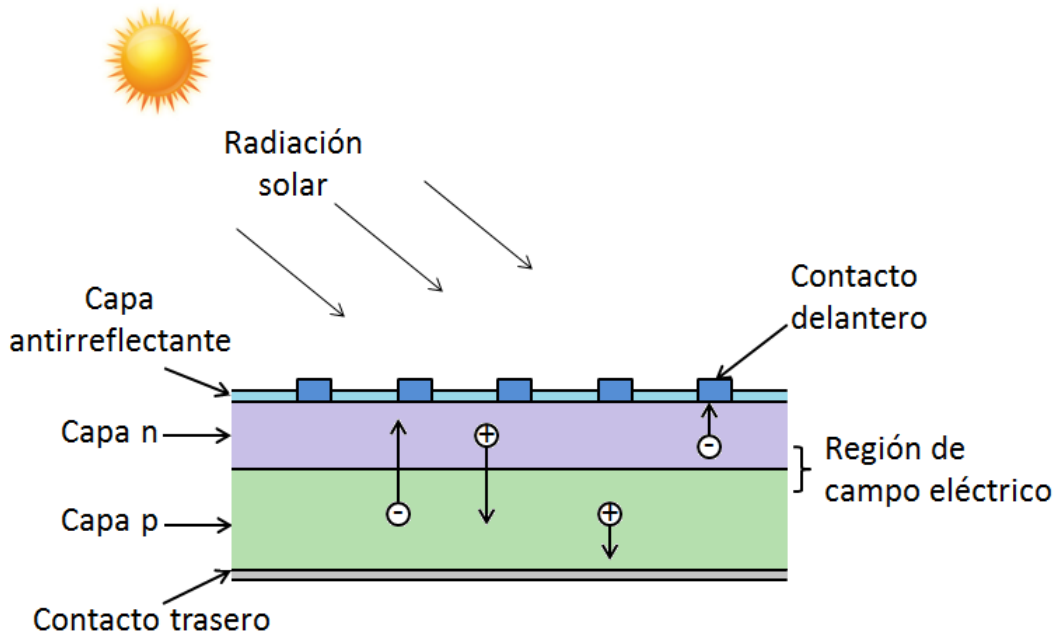


Figura A.2: Estructura de una celda solar de silicio monocristalino, donde se muestra el funcionamiento de la unión n-p.

A.1.2. Características óptimas de funcionamiento:

En una celda solar los fotones son absorbidos por el lado de la región p, por lo que es muy importante ajustar esta región a las características de los fotones entrantes para absorber tantos como sea posible, y así, liberar la mayor cantidad de electrones. Otro desafío es evitar que los electrones se recombinen con los huecos antes de que puedan escapar de la celda. Para hacer todo el esto, se diseña el material para liberar los electrones tan cerca como se pueda de la juntura, de modo que el campo eléctrico pueda ayudar a enviar los electrones libres a través de la región de conducción (capa n) hacia fuera del circuito eléctrico. Optimizando todas estas características, mejoramos la eficiencia de conversión de la celda, que es cuánto de la energía de la luz es convertida en energía eléctrica por la celda. En resumen se desea maximizar la absorción, reducir al mínimo la reflexión y la

recombinación, y por tanto maximizar de esta manera la conducción. Para aquello se mejoran algunos parámetros en el diseño de la celda.

A.1.3. Contactos eléctricos:

Los contactos eléctricos o electrodos frontales de la celda solar, tienen como función extraer a los portadores generados. Deben poseer características óhmicas (no rectificante) al paso de la corriente, bajos valores de resistencia en serie y buena adhesión mecánica, además de que deben de ser soldables para su interconexión. En la figura A.3 se muestran algunos diseños del electrodo frontal. Para celdas de $10 \times 10 \text{ cm}^2$ se emplean anchuras de “dedos” (y sus espaciamentos) de 75 a 127 μm (y 2 a 4 mm), respectivamente, con anchura del colector principal de 0.25 a 1 mm. El área total ocupada por los electrodos frontales, es de 5 a 7%, siendo esta cantidad perdida para la luz incidente.

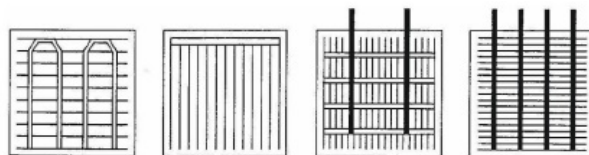


Figura A.3: Diseños para los electrodos frontales [20].

Para el electrodo posterior, comúnmente se emplearán contactos eléctricos en toda su área, pero en ocasiones, como se muestra en la figura A.4, se ocupan electrodos en forma de rejillas para reducir los efectos de la recombinación superficial y además intercalar materiales reflectivos, tales como Al y Au. El material reflectivo en esta región posterior, refleja el componente espectral no absorbido en la primera trayectoria incidente a la celda solar. Este reflejo incrementa la corriente fotogenerada.

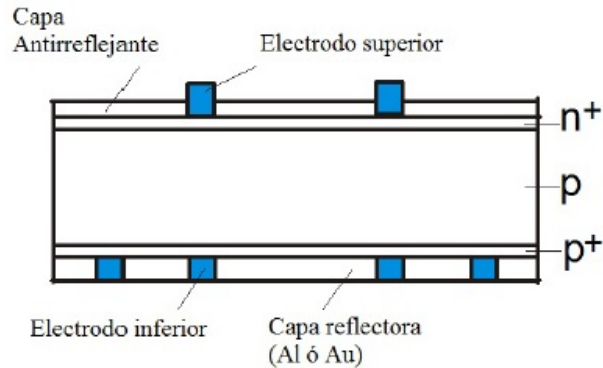


Figura A.4: *Diseño de contactos traseros de rejillas junto con una capa reflectiva [20].*

A.1.4. Atrapamiento de luz:

El silicio es un material gris brillante que puede actuar como espejo, debido a las propiedades ópticas del Si-c, su índice de refracción varía entre 6 y 3,5 en el rango espectral entre 400 y 1.100 nm, lo que implica una pérdida debido al reflejo de 54% para longitudes de ondas cortas y 34% para longitudes de ondas largas [20]. Con la finalidad de disminuir esta pérdida se utiliza una capa anti-reflejante (AR) y se texturiza la superficie de la celda [20].

En la figura A.5, se muestra la reflexión de una celda solar con textura y la misma celda solar texturizada con capa AR empleando una película de índice $n = 2.25$. A esta celda solar de mínima reflexión superficial, se le conoce como “celdas negras” por no dejar salir prácticamente la luz, produciendo que la superficie de la celda adopte una apariencia oscura [20].

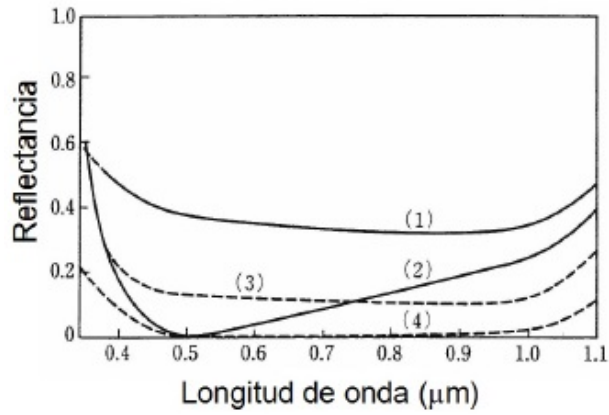


Figura A.5: Reflexión de la luz en una superficie de Si en función de la longitud de onda; (1) Si pulido a espejo, (2) Si pulido + capa anti-reflectante, (3) luego de texturizar, (4) texturizado + capa AR [20].