UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA DE MATERIALES



Tratamiento de óxidos conductores transparentes por procesos láser para el desarrollo de células fotovoltaicas de silicio.

Memoria presentada para optar al grado de Doctor en Ciencias Físicas por:

David Canteli Pérez-Caballero
Departamento de Energía
División de Energías Renovables (*CIEMAT*)
Enero 2015

Dirigido por el doctor:

Ignacio Torres Almarza



Universidad Complutense de Madrid
Facultad de Ciencias Físicas
Departamento de Física de Materiales

Tratamiento de óxidos conductores transparentes por procesos láser para el desarrollo de células fotovoltaicas de silicio.

Memoria presentada para optar al grado de Doctor en Ciencias Físicas por:

David Canteli Pérez-Caballero
Departamento de Energía
División de Energías Renovables (*CIEMAT*)

Dirigido por el doctor:

Ignacio Torres Almarza
Departamento de Energía
División de Energías Renovables (*CIEMAT*)

A mis padres, María Luisa y Juan Manuel

A mi hermano Miguel

Y a Sara

Por apoyarme siempre.

Y al pequeño Marcos

Por alegrarnos la vida.

Agradecimientos

Quiero agradecer aquí a aquellas personas que, de una forma u otra, en mayor o menor medida, han ayudado a que este trabajo haya salido adelante.

En primer lugar a mi director, el doctor Ignacio Torres, por su amistad, su dedicación y su ayuda, que han sido un pilar fundamental sin el cual es probable que esta tesis no se hubiera terminado. Agradezco también a los doctores Javier Gandía y Julio Cárabe, por la confianza depositada en mí, y por sus esfuerzos y lucha a favor de los investigadores de su equipo. Junto a ellos, sin duda, todo el grupo de dispositivos de silicio depositado, en particular al doctor José Domingo Santos por su amistad, por ilustrarme con sus conocimientos de forma tan desinteresada y por las profundas conversaciones vespertinas. A la doctora Susana Fernández, por su ayuda y su motivación constante. Y al resto de compañeros del grupo, con los que es tan grato trabajar: Marina, Nieves, Rocío, Alberto (Yes, we can!) y José Pablo, así como a nuestras compañeras de despacho Nuria y Carmen.

Mi profundo agradecimiento merecen también los profesores Carlos Molpeceres y Miguel Morales, por acogerme tan bien en el Centro Láser de la UPM, donde me he sentido como un miembro más de su equipo, y que no han dudado en ayudarme siempre que estuviera en su mano. A Juan José García-Ballesteros, que me guió en mis primeros pasos en el mundo de los láseres. A José Manuel López, con el que desentrañé (un poco) los misterios de las simulaciones por elementos finitos. Y al resto de compañeros dedicados a la energía fotovoltaica allí: Sara, David, Isabel y Yu, así como al resto de compañeros del centro láser: Juan, Marcos, Oscar, Alberto, Leonardo, Javier y Carlos.

Quiero mencionar también al doctor José Lorenzo Balenzategui, que muestra constantemente una especial comprensión con los estudiantes de doctorado y puso a mi disposición multitud de veces sus equipos y conocimientos. Asimismo quiero dar las gracias al profesor Heinz P. Huber y a su equipo, por hacer posible mi estancia en el Centro Láser de la Univer-

sidad de Ciencias Aplicadas de Munich, así como por el acogimiento que allí me brindaron.

Y no se me pueden olvidar mis compañeros doctorandos del Ciemat, con los que he compartido muchos buenos ratos: a Sofía, José y a toda la mesa de bodas del comedor: Roberto, Irene, Ana, Marta, María, Juan, Fran, Víctor, Vanesa, Natalia, Henar, Cristóbal, Rafa, Beatriz, Ingrid, Cecilia y Nayrobi.

Finalmente quiero expresar mi profundo agradecimiento a Sara, a mi hermano Miguel y a mis padres, por su cariño, comprensión y apoyo sin fisuras en esta aventura algo incierta que emprendí hace ya algunos años.

Gracias a todos.

Listado de símbolos y siglas

Símbolo	Descripción
A	Amplitud de una onda
a-Si:H	Silicio amorfo hidrogenado
ATO	Óxido de estaño dopado con antimonio
AZO	Óxido de zinc dopado con aluminio
B.C.	Banda de conducción
b_r	Anchura de las rendijas en una red de difracción
B.V.	Banda de valencia
c	Calor específico
C	Capacidad calorífica por unidad de volumen
$C_{corr}\,(\lambda)$	Parámetro de ajuste
CdTe	Telururo de cadmio
CF_4	Tetrafluormetano
CIGS	Seleniuro de cobre-indio-galio
c-Si	Silicio cristalino o monocristalino
d	Distancia de desplazamiento entre dos pulsos láser
d_r	Distancia entre rendijas en una red de difracción
D	Coeficiente de difusividad térmica
d_{total}	Profundidad máxima alcanzada
ΔE_{mb}	Desplazamiento de Burstein-Moss
E_g	Energía de gap óptico
E_{g0}	Energía de gap en un material sin dopar
E_I	Energía de ionización típica de los estados excitados
E_P	Energía de pulso láser
f	Frecuencia de repetición de un láser pulsado
$F_{dispersión}$	Factor de dispersión, o *Haze*
FF	Factor de forma

Sigue en la página siguiente.

Símbolo	Descripción
FTO	Óxido de estaño dopado con fluor
h	Constante de Planck (6,62607 x 10^{-34} J s)
I_0	Intensidad máxima de un pulso láser
I_H	Potencial de ionización del hidrógeno
I_L	Corriente eléctrica generada en la célula bajo iluminación
I_{MP}	Intensidad de corriente en el punto de máxima potencia
In_2O_3:Sn	Óxido de indio dopado con estaño
ITO	Óxido de indio dopado con estaño
J_{SC}	Densidad de corriente de cortocircuito
k	Constante de Boltzmann
k	Parte compleja del índice de refracción
L_t	Longitud de difusión térmica
m_e	Masa del electrón
M^2	Factor de calidad de un láser
multi-Si	Silicio multicristalino
n	Parte real del índice de refracción
n_0	Densidad total de partículas durante un proceso de apantallamiento
Nd:YAG	Granate de ytrio y aluminio dopado con neodimio
Nd:YVO_4	Ortovanadato de ytrio dopado con neodimio, o neodimio-vanadato
n_i	Densidad de iones en un plasma
n_p	Densidad de portadores libres
N_r	Número de rendijas en una red de difracción
n_x	Densidad de partículas excitadas durante un proceso de apantallamiento
O_2	Óxigeno
OCT	Óxido conductor transparente
P1	Proceso láser de ablación del contacto frontal
P2	Proceso láser de ablación del absorbedor
P3	Proceso láser de ablación de absorbedor+contacto posterior
P_{in}	Potencia incidente
q_e	Carga del electrón
R_{esp}	Reflectancia especular
R_{dif}	Reflectancia difusa
R_h	Resistencia de hoja de una lámina
R_{hem}	Reflectancia hemisférica o total
R_P	Resistencia en paralelo de una célula fotovoltaica
R_S	Resistencia en serie de una célula fotovoltaica

Sigue en la página siguiente.

Símbolo	Descripción
R_{OC}	Resistencia de circuito abierto
R_{SC}	Resistencia de cortocircuito
s	Solape entre dos pulsos láser consecutivos
s'	Parámetro utilizado para tratar el solape entre pulsos láser (s' = 100 - s)
SEM	Microscopio electrónico de barrido
SnO_2:F	Óxido de estaño dopado con flúor
SR	Respuesta espectral
T	Temperatura
T_{dif}	Transmitancia difusa
T_{esp}	Transmitancia especular
T_{hem}	Transmitancia hemisférica o total
T_F	Temperatura de fusión
T_{plasma}	Temperatura del plasma
T_V	Temperatura de vaporización
t_{vm}	Tiempo de vida media de un electrón excitado
TEM	Microscopio electrónico de transmisión
TEM_{nm}	Modo transversal electromagnético de índices n, m
$t_e l$	Tiempo de relajación de los electrones excitados
t_{vm}	Tiempo de vida media de los electrones en un estado excitado
UV	Ultravioleta
V	Tensión
VIS	Visible
V_{OC}	Tensión de circuito abierto
V_{MP}	Tensión en el punto de máxima potencia
ZnO:Al	Óxido de zinc dopado con aluminio
Z	Carga media de una nube de partículas
α	Coeficiente de absorción óptica, generalmente asociado a medidas realizadas a baja irradiancia
α_{ef}	Coeficiente de absorción óptica efectivo durante un pulso láser
α_{efP}	Coeficiente de absorción óptica obtenido a partir de medidas de profundidad
α_{BI}^{plasma}	Coeficiente de absorción en un plasma por brehmsstrahlung inverso
α_{PI}^{plasma}	Coeficiente de absorción en un plasma por fotoionización
χ_i	Susceptibilidad de orden i
δ E_{mb}	Incremento del gap óptico debido al efecto Burstein-Moss

Sigue en la página siguiente.

Símbolo	**Descripción**
ϵ	Energía del primer estado excitado
ϵ_0	Permitividad eléctrica del vacío
ϵ_R	Parte real de la permitividad eléctrica
ϵ_∞	Constante dieléctrica a altas frecuencias
η	Eficiencia
ϕ_0	Fluencia máxima de un pulso láser
ϕ_{th}	Fluencia umbral de daño
ϕ_{thC}	Fluencia umbral de ablación inducida, o *punching fluence*
$\phi_{th}(N)$	Fluencia umbral de daño para N pulsos láserr
ϕ_{thP}	Fluencia umbral obtenida de la relación entre la energía de los pulsos láser y la profundidad de los cráteres obtenidos
ϕ_{thP}(N)	Fluencia umbral obtenida de la relación entre la energía de los pulsos láser y la profundidad de los cráteres obtenidos para N pulsos
γ	Capacidad calorífica de los electrones
κ	Conductividad térmica
λ	Longitud de onda
μ-Si	Silicio microcristalino
ν	Frecuencia de la luz
ω_0	Radio de un haz láser
Ω_f	Entalpía de fusión
ω_P	Frecuencia de plasma
Ω_v	Entalpía de vaporización
ρ	Densidad
σ_0	Conductividad
σ_{PI}	Sección transversal de fotoionización
σ_{rms}	Rugosidad cuadrática media (root mean square)
τ	Tiempo de duración de un pulso láser
θ	Ángulo respecto a la perpendicular a una lámina
ϑ	Fase de una onda
ξ	Parámetro de ajuste
ζ	Coeficiente de incubación

Índice general

Abstract xv

Introducción xix

Nota sobre la utilización de ciertos términos ingleses xix

Láseres y óxidos conductores transparentes en la industria fotovoltaica xx

La situación actual de la industria fotovoltaica xx

Óxidos conductores transparentes xxii

Procesos láser en la industria fotovoltaica xxiii

Objetivos de la tesis xxiv

I Marco Teórico y Procedimiento Experimental 1

1. Materiales y fuentes láser 3

1.1. Propiedades de OCTs 3

1.1.1. Semiconductores degenerados 4

1.1.2. Absorción de luz 5

1.1.3. Propiedades particulares de los OCTs empleados 8

1.2. Sistemas láser 11

1.2.1. Emisión estimulada e inversión de población 12

1.2.2. Estructura general de una fuente láser 14

1.2.3. Propagación de haces gaussianos 17

1.2.4. Fuentes láser utilizadas 21

2. Interacción láser-materia **25**

2.1. Absorción de luz 25

2.2. Tiempos característicos del proceso de absorción 27

2.3. Fusión y vaporización 28

2.4. Modelo de ablación directa: la ecuación de calor 29

2.5. Ablación inducida 31

3. Técnicas experimentales y de caracterización **35**

3.1. Técnicas de caracterización de fuentes láser 35

3.1.1. Energía por pulso y frecuencia de repetición 36

3.1.2. Medida de ancho de haz y fluencia máxima de pulso 37

3.1.3. Ancho temporal de pulso 39

3.1.4. Medida de posición de foco 41

3.2. Solape en procesos con láseres pulsados 41

3.2.1. Fluencia recibida por el material en un proceso con pulsos solapados . 42

3.3. Técnicas de caracterización de materiales 43

3.3.1. Medida de fluencia umbral de daño 44

3.3.2. Caracterización morfológica 50

3.3.3. Caracterización estructural y análisis composicional 53

3.3.4. Caracterización óptica 55

3.3.5. Caracterización eléctrica 60

3.4. Métodos de simulación por cálculo de elementos finitos 64

II Resultados y Discusión **67**

4. Ablación con pulsos únicos **69**

4.1. Morfología y umbral de daño 69

4.1.1. Ablación térmica localizada 70

4.1.2. Ablación térmica generalizada 73

4.1.3. Ablación inducida 76

4.1.4. Valores de ϕ_{th} de los distintos procesos 78

4.2. Cálculo de temperaturas 80

4.2.1. Análisis de temperaturas en procesos de ablación térmica localizada . 81
4.2.2. Análisis de temperaturas en procesos de ablación térmica generalizada 83
4.2.3. Análisis de temperatura en procesos de ablación inducida 84
4.2.4. Discusión sobre los valores de temperatura obtenidos 90
4.2.5. Conclusiones sobre los resultados obtenidos mediante cálculos numéricos 93
4.3. Volúmenes ablacionados y ritmos de ablación 94
4.3.1. Medidas de profundidad de cráteres. Coeficiente de absorción efectivo α_{efP} 95
4.3.2. Relación entre el volumen ablacionado y la fluencia 97
4.3.3. Valores de α_{efP} y ϕ_{thP} 100
4.4. Apantallamiento 102
4.4.1. Descripción del modelo de apantallamiento 103
4.4.2. Comparación entre resultados experimentales y obtenidos mediante el modelo con apantallamiento 103
4.5. Conclusiones 106

5. Ablación con múltiples pulsos **109**
5.1. Acumulación de pulsos. Estudio de incubación 109
5.1.1. Incubación en superficie 110
5.1.2. Medidas en volumen 113
5.2. Procesos con pulsos solapados 118
5.2.1. Profundidad de procesos en ITO 119
5.2.2. Profundidad de procesos en AZO y FTO 124
5.3. Resultados de surcos P1 en FTO 125
5.3.1. Resultados en dispositivo 131
5.4. Conclusiones 133

6. Texturado de láminas de OCTs por láser **137**
6.1. Procesos de texturado 138
6.2. Caracterización óptica 141
6.2.1. Factor de dispersión 142
6.2.2. Rugosidad superficial 144

6.2.3. Parámetros morfológicos 146
6.3. Células fotovoltaicas sobre láminas texturadas de AZO 151
6.3.1. Características de las células fotovoltaicas 153
6.4. Conclusiones 158

III Conclusiones **161**

IV Apéndices **167**

A. Modelización de la dispersión de luz **169**
A.1. Descripción del modelo de simulación 170
A.2. Fiabilidad del modelo 171
A.3. Resultados obtenidos a partir de perfiles teóricos 174
A.4. Resultados obtenidos a partir de perfiles experimentales 177
A.5. Conclusiones 179

B. Cálculo del coeficiente de absorción **183**

C. Publicaciones y Contribuciones a Congresos **189**
C.1. Publicaciones 189
C.2. Contribuciones a congresos 190

Bibliografía **193**

Índice de figuras **209**

Índice de tablas **223**

Abstract

Introduction

Transparent conductive oxides (TCOs) are heavily doped oxides with high transparency in the visible range of the spectrum and a very low sheet resistance, making them very attractive for applications in optoelectronic devices. TCOs are widely found in many different areas such as low emissivity windows, electric contacts in computers, televisions or portable devices, and, specially, in the photovoltaic (PV) industry. PV industry is mainly based on mono- and multi-crystalline silicon, where TCOs are used as anti-reflective coatings, but the search for cheaper, alternative technologies has led to the development of thin film PV technologies, where TCOs are used as transparent contacts. With the maturation of the thin film PV industry, laser sources have become an essential tool, allowing the improvement of some industrial processes and the development of new ones. Because of the interest on a deeper understanding of the interaction processes between laser light and TCOs, the laser ablation of three of the most important TCOs has been studied in depth in the present work.

Structure and goals

The main goal of this work is to study the interaction of nanosecond laser pulses of three different wavelengths (355 nm, 532 nm and 1064 nm) with three TCOs: indium doped tin oxide (ITO), aluminum doped zinc oxide (AZO), and fluorine doped tin oxide (FTO) but also to assess the quality of some laser processes such as laser scribing and laser texturization when using the different wavelengths available. The work presented in this thesis can be divided in two parts. The first part comprises chapters 2-4 and it presents a theoretical description of TCOs, laser sources and the basics of laser-matter interaction, as well as description of the

techniques used to characterize both laser sources as TCO samples. The second part comprises chapters 5-7 and it presents the experimental results and the analysis performed.

Chapter 5 presents the results for single pulse ablation for the three TCOs used. It includes a study of the experimental relation between pulse energy and the start of the ablation process as well as theoretical calculations for the temperatures profiles that helps determine the light absorption processes. To explain the results, a discussion about the light shielding during the ablation process is also included in this chapter.

Chapter 6 presents the results obtained when several pulses, instead of a single one, hit the surface of the TCOs, either in the same spot or overlapped as a groove is produced. The quality of the grooves obtained and their performance as P1 processes is put to test in the case of FTO with the realization of amorphous silicon test modules

Finally, Chapter 7 presents a study of laser texturing of AZO films as a strategy to increase the light scattering inside thin-film solar cells and achieve greater light absorption. To better comprehend the scattering process, a simulation of the scattered light using the finite element method was performed. Scattering sources, as well as the relation between morphology and scattering parameters have been studied. A selection of laser-textured films were used to manufacture complete solar cells, and a comparison between cells with or without textured front contact has been made.

Results and conclusions

Depending on pulse' wavelength and pulse' energy, craters with variable amount of melted and re-solidified material leading to different craters' morphologies were obtained. However, from temperature calculations carried out using a finite element method it could be concluded that, irrespective of the wavelength used, the absorbed light is almost instantly transferred to the material lattice, and the ablation is governed by the absorption coefficient and the heat diffussion. According to those results, craters' depth obtained when using 355 nm pulses should be determined by the Lamber-Beer law but the experimental results showed shallower craters than predicted. This reflect the fact that the absorption coefficient obtained from ablation experiments, called effective ablation coefficient, differs from that obtained from the reflectance and transmittance spectra of the TCO films. By introducing a pulse shielding effect due to particles ejecting during the ablation, the experimental results were successfully

explained.

In order to obtain a crater, the pulses fluence had to be above a certain threshold, even when multiple pulses were used. Once ablation had started, the depth achieved depended only on the effective ablation coefficient, and not on the number of pulses used. Therefore, it was possible to formulate an expression for the depth of a groove obtained with overlaped pulses as a function of the fluence threshold, the effective ablation coefficient and the pulse maximum fluence. This expression was demonstrated to be valid for predicting depths over a wide range of ablation parameters in the three TCOs studied.

Grooves performed on FTO with the three wavelengths available (355 nm, 532 nm and 1094 nm) and two different irradiation geometries (directly to the film surface or through the transparent glass substrate) were tested as P1 scribes. Trenches with good morphological and electrical characteristics were obtained for all possible configurations of wavelength and geometry. The best process efficiency was obtained for 355 nm and irradiating through the substrate and those were used to manufacture amorphous silicon PV mini-modules. If the extracted PV parameters are compared with mini-modules with standard P1s (P1 process irradiating with 355 nm directly on the TCO film), an increase in the efficiency of interconnected cells of about 10 % could be observed.

Grooves obtained with 355 nm pulses were also used to texture the surface of AZO films by either making a linear pattern or a crisscross pattern. The textured surfaces exhibited haze factor values in the 350-600 nm range of 24 % for the linear pattern and 34 % for the crisscross pattern. At least two different scattering sources have been identified, the surface random roughness and the light diffraction produced by the different laser grooves. The two parameters usually used in the study of scattering of light were discussed. The root mean square (rms) roughness, which is directly related to the haze factor for random textured surfaces, does not give much information in the case of pattern-textured surfaces. Also, the angular resolved scattering (ARS), that gives the directions of the scattered light, does not give information in the near field, being interesting to find a better way to study the scattering.

To better understand the textured films behavior, simulations of the scattering processes were carried out using a finite element method model. This allows the calculation of light in every point of the system, especially near the film surface, which is interesting for thin film devices. Simulation results showed that, near the surface, both random and pattern

textured surfaces have similar light distributions, and both increase the light' optical path. The simulation results showed good agreement to the experimental haze values. Finally, several textured films were used as front contacts in amorphous silicon solar cells, showing a decrease of the reflectivity of the cells up to 21 % in the range of 350-600 nm, and a maximum increase of 16 % in its short-circuit current, when compared with cells deposited on non-textured AZO films.

Introducción

Nota sobre la utilización de ciertos términos ingleses

Como es ampliamente conocido, el ámbito científico internacional utiliza como lengua común el inglés. En ese idioma, y en el contexto de la utilización de haces de luz láser para tratar superficies y cortar láminas de distintos materiales, se utilizan generalmente *to ablate* o *laser ablation* para describir un proceso láser en que se elimina material. El verbo ablatir no existe en castellano, pudiéndo encontrarse en el diccionario sólo el sustantivo *ablación*.

Ante la duda de si tal término resulta adecuado se realizó una consulta a la Real Academia de la Lengua Española (RAE), obteniéndose la siguiente contestación: *'Tal y como puede comprobar consultando el Diccionario académico (DRAE), el sustantivo ablación viene definido como 'acción de cortar, separar o quitar'. Este cultismo se documenta en español a partir del siglo XVIII y está tomado directamente del sustantivo latino ablatio ('separación, acción de llevarse'), sobre cuya raíz no se formaba tampoco en latín verbo alguno, puesto que ablatio procedía del verbo aufero, auferre, abtuli, ablatum 'llevarse, separar'. Este verbo no ha permanecido en ningún verbo castellano.*

Ni el DRAE ni los demás repertorios léxicos consultados recogen un verbo derivado de ablación. Suele emplearse la expresión pluriverbal realizar una ablación o también los verbos extirpar, quitar, separar o cortar según los contextos. En nuestros bancos de datos solo se documenta, y en una sola ocasión, el participio ablacionado. La formación de derivados verbales en el español moderno suele hacerse mediante la terminación $-(e)ar$.

Así pues, el verbo *ablatir* no existe en castellano, por lo que en este trabajo nos hemos ceñido a utilizar los términos ablación y ablacionado, considerando que emplear otros términos podía inducir fácilmente a error.

Algo similar sucede cuando nos referimos a superficies con cierta rugosidad o a los procesos

para generarlas. Mientras que en inglés se utilizan términos como *to texture* o *textured surface*, en el DRAE sólo aparece el verbo texturizar, pero con una acepción distinta. Al preguntar a la RAE sobre este caso la respuesta fue que: *'Tanto texturar como texturizar son derivados verbales formalmente correctos a partir de textura y su empleo al hablar de la rugosidad de una superficie creada a posta y con una disposición determinada sería válido'*. Por ello, en este trabajo se utiliza libremente tanto texturar como superficie texturada.

Láseres y óxidos conductores transparentes en la industria fotovoltaica

La situación actual de la industria fotovoltaica

Durante las últimas décadas, la creciente necesidad de energía, unida a una alta dependencia de combustibles fósiles para generarla y a la preocupación por los problemas medioambientales derivados de su consumo, han llevado a la búsqueda de fuentes de energía alternativas, entre las cuales se encuentra la generación fotovoltaica.

La posibilidad de conseguir generar energía eléctrica a partir de la iluminación proveniente del sol, virtualmente infinita y sin gastos de operación salvo los derivados de su mantenimiento, supone la mayor ventaja de la energía fotovoltaica. Pero no es la única, la generación fotovoltaica tiene también a su favor varios factores que favorecen una reducción de gastos frente a otras formas de generación como podrían ser su funcionamiento a temperatura ambiente, seguridad, facilidad y rapidez en las instalaciones son factores que favorecen una reducción de gastos. A esto se añade la amplia aceptación social con la que cuenta por ser una energía limpia, que prácticamente no genera residuos ni emisiones, dando una imagen general muy atractiva de este tipo de energía [1]. Por tanto no resulta extraño que el número de instalaciones de generación de energía fotovoltaica esté experimentando un continuo aumento, pasando, según los datos de mercado, de una producción mundial de 40 GW en 2010 a casi 140 GW en 2013, y con una perspectiva de alcanzar los 370 GW en 2018 [2].

Las primeras células fotovoltaicas basadas en silicio surgieron en los laboratorios Bell en la década de los 50. Desde entonces, la tecnología y los procesos de fabricación se han desarrollado notablemente y en la actualidad podemos encontrar células de laboratorio con eficiencias que superan el 25 % para dispositivos de silicio monocristalino y que superan el

20 % para silicio multicristalino [3],si bien los productos comerciales se quedan en eficiencias medias cercanas al 16 % [4]. Hoy en día cerca del 90 % de las instalaciones fotovoltaicas están basadas en células de c-Si y multi-Si. Aún así esta tecnología cuenta con ciertos inconvenientes, como la necesidad de utilizar obleas de un espesor considerable de silicio cristalino que, al tener que ser de muy alta calidad, cuenta con procesos de crecimiento caros y lentos. Además, al tratarse de una tecnología tan madura, obtener pequeños incrementos en la eficiencia de los dispositivos supone acudir a procesos muy costosos [1]. Estos inconvenientes incentivaron la búsqueda de materiales y procesos más baratos como alternativas al silicio mono y multi cristalino para fabricar células fotovoltaicas. Así surgieron las células fotovoltaicas de lámina delgada, que basan su funcionamiento en láminas semiconductoras extremadamente delgadas (fundamentalmente tres materiales: silicio amorfo hidrogenado (a-Si:H), telururo de cadmio (CdTe) y seleniuro de cobre-indio-galio (CIGS)), depositadas sobre substratos de bajo coste. Aunque estos dispositivos no alcanzan eficiencias tan altas como las células basadas en obleas de silicio cristalino, no son nada desdeñables, habiéndose conseguido células en laboratorio con eficiencias del 10,5 %, el 19,6 % y el 20,5 % para a-Si:H, CdTe y CIGS, respectivamente [3], encontrándose módulos comerciales de a-Si:H con eficiencias del 7 % y de CdTe y CIGS con eficiencias cercanas al 12 % [4]. Estas células cuentan, además, con ciertas ventajas respecto a las de silicio cristalino. Por un lado su utilización supone un ahorro considerable de materiales, pues emplean como absorbedor de luz una capa fina ($\sim$1$<$ μm) de material, frente a las obleas de 250-300 μm utilizadas en las células de silicio cristalino. A esto se añade que los procesos de deposito de células de lámina delgada requieren temperaturas de proceso muy inferiores a las necesarias para el caso del silicio cristalino (de 200°C a 500°C, frente a los $\sim$1400°C para el c-Si), y admiten una mayor densidad de impurezas y defectos [1], lo que hace que el gasto de producción, y por tanto el periodo de retorno energético, se reduzcan considerablemente [5–7], además de que el impacto medioambiental que tienen dichos procesos es menor que en el caso del c-Si [8, 9]. Por otro lado pueden depositarse de forma continua sobre substratos baratos y/o flexibles y de gran área, lo que aumenta sus propiedades de resistencia y flexibilidad, y les otorga un gran potencial en campos como la integración arquitectónica [1, 10]. Así, no es de extrañar que la industria fotovoltaica de lámina delgada experimentase el crecimiento que se observó durante la pasada década, llegando a suponer en 2009 el 19 % del global de la producción fotovoltaica mundial, aunque en la actualidad, debido al abaratamiento de costes

en la producción de células basadas en c-Si, este porcentaje ha disminuido, situándose en el 2013 en un 10 % del global [4].

Óxidos conductores transparentes

Uno de los elementos en los que se basa la fotovoltaica de lámina delgada son los óxidos conductores transparentes (OCTs), materiales caracterizados por poseer una alta transparencia y una alta conductividad eléctrica. Como es de esperar, esas propiedades dan a los OCTs un amplio abanico de aplicaciones además de la fotovoltaica, siendo la más importante en cuanto a volumen de material utilizado el recubrimiento de ventanas de baja emitancia (Low-E) y de control solar (Solar Control), pues su baja emisión térmica (un 20 % menor que el vidrio) supone una clara disminución de las pérdidas de calor. Otra aplicación evidente de los OCTs es en dispositivos optoelectrónicos, desde pantallas planas de alta definición para televisores u ordenadores a dispositivos móviles de todo tipo, donde, aunque se utilizan fundamentalmente como electrodos transparentes, también desempeñan otras funciones como evitar interferencias electromagnéticas, evitar cargas estáticas, o como calentadores eléctricos. También es posible encontrar la utilización de OCTs en otras áreas de menor importancia, pero que probablemente experimenten un acelerado crecimiento, como son los las ventanas electrocrómicas, donde los OCTs vuelven a utilizarse como electrodos transparentes, y los transistores de lámina delgada (TFTs) basados en óxidos metálicos, que se postulan como una alternativa a los TFTs basados en silicio, y donde la alta conductividad y fácil integración en dispositivos flexibles de los OCTs les señalan como un material óptimo para ello [11].

Volviendo a la industria fotovoltaica, esta supone el tercer sector en volumen de OCT utilizado a nivel mundial, con aproximadamente el 10 % del mercado [12], siendo muy importante su utilización tanto en en células de silicio cristalino como de lámina delgada. En particular, el contacto frontal de las células fotovoltaicas de lámina delgada está formado por una lámina de OCT, y es habitual utilizar láminas de OCT también como parte del contacto posterior [11].

Aunque el OCT más utilizado a nivel global es el óxido de indio dopado con estaño (In_2O_3:Sn, o ITO), que en 2013 supuso más del 90 % del volumen de mercado [12], en el campo de la fotovoltaica de lámina delgada la elección de un OCT u otro depende de la

Tecnología	**OCT**	**Dopante**
Silicio amorfo	SnO_2	F, Sb
CIGS	In_2O_3	Sn
	ZnO	Al, In, Ga
Telururo de cadmio	SnO_2	F, Sb
	Cd_2SnO_4	-

Tabla 2: OCTs más comunes utilizados en dispositivos fotovoltaicos de lámina delgada [11, 13].

tecnología que se utilice, como puede verse en la tabla 2. Así, en células de a-Si:H es el óxido de estaño dopado con flúor (SnO_2:F, o FTO) el más utilizado, mientras que en células de CIGS los más utilizados son el ITO y el óxido de zinc dopado con aluminio (ZnO:Al, o AZO). Por último en células de CdTe es el óxido de estaño, bien dopado con flúor o con antimonio (SnO_2:Sb, o ATO) [11, 13].

Esta selección viene determinada por las propiedades del dispositivo en el que se van a integrar, pudiendo ser necesario, por ejemplo, que el depósito del material sea a baja temperatura o que su función de trabajo esté dentro de un intervalo determinado. Además siempre resulta interesante que los OCTs cumplan otros requisitos, como un bajo impacto mediambiental o un proceso de producción industrial sencillo y de bajo coste.

Procesos láser en la industria fotovoltaica

Otro de los factores que ha contribuido al desarrollo de la industria fotovoltaica es la utilización del láser como herramienta, existiendo multitud de procesos láser en este ámbito, desde el marcado y corte de obleas hasta procesos mucho más complejos como la creación de contactos frontales por pulsos láser (laser firing) o procesos de dopado selectivo [14–17]. En la figura 1 se enumeran los procesos láser más importantes relacionados con la industria fotovoltaica.

En el caso de la industria fotovoltaica de lámina delgada, la principal aplicación de los láseres consiste en la interconexión de las distintas células que forman un módulo (ver apartado 5.3), pero también pueden encontrarse procesos de depósito de láminas por láser pulsado, o PLD [18], procesos de aislamiento de borde [19, 20], ablación selectiva[21, 22], cristalización selectiva [23, 24], o generación de texturas en superficies [25].

Lámina delgada		Silicio cristalino	
Proceso	Estado	Proceso	Estado
Interconexión monolítica		Aislamiento de bordes	
Aislamiento de bordes		Corte de obleas	
Cristalización		Texturado	
Semitransparencias en módulos		Contactos enterrados (LGBC)	
PLD		Perforado (EWT/MWT)	
Texturado		Dopado local láser	
		Contactos puntuales (LFC)	

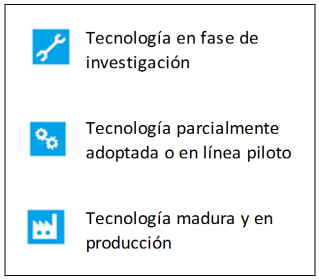


Figura 1: Resumen de los principales procesos láser asociados a la industria fotovoltaica, extraído de [14].

Objetivos de la tesis

Durante los últimos años, el número de aplicaciones en las que se utilizan los OCTs ha aumentado considerablemente. Esto ha venido acompañado por un creciente esfuerzo en su desarrollo, pudiendo encontrarse fácilmente multitud de trabajos científicos centrados en la fabricación de nuevos OCTs, en el estudio de sus procesos de depósito o en la optimización de sus propiedades [26–28]. En todos estos campos el láser se ha mostrado como una herramienta de gran utilidad, que posibilita procesos como el deposito de láminas por pulseo láser (PLD), el dopado local de obleas, o los contactos puntuales, y facilita otros como la interconexión monolítica o la cristalización de láminas delgadas. Pero para poder obtener todas las ventajas de utilizar luz láser en el tratamiento de OCTs resulta fundamental obtener un conocimiento detallado de la manera en que la luz láser interactúa con estos materiales.

Esta tesis desarrolla un estudio detallado de la interacción de pulsos de luz láser de nanosegundos de duración y de distintas longitudes de onda con láminas delgadas de tres OCTs: AZO, ITO y FTO, y de una manera más específica la relación entre la energía empleada y el número de pulsos láser con la cantidad de material eliminado y la profundidad alcanzada, así como la creación de surcos de profundidades determinadas en las láminas de OCT. Además, puesto que tanto el grupo de dispositivos de silicio depositado (DSD) del CIEMAT, en que se ha desarrollado ente trabajo, como el Centro Láser de la UPM., con el que se ha colaborado estrechamente, dedican gran cantidad de su actividad a proyectos relacionados con la innovación en dispositivos fotovoltaicos, parte del trabajo de esta tesis está orientado a ese tipo de aplicaciones. Así, se incluye también el estudio de dos procesos

láser para su aplicación en células fotovoltaicas de lámina delgada. Por un lado se tratan los procesos P1, que consisten en la formación de surcos en las láminas de OCT y que forman parte de la estructura que conecta en serie las células adyacentes en un módulo fotovoltaico. Por otro lado se describe la utilización de procesos láser para dar textura a láminas de OCTs y así obtener una morfología que genere una mayor dispersión de luz, mejorando el rendimiento de células fotovoltaicas de silicio amorfo de lámina delgada.

La estructura de la tesis consta de dos partes: la primera parte, formada por los capítulos 1-3, da un marco teórico y una descripción de las técnicas utilizadas, mientras que en la segunda parte, compuesta por los capítulos 4-6, se muestran los resultados obtenidos en los procesos estudiados. En concreto el capítulo 1 muestra un resumen de las propiedades de los semiconductores degenerados en general, y de los tres OCTs utilizados en particular, así como una descripción de las propiedades de la luz láser y de los componentes de un sistema láser, prestando especial atención a las fuentes láser utilizadas. El capítulo 2 se centra en los procesos que se dan durante la interacción entre pulsos láser de nanosegundos de duración, que son los empleados en este trabajo, y la materia. Este capítulo incluye una pequeña sección final en la que se describe el funcionamiento de una célula fotovoltaica de lámina delgada y los procesos láser aplicados a dichas células que se tratan en este trabajo. Por último el capítulo 3 se centra en la metodología utilizada para caracterizar los materiales, las fuentes láser, y los procesos láser realizados.

En cuanto a la segunda parte, donde se muestran los resultados experimentales obtenidos, el capítulo 4 está centrado en procesos de interacción entre un único pulso láser con los materiales que forman las láminas, así como en los distintos procesos de eliminación de material observados. El capítulo 5 trata procesos en que se utilizan más de un pulso láser, ya sea incidiendo en el mismo punto del material, o con cierto desplazamiento de cada pulso respecto al anterior, y su relación con los procesos con un único pulso descritos en el capítulo 4. En este capítulo se tratan también los procesos de surcos aislantes en láminas de OCTs empleados en la industria fotovoltaica de lámina delgada. Por último, los resultados obtenidos mediante texturado de láminas de AZO en la mejora de las propiedades de absorción de células de silicio amorfo de lámina delgada, así como los posibles efectos que se deben evitar, como pueden ser un aumento de la reflectividad o una disminución de la conductividad eléctrica del OCT, se muestra en el capítulo 6. En relación con ese último capítulo se incluye al final

del trabajo un anexo en el que se muestran simulaciones, realizadas mediante cálculos por elementos finitos, de los procesos de dispersión de luz de las láminas de AZO texturadas por láser descritas en el capítulo 6, y cuyos resultados ayudan a comprender los mecanismos de dichos procesos de dispersión.

Parte I

Marco Teórico y Procedimiento Experimental

Capítulo 1

Materiales y fuentes láser

En este capítulo se tratan los conceptos básicos de los OCTs y de las fuentes láser. Inicialmente se explican las cualidades características de los semiconductores degenerados, relacionando su estructura electrónica con sus propiedades ópticas y eléctricas, y haciendo hincapié en los tres OCTs utilizados en los estudios presentados en este trabajo. Posteriormente se hace una introducción al funcionamiento de una fuente láser, seguida de una descripción de la estructura y componentes que integran los sistemas láser centrada en los sistemas pulsados con perfil gaussiano, que son los utilizados en este trabajo. Por último se detallan las características particulares de los sistemas láser utilizados.

1.1. Propiedades de OCTs

Para comprender las propiedades ópticas y eléctricas de los óxidos conductores transparentes es necesario examinar su estructura electrónica y cómo es la interacción entre estos materiales y la luz. Dado que la gran mayoría de los OCTs utilizados en la industria, y en particular los estudiados en este trabajo, son semiconductores dopados tipo n, la descripción de este apartado se centra en ellos, siendo la naturaleza de los semiconductores dopados tipo p análoga. Se trata primero la estructura electrónica de materiales a un nivel general para centrarse después en la estructura electrónica de los OCTs y en cómo esa estructura afecta a sus propiedades optoelectrónicas, describiéndose después las características particulares de los tres OCTs utilizados en este trabajo: AZO, ITO y FTO.

1.1.1. Semiconductores degenerados. Estructura electrónica y efecto Burnstein-Moss

La energía de los orbitales de un átomo aislado es discreta pero cuando dos átomos se encuentran muy cerca sus orbitales se aparean, dando lugar a orbitales moleculares enlazantes, de menor energía que los orbitales de los átomos sueltos, y orbitales moleculares antienlazantes, de mayor energía. En un sólido, donde se encuentra una gran cantidad de átomos enlazados, los niveles electrónicos se desdoblan en muchos niveles con energías muy similares, dando lugar a bandas de energía. Como puede verse en la figura 1.1, mientras que en los metales los orbitales enlazantes y los antienlazantes dan lugar a una única banda continua de estados, siendo los de la mitad inferior de la banda los estados enlazantes y los de la superior los antienlazantes, en los materiales semiconductores y aislantes los orbitales enlazantes y antienlazantes forman dos bandas saparadas por una diferencia de energía, o gap, y que reciben el nombre de banda de valencia (B.V.), y banda de conducción (B.C.). Los electrones tienden a situarse en los niveles enlazantes, de menor energía, dando consistencia al sólido, de forma que cuantos más niveles enlazantes estén ocupados mayor será la estabilidad de la red cristalina y, por ejemplo, su temperatura de fusión será más alta. Analogamente, a medida que se llenen los estados antienlazantes la estabilidad disminuirá, y, siguiendo con el ejemplo, también su temperatura de fusión [29, 30].

La introducción de impurezas dopantes en los sólidos produce la aparición de nuevos estados electrónicos, aislados de las bandas del material. Si estos nuevos estados se encuentran suficientemente cerca de la B.C. se puede producir la cesión de electrones a dicha banda, bien porque el sistema tenga la suficiente energía térmica o por que los electrones reciban energía de fotones incidentes. De esa forma electrones de las impurezas pasarán a ocupar los estados de menor energía de la banda de conducción. Como se enuncia en la ley de exclusión de Pauli, dos electrones no pueden ocupar el mismo estado energético, por lo que si el número de impurezas es muy elevado el número de electrones que pasará a la banda de conducción llegará a ocupar completamente los estados de menor energía de esa banda. Este tipo de materiales recibe el nombre de semiconductores degenerados, y en ellos la presencia de los electrones cedidos por las impurezas produce el desplazamiento del nivel de Fermi hacia valores de mayor energía, pudiendo llegar a situarse dentro de la banda de conducción [31, 32]. Tal y como puede verse en la figura 1.1, la presencia de electrones en los estados de menor energía de la banda de

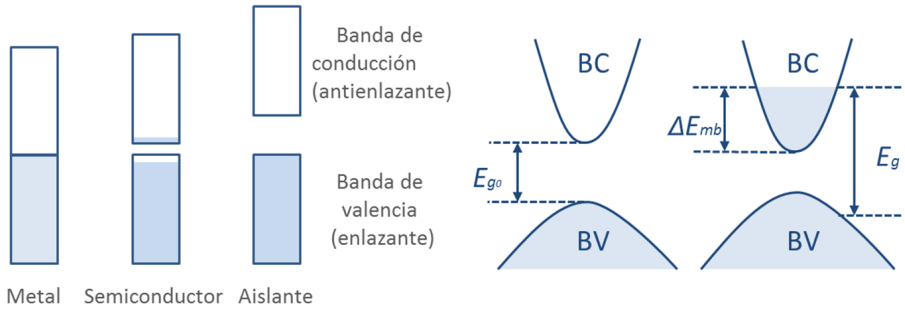


Figura 1.1: Izquierda: esquema de las bandas de valencia y de conducción, formadas por estados enlazantes y antienlazantes respectivamente, para un metal, un semiconductor y un aislante. Derecha: aumento del gap óptico por efecto Burstein-Moss en un semiconductor degenerado

conducción hace que no sean posibles las transiciones de electrones desde la banda de valencia a esos estados, siendo necesaria una mayor energía, suficiente para alcanzar los estados libres. El gap óptico que se observa en el material degenerado, E_g, es entonces mayor al del material sin dopar, E_{g0}, recibiendo este incremento el nombre de desplazamiento de Burstein-Moss, ΔE_{mb}:

$$E_g = E_{g0} + \Delta E_{mb} \tag{1.1}$$

Donde ΔE_{mb} depende de la densidad de portadores, n_p, en una proporción $n_p^{2/3}$. Así, a mayor número de impurezas mayor será el gap óptico observado. Este no es el único mecanismo que afecta a la anchura del gap, pues si la densidad de impurezas es muy alta de impurezas se producen interacciones entre estas y los portadores libres que dan lugar a un cierto estrechamiento del gap, llamado también renormalización del gap [33–35].

1.1.2. Propiedades ópticas y eléctricas de semiconductores degenerados. Absorción de luz

En la figura 1.2 se pueden ver los espectros de trasmitancia y reflectancia de un OCT. En este caso se trata de una lámina de AZO depositada sobre un substrato de vidrio, aunque las características generales son comunes a todos los OCTs de interés: una elevada transmitancia y una baja reflectancia en el intervalo visible del espectro electromagnético, una caida brusca de la transmitancia en la región ultravioleta, y una disminución suave de la misma en la región infrarroja, con un aumento en la reflectancia para longitudes de onda algo mayores.

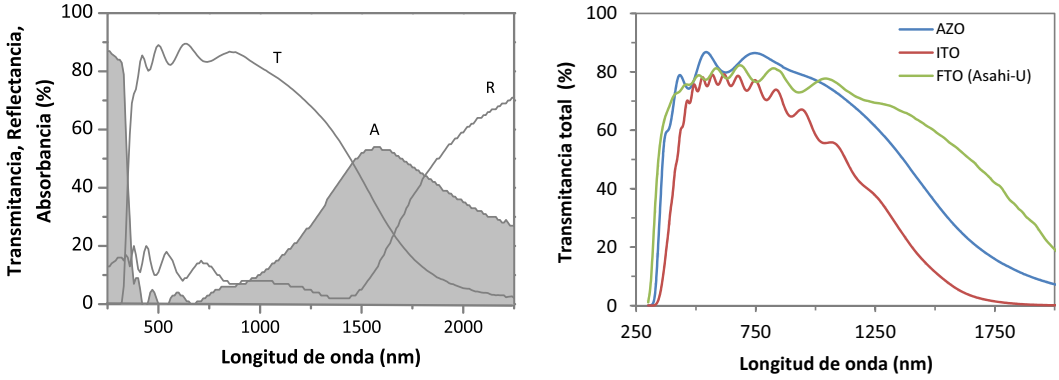


Figura 1.2: Espectros de transmitancia, reflectancia y absorbancia de una lámina de OCT depositada sobre un substrato de vidrio (izquierda), y transmitancia de las láminas de AZO, ITO y FTO utilizadas en este trabajo (derecha).

Como se va a mostrar, estas propiedades responden directamente a la estructura electrónica del material descrita en el apartado anterior y a los distintos mecanismos de absorción de radiación.

Así, para longitudes de onda en el ultravioleta, la alta absorción del material es debida a que la energía de los fotones es suficiente para generar transiciones interbanda, pudiendo alcanzar los electrones de la B.V. estados libres en la B.C. Si se hace disminuir la energía de la radiación incidente, esta resulta menor que la energía del gap, y las transiciones interbanda no son posibles. Esto sucede en el intervalo de longitudes de onda del espectro visible, donde el material resulta transparente a la radiación. Finalmente, para longitudes de onda en el infrarrojo se produce otro fenómeno distinto: el aumento gradual de absorción se debe a las oscilaciones colectivas de los electrones libres de la banda de conducción, llamadas oscilaciones del plasma, ante un campo electromagnético externo, y que puede describirse adecuadamente mediante el modelo de Drude [15, 36]. Este modelo supone los electrones libres como partículas de carga q_e y masa m_e afectadas por el campo electromagnético incidente, de forma que su ecuación de movimiento se puede escribir como:

$$q_e E_0 cos\,(\omega t) - \frac{1}{t_{el}}\frac{dx}{dt} = m_e \frac{d^2x}{dt^2} \tag{1.2}$$

donde el primer término representa la fuerza ejercida por el campo de amplitud E_0 sobre los electrones y el segundo la fuerza de rozamiento producida por la interacción entre los electrones con los iones de la red, y que tiene dependencia con el tiempo de relajación de los

electrones excitados, t_{el}, que en el contexto de este modelo se puede entender como el tiempo entre una colisión y otra de los electrones con los iones de la red. El tercer término refleja la aceleración de las partículas. Si se substituye $\gamma = 1/m_e t_{el}$, esta ecuación puede escribirse como:

$$\frac{d^2x}{dt^2} + \gamma \frac{dx}{dt} = \frac{q_e E_0}{m_e} e^{-i\omega t} \tag{1.3}$$

Ecuación cuya solución es del tipo: $x = Ae^{-i(\omega t - \vartheta)}$. Sustituyendo esa solución en la ecuación 1.2 se llega a una expresión para la amplitud, A, y la fase, ϑ, del movimiento de los electrones:

$$A(\omega) = \frac{q_e E_0/m_e}{[\omega^2(\omega^2 + \gamma^2)]} \quad ; \quad \vartheta = arctg\frac{-\gamma}{\omega} \tag{1.4}$$

Esto puede interpretarse como una oscilación producida por el campo electromagnético en la posición de los electrones. Esta oscilación estará más o menos desfasada respecto al campo, dando lugar a que los electrones se comporten de una forma u otra: para frecuencias bajas el campo electromagnético varía lo suficientemente despacio como para que los electrones se distribuyan dentro del material, dando lugar a un campo de la misma magnitud y en sentido contrario que impide que la luz se desplace por el interior del medio, con lo que el material muestra una transmitancia casi nula y una alta reflectividad. Para frecuencias suficientemente altas, en cambio, el campo varía tan rápido que los electrones no son capaces de apantallarlo, por lo que se propaga a través del material, que resulta transparente. En el intervalo de frecuencias en que se produce la transición de un comportamiento a otro las frecuencias del campo y de los electrones son parecidas. El desfase entre ambos produce una cesión de energía del campo a los electrones, que a su vez estos ceden a la red del material, lo que explica el máximo de absorción que se observa en la figura 1.2 y que se da a una frecuencia llamada *frecuencia de plasma*. Esta frecuencia se define como aquella para la cual la parte real de la permitividad se anula. Según el modelo de Drude la parte real de la permitividad se puede expresar como [26]:

$$\epsilon_R = \epsilon_\infty - \frac{\sigma_0}{\epsilon_0 \omega^2 t_{el}} \tag{1.5}$$

con lo que la frecuencia de plasma está definida por la expresión:

$$\omega_P = \sqrt{\frac{\sigma_0}{\epsilon_0 \cdot t_{el}}} = \sqrt{\frac{n \cdot e^2}{\epsilon_0 \cdot m_e}} \tag{1.6}$$

donde σ_0 es la conductividad, ϵ_0 es la permitividad eléctrica del vacío, ϵ_∞ es la constante dieléctrica a altas frecuencias y n_p la densidad de portadores libres. Como ω_P depende directamente de la concentración de portadores libres, un aumento en n aumentará ω_P, desplazando el máximo de absorción a longitudes de onda menores, con la consiguiente disminución de la transmitancia del material en el infrarrojo e incluso en el visible.

1.1.3. Propiedades particulares de los OCTs empleados

En el estudio presentado en esta memoria se han utilizado tres tipos distintos de OCTs: óxido de estaño dopado con flúor, óxido de zinc dopado con aluminio y oxido de indio dopado con estaño, llamados habitualmente FTO, AZO e ITO. En la tabla 1.1 se muestra un resumen de las características de estos tres semiconductores. Aunque en conjunto comparten las propiedades de los OCTs descritas en los apartados anteriores, poseen ciertas peculiaridades, las más importantes de las cuales se presentan a continuación.

Características de SnO_2 y FTO

El dióxido de estaño, SnO_2, es un material semiconductor, transparente y con una alta estabilidad química. Tiene una estructura cristalina tetragonal, donde cada átomo de estaño se encuentra rodeado por seis átomos de oxígeno situados en los vértices de un octaedro, como puede verse en el esquema de la figura 1.3. En ausencia de defectos el óxido de estaño es aislante, pero las entalpías de formación de defectos donadores, en particular vacantes de oxígeno y átomos de estaño en posiciones intersticiales, son muy bajas, de forma que este tipo de defectos se generan de forma espontánea, cediendo electrones a la red y dando al material unas propiedades de dopado tipo n intrínsecas [37].

La estructura de bandas del óxido de estaño muestra un gap directo, con un mínimo parabólico pronunciado en la banda de conducción que coincide con un máximo en la banda de valencia. En los cálculos de estructuras de bandas se observa ese gap directo, pero el valor calculado es generalmente menor que el valor obtenido experimentalmente, de 3,6 eV. Los resultados experimentales muestran también un gap indirecto de 2,6 eV, probablemente

debido a la aparición de una banda de estados de los defectos intrínsecos del material [38]. Los electrones procedentes de esos defectos y el elevado valor del gap confieren al SnO_2 una alta transparencia en el espectro visible y una resistividad notablemente baja.

Para conseguir una transmitancia y conductividad aún mayores, el óxido de estaño puede doparse con otros elementos, siendo los más comunes el flúor, dando lugar a FTO, en el que los átomos de flúor se sitúan en posiciones sustitucionales del oxígeno, o el antimonio para formar ATO, con los átomos de antimonio en posiciones sustitucionales del estaño. Dependiendo de la concentración de impurezas el gap óptico puede tener distintos valores, habitualmente en el intervalo de 3,9 a 4,6 eV [38–40]. En este trabajo se han utilizado láminas comerciales de FTO fabricadas por Asahi Glass Co. específicamente para el depósito de células de lámina delgada de silicio amorfo. Estas láminas están depositadas sobre un vidrio de un milímetro de grosor mediante APCVD (depósito químico en fase vapor a presión atmosférica), y tienen un espesor de 750-900 nm. La superficie de las láminas no es lisa, sino que tiene un texturado superficial aleatorio de rugosidad media aproximada $\sigma_{rms} \approx 35-42nm$, ideado para aumentar la dispersión de la luz que la atraviesa y así mejorar las características de las células [41]. La transparencia de las láminas es muy alta, como puede verse en la figura 1.2, y cuentan con una resistencia de hoja de 8,7 $\Omega/\square$. Aunque el dato del valor del gap óptico no es suministrado por el fabricante, es posible, a partir del valor de portadores libres del material, $2,2 \cdot 10^{20}$ cm^{-3}, y del estudio de la variación del gap realizado por Rakhshani et al. [38], estimar los valores del gap directo e indirecto de este material en 4,1 y 3,6 eV respectivamente.

Características de ZnO y AZO

El monóxido de zinc, ZnO, cristaliza generalmente en una estructura hexagonal, tipo wurtzita, pudiendo tener, si se hace crecer sobre substratos de estructura cúbica o bajo condiciones de presión elevada, un empaquetamiento tetraédrico, tipo zinc-blenda. En ambos casos los átomos de zinc se encuentran en el centro de un tetraedro en cuyos vértices se sitúan átomos de oxígeno, y viceversa. Al igual que en el caso del SnO_2, el ZnO intrínseco tiene un considerable número de portadores libres debido a defectos en la red cristalina, fundamentalmente vacantes de oxígeno y átomos de zinc intersticiales. Los cálculos de la estructura de bandas muestran un mínimo parabólico en la banda de conducción que coincide con un máximo en la banda de valencia, teniendo el óxido de zinc un gap directo de 3,3 eV

[42].

Las propiedades del ZnO se pueden hacer variar drásticamente mediante el dopado con distintos elementos como indio, galio o aluminio, siendo este último el más habitual. Los átomos de estos dopantes se sitúan en posiciones substitucionales del zinc, cediendo un electrón a la red, y disminuyendo su resistividad ordenes de magnitud, hasta valores de $4 \cdot 10^{-4}\ \Omega \cdot cm$, semejante a la de los metales [43]. Durante el desarrollo de este trabajo se emplearon distintas muestras de AZO, pues el material estaba siendo optimizado paralelamente a los estudios de ablación láser, aunque los resultados aquí mostrados corresponden, a no ser que se indique lo contrario, a láminas de AZO depositadas por pulverización catódica en un magnetrón MVSystem sobre substratos de vidrio Corning glass 7059 de 10 x 10 cm. Estas láminas, cuya curva de transmitancia característica puede verse en la imagen derecha de la figura 1.2, tienen un espesor de $\sim$ 650 nm, una resistencia de hoja de $\sim 3\ \Omega/\square$ y un gap estimado de 3,65 eV, calculado a partir del coeficiente de absorción según el método descrito en el apartado 3.3.4.

Características de In_2O_3 e ITO

El óxido de indio, In_2O_3, tiene una estructura cristalina cúbica, tipo bixbyíta, con los átomos de indio en posiciones intersticiales dentro de una compacta red de átomos de oxígeno. Como se muestra en el esquema de la figura 1.3, cada átomo de indio se encuentra en el centro de un octaedro en cuyos vértices se sitúan átomos de oxígeno. Al igual que sucede con el SnO_2 y el ZnO la conductividad de este material sin dopar es elevada debido al exceso de electrones generado por las vacantes de oxígeno [11]. La estructura de bandas del In_2O_3 tiene un mínimo parabólico muy pronunciado en la banda de conducción, que queda a una distancia de 2,9 eV de la B.V., pero que no permite una transición directa con los niveles superiores, situándose la primera banda que permite una transición directa 0,8 eV por debajo, con lo que el material tiene un gap directo efectivo de 3,7 eV. Al dopar el óxido de indio con estaño los átomos de estaño se colocan en posiciones sustitucionales del indio, cediendo a la red un electrón por átomo. Estos átomos no generan cambios significativos en la estructura de bandas del material, pero aumentan el valor de su gap efectivo debido al efecto Möss-Burstein, pudiendo llegar a valores cercanos a 4 eV. El aporte de electrones cedidos por los átomos de estaño facilita una buena conductividad eléctrica, siendo la resistividad del material del orden de $10^{-4}\ \Omega$·cm.

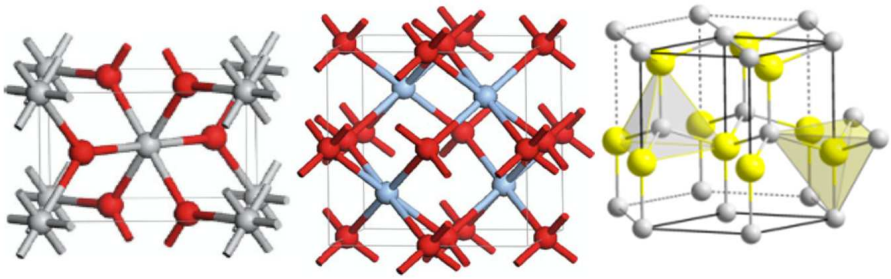


Figura 1.3: Estructura cristalina y de SnO_2 (izquierda), In_2O_3 (centro) y ZnO (derecha).

Las láminas de ITO utilizadas en este trabajo fueron depositadas por pulverización catódica en un magnetrón MVSystem sobre substratos de vidrio Corning glass 7059 de 10 x 10 cm. Tienen un espesor de $\sim$ 1500 nm, una resistencia de hoja de $\sim$ 3 $\Omega/\square$ y un gap estimado de 3,75 eV, calculado a partir del coeficiente de absorción según el método descrito en el apartado 3.3.4.

Propiedad	**Material**		
	AZO	**ITO**	**FTO**
Densidad, ρ (kg/m^3)	7120	5564	6950
Calor específico, c (J/kgK)	362	494	353
Conductividad térmica, κ, (W/mK)	5,2	5,9	21,3
Temperatura de fusión, T_F (K)	2190	2240	1900
Temperatura de vaporización, T_V (K)	2360	2000 (sublima)	2273
Energía de gap óptico, E_g (eV)	3,65	3,75	4,1
Densidad de portadores libres, n_p (cm)$^{-3}$	$2{\cdot}10^{21}$ - $6{\cdot}10^{21}$	$1{,}9{\cdot}10^{20}$ - $1{,}2{\cdot}10^{21}$	$2{,}2{\cdot}10^{20}$
Resistencia de hoja ($\Omega/\square$)	$\sim$ 3	$\sim$ 3	8,7
Espesor de lámina (nm)	650	1500	950

Tabla 1.1: Algunas de las propiedades más relevantes de los OCTs empleados en este trabajo. Los valores que no se han podido calcular experimentalmente se han obtenido a partir de las siguientes referencias: ITO [44–46]; AZO [46, 47]; FTO [38, 48, 49].

1.2. Sistemas láser

La forma natural de radiación térmica de cuerpos, como por ejemplo el Sol, es isótropa, es decir, no muestra una dirección preferencial, y las propiedades de los fotones radiados no muestran ninguna relación especial. Por otro lado las fuentes láser, llamadas así por su

acrónimo del inglés *Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*, se caracterizan porque los fotones emitidos son todos idénticos, con una misma dirección, longitud de onda, fase y polarización. En esta sección se da una breve explicación de los fenómenos físicos de generación de la luz láser, seguida de la descripción de los distintos componentes de una fuente láser que, en los casos en que el abanico de tipos de láseres sea amplio, se centra en los que se han empleado para el desarrollo de este trabajo: láseres pulsados de estado sólido (DPSS, de sus siglas en inglés, *Diode Pumped Solid State*), con pulsado por Q-switching, de pulsos gaussianos de nanosegundos de duración. Para finalizar se se describen las propiedades de haces láser de ese tipo y se presentan las características más importantes de las fuentes láser utilizadas.

1.2.1. Emisión estimulada e inversión de población

La transición de electrones entre distintos estados energéticos se produce cuando el electrón absorbe energía, excitándose, o la emite, relajándose, y puede ser un proceso de tipo radiativo, en los que el electrón interacciona con uno o más fotones, o no radiativo, como por ejemplo un choque con otro electrón. Los procesos más habituales de relajación electrónica radiativa, es decir, aquellos en los que un electrón pasa de un estado de mayor energía a otro de menor energía emitiendo el exceso de energía en forma de un fotón, reciben el nombre de emisión espontánea. Este tipo de transiciones, cuyo esquema puede verse en la figura 1.4, viene caracterizado en función del tiempo de vida media t_{vm}, que se define como el tiempo en que la población de electrones excitados en un nivel determinado se reduce en un factor e, y en ellas la emisión del fotón se produce en una dirección aleatoria.

Pero existe otro tipo de procesos de relajación radiativa: si, antes de que se produzca la emisión espontánea, el electrón interacciona con un fotón con una energía cercana a $E=Ei$ - Ef, siendo Ei la energía del nivel en que se encuentra el electrón excitado y Ef la del nivel al que cae, existe una probabilidad de que el fotón cause el relajamiento del electrón. Durante ese proceso se emite un segundo fotón que, además de tener la misma energía que el primero debido a la diferencia de energías entre ambos estados energéticos, y por tanto la misma frecuencia, tiene también la misma dirección y la misma fase. Este mecanismo de relajación, cuyo esquema se muestra en la figura 1.4, se denomina emisión estimulada, y la probabilidad de que se produzca es la misma que la de que se absorba un fotón por una transición entre

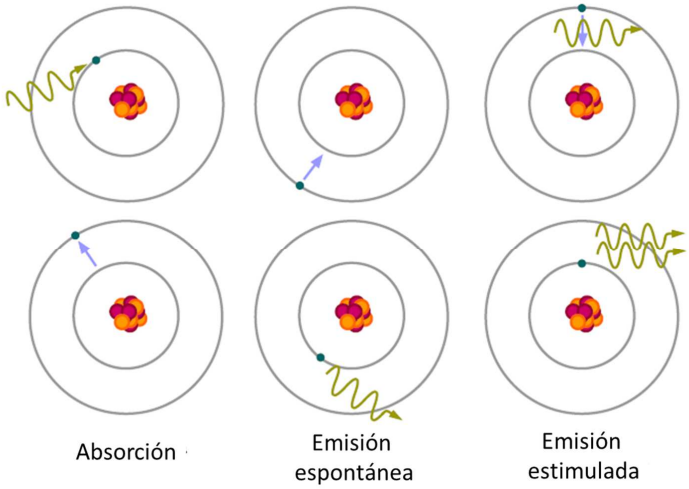


Figura 1.4: Esquema del proceso de emisión estimulada, aprovechado en la generación de luz láser

esos dos niveles de energía.

Según el principio de Boltzmann, cuando se tiene una población de átomos en equilibrio térmico, la población relativa de átomos en dos estados de energía viene dada por:

$$\frac{N_2}{N_1} = exp\left(-\frac{E_2 - E_1}{kT}\right) \; ; \; \Delta N = N_1 - N_2 = \left(1 - e^{-h\upsilon/kT}\right) \cdot N_1 \tag{1.7}$$

Por lo que para una población no excitada de átomos siempre habrá más electrones en el nivel de menor energía, con lo que los procesos de absorción de fotones entre dos estados serán mucho más numerosos que los de emisión estimulada, es decir, el material se comportará como un absorbedor en lugar de como un emisor. Para obtener un medio donde los procesos de emisión estimulada sean más probables que los de absorción es necesario tener una mayor población de electrones en el nivel de mayor energía. Esto, que recibe el nombre de inversión de población, se consigue aprovechando las características electrónicas de determinados materiales. Un ejemplo simplificado de estructura electrónica de los átomos utilizados en los medios activos de los láseres puede verse en la imagen de la izquierda de la figura 1.5. En ella los electrones pueden ser excitados hasta el nivel energético E_4, donde sufren una serie de transiciones a los estados E_3 y E_2 hasta caer finalmente al estado fundamental E_1. Si suponemos un sistema de bombeo que excita los electrones del estado E_1 al E_4, por ejemplo mediante la absorción de fotones de alta energía, y consideramos que el tiempo de vida media en el estado E_3 es mucho mayor que en los estados E_4 y E_2, se obtendrá un elevado número

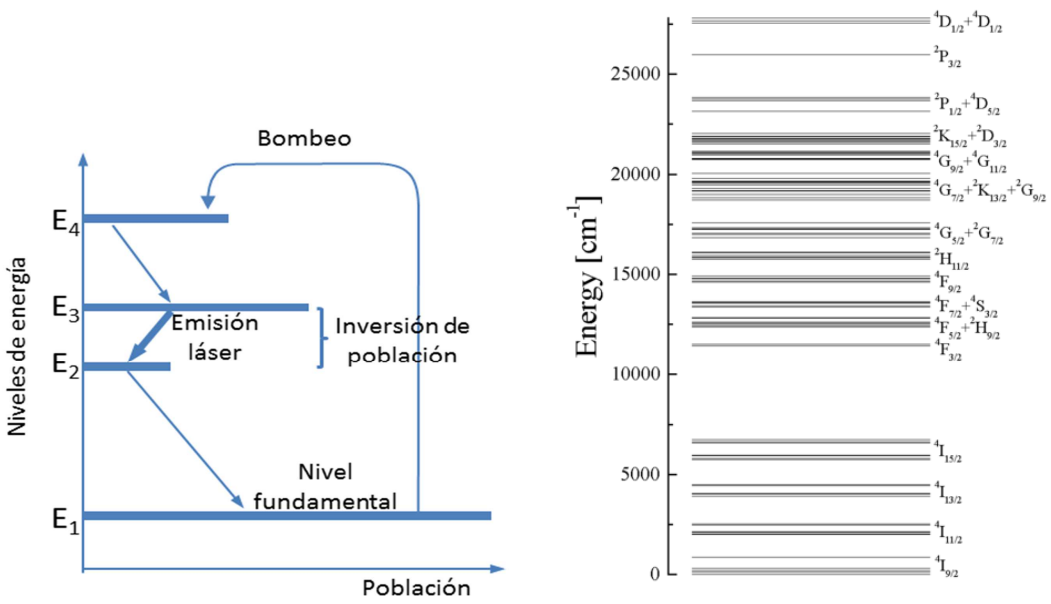


Figura 1.5: Esquema de los niveles electrónicos de un medio activo de 4 niveles (izquierda), y niveles de los iones de Nd^{3+} empleados en fuentes Nd:YAG (derecha).

de electrones en el estado E_3. Así, si en el sistema se introduce un fotón de energía $E_3 - E_2$ este generará rápidamente un conjunto de fotones iguales, es decir, será amplificado. El medio donde se produce esta inversión de población recibe el nombre de medio activo.

Los sistemas reales tienen una estructura electrónica más complicada. Uno de los tipos de láser más utilizado, que es uno de los empleados en el desarrollo de este trabajo, es el denominado habitualmente Nd:YAG, llamado así por su acrónimo del inglés *Yttrium Aluminum Garnet*. Este tipo de láser emplea como medio activo un cristal de un óxido de ytrio y aluminio, $Y_3Al_5O_{12}$, dopado con iones Nd^{3+}. La estructura de niveles electrónicos de los inoes Nd^{3+} se muestra en la figura 1.5. Los electrones excitados por la emisión de bombeo decaen rápidamente al nivel superior de la transición láser, $4F_{3/2}$, que tiene un tiempo de vida media relativamente alto. Desde ese nivel la transición más probable es hasta el nivel $4I_{11/2}$, con la emisión de un fotón de 1064 nm de longitud de onda. Una vez en el nivel $4I_{11/2}$ los electrones decaen rápidamente al nivel fundamental, $4I_{9/2}$.

1.2.2. Estructura general de una fuente láser

Para obtener un láser no es suficiente con tener solamente un medio activo, sino que son necesarios dos elementos más. Como puede verse en la figura 1.6, una fuente láser

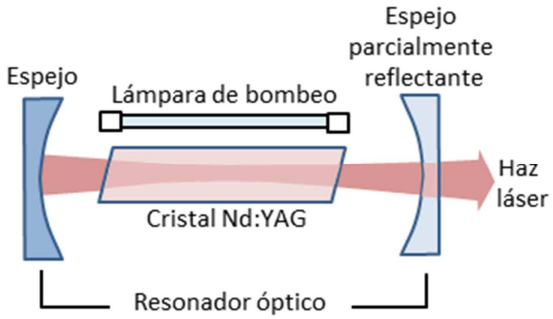


Figura 1.6: Esquema de los distintos componentes que forman una fuente láser

está compuesta básicamente por tres elementos: el medio activo, donde se produce la amplificación de luz, el sistema de bombeo, y el resonador.

El sistema de bombeo se utiliza para excitar electrones del medio activo desde el nivel fundamental con el objetivo de que el número de electrones en el nivel superior de la transición láser sea alto, es decir, asegurando una inversión de población en el medio activo. Existe una alta variedad de mecanismos de excitación del medio activo, pero en el caso de los láseres utilizados en este trabajo, de estado sólido y cuyo medio activo está formado por iones Nd3+, el sistema de excitación está formado por diodos láser que emiten en 817 nm. Esta longitud de onda se solapa muy bien con un máximo en una de las bandas de absorción de los iones, dando lugar a una alta eficiencia y a una reducción del calentamiento del medio activo.

El otro componente es el resonador. La generación inicial de fotones en el interior del medio activo es por emisión espontánea, pero sólo algunos de ellos tienen la dirección del eje del sistema. Además, la amplificación obtenida por el paso de los fotones a través del medio activo una única vez no es lo suficientemente alta como para obtener un haz láser. Para aumentar los procesos de generación de fotones por emisión estimulada y en la dirección requerida se sitúa el medio activo dentro de un resonador que, en su definición más sencilla, es un conjunto de espejos que expulsan del sistema los fotones cuya dirección no es la del eje del sistema, mientras que mantienen los fotones paralelos al eje dentro del sistema, haciéndolos cruzar el medio activo una y otra vez. Se pasa así de una emisión espontanea a una emisión estimulada, con la gran mayoría de los fotones desplazándose en la misma dirección. La amplificación de la señal, o ganancia, irá aumentando hasta que el número de transiciones por emisión espontánea sea tan alto que el número de electrones en el nivel superior decae. Entonces la ganancia pasa a ser igual a las pérdidas, caso que recibe el nombre de saturación de la ganancia.

Láseres pulsados

Un mecanismo para obtener intensidades elevadas consiste en generar pulsos láser, almacenando la energía dentro de la cavidad para emitirla de golpe en un momento dado. El método empleado para hacer esto por los láseres utilizados en este trabajo es el llamado Q-switching, y se basa en cambio del factor Q del resonador, que se define como la relación entre la energía almacenada y la energía disipada dentro de la cavidad por periodo de oscilación del campo eléctrico. Para realizar el Q-switching se introduce dentro de la cavidad un elemento que produzca la variación del factor Q, que puede ser mecánico, como por ejemplo un espejo rotatorio que sólo favorecerá la emisión estimulada cuando esté perpendicular al eje del láser, o electrónico, como los moduladores acusto-ópticos. Estos moduladores consisten en un material transparente asociado a un piezoeléctrico: cuando el modulador acusto-óptico está apagado permite el paso de luz, pero al encenderlo el piezoeléctrico genera una onda ultrasónica que se propaga en el material. Las tensiones asociadas a esta onda producen variaciones locales del índice de refracción que actúan como una red de difracción sobre la luz láser, haciendo que parte de esta cambie su dirección de propagación, aumentando así las pérdidas.

En la figura 1.7 se muestra un esquema del proceso de emisión de un pulso láser. Inicialmente se mantiene un bajo el factor Q, de forma que las pérdidas son altas y se minimizan los procesos de emisión estimulada, permitiendo que el mecanismo de bombeo maximice la inversión de población. En un momento dado se reducen drásticamente las pérdidas en la cavidad, es decir, el factor Q aumenta. Se produce entonces un elevado número de procesos de emisión estimulada que dan lugar a un pulso láser de mucha intensidad. Este método permite obtener pulsos de nanosegundos de duración, definida por el tiempo de saturación de la ganancia, y con energías de pulso de hasta milijulios.

Duplicadores y triplicadores de frecuencia

Una vez obtenido un haz láser puede incrementarse la energía del mismo consiguiendo que emita a una longitud de onda más corta mediante la utilización de duplicadores y triplicadores de frecuencia. Estos se basan en el principio de que, para un campo eléctrico de intensidad suficientemente alta la relación entre este y la polarización de los materiales deja de ser lineal, pasando a tener el siguiente aspecto:

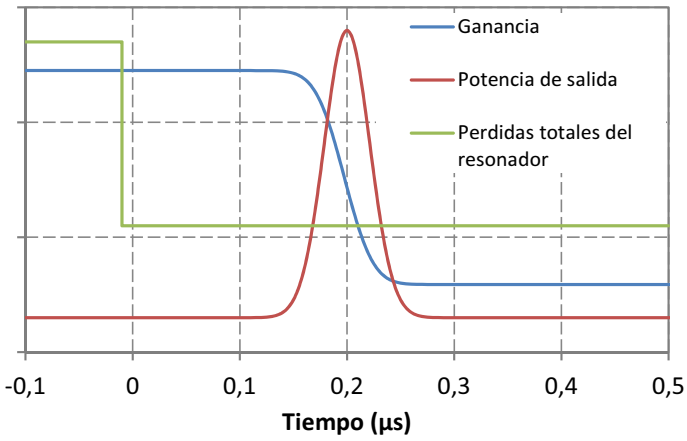


Figura 1.7: Esquema del proceso de emisión de un pulso láser por Q-switching

$$P = \epsilon_0 \left(\chi_1 E + \chi_2 E^2 + \chi_3 E^3 + \ldots \right) \tag{1.8}$$

donde χ_2 y χ_3 reciben el nombre de susceptibilidades de segundo y tercer orden, respectivamente, siendo los valores de estos parámetros característicos del material.

Si se hace pasar un haz láser de frecuencia ω_1 a través de un material con un valor de χ_2 distinto de cero, parte del haz resultante mantendrá la frecuencia ω_1, pero parte de la energía incidente saldrá en forma de un haz con frecuencia $\omega_2 = 2\omega_1$. El caso de la triplicación de frecuencia es equivalente y, puesto que existen materiales donde no se producen procesos de segundo orden, pero sí de tercero, es posible obtener radiación de frecuencia triplicada $3\omega_1$. Los duplicadores y triplicadores de frecuencia están diseñados de tal forma que maximizan los términos de frecuencias $2 \cdot \omega_1$ y $3 \cdot \omega_1$ respectivamente. Esta es una muy breve explicación del funcionamiento de los duplicadores y triplicadores de frecuencia, siendo el mecanismo de variación de frecuencia mucho más complejo [50].

1.2.3. Propagación de haces gaussianos

Una vez descrita la generación de un haz láser resulta interesante estudiar su propagación por el espacio. En un haz láser la amplitud del campo electromagnético en dirección transversal a la propagación del haz en un medio homogéneo generalmente cambia durante la propagación. Pero existen ciertas distribuciones de amplitud, llamadas modos, cuya forma permanece constante. Estos modos corresponden a las soluciones de la ecuación de ondas restringida por

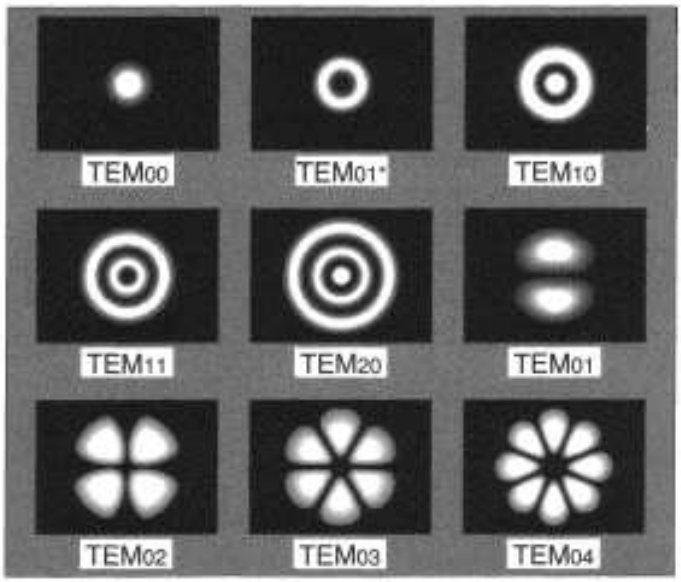


Figura 1.8: Distintos modos de propagación TEM_{nm} para un resonador cilíndrico [50].

las condiciones de contorno que determina la cavidad láser y se denominan TEM, acrónimo de *Transversal Electromagnetic Modes*. En el caso sencillo de considerar un resonador con espejos parabólicos y un medio activo homogéneo, los modos del resonador son el producto de una función gaussiana y dos polinomios de Hermite. Así se tendrán modos TEM_{mn}, correspondiendo los índices m y n al orden de ambos polinomios de Hermite y cada uno de ellos presenta un tipo determinado de simetría, como puede en la figura 1.8. En este trabajo se ha utilizado el modo TEM_{00} o modo fundamental, es decir pulsos de perfil gaussiano, cuyas características se detallarán a continuación.

Los pulsos láser de modo TEM_{00} no sólo tienen una distribución de intensidad gaussiana en el plano sino que, debido a las características de emisión del pulso que se vieron en el apartado 1.2.2 pueden aproximarse como una gaussiana en función del tiempo, por lo que la expresión para la intensidad de un pulso láser se puede expresar como:

$$I\left(r,t\right) = I_0 \cdot e^{-2r^2/\omega_0^2} \cdot e^{-a \cdot t^2/\tau^2} \tag{1.9}$$

donde I_0 es la intensidad máxima del pulso, que se dará en el centro del haz y a la mitad del tiempo de duración del pulso, ω_0 es el radio del haz medido a $1/e^2$ de la intensidad máxima y τ el tiempo de duración del pulso. El valor de la constante a depende de la definición de τ

que se utilice. Así, si se define del mismo modo que la anchura espacial de haz, es decir como el tiempo en que la intensidad supera el valor I_0/e^2, el valor de a será -8. Pero es habitual definir la duración del pulso como el tiempo en que la intensidad supera la mitad del valor máximo, caso en el que $a = -4 \cdot ln2$. La intensidad queda entonces como:

$$I\left(r,t\right) = I_0 \cdot e^{-2r^2/\omega_0^2} \cdot e^{-4ln2t^2/\tau^2} \tag{1.10}$$

Al integrar esta expresión en el tiempo se obtiene la densidad de energía del pulso, que recibe el nombre de fluencia, y es generalmente utilizada como la magnitud de referencia a la hora de comparar procesos láser:

$$\phi\left(r\right) = \int_{-\infty}^{\infty} I\left(\ r,t\right) dt = \phi_0 e^{-2r^2/\omega_0^2} \tag{1.11}$$

donde ϕ_0 es la fluencia máxima de pulso, y está relacionada con la intensidad máxima según $\phi_0 = I_0 \cdot \tau \cdot \sqrt{\pi}/2\sqrt{ln2}$. A su vez, si se integra la fluencia en el espacio se obtiene la energía del pulso, E_P, que es:

$$Ep = \int_{-\infty}^{\infty}\int_{0}^{2\pi} \phi\left(r\right) r dr d\theta = \int_{-\infty}^{\infty}\int_{0}^{2\pi} \phi_0 e^{-2r^2/\omega_0^2} r dr d\theta = \frac{\phi_0 \cdot \pi \cdot \omega_0^2}{2} \tag{1.12}$$

Luego la relación entre E_P y ϕ_0 es: $\phi_0 = 2 \cdot E_p/\pi \cdot \omega_0^2$

Visto esto, se podrán caracterizar completamente los pulsos láser conociendo el ancho temporal del pulso, el radio de haz y la energía de pulso. La medida de estos tres parámetros se detallará en el apartado 3.1.

Aunque los haces gaussianos tienen una alta colimación, al desplazarse por el espacio sufren difracción, lo que hace que su radio vaya aumentando a medida que el haz se propaga. Se tiene entonces que, a partir de un valor mínimo del radio de haz a la salida de la fuente láser este irá aumentando según la expresión:

$$\omega\left(z\right) = \omega_0 \left[1 + \frac{\lambda z}{\pi\omega_0^2}\right]^{1/2} \tag{1.13}$$

Donde ω_0 es el radio mínimo y su posición se llama habitualmente cintura del haz. Al observar la expresión se ve que el radio tiende a infinito a medida que aumenta la distancia a la posición de la cintura del haz siguiendo la asíntota definida por la expresión $\lambda z/\pi\omega_0$. El valor de z para

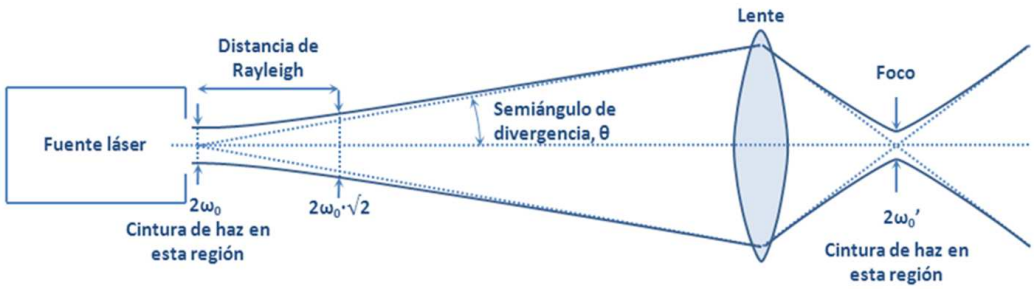


Figura 1.9: Diagrama de la dispersión de un haz láser y su colimación por medio de una lente. En cada una de las dos zonas se puede encontrar una posición de foco, con un valor de cintura de haz determinado.

el cual el radio del haz se ha incrementado en un factor $\sqrt{2}$ se llama *distancia de Rayleigh*, y da una estimación de la profundidad de foco del haz, es decir, de la longitud de la región en que el haz se encuentra en confinamiento máximo.

Si se desea colimar de nuevo el haz, es decir, volver a disminuir su radio, pueden utilizarse lentes. En ese caso se tendrán diferentes zonas, separadas por las distintas lentes, cada cual con una posición para la cintura de haz en esa región y un valor distinto de ω_0 y de la distancia de Rayleigh, como puede verse en la figura 1.9. El punto detrás de una lente donde el haz alcanza su máxima colimación recibe el nombre de foco y es la posición habitual de trabajo en estudios de ablación láser. Es posible calcular teóricamente la posición del foco a partir de las características del láser y de los elementos ópticos empleados, aunque este cálculo resulta complicado debido a los errores introducidos, las diferencias entre los valores teóricos y los reales y a la estrechez de la profundidad de foco. A efectos de trabajo de laboratorio resulta mucho más sencillo y práctico obtener la posición del foco de una manera experimental. El método para ello se relatará en el apartado 3.1.4.

Por último es necesario mencionar que aunque se suponga el haz láser como idealmente gaussiano, esto no es así. Para caracterizar cuanto se aleja la distribución de intensidad de un haz de un perfil gaussiano ideal se utiliza el factor M^2, llamado factor de calidad o factor de propagación del haz. Este factor se define como el producto de la cintura de haz de la fuente láser, ω_0, y el semiángulo de divergencia, θ, medido en el campo lejano de la fuente láser, dividido por el valor de ese producto para una fuente gaussiana ideal, que es λ/π:

$$M^2 = \frac{\theta\omega_0}{\lambda/\pi} \tag{1.14}$$

Se tiene entonces que este factor determina de alguna manera la proximidad del haz al ideal gaussiano. Así, el menor valor posible de M^2 es 1 y corresponde a un haz gaussiano ideal, aumentando a medida que el perfil se aleja del gaussiano.

1.2.4. Fuentes láser utilizadas

Se han empleado fuentes láser de Nd-Vanadato y Nd:YAG. Estas son fuentes DPSS (Diode-pumped solid-state) que generan pulsos mediante Q-switching y emiten en 1064 nm. Un duplicador o triplicador de frecuencia permite obtener luz láser con 532 nm o 355 nm de longitud de onda respectivamente. Las fuentes utilizadas son todas del fabricante Spectra Physiscs. Para la emisión en 1064 y 532 nm se utilizó el modelo Nd:YAG *Navigator* X15SC-532Q. En 532 nm también se dispuso del modelo Nd:YVO_4 *Explorer*. Por último para radiación a 355 nm se utilizó el modelo Nd:YVO_4 HIPPO H10-355QW.

Todos los sistemas, excepto el Navigator emitiendo en 1064 nm, tienen un camino óptico muy similar, esquematizado en la imagen izquierda de la figura 1.10: el haz parte de la fuente y atraviesa un expansor que aumenta su diámetro. Dos espejos llevan el haz hasta un atenuador. En el atenuador el haz láser incide sobre una lámina de vidrio con un recubrimiento semireflectante, de forma que parte de la luz se refleja y parte se transmite. Se puede hacer girar la lámina para que el ángulo de incidencia entre el haz y la superficie varíe, obteniéndose una mayor o menor atenuación. Debido a que la posición del haz cambia al atravesar el vidrio, otro vidrio del mismo grosor se sitúa con un ángulo contrario al del primer vidrio para compensar el desplazamiento del haz. En el caso del Navigator, se dispuso de atenuadores OPTEC, modelo AT4030 de control manual, mientras que en el caso del sistema HIPPO se usaron los modelos AT4040 controlados por software. Tras atravesar el atenuador un último espejo dirige el haz, a través de un diafragma hasta el escáner. El diafragma, o iris, permite recortar los bordes del haz, de forma que se obtenga un haz circular y que cualquier reflejo que pueda haberse producido durante el paso por el sistema óptico no llegue a la lente. El escáner consta de dos espejos que permiten el desplazamiento del haz sobre la muestra. Se ha utilizado un escáner SCANLAB, modelo Hurryscan II 14, capaz de tratar un área de 150x150 mm^2 a una velocidad que puede variar entre 3 mm/s y 10 m/s. A la salida del escáner una lente de 250 mm de focal enfoca el haz sobre la muestra. El control de la fuente láser se realiza mediante software WinLase, que permite la modificación de la intensidad de corriente de los

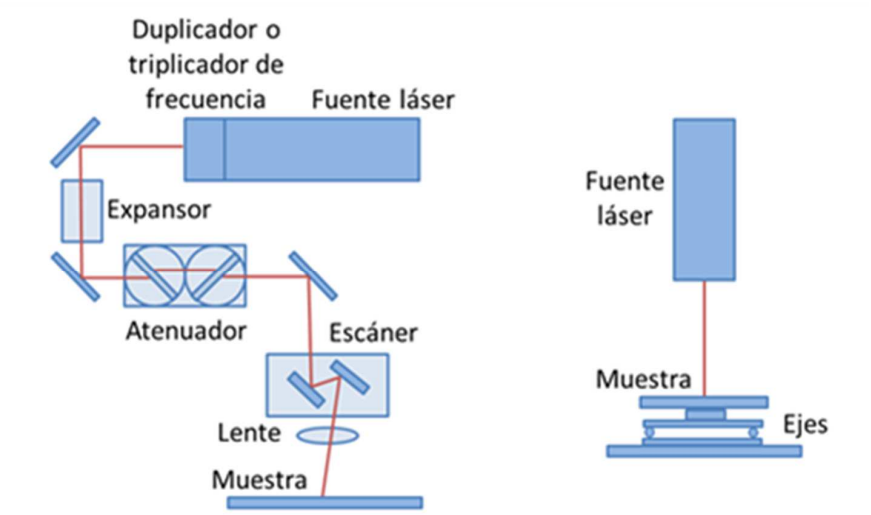


Figura 1.10: Diagrama de los sistemas láser utilizados. A la izquierda el sistema con escáner, empleado para longitudes de onda de 355 nm y 532 nm, y a la derecha el sistema con mesa de ejes empleado a 1064 nm.

diodos de bombeo y la frecuencia de repetición, y el del escáner mediante la interfaz J-Win, que permite el diseño de diversos patrones.

A lo largo del desarrollo del estudio presentado aquí se modificó la disposición de los equipos. Se adquirió la fuente Explorer, que en adelante fue utilizada como emisor en 532 nm, y se utilizó la fuente Navigator, tras retirar el duplicador de frecuencia, para emitir en 1064 nm. El esquema del sistema utilizado para el Navigator de ahí en adelante se muestra en la imagen derecha de la figura 1.10: se trabaja sobre una mesa provista de ejes lineales en las tres direcciones X, Y, Z que permiten el posicionamiento de la muestra con una precisión de 1 μm en un área de trabajo de 100 mm x 100 mm y con velocidades desde 3 mm/s hasta 10 m/s. En este caso la potencia de emisión del láser se controla exclusivamente mediante la variación de la intensidad de corriente del diodo de bombeo. La cintura del haz es muy estrecha, menor a 1 mm, con lo que la posición de las muestras en este caso es crítica. Esto hace los procesos muy dependientes de las oscilaciones producidas por el movimiento de los ejes a velocidades relativamente altas.

Las tabla 1.2 contiene las características más relevantes de las fuentes láser mencionadas.

Fuente láser	**HIPPO**	**Explorer**	**Navigator**	
Longitud de onda (nm)	355	532	1064	532
Potencia máxima (W)	5 (a 50 kHz)	2 (a 50 kHz)	7 (a 20 kHz)	4 (a 20 kHz)
Frecuencias de repetición (kHz)	15-300	20-150	15-100	15-100
Ancho de pulso (ns)	< 12 (a 50 kHz)	< 15 (a 50 kHz)	< 20 (a 20 kHz)	< 15 (a 20 kHz)
Modo	TEM_{00}	TEM_{00}	TEM_{00}	TEM_{00}
Factor de calidad M^2	$< 1{,}3$	$< 1{,}3$	$< 1{,}15$	$< 1{,}2$

Tabla 1.2: Características más importantes de las fuentes láser utilizadas en este estudio.

Capítulo 2

Interacción láser-materia

La absorción de luz y el efecto que tiene la energía absorbida sobre la estructura de un material pueden verse afectados por diversos parámetros, como son el tiempo de cesión de energía entre los electrones y la red, la duración de los pulsos, la longitud de onda empleada, la presencia de material en el camino del haz, etc. En este apartado se hace una revisión de esos parámetros, centrada en los procesos con pulsos de nanosegundos, y se describen modelos que permiten calcular la cantidad de material ablacionado, tanto en el caso de pulsos aislados como en el de surcos. Por último también se tratan las peculiaridades de los procesos láser en láminas delgadas, en particular al irradiar a través de un substrato transparente.

2.1. Absorción de luz

Como se ha mencionado en el apartado 1.1.2, excepto para radiación de longitudes de onda muy cortas donde los electrones de la B.V. absorben energía suficiente para pasar a la B.C., la respuesta óptica de los materiales está dominada por la interacción entre la luz y los electrones libres de la banda de conducción. Se puede hacer una primera aproximación a la absorción de radiación por parte del material a partir de la ley de Lambert-Beer, egún la cual, si un material recibe una intensidad I_0, la intensidad I_z en un punto a una profundidad z en su interior se puede expresar como:

$$I_z = I_0 e^{-\alpha z} \tag{2.1}$$

Donde α es el coeficiente de absorción óptica, y cuya inversa es la profundidad de absorción,

que se define como la longitud para la cual la intensidad se ve disminuida en un factor $1/e$. Puesto que las propiedades de reflectancia y transmitancia de los materiales dependen de la longitud de onda de la luz incidente, también lo hará el coeficiente de absorción: $\alpha = \alpha(\lambda)$

Aunque la ley de Lambert-Beer sólo es estrictamente cierta en aquellos materiales donde la permitividad permanece constante, es habitualmente empleada en el estudio de procesos láser [15, 51, 52]. En el caso de trabajar con intensidades muy altas es necesario tener en cuenta la absorción multifotónica, donde un electrón puede pasar de la banda de valencia a la de conducción a partir de la interacción con más de un fotón, pero la probabilidad de que se den estos procesos empieza a ser considerable para intensidades del orden de $10^{10} W/cm^2$ [15], que no se alcanzan en procesos con pulsos láser de nanosegundos de duración, por lo que la absorción multifotónica no se ha tenido en cuenta en este trabajo.

Hay otro factor que puede afectar a la intensidad que recibe el material: la llegada de luz a la superficie puede encontrar en su camino partículas despedidas desde la superficie del material y que absorban parte de la energía incidente. Este efecto, que recibe el nombre de apantallamiento, y se tratará con más detalle en el apartado 2.2, puede llegar a generar un plasma por encima de la superficie del material que absorba totalmente la luz láser, impidiendo que esta llegue al material [15, 51].

Si se tienen en cuenta las consideraciones mencionadas no parece probable que el valor del coeficiente de absorción obtenido durante el proceso de ablación láser coincida con α, obtenido a partir de los espectros de transmision y reflexión, entre otras cosas porque la misma estructura del material está sufriendo modificaciones durante el proceso. En consecuencia, se define el coeficiente de absorción efectivo, α_{ef}, como el que presenta el material durante el proceso láser. La relación entre α_{ef} y α permite determinar algunas características de la absorción. Así, para $\alpha \approx \alpha_{ef}$ se tiene que la absorción sigue la ley de Lambert-Beer. Cuando $\alpha_{ef} >> \alpha$ la absorción es no lineal, producida por ejemplo por la creación de centros de absorción durante la irradiación. Por último $\alpha_{ef} << \alpha$ si el calor generado por el láser se disipa con mucha facilidad dentro del material [51].

El cálculo de α, que puede obtenerse a partir de los espectros de transmitancia y reflectancia, se describe en el apartado 3.3.4, mientras que para obtener α_{ef}, así como su diferencia respecto al valor de α, hay que utilizar otros medios, que se describen en el apartado 4.3.

2.2. Tiempos característicos del proceso de absorción

La explicación de los distintos fenómenos que aparecen durante la interacción entre la luz láser y la materia resulta más sencilla si se toman en cuenta sus tiempos característicos. Como se puede ver en la figura 2.1 estos tiempos característicos son distintos y permiten hacer una relación detallada del mecanismo de ablación.

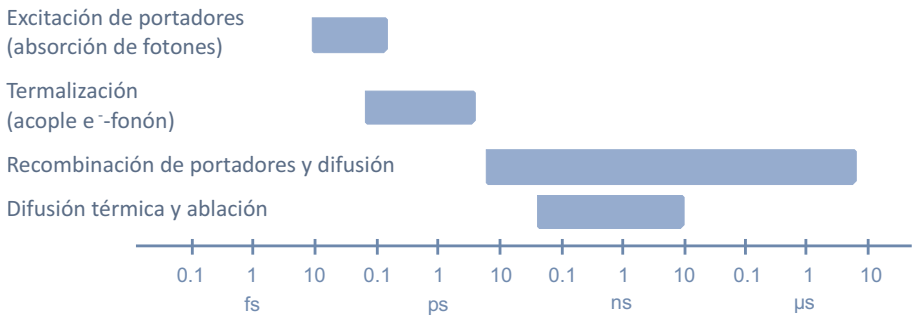


Figura 2.1: Tiempos característicos de los procesos de interacción láser-materia, adaptado de [174].

Tras absorber la energía de los fotones, los electrones excitados se relajan por emisión espontánea de fonones, o vibraciones de la red, en un tiempo de unos pocos cientos de femtosegundos tras la excitación [53]. Debido a que los fonones emitidos tienen muy poca energía es necesaria la emisión de varios fonones por electrón para que se alcance un equilibrio entre los electrones y la red, siendo necesario un tiempo de termalización que depende del material, y que para metales y semiconductores degenerados es del orden de 10^{-10} a 10^{-12} segundos [54–56]. Estos procesos de termalización no incluyen las transiciones interbanda de portadores, por lo que si tras la termalización hay un exceso de portadores libres en la B.C., estos irán cayendo paulatinamente a la B.V. o se difundirán al interior del material.

La comparación entre el tiempo de termalización y la duración del pulso resulta particularmente interesante. Por un lado, si se consideran pulsos láser de una duración menor al tiempo de termalización de los electrones, estos y la red no se podrán considerar en equilibrio. Esto sucede en las procesos láser con pulsos de duración menor a algunas decenas de picosegundos, y para su estudio se utiliza habitualmente el llamando modelo de las dos temperaturas, que trata por separado la temperatura de la nube electrónica y la de la red [54]. Si la excitación electrónica es suficientemente alta puede producirse la ruptura de enlaces en el sólido. Los procesos de este tipo, que modifican la estructura del material de una forma

no térmica, se llaman fotoquímicos y en ellos el material no sufre cambios de temperatura considerables. Los procesos puramente fotoquímicos no son habituales, existiendo, por lo general, una componente térmica, en cuyo caso el proceso recibe el nombre de fotofísico. Por otro lado, en el caso en que la duración del pulso láser sea mayor al tiempo de relajación de los electrones, el ritmo de excitación será bajo, pues los electrones tienen tiempo de ceder la energía absorbida. Ese es el caso de los pulsos láser de nanosegundos de duración, durante los cuales la absorción de energía por los electrones y su cesión a la red puede considerarse casi instantánea en relación a la duración del pulso. Ahora la red y la nube electrónica sí que pueden considerarse en equilibrio térmico con lo que para este tipo de procesos, que reciben el nombre de fototérmicos, suele considerarse el láser como equivalente a una fuente de calor [57].

2.3. Fusión y vaporización

Cuando se irradia un material con pulsos láser de nanosegundos de duración, la temperatura del material aumentará durante la duración del pulso láser en función de la intensidad recibida. Si se alcanza la temperatura de fusión se formará una capa líquida superficial. Los elevados gradientes de temperatura que se generan durante la fusión debidos a la convección, es decir a los cambios de densidad del material con la temperatura, y a la termocapilaridad, esto es, a la dependencia de la tensión superficial del líquido con la temperatura, hacen que el material fundido se desplace. En el caso de un haz láser cuyo máximo de intensidad se encuentra en su centro geométrico, como sucede con los haces gaussianos, el movimiento de material fundido será desde el centro de la zona irradiada hacia los laterales.

Si la irradiación láser es lo suficientemente intensa se producirá evaporación de material desde la superficie, que puede ser significativa, con la expulsión de aglomerados, moléculas, átomos, iones y electrones con una alta energía cinética debida a la temperatura. A intensidades todavía mayores el liquido entra en un estado *supercalentado*, y se produce la nucleación homogénea de burbujas de gas en su interior que, al expandirse, dan lugar a una evaporación explosiva, con la expulsión del líquido y la formación de un cráter. En todos estos casos el material expulsado desde la superficie absorbe parte de la radiación incidente, pudiendo generarse un plasma que apantalle la luz láser o incluso la absorba completamente.

La absorción de energía en ese gas o plasma da lugar a un aumento considerable de presión en su interior, con su consiguiente expansión en todas direcciones, lo que puede arrastrar el material fundido que se encuentre en la superficie del material [58].

2.4. Modelo de ablación directa: la ecuación de calor

Como se ha visto, el volumen de material afectado por el pulso láser de nanosegundos de duración dependerá de la capacidad del material de absorber la radiación y de su capacidad de dispersar el calor que esa radiación genera. La energía absorbida viene determinada por el coeficiente de absorción α, y el calor quedará confinado en una región definida por la longitud de difusión térmica, L_t, que es la distancia de propagación del calor durante un tiempo τ en el interior del material:

$$L_t = (2D\ \tau)^{1/2} \tag{2.2}$$

Siendo τ la duración del pulso laser y $D = \kappa/\rho \cdot c$ la difusividad térmica del material. ρ es la densidad del sólido, c el calor específico y κ la conductividad térmica. Dependiendo de los valores relativos de α y L_t se pueden definir dos casos extremos: si $1/\alpha \ll L_t$ la región afectada estará determinada por L_t, es decir, por la dispersión de calor dentro del material, y dependerá de la duración del pulso láser. Este es el caso de materiales fuertemente absorbentes. Si se da el caso contrario, es decir, si $1/\alpha \gg L_t$, la zona afectada tendrá un espesor $1/\alpha$ independiente de la duración del pulso. En el caso de los OCTs estudiados ambas magnitudes son del mismo orden, por lo que el volumen afectado por el pulso dependerá en parte de la duración de este [59].

El aumento de la temperatura en el material debido a la difusión del calor generado puede estudiarse resolviendo la ecuación del calor:

$$\rho \cdot C_p \frac{\delta T}{\delta t} = \nabla \cdot (\kappa \cdot \nabla T) + S\,(x, y, z, t) \quad \text{, con} \quad S\,(x, y, z, t) = I \cdot (1 - R) \cdot \alpha e^{-\alpha z} \tag{2.3}$$

donde S es la fracción de energía absorbida por el medio por unidad de tiempo y volumen.

Entonces es posible utilizar la ecuación 2.3, donde la irradiancia viene dada por la expresión

1.10, con $I_0 = \phi_0 \cdot 2\sqrt{ln2}/(\tau \cdot \sqrt{\pi})$ para hacer cálculos de temperatura. Al tratarse de láminas delgadas, donde el área afectada por un pulso láser, de unos 30 μm de diámetro, es mucho mayor que el espesor de la lámina, el gradiente de temperaturas en dirección transversal es mucho menor que el obtenido en profundidad. Por este motivo es posible simplificar el problema considerando sólo el punto central del pulso y realizando las simulaciones en una única dimensión [60]. Con estas consideraciones la ecuación de calor que hay que resolver se transforma en:

$$\rho \cdot C_p \frac{\delta T}{\delta t} = \nabla \cdot (\kappa \cdot \nabla T) + I_0 \cdot (1 - R) \cdot \alpha e^{-\alpha z} \tag{2.4}$$

Para ilustrar esto, en la figura 2.2 se ha representado la solución de la ecuación de calor para una dimensión suponiendo un pulso láser de 355 nm de longitud de onda, una fluencia máxima de 1 J/cm^2 y 1 ns de duración, que incide sobre una muestra de ITO semi-infinita. Se puede observar que bajo la acción de un pulso láser se produce un rápido aumento de temperatura, que alcanza valores considerablemente altos, seguida de una disipación de calor a través del sólido.

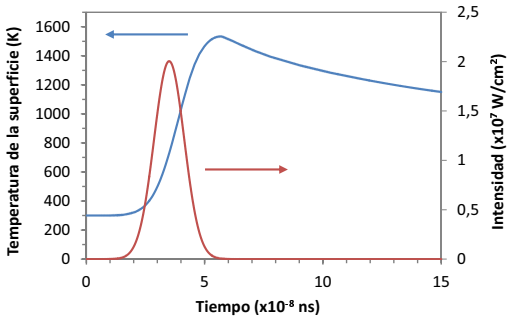


Figura 2.2: Temperatura en la superficie (curva azul) de un sólido de ITO calculada a partir de la ecuación de calor para una dimensión. Se ha supuesto un pulso de 15 ns de anchura de pulso y 0,3 J/cm^2 de fluencia máxima, e intensidad láser recibida por el material (curva roja).

El cálculo de la temperatura no tiene en cuenta los procesos de cambio de fase, fusión y evaporación, sufridos por el material. Para hacer una aproximación de la profundidad ablacionada por un pulso láser se puede considerar la energía necesaria que hay que darle a una unidad de masa del material para evaporarlo:

$$E_{total} = c \cdot (T_v - T_0) + \Omega_f + \Omega_v \tag{2.5}$$

donde c es el calor específico del material y Ω_f y Ω_v las entalpías de fusión y vaporización. El criterio para calcular la profundidad ablacionada será entonces:

$$CT + \left(\frac{\gamma T^2}{2}\right) \geq \rho \cdot E_{total} \tag{2.6}$$

siendo C la capacidad calorífica por unidad de volumen, ρ la densidad, y γ la capacidad calorífica de los electrones. Se tiene así un método estimado que permite calcular la profundidad de material que será ablacionada con un pulso láser dado.

2.5. Mecanismos de ablación inducida en láminas delgadas.

El método más habitual para tratar un material mediante pulsos láser es incidiendo con el haz directamente sobre la superficie que se quiere tratar, de forma que esta absorba energía y se volatilice según los mecanismos explicados en los apratados anteriores.Aparte de ese método, en el caso de trabajar con láminas delgadas, existe la posibilidad de aprovechar las propiedades de absorción de los distintos materiales para producir una eliminación selectiva de material. Este tipo de procesos se llaman comúnmente de ablación inducida, siendo el caso más sencillo la iluminación mediante pulsos láser a través de un substrato transparente de forma que la energía se absorbe en la intercara entre substrato y lámina y donde se genera una presión que produce la expulsión del área de lámina afectada.

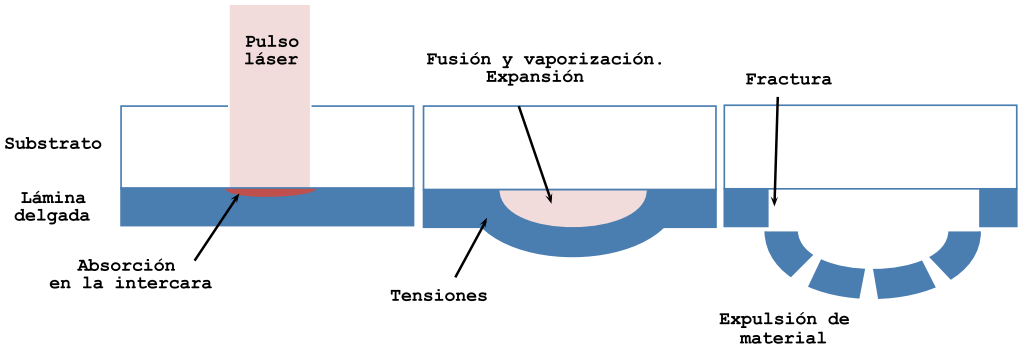


Figura 2.3: Esquema del proceso de expulsión de material generada por un pulso láser al incidir en una lámina delgada a través de un substrato transparente.

Cuando se utilizan pulsos láser de nanosegundos de duración suele considerarse que este tipo de procesos tiene tres fases[61], mostradas en el esquema de la figura 2.3: en la primera

la energía se absorbe en la parte del material más cercana a la intercara entre la lámina y el substrato. En una segunda fase el aumento de temperatura producido por la energía absorbida produce la fusión y evaporación de parte del material, que se expande generando tensiones en la lámina. Por último, si la presión debida a los vapores producidos durante la evaporación de material es suficientemente intensa, se produce la expulsión de la zona de lámina afectada por el pulso, bien en forma de un disco entero de material o en fragmentos del mismo. Las imágenes de la figura 2.4 muestran un ejemplo del efecto producido en una lámina de OCT por efecto de la presión, en el caso en que esta es suficiente para generar un agrietamiento de la lámina y levantarla parcialmente, pero no para hacerla saltar (imagen izquierda), y en el caso en que la lámina salta y se genera un cráter (imagen derecha).

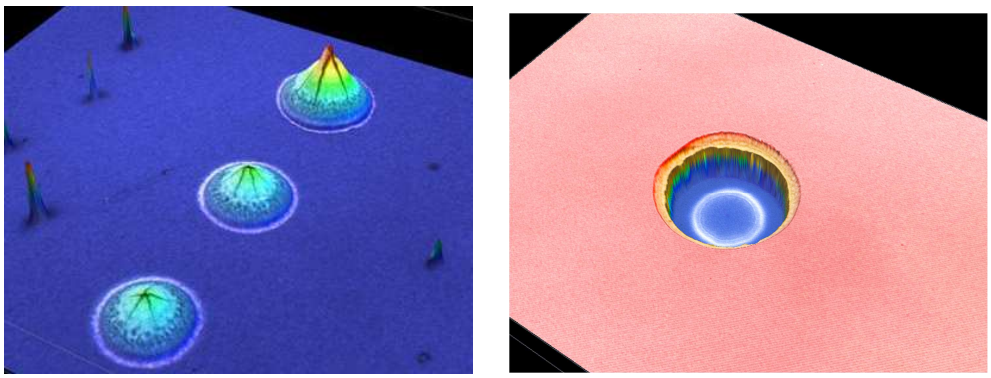


Figura 2.4: Izquierda: imagenes de microscopía confocal del efecto producido en una lámina de OCT por pulsos láser irradiados a través del substrato en el caso en que la energía de pulso es insuficiente para crear un cráter, pero genera una presión en la lámina que hace que esta se deforme y se levante (izquierda) y en el caso en que es suficiente para crear un cráter (derecha).

Recientemente [62, 63] se han llevado a cabo estudios en detalle de procesos de ablación inducida con pulsos en el rango de picosegundos. La corta duración de los pulsos de picosegundos hace que para cuando la energía pasa de los electrones a la red el pulso ya ha terminado, de forma que el pulso no interfiere en los mecanismos que llevan a la expulsión del material y resulta más sencillo distinguir las distintas fases del proceso. Aunque al irradiar con pulsos de nanosegundos el material sigue recibiendo energía durante la etapa de evaporación y expansión de la burbuja, no parece haber diferencias notables con el caso de picosegundos. Usando la técnica de pump-probe, Domke et al. [62] han estudiado las distintas etapas presentes en el proceso de ablación inducida de una lámina de molibdeno al irradiarla con pulsos de 660 femtosegundos de duración, representadas esquemáticamente en

la figura 2.5. Los autores observaron que durante el primer picosegundo posterior al pulso láser la energía absorbida por los electrones libres pasa a la red generando una fusión rápida del material. A los 10 ps se produce una ebullición explosiva, transformándose parte del molibdeno en la intercara en una mezcla homogénea de gas y líquido. Ese fenómeno, junto a la expansión térmica del material calentado generan una onda de choque que produce, tras unas decenas de picosegundos, un delaminado del material. La lámina se deforma, generándose una protuberancia, o burbuja. Si la velocidad de expansión es suficiente, a los 100 ns los bordes de la protuberancia, en los que la tensión es mayor, se rompen y se expulsa un disco de material. Bartl et al. [64] han publicado medidas eléctricas que apoyan esta descripción. Según las investigaciones de ese grupo, a medida que aumenta la fluencia el tiempo necesario para expulsar el disco de material disminuye, hasta un límite de aproximadamente 21 ns, que asocian con el tiempo mínimo necesario para que se produzca la vaporización de material.

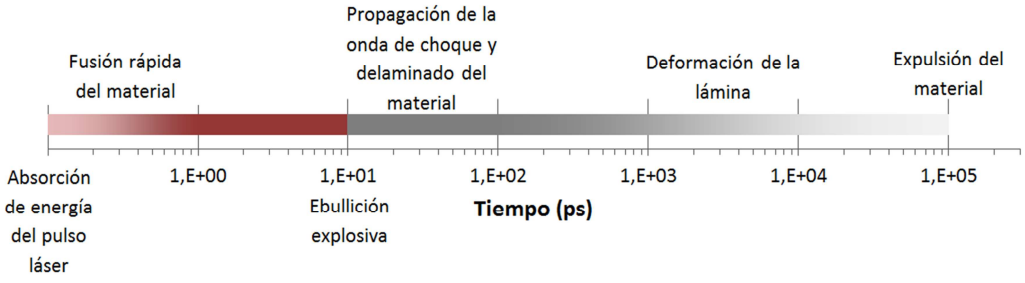


Figura 2.5: Distintas etapas del proceso de ablación inducida con pulsos de femtosegundos, adaptado de [62]

También es posible, utilizando un mecanismo similar, producir la ablación inducida de láminas delgadas con pulsos láser de una longitud de onda en la que la absorción sea baja. Si están depositadas sobre substratos opacos, al irradiar desde el lado de la lámina parte de la luz atravesará la lámina y será absorbida en la interfaz entre esta y el substrato, o en el propio substrato. Incluso en el caso de tener un substrato transparente, es decir, en que ninguno de los dos materiales sea especialmente absorbente, el área de la lámina cercana al substrato suele presentar una estructura menos cristalina, con una mayor densidad de defectos, debido a la dinámica de deposito del material [65, 66]. La absorción de luz es mayor en esa zona y, si es suficiente, produce el calentamiento y posterior evaporación de material.

Capítulo 3

Técnicas experimentales y métodos de caracterización

En este capítulo se describen brevemente los métodos utilizados para la obtención de los parámetros característicos de las fuentes láser empleadas, así como las técnicas de caracterización de las muestras tratadas. Se incluye también alguna explicación algo más detallada sobre ciertos conceptos que se han considerado interesantes por utilizarse durante el estudio.

3.1. Técnicas de caracterización de fuentes láser

Las fuentes láser se suministran con unas características especificadas por el fabricante, pero estas suelen verse afectadas al integrar la fuente a un sistema óptico. Esto hace que sea importante la caracterización de los sistemas en su conjunto, para evitar en lo posible la introducción de errores a la hora de evaluar los efectos producidos por un proceso láser en un material.

Los parámetros habitualmente utilizados para caracterizar procesos de ablación y marcado son la energía emitida en cada pulso y la frecuencia de repetición de los pulsos, así como el radio del haz láser y la duración del los pulsos, estando estos dos últimos relacionados con el perfil de intensidad espacial y temporal de los pulsos láser, respectivamente. Por último, es necesario localizar la posición del foco para poder referenciar la posición de la muestra respecto a él. En los siguientes apartados se describen los mecanismos utilizados para la

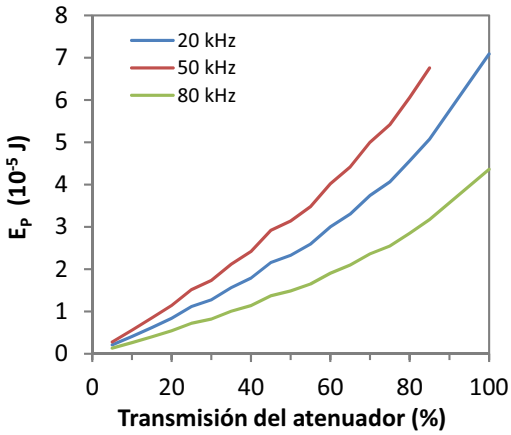


Figura 3.1: Energía emitida por pulso a 355 nm en función de la intensidad de corriente de diodos para distintas frecuencias de repetición.

medida y comprobación de estos parámetros.

3.1.1. Energía por pulso y frecuencia de repetición

La energía por pulso láser, E_P, depende de la intensidad de corriente de los diodos láser y del sistema óptico. Puede además variarse mediante el atenuador de haz y mediante el iris situado antes de la lente. Por ese motivo la medida de E_P se realiza no sólo cada vez que se alinea el sistema, sino prácticamente cada vez que se utiliza. Su valor se calcula a partir de la potencia media emitida por la fuente, P, y de la frecuencia de repetición, f.

$$E_P = \frac{P}{f} \tag{3.1}$$

En este trabajo las medidas de potencia media se realizaron mediante un sensor de potencia láser de termopila modelo LaserStar, de Ophir. Este tipo de sensores contiene un medio que absorbe la luz láser, calentándose y generando una diferencia de potencial proporcional a la energía absorbida, por lo que es posible, una vez calibrado el sensor, conocer la potencia media que recibe el mismo. La frecuencia de repetición se define mediante el software suministrado por el fabricante, pero es sencillo medirla utilizando un fotodiodo conectado a un osciloscopio, de forma que puede comprobarse la exactitud y estabilidad de la misma. Como un ejemplo de las medidas obtenidas la figura 3.1 muestra, para emisión a 355 nm, la variación de la energía de pulso con la atenuación del haz para una intensidad de corriente de diodos del 100 %.

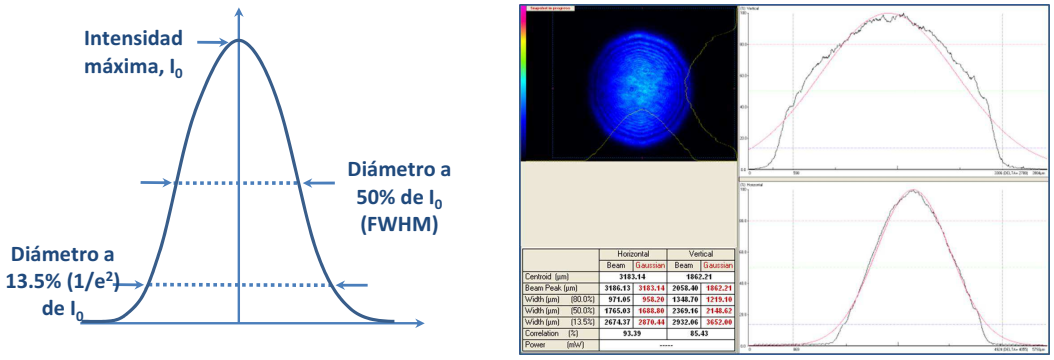


Figura 3.2: Izquierda: Descripción gráfica del diámetro de pulso láser a la mitad de intensidad máxima y a $1/e^2$. Esta definición es válida tanto para el ancho temporal como espacial. Derecha: Ejemplo de medida con un analizador de haz del perfil del láser HIPPO emitiendo a 355nm. Se observa una leve desviación de la gaussiana, algo más pronunciada en el eje vertical.

3.1.2. Medida de ancho de haz y fluencia máxima de pulso

Los pulsos láser utilizados tienen idealmente un perfil gaussiano tanto espacialmente como temporalmente, pero en realidad siempre se desvían algo de esa gaussiana perfecta. Para definir el tamaño del haz se utilizan los puntos del mismo cuya fluencia es igual a un porcentaje dado de la fluencia máxima ϕ_0. En este trabajo se usan los puntos en que la fluencia es ϕ_0/e^2, como se ilustra en la imagen izquierda de la figura 3.2 [a].

Las características técnicas de una fuente láser permiten tener una idea de las propiedades del haz al salir de la fuente, pero el sistema óptico por el que pasa antes de incidir en la muestra puede introducir cambios en el perfil del mismo. Así, resulta conveniente realizar una medida del haz para asegurar que la desviación de la gaussiana es asumible. Este tipo de medidas pueden ser directas o indirectas. Las medidas directas se realizan mediante un analizador de haz, que da información a tiempo real de la intensidad del haz. Un ejemplo de este tipo de medidas puede verse en la imagen derecha de la figura 3.2, donde se muestra el haz del láser HIPPO emitiendo a 355nm.

Generalmente ese tipo de medidas no puede hacerse cerca del foco del haz, pues la alta intensidad de luz dañaría los instrumentos de medida, por lo que se tiene que optar por medir el tamaño del haz mediante medidas indirectas. El método que se utiliza en este trabajo para la obtención de ω_0 fue descrito por M. Liu[67] y se basa en las medidas del área afectada en

[a] En la literatura también es habitual encontrar el tamaño de haz definido a partir de los puntos en que la fluencia ϕ_0/e, o el llamado *FWHM* por las siglas en inglés de *full width at half maximum*, que utiliza los puntos en que la fluencia $\phi_0/2$.

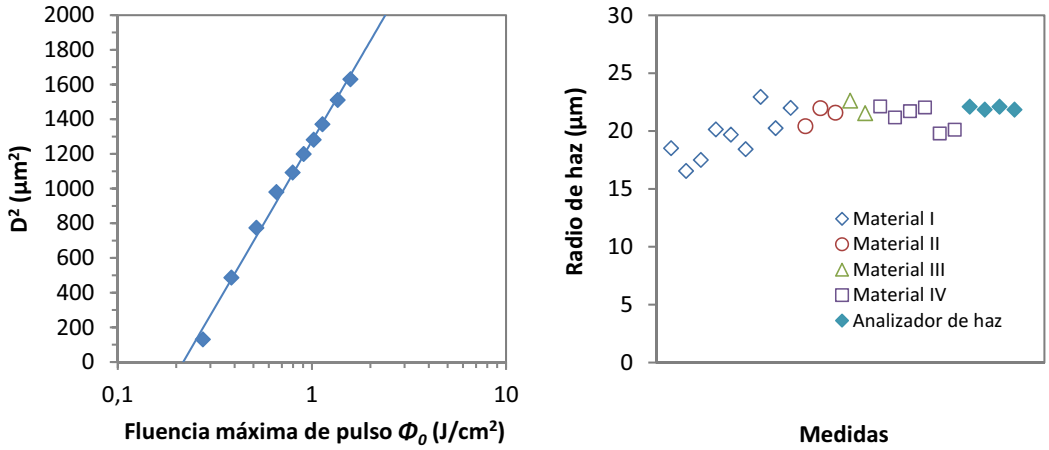


Figura 3.3: Izquierda: Relación entre el área observable modificada por pulsos láser y la energía de los pulsos. De la pendiente del ajuste se obtiene el radio del haz láser en el plano de medida. Derecha: Valores del radio de un mismo haz láser calculados mediante el método desarrollado por M. Liu [67] sobre cuatro materiales distintos y comparación con los valores obtenidos mediante un analizador de haz.

un material al incidir un pulso láser de perfil gaussiano. Teniendo en cuenta que la irradiancia para pulsos gaussianos viene dada por:

$$\phi\left(r\right) = \phi_0 \cdot e^{-2 \cdot r^2/\omega_0^2} \tag{3.2}$$

donde $\phi_0 = 2 \cdot E_P/\pi \cdot \omega_0^2$ es la fluencia máxima en el centro del pulso y r la distancia al dentro del haz, el diámetro D de la zona afectada puede expresarse como:

$$D^2 = 2\omega_0^2 \cdot ln\left(\frac{\phi_0}{\phi_{th}}\right) = 2\omega_0^2 \cdot ln\left(\phi_0\right) - 2\omega_0^2 \cdot ln\left(\phi_{th}\right) \tag{3.3}$$

Siendo ϕ_{th} la fluencia umbral de daño, es decir, la densidad de energía mínima necesaria para que aparezca daño en el material, que se tratará más adelante. Así, si se hacen incidir pulsos láser de cada vez mayor energía sobre la superficie de un material y se representa el cuadrado del diámetro de la zona afectada D^2 frente al logaritmo de la fluencia ϕ_0, como se muestra por ejemplo en la figura 3.3, de la pendiente del ajuste obtenido se puede calcular ω_0 y de la ordenada en el origen se puede obtener el valor de ϕ_{th}.

Resulta interesante resaltar la importancia de minimizar la introducción de errores en el cálculo de ω_0, pues se utiliza para el cálculo de los valores de fluencia, que son los utilizados en la comparación entre distintos procesos y materiales. Aunque el método descrito es el habitual para el cálculo del radio de haz, no es el único, y sigue habiendo discusiones sobre

los problemas que conlleva su utilización, basadas fundamentalmente en la subjetividad de la medida del daño y los errores que se introducen al medir ese daño y al suponer un haz completamente gaussiano [68, 69]. Para intentar justificar la validez de la utilización de este método, en la imagen derecha de la figura 3.3 se muestran los valores obtenidos para el radio de haz de una misma fuente láser obtenidos con el método descrito en cuatro materiales distintos y su comparación con los valores obtenidos utilizando un analizador de radio de haz automatizado Primes, modelo Micro Spot Monitor, capaz de medir la intensidad en la zona del foco. Estas medidas fueron realizadas durante una estancia de investigación en los laboratorios de la Universidad de Ciencias Aplicadas de Múnich utilizando un láser infrarrojo pulsado de High Q Laser, modelo picoREGEN *UC-1064-30000*. Se observa que todos los valores son similares pero, mientras que los obtenidos con el analizador de haz muestran poca dispersión, los calculados a partir del efecto sobre los materiales parecen depender del tipo de material empleado.

Durante el desarrollo de este trabajo, y ante la imposibilidad de utilizar un analizador de haz, se decidió realizar cálculos periódicos del radio de haz utilizando el método descrito sobre materiales de referencia. Estos materiales se escogieron por su alta absorción en la longitud de onda correspondiente de forma que facilitasen la obtención de marcas a valores bajos de fluencia, disminuyendo en lo posible cambios en el material por efectos térmicos y minimizando así los errores que puedan introducirse en los cálculos de los valores de fluencia. Para 355 nm se escogió cinta de Kapton, y para 532 nm y 1064 nm una oblea de silicio cristalino pulido, y los valores de ω_0 obtenidos en ellos se consideraron de referencia, haciendo posible comparar el estado del sistema en momentos distintos de tiempo.

3.1.3. Ancho temporal de pulso

La duración de pulso, o anchura temporal, se define de forma similar a la anchura espacial como el intervalo de tiempo en que la intensidad emitida supera I_0/e^2, sinedo I_0 la intensidad máxima. Para determinar la anchura temporal se utilizó un osciloscopio, con el que se midió la variación de la intensidad en función del tiempo, obteniéndose curvas similares a la que se muestra en la imagen izquierda de la figura 3.4, en las que puede medirse el valor de la anchura temporal.

En la tabla 3.1, donde se muestra el ancho de los pulsos de las fuentes empleadas en

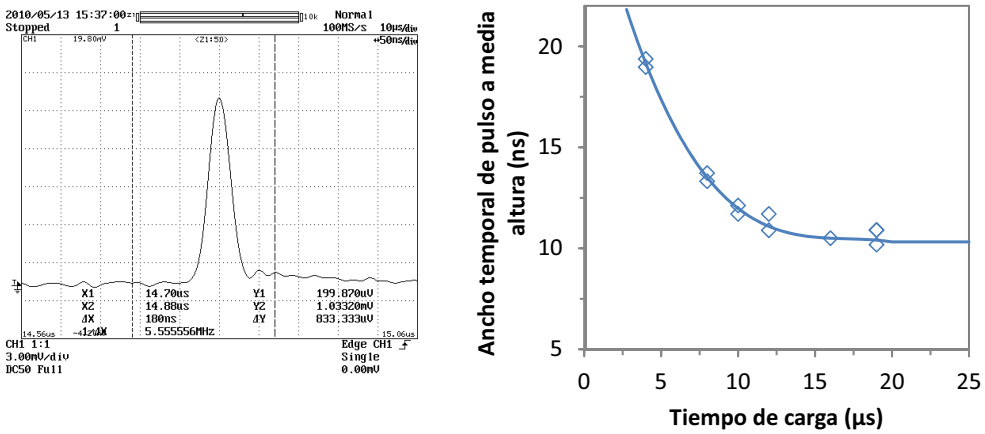


Figura 3.4: Izquierda: Señal de intensidad lumínica frente al tiempo para un pulso láser de 355 nm medida en un osciloscopio. Este tipo de medidas permite la obtención del ancho de pulso temporal. Derecha: Cambio en el ancho de pulso con el tiempo de carga del pulso en la fuente HIPPO. La línea discontinua es una guía de ojo.

este trabajo en función de la frecuencia de repetición, puede verse que estos cambian poco, mostrando únicamente el Navigator una mayor variación a medida que la frecuencia de repetición cambia.

Fuente láser	**Frecuencia de repetición**					
	6 kHz	**20 kHz**	**50 kHz**	**70 kHz**	**100 kHz**	**150 kHz**
HIPPO, 355 nm		12,3	15,4	15,4	16,4	17,5
Explorer, 532 nm		14,0	15,2	16,1	17,1	17,6
Navigator, 532 nm		16,0	18,0	20,4	28,0	

Tabla 3.1: Valores de los anchos temporales de pulsos para las distintas fuentes láser utilizadas.

Relación entre el tiempo de carga y el ancho temporal de pulso

El sistema habitual de control de las fuentes láser utilizadas permite realizar largos procesos que conllevan la emisión de un número elevado de pulsos, pero al intentar controlar con precisión la emisión de unos pocos pulsos este sistema no es el más adecuado, presentando una gran variabilidad que se refleja en los efectos producidos en los materiales. Parte de los experimentos mostrados en este trabajo necesitaban de un control preciso del número de pulsos que recibía el material. Para ello se implementó en la fuente HIPPO emitiendo a 355 nm un modo de trabajo en el que el control de emisión de pulsos se realizaba *externamente* a

partir de un generador de pulsos. Este modo permite también seleccionar el tiempo de carga de los pulsos láser, modificando así la energía emitida en cada caso. En la imagen derecha de la figura 3.4 se muestra, para la fuente mencionada, la relación encontrada entre la duración de pulsos y el tiempo de carga. Se observa que a tiempos de carga de 5 μs los pulsos tienen una duración de aproximadamente 20 ns, y que estos se hacen más cortos, tendiendo a un valor de 10 ns para tiempo de carga mayores a 15 μs. Una vez fijado el tiempo de carga no se observó influencia de la frecuencia de repetición en la duración de los pulsos.

Este comportamiento concuerda con el mostrado en el apartado anterior donde el valor máximo de duración de pulso es 17,6 ns se produce para una frecuencia de repetición de 150 kHz. A esa frecuencia de repetición el tiempo de carga está limitado por el tiempo entre pulsos (en el caso de 150 kHz, 6,7 μs) y, según la figura 3.4, a un tiempo de carga menor a 6,7 μs le corresponde un ancho de pulso mayor a 15 ns.

3.1.4. Medida de posición de foco

Para estimar la posición del foco del haz se pueden realizar pulsos láser en un material sensible a la radiación utilizada, manteniendo fija la energía de los pulsos y cambiando paulatinamente la distancia del material a la lente. Así se obtiene una serie de marcas que varían en forma y tamaño, siendo más circulares cuanto mejor alineado se encuentre el láser y más pequeña cuanto más cerca del foco se encuentre la superficie del material.

3.2. Solape en procesos con láseres pulsados

Aunque no es un parámetro característico de las fuentes láser, sino del sistema en sí, resulta adecuado definir aquí el solape entre pulsos consecutivos. Al realizar un proceso con un haz láser pulsado sobre un material, la superficie recibe una serie de pulsos a una frecuencia f que se distancian unos de otros una distancia que depende de la velocidad v con la que se desplace el láser según $d = v/f$. Como hemos mostrado, el tamaño del haz láser se caracteriza por el radio de haz ω_0 por lo que, a priori, puede considerarse este parámetro para definir cuánto se superpone un pulso al anterior.

Esta superposición recibe el nombre de solape, y puede definirse en función del área o en función de la distancia lineal entre los centros de los pulsos, como se muestra

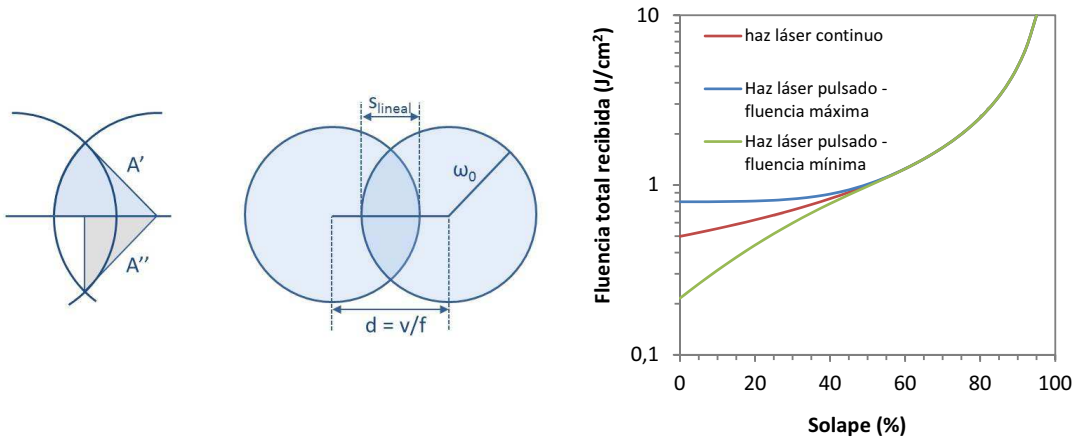


Figura 3.5: Izquierda: diagramas explicativos de la definición de solape en función del área solapada y de la distancia entre el centro de pulsos consecutivos. Derecha: comparación de la fluencia total recibida en un punto en el centro de la zona irradiada al utilizar un haz láser continuo o pulsado, distinguiendo en el segundo caso entre un punto en el que incida el centro de un pulso láser (fluencia máxima) y un punto situado entre pulsos láser (fluencia mínima).

esquemáticamente en la imagen izquierda de la figura 3.5, pudiendo expresarse ambos casos de la siguiente manera:

$$s_{área}(\,\%) = 100 \cdot \frac{4 \cdot (A' - A'')}{\pi\omega_0^2} = 100 \cdot \frac{2}{\pi\omega_0^2} \cdot \left[\omega_0^2 \cdot arccos\left(\frac{d}{2\omega_0}\right) - \frac{d}{2}\sqrt{\omega_0^2 - \frac{d^2}{4}}\right] \tag{3.4}$$

$$s_{lineal}(\,\%) = 100 \cdot \left(1 - \frac{d}{2\omega_0}\right) = 100 \cdot \left(1 - \frac{v}{2\omega_0 \cdot f}\right) \tag{3.5}$$

Ambas expresiones dan valores muy similares y, dada su sencillez, en este trabajo se emplea la segunda expresión (ecuación 3.5). La definición de solape cuenta con la pega de que el radio de haz ω_0 no tiene una relación muy clara con los parámetros de los surcos obtenidos experimentalmente por lo que, en lugar de $2\omega_0$, se ha empleado la anchura máxima de surco, D, para realizar el cálculo del solape.

3.2.1. Fluencia recibida por el material en un proceso con pulsos solapados

Al realizar un proceso con pulsos solapados cada punto del material recibe una serie de pulsos que contribuyen con un porcentaje distinto a la fluencia total recibida. La fluencia total recibida por un punto en la línea central de un proceso láser se podrá expresar como la

suma de cada una de las fluencias recibidas, esto es, como una suma de gaussianas:

$$\begin{aligned}\phi_{total} &= \phi_0 \cdot \left[1 + e^{-2d^2/w_0^2} + e^{-2(-d)^2/w_0^2} + e^{-2(2d)^2/w_0^2} + e^{-2(-2d)^2/w_0^2} + ...\right] \\ &= \phi_0 \cdot \left[1 + 2\sum_{1}^{\infty} e^{-n^2x^2}\right] \end{aligned} \tag{3.6}$$

donde $x^2 = 2\left(\frac{v}{f \cdot \omega_0}\right)^2$. A medida que se aumenta el valor del solape esta expresión se acerca a:

$$\phi_{total} = \sqrt{\frac{8}{\pi}} \frac{E_P \cdot f}{2\omega_0 \cdot v} \tag{3.7}$$

que coincide con la fluencia total recibida por un punto al ser iluminado bajo un haz láser gaussiano continuo que se desplaza a una velocidad v constante, teniendo en cuenta que en ese caso en lugar de tener $E_P \cdot f$ se tendría la potencia media del haz láser. Es decir, bajo solapes elevados la fluencia total cedida al material al utilizar un láser pulsado es similar a la cedida al utilizar un haz continuo cuya potencia sea $P = E_P \cdot f$.

Pero la expresión 3.6 corresponde al caso de considerar un punto de material sobre el que cae el centro de un pulso, y hay muchos puntos en que esto no sucede. Así, surge la duda de si la similitud entre ambas expresiones se mantiene para los puntos que reciben el mínimo de fluencia, que son los situados en el punto medio entre dos pulsos. Si se hace la comparación de la fluencia total recibida por un punto del material en un proceso con un haz continuo y en los dos casos mencionados se puede ver, tal y como se muestra en la imagen derecha de la figura 3.5, que para valores de solape superiores a 50 % la fluencia recibida en los tres casos es la misma. Se puede afirmar entonces que la fluencia total recibida por los puntos de la línea central en un proceso de pulsos solapados coincidirá con la expresión 3.7 siempre que el solape sea superior al 50 %.

3.3. Técnicas de caracterización de materiales

El conocimiento de las propiedades de los materiales antes y después de los procesos láser permite saber los efectos que dicho proceso ha generado en el material y, en ciertos casos, obtener información sobre la propia estructura del material. En este apartado se describen

brevemente las técnicas de caracterización utilizadas, empezando por la descripción de la fluencia umbral de daño, parámetro habitualmente utilizado para caracterizar procesos de ablación láser, y la enumeración de las dificultades que supone su determinación así como los distintos métodos que se han utilizado para hacerlo en cada caso. Se pasa después a una breve descripción de las técnicas utilizadas para caracterizar las propiedades morfológicas, estructurales, ópticas y eléctricas de las muestras.

3.3.1. Medida de fluencia umbral de daño

La fluencia umbral de daño, ϕ_{th}, se define como la densidad de energía mínima necesaria para producir una modificación en un material. En la práctica esta definición resulta bastante subjetiva, pues la modificación del material puede entenderse de formas distintas. Así, en la literatura es posible encontrar diversos criterios y diversos métodos para determinar cuándo se comienza a dañar un material, como por ejemplo a partir de medidas de luz dispersada in situ [68], mediante curvas de probabilidad de daño [70], a partir de la aparición de un patrón de dispersión (speckle) en un haz láser transmitido a través de la muestra [71], o por extrapolación del volumen ablacionado a cero con uno o más pulsos [72].

En este estudio se ha considerado que un material se daña cuando puede observarse algún cambio en su superficie a partir de imágenes de microscopía óptica o confocal, y para determinar ϕ_{th} se ha utilizado el método descrito inicialmente por M. Liu en su estudio sobre cambios de fase en silicio cristalino [67] pero que, dada su sencillez, se ha aplicado en una gran variedad de materiales, en particular para el estudio de láminas delgadas [73–76].

Como se explicó en el apartado 3.1.2, este método asume que el área de material dañada por un pulso láser aumenta linealmente con el logaritmo de la fluencia del pulso láser aplicado según la relación:

$$D^2 = 2\omega_0^2 \cdot ln\left(\frac{\phi_0}{\phi_{th}}\right) = 2\omega_0^2 \cdot ln\left(\phi_0\right) - 2\omega_0^2 \cdot ln\left(\phi_{th}\right) \tag{3.8}$$

de forma que de la pendiente de esa relación se puede calcular ω_0 y al extrapolar a un valor de D nulo se obtiene ϕ_{th}.

Como se verá con detalle en el apartado 4.1, el material, la geometría de irradiación y la longitud de onda de la luz utilizados dan lugar a distintos mecanismos de ablación. Este

método permite el cálculo de ω_0 y ϕ_{th} en alguno de esos casos, como se describe en el siguiente apartado para procesos de ablación inducida, pero no en el de todos. En los casos en que no es posible se ha realizado una aproximación de ϕ_{th} a partir del intervalo de valores de fluencia para los cuales se pasa de no producir daño a observarse una modificación en la superficie, un procedimiento que da valores similares a los obtenidos por el método descrito por M. Liu [68].

Cálculo de ϕ_{th} en procesos de ablación inducida

Como se vio en el apartado 2.5, los procesos de ablación inducida se producen cuando durante el proceso de irradiación laser se absorbe energía en una intercara entre dos láminas, generándose en ella una presión que levanta una de las láminas dando lugar a un cráter. Aunque se pueden encontrar procesos de ablación inducida en que el área de cráter obtenido y la fluencia ϕ_0 del pulso láser mantienen la relación descrita por la ecuación 3.8 [77–80], el que esto se vaya a cumplir siempre no es inmediato, pues mientras que al irradiar directamente la superficie de la lámina la aparición de daño en el material sólo depende de la fluencia recibida, en el mecanismo de ablación inducida otros factores como la absorción de energía en la interfaz entre lámina y substrato, la presión ejercida sobre la lámina por el material evaporado y la forma en que las tensiones producidas rompen la lámina juegan un papel fundamental.

Para ilustrar esa diferencia entre procesos por ablación directa o por ablación inducida, en la figura 3.6 se representa el tamaño de los cráteres frente a la energía de pulso obtenidos al irradiar con pulsos de 532 nm una lámina de ITO desde el lado de la lámina (imagen de la izquierda) y a través del substrato (imagen de la derecha). En ambos casos el proceso de ablación es inducido y puede observarse que no existe una relación logarítmica entre el tamaño de los cráteres y la fluencia empleada que permita calcular ϕ_{th}.

En los casos en que se produce ablación inducida aparecen en el substrato de vidrio unas marcas circulares, imágenes de las cuales se pueden ver en las figuras 4.8 y 4.9. En la figura 3.6 se ha incluido, para el caso de ablación desde el lado de la lámina, el tamaño de esas marcas observadas en el substrato, que sí presentan una relación logarítmica con ϕ_0.

Si se hace algo similar para el caso de irradiar con pulsos de 355 nm una lámina de de ITO y otra de AZO irradiando tanto la lámina directamente como haciéndolo a través del substrato se obtienen las curvas presentadas en la figura 3.7. En ambos materiales al irradiar

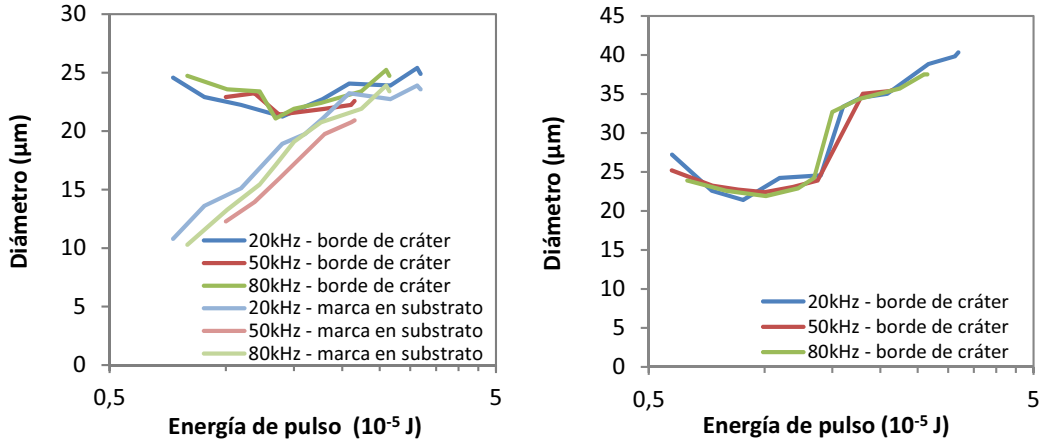


Figura 3.6: Diámetro de cráteres obtenidos en una lamina de ITO frente a energía de pulso al irradiar con pulsos de 532 nm desde el lado de la lámina (izquierda) y a través del substrato (derecha). En ambos casos se da un mecanismo de ablación inducida. En el caso de irradiación desde el lado de la lámina se muestra también el tamaño del área marcada en el substrato, que presenta una relación logarítmica con la fluencia.

directamente sobre la lámina se produce una ablación directa, no inducida, mientras que al hacerlo a través del substrato se produce ablación inducida y, en ambos materiales, se observan las marcas antes mencionadas. Como puede verse, en el caso del ITO los valores de ω_0 y ϕ_{th} calculados a partir del tamaño de cráter son irreales, mientras que para ambos materiales los valores obtenidos a partir de las marcas observadas en el substrato son similares a los obtenidos por ablación directa.

En las imágenes de las figuras 4.8 y 4.9 se puede observar un cierto relieve en el fondo de los cráteres, correspondiente a esas marcas. En la figura 3.8 se muestra un estudio de cráteres basado en microcospía SEM y un análisis EDX en distintas zonas del cráter. Centrándonos en las energías correspondientes al indio, señaladas con líneas grises en la figura, se observa que al tomar el espectro en la superficie se genera una intensa señal a esas energías, mientras que al tomarlo en el interior del cráter pero fuera de la marca observada en el substrato la señal proveniente del indio es inapreciable. Por último si se analiza el espectro EDX proveniente de un punto en el interior de la marca observada en el substrato se observa un ligero aumento de la señal correspondiente al indio.

Esto, unido a lo observado en distintos experimentos, expuesto en los apartados 4.1 y 3.4, que se verá más adelante, llevan a pensar que las marcas observadas corresponden al OCT más cercano a la intercara con el vidrio, que no llega a evaporarse porque el substrato de vidrio absorbe parte del calor. Así, la evaporación de material y el posterior proceso de

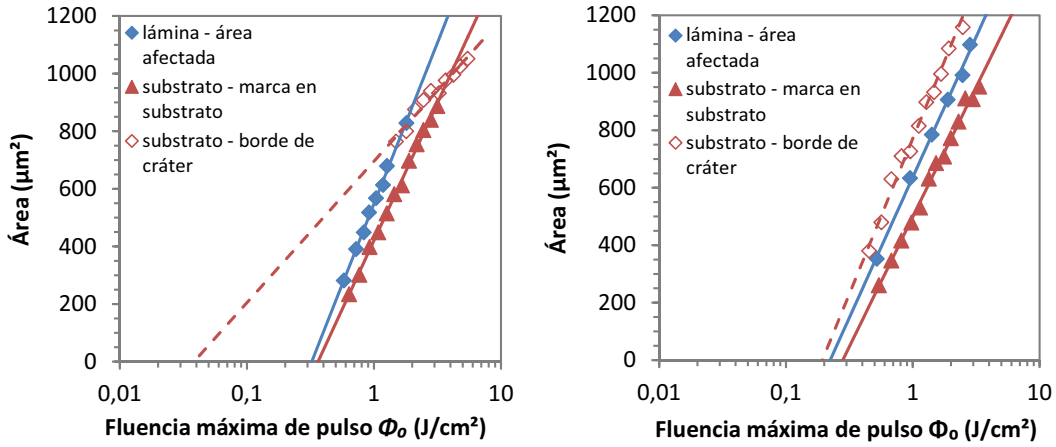


Figura 3.7: Relación entre el área y la fluencia máxima de pulso irradiando con pulsos de 355 nm para ITO (izquierda) y AZO (derecha). Se muestran los datos por el lado de la lámina (marca en superficie) y por el del substrato (borde del cráter y marca en substrato). El valor de ω_0 obtenido a partir de el borde del cráter al irradiar a través del substrato no siempre resulta coherente con el sistema, mientras que el obtenido a partir de las marcas en el substrato se ajusta mucho al obtenido por ablación directa.

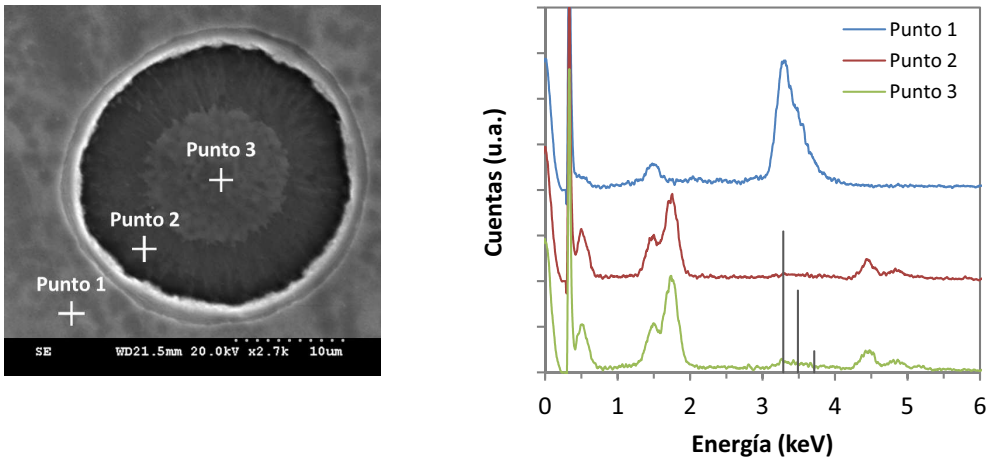


Figura 3.8: Imagen de un cráter obtenido al irradiar directamente una lámina de ITO con un pulso de 532 nm (izquierda), y espectros obtenidos por EDX en los puntos señalados en la imagen (derecha). Las energías 3,287 eV, 3,487 eV y 3,714 eV, marcadas con líneas grises, corresponden a las transiciones $L_{\alpha 1}$, $L_{\beta 1}$ y L_{β} del indio, respectivamente [81].

ablación se producen en la zona algo más al interior de la lámina. Una vez comenzado el proceso de ablación, las tensiones producidas en la lámina hacen que esta salte completamente, apareciendo una región de substrato visible alrededor. Como puede observarse en la figura 4.8, esto sólo sucede en un intervalo de fluencias determinado, pues si ϕ_0 aumenta, en el centro del pulso el vidrio no es capaz de absorber el suficiente calor, y todo el material se evapora, quedando una marca en el substrato en forma de anillo.

Aunque este método no es una medida directa de ϕ_{th} resulta claro que las marcas están producidas por la interacción entre el OCT en la intercara y el substrato de vidrio adyacente y, por lo tanto, permiten calcular de una forma indirecta el valor de ϕ_{th} del proceso. Como para este tipo de procesos no ha sido posible realizar una medida de ϕ_{th} más directa, se ha utilizado la relación logarítmica hallada entre el tamaño de las marcas observadas en el substrato y ϕ_0 para obtener un valor de ϕ_{th} lo más aproximado posible al real.

Finalmente, dejando de lado la posibilidad o no de determinar el valor para el cual el material se ve afectado, en los casos de ablación inducida siempre es posible calcular la fluencia mínima para la cual se obtiene un cráter en la lámina, ϕ_{thC}, denominado comúnmente con el término anglosajón *punching fluence* [78]. Este parámetro resulta especialmente útil en procesos de ablación de láminas delgadas, aunque no es un valor característico del material sino que también depende de las propiedades del láser, las del substrato, y el espesor de la lámina.

Dificultades en la comparación de ϕ_{th} para un material

Para finalizar de tratar el parámetro ϕ_{th} se van a describir las dificultades que se presentan a la hora de comparar el valor encontrado para un material con otros valores de ϕ_{th} obtenidos de otros experimentos o de la literatura. Ya se ha mencionado que existe una amplia variedad de criterios y métodos para obtener ϕ_{th}, pero además el valor de ϕ_{th} se ve influenciado por las características del material y las del sistema láser en el que se realiza el experimento. Esto da lugar a que resulte muy complicado comparar dos medidas de ϕ_{th}, pues aunque en dos laboratorios distintos se tenga el mismo sistema láser para poder tener cierta seguridad de obtener un mismo valor de ϕ_{th} el sistema habría de estar configurado en ambos lugares con las mismas características de tamaño de haz, los experimentos deberían realizarse en la misma posición respecto al foco, y el material habría de ser exactamente el mismo, pues cambios

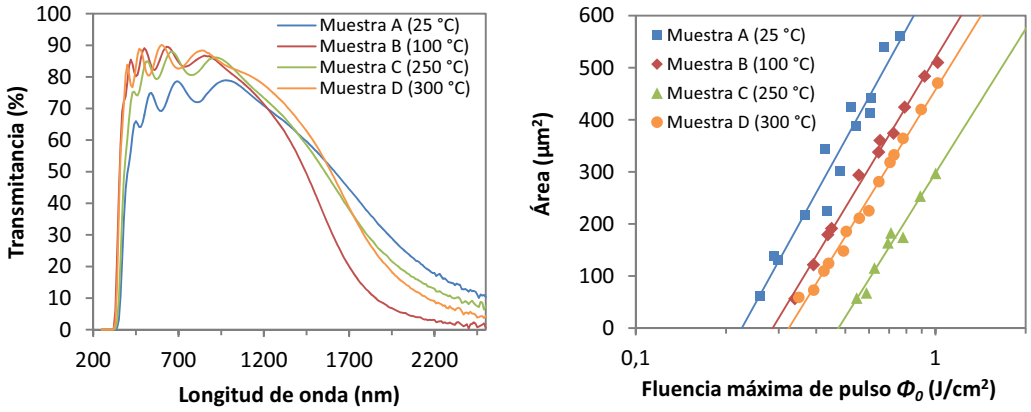


Figura 3.9: Espectros de transmitancia de cuatro muestras de AZO depositadas a distintas temperaturas (izquierda) y relación entre el diámetro al cuadrado de área afectada con el logaritmo de ϕ_0 (derecha).

en las características del material, como una densidad de impurezas distinta, una estructura más o menos cristalina [82], o el efecto del substrato en láminas muy delgadas [73], pueden afectar a ϕ_{th}. No resulta extraño entonces que rara vez se realicen comparaciones entre los valores de ϕ_{th} obtenidos. Lo que sí que permite este tipo de experimentos, que es lo que se muestra en esta memoria, es la comparación entre las propiedades de varios materiales que se han tratado con un mismo sistema láser.

Para ilustrar esa alta variabilidad de ϕ_{th} en la figura 3.9 se muestran los ajustes que permiten el cálculo de ϕ_{th} de cuatro láminas de AZO depositadas a cuatro temperaturas distintas: desde temperatura ambiente, aproximadamente 25 °C, hasta 300 °C. Se observa que, aunque el material es el mismo, el valor de ϕ_{th} varía de forma considerable entre 0,23 J/cm^2 y 0,47 J/cm^2.

Sin entrar demasiado en detalle, esta variación de ϕ_{th} ha de estar relacionada con las distintas propiedades de absorción de la luz que tengan las láminas, como ya se intuye al ver los espectros de transmitancia de las cuatro láminas, también mostrados en la figura 3.9. Así, si se calculan los coeficientes de absorción de las distintas láminas para la longitud de onda empleada se observa una concordancia entre estos y los valores de ϕ_{th}. Las propiedades de absorción están a su vez relacionadas con la estructura de las láminas, como puede verse si se toman espectros Raman de las láminas, donde se observan diferencias entre ellas que pueden asociarse a distintos grados de cristalinidad [83].

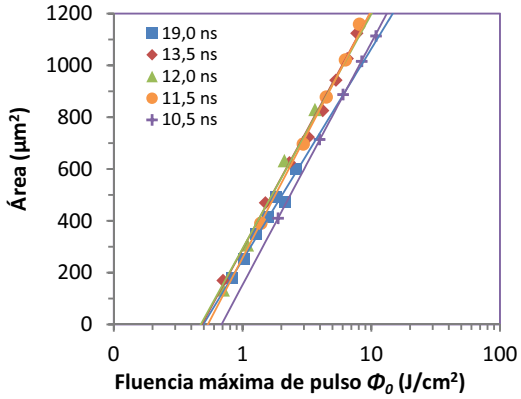


Figura 3.10: Área afectada frente al logaritmo de la fluencia para pulsos de 355nm de longitud de onda con distintos anchos de pulso realizados sobre una lámina de ITO. Se observa que ϕ_{th} no depende de la duración del pulso.

Estudio de la dependencia de ϕ_{th} con el ancho temporal del pulso láser

Para terminar la discusión sobre la validez de los valores de ϕ_{th} obtenidos a partir de la relación entre área dañada y fluencia de pulso se analizó la influencia que puede tener una variación en la duración del pulso, τ, sobre ϕ_{th}. Para ello se calculó ϕ_{th} para pulsos de distintas duraciones. Para generar dichos pulsos se utilizó el sistema descrito en el apartado 3.1.3, que permite variar el tiempo de carga del pulso. En la figura 3.10 se representan los datos de área vs ϕ_{th} obtenidos en una lámina de ITO a partir de pulsos de 355 nm de longitud de onda y cinco tiempos de carga distintos: 4, 8, 10, 12 y 16 microsegundos, que corresponden a pulsos de 19, 13,5, 12, 11,5 y 10,5 nanosegundos de duración.

Los valores de ϕ_{th} obtenidos no muestran una diferencia sustancial entre ellos, lo que coincide con la literatura, donde se afirma que dada una energía de pulso E_P, pulsos con τ de un mismo orden tienen intensidades similares, por lo que producen efectos parecidos en el material, no afectando al valor de ϕ_{th}, mientras que pulsos con valores de τ muy distintos, como por ejemplo nanosegundos y picosegundos, dan lugar a procesos distintos y no fácilmente comparables, por lo que ϕ_{th} puede verse afectado [55, 77, 84].

3.3.2. Caracterización morfológica

La técnica más utilizada para la caracterización de la morfología de las muestras de este trabajo ha sido, por su rapidez y versatilidad, la microscopía confocal, aunque se han utilizado también la microscopía electrónica de barrido y la microscopía electrónica de transmisión para

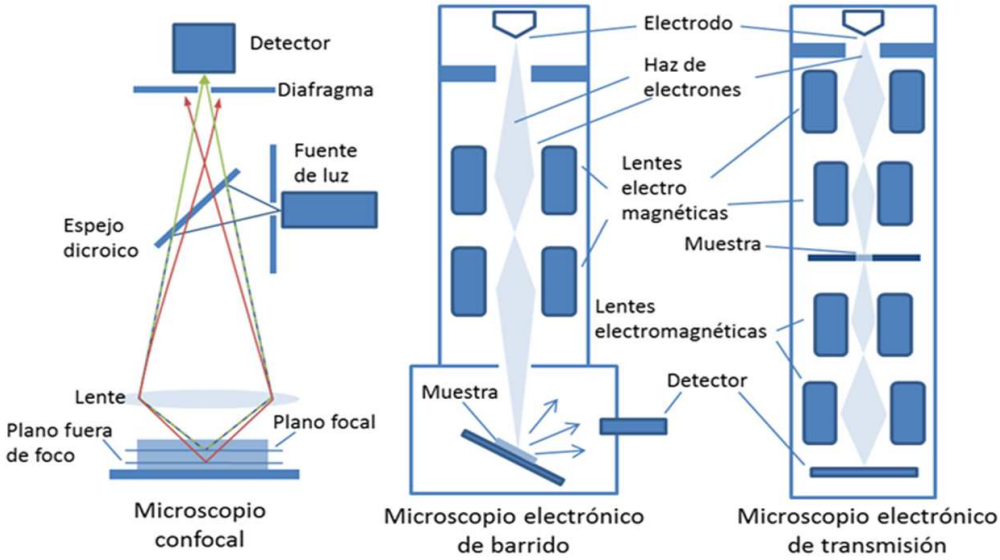


Figura 3.11: Esquema del funcionamiento del microscopio en modo confocal (izquierda), de un microscopio electrónico de barrido (centro) y de un microscopio electrónico de transmisión (derecha)

medidas puntuales. Se presentan a continuación unas nociones de las tres técnicas.

Microscopía confocal

La microscopía confocal es un método de perfilometría sin contacto que permite obtener imágenes topográficas de alta resolución. Como puede verse en la figura 3.11, esta técnica se basa en la introducción de dos diafragmas, o *pin hole*, uno en el camino del haz de iluminación y otro en el de recogida de información de la muestra. Esto permite seleccionar la luz proveniente de puntos de la muestra que se encuentran en el plano focal del equipo, mientras que la luz procedente de puntos de la muestra fuera del plano focal queda bloqueada por los diafragmas. Así, un cambio gradual en la posición del plano focal permite realizar un barrido de la muestra, y la síntesis de la información obtenida de los distintos planos da lugar a la obtención de una imagen topográfica, de la que pueden extraerse perfiles, histogramas, valores de rugosidades, cálculos de grosores, superficies y volúmenes, etc. En los estudios aquí presentados se ha utilizado un microscopio confocal modelo LEICA DCM 3D. Este microscopio permite, en condiciones óptimas, obtener imágenes de hasta 100 aumentos, con una precisión lateral de 0,14 μm y una precisión vertical de 2 nm.

La rugosidad σ_{rms}, del inglés *root mean square*, es el promedio de las desviaciones

cuadráticas respecto a la altura media, y es el parámetro usualmente utilizado para caracterizar la textura de superficies. Junto a la rugosidad σ_{rms} se han utilizado medidas microscópicas de la muestra: profundidad de surcos y separación entre ellos, para caracterizar morfológicamente las superficies.

Microscopía electrónica de barrido

En los casos en que se quiso estudiar la morfología de las muestras con un mayor detalle y precisión que el que permite un microscopio óptico como es el confocal se optó por un microscopio electrónico de barrido, o SEM, del inglés *scanning electron microscopy*.

En la imagen central de la figura 3.11 se puede ver un esquema de un microscopio electrónico de barrido. El microscopio de barrido utiliza un haz de electrones como sonda para estudiar la morfología y, en ciertos casos, la composición de las muestras. El haz de electrones se genera por emisión termoiónica en un filamento incandescente y los electrones son acelerados a lo largo de la columna del microscopio mediante una diferencia de potencial positiva y focalizados en la muestra utilizando lentes electromagnéticas. El microscopio cuenta con una serie de bobinas electromagnéticas que permiten dirigir el haz de electrones al punto deseado de la muestra.

Al alcanzar la muestra el haz de electrones sufre interacciones diversas con los átomos y electrones de la muestra, siendo el resultados de estas interacciones la emisión de radiación y partículas de distintos tipos. Entre ellas se utiliza la señal de electrones secundarios, producida principalmente en las capas superficiales de la muestra, para trazar una imagen topográfica de la muestra, mientras que la intensidad de electrones retrodispersados en cada punto da información del número atómico medio de los átomos de la muestra.

En este trabajo se ha utilizado un microscopio electrónico de barrido Hitachi, modelo S-3000N, con una resolución óptima de 3,5 nm en modo de electrones secundarios y 5,5 nm en modo de electrones retrodispersados. Este microscopio cuenta con un detector de rayos X que permite un análisis elemental de las muestras mediante espectrosmetría por dispersión de rayos X, técnica que se trata en el apartado 3.3.3.

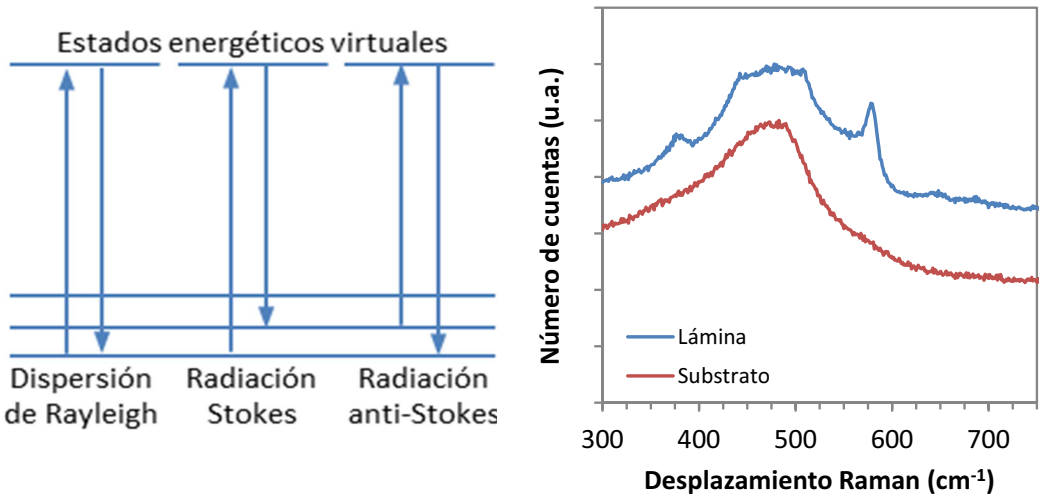


Figura 3.12: Izquierda: Esquema del fenómeno de radiacion Raman. Derecha: Ejemplo de espectro Raman.

3.3.3. Caracterización estructural y análisis composicional

Se describen ahora las técnicas de espectroscopía Raman y espectroscopia de dispersión de energía de rayos X, utilizadas para estudiar los las diferencias de composición de las distintas muestras y los cambios producidos por efecto de los procesos láser. Se describe también el funcionamiento del microscopio electrónico de transmisión, utilizado para el estudio de la estructura de los materiales a nivel atómico.

Espectroscopía Raman

Como método básico para estudiar los cambios producidos en la composición de las muestras tratadas por láser se ha utilizado la microscopía Raman, técnica que da información sobre la estructura de los materiales a partir del análisis de la radiación Raman. Esta radiación se genera como resultado de la interacción de los modos de vibración de las moléculas o átomos de un sólido con un campo electromagnético: cuando la luz atraviesa un medio formado por partículas de tamaño menor a su longitud de onda parte de los fotones incidentes son absorbidos momentáneamente por los átomos o moléculas, que pasan a un estado virtual de mayor energía para relajarse después, emitiendo un nuevo fotón. Como se ve en el esquema de la figura 3.12(a), este proceso engloba la dispersión Rayleigh, en la que el fotón emitido tiene la misma energía que el incidente, y la dispersión Raman, en la que los fotones sufren un cambio en su energía.

Este cambio de energía se debe a que el estado inicial y final del átomo o molécula con que interacciona el fotón no son el mismo, y está directamente relacionada con la energía vibracional de los enlaces entre átomos en el interior del material. A su vez la emisión Raman se clasifica en Stokes o anti-Stokes, en función de si el fotón emitido tiene una energía mayor a la inicial o menor, respectivamente. Dado que para que se produzca la radiación anti-Stokes es necesario que los átomos o moléculas con que interaccionan los fotones se hallen en un estado vibracional excitado y que a temperatura ambiente la mayoría de ellos se encuentran en el estado fundamental, la radiación Stokes es mucho más intensa que la anti-Stokes.

En los espectros Raman se representa la intensidad de la señal frente al desplazamiento producido en la longitud de onda de los fotones, llamado desplazamiento Raman. Se obtienen así una serie de bandas características de los enlaces químicos presentes en el material estudiado. En la parte derecha de la figura 3.12(a) se puede ver un ejemplo de espectro Raman. Corresponde a una lámina delgada de AZO depositada sobre un substrato de vidrio.

En el desarrollo de este trabajo se ha utilizado un microscopio Raman Renishaw, modelo InVia, que utiliza como fuente de excitación un láser de argón, con emisión en 514 nm.

Microscopía electrónica de transmisión

Puntualmente se ha empleado un microscopio electrónico de transmisión, nombrado TEM por sus siglas en inglés, para el estudio en detalle de la estructura de ciertas láminas. Como puede verse en la imagen derecha de la figura 3.11, la estructura de los TEM es similar a la de un microscopio electrónico de barrido, aunque en este caso hay un serie de bobinas electromagnéticas por debajo de la muestra. Esto se debe a que los microscopios TEM utilizan los electrones que atraviesan la muestra para formar una imagen aumentada de ella, y son esas bobinas las que dirigen el haz transmitido hacia el sensor. Este tipo de microscopio alcanza valores de resolución de en torno a 0,1 nm, permitiendo estudiar el orden de los materiales a nivel atómico. Para las medidas de microscopía de transmisión utilizadas en este trabajo se utilizó un microscopio JEOL JEM 2100.

Espectrometría de dispersión de energía de rayos X

La espectrometría por dispersión de rayos X, nombrada generalmente por sus siglas en inglés: XEDS (X-ray energy dispersive spectroscopy), o tambien EDX o XDS, se utiliza para

realizar un análisis composicional de las muestras a partir de la emisión de rayos X producida por estas bajo un haz de electrones.

Como se comentó en el apartado 3.3.2) al describir los microscopios electrónicos de barrido, al bombardear una muestra con un haz de electrones la interacción entre electrones y átomos es de diversos tipos. Uno de ellos es la expulsión de uno de los electrones de las capas internas de un átomo, lo que produce la relajación de un electrón desde un estado de mayor energía al estado que ha quedado libre, de forma que el exceso de energía se emite de dos formas posibles: bien por la generación de un electrón Auger, esto es, la expulsión de uno de los electrones de las capas exteriores, o bien por la emisión de un fotón de rayos X. Puesto que la energía de dicho fotón está relacionada con la diferencia de energías de los estados entre los que se ha producido la relajación electrónica y estas diferencias son característica de cada tipo de átomos, la medida de la energía de los rayos X emitidos por una muestra bajo bombardeo electrónico permiten realizar un análisis composicional, y a partir del número de fotones recibidos se puede calcular la cantidad relativa de cada elemento. Para las medidas realizadas durante el desarrollo de este trabajo se ha utilizado un equipo de microanálisis de la marca RÖNTEC asociado al microscopio SEM.

3.3.4. Caracterización óptica

Se trata aquí de las medidas utilizadas para la medida de las propiedades de interacción con la luz de las muestras tratadas. Posteriormente se describen dos parámetros que se pueden obtienen a partir de las medidas ópticas: el coeficiente de absorción de un material y del factor de dispersión de una lámina. Ambos parámetros se utilizan y discuten a largo de esta memoria y se ha considerado interesante el tratarlos con cierta profundidad.

Medidas de transmitancia y reflectancia

Los espectros de transmitancia y reflectancia permiten obtener mucha información de las láminas estudiadas, como por ejemplo el coeficiente de absorción o valor del gap.

En este trabajo se ha utilizado un espectrofotómetro Perkin-Elmer de doble haz, modelo Lambda 950, para medir la transmitancia y reflectancia de las láminas. Este equipo incluye dos módulos de medida intercambiables: uno de ellos está ideado para medidas de transmitancia especular, T_{esp}, y reflectancia especular, R_{esp}, es decir, mide únicamente las componentes de

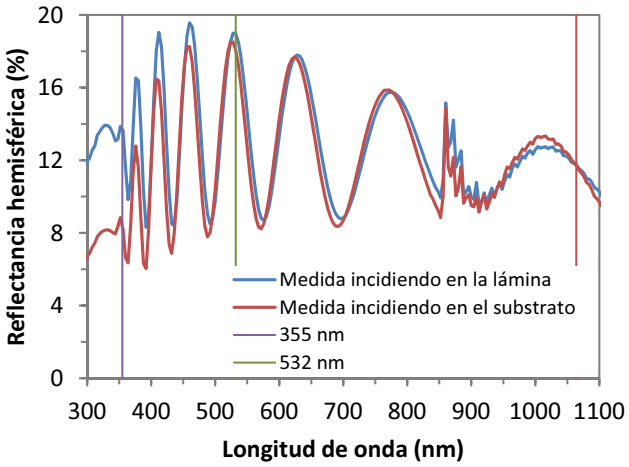


Figura 3.13: Reflectancia de una lámina de AZO en función de la longitud de onda, mostrando las características oscilaciones producidas por reflexiones en el interior de la lámina. Se observa una mayor reflectancia a longitudes de onda cortas cuando el haz incide sobre la lámina.

luz que atraviesan una lámina o se reflejan en ella, pero sin cambiar de dirección. El otro módulo incluye una esfera integradora de 60 mm de diámetro y permite realizar medidas de transmitancia hemisférica, T_{hem}, y reflectancia hemisférica, R_{hem}, es decir, del total de luz que atraviesa una lámina o se refleja en ella, independientemente de la dirección de la luz saliente.

En el caso de trabajar con láminas planoparalelas, es decir, que no tienen una rugosidad superficial que pueda dispersar la luz, los espectros de trasnmitancia y reflectancia muestran una oscilación de la intensidad de luz debida a las reflexiones en el interior de la lámina que están asociadas al espesor de la misma. En este tipo de láminas los valores de T_{esp} y T_{hem} coinciden, y lo mismo sucede con R_{esp} y R_{hem}. Así, las láminas de AZO e ITO, que no cuentan con una rugosidad relevante, se caracterizan mediante medidas de T_{esp} y R_{esp}. Al medir con el haz incidiendo en la lámina o incidiendo en el substrato se ha observado cierta diferencia para ITO y AZO: a longitudes de onda cortas la reflectancia medida incidiendo en la lámina es mayor que incidiendo en el substrato, como puede verse en la figura 3.13. Las láminas de Asahi-U sí tienen un texturado superficial, por lo que se caracterizaron utilizando T_{hem} y R_{hem}. En este caso también aparece una diferencia en la reflectancia al medir incidiendo desde el lado de la lámina o desde el lado del substrato, pero a longitudes de onda más corta que para el AZO e ITO, no observándose diferencia a 355 nm.

Cálculo del coeficiente de absorción

Como se comentó en el apartado 2.1, durante un proceso de ablación la intensidad de luz recibida por el material es mucho mayor a la recibida durante las medidas de espectroscopía, y no resulta extraño pensar que los fenómenos de absorción puedan no ser los mismos. Aun así es de esperar una cierta correlación entre las propiedades de absorción a bajas intensidades y las propiedades de absorción durante la ablación. Esto hace que resulte particularmente interesante, dentro del estudio de la interacción láser con la materia, el cálculo del coeficiente de absorción de los distintos materiales.

Para calcular el coeficiente de absorción se han utilizado tres métodos distintos: por un lado se supuso que el haz de luz incidente no sufre reflexiones múltiples en el interior del sistema lámina-substrato, pero también se utilizó el método de Clark-Chopra[85, 86], que si tiene en cuenta dichas reflexiones internas. Estos dos métodos están restringidos a la región de longitudes de onda cortas, en las que los espectros de transmitancia no muestran interferencias. Para obtener valores de α en el espectro visible puede utilizarse el método desarrollado por R. Swanopoel [87] que realiza un cálculo parecido al el método de Clark-Chopra pero tomando en cuenta la fase de las distintas ondas. No se detallan aquí los tres métodos mencionados por no cargar demasiado el discurso, pudiéndose encontrar una explicación más extensa en el apéndice B.

Estos tres métodos dan resultados muy similares del coeficiente de absorción, lo que parece indicar una baja influencia de las interferencias en los procesos de absorción del sistema. Los valores del coeficiente de absorción de los distintos materiales a las longitudes de onda de interés se muestran en la tabla 3.2. Como se puede observar los valores de α obedecen a la estructura electrónica de los OCTs explicada en el apartado 1.1.2: a longitudes de onda cortas se produce una mayor absorción por las transiciones interbanda de electrones, lo que hace que α sea mayor, mientras que a longitudes de onda largas las transiciones interbanda no son posibles y la absorción, producida ahora por los electrones de la BC, y α son menores.

Una vez calculado el coeficiente de absorción es posible calcular el valor del gap óptico del material. Para el caso de un material de gap directo, la relación entre la energía de la radiación incidente, hν, y el gap energético, E_G, viene dado por la expresión [93]:

$$(\alpha h\upsilon)^2 = A\,(h\upsilon - E_G) \tag{3.9}$$

Material	Coeficiente de absorción, cm^{-1}		
	355 nm	**532 nm**	**1064 nm**
ITO	$1{,}6 \cdot 10^4$	$1{,}0 \cdot 10^3$	$3{,}0 \cdot 10^3$
AZO	$4{,}1 \cdot 10^4$	$0{,}6 \cdot 10^3$	$1{,}7 \cdot 10^3$
FTO	$7{,}2 \cdot 10^3$	$1{,}6 \cdot 10^3$	$2{,}3 \cdot 10^3$

Tabla 3.2: Valores de los coeficientes de absorción de las muestras estudiadas calculados a partir de los espectros de reflectancia y transmitancia. En el caso del FTO este método de cálculo no es posible debido a la textura de las láminas, y los valores han sido obtenidos de la literatura [88]. Los valores obtenidos son coherentes con los que pueden encontrarse en la literatura tanto para ITO [35, 89, 90] como para AZO [66, 91, 92].

Así, si se representa $(\alpha h\upsilon)^2$ frente a $h\upsilon$ se observará un comportamiento lineal en una región. El ajuste por regresión lineal de los puntos de esa región y su prolongación hasta el corte con el eje de ordenadas dará el valor del gap del material.

Cálculo del factor de dispersión de láminas texturadas

Tal y como se verá en el capítulo 6, donde se detalla el estudio realizado en el texturado por láser de láminas de OCT, uno de los mecanismos utilizados para aumentar el porcentaje de luz absorbido por una célula solar es el texturado de una o más superficies integradas en ella de forma que se produzcan fenómenos de dispersión de luz. Para cuantificar la cantidad de luz dispersada por las muestras se utiliza el factor de dispersión, $F_{dispersión}$, que da la relación entre la luz que atraviesa la lámina con un ángulo distinto al incidente y la total transmitida, según la expresión:

$$F_{dispersión} = \frac{T_{dif}}{T_{hem}} \cdot 100 = \frac{T_{hem} - T_{esp}}{T_{hem}} \cdot 100 \tag{3.10}$$

Es habitual utilizar una esfera integradora para medir T_{hem} y T_{dif}, como puede verse en el esquema mostrado en la figura 3.14, y a partir de ellos calcular $F_{dispersión}$. Al medir T_{dif} con esa configuración se utiliza una abertura en la esfera o una trampa de luz para eliminar la parte especular de la transmitancia, pero esto tiene el inconveniente de que parte de la luz dispersada en la muestra se pierde por esa abertura, evaluándose como parte de la componente especular [94]. Con el objetivo de minimizar ese error, en este trabajo se decidió medir T_{esp} utilizando el módulo de medida especular y T_{hem} utilizando el módulo de la esfera integradora (ver apartado 3.3.4), y a partir de esas medidas calcular el valor de

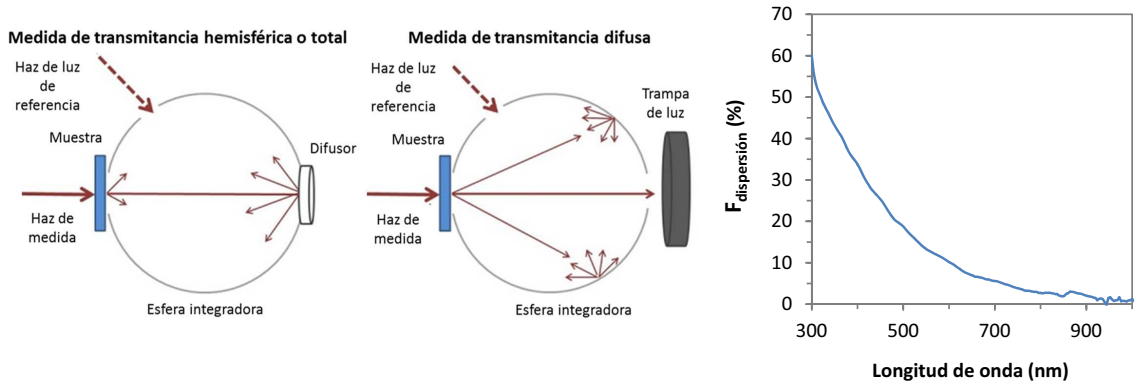


Figura 3.14: $F_{dispersión}$ en función de la longitud de onda para una lámina comercial de $SnO_2 : F$, Asahi U-type.

$F_{dispersión}$ según la expresión de la ecuación 3.10.

Todas las medidas de trasmitancia para el cálculo del factor de dispersión se han realizado con el haz de luz incidiendo a través del substrato de vidrio. Se ha escogido esa geometría debido a que las células de silicio amorfo desarrolladas en el grupo de dispositivos de silicio depositado del Ciemat tienen una configuración de superestrato, en la que la luz atraviesa el substrato de vidrio para entrar en la célula solar, y la lámina de OCT actúa de contacto frontal.

Para evaluar la bondad de los texturados obtenidos se ha comparado su $F_{dispersión}$ con el del substrato comercial Asahi-U, considerado de referencia. Este TCO, compuesto por óxido de estaño dopado con flúor, tiene una alta transmitancia en el espectro visible y una rugosidad σ_{rms} entre 30 nm y 60 nm, medida a partir de imágenes de microscopio confocal. La imagen derecha de la figura 3.14 muestra su $F_{dispersión}$ en función de la longitud de onda. Se observa que la dispersión de luz producida por el texturado superficial afecta principalmente a longitudes de onda en el UV y parte del espectro visible, donde el valor de $F_{dispersión}$ es bastante alto. El factor de dispersión disminuye con la longitud de onda hasta que a 900 nm casi el total de la luz que atraviesa la lámina lo hace de forma especular.

En algunos casos y a forma de resumen se utilizarán valores promedio de $F_{dispersión}$ en los intervalos de 350 nm a 600 nm y de 600 nm a 900 nm, pero en general se utilizará el valor de $F_{dispersión}$ medido a 600 nm, longitud de onda escogida por ser próxima al máximo de absorción del silicio amorfo. Dado que la forma de las curvas de $F_{dispersión}$ es similar en todos los casos, este valor permite realizar la comparación entre las distintas láminas texturadas de

una forma sencilla.

3.3.5. Caracterización eléctrica

Se describen aquí los métodos utilizados para caracterizar las láminas de OCT sin tratar, que poseen una conductividad muy alta, así como las medidas eléctricas empleadas para caracterizar los procesos láser estudiados, como son láminas texturadas mediante láser, cuya conductividad interesa que sea similar a la de láminas sin tratar, o surcos que aíslen eléctricamente dos regiones de una lámina.

También se describen aquí las medidas de respuesta espectral y de curvas de corriente frente a tensión de células fotovoltaicas. Este trabajo no se centra en los procesos de caracterización y análisis de células fotovoltaicas, resultando sencillo encontrar literatura que ahonda en el tema [1, 95], pero sí se fabricaron células y módulos fotovoltaicos para comprobar la viabilidad de la aplicación de los procesos láser estudiados. Las medidas de respuesta espectral y las curvas de corriente frente a tensión permiten obtener mucha más información sobre los dispositivos que la utilizada en este trabajo, pudiéndose encontrar información más detallada sobre los equipos y técnicas empleados en [96].

Métodos de medida de resistencias con dos y cuatro puntas

El método habitual para medir una resistencia eléctrica R es el llamado método de dos puntas en el que se conectan dos contactos eléctricos a la muestra formando un sencillo circuito, cuyo esquema puede verse en la imagen izquierda de la figura 3.15. Mediante este método se obtiene un valor que incluye tanto la resistencia a medir como las resistencias del circuito del aparato de medida, R', de forma que la medida sólo es útil cuando $R >> R'$. Si se quieren medir resistencias pequeñas comparadas con R' la medida quedará falseada por la resistencia del instrumento.

Para medir resistencias pequeñas se opta por un método más preciso, llamado habitualmente de cuatro puntas por utilizarse cuatro contactos eléctricos en lugar de dos, dando lugar a un circuito con dos bucles y cuyo esquema puede verse en la imagen derecha de la figura 3.15. En el caso de medidas de láminas conductoras como en este trabajo, los cuatro contactos se colocan sobre la misma línea de manera equidistante y se hace pasar una corriente eléctrica I a través de las dos puntas exteriores, midiéndose la tensión V con las

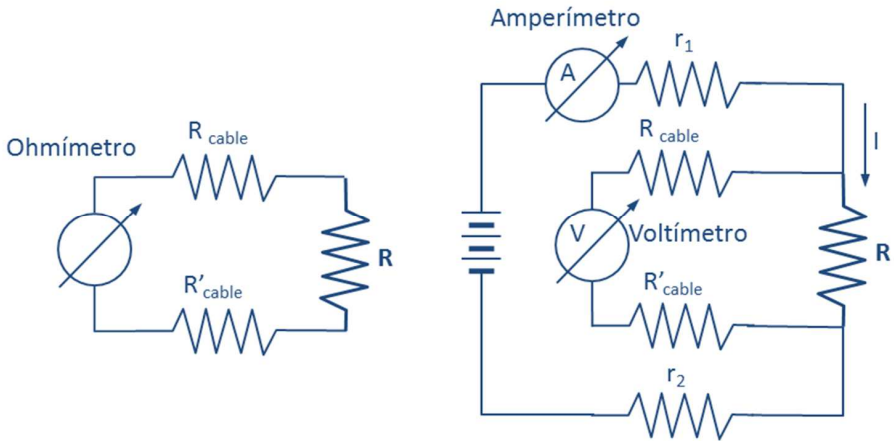


Figura 3.15: Esquema de los métodos de medida de resistencias eléctricas mediante dos y cuatro puntas.

interiores. La resistividad de una lámina de espesor d será entonces:

$$R = \frac{V \cdot \pi \cdot d}{I \cdot ln2} = R_h \cdot d \tag{3.11}$$

donde R_h es la resistencia de hoja de la lámina.

En este trabajo se han caracterizado eléctricamente tres tipos de muestras: láminas de OCT sin tratar, láminas tratadas por láser, y láminas en las que se realizaron surcos láser con el objetivo de aislar eléctricamente dos partes de la lámina. Así, para el primer caso se utilizó el método de las cuatro puntas alineadas para obtener la resistencia de hoja, mientras que la resistencia entre dos zonas separadas por un surco se midió mediante el método de dos puntas. Como se expone en el apartado 5.3, al estudiar las láminas tratadas por láser se obtuvo un intervalo de valores de resistividad muy amplio, por lo que en este caso se utilizaron tanto el método de dos como el de cuatro puntas.

Respuesta espectral de células fotovoltaicas

La respuesta espectral, SR(λ), da información sobre la capacidad de un dispositivo de transformar la luz que le llega en corriente eléctrica y, entre otras cosas, está íntimamente relacionada con las propiedades de absorción de los materiales del dispositivo. Se define como la densidad de corriente en cortocircuito generada en un dispositivo, J_{SC}, dividida por la irradiancia espectral, $E(\lambda)$, y se da en función de la longitud de onda:

$$SR(\lambda) = \frac{J_{SC}(\lambda)}{E(\lambda)} \tag{3.12}$$

La discriminación que se hace en función de λ da información sobre cómo se produce la absorción de luz en las distintas capas del dispositivo y permite estudiar las características de cada una de ellas. Así, para el caso de dispositivos de silicio amorfo como los que se tratan en esta memoria la absorción de luz se produce principalmente en el intervalo desde 300 nm hasta 800 nm y, mientras que la luz ultravioleta es absorbida en los primeros nanometros del material, la luz infrarroja podrá atravesar el dispositivo entero sin ser absorbida.

El método habitual de obtención de la SR es medir la corriente del dispositivo al iluminarla con un espectro de referencia conocido, típicamente el espectro solar estándar AM1.5G 100 mW/cm^2, que corresponde a la irradiancia recibida en la superficie terrestre sobre un plano inclinado 37 °que encara al sol, normalizada a 100 mW/cm^2. En estas medidas es muy difícil controlar los errores introducidos por factores como la heterogeneidad en la iluminación de la muestra o por las diferencias en el área de la muestra a medir y el patrón utilizado como referencia. Así, a esa medida se la suele denominar respuesta espectral relativa, SR_{rel}. Para poder comparar dispositivos entre sí es necesario calcular la respuesta espectral absoluta, SR_{abs}, que se relaciona con SR_{rel} por un factor K. Para ello es necesario considerar que el dispositivo tiene un comportamiento lineal, es decir, que la curva de la respuesta espectral es independiente de la irradiancia que recibe la célula. Teniendo en cuenta que J_{SC} medido a 100 mW/cm^2 coincide con el valor de la integral de SR_{abs} multiplicado por el espectro de la irradiancia utilizado para medirla, $E(\lambda)$, esto permite expresar la relación entre SR_{rel} y SR_{abs} como:

$$SR_{abs} = \frac{J_{SC}}{\int SR_{abs}(\lambda) \cdot E(\lambda)\, d\lambda} \tag{3.13}$$

Medidas JV en celulas fotovoltaicas

Aunque esta tesis no se centra en las medidas eléctricas de dispositivos, sí que se incluyen algunos resultados de células y módulos fotovoltaicos, por lo que resulta interesante introducir, antes del método de medida de las características de esas células, un pequeño resumen de su significado.

La figura 3.16 muestra la curva de una célula de lámina delgada tomada en iluminación.

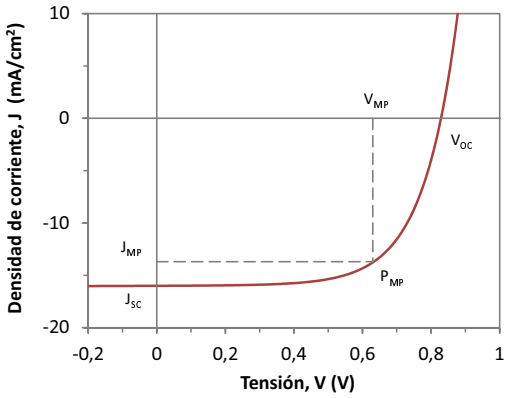


Figura 3.16: Curva J-V característica de una célula fotovoltaica de lámina delgada tomada bajo iluminación, en la que se han señalado las características más importantes.

De este tipo de curvas se pueden extraer los cuatro parámetros principales que definen una célula solar: por un lado se tiene la densidad de corriente de cortocircuito, J_{SC}, que es aquella generada en iluminación cuando la tensión aplicada sobre la célula es cero. De forma análoga la tensión de circuito abierto, V_{OC}, es el valor de la tensión en la célula cuando no circula corriente por ella. El factor de forma, FF, da una medida de la calidad de la célula, utilizando J_{SC}, V_{OC} y los valores de tensión e intensidad de corriente en el punto de máxima potencia, V_{MP} e I_{MP}, para comparar la potencia generada por la célula con la potencia máxima ideal que podría llegar a dar: $FF = V_{MP} \cdot I_{MP}/V_{OC} \cdot I_{SC}$. Por último la eficiencia de la célula, η, es el cociente entre la potencia generada y la potencia incidente: $\eta = V_{MP} \cdot I_{MP}/P_{in}$.

Además, de esa curva es posible extraer también el valor de la resistencia de cortocircuito, R_{SC}, que es la inversa a la pendiente de la curva para tensión $V = 0$ y está relacionada con las pérdidas de corriente en la célula. Asimismo la inversa de la pendiente de la curva en el punto en que la densidad de corriente $J = 0$ recibe el nombre de resistencia de circuito abierto, R_{OC}, y está asociada a las pérdidas de tensión en el interior de la célula.

En cuanto a las medidas JV propiamente dichas, debido a que las células de silicio amorfo no cumplen el principio de superposición, es decir, que la forma de las curvas en iluminación es distinta a la de las curvas en oscuridad, los parámetros extraídos de medidas en iluminación dependen de las condiciones de medida, en concreto de la irradiancia. El estándar aceptado es iluminar la célula con el espectro solar AM1.5G, antes mencionado. Puesto que esto resulta difícil en el laboratorio, pues los espectros de las lámparas de los simuladores no coinciden con el espectro solar, lo que se hace habitualmente es corregir la señal J-V recibida por el equipo

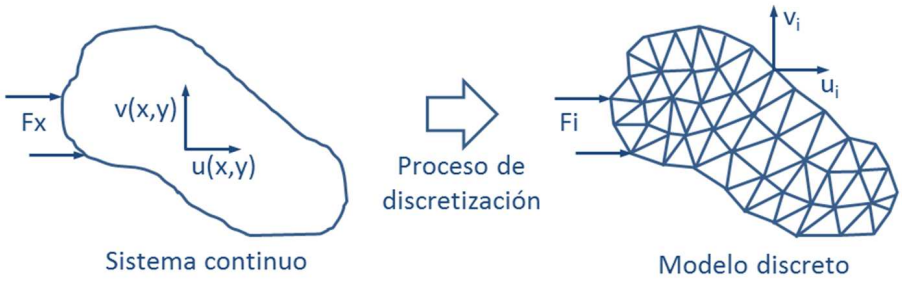


Figura 3.17: Esquema del proceso de discretización de un sistema continuo para su solución mediante el método de elementos finitos.

de medida en función de las diferencias existentes entre el espectro de la lámpara utilizada y el solar.

En este trabajo la caracterización eléctrica de las células de silicio amorfo se ha realizado en dos sistemas: por un lado se contó con un simulador Steuernagel Lichttechnik SC-575 de clase A, que reproduce el espectro solar AM1.5G. El otro sistema es un simulador de fabricación propia basado en lámparas halógenas. Sin querer discutir en profundidad los métodos de medida de células de lámina delgada y las peculiaridades de las células de silicio amorfo, en los casos mostrados en este trabajo en que se comparan células todas las medidas han sido realizadas bajo las mismas condiciones y métodos.

3.4. Métodos de simulación por cálculo de elementos finitos

Al estudiar un sistema físico se pretende determinar los parámetros clave que definen su comportamiento y la relación que tienen dichos parámetros entre sí. Así, por ejemplo, en el estudio de la interacción de pulsos láser con láminas delgadas de OCT parece lógico que la energía necesaria para dañar el material esté relacionada con la capacidad de absorción del mismo y con la energía de los fotones. Para obtener una expresión de esas relaciones se acude generalmente a desarrollos teóricos a partir de las leyes físicas. Pero hay ocasiones en que el sistema es muy complejo y llegar a una expresión mediante un desarrollo teórico no es sencillo o puede ser prácticamente imposible. En esos caso existe la posibilidad de hallar una solución al problema mediante un cálculo numérico por el método de elementos finitos.

Este método se utiliza para hallar soluciones a problemas de contorno gobernados por ecuaciones diferenciales y, a grandes rasgos, se basa en la división de la geometría del sistema

en un conjunto de elementos finitos interconectados entre sí por nodos sobre los que se definen las propiedades de los materiales. De esta forma se pasa de un sistema continuo, regido por una o varias ecuaciones diferenciales, a un sistema discreto. Sobre esa geometría se definen las propiedades de los materiales y las condiciones de contorno. Esto permite generar un sistema de ecuaciones lineales formado por N ecuaciones y N incógnitas que se resuelve mediante un algoritmo de cálculo, y una vez conocidos los valores de las incógnitas en los nodos se interpola al resto del sistema.

El método de simulación por elementos finitos es muy utilizado hoy en día, tanto en la industria como en la investigación. Permite, entre otras cosas evaluar diferentes diseños y materiales, así como la optimización en el diseño de un producto, con la consecuente reducción en la creación de prototipos físicos y pruebas y en el uso de materiales. En el desarrollo de este trabajo se ha recurrido en dos ocasiones al cálculo numérico mediante elementos finitos: al calcular la temperatura alcanzada en la superficie de una lámina al ser iluminada por un pulso láser (ver apartado 4.2) , y al estudiar la dispersión de luz producida por una lámina con una textura superficial determinada (ver anexo A). En el primer caso el método de elementos finitos permitió obtener valores de la temperatura en función de la profundidad y del tiempo, lo que ayudó a determinar el proceso mediante el que se producía el calentamiento, mientras que en el segundo caso se simularon los valores de dispersión producidos por superficies irregulares, algo muy difícil de obtener de otra manera, lo que ayudó a comprender los mecanismos de dispersión de las texturas utilizadas.

Parte II

Resultados y Discusión

Capítulo 4

Ablación con pulsos únicos

En este capítulo se tratan los efectos producidos en láminas de AZO, ITO y FTO depositadas sobre substratos de vidrio por pulsos láser con longitudes de onda de 355 nm, 532 nm y 1064 nm, irradiando tanto directamente sobre la lámina como a través del substrato. A partir de los valores de ϕ_{th} y de las diferencias observadas en la morfología de los cráteres se discute la influencia de la longitud de onda en el mecanismo de ablación. Se muestra también un estudio de la ablación en volumen del material, centrado en la iluminación con 355 nm por causas que se describirán en el texto, y se discuten las diferencias observadas entre las características de este tipo de procesos y aquellos en los que sólo se daña ligeramente la superficie del material. Dichas diferencias se explican mediante el apantallamiento de la radiación debido a la nube de partículas que se emite desde la superficie del material durante el proceso láser. Se muestran, por último, los resultados de la simulación de dicho apantallamiento y su comparación con los datos experimentales.

4.1. Descripción morfológica y medida de umbrales de daño

Para una primera caracterización de los efectos del láser sobre láminas de AZO, ITO y FTO se han realizado pulsos con energías crecientes en las tres longitudes de onda disponibles (355, 532 y 1064 nm) sobre láminas de ITO, AZO y FTO. Los procesos se han clasificado en tres tipos, en función de las características morfológicas de los cráteres obtenidos (ver tabla 4.1). La figura 4.1 muestra un esquema de esos tres tipos de ablación, que se han denominado en este trabajo como:

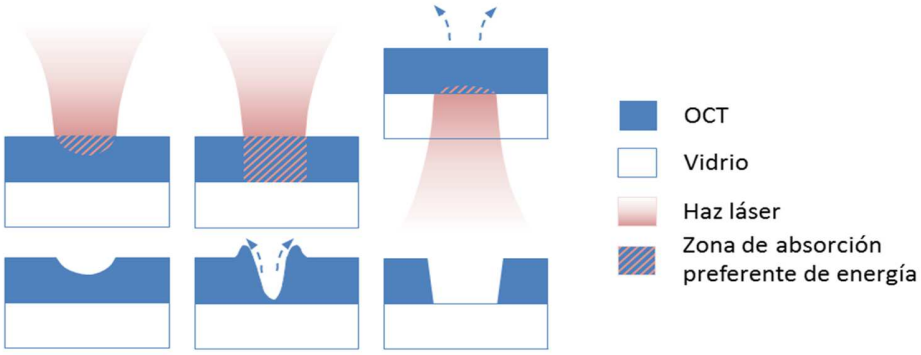


Figura 4.1: Representación esquemática de los tres tipos de ablación observados: ablación térmica localizada (izquierda), ablación térmica generalizada (centro) y ablación inducida (derecha).

- Ablación térmica localizada la radiación es absorbida localmente, en la región cercana a la superficie de la lámina. Se produce la eliminación de casi todo el material que se funde, con poco desplazamiento de material fundido.
- Ablación térmica generalizada, donde la luz se absorbe en prácticamente todo el espesor de la lámina, produciéndose una fusión más generalizada y un mayor desplazamiento del material fundido.
- Ablación inducida, en la que la absorción de luz se produce en la intercara entre la lámina de material y el substrato. La fusión y evaporación del material genera una presión en la intercara que da lugar a una expulsión de material por ruptura mecánica de la lámina.

Se describen a continuación las características de cada tipo de ablación, así como los valores de ϕ_{th}, calculados mediante la técnica descrita en el apartado 3.3.1.

4.1.1. Ablación térmica localizada

La ablación térmica localizada observada al irradiar por el lado de la lámina los tres materiales estudiados con pulsos de 355 nm, se caracteriza por producir cráteres con poca presencia de material fundido y resolidificado.

El comportamientos de ITO y AZO es muy similar (ver figura 4.2): a medida que se aumenta la fluencia de los pulsos láser se pasa de pequeñas marcas circulares en la superficie del material, en las que no se produce eliminación de material ni se observa un cambio en el relieve, a cráteres con forma de paraboloide. El aspecto agrietado que presenta la superficie

Material	Long. de onda	Tipo de ablación	
		Irradiando desde el lado de la lámina	**Irradiando desde el lado del substrato**
ITO	355 nm	Ablación térmica localizada	Ablación inducida
	532 nm	Ablación inducida	Ablación inducida
	1064 nm	Ablación térmica generalizada	Ablación inducida
AZO	355 nm	Ablación térmica localizada	Ablación inducida
	532 nm	Ablación térmica generalizada	Ablación térmica generalizada
	1064 nm	Ablación térmica generalizada	Ablación térmica generalizada
FTO	355 nm	Ablación térmica localizada	Ablación inducida
	532 nm	Ablación térmica generalizada	Ablación térmica generalizada
	1064 nm	Ablación térmica generalizada	Ablación térmica generalizada

Tabla 4.1: Cuadro resumen de los diferentes tipos de ablación observados en ITO, AZO y FTO cuando se irradian con pulsos láser de 355 nm, 532 nm y 1064 nm tanto por el lado de la lámina como a través del substrato.

de los cráteres de AZO, junto a la pequeña corona de material en los bordes del cráter, indica cierto desplazamiento de material fundido y resolidificado durante el proceso, aunque en un volumen muy limitado.

Los cráteres en FTO, en cambio, presentan una superficie muy irregular (ver figura 4.3), indicando una ablación heterogénea. Es posible advertir en el interior del cráter restos de material fundido y resolidificado, aunque no se observa desplazamiento de material de una zona a otra por lo que en este caso también la cantidad de material fundido ha de ser muy limitada. La profundidad de los cráteres aumenta con la fluencia hasta alcanzar una profundidad media de aproximadamente 300 nm, valor que no se supera incluso para valores de ϕ_0 de 10 J/cm^2. Una posible explicación de este comportamiento es la influencia de la superficie texturada del material en el proceso de ablación, o un cambio en la estructura interna del mismo, aunque ninguna de estas dos hipótesis ha podido ser comprobada.

Como ya se ha expuesto en el apartado 2.3, al utilizar pulsos de nanosegundos de duración los procesos láser se consideran gobernados por un mecanismo de calentamiento, fusión y evaporación de material. En este caso la utilización de pulsos de longitud de alta energía, como son los de 355 nm, junto al poco volumen de material fundido que se observa en los cráteres abre la puerta a la existencia de mecanismos de ablación distintos, como pueden ser la ruptura de enlaces (por absorción de fotones por parte de electrones enlazantes situados en

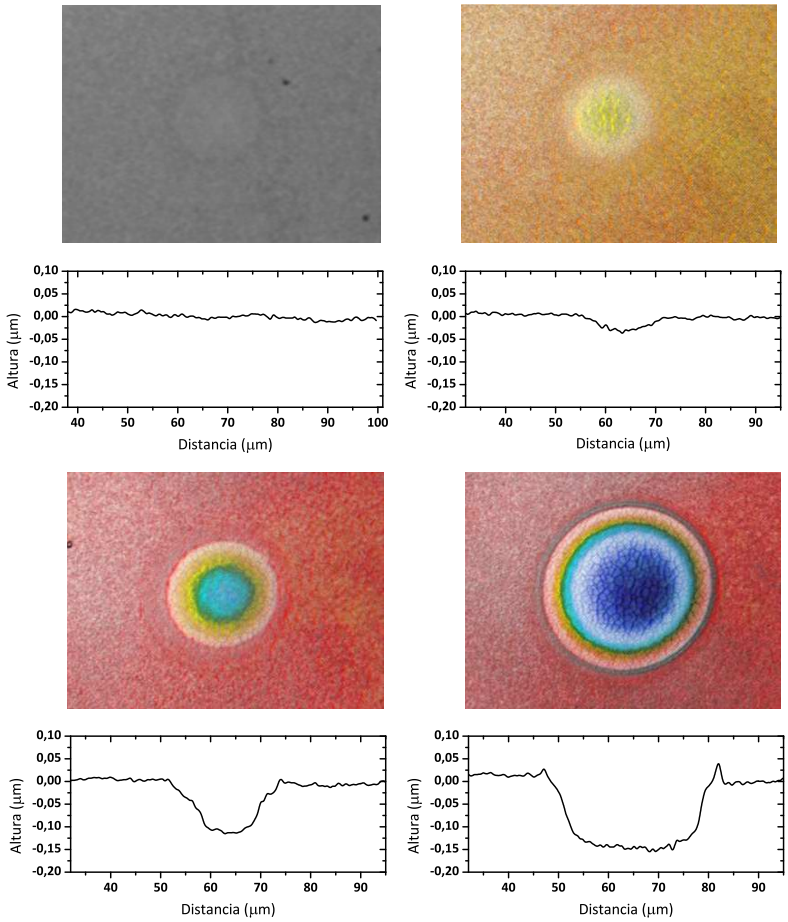


Figura 4.2: Imágenes de confocal y perfiles del efecto de pulsos de 355 nm de longitud de onda y 0,5, 0,9, 1,4 y 5,2 J/cm^2 de fluencia máxima sobre una lámina de AZO. El mismo comportamiento se observa al irradiar una lámina de ITO.

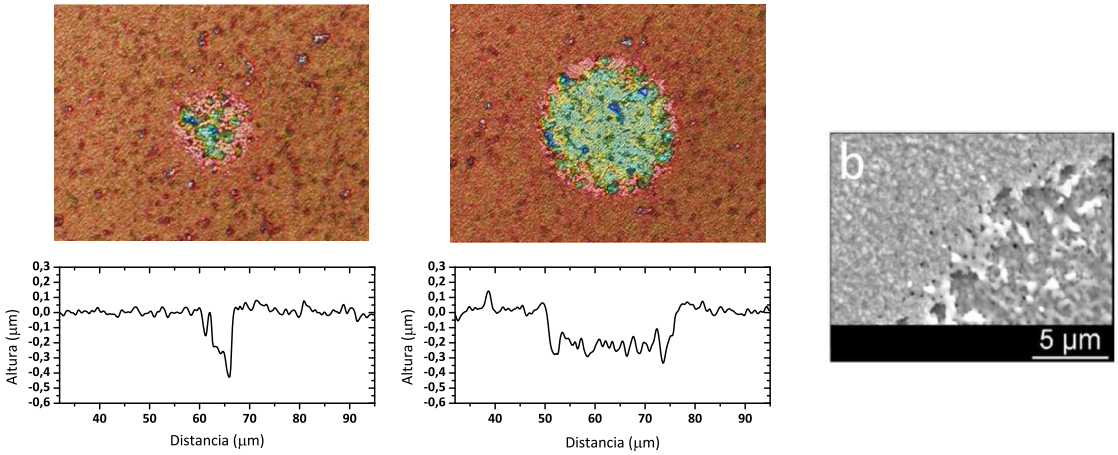


Figura 4.3: Imágenes de confocal y perfiles del efecto de pulsos de 355 nm de longitud de onda y 2,0 y 5,1 J/cm^2 de fluencia máxima sobre una lámina de FTO (izquierda y centro). Detalle de la morfología de uno de esos pulsos (derecha). Se observa una ablación heterogénea, con presencia de material fundido, pero sin que este aparezca desplazado.

la banda de valencia) o la expulsión de material [15, 97]. Para aclarar esta duda se realizaron simulaciones de los procesos, que se muestran más adelante (ver apartado 4.2) y que indican que el proceso de evaporación térmica es el dominante en estos casos.

La figura 4.4 muestra la relación entre el área dañada y ϕ_0 para los tres materiales. Al prolongar la línea de ajuste hasta el eje de ordenadas se obtienen unos valores para ϕ_{th} de 0,22, 0,32 y 1,09 J/cm^2 para el AZO, ITO y FTO, respectivamente. La pendiente de los ajustes, y por lo tanto ω_0, no es exactamente la misma debido a que los experimentos fueron realizados en distintos momentos, en los que el sistema óptico del láser no se encontraba exactamente en el mismo estado. Aún así los valores de ω_0 obtenidos son muy parecidos entre sí: 17,8, 17,6 y 16,5 μm [b]

4.1.2. Ablación térmica generalizada

Se considera que un proceso es de ablación térmica generalizada cuando en los cráteres producidos se observan claros indicios de material fundido que se desplaza desde el centro del área irradiada hacia el área circundante. Los cráteres generados presentan paredes y bordes muy suaves, con un anillo o corona de material alrededor del borde que evidencia la fusión, movimiento de material fundido y resolidificación del mismo. Se observan también restos de

[b]La tabla 4.2 dentro del apartado 4.1.4 recoge a modo de resumen los valores de ϕ_{th} encontrados para las láminas estudiadas a las distintas longitudes de onda.

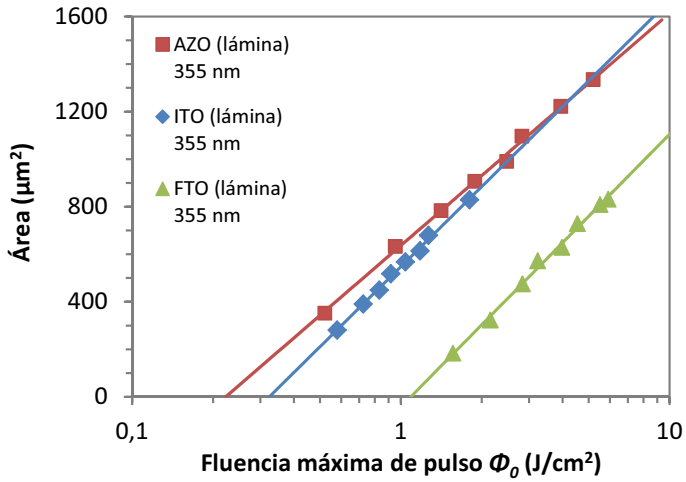


Figura 4.4: Representación del área afectada en láminas de ITO, AZO y FTO frente a ϕ_0. El corte del ajuste con el eje de ordenadas da el valor del umbral de daño: 0,32, 0,22 y 1,09 J/cm^2 respectivamente.

material proyectado en el área circundante al cráter. Si la fluencia es suficientemente alta puede aparecer también daño en el substrato en forma de un hundimiento en el centro del cráter.

Las imágenes de la figura 4.5 corresponden a cráteres obtenidos al irradiar láminas de AZO, ITO y FTO con pulsos de 1064 nm que muestran las características comentadas. Además de esos casos se observa también ablación térmica generalizada al irradiar AZO y FTO con 1064 nm a través del substrato, y con 532 nm irradiando AZO tanto desde el lado de la lámina como a través del substrato. El caso del FTO con 532 nm se ha incluido en esta categoría aunque no se hayan obtenido resultados de ablación pues, si bien no se consiguen pulsos de energía suficientemente alta para dañar el material, el bajo coeficiente de absorción del FTO a esta longitud de onda y los resultados obtenidos al realizar procesos de pulsos solapados (mostrados en el apartado 5.3) indican que sí se trata de ablación térmica generalizada.

La ablación a través del substrato (pulsos de 532 nm y 1064 nm en láminas de AZO y 1064 nm en láminas de FTO) tiene las mismas características generales, aunque presenta alguna peculiaridad: a medida que aumenta la fluencia de los pulsos aparece un abombamiento en la superficie, que se hace cada vez más pronunciado, pasándose posteriormente a un cráter de aspecto claramente térmico, con gran cantidad de material expulsado desde el centro del cráter hacia su contorno. En la figura 4.6 se muestra el efecto de pulsos de 1064 nm al incidir en una lámina de AZO a través del substrato.

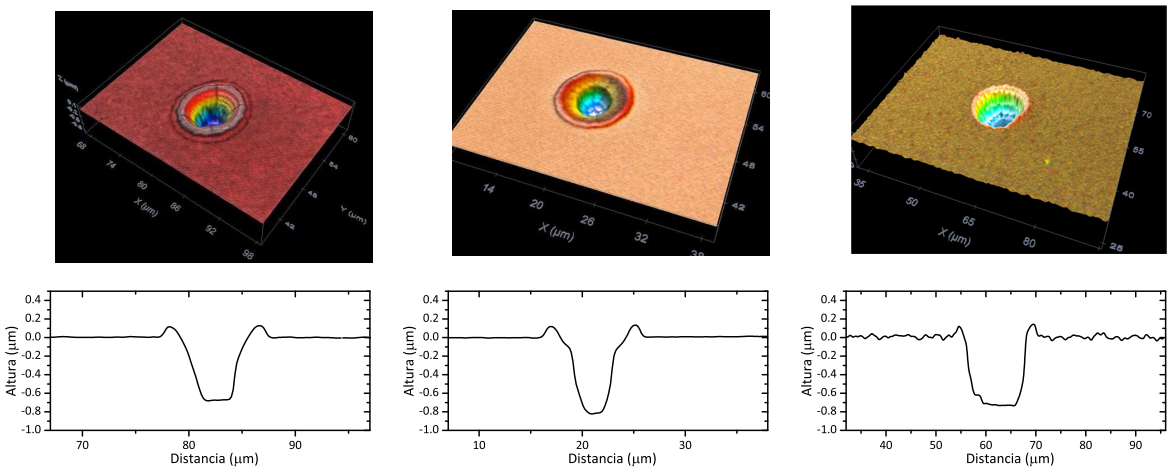


Figura 4.5: Imágenes y perfiles obtenidos por microscopía confocal de cráteres realizados con pulsos de 1064 nm sobre láminas de AZO (izquierda), ITO (centro) y FTO (derecha).

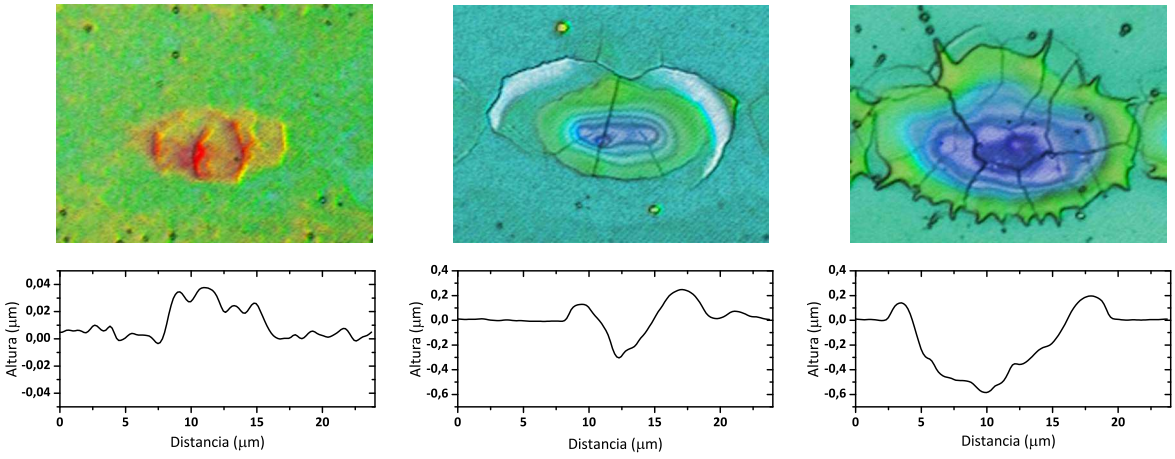


Figura 4.6: Imágenes y perfiles obtenidos por microscopía confocal del efecto de pulsos de 1064 nm de longitud de onda al incidir sobre una lámina de AZO a través del substrato. Téngase en cuenta que las escalas verticales no son iguales. Se observa un efecto muy térmico y la aparición de grietas en el material, que pueden deberse a la presión producida en la intercara durante el proceso.

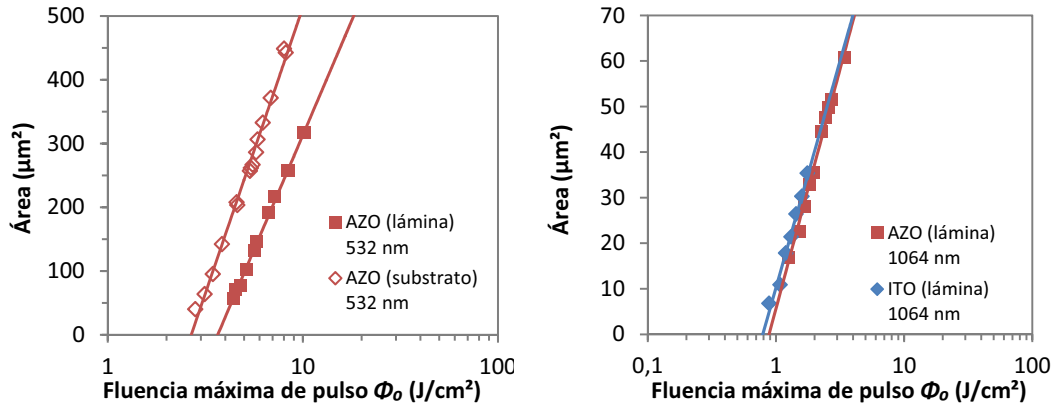


Figura 4.7: Ajuste de la fluencia umbral de daño para láminas de AZO a 532 nm (izquierda) y para láminas de AZO e ITO a 1064 nm (derecha). Los valores de ϕ_{th} obtenidos son 2,68 J/cm^2 y 3,66 J/cm^2 para el AZO irradiado con 532 nm por el lado de la lámina y del substrato, respectivamente, y 0,79 J/cm^2 y 0,88 J/cm^2 para láminas de AZO e ITO irradiadas a 1064 nm directamente.

En la figura 4.7 se muestra la relación entre ϕ_0 y el área afectada, y los ajustes obtenidos para el cálculo de ϕ_{th} para láminas de AZO e ITO. En AZO con 532 nm se obtienen valores de 3,66 y 2,68 J/cm^2 según se irradie directamente sobre la lámina o a través del substrato. Con pulsos de 1064 nm irradiando directamente sobre láminas de AZO e ITO se obtienen 0,79 y 0,88 J/cm^2, respectivamente. En el resto de casos los cráteres obtenidos no muestran un aspecto simétrico, sino cierta irregularidad, no haciendo posible utilizar la relación entre ϕ_0 y el área afectada para calcular ϕ_{th}. Los valores de ϕ_{th} han sido estimados según se describió en el apartado 3.3.1, obteniéndose para pulsos de 1064 nm en FTO irradiando sobre la lámina 2,71 J/cm^2 y a través del substrato 1,70 J/cm^2 y para pulsos de 1064 nm sobre AZO irradiando a través del substrato 0,93 J/cm^2.

4.1.3. Ablación inducida

Este tipo de ablación se obtiene al irradiar los tres materiales con pulsos de 355 nm desde el lado del substrato, al irradiar ITO con pulsos de 532 nm desde ambas caras y al irradiar ITO con pulsos de 1064 nm desde el lado del substrato. Los procesos de ablación inducida se ilustran en la figura 4.8, donde se observa como, a medida que se utilizan pulsos de mayor fluencia, se genera una cúpula o burbuja en la superficie del material que, al ser expulsada, da lugar a cráteres con bordes bien definidos y paredes que forman ángulos altos respecto al plano del substrato, desde 40^o a 80^o dependiendo del caso. No se observa material fundido

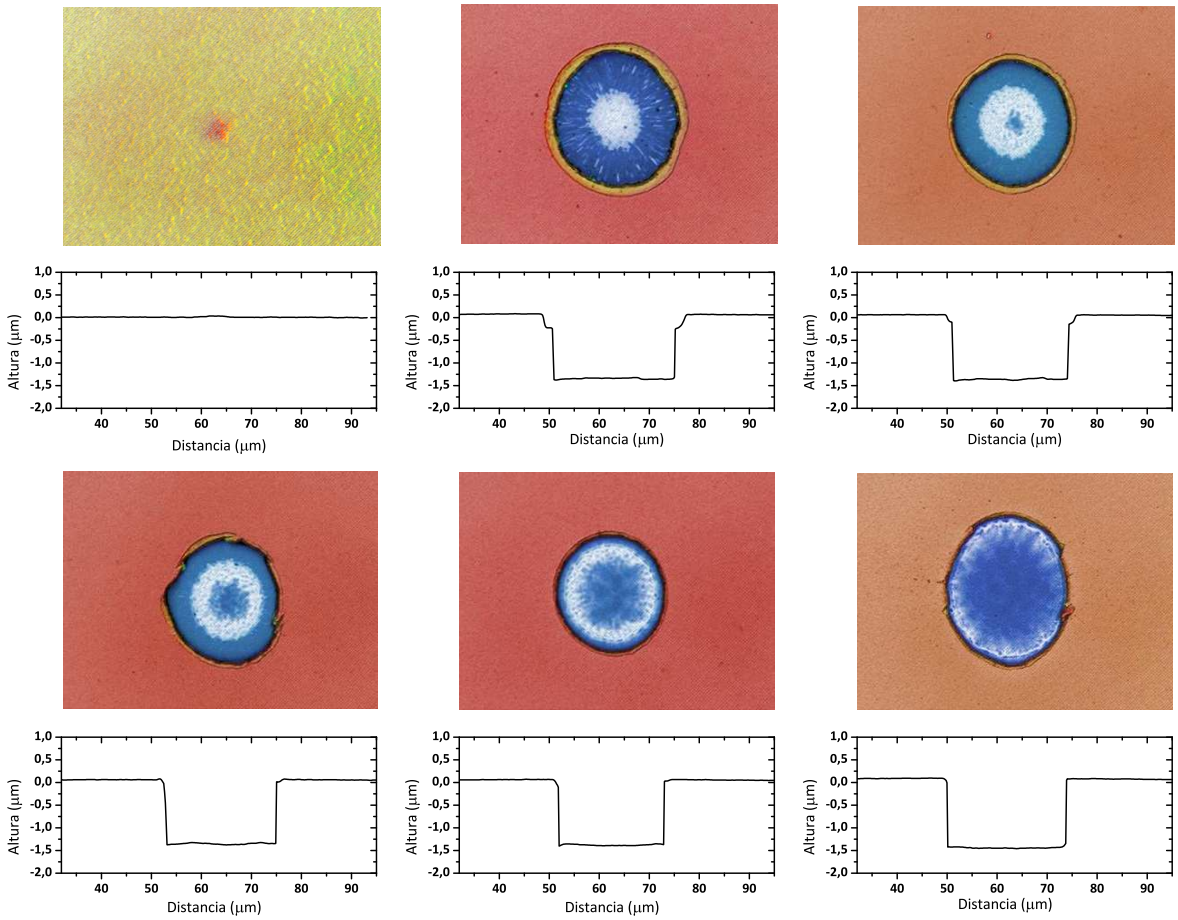


Figura 4.8: Imágenes de confocal y perfiles del efecto de pulsos de 532 nm de longitud de onda y 2,1, 2,6, 3,1, 3,9, 4,9 y 9,9 J/cm^2 de fluencia máxima, respectivamente, hechos desde el lado de la lámina sobre una muestra de ITO. La morfología de los cráteres indica un proceso de ablación inducida.

ni en los bordes ni en las inmediaciones del cráter. En el fondo del cráter aparece una marca circular clara que pasa a tener forma de anillo al aumentar ϕ_0. En el caso del ITO, si se irradia desde el lado de la lámina estas marcas blancas se observan para todas las fluencias (ver figura 4.8), mientras que si los pulsos se dan desde el lado del substrato aunque las marcas siguen apareciendo, lo que parece ser daño en el substrato hace que a fluencias altas no se observen (ver figura 4.9).

Tal y como se ha explicado previamente en el apartado 3.3.1, al tratar la ablación inducida se ha utilizado el método de Liu para calcular ϕ_{th} sólo en los casos en que se observaban marcas en el substrato y el radio de haz obtenido a partir de ellas coincide con el obtenido por ablación directa, pues los bordes de cráteres no cumplen una relación logarítmica con la fluencia de

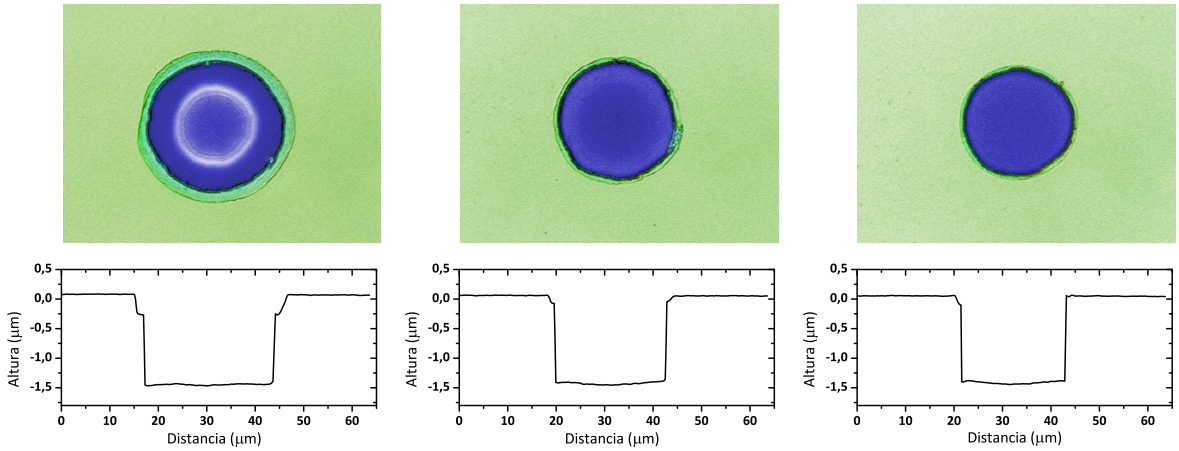


Figura 4.9: Imágenes de confocal y perfiles del efecto de pulsos de 532 nm de longitud de onda y 2,1 J/cm^2, 2,6 J/cm^2 y 3,1 J/cm^2 de fluencia máxima hechos irradiando a través del substrato. En este caso a medida que la fluencia aumenta las marcas observadas en el substrato desaparecen, probablemente debido a daño en el mismo.

pulsos. Los casos en que se puede hacer esto son aquellos en los que se irradia con 355 nm a través del substrato en láminas de ITO y AZO, y cuando se irradia con 532 nm en ITO desde el lado de la lámina. En la figura 4.10 se muestran los ajustes, de los que se obtienen valores de ϕ_{th} de 0,36, 0,28 y 2,06 J/cm^2 respectivamente. En los tres casos restantes se ha estimado ϕ_{th} a partir de los valores más bajos de fluencia a los que se observa daño, obteniéndose para FTO y pulsos de 355 nm un valor de ϕ_{th} de 0,88 J/cm^2, para ITO y pulsos de 532 nm de 1,45 J/cm^2 y para ITO y pulsos de 1064 nm de 0,45 J/cm^2

4.1.4. Valores de ϕ_{th} de los distintos procesos

En la tabla 4.2 se han agrupado todos los valores de las fluencias umbral de daño calculadas, tanto desde el lado de la lámina como a través del substrato. Se han incluido también, entre paréntesis, las fluencias necesarias para obtener cráter en los procesos de ablación inducida, ϕ_{thC}.

Tanto los procesos de ablación térmica localizada como los de ablación inducida están dominados por la absorción de energía en una zona localizada de la lámina: cerca de la superficie en ablación térmica localizada, y cerca de la intercara en ablación inducida. En el caso de irradiar con 355 nm esto se explica por el alto valor de α de los tres materiales a esa longitud de onda, que hace que la energía se absorba en poco volumen. En AZO e ITO el

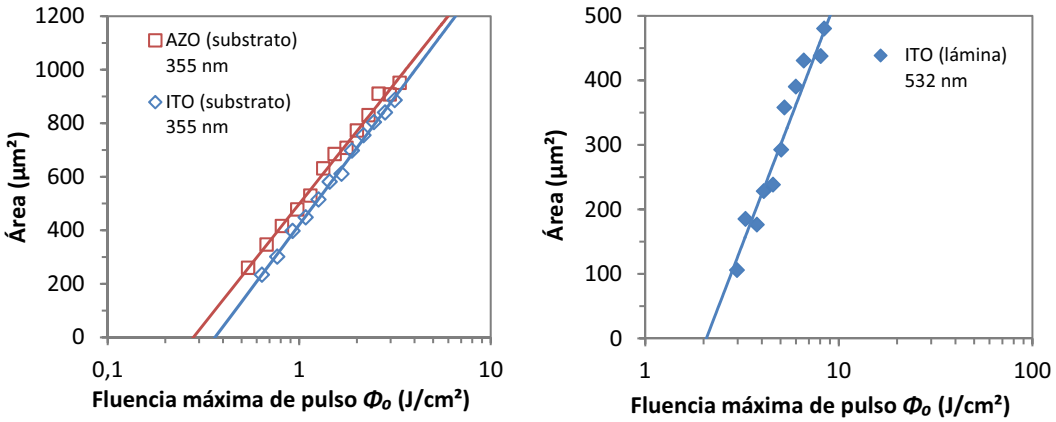


Figura 4.10: Representación del área afectada por pulsos de 355 nm al irradiar a través del substrato láminas de ITO y AZO (izquierda) y por pulsos de 532 nm al irradiar directamente láminas de ITO (derecha). El corte del ajuste con el eje de ordenadas da el valor del umbral de daño: 0,36, 0,28 y 2,06 J/cm^2 respectivamente.

Material	**355 nm** ϕ_{th} **(J/cm^2)**	**532 nm** ϕ_{th} **(J/cm^2)**	**1064 nm** ϕ_{th} **(J/cm^2)**
ITO	0,32 J/cm^2	2,06 J/cm^2 (3,3)	0,79 J/cm^2
AZO	0,22 J/cm^2	3,66 J/cm^2	0,88 J/cm^2
FTO	1,09 J/cm^2	−−	2,71 J/cm^2
ITO	0,36 J/cm^2 (0,7)	1,45 J/cm^2 (1,8)	0,45 J/cm^2 (1,0)
AZO	0,28 J/cm^2 (0,4)	2,68 J/cm^2	0,93 J/cm^2
FTO	0,88 J/cm^2 (1,3)	−−	1,70 J/cm^2

Tabla 4.2: Resumen de los umbrales de daño obtenidos en las laminas de ITO, AZO y FTO con pulsos de distintas longitudes de onda, irradiando desde el lado de la lámina(arriba) y a través del substrato (abajo). Entre paréntesis se muestran el valor de ϕ_{thC} para los casos de ablación inducida.

proceso es similar para 355 nm irradiando desde ambos lados, obteniéndose prácticamente el mismo valor de ϕ_{th} en ambos casos. Los valores ligeramente mayores obtenidos al irradiar a través del substrato pueden deberse a la resistencia de la lámina a la rotura. En el caso del FTO la superficie texturada de las láminas puede ser al causa de necesitarse una fluencia algo mayor al irradiar directamente la lámina.

En los procesos de ablación térmica generalizada la luz es absorbida más homogéneamente en todo el grosor de la lámina, dando lugar a efectos similares al irradiar directamente o a través del substrato, aunque los valores de ϕ_{th} que se obtienen difieren más entre sí que en el caso tratado en el párrafo anterior: mientras que en AZO con 1064 nm ambos valores de ϕ_{th} son muy similares, en AZO con 532 nm y en FTO con 1064 nm se obtiene un valor menor al irradiar a través del substrato que al hacerlo directamente sobre la lámina. Se ha observado que a fluencias por encima de 10 J/cm^2 se produce una ruptura mecánica de la lámina, lo que indica que aunque el material se caliente y se funda de una forma más homogénea, la generación de presión por el vapor formado sigue siendo un factor que actúa en el proceso. Esto puede explicar porqué el valor de ϕ_{th} obtenido al irradiar por el lado del substrato sea menor.

El ITO muestra características distintas a los otros dos materiales, con procesos de ablación inducida al irradiarlo con 532 nm y 1064 nm a través del substrato e incluso al hacerlo con 532 nm directamente sobre la lámina. En este caso los valores de ϕ_{th} obtenidos irradiando directamente la lámina también difieren de los obtenidos irradiando a través del substrato. Para intentar explicar el porqué de esa diferencia es necesario un estudio de la estructura del material (ver apartado 4.2.3).

Hasta aquí tan sólo se han presentado datos experimentales. Con el fin de profundizar más en los mecanismos de ablación observados es necesario tener en cuenta las propiedades físicas de los materiales y la mecánica del proceso. Esto se hará en el siguiente apartado.

4.2. Cálculo de temperaturas alcanzadas por el material bajo pulsos láser

Con el objetivo de obtener más información sobre los mecanismos de ablación se ha estudiado la temperatura que alcanzan los material al irradiarlos con una fluencia igual a

ϕ_{th}. Para ello se ha utilizado el método de análisis por elementos finitos, que se basa en la resolución de problemas de ecuaciones diferenciales a partir de simplificar una geometría compleja en una serie de puntos, o nodos, interconectados entre sí (ver apartado 3.4).

Para los cálculos de temperatura se ha considerado la ecuación de calor explicada en el apartado 2.4, y se ha supuesto que durante el proceso no se produce vapor sino que la temperatura del material aumenta hasta generar una modificación de la superficie por fusión. Esto simplifica el problema, puesto que permite despreciar la posible absorción de luz por el vapor proveniente de la superficie del material. Para los cálculos mostrados en los siguientes apartados se han utilizado las propiedades de los materiales de la tabla 4.3, así como los anchos temporales de pulso y los coeficientes de absorción mostrados en las tablas 3.1 y 3.2. Es posible que cambios producidos en el material durante el pulso láser, como por ejemplo la creación de centros de absorción, una cristalización o amorfización del mismo [67], afecten al valor de la reflectividad, aunque ese cambio parece ser relevante sólo cuando se produce la fusión del material [98, 99], o si se produce interacción entre el láser y el plasma [100]. Puesto que el objetivo de estos cálculos es hacer una estimación de primer orden se mantuvo una reflectancia constante e igual a la medida a baja irradiancia en estas muestras, es decir, a la obtenida en el espectro de reflectancia. Por esa misma razón se decidió utilizar una conductividad térmica independiente de la temperatura, pues en caso contrario hubiera sido necesario un modelo mucho más complejo [99, 101, 102].

Para los cálculos de temperatura se ha utilizado la ecuación de calor 2.4. En los siguientes apartados se describen las características de los perfiles encontrados para cada tipo de ablación, para después hacer una discusión sobre los valores de temperatura obtenidos en los cálculos.

4.2.1. Análisis de temperaturas en procesos de ablación térmica localizada

Este tipo de procesos son el resultado de irradiar los materiales con pulsos de 355 nm por el lado de la lámina (ver apartado 4.1.1). En la figura 4.11 se muestran los valores de temperatura en superficie en función del tiempo (imagen izquierda), y en profundidad en el instante en que la temperatura en la superficie es máxima (imagen derecha).

Para los tres materiales los perfiles descritos por la temperatura son similares: el valor máximo de temperatura se alcanza en la superficie del material al finalizar el pulso láser,

Propiedad		Material			
		ITO	AZO	FTO	Vidrio
Densidad ρ (kg/m^3)		7120	5564	6950	2450
Calor específico C_P (J/kgK)		362	494	353	361
Conductividad térmica κ (W/mK)		5,2	5,9	21,3	1,4
Temperatura de fusion T_F (K)		2190	2240	1900	
Coef. de absorcion α, (cm^{-1})	355 nm	$1{,}6{\cdot}10^4$	$4{,}1{\cdot}10^4$	$7{,}2{\cdot}10^3$	
	532 nm	$1{,}0{\cdot}10^3$	$0{,}6{\cdot}10^3$	$1{,}6{\cdot}10^3$	
	1064 nm	$3{,}0{\cdot}10^3$	$1{,}7{\cdot}10^3$	$2{,}3{\cdot}10^3$	
Reflectancia, (%)	355 nm	14,2 (8,0)	13,7 (8,4)	15,0	
	532 nm	15,3	19,0	15,0	
	1064 nm	2,7	11,8	5,0	

Tabla 4.3: Propiedades de los materiales empleadas en los cálculos de temperatura por elementos finitos. La reflectancia a 355 nm incluye entre paréntesis los valores observados para las láminas de ITO y AZO al medir incidiendo en el substrato de vidrio (ver apartado 3.3.4)Los valores que no se han podido calcular experimentalmente se han tomado de las siguientes referencias: ITO: [44, 45]; AZO: [46, 47]; FTO: [48].

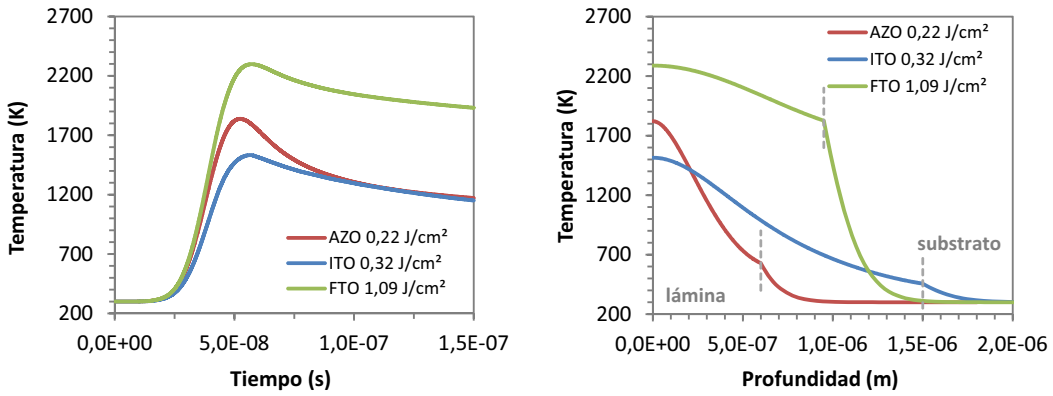


Figura 4.11: Pulsos de 355 nm irradiando directamente sobre la lámina. Izquierda: temperatura en la superficie de AZO, ITO y FTO para pulsos de 355 nm de fluencia $\phi_0 = \phi_{th}$. Derecha: perfiles de profundidad en el momento de tiempo en que la temperatura superficial es máxima. La línea intermitente señala la intercara entre lámina y substrato en cada caso.

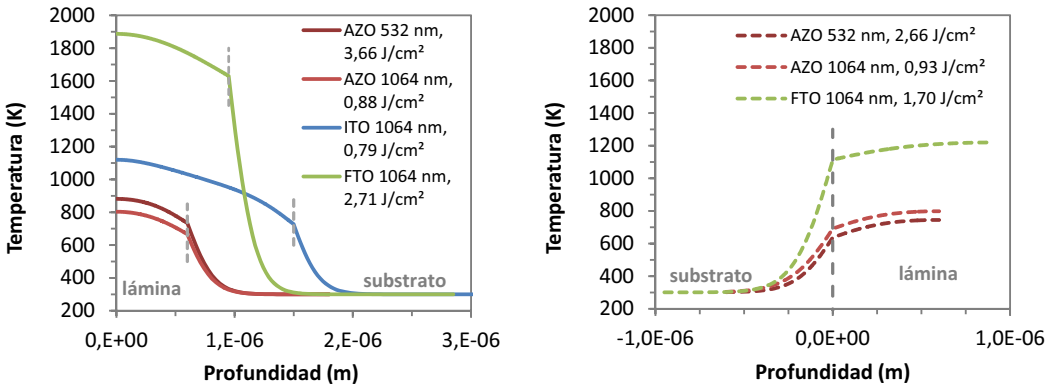


Figura 4.12: Temperatura en función de la profundidad para procesos de ablación térmica generalizada irradiando con fluencia ϕ_0 directamente sobre la lámina (izquierda) y a través del substrato (derecha). Se ha utilizado el valor de α obtenido de los espectros de transmitancia y reflectancia. La línea intermitente señala la intercara entre lámina y substrato en cada caso.

debido a la mayor absorción de energía y a la casi nula difusión de calor producida por el contacto con el aire (que no aparece en la figura). La temperatura disminuye con la profundidad hasta que alcanza el substrato de vidrio. Como la difusión de calor en el interior del substrato de vidrio es mayor se observa un aumento del gradiente de temperatura en su interior. Tras finalizar el pulso la difusión de calor hace que la temperatura se vaya igualando paulatinamente en toda la lámina, disminuyendo en la superficie y aumentando en la zona más cercana al substrato Este comportamiento coincide con lo observado en los experimentos, donde la superficie, que es donde mayor temperatura se alcanza, es la que se ve afectada.

4.2.2. Análisis de temperaturas en procesos de ablación térmica generalizada

Como se definió en el apartado 4.1.2 la ablación térmica generalizada se refiere a los procesos con pulsos de 532 nm en AZO y de 1064 nm en ITO, AZO y FTO, tanto por el lado de la lámina como a través del substrato. Estos procesos se caracterizan por presentar una mayor cantidad de material fundido y resolidificado, así como por alcanzar mayores profundidades de cráter que los procesos térmicos localizados. Como ya se comentó anteriormente, en este tipo de procesos se incluye el caso de irradiar FTO con 532 nm, pero con pulsos únicos no se consiguió afectar el material, por lo que no se han realizado cálculos de temperatura para ese material y longitud de onda. En la figura 4.12 se muestran las temperaturas obtenidas.

En este tipo de procesos, debido al bajo valor de α a esas longitudes de onda, la energía

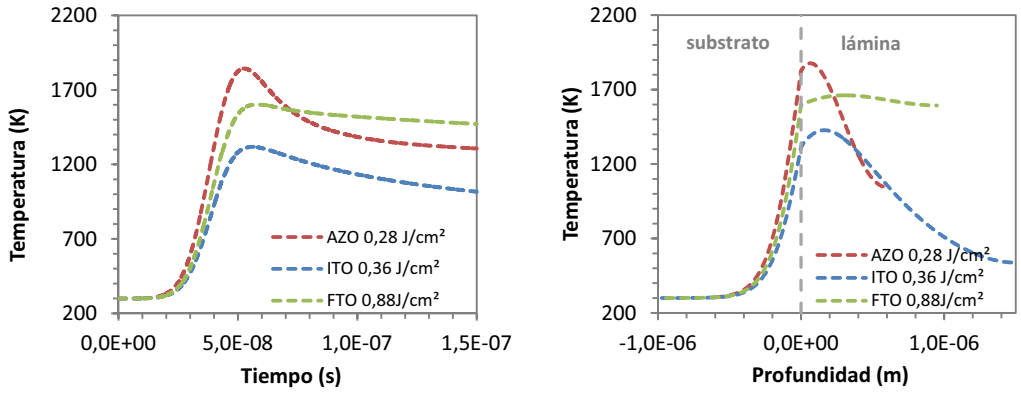


Figura 4.13: Pulsos de 355 nm irradiando a través del substrato. Izquierda: temperatura en la intercara entre el substrato y la lámina en función del tiempo para AZO, ITO y FTO. Derecha: perfiles de profundidad en el momento en que la temperatura en la intercara es máxima. La luz láser incide desde la parte izquierda de la figura.

absorbida por el material es menor, produciéndose dicha absorción de forma mas homogénea, con lo que los perfiles de temperatura en función de la profundidad son mas suaves que en los dos casos anteriores.

4.2.3. Análisis de temperatura en procesos de ablación inducida

Los casos de ablación inducida incluidos en el apartado 4.1.3 se van a discutir en dos grupos: por un lado al utilizar pulsos de 355 nm a través del substrato en los tres materiales, y por otro lado al utilizar pulsos de 1064 nm en ITO a través del substrato y pulsos de 532 nm en ITO tanto irradiando desde el lado de la lámina como a través del substrato.

La figura 4.13 ilustra los resultados obtenidos en el primer caso, y muestra la temperatura en función del tiempo y de la profundidad para pulsos de 355 nm y fluencias $\phi_0 = \phi_{th}$.

Si se observan los perfiles de temperatura en función de la profundidad se ve que las temperaturas máximas, que son similares a las obtenidas para irradiación directa sobre la lámina (ver figura 4.11), no se alcanzan en la intercara, aunque esta sea la zona que recibe más irradiancia y por lo tanto la que más energía absorbe, sino en un punto en el interior del material. Esto se debe a que la conductividad térmica del vidrio, 1,4 W/mK, es mucho mayor que la del aire, 0,024 W/mK, de forma que parte del calor que se produce en la zona de la lámina de OCT más cercana a la intercara se difunde en el substrato. Este fenómeno se observa en los tres materiales, si bien el FTO muestra una temperatura más homogénea en toda la lámina debido a su menor coeficiente de absorción.

Las gráficas de temperatura observadas ayudan a explicar el proceso de ablación inducida, así como la aparición de las marcas observadas en el substrato: la fluencia absorbida por el material es tal que en la intercara no llega a fundirse debido a la difusión de calor hacia el substrato, mientras que en el interior sí, produciéndose evaporación y el consiguiente proceso de expansión y expulsión de material. No resulta extraño entonces encontrar restos de material no evaporado en el fondo de los cráteres. Se explica también la similitud entre los valores de ϕ_{th} obtenidos al irradiar desde el lado de la lámina y desde el lado del substrato, pues el mecanismo de absorción de energía es el mismo. Los valores de ϕ_{th} para procesos a través del substrato son ligeramente más elevados debido a la difusión de parte del calor generado en el substrato. La única excepción es el caso del FTO en el que la superficie texturada hace que se necesite mayor fluencia al irradiar directamente la lámina, como se comentó en el apartado 4.1.4.

Estructura de la lámina de ITO

El segundo grupo de casos en que se observa ablación inducida es al utilizar sobre ITO pulsos de 1064 nm a través del substrato, así como pulsos de 532 nm tanto directamente sobre la lámina como a través del substrato. Mientras que al irradiar los otros dos OCTs estudiados con 532 nm o 1064 nm la absorción se produce de manera más o menos homogénea en todo el espesor de la lámina, dando lugar a un proceso de ablación térmica generalizada, en los tres casos aquí tratados se produce ablación inducida, lo que indica que la absorción de energía se produce preferentemente en la zona de material más cercana a la intercara, dando lugar a una presión que levanta el material. Es necesario, por tanto, que el coeficiente de absorción cambie en el interior de la lámina de ITO, es decir, que el material sea heterogéneo y que esa heterogeneidad afecte de forma suficiente a la absorción de luz.

A fin de comprobar si en las láminas de ITO se da la heterogeneidad mencionada se analizó mediante medidas de difracción de rayos X la estructura cristalográfica de la superficie de dos láminas de ITO depositadas con los mismos parámetros de crecimiento y espesores de 600 y 1500 nm. En los difractogramas de rayos X obtenidos, que se muestran en la figura 4.14, se observa una clara diferencia entre ambas muestras.

Aunque en ambas láminas se observan las direcciones propias de la estructura cúbica centrada en el cuerpo del In_2O_3 [103], existe una clara diferencia entre los dos espectros. El

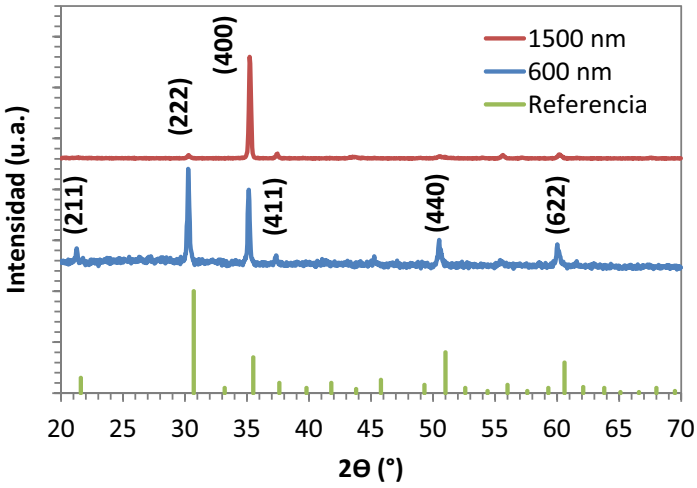


Figura 4.14: Difractogramas de rayos X correspondientes a dos láminas de ITO crecidas con los mismos parámetros de depósito y espesores distintos: 600 nm y 1500 nm. Se muestra también un espectro de referencia [103].

de la lámina más delgada muestra una irradiancia máxima para el pico correspondiente a la dirección (2 2 2) y máximos secundarios para las direcciones (4 4 0), (4 0 0) y (6 2 2). Este espectro se asemeja mucho al de referencia, correspondiente a material pulverizado y por tanto sin una dirección preferente, aunque muestra una intensidad relativa del pico correspondiente a la dirección (4 0 0) ligeramente mayor que en la referencia. Esto indica que, aunque se tienen cristales con distintas orientaciones, hay una cierta tendencia a crecer en esa dirección. En la lámina más gruesa la banda correspondiente a la dirección (4 0 0) es mucho mas intensa que las demás, señalando una gran mayoría de granos orientados en esa dirección. Se tiene en este caso una dirección cristalográfica de crecimiento claramente preferente. Ese cambio en la orientación cristalográfica predominante coinciden con lo observado en otros estudios [65, 104–106]: en ITO, láminas de espesor menor a 300 nm muestran un crecimiento cristalino con cierta preferencia en dirección (2 2 2) mientras que a mayores espesores aparecen otras direcciones cristalográficas, llegando un punto en que los cristales crecen principalmente con orientación (4 0 0).

Para tener una idea de la estructura del ITO en la intercara entre el substrato de vidrio y el OCT se tomaron medidas de microscopio electrónico de transmisión, algunas de cuyas imágenes se han representado en la figura 4.15. En ellas se observa que desde los primeros nanómetros se tiene un crecimiento cristalino ordenado, sin la presencia de material amorfo.

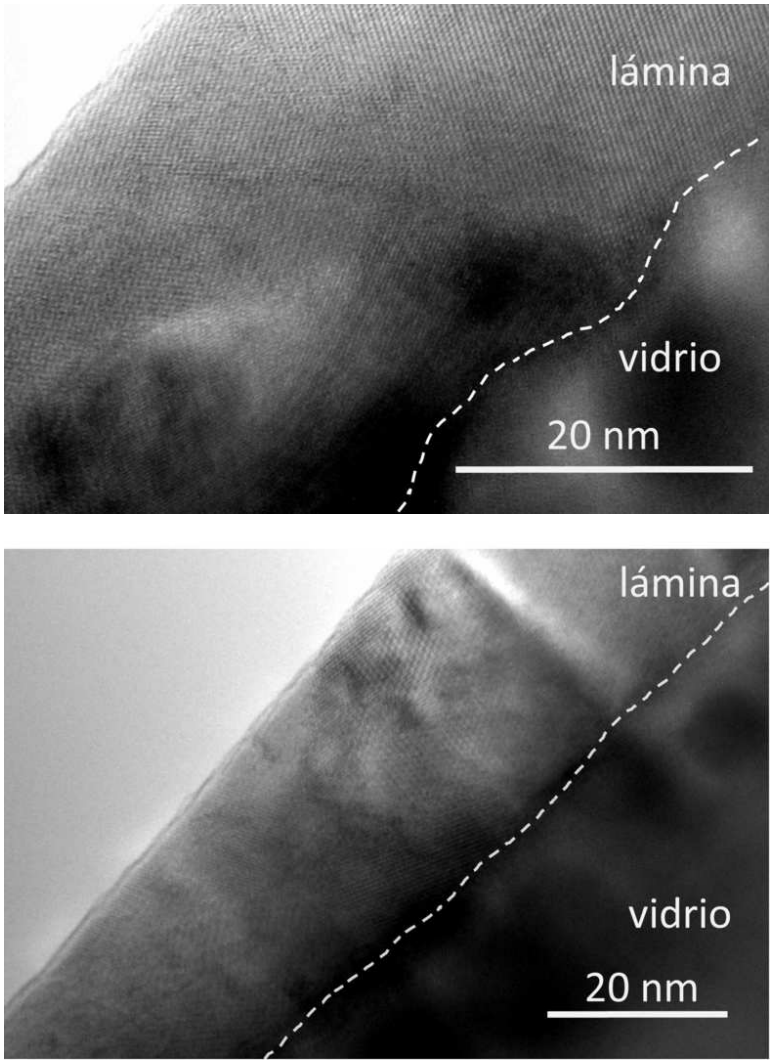


Figura 4.15: Imágenes tomadas con un microscopio de transmisión de la intercara entre ITO y substrato de vidrio. Se observa que el material crece con una estructura cristalina desde los primeros nanómetros. Granos con diversos tamaños y orientaciones cristalinas son claramente visibles.

Los granos tienen un tamaño de unas pocas decenas de nanómetros, con diversas orientaciones cristalográficas visibles.

La estructura cerca de la superficie de la lámina de ITO de 1500 nm, en cambio, está formada por granos columnares, perpendiculares a la superficie. Esto, que ya fue constatado por Kamei et al [107], concuerda con la dirección de crecimiento preferencial mostrada por los espectros de XRD de esas superficies. En las imágenes de SEM y TEM de la figura 4.16 se ve la estructura columnar descrita, con granos de mayor tamaño.

El ITO, por tanto, sufre un cambio en su dinámica de crecimiento que afecta a un espesor

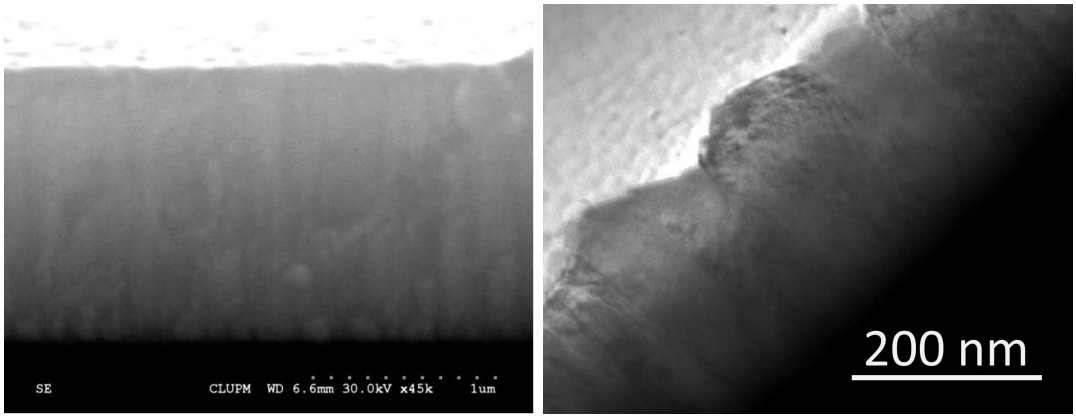


Figura 4.16: Imágenes de SEM (izquierda) y TEM (derecha) del perfil de una lámina de ITO de 1500 nm de grosor. Se observa una estructura granular en forma de columnas.

considerable de las láminas, observándose esa diferencia entre láminas de 600 nm y 1500 nm. Esto no sucede en el crecimiento de AZO y FTO depositados sobre substratos de vidrio. Por un lado el óxido de zinc muestra en la intercara con el substrato de vidrio una capa amorfa prácticamente inexistente, de unos pocos nanometros, seguida por una capa multicristalina delgada, de unos 20 nm, y posteriormente desarrolla un crecimiento cristalino columnar cuya orientación preferencial característica es la (0 0 2) [108–110]. Algo similar sucede con el óxido de estaño en donde también se tiene una capa amorfa delgada y una capa multicristalina que no alcanza los 100 nm, creciendo después granos columnares en dirección preferente (2 0 0) [39, 111].

Aunque ese cambio de dinámica de crecimiento en el ITO no permite dar una causa a los cambios de absorción en el interior de la lámina, sí permite suponer que los procesos de ablación inducida se relacionan con diferencias en el coeficientes de absorción en cada región del material asociadas a la estructura del mismo [c].

Influencia de la estructura de la lámina de ITO en los cálculos de temperatura

La variación en el coeficiente de absorción con la profundidad asociada al cambio en la estructura del ITO hace que no resulte inmediato realizar un cálculo de la temperatura alcanzada en el material. Si se considera luz de 532 nm y se toman los valores del coeficiente

[c]Esta idea se apoya también en los cálculos de temperatura realizados para los tres materiales. Mientras que en AZO los valores de α necesarios para alcanzar la temperatura de fusión del material son muy similares al considerar los casos de irradiar directamente la lámina o al hacerlo a través del substrato, en el caso de ITO es necesario utilizar un valor de α más elevado para el caso a través del substrato tanto al utilizar 532 nm como 1064 nm (ver tabla 4.5)

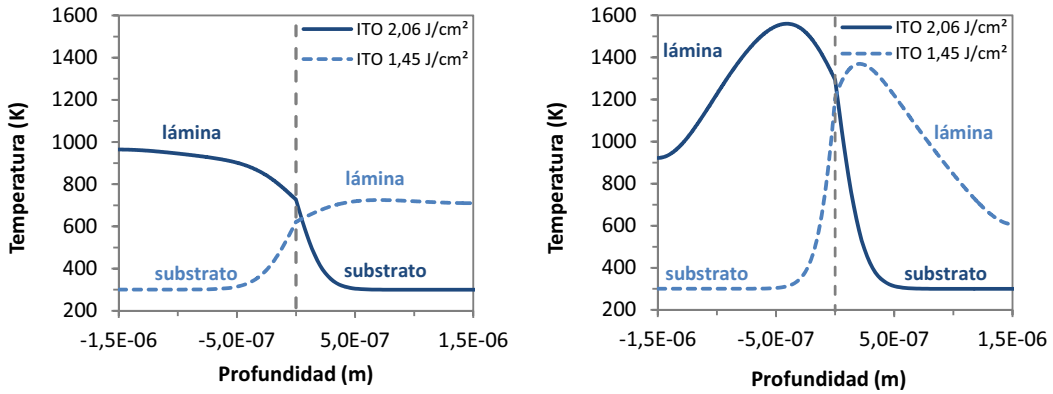


Figura 4.17: Izquierda: Temperatura en función de la profundidad para pulsos de 532 nm de una fluencia ϕ_{th} sobre ITO, irradiando tanto directamente sobre la lámina (línea continua) como a través del substrato (línea discontinua). Se ha utilizado el valor de α obtenido de los espectros de transmitancia y reflectancia. Derecha: Temperatura en función la profundidad utilizando un valor de α que aumenta linealmente desde 0,5 10^3 cm^{-1} en la superficie a 3,5 10^3 cm^{-1} en la intercara. En todos los casos la luz incide desde la parte izquierda del diagrama. No se muestra toda la longitud del substrato, sólo la zona más cercana a la intercara.

de absorción, obtenidos para esa longitud de onda a partir de los espectros de transmitancia y reflectancia, las temperaturas y los perfiles de temperatura obtenidos no son coherentes con los resultados experimentales (ver imagen izquierda de la figura 4.17). Se obtiene, para el caso de irradiar directamente la lámina, una temperatura máxima en la superficie de la lámina, con un valor muy por debajo de la temperatura de fusión.

A fin de obtener un resultado más cercano al obtenido experimentalmente se puede, en una primera aproximación, hacer la suposición de que α varía linealmente con la profundidad. El valor de α obtenido a partir de las medidas de transmitancia y reflectancia para 532 nm es de 10^3 cm^{-1}. Tomando valores similares a ese, como pueden ser un valor en superficie de $0{,}5{\cdot}10^3$ cm^{-1} y un valor en la intercara de $3{,}5{\cdot}10^3$ cm^{-1}, se obtienen perfiles de temperatura mas coherentes con los resultados experimentales, como puede verse en la figura 4.17, con temperaturas cercanas a 1500 K, la obtenida con pulsos de 355 nm para pulsos tanto por el lado de la lámina como a través del substrato (figuras 4.11 y 4.13).

Al considerar luz de 1064 nm sucede algo similar: los cálculos utilizando el valor de α obtenido a partir de las medidas de transmitancia y reflectancia, 3 10^3 cm^{-1}, dan temperaturas muy inferiores a la de fusión del material: 1110 K y 735 K al irradiar directamente la lámina o hacerlo a través del substrato, respectivamente. Es necesario emplear un valor de α mayor para obtener temperaturas similares a 1500 K. Además para que las temperaturas sean similares al irradiar con las dos geometrías no basta con un mismo valor de α, sino que este ha de variar,

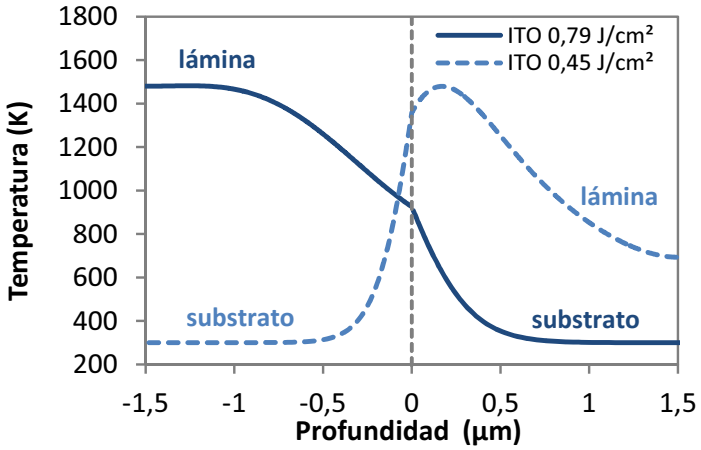


Figura 4.18: Temperatura en función de la profundidad para pulsos de 1064 nm de una fluencia ϕ_{th} sobre ITO, irradiando tanto directamente sobre la lámina (línea continua) como a través del substrato (línea discontinua). Se ha considerado que α varía linealmente entre 3,2 10^3 cm^{-1} en la superficie y 1,3 10^4 cm^{-1} en la intercara con el substrato. La luz incide desde la parte izquierda del diagrama. No se muestra toda la longitud del substrato, sólo la zona más cercana a la intercara.

siendo mayor en la zona cercana a la intercara con el substrato. En la figura 4.18 se muestran los resultados obtenidos considerando un α que varía linealmente entre 5,0 10^3 cm^{-1} y 2,3 104 cm^{-1} y que da lugar a una temperatura próxima en ambos casos similar a 1500 K.

4.2.4. Discusión sobre los valores de temperatura obtenidos

En la tabla 4.4 se presentan los valores de temperaturas máximas obtenidos en los cálculos expuestos anteriormente.

Lo primero que se puede observar es que, salvo en el caso de irradiación directa sobre FTO, los valores de temperatura alcanzados son inferiores a las temperaturas de fusión de los materiales, 2190 K, 2240 K y 1900 K para ITO, AZO y FTO respectivamente. El FTO muestra temperaturas bastante mayores para el caso de irradiar directamente la lámina que las obtenidas a través del substrato. Esto puede deberse a un efecto de la textura de la lámina, que modifique la distribución de energía incidente, dispersándola en un volumen mayor y haciendo necesario utilizar un ϕ_{th} más alto para dañar el material que el que se tendría si la lámina no estuviera texturada. Se explicaría así el que esos sean los únicos casos en que las temperaturas calculadas alcanzan la temperatura de fusión del material.

Otro detalle interesante es la comparación de las temperaturas alcanzadas tanto al irradiar directamente como al hacerlo desde el lado del substrato. Como se comentó en el

Material	**355 nm**		**532 nm**		**1064 nm**		
	ϕ_{th} **(J/cm^2)**	**T (K)**	ϕ_{th} **(J/cm^2)**	**T (K)**	ϕ_{th} **(J/cm^2)**	**T (K)**	T^a fusión
Irradiando directamente sobre la lámina							
ITO	0,32	1532	2,06	965	0,79	1110	2190
AZO	0,22	1838	3,66	886	0,88	805	2240
FTO	1,09	2240	–	–	2,71	1900	1900
Irradiando a través del substrato							
ITO	0,36	1426	1,45	724	0,45	735	2190
AZO	0,28	1900	2,68	741	0,93	800	2240
FTO	0,88	1667	–	–	1,70	1221	1900

Tabla 4.4: Temperatura máxima en la superficie de láminas de ITO, AZO y FTO al irradiar con pulsos de 355 nm, 532 nm y 1064 nm directamente sobre la lámina y a través del substrato, calculada mediante elementos finitos utilizando los valores de α, obtenidos a baja irradiancia, es decir, a partir de los espectros de reflectancia y transmitancia (tabla 4.3). La fluencia utilizada en cada caso es $\phi_0 = \phi_{th}$.

apartado 4.2.3, las láminas de ITO muestran una dependencia de α con la profundidad. Esta dependencia no se ha considerado en la tabla 4.4, lo que puede explicar el que las temperaturas obtenidas para ese material al irradiar la lámina con pulsos de 533 nm o 1064 nm sean menores que al hacerlo a través del substrato. Si, en cambio, se observan los valores de temperatura obtenidos en los tres materiales al irradiar directamente la lámina con pulsos de 355 nm, estos son similares a los obtenidos al hacerlo a través del substrato. Lo mismo sucede en AZO al utilizar pulsos de 532 nm y 1064 nm, lo que parece indicar que en esos casos no hay un cambio en el coeficiente de absorción, o este es menos influyente.

El que las temperaturas obtenidas sean menores a la T^a de fusión de los materiales puede deberse a que los valores de α empleados sean inferior a los reales. Como ya se comentó en el apartado 2.1, el coeficiente de absorción efectivo durante el pulso láser, α_{ef}, no tiene porqué coincidir con el valor de α obtenido a partir de los espectros de transmitancia y reflectancia. Para comprobar la influencia que tiene un cambio en α_{ef} se han realizado cálculos aumentando ese parámetro hasta obtener temperaturas similares a la temperaturas de fusión del material. En la tabla 4.5 se presentan los valores de α_{ef} empleados y las temperaturas máximas alcanzadas en los tres materiales.

[d]Se ha realizado un cálculo similar al de las figuras 4.17 y 4.18 variando linealmente α_{ef} entre los valores

Material	**355 nm**			**532 nm**			**1064 nm**		
	ϕ_{th} **(J/cm^2)**	α_{ef} **(10^3 cm^{-1})**	**T (K)**	ϕ_{th} **(J/cm^2)**	α_{ef} **(10^3 cm^{-1})**	**T (K)**	ϕ_{th} **(J/cm^2)**	α_{ef} **(10^3 cm^{-1})**	**T (K)**
Irradiando directamente sobre la lámina									
ITO	0,32	33	2200	2,06	[0,5 - 7,0][d]	2170	0,79	[5,0 - 23][d]	2080
AZO	0,22	85	2245	3,66	2,0	2290	0,88	9,0	2260
Irradiando a través del substrato									
ITO	0,36	33	2100	1,45	[0,5 - 7,0][d]	2320	0,45	[5,0 - 23][d]	2080
AZO	0,28	85	2245	2,68	3,0	2314	0,93	9,0	2160
FTO	0,88	8,0	1850	–	–	–	1,70	3,2	1900

Tabla 4.5: Valores de α_{ef} necesarios para obtener temperaturas similares a la temperatura de fusión de los materiales, y temperatura máxima alcanzada irradiando con pulsos a través del substrato. No se incluyen valores para FTO y 532 nm por no haberse obtenido un ϕ_{th} para ese material.

En conjunto, los valores de α_{ef} necesarios para alcanzar la temperatura de fusión de los materiales son mayores, pero del mismo orden, que los obtenidos a baja irradiancia (a partir de los espectros de transmitancia y reflectancia). En el caso de FTO se han incluido únicamente valores de α_{ef} para pulsos a través del substrato debido a la diferencia observada en ϕ_{th} al irradiar desde un lado o el otro, asociada a un efecto del texturado de la superficie y cuyo efecto es difícil de estimar en los cálculos. Los valores obtenidos para el FTO que se muestran en la tabla 4.5 son del mismo orden que para AZO e ITO e indican que el material se comporta de forma similar. Excepto para el caso del ITO a 532 nm y 1064 nm se han obtenido valores α_{ef} iguales o muy similares al considerar irradiar la lámina o hacerlo a través del substrato. En el caso mencionado del ITO no es posible obtener una temperatura cercana a la de fusión utilizando un único valor de α_{ef}, siendo necesario utilizar un valor de α_{ef} mayor al irradiar a través del substrato o, como se ha hecho aquí, considerar que α_{ef} varía, siendo más pequeño en la superficie de la lámina y mayor en la intercara con el substrato. Esto coincide con el cambio en la estructura del material discutido en el apartado 4.2.3. El que no sea necesario utilizar un α_{ef} variable al irradiar ITO con 355 nm hace suponer que a esa longitud de onda el cambio en la estructura no es relevante, posiblemente debido a que el mecanismo de absorción de luz es distinto (ver apartado 1.1.2).

El aumento del coeficiente de absorción durante el proceso láser, es decir, el que los valores

del intervalo. El intervalo escogido permite obtener una temperatura similar a la de fusión del material.

de α_{ef} sean mayores a los de α, puede deberse a varias causas: por un lado puede estar asociado a la generación de centros de absorción durante la irradiación [15, 51], que harían que la absorción de energía a lo largo del pulso láser fuera cada vez mayor. Otra posible causa es el aumento de temperatura que sufre el material durante la irradiación. Dicho aumento de temperatura conlleva un estrechamiento del gap, haciendo que la absorción para longitudes de onda en el UV crezca. También aumenta la densidad de portadores libres [112], con lo que α en el visible e IR, que depende linealmente de la densidad de portadores, se incrementa [113], aumentando consecuentemente la absorción. En el caso de semiconductores degenerados como los estudiados, la mayoría de portadores libres procede de impurezas ionizadas, de manera que el cambio con la temperatura de la densidad de portadores sólo es relevante si se eleva suficientemente la temperatura: a medida que la temperatura se incremente el número de portadores intrínsecos aumenta hasta ser del mismo orden que el de las impurezas, y entonces sí que se observará un crecimiento de la absorción [114]. Los procesos que se tratan aquí, en los que se alcanzan temperaturas de fusión de los materiales, sí que cumplen ese requisito.

4.2.5. Conclusiones sobre los resultados obtenidos mediante cálculos numéricos

La coherencia encontrada entre los perfiles de temperatura obtenidos con el modelo térmico utilizado y los resultados experimentales indica que dicho modelo es adecuado para describir la interacción entre OCTs y pulsos láser de nanosegundos de duración, y que la absorción de energía por parte de los electrones (ya sean libres o de la banda de valencia) y su cesión a la red es el fenómeno dominante en todo el espectro, incluido el intervalo ultravioleta. Pero el cálculo a partir de elementos finitos también presenta dificultades: existen diversos factores que influyen mucho en el valor de la temperatura obtenida, especialmente el valor de α utilizado, que además puede depender de la estructura interna de la lámina y no ser homogéneo en todo el espesor. De igual manera el cálculo puede verse influido por la variación de las propiedades de los materiales con la temperatura, caso que no se ha considerado en este trabajo. Resulta así difícil alcanzar un valor de temperatura coherente con las temperaturas de fusión encontradas en la literatura para los tres materiales. Aún con esas incertidumbres los resultados obtenidos a partir de los cálculos de temperaturas permiten obtener información de las muestras. Se ha observado una relación entre ϕ_{th} y la estructura

del material: valores distintos de ϕ_{th} para procesos sobre la lámina o a través del substrato parecen estar relacionados con un cambio en la estructura cristalina de las láminas entre la superficie y la zona cercana a la intercara con el substrato. Además, los valores de α_{ef} necesarios para obtener valores de temperatura razonables son mayores a los de α, obtenidos con luz de baja irradiancia (a partir de los espectros de transmitancia y reflectancia), lo que señala un aumento del ritmo de absorción de luz a lo largo del pulso láser.

4.3. Volúmenes ablacionados y ritmos de ablación

Una vez discutidas las distintas propiedades de los materiales y comprobado que el modelo térmico resulta útil a la hora de describir los procesos de interacción entre pulsos láser de nanosegundos y láminas de OCT, es lógico pensar en qué sucede cuando no sólo la superficie de las láminas se ve afectada sino que se produce una eliminación de material considerable. En los siguientes apartados se muestra la relación entre las profundidades y volúmenes ablacionados con la fluencia de los pulsos empleados. Se discute también si el proceso de ablación es homogéneo, es decir, si en todos los puntos iluminados es similar o depende de la energía recibida. Por último se trata la relación entre las profundidades y volúmenes eliminados y las propiedades del material.

Debido a los distintos mecanismos observados al utilizar distintas longitudes de onda no es posible realizar este estudio en todos los casos. Los procesos de ablación inducida (ver tabla 4.1) quedan excluidos por su propia naturaleza.Los procesos de ablación térmica generalizada resultan difíciles de estudiar, debido principalmente al pequeño espesor de las láminas utilizadas: el estrecho intervalo de energías en que se pasa de no dañar el material a alcanzar el substrato hace que no resulte fácil obtener datos suficientes. En cuanto a los procesos de ablación térmica localizada, en el apartado 4.1.1 se mencionó que la profundidad de los cráteres obtenidos en FTO bajo pulsos de 355 nm alcanza un máximo que no se supera incluso a fluencias muy elevadas. Este comportamiento, influido por factores no identificados entre los que probablemente se cuente la superficie texturada de la lámina, se aleja del observado en AZO e ITO. Por esas razones el estudio se centra en la utilización de fuentes láser de 355 nm sobre AZO e ITO, aunque en los siguientes apartados también se trata brevemente la ablación de ITO con pulsos de 1064 nm.

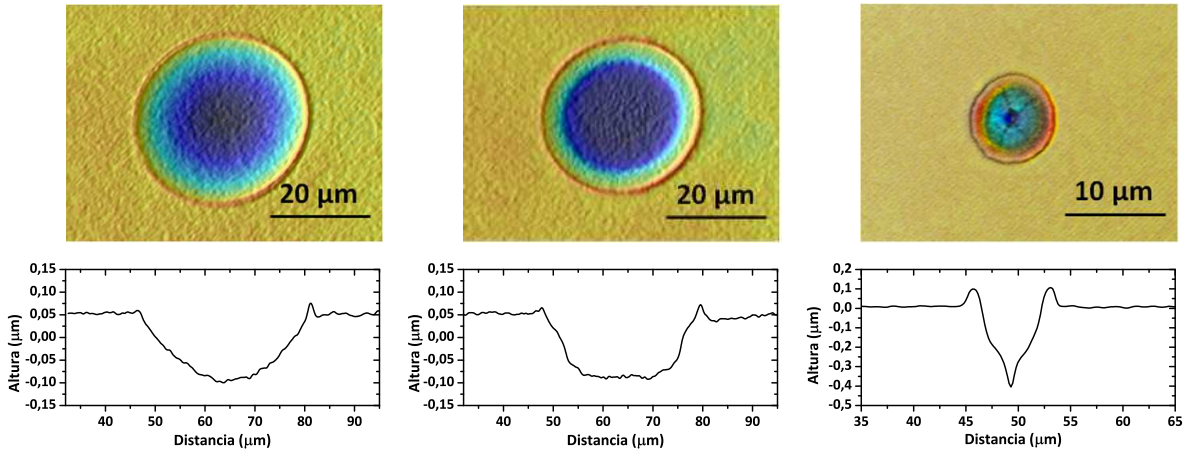


Figura 4.19: Cráteres obtenidos con pulsos de 355 nm sobre ITO (izquierda) y AZO (centro), y de 1064 nm sobre ITO (derecha).

4.3.1. Medidas de profundidad de cráteres. Coeficiente de absorción efectivo α_{efP}

En la figura 4.19 se muestran cráteres obtenidos con un pulso de 355 nm en AZO e ITO y con un pulso de 1064 nm en ITO. A partir de imágenes de este tipo es posible medir las profundidades y los volúmenes de los cráteres obtenidos por pulsos láser.

En la figura 4.20 se muestra la relación entre la profundidad máxima de los cráteres y la fluencia ϕ_0 empleada, para pulsos de 355 nm sobre ITO y AZO. También se representan los valores obtenidos para pulsos de 1064 nm sobre ITO, único caso en que se obtuvieron valores suficientes con pulsos de una longitud de onda distinta a 355 nm para obtener una representación de este tipo.

En los tres casos se observa una relación logarítmica entre ambas magnitudes, que ya ha sido observada antes y puede expresarse como [51, 52, 115]:

$$p_{total} = \frac{1}{\alpha_{efP}} ln \left\{ \frac{\phi_0}{\phi_{thP}} \right\} \tag{4.1}$$

donde p_{total} es la profundidad máxima alcanzada, ϕ_{thP} es un valor de fluencia umbral para la cual comenzaría la ablación en profundidad, y α_{efP} es el coeficiente de absorción efectivo durante el proceso, que no debe confundirse con el coeficiente efectivo α_{ef} utilizado en el apartado 4.2 para el cálculo de la temperatura superficial. α_{efP} no tiene porqué coincidir con α (el valor obtenido a partir de luz de baja irradiancia, esto es, a partir de los espectros

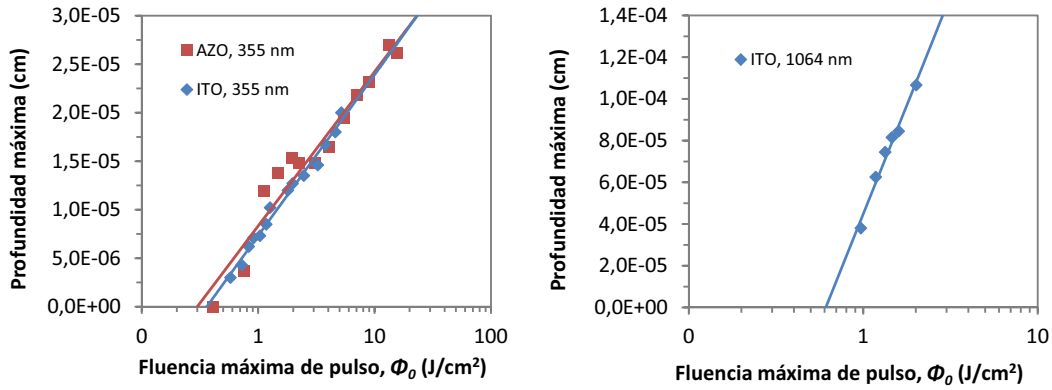


Figura 4.20: Relación entre la profundidad máxima alcanzada y la fluencia máxima para pulsos de 355 sobre AZO e ITO (izquierda) y pulsos de 1064 nm sobre ITO (derecha). Se observa una relación logarítmica entre ambas magnitudes.

Material	**Longitud de onda**	α	α_{ef}	α_{efP}
AZO	355	$4,1 \cdot 10^4$	$8,5 \cdot 10^4$	$1,46 \cdot 10^5$
ITO	355	$1,6 \cdot 10^4$	$3,3 \cdot 10^4$	$1,39 \cdot 10^5$
ITO	1064	$3 \cdot 10^3$	$5 \cdot 10^3 - 2,3 \cdot 10^4$	$1,1 \cdot 10^4$

Tabla 4.6: Distintos valores de coeficientes de absorción empleados: coeficiente a baja irradiancia, α, obtenida a partir de espectros de transmitancia y reflectancia; coeficiente efectivo, α_{ef}, utilizado en cálculos de temperatura en los materiales; y coeficiente efectivo obtenido a partir de la profundidad de cráteres, α_{efP}.

de trasnmitancia y reflectancia) y asimismo ϕ_{thP} no tiene porqué coincidir con el valor de fluencia umbral de daño superficial, ϕ_{th}. Para facilitar la comparación, los distintos coeficientes de absorción empleados se incluyen en la tabla 4.6.

Utilizando pulsos de 355 nm se obtienen valores de α_{efP} del mismo orden de magnitud para ITO y AZO: $1,39 \cdot 10^5$ y $1,46 \cdot 10^5$ cm^{-1} respectivamente, pero un orden de magnitud mayor a los obtenidos a partir de los espectros de transmitancia y reflectancia: $1,6 \cdot 10^4$ y $4,1 \cdot 10^4$ cm^{-1}. Los valores de ϕ_{thP} que se obtienen de la relación anterior, 0,36 y 0,29 J/cm^2, son ligeramente más altos que los valores de ϕ_{th} de esos materiales: 0,32 y 0,22 J/cm^2, respectivamente. Por otro lado, al utilizar pulsos de 1064 nm sobre ITO también se observa una relación lineal, aunque las profundidades alcanzadas son mucho mayores y la cantidad de material fundido y redepositado en la zona adyacente al cráter también. En este caso el valor obtenido para α_{efP}, $1,1 \cdot 10^4$ cm^{-1}, es un orden de magnitud menor que los obtenidos para pulsos de 355 nm, pero también mayor que el obtenido a partir de los espectros de

transmitancia y reflectancia: $3 \cdot 10^3$ cm^{-1}. El valor de ϕ_{thP} obtenido es 0,61 J/cm^2, menor que el valor de ϕ_{th}, 0,79 J/cm^2. Estos valores de α_{efP} y ϕ_{thP} se discutirán en el apartado 4.3.3 tras mostrar las medidas de volúmenes ablacionados.

Es interesante mencionar aquí que, aunque en FTO no es posible hacer este tipo de medidas de profundidad, si se puede estimar un valor de la fluencia para la cual empieza a eliminarse material, es decir, un valor de ϕ_{thP}. Este valor, que resulta ser 1,40 J/cm^2, se obtiene a partir de la extrapolación a cero de la relación entre el volumen de material eliminado y la fluencia ϕ_0 empleada, y se utilizará en el apartado 5.1.2.

4.3.2. Relación entre el volumen ablacionado y la fluencia

De la discusión del apartado 4.1 y, más en concreto, a partir de las imágenes mostradas en figura 4.19 se pueden ver claras diferencias entre utilizar una longitud de onda u otra, particularmente en una mayor presencia de material fundido y redepositado en los bordes de los cráteres al usar pulsos de 1064 nm. Resulta interesante preguntarse si la ablación es homogénea, es decir, si la profundidad obtenida en cada punto del cráter depende únicamente de la fluencia recibida en ese punto. En el caso de ser así la profundidad en todos los puntos corresponderá a un valor de fluencia recibido ϕ_{thP}: la profundidad alcanzada en cada punto marcará la frontera a partir de la cual la fluencia recibida es menor que ϕ_{thP} [e] .

La forma más directa de comprobar si la ablación es homogénea es medir la profundidad alcanzada a diferentes distancias del centro y asociarla a la fluencia recibida en cada uno de esos puntos. Se obtendrían gráficas similares a las representadas en la figura 4.20. Si en todos los casos el valor de α_{efP} obtenido fuera el mismo la ablación sería homogénea. Estas medidas no son sencillas de hacer. Para simplificar el método se puede suponer que el perfil de los cráteres es un reflejo del pulso, es decir que tienen una forma de gaussiana. Como una función gaussiana es similar en su zona central a una parábola es posible aproximar el cráter como el de un paraboloide de revolución, de forma que se exprese a partir del área y la profundidad del cráter como: V = área · profundidad/2. Entonces una forma sencilla de comprobar si la ablación es homogénea o no es utilizar los volúmenes de los cráteres. Conocidos α_{ef} y ϕ_{thP}, utilizando la expresión de la profundidad y la del pulso gaussiano, el

[e] Se utiliza la misma idea del método para calcular la fluencia mínima necesaria para afectar el material, desarrollado por Liu y empleado en el apartado 4.1 de este trabajo: el área de material afectado sigue una relación logarítmica con ϕ_0. No debe confundirse ϕ_{th}, obtenida a partir de las áreas de la superficie afectada, con ϕ_{thP} que se refiere en este caso a los bordes de cráter.

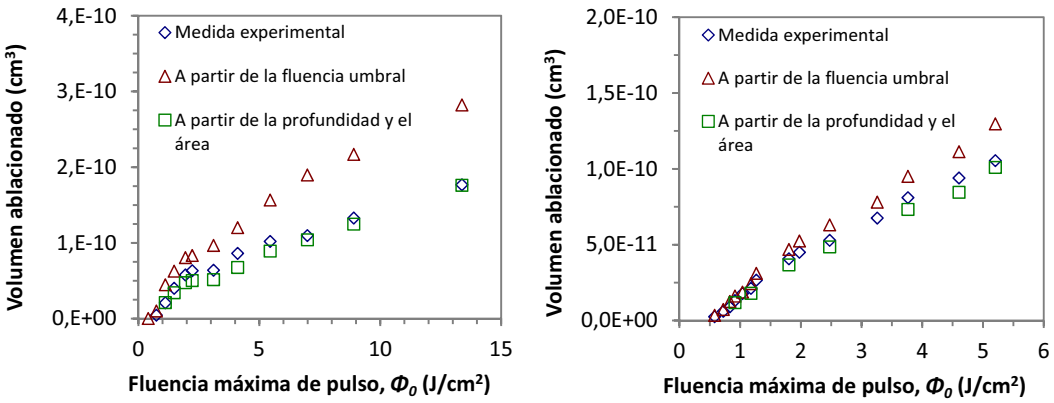


Figura 4.21: Relación entre el volumen ablacionado y ϕ_0 para pulsos de 355 nm sobre AZO (izquierda) e ITO (derecha). Se incluyen los cálculos de volumen ablacionado, en los que se ha considerado un volumen paraboloide. Los triángulos rojos corresponden al volumen calculado a partir de la ecuación 4.2, en donde se supone que en todos los puntos la relación entre fluencia y profundidad alcanzada es la misma. Los cuadrados verdes corresponden al volumen calculado a partir del área y de la profundidad de los cráteres.

volumen eliminado puede expresarse como:

$$\begin{cases} V = \left(\frac{D^2 \cdot \pi}{4}\right) \cdot \frac{p_{total}}{2} \\ D^2 = 2\omega_0^2 \cdot ln\left(\frac{\phi_0}{\phi_{thP}}\right) \\ p_{total} = \frac{1}{\alpha_{efP}} ln\left(\frac{\phi_0}{\phi_{thP}}\right) \end{cases} \longrightarrow V = \frac{\pi\omega_0^2}{4\alpha_{efP}} ln^2\left(\frac{\phi_0}{\phi_{thP}}\right) \tag{4.2}$$

En la figura 4.21 se representa, para ITO y AZO, el volumen eliminado frente a la fluencia, junto con los cálculos de ese volumen a partir de la aproximación de volumen de un paraboloide. Los rombos azules corresponden al volumen experimental, calculado utilizando el algoritmo de cálculo de volúmenes del microscopio confocal. Los triángulos rojos corresponden al volumen calculado a partir de la ecuación 4.2, en donde se supone que en todos los puntos la relación entre fluencia y profundidad alcanzada es la misma, es decir, el caso en que el borde del cráter corresponde a los puntos que reciben una fluencia igual a ϕ_{thP}. Por último los cuadrados verdes corresponden al volumen de un paraboloide calculado a partir del área de los cráteres y de su profundidad.

Se observa que el cálculo a partir del área del cráter y su profundidad da prácticamente el mismo volumen que el medido experimentalmente, de lo que se deduce que la aproximación del volumen eliminado a un volumen paraboloide es buena. Por otro lado se observa una diferencia entre los volúmenes experimentales y los calculados mediante la ecuación 4.2. Esto indica que el área real de los cráteres es menor a la definida por ϕ_{thP}. La diferencia se debe

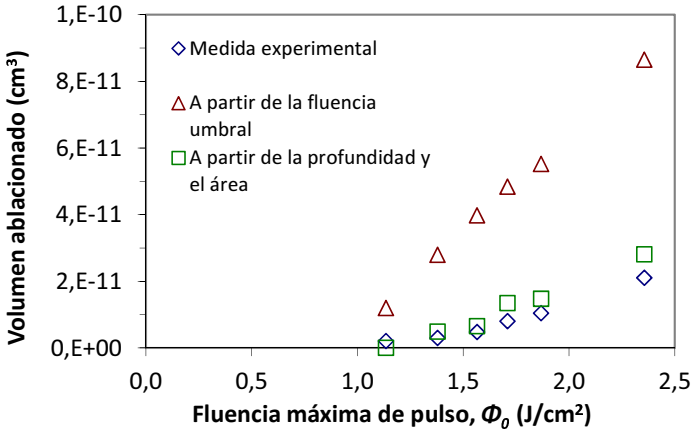


Figura 4.22: Relación entre el volumen ablacionado y ϕ_0 para pulsos de 1064 nm sobre ITO. Se incluyen los cálculos de volumen ablacionado, en los que se ha considerado un volumen paraboloide. Los triángulos rojos corresponden al volumen calculado a partir de la ecuación 4.2, en donde se supone que en todos los puntos la relación entre fluencia y profundidad alcanzada es la misma. Los cuadrados verdes corresponden al volumen calculado a partir del área y de la profundidad de los cráteres.

en parte a un desplazamiento de material fundido desde el centro del cráter hacia los bordes, como se puede ver en las imágenes de los cráteres. Y cuanto mayor sea esa diferencia, menos homogénea será la ablación. Mientras que en AZO se observa una mayor diferencia entre ambos valores, en ITO los valores son muy parecidos, lo que se debe probablemente a que durante el proceso se produce una cantidad de material fundido muy pequeña. Aunque esto supone que la ablación no es totalmente homogénea en estos materiales, para simplificar la consideraremos así.

En la imágen 4.22 se representan los mismos parámetros para cráteres en ITO con pulsos de 1064 nm. El intervalo de valores es reducido debido a la rápida ablación del espesor de la lámina producido con esta longitud de onda. Como se puede ver en la imagen, también en este caso la suposición de un cráter de forma paraboloide resulta adecuada, pero el volumen ablacionado se aleja más de la hipótesis de ablación homogénea.

Como se podía suponer a partir de la morfología de los cráteres, la mayor cantidad de material fundido y desplazado hacia los bordes indica un proceso de ablación distinto: el menor coeficiente de absorción del material a esta longitud de onda produce que la absorción de energía se produzca en todo el espesor de la lámina. El material se calienta más homogéneamente, de forma que una mayor cantidad alcanza la temperatura de fusión. Así, a esta longitud de onda el movimiento y solidificación de material fundido hacia los bordes del cráter tiene un mayor efecto, siendo este caso el más alejado de la ablación homogénea.

Parámetro		**ITO**	**AZO**
Longitud de difusión térmica, L_t (m)		$2{,}0{\cdot}10^{-7}$	$2{,}0{\cdot}10^{-7}$
Prof. de penetración óptica, $1/\alpha$ (m)	355 nm	$6{,}3{\cdot}10^{-7}$	$2{,}4{\cdot}10^{-7}$
	1064 nm	$3{,}3{\cdot}10^{-6}$	
Prof. de penetración experimental, $1/\alpha_{efP}$ (m)	355 nm	$7{,}2{\cdot}10^{-8}$	$6{,}8{\cdot}10^{-8}$
	1064 nm	$9{,}1{\cdot}10^{-7}$	

Tabla 4.7: Comparación, para longitudes de onda de 355 nm y 1064 nm, entre la longitud de difusión térmica de ITO y AZO, L_t, la profundidad de penetración óptica obtenida a partir de los espectros de transmitancia y reflectancia, $1/\alpha$, y la profundidad de penetración obtenida calculada en el apartado 4.3.1 a partir de medidas de profundidad de cráteres, $1/\alpha_{efP}$.

4.3.3. Valores de α_{efP} y ϕ_{thP}

Como se ha visto, la profundidad alcanzada está directamente relacionada con la temperatura alcanzada, y esta viene definida por la absorción de energía y por la conducción de calor en el material. Esto se puede expresar con dos parámetros [48]: la longitud de penetración óptica, es decir la inversa al coeficiente de absorción α, y la longitud de difusión térmica: $L_t = 2 \cdot \sqrt{D \cdot \tau}$, donde D es el coeficiente de difusividad térmica y τ la duración del pulso. Si $1/\alpha$ es mucho mayor que L_t entonces la difusión de energía dentro del material comparada con el volumen en que se absorbe no será relevante. Es decir, la longitud de penetración óptica definirá el proceso de ablación y se tendrá una relación logarítmica entre la profundidad y la fluencia (según la ley de Lambert-Beer) para valores de fluencia por encima de un umbral. Y si $1/\alpha$ es mucho menor que L_t se produce una alta absorción en la zona más superficial, y la energía se difundirá una distancia relativamente alta hacia el interior del material. Por último, en el caso que las dos magnitudes sean del mismo orden habrá que tener en cuenta ambos mecanismos. En la tabla 4.7 se muestran esas dos distancias junto a la inversa de α_{ef} para los tres casos tratados.

Como se puede ver, los valores de $1/\alpha_{efP}$ obtenidos a partir de la relación entre profundidad de cráter y ϕ_0 no se corresponden con ninguna de estas dos cantidades, siendo menores para 355 nm y mayor para 1064 nm. El caso de 1064 nm es fácil de explicar: durante el pulso láser el fenómeno de evaporación de material genera una presión hacia la superficie que empuja el material fundido hacia los bordes del cráter, dando lugar a una corona de material resolidificado. Al irradiar con 1064 nm se produce una lámina de material fundido

de un espesor considerable, que al desplazarse hace que la profundidad del cráter aumente [15, 84]. Esto da lugar a un valor de $1/\alpha_{efP}$ mayor al del material. El caso de pulsos de 355 nm resulta más complicado: es necesario que se produzca un efecto adicional que dé lugar a una profundidad alcanzada menor a la teórica. Es posible que ese efecto sea la absorción de parte de la irradiancia incidente por las especies que se levantan desde la muestra durante la ablación, de forma que la densidad de energía que recibe la superficie del material es menor a la inicial del pulso. Este efecto recibe el nombre de apantallamiento y será explicado más adelante.

Otra forma de poner en evidencia las discrepancias entre el modelo térmico y los resultados obtenidos es calcular la profundidad ablacionada por un pulso láser de nanosegundos de duración y longitud de onda de 355 nm utilizando la ecuación de calor y el criterio de profundidad ablacionada expuestos en el apartado 2.4 [116]. Debido a la duración de los pulsos láser, la temperatura de los electrones y la de la red pueden considerarse iguales durante la irradiación, por lo que el término de la capacidad calorífica de los electrones no se considera [58, 117], con lo que la condición de ablación queda:

$$C \cdot T \geq \rho \cdot \Omega_v \tag{4.3}$$

donde C y Ω_v son la capacidad calorífica y la entalpía de vaporización del material. Así, la profundidad ablacionada está determinada por la temperatura:

$$T \geq \frac{\rho \cdot \Omega_v}{C} \tag{4.4}$$

Este criterio se ha empleado con éxito en el cálculo de profundidades ablacionadas en semiconductores con pulsos de nanosegundos de duración [117]. En la figura 4.23 se muestra la profundidad obtenida experimentalmente y la obtenida a partir de la resolución de la ecuación de calor y la condición de ablación dada por la ecuación 4.4 usando C = $2{,}58{\cdot}10^6$ J/m^{3}K, $\rho \cdot \Omega_v = 2{,}39{\cdot}10^10$ J/m^3. Con estos valores se obtiene que la temperatura mínima que debe alcanzar el material para que se produzca ablación es de 9200 K.

En la figura 4.23 se observan las grandes diferencias encontradas entre los valores experimentales y los calculados para el caso del ITO y pulsos de 355 nm. Las profundidades calculadas son casi un orden de magnitud mayores a las obtenidas experimentalmente. Una

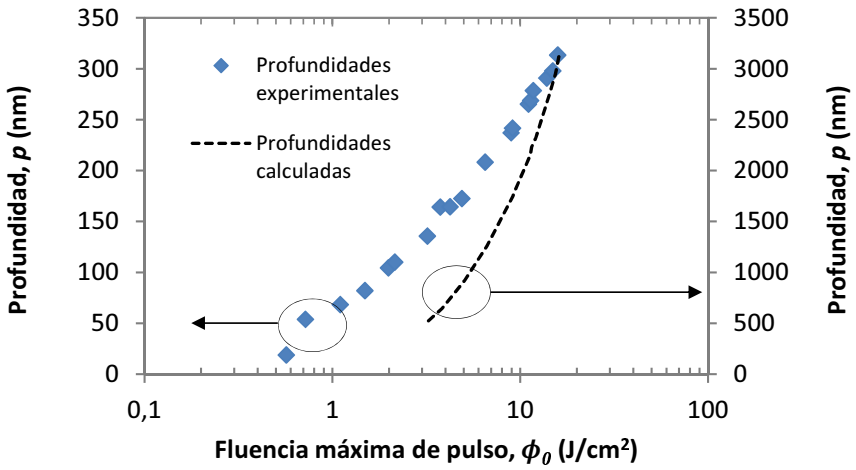


Figura 4.23: Comparativa entre las profundidades máximas de cráteres realizados en ITO con pulsos de 355 nm obtenidas experimentalmente y las calculadas a partir de la ecuación de calor.

posible justificación para esa diferencias es que la cantidad de energía que alcanza el material se está sobrestimando, y la causa más sencilla para explicarlo es que el material evaporado desde la superficie absorbe parte de la radiación incidente, impidiendo que esta llegue a la superficie.

4.4. Apantallamiento

Al utilizar pulsos láser de nanosegundos de duración aparecen especies emitidas desde la superficie desde prácticamente el comienzo del pulso láser, con lo que un posible apantallamiento del pulso láser debido a la absorción de energía por parte de dichas especies parece una idea razonable. Aunque no en todos los casos en que se utilizan pulsos UV de nanosegundos se observa apantallamiento [51], este fenómeno sí está presente en muchos sistemas, y desde hace tiempo diversos autores se han ocupado de estudiar la dinámica de la nube que se expande desde la superficie de un material al irradiarlo con pulsos láser y de la absorción producida en ella [45, 48, 58, 118–120].

De los distintos modelos encontrados en la literatura [60] se han considerado dos. El primero de ellos es el propuesto por D. Zhang et al [119], basado en los trabajos de R. J. Harrach [118]. Este modelo considera que desde la superficie se crea una nube de material evaporado, que comienza a absorber energía por fenómenos de bremsstrahlung inverso y de fotoionización. La nube de material, que se considera de densidad homogénea, se expande

durante el pulso, absorbiendo cada vez una mayor cantidad de energía. Aunque utilizando este modelo fue posible alcanzar valores similares a los experimentales terminó desechándose en favor del segundo modelo considerado. Esta decisión se basó en que dicho segundo modelo, propuesto por R. K. Singh y J. Narayan [121], es más sencillo, permitiendo obtener resultados similares a los experimentales ajustando un único parámetro, en este caso la densidad de partículas del plasma.

4.4.1. Descripción del modelo de apantallamiento

El modelo propuesto en [121] considera que de toda la nube de material evaporado, que alcanza alturas de 10-100 μm, sólo una capa delgada muy cercana a la superficie, del orden de 0,1 μm de espesor, tiene una densidad de partículas suficientemente alta para absorber parte de la radiación incidente. Las partículas expulsadas de la superficie tienen una velocidad muy alta, estimada en 10^5 - 10^6 cm/s. Debido a esa alta velocidad de expansión, la densidad de electrones e iones decrece muy rápidamente, de forma que la nube de material evaporado es prácticamente transparente a la radiación incidente. Además el modelo asume que esta región se autorregula mientras dura el pulso láser, pues el plasma es constantemente alimentado con partículas que se evaporan desde la superficie. Así, si la temperatura de la superficie cae la evaporación de especies de la superficie disminuye, con lo que la densidad del plasma disminuirá. Como consecuencia de esto la absorción por el plasma también disminuirá, dando lugar a que llegue más energía a la superficie del material y que su temperatura vuelva a aumentar. Se considera que esa lámina absorbente tiene un espesor constante y es uniforme durante la duración del pulso [60]. En la figura 4.24 puede verse un esquema del modelo.

4.4.2. Comparación entre resultados experimentales y obtenidos mediante el modelo con apantallamiento

Aunque en [121] se considera que la absorción en el plasma ocurre principalmente por procesos de brehmsstrahlung inverso, en los que los fotones son absorbidos por electrones libres, en este trabajo se ha incluido también la fotoionización[60, 119], donde son los iones y átomos neutros los que absorben la radiación. Para calcular el coeficiente de absorción debido a ambos mecanismos consideramos que el valor total viene dado por la suma del coeficiente de absorción por brehmsstrahlung inverso, α_{BI}^{plasma}, y el coeficiente de absorción

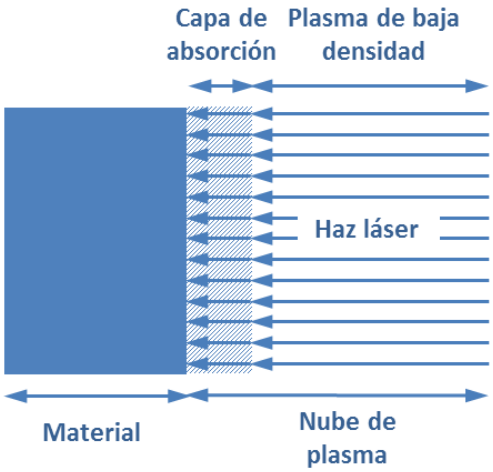


Figura 4.24: Esquema del modelo de apantallamiento utilizado. Durante el pulso láser sobre la superficie se encuentra una capa de alta densidad de partículas, donde se produce el apantallamiento. Esta capa es continuamente alimentada por nuevas especies procedentes de la superficie, y a su vez pierde partículas por su parte superior debido a la rápida expansión de la nube. La zona de expansión tiene una densidad mucho menor que la capa superficial y se considera que no absorbe radiación.

por fotoionización, α_{PI}^{plasma}:

$$\alpha_{total}^{plasma} = \alpha_{BI}^{plasma} + \alpha_{PI}^{plasma}$$

El coeficiente debido a procesos de BI se puede expresar como[119]:

$$\alpha_{BI}^{plasma} = 3{,}69 \cdot 10^{8} \left(\frac{Z^3 N_i^2}{T_{plasma}^{0,5} \nu^3} \right) \left[1 - exp\left(\frac{-h\nu}{k_b T} \right) \right]$$

donde Z, N_i, T_{plasma} son respectivamente la carga media, la densidad de iones y la temperatura del plasma, y h, k y ν son la constante de Plank, la constante de Boltzmann y la frecuencia de la luz láser. La densidad de partículas en el interior del plasma es del orden de 10^{19}-10^{21} cm^{-3} y alcanza valores de temperatura muy elevados, del orden de 10^4 K [119, 121], mientras que Z tiene un valor ≈ 2 si se considera un equilibrio térmico localizado, según la ecuación de Saha [119]. Y el coeficiente debido a fotoionización se puede expresar como:

$$\alpha_{PI}^{plasma} = \sigma_{PI} \cdot n_x = 7{,}9 \cdot 10^{-18} \left(\frac{E_I}{h\nu} \right)^3 \left(\frac{I_H}{E_I} \right)^{1/2} \cdot n_0 exp\left(-\epsilon / kT \right)$$

donde σ_{PI} y n_x son la sección transversal de fotoionización y la densidad de partículas excitadas; E_I es la energía de ionización típica de los estados excitados, que se considera

igual a la energía de los fotones, hν; I_H, n_0 y ϵ son el potencial de ionización del hidrógeno, la densidad total de partículas y la energía del primer estado excitado, respectivamente.

Una vez obtenido el coeficiente de absorción total, podemos calcular la irradiancia que llega a la superficie del material mediante la ley de Lambert-Beer suponiendo un espesor del plasma de 0,1 μm (ver ecuación 4.1). Para simplificar el modelo se suponen pulsos cuadrados y que las características de la capa de plasma son constantes para cada irradiancia dada, de forma que a la superficie llegará siempre la misma irradiancia durante la duración del pulso. Se considera que el plasma tiene una temperatura constante, con lo que el único parámetro que depende de la irradiancia que esté recibiendo el material es la densidad de partículas N_i.

La imagen izquierda de la figura 4.25 muestra las profundidades obtenidas en ITO a 355 nm al introducir el apantallamiento en los cálculos de profundidad, suponiendo una temperatura del plasma igual a $2 \cdot 10^4$ K. Como puede verse se alcanza una alta concordancia entre valores experimentales y calculados. Para obtener esos resultados es necesario introducir una variación en la densidad de partículas de la lámina de plasma en función de la fluencia recibida. Los valores de N_i utilizados, que pueden verse en la imagen derecha de la misma figura aumentan de manera suave, casi logarítmica, a medida que la fluencia de pulso es mayor, y se mantienen dentro de valores razonables: entre $1 \cdot 10^{21}$ y $5 \cdot 10^{21}$ partículas/cm^3.

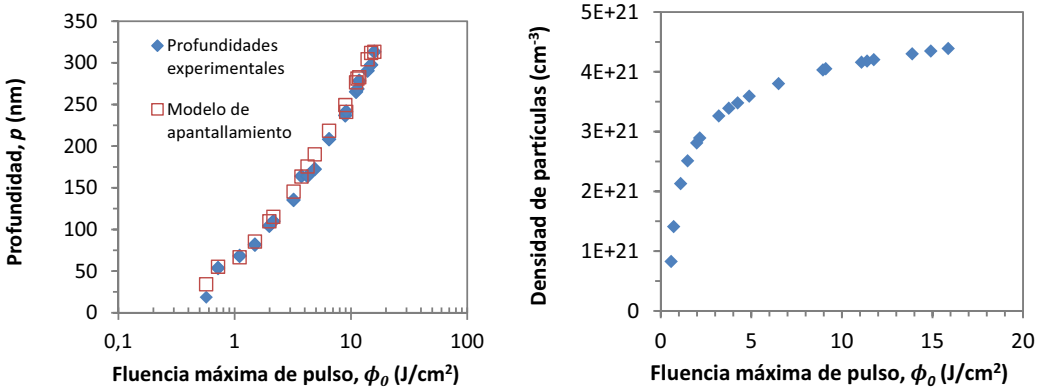


Figura 4.25: Izquierda: Comparación de profundidades experimentales de cráteres en ITO y obtenidas introduciendo el método de apantallamiento descrito en el texto. Derecha: Densidad de partículas del plasma empleada en los cálculos de apantallamiento en función de la fluencia de pulso.

En las imágenes de la figura 4.26 se muestran los resultados obtenidos para el caso de irradiación de AZO. En este caso también se obtiene una buena concordancia entre los valores de profundidad de cráter experimentales y los calculados utilizando el modelo de

apantallamiento, y las densidades de partículas utilizadas son del mismo orden que en el caso del ITO. Esto permite señalar el apantallamiento producido por el material que se levanta desde la superficie durante el pulso láser como la causa probable de que la diferencia observada entre las profundidades de cráter obtenidas experimentalmente y las calculadas a partir del coeficiente de absorción calculado a partir de espectros de transmitancia y reflectancia.

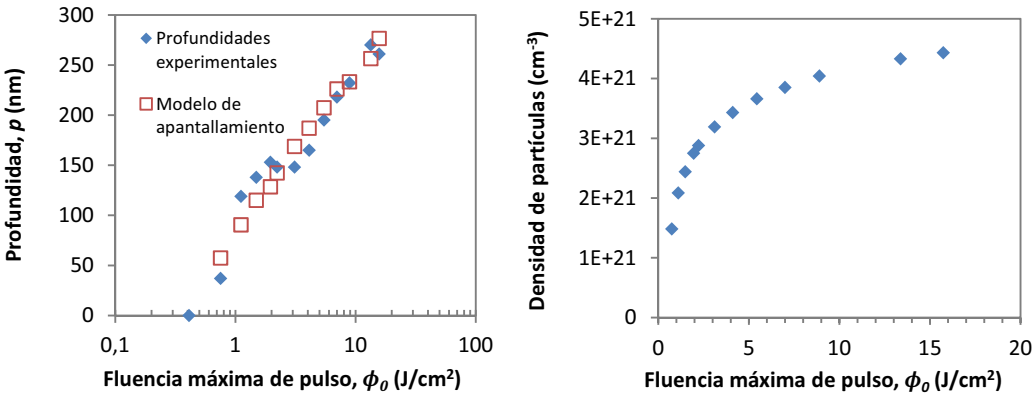


Figura 4.26: Izquierda: Comparación de profundidades experimentales de cráteres en AZO y obtenidas introduciendo el método de apantallamiento descrito en el texto. Derecha: Densidad de partículas del plasma empleada en los cálculos de apantallamiento en función de la fluencia de pulso.

4.5. Conclusiones

Se han estudiado los efectos de pulsos láser de nanosegundos de duración y longitudes de onda de 355 nm, 532 nm y 1064 nm sobre láminas de ITO, AZO y FTO irradiando tanto directamente sobre la lámina como a través del substrato de vidrio. Los distintos procesos de ablación observados se han clasificado en tres tipos, en función de las características morfológicas observadas: ablación térmica localizada, ablación térmica generalizada y ablación inducida. Al utilizar pulsos de 355 nm el mecanismo de ablación pasa de ser térmico localizado en los procesos de ablación directa a ser de tipo inducido cuando se irradia a través del substrato en los tres materiales. Esto es debido al alto valor de α a esa longitud de onda en los tres materiales, que hace que la energía se absorba en poco volumen, generando, en el caso de irradiancia a través del substrato, un vapor en la intercara que da lugar a ablación inducida. En cambio los procesos en los que observa una ablación térmica generalizada lo son tanto al irradiar desde el lado de la lámina como desde el lado del substrato. Este es el caso del AZO y del FTO al utilizar 532 nm y 1064 nm. El menor coeficiente de absorción para esas

longitudes de onda hace que la energía se absorba en todo el grosor del material, produciéndose un proceso de fusión y evaporación más gradual que no genera la presión necesaria para que se produzca una ablación inducida. Como caso particular la ablación de ITO resulta inducida al irradiar con 532 nm por ambos lados o con 1064 nm a través del substrato. Este tipo de ablación parece estar relacionado con un cambio en la estructura de la lámina de ITO, que absorbería más energía en la zona más cercana a la intercara, aunque no se han definido las causas de esa mayor absorción.

Esos tipos de ablación se han validado mediante el cálculo de la temperatura alcanzada en las láminas utilizando un modelo de cálculo por diferencias finitas. Los perfiles de temperatura obtenidos para los distintos procesos concuerdan con los tipos de ablación observados, apoyando la explicación expuesta de cada uno de ellos. Al utilizar los valores de α obtenidos a partir de medidas ópticas se obtienen temperaturas inferiores a las necesarias para que se produzca daño en el material, siendo necesaria la utilización de valores de α_{ef} mayores. Este hecho se justifica en la mayor absorción observada durante procesos láser.

Se ha medido también la relación entre la fluencia de pulso y la profundidad de los cráteres obtenidos al irradiar con pulsos de 355 nm, observándose que las profundidades son mucho menores a las esperadas teniendo en cuenta las propiedades del material. Como explicación se ha supuesto la presencia de un apantallamiento producido por especies levantadas desde la superficie del material durante el proceso láser que evitan la llegada de parte de la radiación. Se ha utilizado un modelo sencillo en el cual una lámina densa y estrecha de material evaporado cercana a la superficie absorbe en parte la radiación incidente. Los resultados obtenidos mediante ese modelo son razonables, acercándose mucho a los experimentales con valores de parámetros similares a los de otros procesos de este tipo estudiados.

Capítulo 5

Ablación con múltiples pulsos

En el capítulo anterior se estudió la interacción láser-materia para pulsos con diferentes propiedades y materiales composicional y estructuralmente distintos. Pero en la mayor parte de procesos industriales con láseres pulsados es necesario irradiar cada punto del material con más de un pulso para obtener los resultados deseados sobre líneas y áreas. Por tanto, resulta lógico preguntarse si al irradiar el material con más de un pulso aparecen nuevos fenómenos que tener en cuenta.

La primera parte de este capítulo muestra los efectos observados en OCTs al dar más de un pulso láser en un mismo punto del material, primero en la superficie de las láminas y después en su volumen. Posteriormente, y dado que la aplicación más inmediata de este tipo de procesos de múltiples pulsos es la obtención de un surco en el material, se exponen los resultados obtenidos con este tipo de procesos en los distintos OCTs. Por último se muestra un estudio de surcos obtenidos en FTO (Asahi-U), pensados para su utilización como procesos P1 en la unión monolítica de células en módulos fotovoltaicos de lámina delgada.

5.1. Acumulación de pulsos. Estudio de incubación

Al irradiar un material con pulsos láser se ha observado que su umbral de daño, ϕ_{th}, va disminuyendo a medida que se van acumulando sucesivos pulsos. Este fenómeno se denomina habitualmente incubación y se produce en materiales diversos como polímeros [122], metales [123], semiconductores [73, 75] y aislantes [68]. El estudio de la incubación tiene interés a la hora de afrontar procesos de escritura láser en los que el solape es alto, esto es, en los que

la distancia entre pulsos consecutivos es pequeña en relación al tamaño del spot. También resulta interesante para procesos en los que la anchura de los surcos obtenidos es importante, como en el caso de surcos para módulos fotovoltaicos donde se busca la minimización del área empleada en la unión monolítica entre células, pues en un material con un alto grado de incubación la anchura del área afectada por los procesos puede verse aumentada.

En los experimentos que se muestran aquí se ha utilizado únicamente la fuente láser de 355 nm, ya que durante el periodo de realización de estos estudios el sistema descrito en el apartado 3.1.3, que permite el control preciso del número de pulsos láser emitidos, sólo estuvo disponible para trabajar a 355 nm; lo que representaba una seria limitación para trabajar con las otras longitudes de onda (532 y 1064 nm) que, además, presentan mecanismos y morfologías más complicadas para trabajar en procesos de pulso múltiple.

Para estudiar la incubación se ha irradiado la superficie de los tres OCTs, AZO, ITO y FTO (láminas de Asahi-U), utilizando valores crecientes de ϕ_0 con series de N pulsos. A continuación se presentan, por un lado, los estudios de incubación en superficie, y por otro, los de incubación en profundidad y volumen; al tiempo que se resaltan las diferencias entre ambos casos.

5.1.1. Incubación en superficie

En este apartado se estudiará la dependencia del área afectada en la superficie de las láminas con el número de pulsos mediante medidas similares a las utilizadas en el apartado 4.1 para determinar las fluencias umbrales de daño de los distintos materiales. La gráfica izquierda de la figura 5.1 muestra, para el caso del ITO, cómo el área afectada aumenta con el número de pulsos dados para una fluencia ϕ_0 fija. Como es lógico, cuanto mayor es el valor de ϕ_0 utilizado mayor es el área afectada, aunque la tendencia frente a N es similar en todos los casos: en los primeros diez pulsos se produce un aumento considerable de este área, disminuyendo esa tendencia para pulsos sucesivos. En la gráfica derecha de la misma figura puede verse la relación entre el área afectada y ϕ_0 para un número de pulsos fijo. Al igual que sucede en el caso de pulsos únicos existe una relación logarítmica entre ambos parámetros.

A partir de la relación entre el área y la fluencia de pulso (ver apartado 3.1.2) es posible calcular, de forma análoga al caso de un único pulso, una valor de fluencia umbral de daño para varios pulsos, $\phi_{th}(N)$, de la siguiente forma:

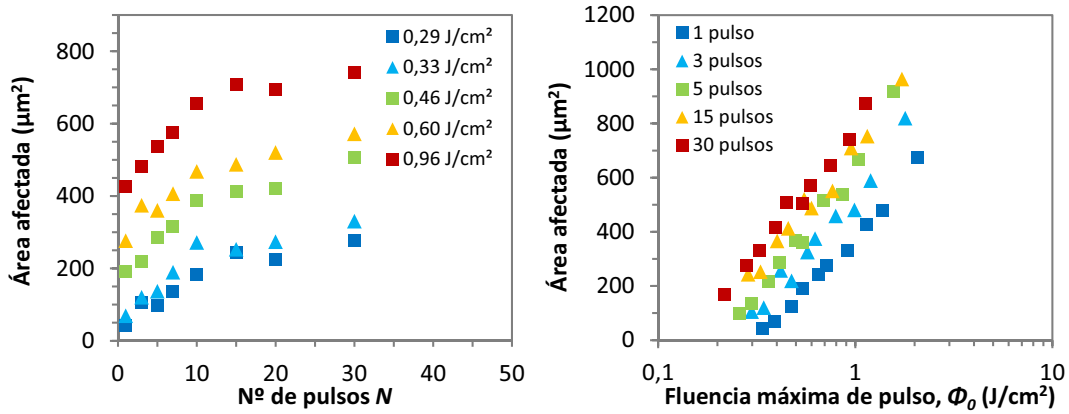


Figura 5.1: Relación, para pulsos de 355 nm de longitud de onda sobre una lámina de ITO, entre el área afectada por N pulsos para valores de ϕ_0 fijos (izquierda) y relación entre el área afectada al ir aumentando ϕ_0 para un número de pulsos N fijo (derecha).

$$D\,(N)^2 = 2\omega_0^2 \cdot ln\left(\frac{\phi_0}{\phi_{th(N)}}\right) \tag{5.1}$$

Como se ve en la gráfica derecha de la figura 5.1 la pendiente de todas las curvas, que da el valor de ω_0, es similar, independientemente del número de pulsos utilizado, mientras que el valor del corte de esas curvas con el eje de ordenadas, que corresponde a $\phi_{th}(N)$, disminuye a medida que N aumenta. Si se representa la relación entre los valores obtenidos de $\phi_{th}(N)$ y el logaritmo del número de pulsos (ver figura 5.2, donde se han incluido datos de los tres OCTs) se tiene que ambos parámetros siguen una relación bastante lineal. Es en FTO donde se obtiene una mayor caída de $\phi_{th}(N)$, aunque el que sufre una mayor disminución a efectos relativos es el ITO, como puede verse en la gráfica derecha de la figura 5.1, donde se representan la variación de $\phi_{th}(N)$ normalizada.

Las causas de la incubación no están claras, pudiendo tener distinto origen según el material o coexistiendo varios mecanismos en competencia. Así, en la literatura pueden encontrarse modelos varios: por ejemplo G. B. Blachet et al. [124] achacan la incubación en polímeros observada bajo pulsos de radiación UV a la creación de defectos que actuarían como centros de absorción preferente; por su parte D. Ashkenasi et al. [125] explican la incubación en semiconductores y aislantes al irradiar con pulsos ultracortos como debida a la generación de centros de color creados por absorción multifotónica. De los modelos propuestos el más utilizado es el presentado por Y. Jee et al. en [123] donde se estudia la ablación en metales con

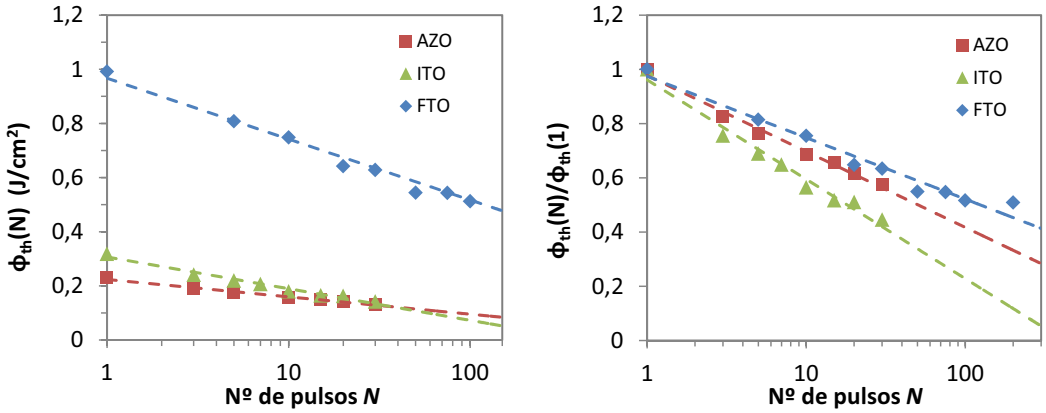


Figura 5.2: Relación, para AZO, ITO y FTO y una longitud de onda de 355 nm, entre el número N de pulsos y $\phi_{th}(N)$ sin normalizar (izquierda) y normalizada (derecha).

varios pulsos de 20 ns y 1064 nm. Al observar la aparición de líneas de deslizamiento alrededor de la zona irradiada llegan a la conclusión de que los ciclos de calentamiento y enfriamiento que se producen en el material al recibir varios pulsos láser generan unas tensiones que dan lugar a defectos. En analogía al fallo producido por fatiga mecánica en metales, proponen la siguiente expresión para la fluencia umbral de daño para N pulsos:

$$\phi_{th}(N) = \phi_{th}(1) \cdot N^{\zeta - 1} \tag{5.2}$$

donde $\phi_{th}(1)$ y $\phi_{th}(N)$ son las fluencias umbrales de daño para 1 y N pulsos, respectivamente. ζ es el llamado coeficiente de incubación, que tendrá un valor menor o igual a uno, siendo $\zeta = 1$ el caso límite en que no se observa incubación [122]. Como puede verse esta ecuación puede ser válida sólo para un número determinado de pulsos, pues $\phi_{th}(N)$ no puede descender indefinidamente. J. Bonse se basa en este modelo en su estudio sobre incubación en InP [75], pero señala como posibles fuentes de incubación cambios cristalográficos en el material, como amorfización o re-cristalización, o cambios químicos, como una oxidación de la superficie, producidos en la zona irradiada por el pulso láser. Aunque no está clara la razón por la que se produce incubación en semiconductores dopados, este modelo ha sido utilizado recientemente para el estudio de la ablación de ITO usando pulsos de 10 ps y 1064 nm, obteniéndose un buen ajuste a la ecuación [73].

Los datos obtenidos en este trabajo se han intentado ajustar a los dos modelos citados aplicables a semiconductores [123, 125]. El resultado de los ajustes se muestra en la figura 5.3.

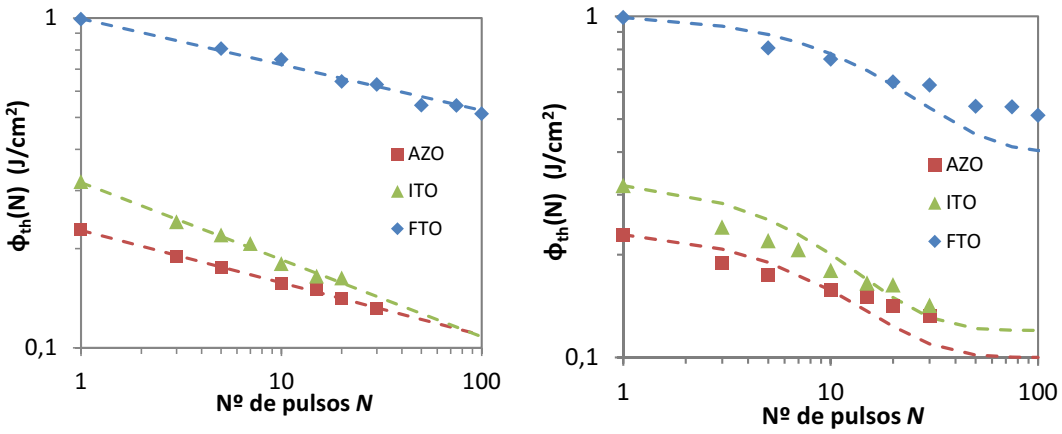


Figura 5.3: Ajuste de los umbrales de daño obtenidos con N pulsos de 355 nm al modelo de ciclos térmicos propuesto por Y. Jee [123] (izquierda) y al modelo de generación de centros de color propuesto por D. Ashkenasi [125] (derecha).

Mientras que el modelo de generación de centros de color no da buenos resultados, los datos casan bien con la ecuación del modelo de ciclos térmicos (ecuación 5.2), obteniéndose coeficientes de incubación muy similares para AZO y FTO: 0,84 y 0,86, respectivamente, y un coeficiente de incubación menor para el ITO: 0,77, que muestra una mayor influencia de efectos acumulativos.

5.1.2. Medidas en volumen

Pasando ahora a procesos en los que se elimina una cantidad apreciable de material, resulta interesante saber si la incubación observada en la superficie tiene un reflejo en las medidas de la profundidad alcanzada al irradiar con más de un pulso un mismo punto. En el apartado 4.3.1 se mostró que la profundidad de los cráteres obtenidos en AZO e ITO con pulsos de 355 nm tiene una relación logarítmica con la fluencia máxima de pico en una forma análoga a la ley de Lambert-Beer, mientras que en las láminas de FTO de Asahi-U esto no era así, obteniéndose cráteres con una profundidad media de aproximadamente 300 nm que no se superaba aunque se incrementase considerablemente la fluencia ϕ_0 del pulso.

En la figura 5.4 se ha representado la profundidad máxima de los cráteres obtenidos al irradiar con más de un pulso láser. Puede verse que si la fluencia empleada es baja es necesario dar más de un pulso para dañar el material, pero, una vez comenzada la ablación, existe una relación lineal entre ambos parámetros. Es decir, todos los pulsos tiene el mismo efecto, de forma que la profundidad alcanzada al dar N pulsos sigue la relación $d(N) = d(1) \cdot N$, siendo

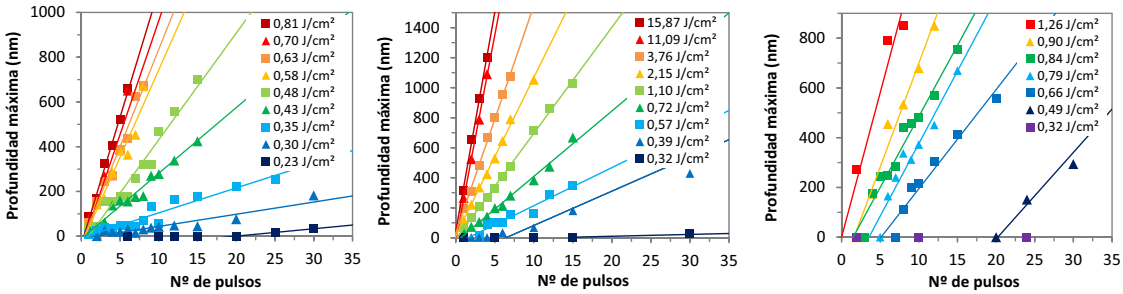


Figura 5.4: Relación, para pulsos de 355 nm de longitud de onda, entre la profundidad alcanzada y el número de pulsos empleado en AZO (izquierda), ITO (centro) y FTO (derecha).

Material	ϕ_{thP} **(J/cm^2)**	$\phi_{thP}(N)$ **(J/cm^2)**
AZO	0,29	entre 0,23 y 0,30
ITO	0,36	entre 0,39 y 0,57
FTO	1,40	entre 0,90 y 1,26

Tabla 5.1: Fluencia umbral necesaria, por pulso, para el que comienza la ablación en profundidad, utilizando 1 pulso (ver apartado 4.3.1) o N pulsos, para una λ de 355 nm.

$d(N)$ y $d(1)$ la profundidad alcanzada tras N y un único pulso, respectivamente.

Observando las figuras podemos deducir que los límites inferiores de fluencia para que comience la ablación en profundidad, denominados $\phi_{thP}(N)$, deben estar definidos por la fluencia mínima para la que se produce ablación con un único pulso y por aquella para la que se necesita más de un pulso, es decir, entre las curvas que en las gráficas de la figura 5.4, pasan por el origen y las que cortan el eje de ordenadas en valores positivos. Estos límites, mostrados en la tabla 5.1, son muy cercanos a los encontrados para cráteres con pulsos únicos obtenidos en el capítulo anterior (apartado 4.3.1).

Si se representa ahora la profundidad alcanzada en función de la fluencia ϕ_0 empleada, tal y como se muestra en la figura 5.5, se observa una relación logarítmica entre ambos parámetros (con la excepción de lo mencionado anteriormente para pulsos aislados en Asahi-U). Es posible buscar en estas imágenes el efecto de un proceso de incubación, que haría disminuir el punto de corte entre los ajustes y el eje de ordenadas a medida que el número de pulsos empleado aumentase. Esta disminución resulta más clara en el FTO donde unos pocos pulsos hacen disminuir sustancialmente la fluencia umbral, mientras en AZO e ITO es

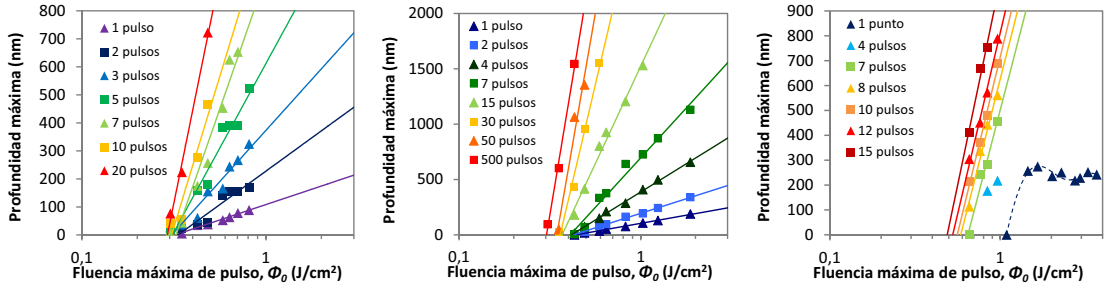


Figura 5.5: Relación logarítmica entre la profundidad alcanzada y la fluencia ϕ_0 para un número variable de pulsos de 355 nm de longitud de onda en AZO (izquierda), ITO (centro) y FTO (derecha).

necesario emplear un número de pulsos considerablemente mayor para que se produzca una disminución apreciable de la fluencia umbral en ambos materiales.

De lo observado anteriormente se deduce que es posible expresar la relación entre profundidad p_{total} y fluencia ϕ_0 para procesos con N pulsos, de manera similar a la ley de Lambert-Beer:

$$p_{total} = \frac{N}{\alpha_{efP}} ln\left(\frac{\phi_0}{\phi_{thP}\,(N)}\right) \tag{5.3}$$

Al mirar esa ecuación surge la duda de si α_{efP} permanece constante. Esto puede resolverse representando el ritmo de ablación, en nm por pulso, frente a la fluencia ϕ_0 empleada, pues si α fuera constante debería darse una relación lineal entre ambos parámetros. En la figura 5.6 puede verse que en el caso del AZO la relación entre ambos parámetros permanece constante, al menos en el rango de fluencias empleado, determinado por el espesor de la lámina. Del ajuste se obtienen para α_{efP} y ϕ_{thP} los valores de 1,06 10^5 cm^{-1} y 0,30 J/cm^2, respectivamente. En ITO en cambio sí que se aprecia un cambio en la pendiente, indicando que a fluencias por debajo de 4,5 J/cm^2, aproximadamente, se tiene un valor de α_{efP} mayor al que se tiene a fluencias mayores. En la literatura cambios de este tipo se explican con un paso de vaporización a explosión de fase [126], pero en el caso del ITO no se observa la aparición de partículas y gotas de material expulsado alrededor de los cráteres, por lo que esa no parece ser la explicación al cambio de valor de α_{efP}. Para la zona de fluencias bajas se obtienen unos valores de α_{efP} y ϕ_{thP} de 1,37 10^5 cm^{-1} y 0,45 J/cm^2, respectivamente, mientras que en la zona de fluencias altas se tiene 9,1 10^4 cm^{-1} y 0,99 J/cm^2. En la tabla 5.2 puede verse la comparación entre estos valores y los obtenidos en el apartado 4.3.1, donde se estudió la relación entre fluencia y profundidad para un único pulso. Ambos valores son similares tanto para el ITO como para

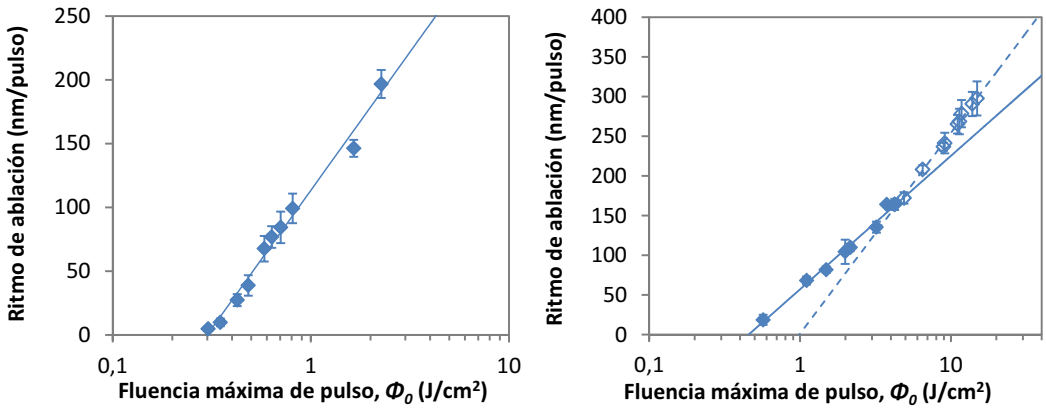


Figura 5.6: Relación entre el ritmo de ablación y la fluencia ϕ_0 en los cráteres obtenidos con varios pulsos de 355 nm de longitud de onda en AZO (izquierda) e ITO (derecha). Se ha tomado un promedio de los ritmos de ablación obtenidos para cada valor de fluencia, siendo el error representado la desviación estimada de esos promedios. Se observa cómo, mientras en AZO se tiene un mismo valor de α en toda la gráfica, en ITO aparece un cambio en la pendiente para $\phi_0 \sim 4{,}5$ J/cm^2.

Material		α_{efP} **(cm^{-1})**	ϕ_{thP} **(J/cm^2)**
AZO	un pulso	$1{,}46{\cdot}10^5$	0,29
	varios pulsos	$1{,}06{\cdot}10^5$	0,30
ITO	un pulso	$1{,}39{\cdot}10^5$	0,36
	varios pulsos	$1{,}37{\cdot}10^5$	0,45

Tabla 5.2: Fluencia umbral necesaria, por pulso, para el que comienza la ablación en profundidad, utilizando 1 pulso (ver apartado 4.3.1) o N pulsos, para una λ de 355 nm.

el AZO.

El que sea posible realizar ese cálculo para α_{efP}, es decir, el que el ritmo de ablación siga una misma tendencia independientemente del número de pulsos que se utilice, indica que la incubación no parece ser importante en procesos de ablación en volumen, algo que ya se intuyó de las imágenes de la figura 5.5. De hecho si se calcula para ITO y AZO un coeficiente de incubación de forma similar a como se hizo en el caso de afectación superficial se obtienen valores de 0,94 y 0,96, respectivamente (ver figura 5.7). Aunque el cálculo de esos coeficientes esté afectado por cierto error debido al bajo número de datos con los que se calcula, el que se obtengan valores tan cercanos a 1 apoya la idea de que la incubación se debe a un debilitamiento de las capas más superficiales del material y que, en procesos en que eliminan esas capas junto a una mayor cantidad de material, no tiene un papel relevante.

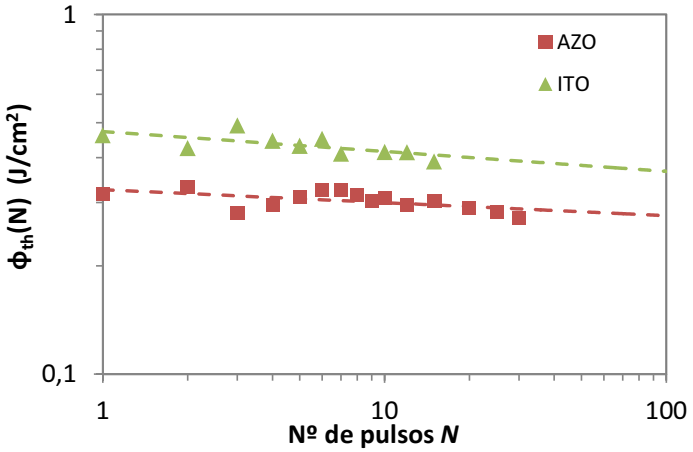


Figura 5.7: Relación entre el número de pulsos empleado, N, y el valor de la fluencia umbral ϕ_{thP} obtenida en ITO y AZO en procesos en que se elimina una cantidad considerable de material. Al calcular un coeficiente de incubación se obtienen valores de 0,94 y 0,96. El que sean valores tan cercanos a 1 permite considerar que en este tipo de procesos la incubación no tiene relevancia.

Por esta razón en los resultados expuestos en los siguientes apartados se considera que no hay influencia de la incubación.

En cuanto al FTO, como se ha comentado, en la ablación de este material aparecen diferencias al utilizar un único pulso o al utilizar varios, dándose distintos valores de ϕ_{thP}, además de que bajo un sólo pulso la profundidad obtenida no supera los 300 nm independientemente de la fluencia ϕ_0 utilizada. Esto hace que resulte algo complicado calcular un valor de α y ϕ_{thP} para este material. Aún así, si no se consideran los resultados obtenidos con pulsos únicos se encuentra una relación bastante lineal entre el logaritmo de la fluencia y el ritmo de ablación, como puede verse en la figura 5.8. Para ese ajuste se han empleado series de entre 6 y 20 pulsos, y los valores de α y ϕ_{thP} que se obtienen son $8{,}8{\cdot}10^4$ cm^{-1} y 0,55 J/cm^2, respectivamente. En este material resulta mucho más complejo afirmar si se produce un efecto de incubación o no. La diferencia encontrada entre el valor de ϕ_{thP} obtenido al utilizar pulsos únicos, 1,40 J/cm^2, y el obtenido para un numero mayor de pulsos, 0,55 J/cm^2 puede deberse también a una influencia de la superficie texturada. Aún así, también para este material se considera en principio que no hay incubación para realizar los cálculos siguientes, discutiéndose después los resultados obtenidos.

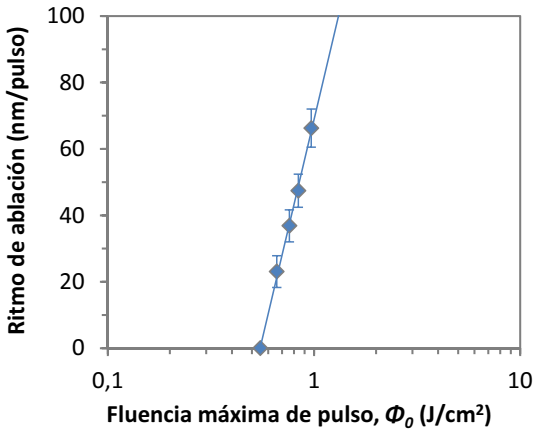


Figura 5.8: Relación entre la fluencia ϕ_0 de los pulsos empleados y el ritmo de ablación obtenido para FTO (Asahi-U). Los valores mostrados corresponden a un promedio de los resultados obtenidos entre 6 y 20 pulsos, siendo el error la desviación estimada de los mismos.

5.2. Procesos con pulsos solapados

Se ha mostrado que la profundidad obtenida por pulso, que depende los parámetros α_{efP} y ϕ_{thP}, no está influenciada por el número de pulsos, pues no hay procesos de incubación relevantes que afecten a las propiedades del material. Si se considera ahora un proceso con pulsos solapados se tiene que, debido al desplazamiento de cada pulso respecto al anterior, la energía cedida por cada pulso a un punto P dado del material dependerá de la posición del pulso respecto a dicho punto. Es decir, aunque todos los pulsos sean iguales cada uno de ellos depositará una energía distinta en el punto P del material. Para ver si en este caso también se cumple que la profundidad obtenida al dar más de un pulso depende de ϕ_0 y de ϕ_{thP} de la misma forma que al dar varios pulsos en un mismo punto se decidió realizar una serie de surcos con distintos parámetros de proceso en láminas de los tres OCTs, midiendo su profundidad e intentando relacionar esta con la fluencia total recibida por el material. Al igual que en los apartados anteriores se utilizó la fuente láser de 355 nm de longitud de onda, y se probó el efecto de la frecuencia de repetición, utilizándose valores desde 20 kHz hasta 120 kHz, aunque no se observaron diferencias relevantes entre ellas. Como se verá a continuación, este estudio resultó más sencillo en ITO, por lo que se presentan primero los resultados obtenidos en ese material, dejando para después los procesos en láminas de AZO y FTO (Asahi-U).

ϕ_0 (J/cm)	$s' = 100 - s$ (%)	Prof. promedio (nm)	σ_{rms} (nm)
0,96	5,0	503	23
1,24	7,0	511	27
1,65	10,1	496	30
1,98	12,1	494	22
2,60	15,1	500	25
1,23	5,0	709	35
1,65	7,0	693	33
2,42	10,1	723	34
3,06	12,1	687	39
4,12	15,1	702	35
1,07	3,0	1029	45
1,65	5,0	1043	65
2,36	7,0	1027	53
3,58	10,1	1023	59
4,77	12,1	1027	52
6,84	15,1	1014	50
12,69	20,3	1027	56

Tabla 5.3: Parámetros de proceso y valores de la profundidad promedio, y de σ_{rms} en el fondo del surco, de los surcos empleados en los ajustes, separados en tres profundidades aproximadas de 500 nm, 700 nm y 1000 nm.

5.2.1. Profundidad de procesos en ITO

Con la intención de comprobar si la profundidad de un surco depende de la fluencia recibida de la forma observada en pulsos en un mismo punto, se realizaron varias series de surcos en ITO con distintos parámetros de proceso, seleccionándose aquellos con profundidad aproximadas de 500 nm, 700 nm y 1000 nm. Los surcos en ITO, debido a las características de ablación de este material, presentan un perfil suave y una profundidad bastante homogénea, aunque con ciertos cambios puntuales en la profundidad de hasta un 15 %. Los valores de profundidad que se presentan en este estudio, y que se muestran en la tabla 5.3 junto con los parámetros de proceso, corresponden con los valores medios proporcionados por el microscopio confocal en una longitud de surco de varios cientos de micras. Se ha incluido la rugosidad σ_{rms} medida en el fondo del surco como indicador de los cambios de profundidad señalados.

La gráfica izquierda de la figura 5.9 muestra los surcos seleccionados con esas tres profundidades. En esa figura y en figuras posteriores se representa la fluencia ϕ_0 empleada

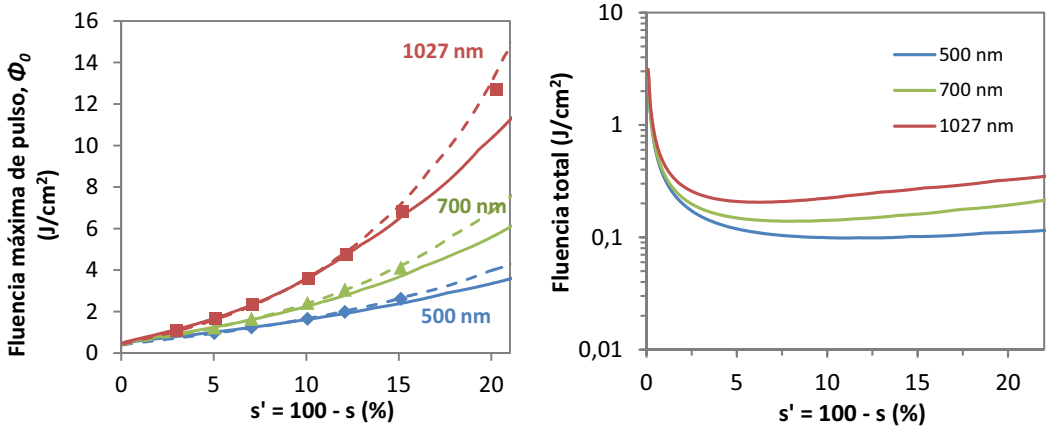


Figura 5.9: Izquierda: Series de surcos obtenidos en ITO mediante pulsos de 355 nm con profundidades aproximadas de 500 nm, 700 nm y 1000 nm, y ajustes obtenidos mediante la ecuación 5.5 con distintos valores de α_{efP} y ϕ_{thP}: con líneas continuas se muestran los ajustes obtenidos a partir de los valores de α_{efP} y ϕ_{thP} extraídos de los experimentos con pulsos y con líneas discontinuas el mejor ajuste utilizando un único valor de α_{efP} y ϕ_{thP} para cada serie de profundidad por separado. Derecha: Fluencia total recibida por el material para los parámetros de proceso que dan lugar a surcos de 500 nm, 700 nm y 1000 nm de profundidad.

frente al parámetro $s' = 100 - s = v/f \cdot D$, donde s es el solape tal y como se mostró en el apartado 3.2. Se ha elegido esta representación porque, además de dar una idea del solape de los procesos, permite también dar información sobre la fluencia total que está recibiendo el material. Así, remitiéndonos a la ecuación 3.7, que da la fluencia total recibida por el material para un proceso con un solape elevado, se ve que esta puede expresarse como:

$$\phi_{total} = \sqrt{\frac{8}{\pi}} \frac{E_P \cdot f}{2\omega_0 \cdot v} = \sqrt{\frac{\pi}{8}} \frac{\phi_0}{s'} \tag{5.4}$$

o lo que es lo mismo, en la representación de ϕ_0 frente a s' las líneas rectas que pasan por el origen son puntos con la misma ϕ_{total}.

Al observar la gráfica es posible afirmar que, dado que la distribución de puntos que marca cada profundidad no forma una línea recta ni pasa por el origen de coordenadas, estos no corresponden a casos en los que el material haya recibido la misma fluencia total. Es decir, la fluencia total recibida por el material no es el parámetro determinante en la profundidad de los surcos, algo que ya se pudo intuir de los experimentos realizados con un número variable de pulsos (ver figuras 5.4 y 5.5). Volviendo a la gráfica izquierda de la figura 5.9, las tres líneas de ajuste confluyen, para un valor de $s' = 0$, en un valor de fluencia ϕ_{thP} por debajo del cual no se obtendría ablación y por encima del cual se eliminaría el material.

Como se ha comentado, en la representación de ϕ_0 frente a s' una línea recta que pase por

el origen corresponderá a procesos en que el material recibe la misma ϕ_{total}, siendo esa fluencia total mayor cuanto mayor sea la pendiente de la línea. Teniendo eso en cuenta al mirar la gráfica izquierda de la figura 5.9 se puede ver que, para procesos que dan lugar a surcos con una misma profundidad, a medida que s' aumenta, es decir, a medida que el solape entre pulsos disminuye, la fluencia total recibida por el material disminuye para después volver a aumentar. Esto queda más claro en la gráfica derecha de la figura 5.9, donde se representa la fluencia total recibida por el material para los parámetros que dan lugar a surcos de 500 nm, 700 nm y 1000 nm de profundidad. No está de más recordar que, tal y como se vio en el apartado 3.2, la fluencia recibida por el material en un proceso será la misma para todos los puntos en el centro del surco, ya caiga sobre ellos el centro de un pulso o queden entre dos pulsos, pues para solapes por encima del 50 % no hay diferencias significativas entre la fluencia recibida por un punto u otro.

Resulta interesante intentar reproducir mediante un cálculo matemático la profundidad alcanzada en un proceso de pulsos solapados. Esto permitiría predecir, una vez conocido el valor de ϕ_{thP} del material, la profundidad de un surco a partir de los parámetros de trabajo, además de demostrar que la incubación no tiene un papel relevante en este tipo de procesos. Para ello parece lógico partir de la ley de Lambert-Beer observada en pulsos consecutivos (ecuación 5.3), pero teniendo en cuenta que ahora el material recibe una fluencia diferente con cada pulso, dependiendo del solapamiento entre pulsos. Como ya hemos comentado la incubación en AZO e ITO no ejerce un papel importante, por lo que puede despreciarse, suponiendo que el efecto de cada pulso no se ve afectado por los pulsos anteriores. Entonces la profundidad en un punto en el centro de un surco puede expresarse como una suma de las profundidades alcanzadas por cada pulso, es decir, una serie de términos en los que sólo cambia la fluencia recibida por el material, definida por la distancia d entre pulso y pulso, quedando la expresión 5.5.

$$p_{total} = \frac{1}{\alpha_{efP}} \cdot \left[ln\left(\frac{\phi_0}{\phi_{thP}}\right) + 2 \cdot ln\left(\frac{\phi_0 \cdot e^{-2d^2/w_0^2}}{\phi_{thP}}\right) + 2 \cdot ln\left(\frac{\phi_0 \cdot e^{-2(2d)^2/w_0^2}}{\phi_{thP}}\right) + 2 \cdot ln\left(\frac{\phi_0 \cdot e^{-3(2d)^2/w_0^2}}{\phi_{thP}}\right) + ... \right] \quad (5.5)$$

donde, de todos los términos de la serie, se tienen en cuenta únicamente los pulsos que eliminan

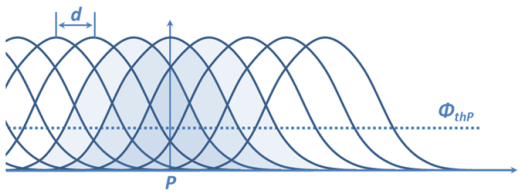


Figura 5.10: Esquema para ilustrar la ecuación 5.5 y la condición 5.6. Si se toma el punto P del material sobre el que pasa un proceso de pulsos láser desplazados una distancia d, sólo se consideran los pulsos coloreados por tener, en dicho punto, una fluencia mayor a ϕ_{thP}

material, es decir, aquellos cuya fluencia en el punto en que se calcula la profundidad es mayor que ϕ_{thP}. Esto puede expresarse con la condición 5.6.

$$\phi_0 \cdot e^{-n^2 d^2/\omega_0^2} \geq \phi_{thP} \tag{5.6}$$

Puede que esto se vea con más claridad en la figura 5.10, donde se muestran coloreados los pulsos que cumplen la condición anterior para el punto P. Aunque hay otros pulsos que también ceden energía a ese punto, esta queda por debajo del límite marcado por ϕ_{thP}, es decir, no afectan a la profundidad del surco.

Volviendo a la gráfica izquierda de la figura 5.9, las líneas continuas indican los ajustes obtenidos para las tres profundidades a partir de los valores de α_{efP} y ϕ_{thP} extraídos de los experimentos con pulsos (ver figura 5.6), donde se han tenido en cuenta las dos regiones del ritmo de ablación observadas. Por otro lado, las líneas discontinuas corresponden a ajustes realizados para cada una de las series de profundidad por separado.

Estos ajustes se han realizado mediante programas informático desarrollado en LabView a partir de las ecuaciónes 5.5 y 5.6. En el primer caso, utilizando los valores de α_{efP} y ϕ_{thP} experimentales se calcula, para cada s' el valor de E_P para el que se alcanza la profundidad buscada. En el segundo caso se realiza un barrido de los parámetros α_{efP} y ϕ_{thP}, determinando qué ajuste se separa menos de los datos experimentales. Los valores de α_{efP} y ϕ_{thP} de los distintos ajustes se muestran en la tabla 5.4.

Se ve que los ajustes conseguidos utilizando los valores de α y ϕ_{thP} obtenidos previamente (líneas continuas en la gráfica izquierda de la figura 5.9) se acercan mucho a los experimentales, si bien dan valores de fluencia ligeramente menores, especialmente para valores de s' $> 15\,\%$. Es decir, el proceso real es algo menos efectivo eliminando material que lo que indica la

Caso	**Profundidad (nm)**	α_{efP} **(cm^{-1})**	ϕ_{thP} **(J/cm^2)**	
Con α_{efP} y ϕ_{thP} obtenidos a partir de pulsos	500	$1{,}37{\cdot}10^5$	0,45	para $\phi_0 < 4{,}5$ J/cm^2
	700	$9{,}10{\cdot}10^4$	0,99	para $\phi_0 > 4{,}5$ J/cm^2
	1000			
Mejor ajuste de cada profundidad por separado	500	$1{,}74{\cdot}10^5$	0,38	
	700	$1{,}66{\cdot}10^5$	0,39	
	1000	$1{,}51{\cdot}10^5$	0,40	

Tabla 5.4: Parámetros utilizados para los ajustes de profundidades de los surcos realizados en ITO mostrados en la figura 5.9 utilizando la ecuación 5.5.

ecuación 5.5, pues para alcanzar la misma profundidad la energía de los pulsos es menor. Esto puede explicarse si se recuerda que en la ecuación 5.5 se considera que la ablación en todos los puntos del pulso es homogénea, aunque en realidad existe cierta diferencia entre el centro del pulso y los laterales, como se discutió en la sección 4.3, siendo el ritmo de ablación en el centro algo mayor que en los laterales. Aunque esta diferencia es pequeña en AZO e ITO puede afectar a los procesos de surco. Teniendo esto en cuenta no es de extrañar que la profundidad experimental sea algo menor a la calculada. Por otra parte en los ajustes obtenidos para cada profundidad por separado (líneas discontinuas) a medida que la profundidad considerada es mayor, α disminuye mientras que ϕ_{thP} aumenta. Esto concuerda con el hecho observado al trabajar con pulsos consecutivos en ITO de que α cambia según la fluencia recibida. Así, los datos de profundidad en torno a 1000 nm tienen un mayor porcentaje de pulsos cuya fluencia es mayor a 4,5 J/cm^2, que es aquella para la cual se ha observado un cambio en el comportamiento del ritmo de ablación, con lo que el ritmo de ablación se desplaza de la pendiente observada para $\phi_0 < 4{,}5$ J/cm^2 a la observada para $\phi_0 > 4{,}5$ J/cm^2, lo que conlleva una disminución de α_{efP} y un aumento de ϕ_{thP}. El buen ajuste entre los datos experimentales y la relación entre s' y ϕ_0 a partir de los valores de α_{efP} y ϕ_{thP} obtenidos a partir de pulsos consecutivos permite afirmar que el método escogido de cálculo de la profundidad y las hipótesis sobre las que se basa son fiables.

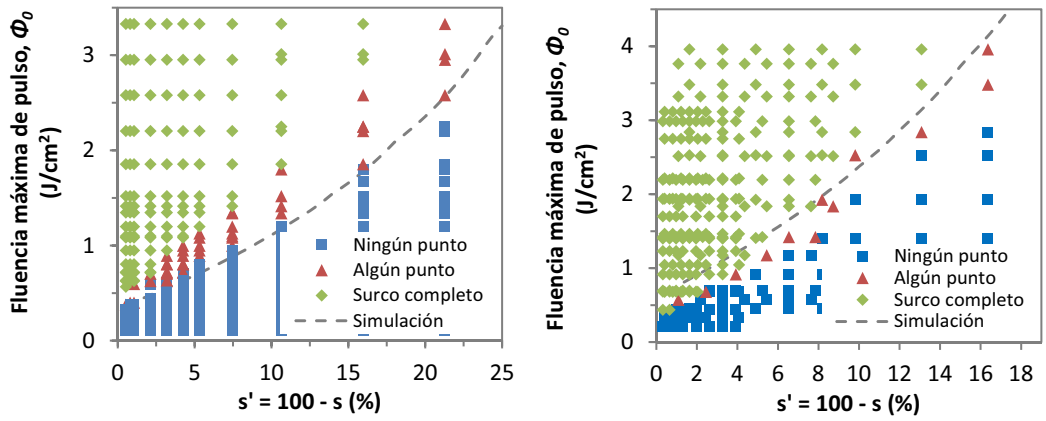


Figura 5.11: Relación entre ϕ_0 y el parámetro s' para procesos realizados con pulsos láser de 355 nm de longitud de onda en AZO (izquierda) y FTO (derecha), diferenciados entre aquellos que dan lugar a surcos que no alcanzan el substrato en ningún punto, los que lo hacen en algún punto, y los que lo hacen en toda su longitud. Se representa también el resultado obtenido a partir de la ecuación 5.5 para una profundidad de 650 nm en AZO y de 950 nm en FTO y los valores de α_{efP} y ϕ_{thP} obtenidos con múltiples pulsos: $9{,}8{\cdot}10^4$ cm^{-1} y 0,35 J/cm^2, en el caso del AZO; y $8{,}8{\cdot}10^4$ cm^{-1} y 0,55 J/cm^2, en el caso del FTO.

5.2.2. Profundidad de procesos en AZO y FTO

Dado que la obtención de surcos de una profundidad determinada es un método harto complejo, en AZO y FTO se realizó un estudio similar al mostrado para ITO, pero usando todo el espesor de la lámina para realizar el ajuste de profundidad, es decir, se utilizaron surcos que alcanzan el substrato, considerando una profundidad media del espesor de la lámina de AZO de 650 nm y de la de FTO de 950 nm. Así, se realizaron series de surcos en AZO y FTO, variando los parámetros de proceso de forma que se obtuviesen desde surcos que no alcanzaban el substrato hasta surcos que lo alcanzaban en todos sus puntos. En las imágenes de la figura 5.11 se ven los resultados de estas series, incluyendo las curvas obtenidas a partir de la ecuación 5.5. Al igual que con el ITO, se utilizaron los valores de α_{efP} y ϕ_{thP} obtenidos con varios pulsos para calcular la fluencia ϕ_0 correspondiente a cada valor de s' necesaria para obtener una profundidad igual al espesor de la lámina.

En ambas imágenes puede verse que los valores de s' y ϕ_0 a los que se alcanza el substrato dan una distribución con forma similar a la observada en ITO, con un valor mínimo de fluencia ϕ_0 por debajo del cual no se produce ablación aún a valores de solape cercanos al 100 %, y una evolución suave entre ϕ_0 y s' que, en el intervalos de parámetros estudiado, muestran una disminución paulatina de la fluencia total recibida por el material a medida que s' aumenta.

Es de resaltar que, mientras que en AZO e ITO el valor mínimo de fluencia obtenido a

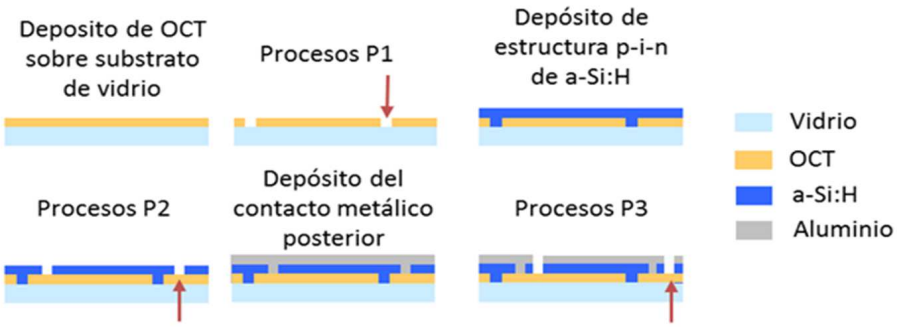


Figura 5.12: Esquema de los distintos procesos durante la fabricación de un módulo fotovoltaico de lámina delgada. Los procesos láser P1, P2 y P3 permiten la interconexión de las células entre sí.

partir de surcos se corresponde bastante bien con el valor de ϕ_{thP} obtenido en experimentos con varios pulsos en un mismo punto, en el caso del FTO (Asahi-U) el valor obtenido en surcos, aproximadamente 0,4 J/cm^2, es mucho menor al valor obtenido con pulsos únicos, aproximadamente 1,4 J/cm^2, pero resulta sólo algo inferior al obtenido a partir de series de pulsos consecutivos, 0,55 J/cm^2. Como se comentó anteriormente, estas diferencias probablemente se deben al texturado superficial y a heterogeneidades en la lámina, siendo posible que actúen también efectos de incubación, aunque es esperable que, en el caso de realizar estos mismos experimentos en una lámina de material homogéneo y sin textura, los valores de ϕ_{thP} obtenidos con pulsos y con surcos serían mucho más próximos. Aún con todo ello, el cálculo realizado para FTO a partir de la ecuación 5.5 utilizando los valores obtenidos del ajuste de la figura 5.8 ($\alpha_{efP} = 8,8 \cdot 10^4$ cm^{-1}, y $\phi_{thP} = 0,55$ J/cm^2) se acerca bastante a los valores experimentales, desviándose ligeramente de estos a medida que s' disminuye, probablemente debido a la influencia de imponer para ϕ_{thP} el valor de 0,55 J/cm^2.

5.3. Resultados de surcos P1 en FTO

Hasta ahora, el trabajo se ha centrado en estudiar el comportamiento de los materiales bajo un único pulso láser, varios pulsos o un tren de pulsos solapados. Sin embargo, el interés de estos procesos se encuentra en su aplicación durante la fabricación de dispositivos optoelectrónicos, como serían los procesos utilizados para la interconexión de células en un módulo fotovoltaico de lámina delgada [127].

En la figura 5.12 puede verse un esquema de este proceso. En el caso de las células de silicio

amorfo aquí tratadas, que tienen una estructura de superestrato, se parte de un substrato de vidrio sobre el que se deposita una lámina de OCT que actuará de contacto frontal. El primer proceso láser, denominado proceso P1, genera una serie de surcos paralelos en el OCT que sirven para definir las distintas células fotovoltaicas, siendo su característica fundamental que las distintas regiones de OCT queden eléctricamente aisladas entre sí. Sobre la lámina de OCT se depositan las capas activas de las células, que en este caso corresponde a la estructura p-i-n de a-Si:H. Sobre esa estructura se realiza un segundo proceso láser, llamado proceso P2, que traza surcos paralelos a los realizados durante el proceso P1 pero eliminando sólo las capas de a-Si:H. Al dejar descubierto el OCT del contacto frontal permite que en el paso siguiente, en que se deposita el contacto metálico posterior, se genere un contacto eléctrico entre ambas capas. Por último un tercer proceso láser, llamado P3, realiza un último surco paralelo a los dos anteriores que elimina tanto la capa del absorbedor como el contacto posterior, dejando las células conectadas en serie. La estructura que queda recibe el nombre de interconexión monolítica y en ella el contacto frontal de cada célula esta en eléctricamente conectado con el contacto posterior de la célula anterior, quedando las células conectadas en serie de forma que el módulo completo generará una tensión suma de las V_{OC} de cada una de las células. Como puede suponerse, cada uno de estos procesos láser tiene sus propias características óptimas y la obtención de estas presenta problemas particulares. En este trabajo se tratan los procesos P1, cuya función es aislar el contacto frontal de las distintas células, siendo importante también que el perfil del surco no presente picos o crestas que dificulten el correcto depósito de las láminas siguientes y puedan dar lugar a cortocircuitos, o no generar daño en el substrato que pueda debilitar el dispositivo [83, 128–130]. Tal y como se demuestra en el apartado 5.3 de este trabajo, es posible realizar surcos P1 utilizando distintas longitudes de onda y distintas geometrías de irradiación. En cuanto a los surcos P2 y P3, el método habitual es obtenerlos irradiando a través del substrato con pulsos de 532 nm de longitud de onda, de forma que la luz se absorbe en las primeras capas de silicio amorfo, lo que da lugar a un proceso de ablación inducida en el que se expulsa la capa de silicio amorfo dejando el OCT al descubierto. Los procesos P2 deben de optimizarse de manera que se elimine todo el silicio amorfo para no obstaculizar un buen contacto eléctrico entre el OCT y el contacto metálico posterior, pero sin llegar a dañar el OCT expuesto. [131–133]. Por su parte, los surcos P3 deben de ser tales que no dejen restos del contacto posterior que puedan entrar en contacto con el OCT y generar

así caminos para las fugas de corriente [80, 134].

En este apartado se muestran los resultados obtenidos en la caracterización de procesos P1 para su aplicación en módulos fotovoltaicos. Dado que en el grupo en el que se elaboró este trabajo las células se depositaban mayoritariamente sobre FTO, este estudio se realizó exclusivamente sobre Asahi-U mediante la caracterización morfológica y eléctrica de surcos.

Para realizar los surcos P1 se han utilizado las tres longitudes de onda disponibles, 355 nm, 532 nm y 1064 nm, y las dos geometrías: irradiando directamente la lámina o a través del substrato. Aunque lo ideal habría sido realizar una parametrización completa de los procesos P1, eso habría supuesto un volumen de trabajo difícil de abarcar debido al alto número de casos que se habrían tenido que ensayar. Por ello se decidió simplificar el trabajo tomando como objetivo el comprobar si se podían alcanzar buenos resultados con cada longitud de onda y geometría, sin pretender realizar una completa optimización de los procesos.

Como se ha mencionado, las propiedades morfológicas y eléctricas son las más relevantes a tener en cuenta al estudiar surcos P1: por un lado, es fundamental que el surco separe la lámina en dos secciones aisladas eléctricamente, y, por otro lado, los bordes no deben presentar aristas o picos que pudieran impedir un correcto depósito de las subsiguientes láminas que conforman la estructura de la célula, generando cortocircuitos al permitir el contacto eléctrico entre el contacto frontal y el posterior. Por último, es importante evitar daños en el substrato de vidrio ya que estos podrían afectar a la integridad del dispositivo.

Debido a la alta conductividad del material, a medida que los surcos que se realizan son más profundos la resistencia eléctrica a su través aumenta muy poco, siendo necesario tener surcos continuos que alcanzan el substrato en toda su longitud para ver un cambio considerable en la resistencia. La figura 5.13 muestra, en este caso para surcos hechos con luz UV irradiando a través del substrato, la elevada sensibilidad que presenta la resistencia eléctrica a los parámetro de proceso: ligeros cambios en el solape o la fluencia ϕ_0 hacen pasar de surcos con resistencias menores de 1 kΩ a surcos con resistencias de más de 100 MΩ. Este cambio tan brusco indica el momento en que los surcos pasan de no alcanzar el substrato o no hacerlo en todos los puntos a alcanzarlo en toda su longitud. Se encontraron surcos que, aunque su morfología indicaba que podrían tener una alta resistencia eléctrica, no era así. Se intentó detectar en ellos, mediante EDX, restos de OCT en el interior del

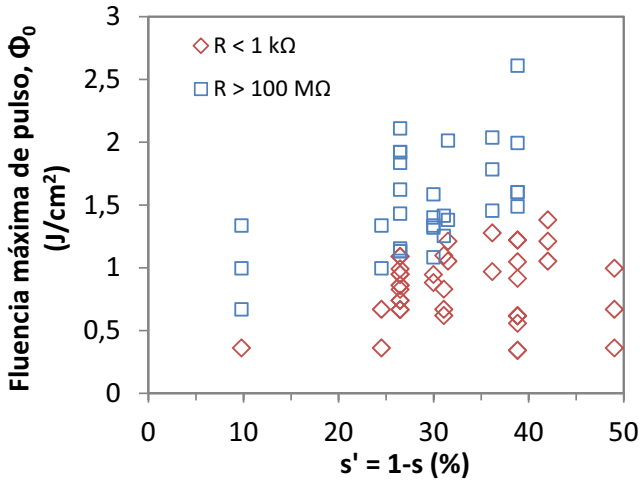


Figura 5.13: Aislamiento eléctrico obtenido con surcos P1 realizados con luz UV irradiando a través del substrato. Cambios muy pequeños en los parámetros de proceso dan lugar a cambios en la resistencia del surco de varios órdenes de magnitud.

surco, pero debido a que la medida recibe señal tanto del interior del surco como del material de alrededor, no fue posible determinar si había restos de OCT o no. Partiendo de estos resultados se decidió considerar como buenos desde un punto de vista eléctrico aquellos surcos que mostrasen una resistencia eléctrica mayor a 100 MΩ.

En el apartado 4.1, donde se mostró el efecto de pulsos láser de distinta longitud de onda sobre láminas de FTO, se vio que puede producirse la ablación completa de la lámina irradiando con un único pulso de luz UV a través del substrato o irradiando con un pulso de luz IR tanto a través del substrato como directamente sobre la lámina. Así, en esos casos es posible obtener un surco continuo en el material si se utiliza un solape entre pulsos lo suficientemente alto para que los cráteres producidos por pulsos consecutivos queden conectados entre sí. En el apartado 4.1 también se mostró que son necesarios varios pulsos para eliminar todo el OCT tanto al irradiar con luz UV por el lado de la lámina como al irradiar con pulsos de 532 nm por ambos lados, por lo que en estos casos el solape entre pulsos necesario utilizar para obtener un surco completo será mayor.

A la hora de seleccionar los parámetros de proceso, en los casos en los que un único pulso es suficiente para expulsar la lámina, se escogió una energía de pulso ligeramente mayor a la mínima necesaria para levantar el OCT y se varió v de manera que se obtuvieran valores de solape cada vez menores. En todos los casos el cálculo del solape (ver apartado 3.2.1) se realizó utilizando la anchura máxima de los surcos obtenidos, que en este tipo de procesos

coincide con el diámetro máximo de los cráteres obtenidos mediante pulsos láser aislados. Por otro lado en los casos en que es necesario más de un pulso para alcanzar el substrato se decidió tomar una energía de pulso dada e ir disminuyendo la velocidad para así aumentar el solape y conseguir surcos completos. Con todas las longitudes de onda y todas las geometrías se obtuvieron surcos con una morfología adecuada a las necesidades de la unión monolítica: fondos planos y paredes suaves sin crestas o picos en los bordes.

Al realizar pruebas de aislamiento eléctrico se obtuvo que sólo en el caso de irradiar con luz UV a través del substrato, todos los surcos, incluso los obtenidos con la menor energía y solape, muestran una resistencia eléctrica elevada. En el caso de irradiar con luz IR, luz verde, o luz UV desde el lado de la lámina, los surcos obtenidos con las energías y solapes más bajos utilizados no llegaban a proporcionar los valores de resistencia eléctrica requeridos, siendo necesario aumentar la energía de pulso y/o el solape para alcanzar valores de MΩ. Así, por ejemplo, al utilizar luz IR con solapes del 70 % se obtienen surcos con suficiente aislamiento eléctrico a partir de fluencias de pico de 3,3 J/cm^2, pero si reducimos el solape al 25 % necesitamos aumentar la fluencia de pico a valores de 10 J/cm^2. Lo mismo sucede en el caso de irradiar con luz UV por el lado de la lámina o con luz verde: son necesarios solapes y fluencias muy elevados para obtener resistencias eléctricas adecuadas, por ejemplo fluencias de 10 J/cm^2 con solapes superiores al 90 %. Por esa razón estos procesos dan lugar a surcos más anchos, con paredes menos verticales y con una ligera elevación en los bordes del surco.

En la figura 5.14 pueden verse surcos obtenidos con las distintas longitudes de onda y geometrías que muestran buenas propiedades morfológicas, sin crestas o picos en los bordes de los surcos ni daño visible en el substrato, y con resistencias eléctricas superiores a 100 MΩ.

Dado que en todos los casos se obtuvieron surcos con buenas propiedades, se deben tomar en cuenta otras consideraciones si se desea clasificar la idoneidad de los surcos. Si se toma un punto de vista más industrial, es importante realizar surcos lo más estrechos y juntos entre sí que sea posible, minimizando el área ocupada por la unión monolítica (surcos P1, P2 y P3), llamada área muerta, ya que esta no produce energía. En este contexto puede resultar más adecuado reducir la energía de los pulsos para que la anchura del surco sea menor, o disminuir la velocidad para poder mantener un mayor paralelismo entre los distintos surcos. Por otro lado si los surcos P1 son excesivamente estrechos, la eficiencia de los módulos (que se trata en el siguiente apartado) puede disminuir debido a corrientes de fuga a través de estos

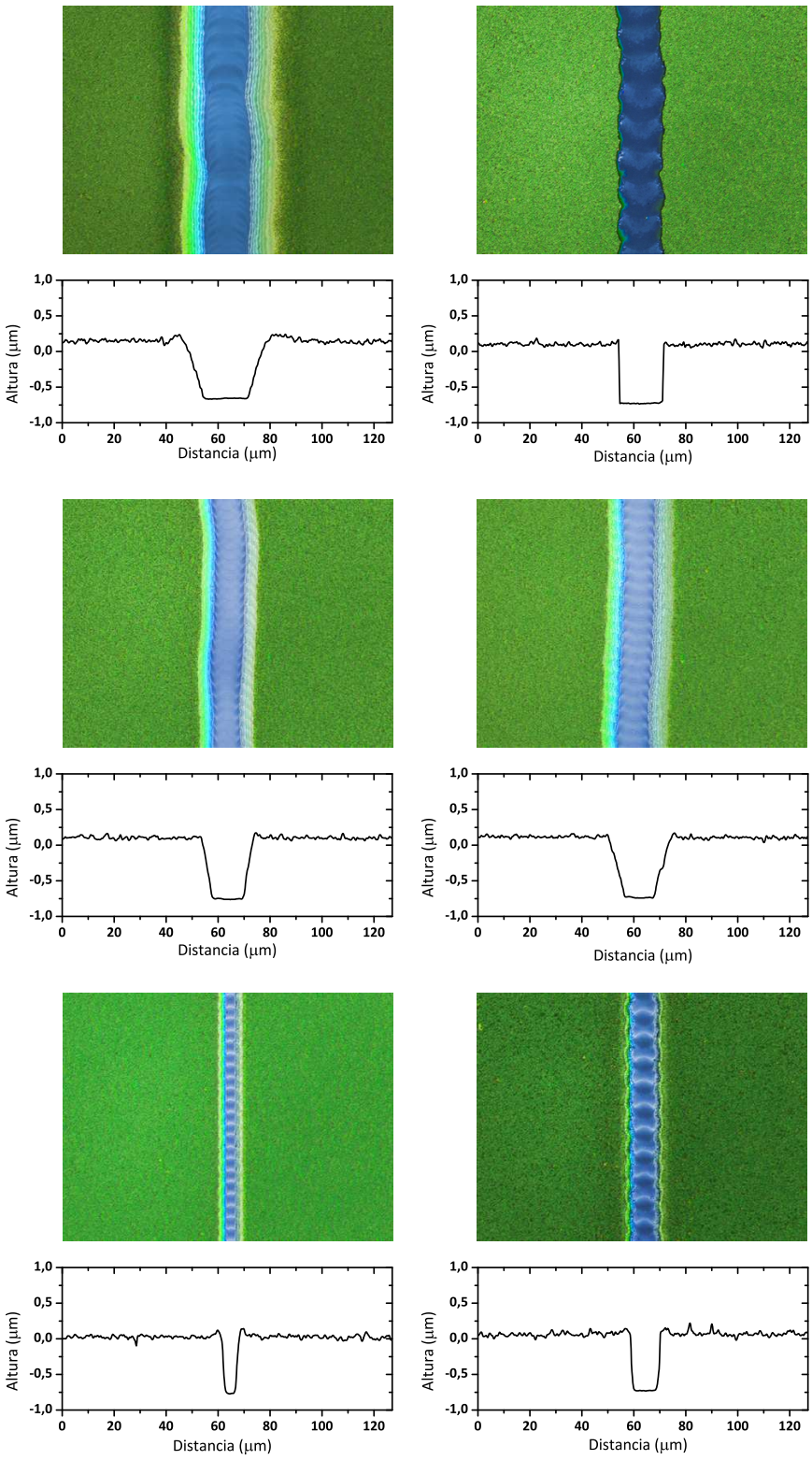


Figura 5.14: Imágenes y perfiles de surcos P1 realizados en FTO irradiando directamente sobre la lámina (columna izquierda) y a través del substrato (columna derecha) utilizando pulsos láser de 355 nm (arriba), 532 nm (centro) y 1064 nm (abajo). En todos los casos la resistencia eléctrica a través de estos surcos es de varios centenares de megaohmios.

Longitud de onda (nm)	**Geometría**	**Fluencia máxima de pulso (J/cm^2)**	**Solape (%)**	**Eficiencia del proceso (mm^3/J)**
355	lámina	1,05	93	$7{,}0 \cdot 10^{-3}$
355	substrato*	1,30	27	$24{,}4 \cdot 10^{-3}$
532	lámina	0,56	75	$2{,}6 \cdot 10^{-3}$
532	substrato	0,56	74	$3{,}5 \cdot 10^{-3}$
1064	lámina*	1,80	27	$4{,}9 \cdot 10^{-3}$
1064	substrato*	3,76	37	$6{,}1 \cdot 10^{-3}$

Tabla 5.5: Parámetros y eficiencias de surcos P1 realizados en FTO utilizando distintas geometrías y longitudes de onda, mostrados en la figura 5.14. Se ha marcado con un asterisco los casos en que un único pulso es suficiente para obtener una ablación completa de la lámina.

surcos [135]. Por último también interesa que la velocidad de los procesos láser, que depende de la capacidad del sistema de trabajo, sea lo mayor posible, para no hacer de estos procesos un cuello de botella en la producción de los módulos.

Debido a que esas consideraciones sobrepasan la capacidad de análisis de este trabajo, aquí se decidió utilizar como parámetro de evaluación la eficiencia del proceso, entendida aquí como la minimización de la relación entre energía empleada y volumen ablacionado [74, 136] aunque, como se acaba de mencionar, el proceso más eficiente no tiene que ser necesariamente el más adecuado. La tabla 5.5 muestra los parámetros de proceso de los surcos más eficientes obtenidos en cada caso. Debido a la clara diferencia que hay entre los distintos procesos se puede afirmar que, de los casos estudiados, lo más favorable desde el punto de vista energético es irradiar a través del substrato con pulsos de 355 nm. Puede verse que los procesos en los que un único pulso es suficiente para realizar la ablación completa de la lámina, marcados con un asterisco en la tabla, son los que muestran solapes más bajos. En el caso de los surcos realizados con IR la eficiencia es menor de lo que puede sugerir el bajo solape empleado, fundamentalmente por el aumento de energía necesario, al utilizar esa longitud de onda, para obtener una alta resistencia eléctrica.

5.3.1. Resultados en dispositivo

Dada la ventaja en cuanto a eficiencia que se obtiene al realizar surcos P1 con UV a través del substrato se decidió comprobar su utilidad mediante la fabricación de minimódulos

Proceso	**Longitud de onda (nm)**	**Frecuencia de repeticion (kHz)**	**Velocidad de proceso (mm/s)**	**Fluencia maxima de pulso (J/cm^2)**
P1 (lámina)	355	60	61	1,06
P1 (substrato)	355	100	1020	2,64
P2 (substrato)	532	50	830	0,27
P3 (substrato)	532	50	850	0,45
Surcos laterales de aislamiento (lámina)	355	20	60	1,42

Tabla 5.6: Parámetros utilizados para los distintos procesos láser realizados durante la fabricación de los minimódulos de silico amorfo cuyas curvas *JV* se estran en la figura 5.15. Entre paréntesis se indica si el proceso se realiza irradiando directamente la lámina o a través del substrato.

fotovoltaicos, es decir, células fotovoltaicas unidas en serie mediante una unión monolítica. Como proceso de comparación se escogió el realizado con luz UV por irradiación directa, que ya había sido utilizado previamente dentro del trabajo del grupo de investigación y se sabía que permitía una buena unión entre células, y se fabricaron dos minimódulos formados por dos células de 1,5 cm^2 de área. Los parámetros de proceso utilizados se muestran en la tabla 5.6, en la que se incluyen también los procesos P2, P3 y los procesos laterales de aislamiento. Aunque no es el tema de estudio de este trabajo cabe mencionar que los otros dos procesos láser (procesos P2 y P3) con los que, junto al P1, se obtiene la unión monolítica, son procesos complejos que conllevan sus propios problemas asociados. La fabricación de estos minimódulos fue posible por el trabajo previo realizado en el estudio de dichos procesos [131, 134, 136]. La figura 5.15 muestra las curvas JV obtenidas en iluminación de las células de los minimódulos, medidas separadamente a través de la unión monolítica y en conjunto, y en la tabla 5.7 se muestran los parámetros eléctricos extraídos de estas medidas.

Las cuatro células muestran una respuesta muy semejante, con parámetros muy similares en los dos casos, resultando ligeramente mejores para el minimódulo en el que el surco P1 se realizó irradiando a través del substrato, cuyas células muestran valores de la tensión V_{OC} y de la resistencia R_{SC} ligeramente superiores, y valores de la resistencia R_{OC} ligeramente inferiores, lo que, en conjunto, propicia una mayor eficiencia. Debido al bajo número de muestras realizadas, estos resultados por sí solos no permiten asegurar una mejora en los parámetros de dispositivo al realizar el proceso P1 irradiando a través del substrato, pero

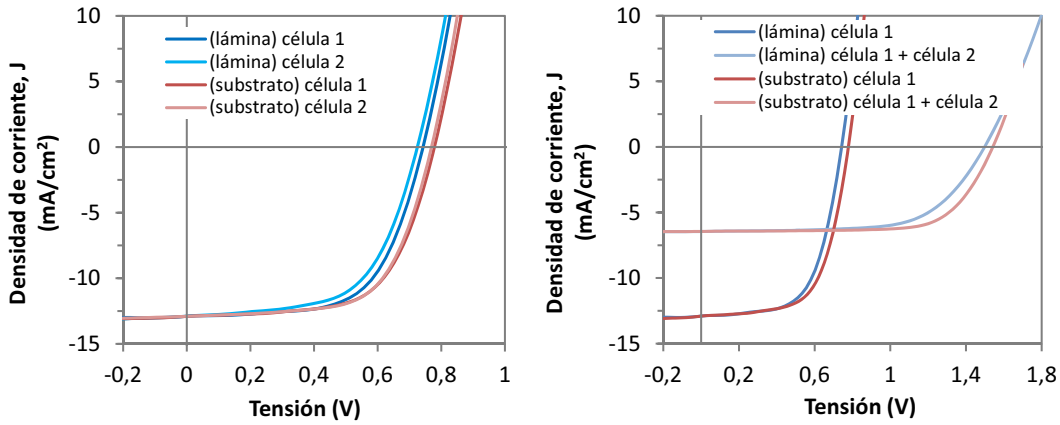


Figura 5.15: Curvas JV de células de los módulos fabricados realizando el surco P1 irradiando directamente la lámina de FTO (curvas azules) o a través del substrato (curvas rojas). La gráfica izquierda corresponde a las células medidas por separado, mientras que en la gráfica derecha se incluye la medida de ambas células en serie.

parecen suficientes para mostrar que, ante la ausencia de desventajas relevantes frente a realizar el mismo proceso irradiando directamente la lámina, y teniendo en cuenta la clara mejoría que puede obtenerse en el tiempo de proceso, realizar el proceso P1 irradiando a través del substrato es una opción muy atractiva para la fabricación de módulos fotovoltaicos de lámina delgada en configuración de superestrato.

5.4. Conclusiones

Se ha estudiado la presencia de incubación, es decir, el efecto de irradiar múltiples pulsos láser sobre la resistencia del material a la ablación, tanto desde el punto de vista del daño superficial como desde el punto de vista de la eliminación de material. Para ello se han utilizado pulsos de 355 nm sobre los tres OCTs disponibles: AZO, ITO y FTO. En el caso de daño superficial se ha observado una cierta incubación en los tres materiales, con coeficientes de incubación de 0,84, 0,77 y 0,86 para AZO, ITO y FTO, respectivamente, mientras que en el caso de eliminación de material hay una práctica ausencia de incubación en AZO e ITO, con coeficientes de incubación de 0,96 y 0,94, siendo el FTO más difícil de evaluar debido a que estas láminas cuentas con ciertas características especiales, como el texturado superficial.

A partir de los resultados experimentales obtenidos al irradiar con varios pulsos láser un mismo punto del material se han obtenido valores de un coeficiente de absorción efectivo, α_{efP}, y de un umbral de daño efectivo, ϕ_{thP}. En el caso de AZO e ITO los valores de α_{efP} y

Tipo de irradiación láser	J_{SC} **(mA/cm^2)**	V_{OC} **(V)**	**FF (%)**	η **(%)**
Directamente la lámina - célula 1	12,9	0,81	61,6	6,4
Directamente la lámina - célula 2	13,0	0,79	59,6	6,1
A través del substrato - célula 1	13,1	0,84	62,8	6,9
A través del substrato - célula 2	13,2	0,83	63,7	7,0
Directamente la lámina - módulo	6,44	1,58	59,4	6,0
A través del substrato - módulo	6,48	1,59	62,5	6,4

Tabla 5.7: Parámetros de las curvas mostradas en la figura 5.15, correspondientes a células interconectadas mediante unión monolítica utilizando procesos P1 realizados con luz UV irradiando directamente la lámina de FTO y haciéndolo a través del substrato.

ϕ_{thP} resultan independientes del número de pulsos realizados y de la fluencia de los mismos, mientras que en el caso del FTO se observan diferencias al irradiar con un único pulso o al hacerlo con varios, pudiéndose calcular un valor de α_{efP} y ϕ_{thP} para ese último caso.

Se ha desarrollado una expresión, que incluye los parámetros α_{efP} y ϕ_{thP}, para relacionar la fluencia recibida por el material con la profundidad de surco obtenida en procesos de pulsos solapados, y se ha comprobado experimentalmente su validez para calcular profundidades de surcos a partir de los parámetros de proceso en los tres OCTs estudiados.

Se ha realizado un estudio de procesos P1 sobre FTO para la unión monolítica en módulos fotovoltaicos, utilizando las tres longitudes de onda disponibles: 355 nm, 532 nm y 1064 nm, y las dos geometrías de irradiación: directamente sobre la lámina y a través del substrato. En todos los casos se han obtenido surcos P1 con características morfológicas y eléctricas adecuadas para su utilización en módulos. Se ha utilizado la eficiencia energética de los procesos como parámetro de evaluación, y se ha observado que esta es considerablemente mayor en el caso de irradiar con pulsos de 355 nm a través del substrato. Por último, para comprobar la utilidad de estos procesos en dispositivo, se han fabricado minimódulos de silicio amorfo, comparando los resultados obtenidos entre realizar los procesos P1 con pulsos UV irradiando directamente la lámina y hacerlo a través del substrato. En ambos casos se

obtienen parámetros característicos similares, siendo estos ligeramente mejores en el caso en que el proceso P1 se realizó a través del substrato lo que, unido a la mayor velocidad de proceso asociada a ese caso, lo señalan como una buena opción para la fabricación de módulos fotovoltaicos de lámina delgada en configuración de superestrato.

Capítulo 6

Texturado de láminas de OCTs por láser

A la hora de texturar superficies, normalmente se utilizan métodos basados en ataques químicos [137, 138], aunque también pueden encontrarse ejemplos de texturados creados mediante ataques físicos, por ejemplo ataques por plasma [28] o, más recientemente, mediante litografía por interferometría de haces láser [139, 140]. En este capítulo presentamos una alternativa basada en la ablación directa del material mediante pulsos láser. Este método, utilizado con cierto éxito en otros materiales [25], permite definir una amplia variedad de patrones, lo que, unido a la sencillez del sistema de trabajo, hacen que sea una herramienta muy útil para estudiar el efecto de distintos tipos de texturados sobre la dispersión de luz.

Como se observó en el apartado 4.1, la menor afectación térmica de los OCTs estudiados se obtuvo al irradiar con una fuente láser de 355 nm. Por ese motivo se eligió esa longitud de onda para el texturado de láminas de OCTs, ya que al haber una menor presencia de material fundido el control del proceso es mayor. También se vio cómo la morfología obtenida en ITO bajo pulsos de 355 es más suave y presenta menos grietas e irregularidades que en AZO. Sin embargo, dentro del grupo de investigación en el que se desarrolla esta tesis presentaba mayor interés el texturado de láminas de AZO que de ITO ya que paralelamente a este trabajo se estaban realizando células *p-i-n* sobre sustratos de AZO. Por este motivo para las pruebas de texturado que se presentan en este capítulo se utilizaron láminas de AZO de $\sim$ 400 nm de espesor depositadas a 100 °C sobre substratos de vidrio de 1 mm de espesor.

Las láminas texturadas obtenidas se caracterizaron tanto morfológica como óptoelectróni-

camente. La capacidad dispersiva de las láminas se midió a partir de los espectros de transmitancia especular y hemisférica, que permiten calcular el factor denominado de dispersión, $F_{dispersión}$, tal y como se describió en el apartado 3.3.4. La caracterización morfológica se realizó mediante medidas de rugosidad σ_{rms} y de los parámetros característicos de las texturas obtenidas (distancia entre surcos, profundidad de surcos, etc.), mientras que las variaciones en la conductividad eléctrica de las láminas con los texturados se midieron utilizando los métodos de 2 y 4 puntas explicados en el apartado 3.3.5. Durante el desarrollo del trabajo surgieron dudas sobre cuales eran los parámetros más adecuados para definir tanto la dispersión de luz como las características morfológicas de las láminas texturadas. Se incluye en este capítulo, junto a los resultados obtenidos, una escueta discusión acerca de los parámetros utilizados y su idoneidad, así como sobre las causas de la dispersión de luz generada en las láminas. Para finalizar, se incluyen los resultados de células de silicio amorfo depositadas sobre los substratos obtenidos de AZO texturado.

6.1. Procesos de texturado

A la hora de intentar obtener texturados mediante procesos láser existe una gran variedad de patrones que se pueden escoger. Para simplificar se comenzó utilizando un patrón formado por procesos láser paralelos entre sí, al que se denominó patrón lineal. Al escoger los parámetros de proceso no se pensó en hacer un barrido paramétrico, sino en obtener la mayor variedad posible de tipos de superficies. Así, manteniendo una velocidad constante, se varió la fluencia máxima de los pulsos láser empleados y la distancia entre procesos, de forma que se obtuvieron superficies que englobaban desde surcos muy separados hasta surcos solapados entre sí, con profundidades de surco que iban desde afectar ligeramente la superficie del material hasta eliminar por completo el OCT, alcanzando el substrato. Un ejemplo de las superficies obtenidas se muestra en la figura 6.1 donde se aprecia que, al mantener la misma velocidad y fluencia ϕ_0, los surcos obtenidos son muy similares entre sí, con un perfil bastante regular, siendo la distancia entre surcos lo único que cambia de una muestra a otra. Se observan pequeñas crestas de alturas de entre 20 nm y 50 nm debidas al desplazamiento y resolidificación de material fundido desde el centro surco a los bordes, así como grietas en el material, que se distribuyen preferentemente a lo largo del fondo de los surcos y también desde el centro de los surcos hacia las paredes de los mismos. En los casos en que los surcos

alcanzan el substrato de vidrio no se observan grietas en el fondo de los surcos, lo que da a entender que estas grietas se producen en el AZO y no en el substrato.

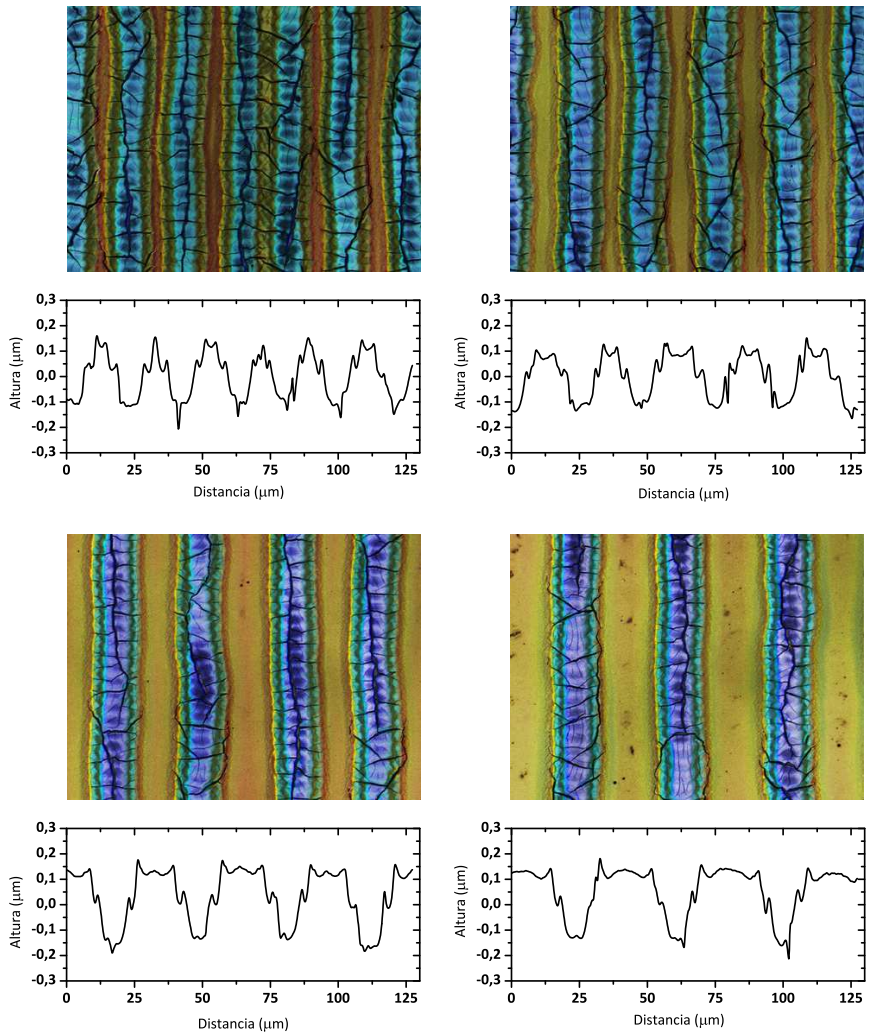


Figura 6.1: Imágenes y perfiles de láminas texturadas utilizando procesos láser paralelos entre sí. Para estas muestras se mantuvo una velocidad y fluencia de pulso constantes, cambiando sólo la distancia entre procesos a 19μm (izquierda arriba), 25μm (derecha arriba), 31μm (izquierda abajo) y 38 μm (derecha abajo).

Las láminas texturadas con este tipo de patrón lineal muestran una dispersión de luz muy direccional, perpendicular a la dirección de los surcos, debido a que estos actúan como rendijas en una red de difracción, algo que se explicará con detalle en el apartado 6.2.3. Con el objetivo de obtener una dispersión de luz más homogénea, se utilizó un segundo tipo de patrón de texturado, formado por procesos láser ortogonales entre sí, que denominaremos patrón cuadrado. También en este caso se buscó una variación de parámetros que generara la mayor variedad posible de superficies, obteniéndose muestras que abarcaban desde un

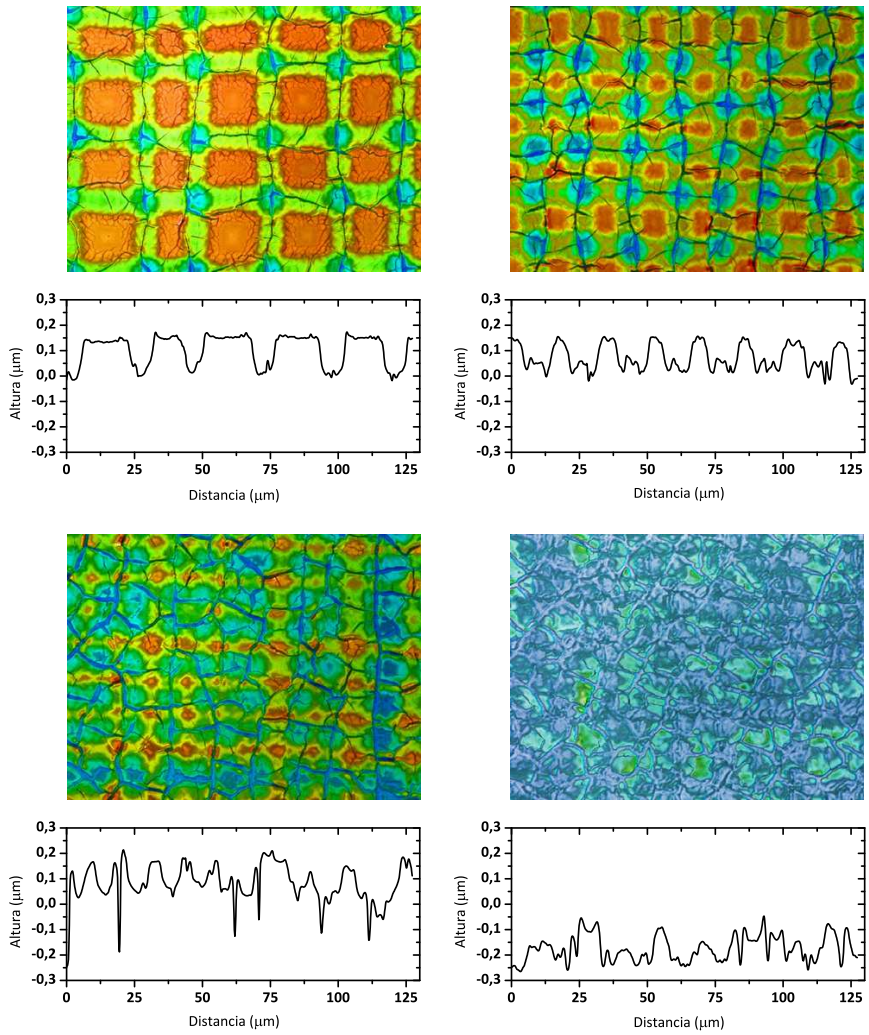


Figura 6.2: Imágenes y perfiles de muestras texturadas utilizando procesos ortogonales entre sí. Para estas muestras la velocidad y fluencia máxima de pulso se mantuvieron constantes, variando únicamente la distancia entre procesos a 24μm (izquierda arriba), 17μm (derecha arriba), 11,9 μm (izquierda abajo) y 8,5 μm (derecha abajo).

enrejado de surcos muy separados a surcos solapados entre sí y desde una afectación ligera de la superficie, a una ablación que alcanzaba el substrato. En la figura 6.2 se muestran imágenes y perfiles de algunas de las superficies obtenidas. La morfología de las muestras obtenidas es similar al caso de surcos paralelos, aunque en este caso la profundidad de los surcos no es constante, pues en los puntos de cruce de surcos se elimina más material. También en este caso se observan grietas que aparecen preferentemente en el fondo de los surcos, aunque a medida que la separación entre los surcos disminuye, la densidad de grietas aumenta, hasta el punto en que llegan a dominar la morfología de las láminas.

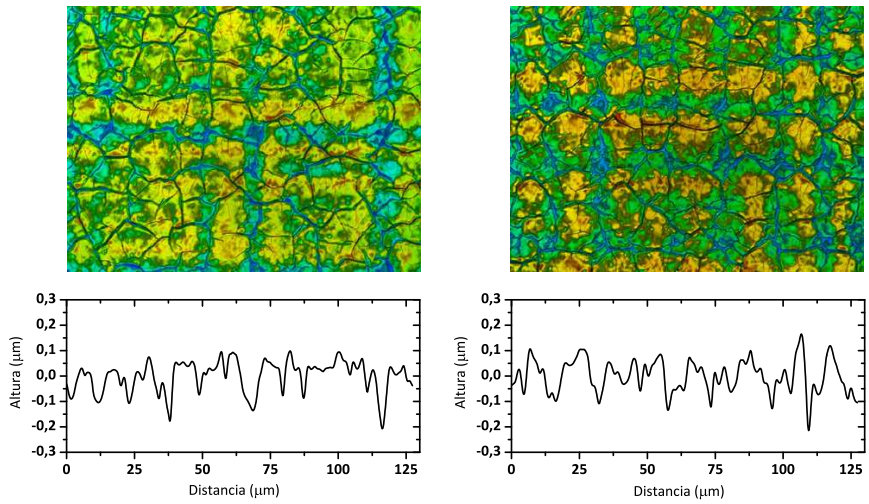


Figura 6.3: Imágenes y perfiles de muestras texturadas utilizando dos procesos por línea de texturado, una velocidad de 500 mm/s, y una fluencia Φ_0 de 0,65 J/cm^2 (izquierda) y 0,73 J/cm^2 (derecha). La morfología es similar a la de las láminas mostradas en la figura 6.2 pero se observa un aumento en la cantidad de grietas que aparecen en el material.

Dentro del patrón cuadrado, y con el objetivo de comprobar si se podía alcanzar una mayor rugosidad en las muestras y ver el efecto de esta en las características de dispersión de las láminas, se probó a tratar de una forma más homogénea la superficie de las láminas. Para ello se seleccionó una distancia fija entre procesos de 13 μm, suficiente para que estos no se solapasen entre sí, y se realizaron varios procesos láser por línea, utilizando valores de fluencia más bajos y velocidades de proceso más altas para eliminar menos material. Este tipo de tratamiento dio lugar a superficies con una geometría parecida a la obtenida al realizar un único proceso por línea, pero con surcos de menor profundidad y una mayor densidad de grietas, un ejemplo de las cuales se muestra en la figura 6.3. Los intervalos de valores de los parámetros utilizados en cada uno de los tres casos (patrones lineales, patrones cuadrados y patrones cuadrados con varios procesos por línea) se muestran en la tabla 6.1.

6.2. Caracterización óptica de láminas texturadas y origen de la dispersión

La identificación de los parámetros determinantes en los procesos de dispersión de luz no es sencilla, habiéndose encontrado dificultades a la hora de hallar una relación entre parámetros morfológicos y ópticos. Aunque en la caracterización de las superficies texturadas se usaron los

Tipo de patrón		Fluencia ϕ_0 $\mathbf{J/cm^2}$	Distancia entre surcos μm	Velocidad de proceso mm/s
Patrón lineal		0,76 – 1,02	10 – 38	230
Patrón cuadrado	un proceso	0,48 – 1,91	8,5 – 24	50 – 400
	2-4 procesos	0,54 – 0,84	13	300 – 600

Tabla 6.1: Intervalos de parámetros utilizados para texturar láminas de AZO en cada uno de los tres casos descritos en el texto. Los valores de distancia entre procesos son valores medios, pues debido a pequeñas oscilaciones generadas en el sistema durante los procesos esas distancias varían ligeramente.

parámetros habitualmente utilizados, estos generaron dudas sobre su utilidad para este tipo de texturados, así como sobre la información que suministran. A continuación se describen y discuten dichos parámetros y se analiza si son adecuados a la hora de describir la dispersión de la luz en este tipo de superficies.

6.2.1. Factor de dispersión

La dispersión producida por las láminas se caracterizó utilizando el factor de dispersión ($F_{dispersión}$) que, tal como se explicó en el apartado 3.3.4, da el porcentaje de la luz que cambia de dirección al atravesar la superficie a partir de los espectros de transmitancia especular, T_{esp}, y transmitancia hemisférica o total, T_{hem}, de la lámina; suponiendo que la luz incide de manera normal a la misma.

La primera conclusión a la que se llegó es que sólo cuando el proceso láser afecta suficientemente al material se obtienen valores de $F_{dispersión}$ no nulos. Por ejemplo, en la imagen izquierda de la figura 6.4 se pueden ver las curvas de $F_{dispersión}$ de las láminas texturadas mostradas en la figura 6.1. Se observa cómo $F_{dispersión}$ presenta su mayor valor a longitudes de onda corta, aproximadamente 350 nm, disminuyendo de forma suave, casi lineal a partir de 400 nm, a medida que la longitud de onda aumenta. En la imagen derecha de la misma figura se representa $F_{dispersión}$ en función de la longitud de onda para muestras texturadas con un patrón cuadrado, entre ellas las muestras de la figura 6.2. Puede verse que no hay grandes diferencias en la forma de las curvas para un tipo de texturado u otro, aunque sí en la magnitud. De igual manera no se observaron grandes diferencias en el caso de muestras texturadas mediante más de un proceso por línea: los valores de $F_{dispersión}$ obtenidos para

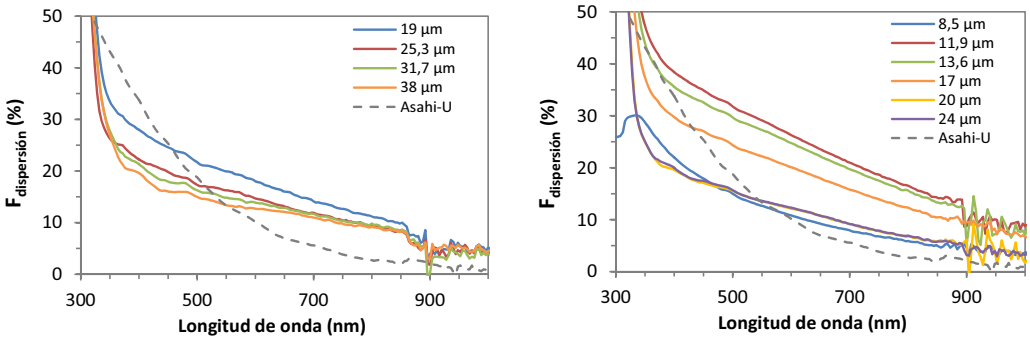


Figura 6.4: $F_{dispersión}$ en función de λ para láminas de AZO texturadas mediante un patrón de surcos paralelos, mostradas en la figura 6.1 (imagen izquierda) y mediante un patrón de surcos perpendiculares, mostradas en la figura 6.2 (imagen derecha).

estas últimas láminas son similares tanto en la forma como en la magnitud a los obtenidos en muestras texturadas con un único proceso por línea.

Utilizando el patrón lineal se obtuvieron valores medios de $F_{dispersión}$ del 24 % en el intervalo de longitudes de onda entre 350 nm y 600 nm, y de un 13 % en el intervalo entre 600 nm y 900 nm. Sin embargo, al utilizar un patrón cuadrado se obtuvieron, para las muestras que presentan más dispersión, valores medios de $F_{dispersión}$ de un 34 % en el intervalo de longitudes de onda de 350 nm a 600 nm, y de un 19 % en el intervalo de 600 nm a 900 nm. Aunque los procesos no están optimizados y probablemente los valores de $F_{dispersión}$ no son los máximos posibles, son considerablemente altos, especialmente en el intervalo de longitudes de onda más largas, desde 450 nm a 900 nm, como puede comprobarse al compararlos con el de un substrato optimizado para el depósito de células de lámina delgada como es el Asahi-U, tomado como referencia.

Estos resultados son prometedores, pero surgen dudas sobre la efectividad de las láminas texturadas a la hora de dispersar la luz, pues las medidas de $F_{dispersión}$ cuentan con la limitación de no dar información sobre las direcciones en que se desvía la luz al atravesar la lámina, de forma que se pueden tener dos superficies con un mismo valor de $F_{dispersión}$ pero que dispersen la luz de forma totalmente distinta. Para obtener más información es habitual realizar medidas de dispersión con resolución de ángulo, que da información sobre la intensidad de la luz dispersada en función del ángulo. Desgraciadamente debido a la falta del instrumental adecuado no pudo realizarse ese tipo de medida.

Por otro lado, tras la finalización del estudio de las muestras aquí descritas se realizó un

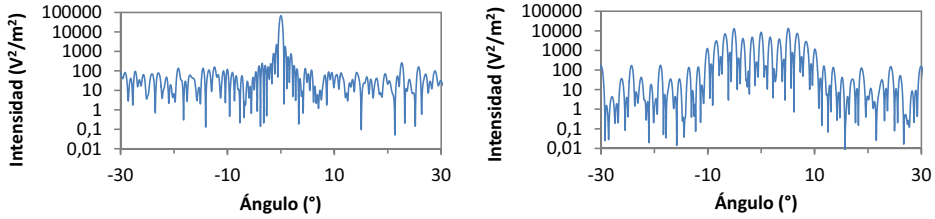


Figura 6.5: Intensidad de campo en función del ángulo de desviación de la luz para una superficie aleatoria (izquierda) y una superficie ordenada (derecha), en este caso una superficie sinusoidal. Se observa como, mientras que la superficie aleatoria muestra un máximo de intensidad a cero grados, que corresponde a la luz que atraviesa la lámina de manera especular, la superficie ordenada genera una serie de máximos y mínimos de intensidad.

trabajo de simulación a través de cálculos de elementos finitos de la dispersión producida por superficies texturadas por láser, lo que permitió en parte resolver el problema de falta de información de la dispersión en función del ángulo. Aunque los resultados obtenidos por ese método se cuentan con detalle en el apéndice A, la conclusión obtenida fue que las superficies con una rugosidad aleatoria muestran un máximo de intensidad especular de la dispersión de la luz mientras que las superficies con un texturado ordenado presentan una serie de máximos y mínimos generados por la interferencia entre la luz que atraviesa los distintos surcos (ver figura 6.5).

Una distribución tan diferente de la dispersión de luz en función del ángulo hace que, aunque $F_{dispersión}$ pueda resultar un parámetro útil a la hora de comparar muestras con texturado aleatorio, pues la distribución de dispersión será similar en todas las láminas, debe ser utilizado con cuidado en el caso de querer comparar láminas con textura aleatoria con otras con textura ordenada, ya que en este caso la falta de información angular resulta muy relevante.

6.2.2. Rugosidad superficial. Teoría escalar de dispersión

Con el fin de comprender mejor los mecanismos de dispersión, se intentó relacionar los valores de dispersión obtenidos en las láminas con sus características morfológicas. La primera característica que se consideró fue la rugosidad superficial, σ_{rms}, pues es la aproximación más habitual. De hecho este es el único dato morfológico de entrada utilizado al describir la dispersión producida por superficies con un texturado aleatorio mediante la teoría escalar de dispersión [141].

Según esta descripción, $F_{dispersión}$ puede expresarse como:

$$F_{dispersión} = 100 \cdot \left\{ 1 - exp \left[- \left(\frac{2\pi\sigma_{rms} C_{corr}(\lambda) |n_0 - n_1|}{\lambda} \right)^{\xi} \right] \right\} \tag{6.1}$$

, donde n_0 y n_1 son los índices de refracción de los dos materiales, aire y TCO, y ξ y $C_{corr}(\lambda)$, dos parámetros de ajuste que se comentan más adelante y que, en principio, valen 2 y 1, respectivamente.

Esta ecuación es válida bajo dos supuestos: que la rugosidad sea totalmente aleatoria, con una distribución de alturas gaussiana, y que la longitud de correlación de la superficie, que da una medida del tamaño lateral medio de la rugosidad, sea mucho mayor que la longitud de onda de la luz[138]. Como estas condiciones no suelen cumplirse en el campo de las rugosidades superficiales, es habitual introducir cambios en la ecuación 6.1 como cambiar el valor del exponente ξ [137], definir una función $C_{corr}(\lambda)$ [142], o ambas cosas a la vez [138, 142–144]. Estos cambios permiten un buen ajuste de resultados experimentales. Pero los parámetros de ajuste ξ y $C_{corr}(\lambda)$ son empíricos, no tienen interpretación física, por lo que resulta difícil realizar una generalización de sus valores o pensar en utilizarlos para predecir el valor de $F_{dispersión}$ en la intercara entre el OCT y el material absorbente (por ejemplo, a-Si:H).

En cualquier caso, las muestras tratadas en este trabajo no cumplen los requisitos necesarios para aplicar la ecuación 6.1, principalmente porque la rugosidad no es aleatoria sino que la superficie tiene una periodicidad dada por los surcos. Los valores obtenidos de la rugosidad σ_{rms} son muy elevados y no resulta sorprendente que las curvas de $F_{dispersión}$ no puedan reproducirse con la ecuación 6.1.

De todas formas, y dejando a un lado la teoría, resulta interesante comprobar cual es la relación entre los valores experimentales de $F_{dispersión}$ y σ_{rms}. Esta se muestra en las imágenes de la figura 6.6 para las muestras texturadas, tanto con un patrón lineal como con un patrón cuadrado. En la imagen correspondiente al patrón lineal se han incluido con símbolos huecos los valores correspondientes a las muestras estudiadas en el apéndice A, con el fin de tener una idea más clara de la tendencia entre ambos parámetros que considerando sólo los presentados en el apartado 6.1. Estas muestras se realizaron sobre láminas de AZO de una micra de espesor depositadas en la Universidad de Barcelona mediante pulverización catódica, y se texturaron siguiendo el mismo proceso que las mostradas en este capítulo. Es decir, se utilizó la fuente de 355 nm y un patrón lineal, y valores de distancia entre surcos y profundidad de surco similares

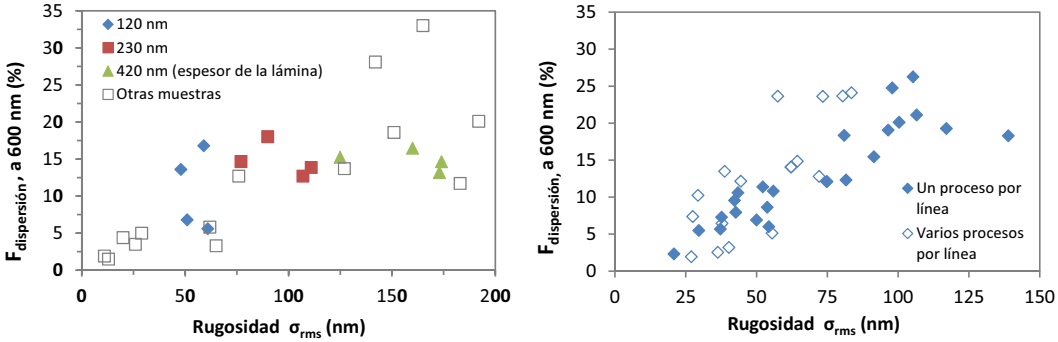


Figura 6.6: Relación de $F_{dispersión}$ medido a 600 nm con σ_{rms} para láminas de AZO texturadas con un patrón de procesos paralelos (izquierda), donde se han incluido con símbolos huecos los valores correspondientes a las muestras descritas en el apéndice A, y un patrón de procesos ortogonales entre sí (derecha), donde se han incluido con símbolos huecos las muestras que se trataron con más de un proceso por línea. No se observa una relación clara entre $F_{dispersión}$ y σ_{rms}.

a los del resto de muestras. A su vez en la imagen correspondiente a un patrón cuadrado se han incluido con símbolos huecos las muestras que se trataron con más de un proceso por línea. Se observa que en la mayor parte de estos casos los valores de σ_{rms} son, para un valor similar de $F_{dispersión}$, algo menores que los de las muestras tratadas con un único proceso por línea, algo coherente con el aspecto de las superficies, más agrietadas y con surcos de menor profundidad.

En ambos casos se tiene una tendencia general de $F_{dispersión}$ a aumentar con σ_{rms}, pero con una alta dispersión entre los datos, encontrándose, por ejemplo, muestras con una misma rugosidad y más de 15 puntos de diferencia en el valor de $F_{dispersión}$. Todo esto lleva a la conclusión de que, aunque la rugosidad superficial es sin duda una de las fuentes de dispersión de luz, resulta necesario buscar otros parámetros para describir la dispersión de la superficie.

6.2.3. Parámetros morfológicos y de proceso. Redes de difracción

Se consideraron entonces otros parámetros que caracterizan las superficies, como pueden ser la distancia entre los surcos, el ancho de los mismos o su profundidad. La figura 6.7 muestra los valores de $F_{dispersión}$ obtenidos en función de la separación entre procesos para muestras texturadas mediante un patrón lineal, y para varias profundidades de surco. Como puede verse $F_{dispersión}$ resulta mayor para la muestra con menor separación entre surcos, comportamiento que se mantiene mientras los surcos estén separados entre sí. Si no es así los surcos se solapan y la geometría de las láminas cambia de forma que puede producirse una

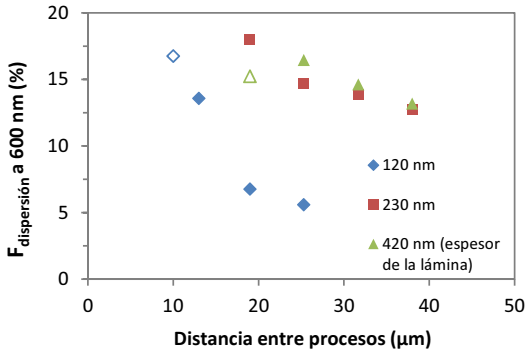


Figura 6.7: Valores de $F_{dispersión}$ a 600 nm frente a la distancia entre procesos para surcos de distintas profundidades de láminas de AZO texturadas mediante un patrón lineal. Los simbolos huecos corresponden a láminas en que los surcos se solapan entre sí.

disminución de $F_{dispersión}$. Se observa también una influencia de la profundidad de los surcos, que al ser mayor hace aumentar $F_{dispersión}$, aunque no es necesario tener surcos que alcancen el substrato para alcanzar los máximos valores de $F_{dispersión}$ obtenidos.

Con el patrón cuadrado sucede algo similar aunque, como en este caso la medida de la profundidad de surcos no es homogénea, se presenta la dependencia de $F_{dispersión}$ con los tres parámetros de proceso: distancia entre surcos, velocidad de proceso y fluencia ϕ_0. Como puede verse en las imágenes de la figura 6.8, en los tres casos $F_{dispersión}$ comienza en un valor bajo, correspondiente a una lámina poco afectada bien porque la cantidad de material eliminado no es excesiva o porque los surcos están muy separados entre sí. A medida que varía el parámetro de proceso la morfología de las superficies se vuelve más compleja, con surcos más profundos o a menor distancia, dando lugar a un aumento de $F_{dispersión}$. Finalmente $F_{dispersión}$ vuelve a disminuir al eliminarse la mayor parte del OCT: en el caso en que se cambia la distancia entre surcos porque esta se hace muy pequeña; y en los casos en que se varía la velocidad y la fluencia porque los procesos no están muy separados entre sí y se hacen cada vez más despacio o con mayor energía. Las muestras que corresponden a los máximos de $F_{dispersión}$ tienen ciertas características morfológicas comunes: se observan zonas sin atacar, o cuya altura se mantiene similar a la original de la lámina, mientras que la profundidad en los puntos en que los surcos se cruzan es grande, estando cerca de alcanzar el substrato o llegando a hacerlo, dándose así diferencias de altura entre unas zonas y otras de entre 350 y 400 nm.

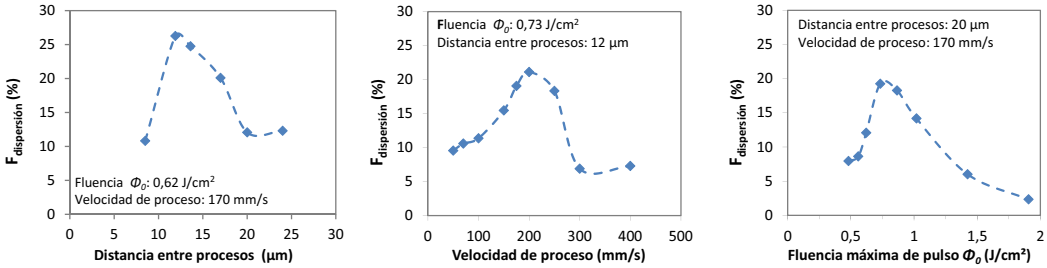


Figura 6.8: Variación de $F_{dispersión}$ medido a 600 nm de las muestras de AZO texturadas al variar un único parámetro de proceso: distancia entre procesos (izquierda), velocidad de proceso (centro) y fluencia máxima de pulso (derecha). Las líneas discontinuas son únicamente guías de ojo.

El máximo en cada caso corresponde aproximadamente a una fluencia de 0,75 J/cm^2, una velocidad de 200 mm/s y una distancia entre procesos de 12 μm, aunque la utilización conjunta de estos tres valores no conlleva la optimización de la dispersión, ya que, como $F_{dispersión}$ es una función de tres variables, los máximos locales obtenidos al variar un sólo parámetro no llevan al máximo absoluto de la función.

Se puede afirmar que existe una cierta topografía que favorece la dispersión. Para comprender cómo afecta esta estructura a la dispersión resulta interesante ver cómo es la intensidad transmitida al iluminar con un haz láser de baja irradiancia una lámina con un texturado aleatorio y una con un texturado ordenado. Mientras que en el primer caso se tiene un único máximo de intensidad, al iluminar una de las muestras texturadas por láser aparece un patrón de máximos y mínimos, un ejemplo del cual pueden verse en la figura 6.9. Esto sucede porque la morfología de la superficie actúa de forma similar a una red de difracción, generando un patrón de interferencias con máximos en dirección perpendicular a la de los surcos, y cuya posición puede calcularse utilizando la expresión 6.2, que da la intensidad transmitida por una red de difracción.

$$I(\theta) = \left(\frac{sen\left(N_r \cdot \frac{\pi d_r sen(\theta)}{\lambda}\right)}{sen\left(\frac{\pi d_r sen(\theta)}{\lambda}\right)} \right)^2 \cdot \left(\frac{sen\left(N_r \cdot \frac{\pi b_r sen(\theta)}{\lambda}\right)}{sen\left(\frac{\pi b_r sen(\theta)}{\lambda}\right)} \right)^2 \cdot I_0 \tag{6.2}$$

donde θ es el ángulo respecto a la perpendicular a la lámina, d_r es la distancia entre rendijas, b_r es la anchura de las rendijas y N_r es el número de rendijas consideradas.

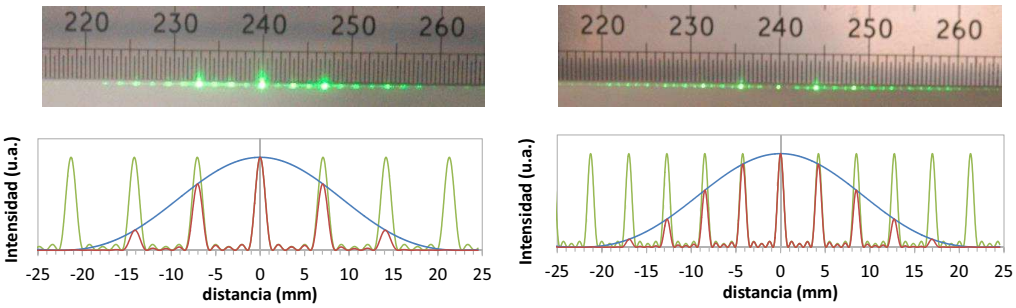


Figura 6.9: Máximos de intensidad obtenidos en dos muestras de AZO texturadas mediante procesos láser paralelos entre sí (arriba) y la intensidad calculada a partir de la interferencia de varias rendijas (abajo). La distancia entre surcos y profundidad de los mismos es 19 μm y 230 nm (imagen izquierda), y 38 μm y 420 nm (imagen derecha).

La línea verde en la figura 6.9 representa el primer factor de la ecuación 6.2, que da la posición de los máximos principales, que depende de d_r y de λ, y de los máximos secundarios, que además depende de N_r. Se observa que las posiciones de los máximos obtenidos con la expresión anterior se ajustan muy bien a las experimentales. Es posible hacer ese cálculo para todas las muestras a excepción de los casos en que los surcos se realizan muy próximos entre sí y comienzan a aparecer superposiciones entre ellos, desapareciendo las zonas de material entre surcos. En esos casos los máximos y mínimos no se diferencian con claridad, apareciendo una distribución más continua de intensidad.

El segundo factor de la ecuación 6.2 se muestra con una línea azul, y es la curva envolvente, que corresponde a la intensidad dada por una única rendija. Este término depende únicamente de la anchura b_r de la misma, que aquí se consideró de 6 μm en ambos casos. Como puede verse, para una red de difracción ideal la función envolvente tiene un máximo muy intenso en $\theta = 0$ y máximos secundarios menos intensos a medida que θ aumenta, pero en las superficies texturadas que aquí se tratan no está claro que la envolvente tenga esa forma, pues en algunos de los patrones de interferencia observados el máximo especular no es el de mayor intensidad. Aunque esto se discute en el apéndice A (donde se tratan en detalle las simulaciones de dispersión por superficies), resulta pertinente señalar aquí que eso se debe a que las rendijas no son rectangulares, sino que las superficies se asemejan más a una función sinusoidal, caso en que el máximo central no es siempre el más intenso.

Todo lo anterior parece indicar que la dispersión de luz en superficies texturadas por láser aquí tratadas cuenta al menos con dos contribuciones: la producida por la rugosidad aleatoria generada en la superficie, y la producida por los surcos generados en el material, que

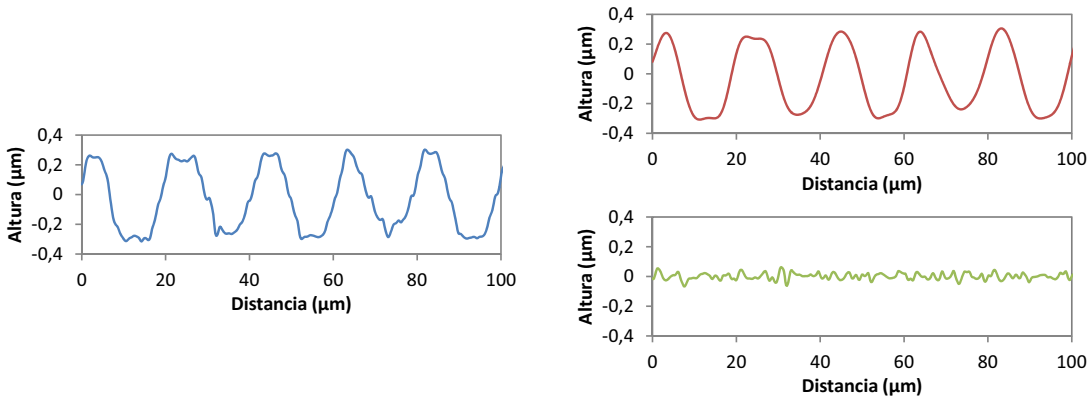


Figura 6.10: Descomposición del perfil experimental obtenido de una muestra texturada de AZO en dos componentes: la rugosidad de mayor amplitud, que da la *forma* de la superficie (imagen superior) y la rugosidad de superficial, o de menor amplitud (imagen inferior).

da lugar al patrón de interferencia observado. Un estudio más profundo de la dispersión no resulta sencillo de abordar. Aún así, hay autores que defienden la posibilidad de separar esas dos contribuciones de la dispersión dividiendo la superficie en texturas de distintas longitudes características [137]. Siguiendo esta idea las muestras texturadas por láser se podrían estudiar considerando dos rugosidades. Por un lado, se tendría una rugosidad de mayor periodo y amplitud, definida por el patrón y los parámetros de proceso láser; que sería la "forma" de la superficie y, en una primera aproximación, podría considerarse sinusoidal. Por otro lado, se tendría una rugosidad de menor amplitud, o rugosidad superficial, constituida por las grietas y pequeñas variaciones de altura que se generan de forma aleatoria durante los procesos.

Haciendo la transformada de Fourier de una superficie se obtiene una deconvolución de la misma en funciones sinusoidales de distintas frecuencias, cada una con su amplitud asociada. La división de la transformada de Fourier de la superficie en dos a partir de una frecuencia dada permite obtener dos superficies: la parte de mayores frecuencias correspondería a la rugosidad aleatoria de poca amplitud, y la parte de frecuencias más bajas daría la "forma" periódica de la superficie. Un ejemplo de esta separación se muestra en la imagen 6.10 en la que a partir de un perfil de una muestra texturada obtenido mediante microscopía confocal se obtienen dos perfiles separados.

La rugosidad aleatoria podría estudiarse, con mayor o menor acierto, mediante la teoría escalar de dispersión. Pero el estudio de la rugosidad de mayor amplitud no resulta sencillo,

incluso aunque en una primera aproximación se considerase una superficie sinusoidal: en la literatura no se encuentran estudios teóricos de transmisión de luz, siendo en su mayor parte de reflexión, y estos resultan de gran complejidad, como por ejemplo el desarrollo teórico de la reflexión de luz de una superficie sinusoidal [141]. Se concluyó que un análisis teórico de las superficies reales obtenidas (pasudoperiódicas) estaba fuera del alcance del presente trabajo.

Además aunque los parámetros ópticos y morfológicos utilizados dan información de la dispersión producida por las láminas y las causas de la misma, esa información no es suficiente para describir al detalle cómo se produce esa dispersión ni predecir qué tipo de superficie dará lugar a una mejor respuesta. Como ya se mencionó anteriormente, en el apéndice A de este trabajo se incluye el estudio de la dispersión de superficies de AZO texturadas por láser mediante un método de simulación, cuyos resultados dan una idea más clara sobre todo lo expuesto en este apartado, además de permitir obtener conclusiones sobre la dispersión tanto de láminas texturadas aleatoriamente como mediante patrones ordenados, y su aplicación en dispositivos de láminas delgadas.

6.3. Células fotovoltaicas sobre láminas texturadas de AZO

Como se ha comentado, texturar láminas de AZO mediante procesos láser tenía como objetivo mejorar el rendimiento de las células de silicio amorfo depositadas sobre AZO que se estaban desarrollando, paralelamente a este trabajo, en el grupo de dispositivos de silicio depositado.

Al realizar los texturados, debido a la aparición de grietas y a la reducción del espesor en muchas zonas de la lámina, que en algunos puntos alcanzaba el substrato, la resistencia de hoja pasaba de 3 $\Omega/\square$ en el caso de las láminas sin tratar, a cientos de MΩs en los texturados más abruptos. Por este motivo se decidió depositar sobre las superficies texturadas una segunda capa de 400 nm de AZO. La resistencia de hoja de las láminas texturadas después de ese segundo depósito de AZO fue prácticamente igual a la de láminas sin tratar, lo que permitía utilizarlas como contacto frontal en células de lámina delgada donde, entre varias cosas, es necesaria una alta conductividad eléctrica.

En contrapartida, al depositar esa segunda capa se obtuvo una ligera disminución de la rugosidad [145, 146], que dio lugar a una pérdida de dispersión del orden del 4 %. Este efecto puede verse en la figura 6.11 donde se muestra la diferencia en $F_{dispersión}$ de tres

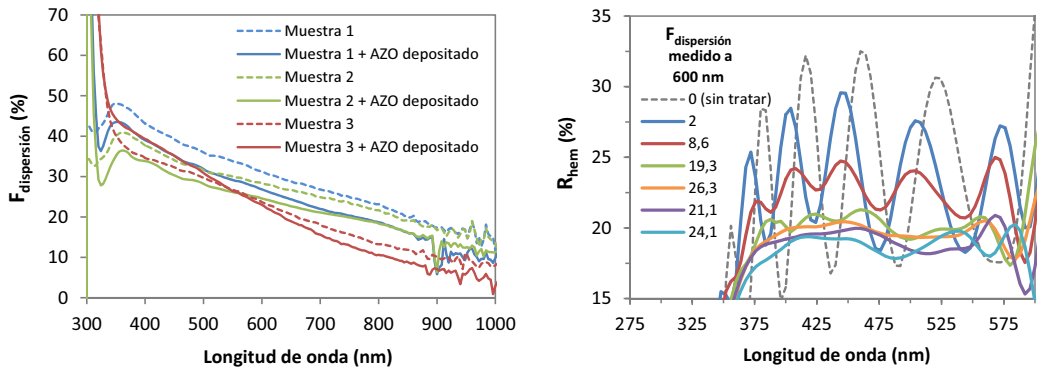


Figura 6.11: Izquierda: $F_{dispersión}$ frente a λ de muestras texturadas antes y después de depositar una segunda capa de AZO para anular el aumento en la resistencia eléctrica. Se observa un ligera caída de la dispersión en todo el espectro. Derecha: R_{hem} frente a λ en el intervalo de longitudes de onda desde 300 nm a 600 nm para células depositadas sobre láminas de AZO texturadas con distintos valores de $F_{dispersión}$. El valor de $F_{dispersión}$ de dichas láminas, medido a 600 nm, se muestra en la leyenda de la gráfica.

muestras texturadas, antes y después de depositar la segunda capa de AZO. Las tres muestras corresponden a texturas muy distintas: surcos que alcanzan el substrato dejando islas de material en el caso de la muestra 1, surcos no muy profundos en el caso de la muestra 2, y un agrietamiento ligero en la muestra 3, pero en los tres casos se observa una disminución similar de $F_{dispersión}$.

Se pasó entonces a estudiar la reflectancia hemisférica en dispositivo, donde se observó un primer efecto de la textura: tras depositar sobre las láminas texturadas una estructura fomada por 500 nm de silicio y 100 nm de aluminio (100 nm), equivalente a la de una célula, los valores de R_{hem} disminuyen respecto al dado por el mismo tipo de estructura depositada sobre una lámina de AZO plana, lo que indica que una mayor cantidad de luz es puesta a disposición del absorbente de la célula en el caso del AZO texturado. En la imagen derecha de la figura 6.11 se representan los valores de R_{hem} desde 300 nm hasta 600 nm para varias láminas de AZO con distintos texturados, en función del valor de $F_{dispersión}$ medido a 600 nm. Las láminas con un valor de $F_{dispersión}$ a 600 nm mayor al 15 % muestran una mayor disminución de R_{hem}, lo que puede ser indicativo de que tanto la reduccion de la reflectancia como el aumento de la dispersión están relacionados o tienen una causa común, aunque no se pudo obtener una relación clara entre los valores de la reflectancia y parámetros de las láminas como σ_{rms} o $F_{dispersión}$.

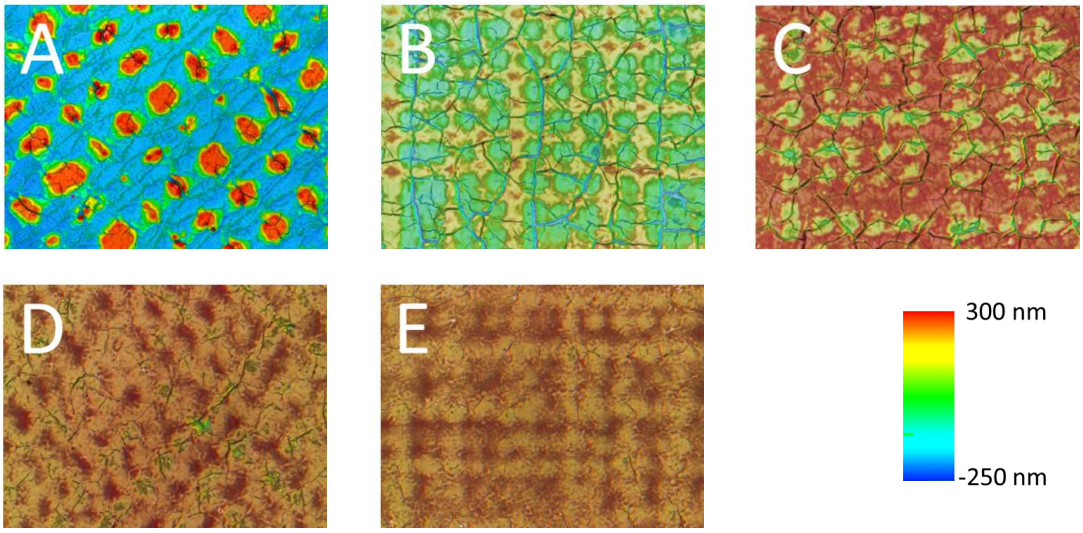


Figura 6.12: Imágenes obtenidas mediante microscopía confocal de las superficies utilizadas para fabricar células fotovoltaicas de silicio amorfo. Los parámetros de proceso se muestran en la tabla 6.2.

6.3.1. Características de las células fotovoltaicas

Para depositar las células fotovoltaicas, y con la intención de probar distintos tipos de texturas, se seleccionaron desde muestras poco afectadas, hasta muestras con surcos que alcanzan el substrato de vidrio. Los parámetros de proceso de estas láminas, así como los valores de $F_{dispersión}$ a 600 nm y de σ_{rms} se incluyen en la tabla 6.2, mientras que la figura 6.12 muestra imágenes de las mismas. La gráfica izquierda de la figura 6.13 muestra la dependencia de $F_{dispersión}$ de los substratos seleccionados en función de la longitud de onda. Sólo la muestra E, la menos afectada por el proceso láser, tiene un valor de $F_{dispersión}$ bajo, del 7 % a 600 nm, mientras que las otras cuatro muestran un $F_{dispersión}$ a 600 nm entre el 18 % y el 28 % siendo la muestra A la que más dispersa.

Sobre estas láminas se depositaron células de silicio amorfo, obteniéndose 12 células de cada tipo de textura, la mitad con un área de 1,093 cm^2 y la otra mitad de 0,105 cm^2. La alta rugosidad de las superficies no resultó una fuente de cortocircuitos importante, pudiéndose medir el 85 % en las células de 0,105 cm^2 y el 70 % de las células de 1,093 cm^2, porcentajes similares a los obtenidos en células depositadas sobre substratos no texturados.

En la imagen derecha de la figura 6.13 se muestran las curvas JV en iluminación de células con los cinco tipos de texturado, medidas según el proceso descrito en el apartado 3.3.5. Es necesario señalar que las células con textura A y las células con texturas de la B a la E

Textura	**Parámetros de texturado**					**Propiedades**
	ϕ_0 **J**	**Velocidad mm/s**	**Distancia entre surcos, μm**	**N procesos por línea**	$\sigma_{\mathbf{rms}}$ **nm**	$\mathbf{F_{dispersión}}$ (600 nm) **%**
A	0,63	85	17,0	1	151	28,5
B	0,75	250	12,0	1	69	20,0
C	0,73	500	13,0	4	68	22,0
D	0,66	500	13,0	4	66	19,0
E	0,63	500	13,0	4	27	7,5

Tabla 6.2: Parámetros de las texturas utilizadas para fabricar células fotovoltaicas y valores de $F_{dispersión}$ y σ_{rms} de las mismas antes de depositar una segunda capa de AZO. Pueden verse imágenes de las superficies obtenidas en la figura 6.12.

se hicieron en un momentos distintos, de forma que las propiedades de la capa *p-i-n* son distintas. Para tener esto en cuenta muestran dos curvas de referencia, correspondientes a células depositadas sobre AZO plano, fabricadas en el mimo periodo y bajo las mismas condiciones que las células, pudiéndose comparar la célula depositada sobre la lámina con textura A con la célula de referencia A, y las células con B, C, D y E con la célula de referencia B-E. En la tabla 6.3 los parámetros eléctricos de célula extraídos de una célula característica de cada tipo (en el sentido en que sus parámetros se acercan a los valores medios del conjunto de células no cortocircuitadas), así como las células depositadas sobre láminas de AZO sin texturar, tomadas de referencia. Puede verse que la forma de las curvas JV cambia mucho en función del tipo de textura sobre la que estén depositadas, lo que se refleja especialmente en sus valores de V_{OC} y de R_{OC}.

En este punto resulta importante mencionar que en las células de silicio amorfo depositadas sobre láminas de AZO se observa un contacto rectificante debido a una barrera de potencial existente entre el AZO y el a-Si:H que afecta negativamente a las células. Es posible evitar ese contacto rectificante realizando un ataque con un plasma de CF_4/O_2 a las láminas de AZO texturadas antes del depositar sobre ellas la estructura *p-i-n* de silicio amorfo. Este ataque cambia las propiedades fisico-químicas de la superficie del AZO, dando como resultado una reducción de la barrera de potencial existente en la unión entre el AZO y el silicio amorfo, de forma que, si se optimiza el tiempo de ataque, el contacto rectificante observado llega a desaparecer. Es posible encontrar un detallado estudio de este tipo de ataque, su optimización

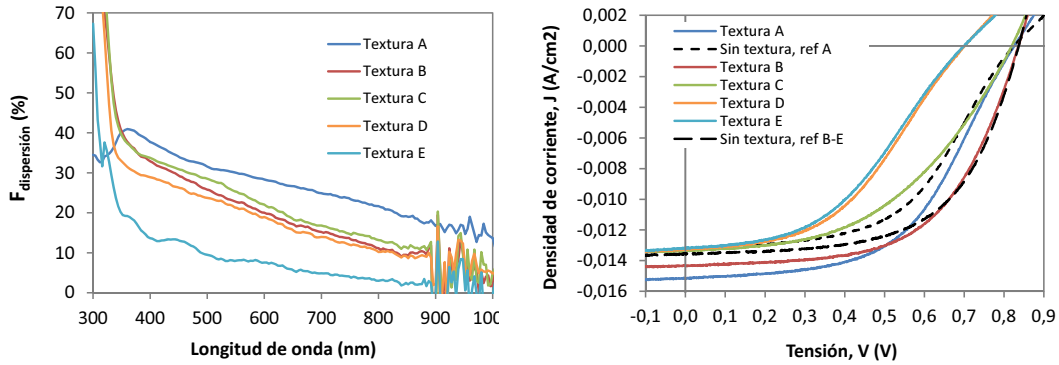


Figura 6.13: Izquierda: $F_{dispersión}$ frente a longitud de onda para las láminas texturadas de AZO utilizadas para fabricar células, y cuyos parámetros de proceso pueden verse en la tabla 6.2. Derecha: densidad de corriente frente a tensión para células representativas depositadas sobre láminas de AZO con los cinco texturados utilizados (ver tabla 6.2) y dos células depositadas sobre substratos planos, tomadas como referencia.

y su utilización en células de silicio amorfo de lámina delgada en la memoria de tesis de J. D. Santos [96].

Las láminas de AZO texturadas se trataron con un plasma de CF_4+O_2, aunque este no fue efectivo en todos los casos. Es posible poner de manifiesto el contacto no óhmico entre láminas mediante el método desarrollado por J. R. Sites y P. H. Mauk [147] y ya utilizado para analizar células de silicio amorfo depositadas sobre AZO [96]. Sin entrar en detalles, este modelo utiliza la representación de dV/dJ frente a $(J+J_{SC})^{-1}$ para las curvas JV obtenidas en iluminación. Si se tiene un contacto óhmico, en esa representación se obtendrá una dependencia lineal, pero si existe un contacto rectificante aparecerá una desviación en forma de máximo local a valores bajos de $(J+J_{SC})^{-1}$. En la figura 6.14 pueden verse las curvas obtenidas para las células estudiadas.

En el momento en que se fabricó la célula A el ataque con CF_4 no se hallaba optimizado y, tanto en dicha célula como en la célula de referencia, se observa un máximo correspondiente al contacto no rectificante. En el caso de las células B-E sí se había optimizado el ataque para eliminar el contacto rectificante en láminas planas, como se puede ver en la célula de referencia, pero sólo en el caso de la célula B se observa la ausencia de contacto rectificante. Es de suponer que la distinta morfología de las láminas texturadas da lugar a un distinto efecto del ataque de CF_4.

Independientemente del efecto del tratamiento con CF_4, la efectividad de los texturados a la hora de mejorar la absorción de luz en las células puede evaluarse a partir de la densidad de

Textura	J_{SC} mA/cm^2	V_{OC} V	R_{OC} $\Omega \cdot cm^2$	FF %	Eficiencia %
A	15,3	0,83	24,4	53,2	6,74
AZO sin texturar, ref A	13,3	0,82	33,9	55,7	5,82
B	14,3	0,84	11,6	58,1	6,94
C	13,4	0,82	18,7	47,7	5,23
D	13,3	0,70	33,3	45,0	4,19
E	13,3	0,70	36,8	45,0	4,19
AZO sin texturar, ref B-E	13,6	0,84	33,9	59,8	6,80

Tabla 6.3: Densidad de corriente de cortocircuito J_{SC}, tensión de circuito abierto V_{OC}, resistencia de circuito abierto R_{OC}, factor de forma FF, y eficiencia, de células fotovoltaicas depositadas sobre substratos de AZO con distintos texturados, así como de células de referencia depositadas sobre láminas de AZO planas.

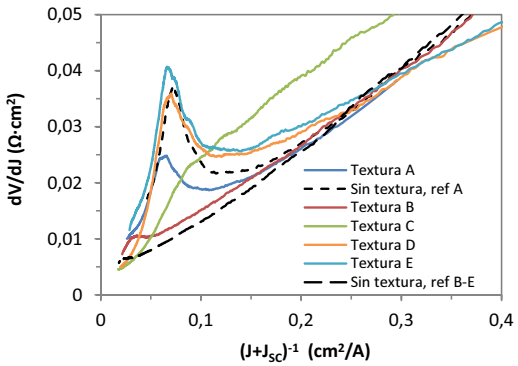


Figura 6.14: Representación de dV/dJ frente a $(J + J_{SC})^{-1}$, donde la presencia de un máximo corresponde a un contacto rectificante entre el AZO y el silicio amorfo.

corriente de cortocircuito pues, en principio, no se ve afectada por la rectificación mencionada. Se puede ver que las células depositadas sobre las láminas A y B muestran un incremento de J_{SC} respecto a la célula de referencia correspondiente superior a 1 mA/cm^2. Estas láminas son las que tienen un texturado más abrupto, con surcos más profundos que, en el caso de la muestra A, alcanzan el substrato, dejando sólo islas de AZO. Las células depositadas sobre las láminas C y D, a pesar de tener valores de $F_{dispersión}$ similares al de la lámina B, no muestran ninguna mejora en la corriente de cortocircuito respecto a la célula de referencia, y ningún aumento se observa tampoco para la célula de textura E, cuyo $F_{dispersión}$ era menor. El aumento en J_{SC} obtenido, del 16 % en la célula A y del 12,5 % en la célula B, es un aumento considerable si se compara con el incremento en J_{SC} de aproximadamente el 18 % en células

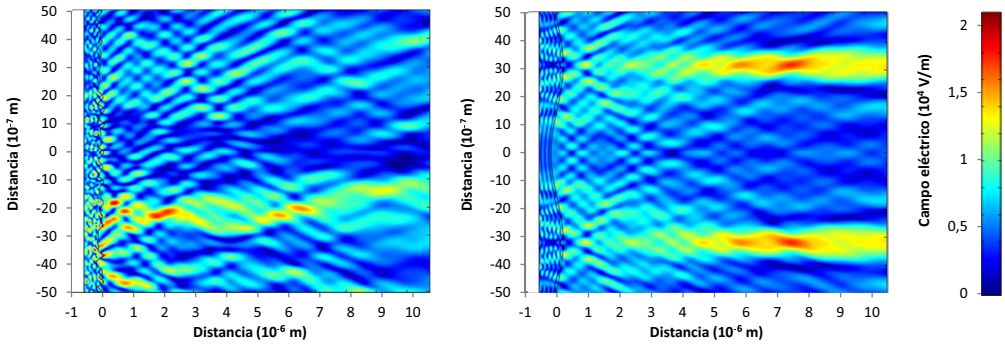


Figura 6.15: Detalle del valor absoluto del campo eléctrico cerca de la superficie para una superficie aleatoria (izquierda) y una superficie sinusoidal (derecha).

depositadas sobre Asahi-U respecto a un células depositadas en un substrato plano [148, 149]. Sumando el que la utilización de AZO limita en parte el efecto del texturado, por tener un borde de absorción a mayor longitud de onda que el FTO, y que ni las láminas texturadas ni las células están optimizadas, el aumento comentado del 16 % parece muy prometedor. Para intentar explicar el aumento de J_{SC} observado en las células sobre texturas A y B es necesario volver a utilizar resultados obtenidos mediante simulaciones, que se explican con más detalle en el apartado A.3. Estas simulaciones permiten calcular el campo eléctrico en la región adyacente a la superficie de la lámina, algo muy difícil de medir experimentalmente. La figura 6.15 muestra ese cálculo para una superficie con un texturado aleatorio y para otra con un texturado ordenado, en este caso uno sinusoidal, que en una primera aproximación podría equipararse a una superficie con surcos láser separados entre sí. Si nos centramos en la región de una o dos micras adyacente a la superficie del OCT, que es el espesor característico de los dispositivos de lámina delgada, se observa que la distribución del campo eléctrico y, por lo tanto, también de la intensidad, es similar para ambas superficies, con máximos y mínimos producidos por interferencias constructivas y destructivas. Así, los resultados obtenidos de las simulaciones realizadas indican que el efecto de dispersión de luz generado por una superficie ordenada en las cercanías de la superficie es similar al obtenido con una superficie de rugosidad aleatoria, lo que explica en parte la mejoría obtenida en la corriente J_{SC} de las células depositadas sobre láminas de AZO texturadas por láser.

6.4. Conclusiones

Se han texturado laminas de AZO mediante procesos láser, obteniéndose una alta dispersión de luz tanto con un patrón lineal, formado a partir de procesos láser paralelos entre sí (con el que se alcanzaron valores de $F_{dispersión}$ del 24 % en el intervalo de longitudes de onda entre 350 nm y 600 nm, y de un 13 % en el intervalo entre 600 nm y 900 nm), como con uno cuadrado, formado a partir de procesos láser perpendiculares (con el que los valores de $F_{dispersión}$ crecen hasta un 34 % y un 19 % en los mismos intervalos).

Se han discutido los parámetros habitualmente utilizados para caracterizar láminas texturadas, $F_{dispersión}$ y σ_{rms}, llegando a la conclusión de que aunque sean parámetros útiles al estudiar superficies con textura aleatoria, en el caso de texturas ordenadas no dan información suficiente, siendo interesante la caracterización mediante los parámetros morfológicos de la muestra y la dispersión en función del ángulo. También se ha realizado un estudio de las causas de la dispersión en láminas texturadas, observándose al menos dos contribuciones: por un lado actúa la rugosidad superficial aleatoria formada durante los procesos láser, que dispersaría la luz según describe la teoría escalar de dispersión, y por otro lado la luz que atraviesa los distintos surcos da lugar a procesos de interferencia, produciendo un patrón de máximos y mínimos fuera de la dirección especular. Aún así resulta difícil relacionar las características de las superficies con la dispersión producida por estas, sólo la simulación de la dispersión mediante métodos numéricos resultó una herramienta de interpretación relativamente accesible y fiable (ver apéndice A).

Para comprobar el efecto de las láminas de AZO texturadas por láser sobre las características de dispositivos fotovoltaicos se utilizaron láminas de AZO texturadas como contacto frontal en células de silicio amorfo. Las células depositadas sobre láminas texturadas mostraron una disminución de la reflectancia, respecto a la de células sin texturar, de hasta el 21 % en el intervalo de longitudes de onda desde 350 nm a 600 nm. En cuanto a las propiedades eléctricas, las células muestran un comportamiento desigual: células crecidas sobre substratos texturados con surcos profundos separados entre sí muestran un aumento en la densidad de corriente de cortocircuito respecto a las crecidas sobre muestras sin textura, mientras que muestras con surcos menos profundos y un mayor agrietamiento de la superficie no presentan mejora de J_{SC}.

Dado que las células de silicio amorfo tienen un intervalo de absorción entre 300 y 800 nm,

parte de la mejora que puede aportar el texturado de las láminas de OCT, que se manifiesta por los valores de $F_{dispersión}$ para $\lambda > 800$ nm, no es aprovechada. Para ello sería necesario probar este tipo de láminas texturadas en otro tipo de dispositivos, como por ejemplo células de silicio microcristalino, cuya absorción se extiende hasta aproximadamente 1200 nm.

Parte III

Conclusiones

Conclusiones

Efecto de un pulso láser sobre láminas de OCTs

- Se han estudiado los efectos de pulsos láser de nanosegundos de duración y longitudes de onda de 355 nm, 532 nm y 1064 nm sobre láminas de ITO, AZO y FTO irradiando tanto directamente sobre la lámina como a través del substrato de vidrio. Se ha comprobado que el valor del coeficiente de absorción del material para la longitud de onda de la luz empleada afecta considerablemente al resultado de la ablación, pudiendo clasificarse esta en:

    - ablación térmica localizada, en los que la absorción de luz es muy fuerte y la eliminación de material muy localizada, observandose muy poca cantidad de material fundido y desplazado,
    - ablación térmica generalizada, en los que la absorción se produce en todo el espesor de la lámina, dando lugar a la práctica fusión de la misma y a un considerable volumen de material fundido,
    - ablación inducida, en la que la absorción de energía se da preferentemente en la intercara entre lámina y substrato y produce la expulsión del material por presión del material evaporado.

    Se ha observado que heterogeneidades en la absorción en el interior de la lámina, que se han relacionado con la estrcutrua cristalina de la misma, pueden tener un fuerte impacto en el mecanismo de ablación.

- Se ha realizado un cálculo de la temperatura alcanzada por el material bajo el pulso láser utilizando el modelo de una temperatura, y se han obtenido perfiles de temperatura que

concuerdan con los tipos de ablación observados, apoyando la explicación expuesta de cada uno de ellos. En esos cálculos ha sido necesario utilizar valores del coeficiente de absorción mayores a los obtenidos a partir de los espectros de transmitancia y reflectancia, lo que indica que durante el proceso láser se produce una mayor absorción de energía.

- Se ha observado que la profundidad de cráteres obtenidos al irradiar con pulsos de 355 nm es mucho menor a la esperada considerando las propiedades del material. Se ha realizado el cálculo de las profundidades alcanzadas teniendo en cuenta el apantallamiento producido durante el pulso láser por la absorción de luz por parte de especies levantadas desde la superficie. El modelo utilizado, cosistente en una lámina densa y estrecha de material evaporado cercana a la superficie que absorbe radiación incidente en función de su densidad de partículas, da resultados muy próximos a los experimentales.

Efecto de una serie de varios pulsos láser sobre láminas de OCTs

- Se ha estudiado la presencia de incubación, es decir, el efecto de irradiar múltiples pulsos láser sobre la resistencia del material a la ablación, tanto desde el punto de vista del daño superficial como desde el punto de vista de la eliminación de material. Para ello se han utilizado pulsos de 355 nm sobre los tres OCTs disponibles: AZO, ITO y FTO. En el caso de daño superficial se ha observado una cierta incubación en los tres materiales, con coeficientes de incubación de 0,84, 0,77 y 0,86 para AZO, ITO y FTO, respectivamente, mientras que en el caso de eliminación de material hay una práctica ausencia de incubación en AZO e ITO, con coeficientes de incubación de 0,96 y 0,94, siendo el FTO más difícil de evaluar debido a que estas láminas cuentas con ciertas características especiales, como el texturado superficial.

- Se ha analizado la relación entre la fluencia de los pulsos empleados y la profundidad de los cráteres obtenidos, y se han obtenido valores de un coeficiente de absorción efectivo, α_{efP}, y de un umbral de daño efectivo, ϕ_{thP}. En el caso de AZO e ITO los valores de α_{efP} y ϕ_{thP} resultan independientes del número de pulsos realizados y de la fluencia de los mismos, mientras que en el caso del FTO se observan diferencias al irradiar con un

único pulso o al hacerlo con varios.

- Se ha desarrollado una expresión para la profundidad obtenida en procesos de pulsos solapados en función de los parámetros α_{efP}, ϕ_{thP} y de la fluencia de los pulsos empleados. Se ha comprobado experimentalmente la validez de dicha expresión para calcular profundidades de surcos en los tres OCTs estudiados.

- Se ha realizado un estudio de procesos P1 sobre FTO para la unión monolítica en módulos fotovoltaicos, utilizando las tres longitudes de onda disponibles: 355 nm, 532 nm y 1064 nm, y las dos geometrías de irradiación: directamente sobre la lámina y a través del substrato, obteniéndose en todos los casos surcos P1 con características adecuadas para su utilización en módulos. Se ha utilizado la eficiencia energética de los procesos como parámetro de evaluación, obteniéndose mejores resultados al utilizar pulsos de 355 nm a través del substrato. Se han fabricado minimódulos de silicio amorfo, comparando los resultados obtenidos entre realizar los procesos P1 con pulsos de 355 nm a través del substrato y el método habitual de realizarlos (irradiando directamente la lámina con pulsos de 355 nm), obteniéndose parámetros característicos ligeramente mejores en el caso en que el surco se realizó a través del substrato, lo que, unido a la mayor velocidad de proceso asociada a ese caso, lo señalan como una buena opción para la fabricación de módulos fotovoltaicos de lámina delgada en configuración de superestrato.

Procesos de texturado de láminas de OCT mediante pulsos láser

- Se han texturado laminas de AZO mediante procesos láser, obteniéndose una alta dispersión de luz tanto con un patrón lineal, formado a partir de procesos láser paralelos entre sí (con el que se alcanzaron valores de $F_{dispersión}$ del 24 % en el intervalo de longitudes de onda entre 350 nm y 600 nm, y de un 13 % en el intervalo entre 600 nm y 900 nm), como con uno cuadrado, formado a partir de procesos láser perpendiculares (con el que los valores de $F_{dispersión}$ crecen hasta un 34 % y un 19 % en los mismos intervalos).

- Se han discutido los parámetros habitualmente utilizados para caracterizar láminas texturadas, $F_{dispersión}$ y σ_{rms}, llegando a la conclusión de que aunque sean parámetros

útiles al estudiar superficies con textura aleatoria, en el caso de texturas ordenadas no dan información suficiente, y se han indicado la relevancia en este caso de los parámetros morfológicos de la muestra y la dispersión en función del ángulo.

- Se ha realizado un estudio de las causas de la dispersión en láminas texturadas, observándose al menos dos contribuciones:
  - la rugosidad superficial aleatoria formada durante los procesos láser, que dispersa la luz según describe la teoría escalar de dispersión,
  - procesos de difracción producidos por la luz que atraviesa los distintos surcos, que dan lugar a un patrón de máximos y mínimos de intensidad fuera de la dirección especular. Se ha constatado la dificultad de relacionar las características de las superficies con la dispersión producida por estas, señalandose la simulación de la dispersión mediante métodos numéricos como una herramienta de interpretación relativamente accesible y fiable.
- Se han construido células de silicio amorfo utilizando como contacto frontal láminas de AZO texturadas por láser. Estas células presentan una disminución de la reflectancia, respecto a la de células sin texturar, de hasta el 21 % en el intervalo de longitudes de onda desde 350 nm a 600 nm. Las células depositadas sobre substratos texturados con surcos profundos separados entre sí muestran un aumento en la densidad de corriente de cortocircuito respecto a las crecidas sobre muestras sin textura de hasta el 15 %.

Parte IV

Apéndices

Apéndice A

Modelización de dispersión de luz por superficies texturadas mediante elementos finitos

Tras finalizar el tiempo dedicado en exclusiva a la realización de este trabajo tuve la oportunidad de trabajar en el Centro Láser de la Universidad Politécnica de Madrid (UPM) en un proyecto cercano a los estudios previamente realizados. Este proyecto, desarrollado en colaboración con el Grupo de Energía Solar de la Universidad de Barcelona (UB), se centró en la simulación de la dispersión de luz producida por láminas de AZO texturadas mediante procesos láser. Se utilizó el proceso descrito en el apartado 6.1 para texturar con un patrón lineal láminas de AZO de una micra de espesor depositadas por pulverización catódica en la UB. Para intentar reproducir los valores de $F_{dispersión}$ de las láminas se utilizó un modelo de elementos finitos (ver apartado 3.4). Este tipo de simulación, que ya ha sido utilizado en algún caso para el estudio de dispersión de luz por superficies [150, 151] cuenta con un alto potencial, pues puede aplicarse no solo a superficies experimentales sino a cualquier tipo de superficie teórica, permitiendo estudiar el efecto de la morfología de la superficie sobre las medidas experimentales y facilitando la optimización de las propiedades de las láminas. Además aporta información sobre la dispersión de luz en todo el espacio, en particular cerca de la intercara de la superficie que produce la dispersión, algo difícil de medir experimentalmente y de gran importancia a la hora de utilizar este tipo de láminas texturadas en dispositivos de

lámina delgada, con un grosor característico del orden del micrómetro. Dada la cercanía de este estudio al trabajo anterior y la posibilidad de añadir más información a las conclusiones anteriormente obtenidas, en este apéndice se presenta una escueta descripción del modelo de simulación empleado, seguido de resultado obtenidos tanto en superficies teóricas, donde se estudias las diferencias en la dispersión producida por una superficie con rugosidad aleatoria y una con una rugosidad ordenada (sinusoidal), como en simulaciones realizadas para muestras experimentales. El proceso utilizado para texturar las muestras experimentales es el mismo al descrito en el apartado 6.1 al hablar de un patrón lineal, aunque en este caso se utilizaron láminas de AZO de una micra de espesor depositadas por la UB [152]. Al final del anexo se ofrece un resumen de las conclusiones obtenidas.

A.1. Descripción del modelo de simulación

El modelo fue construido utilizando el módulo de radio frecuencia del programa COMSOL. A la hora de simular la dispersión de superficies se encontró una condición fundamental: para obtener resultados fiables la distancia entre nodos del modelo debe ser del orden de la décima parte de la longitud de onda de la luz empleada, lo que da lugar a un ingente número de nodos de cálculo, aproximadamente $6{\cdot}10^4$ nodos por μm^3 para una longitud de onda de 500 nm o, en el caso de utilizar un modelo en dos dimensiones, de 600 elementos por μm^2. Debido a la capacidad de cálculo de la estación empleada y a la forma de realizar las operaciones, esto limitó considerablemente el área a estudiar. Puesto que las superficies texturadas estudiadas tienen un periodo característico de decenas de micras, que es la distancia entre los procesos láser utilizados, se optó por construir un modelo en dos dimensiones con una forma semicircular y un radio máximo de 100 μm, en cuya base se encuentra la lámina de AZO texturada o, para ser más precisos, un perfil de la misma. Aunque se trabaje con un área tan pequeña el programa permite calcular la intensidad de campo lejano en el borde de la semiesfera, es decir, la intensidad que se tendría a una distancia muy superior al tamaño de la semiesfera. A partir de la intensidad de campo lejano se pudo, definiendo un ángulo para discriminar entre la componente especular, T_{esp}, y la componente difusa, T_{dif}, calcular $F_{dispersión}$ y así comparar los resultados obtenidos en las simulaciones con las medidas experimentales del valor de $F_{dispersión}$.

Como fuente de luz se probó inicialmente con una onda plana y con una onda cuadrada,

Longitud de onda nm	**n(λ)**	**k(λ)**
423	2,02	0,006
444	1,98	0,003
477	1,95	0,002
512	1,92	0,001
558	1,90	0,001
613	1,88	0,001
681	1,86	0,001
770	1,84	0,002
879	1,80	0,004
1061	1,76	0,014
1200	1,75	0,020
1500	1,72	0,080

Tabla A.1: Valores del índice de refracción en función de la longitud de onda de las láminas de AZO utilizados en las simulaciones, obtenidos de la base de datos del programa Optical [153].

pero ambos casos dan lugar a interferencias en los bordes de la zona de entrada de luz (el puerto de entrada) o en los bordes de la onda cuadrada, afectando mucho al resultado de la simulación. Por ello se decidió trabajar con una fuente de campo gaussiana de menor tamaño que el puerto de entrada. Para evitar la dispersión del haz gaussiano, directamente relacionada con el cociente entre la longitud de onda y la anchura del haz, se definió la anchura de haz como más de cinco veces mayor que la longitud de onda, con lo que la dispersión no afecta al resultado [151].

Para simular el AZO se utilizaron valores de las partes real e imaginaria del índice de refracción del material obtenidos de la base de datos del programa Optical [153] (ver tabla A.1). En los casos en que se estudió muestras experimentales se tomó como perfil de la muestra un perfil obtenido a partir de imágenes de confocal.

A.2. Fiabilidad del modelo

Para poder trabajar con este modelo teniendo cierta confianza sobre los resultados obtenidos se decidió realizar una serie de comprobaciones antes de pasar a evaluar la dispersión producida por una lámina de OCT. Por un lado se escogió una red de difracción formada por

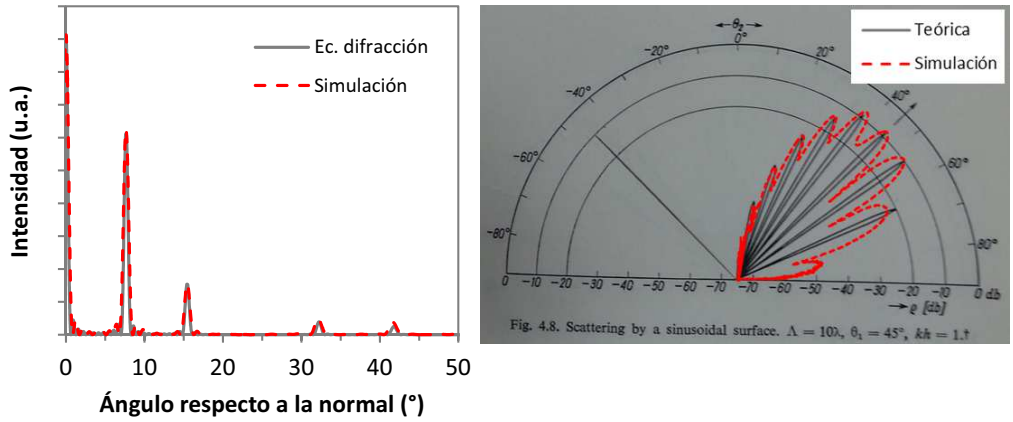


Figura A.1: Comparación entre los resultados teóricos y las simulaciones de: a) una red de difracción formada por nueve rendijas de 2,5 μm de anchura separadas 7,5 μm (izquierda); y b) la reflexión de un haz incidente con un ángulo de 45^o sobre una superficie sinusoidal dada por la expresión $y\,(x) = h \cdot seno\,(K \cdot x)$, con $K \cdot h = 1$ y cuyo periodo es $\Lambda = 10 \cdot \lambda$, (derecha). En este caso la magnitud representada es $\rho = E/E_0$ expresado en decibelios, donde E_0 es el campo reflejado especularmente por un conductor plano. La imagen de la gráfica teórica está tomada de [141].

nueve rendijas de 2,5 μm de anchura separadas 7,5 μm, y por otro la reflexión de un haz de luz que incide en una superficie sinusoidal con un ángulo de 45°respecto a la normal. Mientras que el primer caso es relativamente sencillo y puede calcularse utilizando la expresión para redes de difracción (ecuación 6.2), la solución del segundo caso es mucho más compleja, y se obtuvo del desarrollo teórico realizado por P. Beckmann [141]. En las imágenes de la figura A.1 se puede ver que en ambos casos los resultados obtenidos a partir de la simulación son prácticamente idénticos a los teóricos.

Existía también la duda de si trabajar con un área tan pequeña podía afectar sensiblemente al resultado. En el apartado 6.2.3 se describió la posibilidad de diferenciar, a la hora de estudiar la dispersión de una superficie, entre la rugosidad superficial, que daría lugar a una dispersión que podría describirse mediante la teoría escalar de dispersión, y la *forma*, dada por las oscilaciones de la superficie con mayores longitudes de onda característica y que, en el caso de las láminas tratadas con láser, podría asemejarse, en una primera aproximación, a una sinusoide. Pasamos entonces a evaluar ambas componentes por separado. Dado que el tamaño tomado en este caso para la muestra, de unos 50 μm, es muy superior al tamaño característico de la rugosidad superficial, se puede considerar que esta no afectará a los resultados. Pero esto no sucede con el tamaño característico de la superficie sinusoidal. Para comprobar su influencia se utilizó primero una red de difracción, que da lugar a una difracción similar a

Ángulo de discriminación	N°de rendijas			
	2	5	10	50
5	36,5	36,5	36,6	36,7
6,5	40,2	37,6	37,2	36,8
8	55,1	56,6	57,0	57,3
10,5	63,0	59,8	58,2	57,6
14	76,2	74,0	73,7	73,3

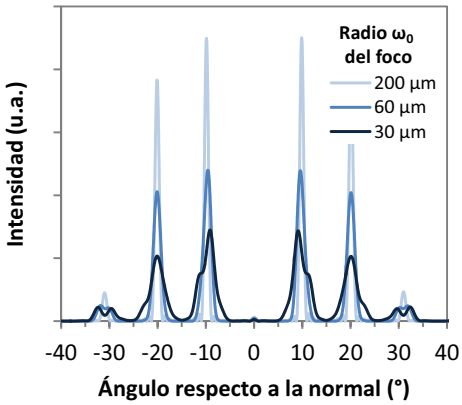


Figura A.2: Izquierda: Valores de $F_{dispersión}$ de una red de difracción formada por N rendijas de 1 μm de anchura separadas 8 μm para luz de 500 nm de longitud de onda de 500 y distintos ángulos de discriminación entre T_{dif} y T_{esp}. Derecha: Patrones de intensidad obtenidos al iluminar una superficie sinusoidal con un periodo de 30μm con fuentes de luz de 532 nm de longitud de onda y distintos radios de haz.

la producida por una superficie sinusoidal pero es más sencilla de manejar: a partir de la expresión 6.2 se realizó el cálculo de $F_{dispersión}$ de una red de difracción de rendijas de 1 μm de anchura separadas 8 μm entre sí, para una λ fija, un número de rendijas variable, desde 2 hasta 50, y distintos ángulos de discriminación entre la T_{esp} y T_{dif}. Los valores de $F_{dispersión}$ obtenidos, que se pueden ver en la tabla incluida en la figura A.2, prácticamente no cambian con el número de rendijas.

También se probó, esta vez para una superficie sinusoidal de 3 micras de periodo, y manteniendo una λ fija, a simular la influencia de cambiar el tamaño del foco de luz que ilumina, de forma que cambia el número de oscilaciones que son iluminadas. De nuevo se obtuvieron espectros de transmisión muy similares en todos los casos. Al igual que sucede con la red de difracción, la posición de los máximos se mantiene, como se muestra en la figura A.2 y los valores de $F_{dispersión}$ obtenidos al iluminar más o menos oscilaciones cambian muy poco. Se puede, por tanto, suponer que trabajar con una área pequeña en la que entran pocos surcos dará un resultado similar a hacerlo con un área más grande.

Sirve también esta última figura para ilustrar cómo, al contrario de lo que ocurre en las redes de difracción, en las superficies sinusoidales el máximo central no es siempre el más intenso, pudiendo llegar a tener una intensidad prácticamente nula.

A.3. Resultados obtenidos a partir de perfiles teóricos

Con la idea, ya expresada, de poder descomponer una superficie en una rugosidad aleatoria y una *forma* sinusodal se decidió simular ambos tipos de superficies y ver las diferencias entre los diagramas de intensidad encontrados. La rugosidad aleatoria se definió a partir de una función aleatoria con distribución normal de alturas, mientras que la superficie sinusoidal se definió con un periodo de $\sim$6,5 μm, escogido así para poder incluir más oscilaciones en el área de simulación. En las imágenes de la figura A.3 puede verse el valor absoluto del campo eléctrico para fuentes de luz de 500 nm y 1000 nm, obtenido en las simulaciones para esas superficies. Como puede verse, las dos superficies dispersan de forma distinta: mientras que la superficie aleatoria lo hace sin mostrar ni regularidad ni direcciones preferentes; la dispersión producida por la superficie sinusoidal resulta muy regular, actuando las oscilaciones de la superficie como si fueran lentes y dando lugar a máximos y mínimos de campo. Por otro lado, también se observa una menor dispersión a mayor λ para la superficie aleatoria, mientras que el diagrama de interferencias generado por la superficie sinusoidal permanece similar.

En la figura A.4 se representa $F_{dispersión}$ para ambos tipos de superficies y tomando varios ángulos de discriminación entre T_{esp} y T_{dif}. Se puede ver que la superficie aleatoria muestra una mayor dispersión a longitudes de onda cortas, que disminuye suavemente a medida que λ aumenta. En cambio en el caso de la superficie sinusoidal no se observa una evolución clara de $F_{dispersión}$ apareciendo, para un mismo ángulo, aumentos y disminuciones a medida que λ aumenta.

Este comportamiento puede comprenderse si se observa la intensidad de campo eléctrico en función del ángulo de dispersión para ambos tipos de superficie, un ejemplo de la cual puede verse en la figura A.5. Aunque en ambos casos la mayor parte de la luz se concentra a ángulos cercanos a cero, es decir con poca desviación, se ven claras diferencias: mientras que las superficies aleatorias muestran un único pico de mucha intensidad a un ángulo cero, que corresponde a la intensidad especular, las superficies sinusoidales muestran una serie de máximos en un intervalo de ángulos considerable, en este caso hasta aproximadamente 10°. Como se ha comentado en el apartado 6.2.3, en la dispersión por superficies sinusoidales la intensidad relativa del pico central cambia con la longitud de onda, no siendo en todos los casos el pico más intenso y pudiendo llegar casi a anularse. Los aumentos observados en $F_{dispersión}$ para un mismo ángulo a medida que aumenta λ, que pueden resultar confusos en un primer

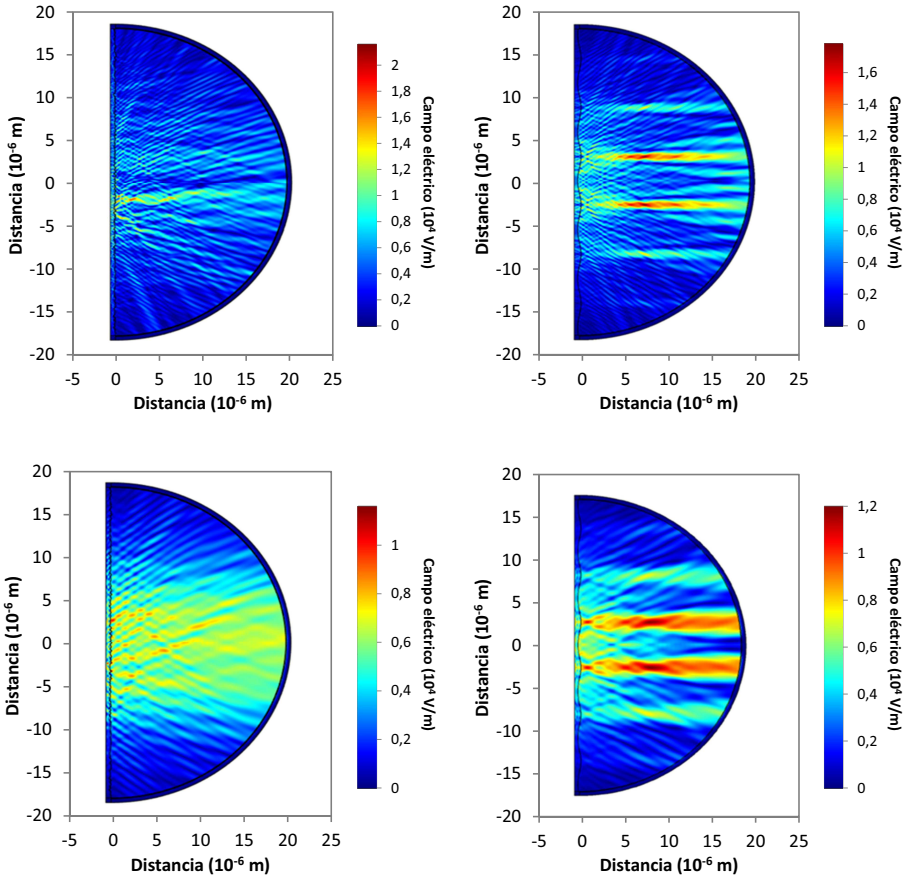


Figura A.3: Diagramas del valor absoluto del campo eléctrico a 500 nm (arriba) y 1000 nm (abajo) para una superficie aleatoria (izquierda) y una superficie sinusoidal (derecha).

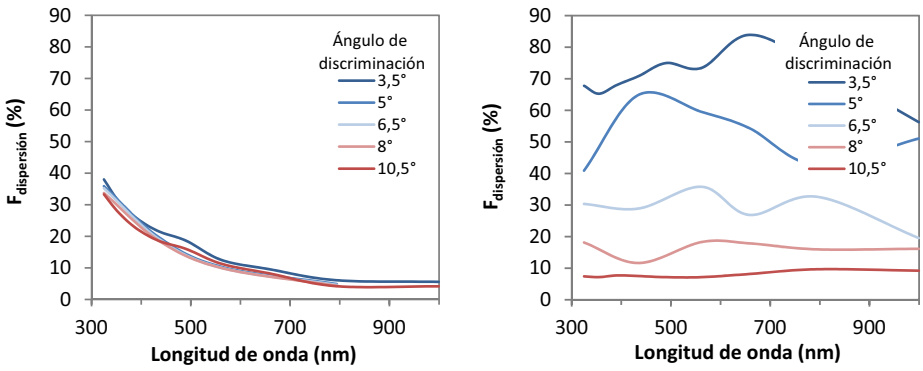


Figura A.4: $F_{dispersión}$ en función de la longitud de onda para varios ángulos de discriminación entre T_{esp} y T_{dif} para una superficie aleatoria (izquierda) y una superficie sinusoidal (derecha).

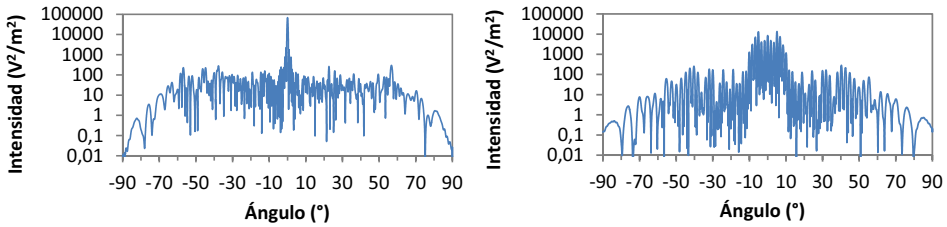


Figura A.5: Intensidad de campo en función del ángulo con la normal a la superficie para una superficie aleatoria (izquierda) y una superficie sinusoidal (derecha).

momento, son debidos a dos factores: por un lado, al cambio mencionado en la intensidad del pico central, que influye en la relación entre T_{esp} y T_{dif}; y por otro, al desplazamiento que sufren los los máximos y mínimos de intensidad hacia ángulos mayores a medida que λ aumenta, que hace que máximos que para una λ dada se evalúan como parte de T_{esp}, al aumentar el valor de λ pasen a estar en T_{dif}. Como puede comprenderse, la selección del ángulo de discriminación entre T_{esp} y T_{dif} se vuelve entonces muy importante para el cálculo de $F_{dispersión}$. Esto hace pensar que, aunque $F_{dispersión}$ puede resultar adecuado a la hora de estudiar la dispersión dada por superficies con una rugosidad aleatoria, donde la distribución de intensidad dispersada en función del ángulo va a ser siempre similar, hay que utilizarlo con cautela en el caso de superficies con cierta periodicidad, pues puede dar lugar a valores muy diferentes según cómo se realice la medida.

A partir de los resultados obtenidos en las simulaciones también puede estudiarse la intensidad de campo que se genera muy cerca de la superficie de la lámina. En la figura A.6 se muestra un detalle de las imágenes de la figura A.3 para 500 nm, con el OCT en la parte izquierda de la imagen. En ambos casos la distribución de intensidad es simmilar, con máximos y mínimos de campo eléctrico (y por tanto de intensidad) generados por interferencias constructivas y destructivas. Esto lleva a pensar que, a la hora de utilizarlas en dispositivos de lámina delgada, ambos tipos de superficies pueden dar lugar a un cambio considerable en la dirección de propagación de la luz y, por tanto, en su camino óptico, favoreciendo la absorción de luz de manera similar.

Si nos centramos en la imagen derecha de la figura A.6, donde se muestra el caso de la superficie sinusoidal, puede verse que esos máximos y mínimos de campo eléctrico forman, cerca de la superficie del OCT, ángulos considerablemente altos respecto a la dirección de entrada de la luz, es decir, respecto al eje horizontal. Los ángulos que se desvían esos máximos

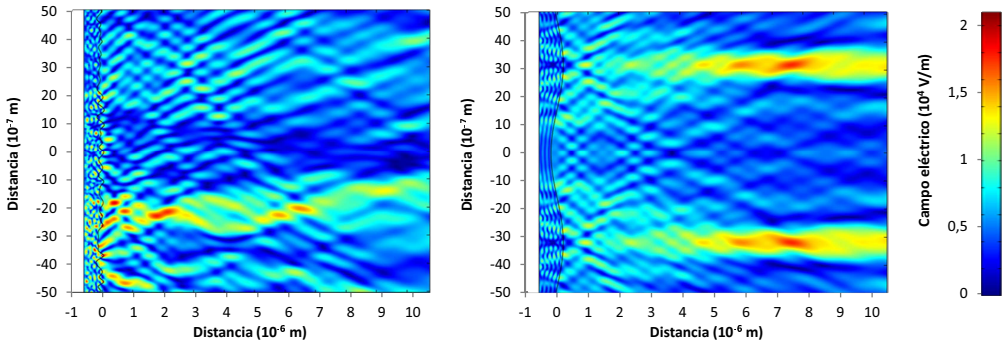


Figura A.6: Detalle del valor absoluto del campo eléctrico cerca de la superficie para una superficie aleatoria (izquierda) y una superficie sinusoidal (derecha).

y mínimos dependerán de la longitud de onda, siendo mayores cuanto menor sea λ (ver figura A.3), y de la oscilación de la superficie, siendo mayores cuanto menor sea el periodo de la misma. No aparece una diferencia significativa entre ambas superficies, siendo, quizá, el campo correspondiente a la superficie sinusoidal más regular que el correspondiente a la aleatoria.

A.4. Resultados obtenidos a partir de perfiles experimentales

Para comprobar hasta qué punto los resultados obtenidos en las simulaciones pueden equipararse a resultados reales se tomaron varias láminas de AZO texturadas con un patrón lineal según se describe en el apartado 6.1, es decir, mediante surcos láser paralelos entre sí utilizando una fuente láser de 355 nm, con los parámetros de proceso que pueden verse en la tabla A.2. Las superficies de estas muestras, así como los perfiles de las mismas, obtenidos experimentalmente mediante imágenes de microscopía confocal, pueden verse en la figura A.7.

En este caso los valores experimentales de $F_{dispersión}$ se obtuvieron a partir de medidas de T_{hem} y T_{dif} realizadas en un esprectrómetro Perkin Elmer 1050, equipo que cuenta con una esfera integradora de 150 mm de diámetro. Las medidas de T_{dif} se realizaron retirando una pieza que cubre la zona de transmisión especular, con un tamaño de 2x3 cm. Esto da lugar a un ángulo de discriminación entre T_{esp} y T_{dif} de entre 4°y 6°. En las imágenes de la figura A.8 se presentan los valores experimentales de T_{hem} y de $F_{dispersión}$ de las cuatro muestras, así como los valores obtenidos a partir de las simulaciones. Se han incluido valores de $F_{dispersión}$ utilizando un ángulo de discriminación de 6°.

Muestra	**Fluencia ϕ_0** $\mathbf{J/cm^2}$	**Distancia entre surcos** μ**m**	**Velocidad de proceso mm/s**
A	0,40	10	85
B	0,55	10	85
C	0,55	20	85
D	0,75	20	85

Tabla A.2: Parámetros de proceso usados para texturar las láminas utilizadas en las simulaciones de T_{hem} y $F_{dispersión}$ mostradas en la figura A.8.

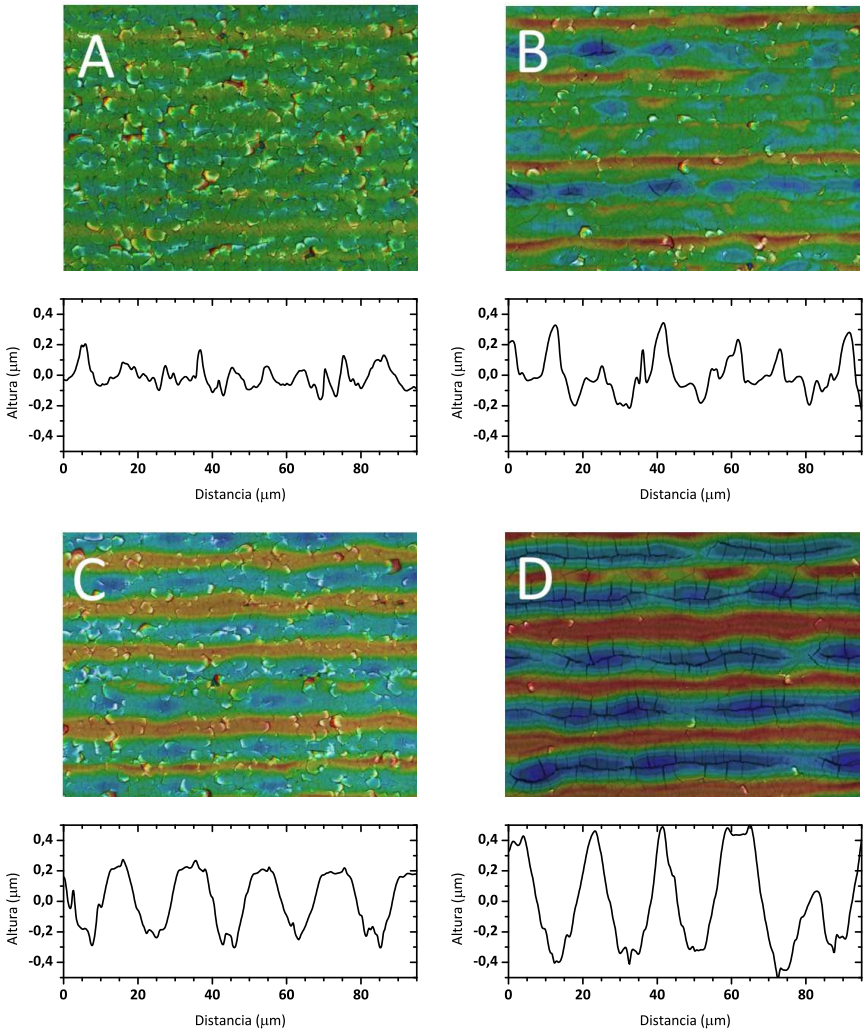


Figura A.7: Imágenes y perfiles de las muestras de AZO texturadas con láser con los parámetros de proceso mostrados en la tabla A.2 y que se utilizaron para realizar las simulaciones de T_{hem} y $F_{dispersión}$ mostradas en la figura A.8. Los perfiles corresponden a líneas perpendiculares a los surcos.

Se observa una concordancia relativamente buena entre los resultados de la simulación y los valores experimentales, especialmente en el intervalo de longitudes de onda desde 600 hasta 1000 nm, aunque aparecen ciertas discrepancias, siendo los valores de la simulación más bajos que los experimentales a $\lambda < 600$ nm, y mayores para $\lambda > 1000$ nm. Es posible que la causa de la diferencia encontrada a bajas longitudes de onda se deba al hecho de utilizar un perfil en lugar de simular la superficie en tres dimensiones, pues parte de la pendiente de la rugosidad de la superficie se pierde. Es decir, que el ángulo formado entre la normal a la superficie y la vertical va a ser siempre mayor o igual al ángulo formado entre la normal a un perfil de dicha superficie y la vertical, y esto puede hacer que se produzca una menor dispersión a bajas longitudes de onda, que es donde más influencia tiene esa rugosidad. Por otro lado, el proceso de texturado láser puede afectar a los valores de n y k del material, por ejemplo debido a recristalizaciones del OCT, lo que daría lugar a un cambio tanto en la absorción dentro del material como en la dispersión en la intercara. Desgraciadamente todavía no hubo oportunidad de comprobar estas dos hipótesis, y especialmente el posible cambio en el índice de refracción del material resulta muy difícil de comprobar.

A.5. Conclusiones

Se ha utilizado el método de elementos finitos para realizar la simulación de dispersión de luz en láminas de OCT tanto teóricas como experimentales. Debido a las limitaciones del sistema de cálculo utilizado se optó por un modelo en dos dimensiones, en el que la luz atraviesa una lámina de AZO, en cuya superficie se dispersa, y viaja a través de un dominio semicircular en cuyo límite se calcula el valor del campo lejano. Se obtiene así tanto el valor de la intensidad de luz en cada punto del sistema como el valor de la distribución angular de intensidad. La fiabilidad del modelo se ha analizado con varios casos de prueba cuyos resultados se ajustan en gran medida a los esperados.

Se ha estudiado la dispersión de luz producida por dos tipos de superficies teóricas: una superficie sinusoidal y otra con una rugosidad aleatoria. La difracción producida en la superficie sinusoidal da lugar a un patrón de máximos y mínimos de intensidad en el campo lejano que puede influir notablemente en el valor de $F_{dispersión}$, indicando que este parámetro ha de ser tomado con cautela al estudiar superficies con cierta periodicidad. Por otro lado la intensidad cerca de la superficie resulta similar en ambos casos, indicando que ambos tipos de

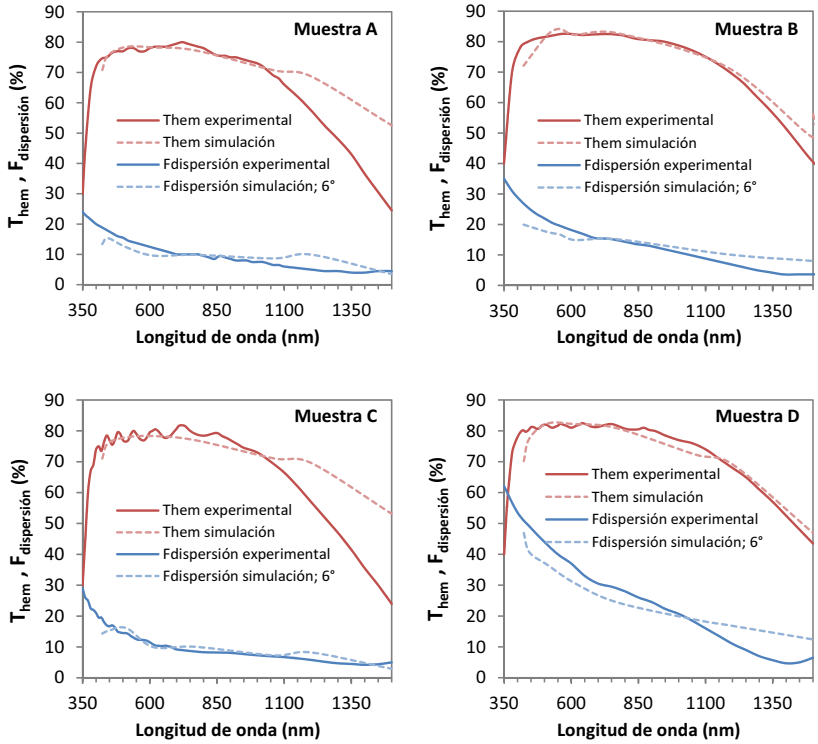


Figura A.8: Valores experimentales y obtenidos mediante simulación de T_{hem} y $F_{dispersión}$ de las muestras de la tabla A.2. Se muestra el valor de $F_{dispersión}$ considerando un ángulo de discriminación entre T_{esp} y T_{dif} de 6^o.

muestras pueden dar lugar a un aumento del camino óptico de la luz incidente y, por tanto, a una mejoría en el funcionamiento de células de lámina delgada.

Se ha estudiado la dispersión de luz producida en muestras de AZO texturadas mediante procesos láser con un patrón lineal (formado por surcos paralelos). Las simulaciones se realizaron utilizando perfiles experimentales de las muestras obtenidos a partir de imagenes de las muestras tomadas por microscopía confocal. A partir de las distribuciones angulares de intensidad obtenidas con los perfiles experimentales se ha calculado el valor de $F_{dispersión}$ seleccionando un ángulo de discriminación entre luz especular y luz difusa similar al ángulo que se encuentra en el equipo experimental. Los resultados obtenidos de $F_{dispersión}$ para las cuatro muestras se acercan mucho a los valores experimentales, encontrándose pequeñas desviaciones cuyas causas ni ha sido posible determinar, pero que pueden estar asociadas a la utilización de un modelo en dos dimensiones en lugar de en tres, al hecho de que las medidas experimentales realizadas con una esfera integradora consideran parte de la luz difusa como luz especular, o a cambios en el índice de refracción del material producidos durante el proceso

láser.

Apéndice B

Métodos de cálculo del coeficiente de absorción

Tal como se mencionó en el apartado 3.3.4, en este apéndice se muestran con algo más de detalle los distintos métodos utilizados para calcular los coeficientes de absorción de las láminas de AZO e ITO.

Al estudiar la reflexión y transmisión de luz en un sistema formado por una lámina delgada depositada sobre un substrato, una de las aproximaciones más sencillas es suponer que el haz incidente no sufre reflexiones múltiples en el interior al atravesar el sistema (Ver Figura B.1, izquierda).

Así, si se considera una lámina de espesor d depositada sobre un substrato de espesor mucho mayor, sobre la que incide un haz de luz de intensidad I_0 el coeficiente de transmisión será:

$$T(\lambda) = \frac{I_T}{I_0} = (1 - R_{12}) \cdot (1 - R_{23}) \cdot (1 - R_{34}) \cdot e^{-\alpha \cdot d} \tag{B.1}$$

donde $R_{ij} = \left| r_{ij}^2 \right| = |(n_i - n_j) / (n_i + n_j)|$ es el porcentaje de intensidad reflejada en la intercara ij, con $n_{i,j}$ el índice de refracción de cada región. Si se considera que el índice de refracción del OCT es igual al del substrato, una suposición que es aceptable para el sistema OCT/Vidrio, en la intercara entre el OCT y el vidrio no se producirá reflexión ($R_{23} = 0$), y además se cumplirá que $R_{12} = R_{34}$, con lo que la expresión de la trasnmitancia queda:

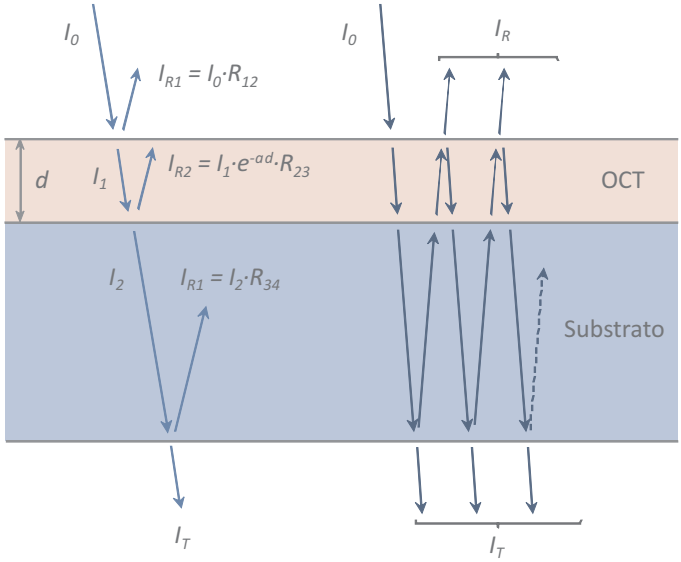


Figura B.1: Dibujo esquemático de los componentes considerados en el cálculo de la intensidad transmitida en el método de $Clark - Chopra$ (Ver texto)

$$T(\lambda) = \frac{I_T}{I_0} = (1 - R_{12})^2 \cdot e^{-\alpha \cdot d} \tag{B.2}$$

Pero en realidad sí que se producen múltiples reflexiones en el interior del sistema, y hay que considerarlas. Un esquema del desarrollo de la idea anterior para considerar múltiples reflexiones [85, 86] puede verse en la imagen derecha de la figura B.1. Si se considera la longitud de la luz incidente mucho menor que el espesor de la lámina ($\lambda << d$) de forma que se puedan ignorar los procesos de interferencia, el valor de la intensidad transmitida debida a múltiples reflexiones internas puede expresarse como:

$$I_T = I_0 \cdot (1 - R_{12})^2 \cdot e^{-\alpha \cdot d} \cdot \left[1 + R_{12}^2 \cdot e^{-2 \cdot \alpha \cdot d} + R_{12}^4 \cdot e^{-4 \cdot \alpha \cdot d} + \ldots\right] = \frac{I_0 \cdot (1 - R_{12})^2 \cdot e^{-\alpha \cdot d}}{1 - R_{12}^2 \cdot e^{-2 \cdot \alpha \cdot d}} \tag{B.3}$$

y se tiene que el valor de la transmitancia es:

$$T\,(\lambda) = \frac{I_T}{I_0} = \frac{(1 - R_{12})^2 \cdot e^{-\alpha \cdot d}}{1 - R_{12}^2 \cdot e^{-2 \cdot \alpha \cdot d}} \tag{B.4}$$

Y de esa expresión puede despejarse el coeficiente de absorción de la lámina:

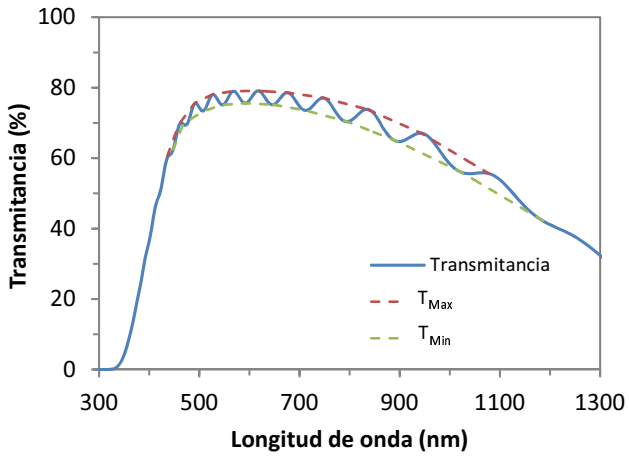


Figura B.2: Espectro de transmitancia de una lámina de ITO con las curvas envolventes utilizadas para calcular el coeficiente de absorción

$$\alpha = \frac{1}{d} \cdot ln \left(\frac{\sqrt{(1-R_{12})^4 + 4T^2R_{12}^2} - (1-R_{12})^2}{2TR_{12}^2} \right) \tag{B.5}$$

El parámetro R_{12} puede obtenerse experimentalmente realizando una medida de la transmitancia en un intervalo del espectro en el que el OCT no absorba radiación, es decir, donde $\alpha = 0$. La utilización de esta expresión en láminas delgadas se restringe a la región de bajas longitudes de onda, donde se produce una alta absorción y las curvas de los espectros no muestran interferencias [86, 154, 155]. Esto se debe a que, tal y como se observa en la figura B.2, los espectros de láminas delgadas presentan una ondulación debida a las interferencias dentro del material. Estas interferencias están íntimamente ligadas al espesor de la lámina de material. Así, si se toman láminas de distintos espesores, a medida que el espesor aumenta más cercanos están los máximos y mínimos entre sí y de menor amplitud son las oscilaciones, hasta que llega un punto en que desaparecen.

Para obtener valores del coeficiente de absorción en el espectro visible puede utilizarse el método desarrollado por R. Swanopoel [87] que realiza un cálculo parecido pero tomando en cuenta la fase de las distintas ondas. Obtiene una expresión para la curva de la transmitancia en función de los índices de refracción y utiliza las envolventes de dicha curva para aproximar al caso en que no se produjeran interferencias, llegando a expresiones para el índice de refracción de la lámina y su coeficiente de absorción. Según este método las envolventes siguen ecuaciones con la forma:

$$T_{Max} = \frac{Ax}{B - Cx + D^2} \quad ; \quad T_{Min} = \frac{Ax}{B + Cx + D^2} \tag{B.6}$$

donde los parámetros A, B, C, D y x son:

$$A = 16n^2 n_s \quad ; \quad B = (n+1)^3 \left(n + n_s^2\right) \quad ; \quad C = 2\left(n^2 - 1\left(n^2 - n_s^2\right)\right)$$

$$D = (n-1)^3 \left(n - n_s^2\right) \quad ; \quad x = e^{-\alpha \cdot d}$$

Con $n = n(\lambda)$ el índice de refracción de la lámina y n_s el del substrato.

De la resta de los inversos de T_{Max} y T_{min} se puede despejar una expresión del índice de refracción, y a partir de la suma de los inversos de T_{Max} y T_{min} se alcanza una expresión para x, llegándose al coeficiente de absorción:

$$\alpha = \frac{-1}{d} \cdot ln\,(x) = \frac{-1}{d} \cdot ln \left(\frac{F - \left[F^2 - \left(n^2 - 1\right)^3 \left(n^2 - s^4\right)\right]^{1/2}}{(n-1)^3 \left(n - n_s^2\right)} \right)$$

con:

$$F = 4n^2 n_s \frac{T_{Max} + T_{min}}{T_{Max} T_{min}}$$

Como se mencionó en el apartado 3.3.4, para el cálculo de α de las muestras estudiadas en este trabajo se ha utilizado los tres métodos descritos, obteniéndose resultados muy similares. La ausencia de diferencias significativas entre los valores dados por cada método parece indicar una baja influencia de las interferencias en los procesos de absorción del sistema. Es necesario indicar que en el caso del método descrito por R. Swanopoel las curvas envolventes han sido calculadas mediante una interpolación por splines cúbicos, método para el cual es necesario que la lámina tenga un espesor mínimo, de forma que en el espectro aparezcan al menos tres máximos y mínimos [156]. Existen métodos más precisos de calcular las envolventes [157, 158], pero la interpolación por splines cúbicos permite obtener las curvas de una manera sencilla y cumple el objetivo de este cálculo, y la baja diferencia entre los resultados de los distintos métodos hace pensar que la posible introducción de errores debida al método de cálculo de las envolventes no es relevante en este caso.

Material	**Coeficiente de absorción, cm^{-1}**		
	355 nm	**532 nm**	**1064 nm**
ITO	$1{,}6 \cdot 10^4$	$1{,}0 \cdot 10^3$	$3{,}0 \cdot 10^3$
AZO	$4{,}1 \cdot 10^4$	$0{,}6 \cdot 10^3$	$1{,}7 \cdot 10^3$

Tabla B.1: Valores de los coeficientes de absorción de las láminas de AZO e ITO obtenidos a partir de los espectros de reflectancia y transmitancia.

.

Los valores del coeficiente de absorción obtenidos para los distintos materiales a las longitudes de onda de interés se muestran en la tabla B.1.

Apéndice C

Publicaciones y Contribuciones a Congresos

C.1. Publicaciones

- D. Canteli, I. Torres, C. Molpeceres, J. Cárabe, J.J. Gandía, G. Heise, H.P. Huber y M. Domke. Picosecond-laser structuring of amorphous-silicon thin-film solar modules. *Applied Physics A*, 112 (2013) 695.

- D. Canteli, I. Torres, J.J. García-Ballesteros, J. Cárabe, C. Molpeceres y J. Gandía. Characterization of direct and back-scribing laser patterning of SnO_2:F for a-Si:H PV module fabrication. *Applied Surface Science*, 271 (2013) 223.

- J.J. García-Ballesteros, I. Torres, M. Morales, D. Canteli, J.D. Santos, J. Cárabe, J.J. Gandía y C. Molpeceres. Electrical losses induced by laser scribing during monolithic interconnection of devices based on a-Si:H. *Physics Procedia*, 41 (2013) 682.

- D. Canteli, S. Fernández, C. Molpeceres, I. Torres y J.J. Gandía. Nanosecond laser ablation processes in aluminum-doped zinc-oxide for photovoltaic devices. *Applied Surface Science*, 258 (2012) 9447.

- J.J. García-Ballesteros, I. Torres, S. Lauzurica, D. Canteli, J.J. Gandía y C. Molpeceres. Influence of laser scribing in the electrical properties of a-Si:H thin film photovoltaic modules. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95 (2011) 986.

- J.J. García-Ballesteros, S. Lauzurica, C. Molpeceres, I. Torres, D. Canteli, y J. Gandía. Electrical losses induced by laser scribing during monolithic interconnection of devices based on a-Si:H. *Physics Procedia*, 5 (2010) 293.

- S. Lauzurica, M. Llúsca, D. Canteli, M.I. Sanchez-Aniorte, J. López-Vidrier, S. Hernández, J. Bartomeu y C. Molpeceres. New strategies in laser processing of TCOs for light management improvement in thin-film silicon solar cells. *Proceedings of SPIE*, 9180 (2014) 918006.

C.2. Contribuciones a congresos

- D. Canteli, S. Fernández, J.D. Santos, J.P. González, C. Molpeceres, I. Torres, J. Cárabe y J.J. Gandía. Laser texturing of ZnO:Al front contact for efficiency enhancement in thin-film silicon solar cells. *European Conference on Lasers and Electro-optics (CLEO)*. Munich (Alemania) Mayo 2013.

- D. Canteli, I. Torres, J.J. García-Ballesteros, C. Molpeceres, J. Cárabe y J.J. Gandía. Characterization of direct- and back-scribing laser patterning of SnO_2:F for a-Si:H PV module fabrication. *European Materials Research Society (E-MRS) spring meeting*. Estrasburgo (Francia) Mayo 2012.

- D. Canteli, S. Fernández, C. Molpeceres, I. Torres y J.J. Gandía. Nanosecond laser ablation processes in aluminum-doped zinc-oxide for photovoltaic devices. *European Materials Research Society (E-MRS) spring meeting*. Niza (Francia) Mayo 2011.

- D. Canteli, I. Torres, J.J. García-Ballesteros, C. Molpeceres, J. Cárabe y J.J. Gandía. UV-laser scribing processes for thin-film silicon devices. *25th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition (PVSEC)*. Valencia (España) Septiembre 2010.

- J.J. García-Ballesteros, I. Torres, M. Morales, D. Canteli, J. Cárabe, J.J. Gandía y C. Molpeceres. Optimization of laser interconnection processes in thin film a-Si:H modules working at cell level. *European Conference on Lasers and Electro-Optics (CLEO)*. Munich (Alemania) Mayo 2011.

- S. Lauzurica, M. Llúsca, D. Canteli, M.I. Sanchez-Aniorte, J. López-Vidrier, S.

Hernández, J. Bartomeu y C. Molpeceres. New strategies in laser processing of TCOs for light management improvement in thin-film silicon solar cells. *SPIE Optics + Photonics Exhibition*. San Diego (EEUU) Agosto 2014.

- J.J. García-Ballesteros, I. Torres, S. Lauzurica, D. Canteli, J.J. Gandía y C. Molpeceres. Influence of the back contact thickness in laser patterning for monolithic interconnection of devices based on a-Si:H. *25th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition (PVSEC)*. Valencia (España) Septiembre 2010.

Bibliografía

[1] A. Luque and S. Hegedus. *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*. John Wiley & Sons Ltd., 2003.

[2] G. Masson, S. Orlandi, and M. Rekinger. Global market outlook for photovoltaics 2014-2018. Technical report, European Photovoltaics Industry Association, 2014.

[3] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, and E. D. Dunlop. Solar cell efficiency tables (version 44). *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 22:701–710, 2014.

[4] Photovoltaics report. Technical report, Fraunhofer Institute for solar energy systems, 2014.

[5] E. A. Alsema, M. J. de Wild-Scholten, and V. M. Fthenakis. Environmental impacts of PV electricity generation - a critical comparison of energy supply options. In *21st European Photovoltaic Solar Energy Conference*, 2006.

[6] A. Shah, J. Meier, A. Buechel, U. Kroll, J. Steinhauser, F. Meillaud, H. Schade, and Domine D. Towards very low-cost mass production of thin-film silicon photovoltaic (PV) solar modules on glass. *Thin Solid Films*, 502:292–299, 2006.

[7] S. Hegedus. Thin film solar modules: The low cost, high throughput and versatile alternative to Si wafers. *Progress in photovoltaics*, 14:393–411, 2006.

[8] V. M. Fthenakis and H. C. Kim. Photovoltaics: Life-cycle analyses. *Solar Energy*, 85:1609–1628, 2010.

[9] E. A. Alsema and E. Nieuwlaar. Energy viability of photovoltaic systems. *Energy Policy*, 28:999–1010, 2000.

[10] N. Martín and I. Fernández. *La envolvente fotovoltaica en la arquitectura*. Editorial Reverté, 2007.

[11] D. Ginley, H. Hosono, and D. C. Paine. *Handbook of Transparent Conductors*. Springer, 2011.

[12] K. Ghaffarzadeh and R. Das. Transparent conductive films (TCF) 2013-2023: Forecasts, technologies, players. Technical report, IDTechEx, 2013.

[13] A. Klein, C. Körber, A. Wachau, F. Säuberlich, Y. Gassenbauer, S. P. Harvey, D. E. Proffit, and T. O. Mason. Transparent conducting oxides for photovoltaics: Manipulation of fermi level, work function and energy band alignment. *Materials*, 3:4892–4914, 2010.

[14] H. Booth. Laser processing in industrial solar module manufacturing. *Journal of Laser Micro Nanoengineering*, 5:183–191, 2010.

[15] D. Bäuerle. *Laser Processing and Chemistry*. Springer, 2011.

[16] F. Colville. How buried contacts brought lasers to life in solar. *InterPV*, pages 74–77, 2009.

[17] C. Dunsky. Laser processes in PV manufacturing: An update. *Industrial Laser Solutions*, 26:8, 2012.

[18] K. Matsubara, P. Fons, K. Iwata, A. Yamada, K. Sakurai, H. Tampo, and S. Niki. ZnO transparent conducting films deposited by pulsed laser deposition for solar cell applications. *Thin Solid Films*, 431-432:369–372, 2003.

[19] M. D. Abbott, T. Trupke, H. P. Hartmann, R. Gupta, and O. Breitenstein. Laser isolation of shunted regions in industrial solar cells. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 15(7):613–620, 2007. 1099-159X.

[20] D. Kyeong, M. Gunasekaran, K. Kim, H. Kim, T. Kwon, I. Moon, Y. Kim, K. Han, and J. Yi. Laser edge isolation for high-efficiency crystalline silicon solar cells. *Journal of the Korean Physical Society*, 55:124–128, 2009.

[21] J. Hermann, M. Benfarah, G. Coustillier, S. Bruneau, E. Axente, J. F. Guillemoles, M. Sentis, P. Alloncle, and T. Itina. Selective ablation of thin films with short and ultrashort laser pulses. *Applied Surface Science*, 252:4814–4818, 2006.

[22] S. Zoppel, H. Huber, and G. A. Reider. Selective ablation of thin Mo and TCO films with femtosecond laser pulses for structuring thin film solar cells. *Applied Physics A-Materials Science & Processing*, 89(1):161–163, 2007.

[23] A. A. D. T. Adikaari and S. R. P. Silva. Excimer laser crystallization and nanostructuring of amorphous silicon for photovoltaic applications. *NANO*, 3:117, 2008.

[24] O. García, J. J. García-Ballesteros, D. Muñoz-Martín, S. Núñez Sánchez, M. Morales, J. Cárabe, I. Torres, J. J. Gandía, and C. Molpeceres. Analysis of wavelength influence on a-Si crystallization processes with nanosecond laser sources. *Applied Surface Science*, 278:214–218, 2013.

[25] L. A. Dobrzański, A. Drygala, K. Golombek, P. Panek, E. Bielańska, and P. Zięba. Laser surface treatment of multicrystalline silicon for enhancing optical properties. *Journal of Materials Processing Technology*, 208:291–296, 2008.

[26] J. Montero. *Óxido de estaño dopado con antimonio y otros materiales relacionados con la conversión y ahorro de energía*. PhD thesis, Universidad Complutense de Madrid, 2012.

[27] S. Fernández, A. Martínez-Steele, J. J. Gandía, and F. B. Naranjo. Radio frequency sputter deposition of high-quality conductive and transparent ZnO:Al films on polymer substrates for thin film solar cells applications. *Thin Solid Films*, 517:3152–3156, 2009.

[28] K. C. Lai, J. H. Wang, C. H. Lu, F. J. Tsai, C. H. Yeh, and M. P. Houng. Plasma-induced TCO texture of ZnO:Ga back contacts on silicon thin film solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95:415 – 418, 2011.

[29] J. E. McMurry and R. C. Fay. *Chemistry*. Prentice Hall, 2011.

[30] C. Kotz, P. M. Treichel, J. Townsend, and D. Treichel. *Chemistry and Chemical Reactivity*. Cengage Learning, 2011.

[31] A. I. Martínez and D. W. Acosta. Effect of the fluorine content on the structural and electrical properties of SnO_2 and ZnO-SnO_2 thin films prepared by spray pyrolysis. *Thin Solid Films*, 483:107 – 113, 2005.

[32] D.H. Zhang, R.W. Gao, and H.L. Ma. Burstein shift and UV photoresponse in IBAD-deposited transparent conducting ZnO films. *Thin Solid Films*, 295:83 – 86, 1997.

[33] K. Berggren and B. Sernelius. Band-gap narrowing in heavily doped many-valley semiconductors. *Physical Review B*, 24:1971–1986, 1981.

[34] A. Walsh, J. Da Silva, and S. Wei. Origins of band-gap renormalization in degenerately doped semiconductors. *Physical Review B*, 78:075211, 2008.

[35] I. Hamberg and C. G. Granqvist. Evaporated Sn-doped In_2O_3 films: Basic optical properties and applications to energy-efficient windows. *Journal of Applied Physics*, 60:R123–R160, 1986.

[36] M. S. Dresselhaus. Solid state physics. Optical properties of solids, 2001.

[37] A. K. Singh, A. Janotti, M. Scheffler, and C. G. Van de Walle. Sources of electrical conductivity in SnO_2. *Physical Review Letters*, 101:4, 2008.

[38] A. E. Rakhshani, Y. Makdisi, and H. A. Ramazaniyan. Electronic and optical properties of fluorine-doped tin oxide films. *Journal of Applied Physics*, 83:1049–1057, 1998.

[39] H. Kim, R. C. Y. Auyeung, and A. Piqué. Transparent conducting F-doped SnO_2 thin films grown by pulsed laser deposition. *Thin Solid Films*, 516:5052–5056, 2008.

[40] M. Girtan, A. Bouteville, G. G. Rusu, and M. Rusu. *Preparation and properties of SnO_2:F thin films.* INOE 2000, 2006.

[41] K. Sato, Y. Gotoh, Y. Wakayama, Y. Hayashi, K. Adachi, and N. Nishimura. Highly textured SnO_2:F TCO films for a-Si solar cells. Technical report, Reports of the Research Laboratory , Asahi Glass Co. Ltd., 1992.

[42] H. Morkoc and U. Özgur. *Zinc Oxide: Fundamentals, materials and device technology.* Wiley, 2009.

[43] A. Onodera and M. Takesada. Advances in ferroelectrics. In *Electronic Ferroelectricity in II-VI Semiconductor ZnO*, chapter 11. InTech, 2012.

[44] T. Ashida, A. Miyamura, N. Oka, Y. Sato, T. Yagi, N. Taketoshi, T. Baba, and Y. Shigesato. Thermal transport properties of polycrystalline tin-doped indium oxide films. *Journal of Applied Physics*, 105:073709, 2009.

[45] T. Szörényi, Z. Kántor, and L. D. Laude. Atypical characteristics of KrF excimer laser ablation of indium-tin oxide films. *Applied Surface Science*, 86:219–222, 1995.

[46] N. Oka, K. Kimura, T. Yagi, N. Taketoshi, T. Baba, and Y. Shigesato. Thermophysical and electrical properties of Al-doped ZnO films. *Journal of Applied Physics*, 111:093701, 2012.

[47] O. Lupan, S. Shishiyanu, V. Ursaki, H. Khallaf, L. Chow, T. Shishiyanu, V. Sontea, E. Monaico, and S. Railean. Synthesis of nanostructured Al-doped zinc oxide films on Si for solar cells applications. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 93:1417 – 1422, 2009.

[48] J. G. Lunney, R. R. Oneill, and K. Schulmeister. Excimer laser etching of transparent conducting oxides. *Applied Physics Letters*, 59:647–649, 1991.

[49] J. Löffler. *Transparent conductive oxides for thin-film silicon solar cells.* PhD thesis, Utrech University, 2005.

[50] W. T. Silfvast. *Laser Fundamentals.* Cambridge University Press, 2008.

[51] J. Ihlemann, J. Meinertz, and G. Danev. Excimer laser ablation of thick SiOx-films: etch rate measurements and simulation of the ablation threshold. *Applied Physics Letters*, 101:091901–4, 2012.

[52] P. T. Mannion, J. Magee, E. Coyne, G. M. O'Connor, and T. J. Glynn. The effect of damage accumulation behaviour on ablation thresholds and damage morphology in ultrafast laser micro-machining of common metals in air. *Applied Surface Science*, 233:275–287, 2004.

[53] R. Fardel, M. Nagel, T. Lippert, F. Nüesch, A. Wokaun, and B. S. Luk'yanchuk. Influence of thermal diffusion on the laser ablation of thin polymer films. *Applied Physics A*, 90:661–667, 2008.

[54] J. Hermann, M. Benfarah, S. Bruneau, E. Axente, G. Coustillier, T. Itina, J-F. Guillemoles, and P. Alloncle. Comparative investigation of solar cell thin film processing using nanosecond and femtosecond lasers. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 39:453, 2006.

[55] S.I. Anisimov and B.S. Luk'yanchuk. Selected problems of laser ablation theory. *Physics-Uspekhi*, 45:293, 2002.

[56] S. K. Sundaram and E. Mazur. Inducing and probing non-thermal transitions in semiconductors using femtosecond laser pulses. *Nature Materials*, 1:217–224, 2002.

[57] M. S. Brown and C. B. Arnold. Fundamentals of laser-material interaction and application to multiscale surface modification. In *Laser Precision Microfabrication*. Springer Berlin Heidelberg, 2010.

[58] Q. M. Lu, S. S. Mao, X. L. Mao, and R. E. Russo. Delayed phase explosion during high-power nanosecond laser ablation of silicon. *Applied Physics Letters*, 80:3072–3074, 2002.

[59] J. M. Albella, editor. *Láminas delgadas y recubrimientos: preparación, propiedades y aplicaciones*. CSIC Press, 2003.

[60] D. Marla, U. V. Bhandarkar, and S. S. Joshi. Critical assessment of the issues in the modeling of ablation and plasma expansion processes in the pulsed laser deposition of metals. *Journal of Applied Physics*, 109:021101, 2011.

[61] J. Bovatsek, A. Tamhankar, R. S. Patel, N. M. Bulgakova, and J. Bonse. Thin film removal mechanisms in ns-laser processing of photovoltaic materials. *Thin Solid Films*, 518:2897–2904, 2010.

[62] M. Domke, S. Rapp, M. Schmidt, and H.P. Huber. Ultra-fast movies of thin-film laser ablation. *Applied Physics A*, 109:409–420, 2012.

[63] D. Bartl, A. Michalowski, M. Hafner, A. Letsch, S. Nolte, and A. Tünnermann. Time-resolved study of back side ablated molybdenum thin films by ultrashort laser pulses. *Applied Physics A*, 110:227–233, 2013.

[64] D. Bartl, M. Ametowobla, F. Schmid, A. Letsch, M. Hafner, S. Nolte, and A. Tünnermann. Probing timescales during back side ablation of molybdenum thin films with optical and electrical measurement techniques. *Optics Express*, 21:16431–16443, 2013.

[65] L. Hao, D. Xungang, X. Huaizhe, G. Baoxia, and W. Tianmin. Thickness dependence of structural, electrical and optical properties of indium tin oxide (ITO) films deposited on PET substrates. *Applied Surface Science*, 254:3504 – 3508, 2008.

[66] F. Wang, M. Z. Wu, Y. Y. Wang, Y. M. Yu, X. M. Wu, and L. J. Zhuge. Influence of thickness and annealing temperature on the electrical, optical and structural properties of AZO thin films. *Vacuum*, 89:127 – 131, 2013.

[67] J. M. Liu. Simple technique for measurements of pulsed gaussian-beam spot sizes. *Optics Letters*, 7:196–198, 1982.

[68] A. Rosenfeld, M. Lorenz, R. Stoian, and D. Ashkenasi. Ultrashort-laser-pulse damage threshold of transparent materials and the role of incubation. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 69:S373–S376, 1999.

[69] B. Farkas and Z. Geretovszky. On determining the spot size for laser fluence measurements. *Applied Surface Science*, 252(13):4728–4732, 2006.

[70] Y. Jee, M.F. Becker, and R.M. Walser. N-on-1 damage testing of single crystal metal surfaces at 1.06 micrometers. *Laser-Induced Damage in Optical Materials*, 0:12, 1988.

[71] W. Kautek, J. Krüger, M. Lenzner, S. Sartania, Christian Spielmann, and Ferenc Krausz. Laser ablation of dielectrics with pulse durations between 20 fs and 3 ps. *Applied Physics Letters*, 69:3146–3148, 1996.

[72] M. Lenzner, J. Krüger, S. Sartania, Z. Cheng, Ch Spielmann, G. Mourou, W. Kautek, and F. Krausz. Femtosecond optical breakdown in dielectrics. *Physical Review Letters*, 80:4076–4079, 1998.

[73] S. Xiao, E. L. Gurevich, and A. Ostendorf. Incubation effect and its influence on laser patterning of ITO thin film. *Applied Physics A*, 107:333–338, 2012.

[74] G. Heise, M. Dickmann, M. Domke, A. Heiss, T. Kuznicki, J. Palm, I. Richter, H. Vogt, and H.P. Huber. Investigation of the ablation of zinc oxide thin films on copper-indium-selenide layers by ps laser pulses. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 104:387–393, 2011.

[75] J. Bonse, J. M. Wrobel, J. Krüger, and W. Kautek. Ultrashort-pulse laser ablation of indium phosphide in air. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 72:89–94, 2001.

[76] A. Ben-Yakar and R. L. Byer. Femtosecond laser ablation properties of borosilicate glass. *Journal of Applied Physics*, 96:5316–5323, 2004.

[77] S. G. Koulikov and D. D. Dlott. Ultrafast microscopy of laser ablation of refractory materials: ultra low threshold stress-induced ablation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 145:183–194, 2001.

[78] G. Heise, M. Domke, J. Konrad, S. Sarrach, J. Sotrop, and H.P. Huber. Laser lift-off initiated by direct induced ablation of different metal thin films with ultra-short laser pulses. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 45:315303, 2012.

[79] G. Heise, M. Englmaier, C. Hellwig, T. Kuznicki, S. Sarrach, and H. P. Huber. Laser ablation of thin molybdenum films on transparent substrates at low fluences. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 102:173–178, 2011.

[80] J. Bovatsek, A. Tamhankar, R. Patel, N. M. Bulgakova, and J. Bonse. Effects of pulse duration on the ns-laser pulse induced removal of thin film materials used in photovoltaics. In *Laser Applications in Microelectronic and Optoelectronic Manufacturing VII*, 2009.

[81] A. C. Thompson and D Vaughan. *X-Ray Data Booklet*. Lawrence Berkeley National Laboratory, 2009.

[82] C. Molpeceres, S. Lauzurica, J.J. García-Ballesteros, M. Morales, S. Fernández-Robledo, J.L. Ocaña, J.J. Gandía, J. Cárabe, F. Villar, J. Escarré, J. Bertomeu, and J. Andreu.

New techniques for laser microprocessing of photovoltaic devices based on thin-film a-Si:H. *Applied Surface Science*, 254:1115–1120, 2007.

[83] D. Canteli, S. Fernández, C. Molpeceres, I. Torres, and J. J. Gandía. Nanosecond laser ablation processes in aluminum-doped zinc-oxide for photovoltaic devices. *Applied Surface Science*, 258:9447–9451, 2011.

[84] B. N. Chichkov, C. Momma, S. Nolte, F. von Alvensleben, and A. Tünnermann. Femtosecond, picosecond and nanosecond laser ablation of solids. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 63:109–115, 1996.

[85] A. Clark. Electrical and optical properties of amorphous germanium. *Physical Review*, 154:750–757, 1967.

[86] K. Chopra and S. Bahl. Structural, electrical, and optical properties of amorphous germanium films. *Physical Review B*, 1:2545–2556, 1970.

[87] R. Swanepoel. Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon. *Journal of Physics E: Scientific Instruments*, 16:1214, 1983.

[88] A. S. Ferlauto, G. M. Ferreira, Chen Chi, P. I. Rovira, C. R. Wronski, and R. W. Collins. Optical metrology for the next generation of a-Si:H-based thin film photovoltaics. In *Photovoltaics for the 21st Century II: Proceedings of the International Symposium*, 2001.

[89] V. Malathy, S. Sivaranjani, V. S. Vidhya, J. J. Prince, T. Balasubramanian, C. Sanjeeviraja, and M. Jayachandran. Amorphous to crystalline transition and optoelectronic properties of nanocrystalline indium tin oxide (ITO) films sputtered with high RF power at room temperature. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 355:1508–1516, 2009.

[90] J. R. Bellingham, W. A. Phillips, and C. J. Adkins. Electrical and optical properties of amorphous indium oxide. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2:6207–6221, 1990.

[91] S. H. Jeong, J. W. Lee, S. B. Lee, and J. H. Boo. Deposition of aluminum-doped zinc oxide films by RF magnetron sputtering and study of their structural, electrical and optical properties. *Thin Solid Films*, 435:78–82, 2003.

[92] S. Fernández and F. B. Naranjo. Optimization of aluminum-doped zinc oxide films deposited at low temperature by radio-frequency sputtering on flexible substrates for solar cell applications. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 94:157–163, 2010.

[93] J. Tauc, R. Grigorovici, and A. Vancu. Optical properties and electronic structure of amorphous germanium. *Physica Status Solidi (b)*, 15:627–637, 1966.

[94] N. Sahraei, K. Forberich, S. Venkataraj, A.G. Aberle, and M. Peters. Analytical solution for haze values of aluminium-induced texture (AIT) glass superstrates for a-Si:H solar cells. *Optics Express*, 22:A53–A67, 2014.

[95] M. A. Green. *Solar Cells - Operating Principles, Technology and System Applications.* University of New South Wales, 1986.

[96] J. D. Santos. *Desarrollo y caracterización de dispositivos fotovoltaicos p-i-n de silicio amorfo depositados por PECVD.* PhD thesis, Universidad Complutense de Madrid, 2013.

[97] N. Arnold, B. Luk'yanchuk, and N. Bityurin. A fast quantitative modelling of ns laser ablation based on non-stationary averaging technique. *Applied Surface Science*, 127-129:184–192, 1998.

[98] H. C. Miller and R. F. Haglund, editors. *Laser ablation and desorption.* Academic press, 1988.

[99] O. Bulgakova, N. Bulgakova, and V. Zhukov. A model of nanosecond laser ablation of compound semiconductors accounting for non-congruent vaporization. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 101:53–59, 2010.

[100] O. Benavides, O. Lebedeva, and Golikov. V. Reflection of nanosecond Nd:YAG laser pulses in ablation of metals. *Optics Express*, 19:21841–21848, 2011.

[101] A. H. A. Lutey. An improved model for nanosecond pulsed laser ablation of metals. *Journal of Applied Physics*, 114:083108, 2013.

[102] W. T. Walter. Reflectance changes of metals during laser irradiation. *SPIE Proceedings*, 0198:109–119, 1980.

[103] Powder diffraction file card no. 06-0416.

[104] Y. S. Jung and S. S. Lee. Development of indium tin oxide film texture during DC magnetron sputtering deposition. *Journal of Crystal Growth*, 259:343 – 351, 2003.

[105] C. Guillén and J. Herrero. Influence of the film thickness on the structure, optical and electrical properties of ITO coatings deposited by sputtering at room temperature on glass and plastic substrates. *Semiconductor Science and Technology*, 23:075002, 2008.

[106] D. Kim, M. Park, H. Lee, and G. Lee. Thickness dependence of electrical properties of ITO film deposited on a plastic substrate by RF magnetron sputtering. *Applied Surface Science*, 253:409 – 411, 2006.

[107] M. Kamei, Y. Shigesato, and S. Takaki. Origin of characteristic grain-subgrain structure of tin-doped indium oxide films. *Thin Solid Films*, 259:38 – 45, 1995.

[108] Y. Yoshino, K. Inoue, M. Takeuchi, and K. Ohwada. Effects of interface micro structure in crystallization of ZnO thin films prepared by radio frequency sputtering. *Vacuum*, 51:601–607, 1998.

[109] F. Rojas. *Análisis microestructural de materiales fotovoltaicos mediante métodos ópticos y microscopía electrónica*. PhD thesis, Universidad de Barcelona, 2014.

[110] G. Kiriakidis, M. Suchea, S. Christoulakis, P. Horvath, T. Kitsopoulos, and J Stoemenos. Structural characterization of ZnO thin films deposited by DC magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, 515:8577–8581, 2007.

[111] C. Agashe, J. Hüpkes, G. Schöpe, and M. Berginski. Physical properties of highly oriented spray deposited fluorine doped tin dioxide films as transparent conductor. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 93:1256–1262, 2009.

[112] B. van Zeghbroeck. *Principles of Semiconductor Devices*. 2011.

[113] Q. Qiao, K. Ma, Y. Q. Wang, G. C. Zhang, Z. R. Shi, and G. H. Li. Optimization of laser patterning of textured gallium-doped zinc oxide for amorphous silicon photovoltaics. *Applied Surface Science*, 256:4656–4660, 2010.

[114] S. M. Sze. *Semiconductor devices, physics and technology*. Wiley, 1985.

[115] S. Nolte, C. Momma, H. Jacobs, A. Tunnermann, B. N. Chichkov, B. Wellegehausen, and H. Welling. Ablation of metals by ultrashort laser pulses. *Journal of the Optical Society of America B-Optical Physics*, 14:2716–2722, 1997.

[116] B.H. Christensen, K. Vestentoft, and P. Balling. Short-pulse ablation rates and the two-temperature model. *Applied Surface Science*, 253:6347 – 6352, 2007.

[117] M. Colina, C. Molpeceres, M. Morales, F. Allens-Perkins, G. Guadaño, and J. L. Ocaña. Laser ablation modelling of aluminium, silver and crystalline silicon for applications in photovoltaic technologies. *Surface Engineering*, 27:414–423, 2011.

[118] R. J. Harrach. Theory for laser-induced breakdown over vaporizing target surface. Technical report, Lawrence Livermore Laboratory, 1977.

[119] D. Zhang, D. Liu, Z. Li, S. Hou, B. Yu, L. Guan, X. Tan, and L. Li. A new model of pulsed laser ablation and plasma shielding. *Physica B: Condensed Matter*, 362:82 – 87, 2005.

[120] J. H. Yoo, S. H. Jeong, R. Greif, and R. E. Russo. Explosive change in crater properties during high power nanosecond laser ablation of silicon. *Journal of Applied Physics*, 88:1638–1649, 2000.

[121] R. K. Singh and J. Narayan. Pulsed-laser evaporation technique for deposition of thin films: physics and theoretical model. *Physical Review B*, 41:8843–8859, 1990.

[122] S. Kuper and M. Stuke. Ablation of polytetrafluoroethylene (Teflon) with femtosecond UV excimer laser pulses. *Applied Physics Letters*, 54:4–6, 1989.

[123] Y. Jee, M.F. Becker, and R.M. Walser. Laser-induced damage on single-crystal metal surfaces. *Journal of the Optical Society of America B*, 5:648–659, 1988.

[124] G. B. Blanchet, P. Cotts, and C. R. Fincher. Incubation: Subthreshold ablation of poly-(methyl methacrylate) and the nature of the decomposition pathways. *Journal of Applied Physics*, 88:2975–2978, 2000.

[125] D. Ashkenasi, M. Lorenz, R. Stoian, and A. Rosenfeld. Surface damage threshold and structuring of dielectrics using femtosecond laser pulses: the role of incubation. *Applied Surface Science*, 150:101–106, 1999.

[126] I. Vladoiu, M Stafe, C. Negutu, and I. M. Popescu. Influence of the pulse number and fluence of a nanosecond laser on the ablation rate of metals, semiconductors and dielectrics. *The European Physical Journal Applied Physics*, 47:30702–30707, 2009.

[127] J. J. Hanak. Monolithic solar-cell panel of amorphous silicon. *Solar Energy*, 23:145–147, 1979.

[128] A. Buzás and Z. Geretovszky. Patterning ZnO layers with frequency doubled and quadrupled Nd:YAG laser for PV application. *Thin Solid Films*, 515:8495–8499, 2007.

[129] H. W. Choi, D. F. Farson, J. Bovatsek, A. Arai, and D. Ashkenasi. Direct-write patterning of indium-tin-oxide film by high pulse repetition frequency femtosecond laser ablation. *Applied Optics*, 46:5792–5799, 2007.

[130] D. Canteli, I. Torres, J. J. García-Ballesteros, J. Cárabe, C. Molpeceres, and J. J. Gandía. Characterization of direct- and back-scribing laser patterning of SnO_2:F for a-Si:H PV module fabrication. *Applied Surface Science*, 271:223–227, 2013.

[131] J. J. García-Ballesteros, I. Torres, S. Lauzurica, D. Canteli, J. J. Gandía, and C. Molpeceres. Influence of laser scribing in the electrical properties of a-Si:H thin film photovoltaic modules. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95:986–991, 2011.

[132] H. Schade and Z. E. Smith. Contact resistance measurements for hydrogenated amorphous silicon solar cell structures. *Journal of Applied Physics*, 59:1682–1687, 1986.

[133] S. Haas, A. Gordijn, and H. Stiebig. High speed laser processing for monolithical series connection of silicon thin-film modules. *Progress in Photovoltaics*, 16:195–203, 2008.

[134] J. J. García-Ballesteros, S. Lauzurica, C. Molpeceres, I. Torres, D. Canteli, and J. J. Gandía. Electrical losses induced by laser scribing during monolithic interconnection of devices based on a-Si:H. In *Laser Assisted Net Shape Engineering 6, Proceedings of the Lane 2010, Part 1*. Elsevier Science Bv, 2010.

[135] K. Brecl, M. Topic, and F. Smole. A detailed study of monolithic contacts and electrical losses in a large-area thin-film module. *Progress in Photovoltaics*, 13(4):297–310, 2005.

[136] D. Canteli, I. Torres, M. Domke, C. Molpeceres, J. Cárabe, J. J. Gandía, G. Heise, and H. P. Huber. Picosecond-laser structuring of amorphous-silicon thin-film solar modules. *Applied Physics A*, 112:695–700, 2013.

[137] I. Olindo, J. Krč, and M. Zeman. Modulated surface textures for enhanced light trapping in thin-film silicon solar cells. *Applied Physics Letters*, 97:101106–3, 2010.

[138] J. Krč, M. Zeman, O. Kluth, F. Smole, and M. Topič. Effect of surface roughness of $ZnO : Al$ films on light scattering in hydrogenated amorphous silicon solar cells. *Thin Solid Films*, 426:296–304, 2003.

[139] B. Bläsi, H. Hauser, C. Walk, B. Michl, A. Mellor, A. Guttowski, S. JÃ chter, C. Wellens, M. Peters, V. Kübler, and A. J. Wolf. Photon management structures based on interference lithography and nanoimprint processes. In *26th European PV Solar Energy Conference and Exhibition*, 2011.

[140] S. Eckhardt, C. Sachse, and A.F. Lasagni. Light management in transparent conducting oxides by direct fabrication of periodic surface arrays. *Physics Procedia*, 41:552 – 557, 2013.

[141] P. Beckmann and A. Spizzichino. *The scattering of electromagnetic waves from rough surfaces*. Pergamon Press, 1963.

[142] M. Zeman, R. A. C. M. M. van Swaaij, J. W. Metselaar, and R. E. I. Schropp. Optical modeling of a-Si:H solar cells with rough interfaces: effect of back contact and interface roughness. *Journal of Applied Physics*, 88:6436–6443, 2000.

[143] D. Dominé, P. Buehlmann, J. Bailat, A. Billet, A. Feltrin, and C. Ballif. Optical management in high-efficiency thin-film silicon micromorph solar cells with a silicon oxide based intermediate reflector. *Physica Status Solidi: Rapid Research Letters*, 2:163–165, 2008.

[144] J. Krč, M. Zeman, F. Smole, and M. Topič. Optical modeling of a-Si:H solar cells deposited on textured glass/SnO_2 substrates. *Journal of Applied Physics*, 92:749–755, 2002.

[145] V. Jovanov, X. Xu, S. Shrestha, M. Schulte, J. Hüpkes, M. Zeman, and D. Knipp. Influence of interface morphologies on amorphous silicon thin film solar cells prepared on randomly textured substrates. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 112:182–189, 2013.

[146] M. Steltenpool, J. Rutten, G. van der Hofstad, H. de Groot, A. Tavakoliyaraki, A. J. M. van Erven, and G. Rajeswaran. Periodic textured substrate by nano-imprint technology with thin TCO layer for increased light-trapping in thin-film silicon solar cells. In *27th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition*, pages 2123–2128, 2012.

[147] J. R. Site and P. H. Mauk. Diode quality factor determination for thin-film solar cells. *Solar Cells*, 27:411–417, 1989.

[148] M. van Lare, F. Lenzmann, and A. Polman. Dielectric back scattering patterns for light trapping in thin-film Si solar cells. *Optics Express*, 21:20738–20746, 2013.

[149] H. Huang, L. Lu, J. Wang, J. Yang, S. Leung, Y. Wang, D. Chen, X. Chen, G. Shen, D. Li, and Z. Fan. Performance enhancement of thin-film amorphous silicon solar cells with low cost nanodent plasmonic substrates. *Energy & Environmental Science*, 6:2965–2971, 2013.

[150] Y. Yang and P. P. Altermatt. Simulation of optical properties of the $Si/SiO_2/Al$ interface at the rear of industrially fabricated Si solar cells. In *Proceedings of the 2008 COMSOL conference*, 2008.

[151] A. Čampa and M. Topič. Calculating haze parameter of textured transparent conductive oxides. In *Proceedings of the 2012 COMSOL Conference*, 2012.

[152] S. Lauzurica, M. Lluscá, D. Canteli, M. I. Sánchez-Aniorte, J. López-Vidrier, S. Hernández, J. Bertomeu, and C. Molpeceres. New strategies in laser processing of TCOs for light management improvement in thin-film silicon solar cells. *SPIE Proceedings*, 9180:918006–918006, 2014.

[153] E. Centurioni. Generalized matrix method for calculation of internal light energy flux in mixed coherent and incoherent multilayers. *Applied Optics*, 44:7532–7539, 2005.

[154] J. M. Essick and R. T. Mather. Characterization of a bulk semiconductor's band gap via a near-absorption edge optical transmission experiment. *American Journal of Physics*, 61:646–649, 1993.

[155] K. Bindu and P. K. Nair. Semiconducting tin selenide thin films prepared by heating Se-Sn layers. *Semiconductor Science and Technology*, 19:1348, 2004.

[156] D. Poitras and L. Martinu. Simple method for determining slowly varying refractive-index profiles from in situ spectrophotometric measurements. *Applied Optics*, 37:4160–4167, 1998.

[157] D. Minkov and R. Swanepoel. Computer drawing of the envelopes of spectra with interference. In *SPIE Proceedings*, 1993.

[158] M. McClain, A. Feldman, D. Kahaner, and X. Ying. An algorithm and computer program for the calculation of envelope curves. *Computers in Physics*, 5:45–48, 1991.

Índice de figuras

1. Resumen de los principales procesos láser asociados a la industria fotovoltaica, extraído de [14]. XXIV

1.1. Izquierda: esquema de las bandas de valencia y de conducción, formadas por estados enlazantes y antienlazantes respectivamente, para un metal, un semiconductor y un aislante. Derecha: aumento del gap óptico por efecto Burstein-Moss en un semiconductor degenerado 5

1.2. Espectros de transmitancia, reflectancia y absorbancia de una lámina de OCT depositada sobre un substrato de vidrio (izquierda), y transmitancia de las láminas de AZO, ITO y FTO utilizadas en este trabajo (derecha). 6

1.3. Estructura cristalina y de SnO_2 (izquierda), In_2O_3 (centro) y ZnO (derecha). 11

1.4. Esquema del proceso de emisión estimulada, aprovechado en la generación de luz láser 13

1.5. Esquema de los niveles electrónicos de un medio activo de 4 niveles (izquierda), y niveles de los iones de Nd^{3+} empleados en fuentes Nd:YAG (derecha). . . . 14

1.6. Esquema de los distintos componentes que forman una fuente láser 15

1.7. Esquema del proceso de emisión de un pulso láser por Q-switching 17

1.8. Distintos modos de propagación TEM_{nm} para un resonador cilíndrico [50]. . 18

1.9. Diagrama de la dispersión de un haz láser y su colimación por medio de una lente. En cada una de las dos zonas se puede encontrar una posición de foco, con un valor de cintura de haz determinado. 20

1.10. Diagrama de los sistemas láser utilizados. A la izquierda el sistema con escáner, empleado para longitudes de onda de 355 nm y 532 nm, y a la derecha el sistema con mesa de ejes empleado a 1064 nm. 22

2.1. Tiempos característicos de los procesos de interacción láser-materia, adaptado de [174]. 27

2.2. Temperatura en la superficie (curva azul) de un sólido de ITO calculada a partir de la ecuación de calor para una dimensión. Se ha supuesto un pulso de 15 ns de anchura de pulso y 0,3 J/cm^2 de fluencia máxima, e intensidad láser recibida por el material (curva roja). 30

2.3. Esquema del proceso de expulsión de material generada por un pulso láser al incidir en una lámina delgada a través de un substrato transparente. 31

2.4. Izquierda: imagenes de microscopía confocal del efecto producido en una lámina de OCT por pulsos láser irradiados a través del substrato en el caso en que la energía de pulso es insuficiente para crear un cráter, pero genera una presión en la lámina que hace que esta se deforme y se levante (izquierda) y en el caso en que es suficiente para crear un cráter (derecha). 32

2.5. Distintas etapas del proceso de ablación inducida con pulsos de femtosegundos, adaptado de [62] 33

3.1. Energía emitida por pulso a 355 nm en función de la intensidad de corriente de diodos para distintas frecuencias de repetición. 36

3.2. Izquierda: Descripción gráfica del diámetro de pulso láser a la mitad de intensidad máxima y a $1/e^2$. Esta definición es válida tanto para el ancho temporal como espacial. Derecha: Ejemplo de medida con un analizador de haz del perfil del láser HIPPO emitiendo a 355nm. Se observa una leve desviación de la gaussiana, algo más pronunciada en el eje vertical. 37

3.3. Izquierda: Relación entre el área observable modificada por pulsos láser y la energía de los pulsos. De la pendiente del ajuste se obtiene el radio del haz láser en el plano de medida. Derecha: Valores del radio de un mismo haz láser calculados mediante el método desarrollado por M. Liu [67] sobre cuatro materiales distintos y comparación con los valores obtenidos mediante un analizador de haz. 38

3.4. Izquierda: Señal de intensidad lumínica frente al tiempo para un pulso láser de 355 nm medida en un osciloscopio. Este tipo de medidas permite la obtención del ancho de pulso temporal. Derecha: Cambio en el ancho de pulso con el tiempo de carga del pulso en la fuente HIPPO. La línea discontinua es una guía de ojo. 40

3.5. Izquierda: diagramas explicativos de la definición de solape en función del área solapada y de la distancia entre el centro de pulsos consecutivos. Derecha: comparación de la fluencia total recibida en un punto en el centro de la zona irradiada al utilizar un haz láser continuo o pulsado, distinguiendo en el segundo caso entre un punto en el que incida el centro de un pulso láser (fluencia máxima) y un punto situado entre pulsos láser (fluencia mínima). 42

3.6. Diámetro de cráteres obtenidos en una lamina de ITO frente a energía de pulso al irradiar con pulsos de 532 nm desde el lado de la lámina (izquierda) y a través del substrato (derecha). En ambos casos se da un mecanismo de ablación inducida. En el caso de irradiación desde el lado de la lámina se muestra también el tamaño del área marcada en el substrato, que presenta una relación logarítmica con la fluencia. 46

3.7. Relación entre el área y la fluencia máxima de pulso irradiando con pulsos de 355 nm para ITO (izquierda) y AZO (derecha). Se muestran los datos por el lado de la lámina (marca en superficie) y por el del substrato (borde del cráter y marca en substrato). El valor de ω_0 obtenido a partir de el borde del cráter al irradiar a través del substrato no siempre resulta coherente con el sistema, mientras que el obtenido a partir de las marcas en el substrato se ajusta mucho al obtenido por ablación directa. 47

3.8. Imagen de un cráter obtenido al irradiar directamente una lámina de ITO con un pulso de 532 nm (izquierda), y espectros obtenidos por EDX en los puntos señalados en la imagen (derecha). Las energías 3,287 eV, 3,487 eV y 3,714 eV, marcadas con líneas grises, corresponden a las transiciones $L_{\alpha 1}$, $L_{\beta 1}$ y L_{β} del indio, respectivamente [81]. 47

3.9. Espectros de transmitancia de cuatro muestras de AZO depositadas a distintas temperaturas (izquierda) y relación entre el diámetro al cuadrado de área afectada con el logaritmo de ϕ_0 (derecha). 49

3.10. Área afectada frente al logaritmo de la fluencia para pulsos de 355nm de longitud de onda con distintos anchos de pulso realizados sobre una lámina de ITO. Se observa que ϕ_{th} no depende de la duración del pulso. 50

3.11. Esquema del funcionamiento del microscopio en modo confocal (izquierda), de un microscopio electrónico de barrido (centro) y de un microscopio electrónico de transmisión (derecha) 51

3.12. Izquierda: Esquema del fenómeno de radiacion Raman. Derecha: Ejemplo de espectro Raman. 53

3.13. Reflectancia de una lámina de AZO en función de la longitud de onda, mostrando las características oscilaciones producidas por reflexiones en el interior de la lámina. Se observa una mayor reflectancia a longitudes de onda cortas cuando el haz incide sobre la lámina. 56

3.14. $F_{dispersión}$ en función de la longitud de onda para una lámina comercial de $SnO_2 : F$, Asahi U-type. 59

3.15. Esquema de los métodos de medida de resistencias eléctricas mediante dos y cuatro puntas. 61

3.16. Curva J-V característica de una célula fotovoltaica de lámina delgada tomada bajo iluminación, en la que se han señalado las características más importantes. 63

3.17. Esquema del proceso de discretización de un sistema continuo para su solución mediante el método de elementos finitos. 64

4.1. Representación esquemática de los tres tipos de ablación observados: ablación térmica localizada (izquierda), ablación térmica generalizada (centro) y ablación inducida (derecha). 70

4.2. Imágenes de confocal y perfiles del efecto de pulsos de 355 nm de longitud de onda y 0,5, 0,9, 1,4 y 5,2 J/cm^2 de fluencia máxima sobre una lámina de AZO. El mismo comportamiento se observa al irradiar una lámina de ITO. 72

4.3. Imágenes de confocal y perfiles del efecto de pulsos de 355 nm de longitud de onda y 2,0 y 5,1 J/cm^2 de fluencia máxima sobre una lámina de FTO (izquierda y centro). Detalle de la morfología de uno de esos pulsos (derecha). Se observa una ablación heterogénea, con presencia de material fundido, pero sin que este aparezca desplazado. 73

4.4. Representación del área afectada en láminas de ITO, AZO y FTO frente a ϕ_0. El corte del ajuste con el eje de ordenadas da el valor del umbral de daño: 0,32, 0,22 y 1,09 J/cm^2 respectivamente. 74

4.5. Imágenes y perfiles obtenidos por microscopía confocal de cráteres realizados con pulsos de 1064 nm sobre láminas de AZO (izquierda), ITO (centro) y FTO (derecha). 75

4.6. Imágenes y perfiles obtenidos por microscopía confocal del efecto de pulsos de 1064 nm de longitud de onda al incidir sobre una lámina de AZO a través del substrato. Téngase en cuenta que las escalas verticales no son iguales. Se observa un efecto muy térmico y la aparición de grietas en el material, que pueden deberse a la presión producida en la intercara durante el proceso. . . 75

4.7. Ajuste de la fluencia umbral de daño para láminas de AZO a 532 nm (izquierda) y para láminas de AZO e ITO a 1064 nm (derecha). Los valores de ϕ_{th} obtenidos son 2,68 J/cm^2 y 3,66 J/cm^2 para el AZO irradiado con 532 nm por el lado de la lámina y del substrato, respectivamente, y 0,79 J/cm^2 y 0,88 J/cm^2 para láminas de AZO e ITO irradiadas a 1064 nm directamente. 76

4.8. Imágenes de confocal y perfiles del efecto de pulsos de 532 nm de longitud de onda y 2,1, 2,6, 3,1, 3,9, 4,9 y 9,9 J/cm^2 de fluencia máxima, respectivamente, hechos desde el lado de la lámina sobre una muestra de ITO. La morfología de los cráteres indica un proceso de ablación inducida. 77

4.9. Imágenes de confocal y perfiles del efecto de pulsos de 532 nm de longitud de onda y 2,1 J/cm^2, 2,6 J/cm^2 y 3,1 J/cm^2 de fluencia máxima hechos irradiando a través del substrato. En este caso a medida que la fluencia aumenta las marcas observadas en el substrato desaparecen, probablemente debido a daño en el mismo. 78

4.10. Representación del área afectada por pulsos de 355 nm al irradiar a través del substrato láminas de ITO y AZO (izquierda) y por pulsos de 532 nm al irradiar directamente láminas de ITO (derecha). El corte del ajuste con el eje de ordenadas da el valor del umbral de daño: 0,36, 0,28 y 2,06 J/cm^2 respectivamente. 79

4.11. Pulsos de 355 nm irradiando directamente sobre la lámina. Izquierda: temperatura en la superficie de AZO, ITO y FTO para pulsos de 355 nm de fluencia $\phi_0 = \phi_{th}$. Derecha: perfiles de profundidad en el momento de tiempo en que la temperatura superficial es máxima. La línea intermitente señala la intercara entre lámina y substrato en cada caso. 82

4.12. Temperatura en función de la profundidad para procesos de ablación térmica generalizada irradiando con fluencia ϕ_0 directamente sobre la lámina (izquierda) y a través del substrato (derecha). Se ha utilizado el valor de α obtenido de los espectros de transmitancia y reflectancia. La línea intermitente señala la intercara entre lámina y substrato en cada caso. 83

4.13. Pulsos de 355 nm irradiando a través del substrato. Izquierda: temperatura en la intercara entre el substrato y la lámina en función del tiempo para AZO, ITO y FTO. Derecha: perfiles de profundidad en el momento en que la temperatura en la intercara es máxima. La luz láser incide desde la parte izquierda de la figura. 84

4.14. Difractogramas de rayos X correspondientes a dos láminas de ITO crecidas con los mismos parámetros de depósito y espesores distintos: 600 nm y 1500 nm. Se muestra también un espectro de referencia [103]. 86

4.15. Imágenes tomadas con un microscopio de transmisión de la intercara entre ITO y substrato de vidrio. Se observa que el material crece con una estructura cristalina desde los primeros nanómetros. Granos con diversos tamaños y orientaciones cristalinas son claramente visibles. 87

4.16. Imágenes de SEM (izquierda) y TEM (derecha) del perfil de una lámina de ITO de 1500 nm de grosor. Se observa una estructura granular en forma de columnas. 88

4.17. Izquierda: Temperatura en función de la profundidad para pulsos de 532 nm de una fluencia ϕ_{th} sobre ITO, irradiando tanto directamente sobre la lámina (línea continua) como a través del substrato (línea discontinua). Se ha utilizado el valor de α obtenido de los espectros de transmitancia y reflectancia. Derecha: Temperatura en función la profundidad utilizando un valor de α que aumenta linealmente desde 0,5 10^3 cm^{-1} en la superficie a 3,5 10^3 cm^{-1} en la intercara. En todos los casos la luz incide desde la parte izquierda del diagrama. No se muestra toda la longitud del substrato, sólo la zona más cercana a la intercara. 89

4.18. Temperatura en función de la profundidad para pulsos de 1064 nm de una fluencia ϕ_{th} sobre ITO, irradiando tanto directamente sobre la lámina (línea continua) como a través del substrato (línea discontinua). Se ha considerado que α varía linealmente entre 3,2 10^3 cm^{-1} en la superficie y 1,3 10^4 cm^{-1} en la intercara con el substrato. La luz incide desde la parte izquierda del diagrama. No se muestra toda la longitud del substrato, sólo la zona más cercana a la intercara. 90

4.19. Cráteres obtenidos con pulsos de 355 nm sobre ITO (izquierda) y AZO (centro), y de 1064 nm sobre ITO (derecha). 95

4.20. Relación entre la profundidad máxima alcanzada y la fluencia máxima para pulsos de 355 sobre AZO e ITO (izquierda) y pulsos de 1064 nm sobre ITO (derecha). Se observa una relación logarítmica entre ambas magnitudes. . . . 96

4.21. Relación entre el volumen ablacionado y ϕ_0 para pulsos de 355 nm sobre AZO (izquierda) e ITO (derecha). Se incluyen los cálculos de volumen ablacionado, en los que se ha considerado un volumen paraboloide. Los triángulos rojos corresponden al volumen calculado a partir de la ecuación 4.2, en donde se supone que en todos los puntos la relación entre fluencia y profundidad alcanzada es la misma. Los cuadrados verdes corresponden al volumen calculado a partir del área y de la profundidad de los cráteres. 98

4.22. Relación entre el volumen ablacionado y ϕ_0 para pulsos de 1064 nm sobre ITO. Se incluyen los cálculos de volumen ablacionado, en los que se ha considerado un volumen paraboloide. Los triángulos rojos corresponden al volumen calculado a partir de la ecuación 4.2, en donde se supone que en todos los puntos la relación entre fluencia y profundidad alcanzada es la misma. Los cuadrados verdes corresponden al volumen calculado a partir del área y de la profundidad de los cráteres. 99

4.23. Comparativa entre las profundidades máximas de cráteres realizados en ITO con pulsos de 355 nm obtenidas experimentalmente y las calculadas a partir de la ecuación de calor. 102

4.24. Esquema del modelo de apantallamiento utilizado. Durante el pulso láser sobre la superficie se encuentra una capa de alta densidad de partículas, donde se produce el apantallamiento. Esta capa es continuamente alimentada por nuevas especies procedentes de la superficie, y a su vez pierde partículas por su parte superior debido a la rápida expansión de la nube. La zona de expansión tiene una densidad mucho menor que la capa superficial y se considera que no absorbe radiación. 104

4.25. Izquierda: Comparación de profundidades experimentales de cráteres en ITO y obtenidas introduciendo el método de apantallamiento descrito en el texto. Derecha: Densidad de partículas del plasma empleada en los cálculos de apantallamiento en función de la fluencia de pulso. 105

4.26. Izquierda: Comparación de profundidades experimentales de cráteres en AZO y obtenidas introduciendo el método de apantallamiento descrito en el texto. Derecha: Densidad de partículas del plasma empleada en los cálculos de apantallamiento en función de la fluencia de pulso. 106

5.1. Relación, para pulsos de 355 nm de longitud de onda sobre una lámina de ITO, entre el área afectada por N pulsos para valores de ϕ_0 fijos (izquierda) y relación entre el área afectada al ir aumentando ϕ_0 para un número de pulsos N fijo (derecha). 111

5.2. Relación, para AZO, ITO y FTO y una longitud de onda de 355 nm, entre el número N de pulsos y $\phi_{th}(N)$ sin normalizar (izquierda) y normalizada (derecha). 112

5.3. Ajuste de los umbrales de daño obtenidos con N pulsos de 355 nm al modelo de ciclos térmicos propuesto por Y. Jee [123] (izquierda) y al modelo de generación de centros de color propuesto por D. Ashkenasi [125] (derecha). 113

5.4. Relación, para pulsos de 355 nm de longitud de onda, entre la profundidad alcanzada y el número de pulsos empleado en AZO (izquierda), ITO (centro) y FTO (derecha). 114

5.5. Relación logarítmica entre la profundidad alcanzada y la fluencia ϕ_0 para un número variable de pulsos de 355 nm de longitud de onda en AZO (izquierda), ITO (centro) y FTO (derecha). 115

5.6. Relación entre el ritmo de ablación y la fluencia ϕ_0 en los cráteres obtenidos con varios pulsos de 355 nm de longitud de onda en AZO (izquierda) e ITO (derecha). Se ha tomado un promedio de los ritmos de ablación obtenidos para cada valor de fluencia, siendo el error representado la desviación estimada de esos promedios. Se observa cómo, mientras en AZO se tiene un mismo valor de α en toda la gráfica, en ITO aparece un cambio en la pendiente para $\phi_0 \sim 4{,}5$ J/cm^2. 116

5.7. Relación entre el número de pulsos empleado, N, y el valor de la fluencia umbral ϕ_{thP} obtenida en ITO y AZO en procesos en que se elimina una cantidad considerable de material. Al calcular un coeficiente de incubación se obtienen valores de 0,94 y 0,96. El que sean valores tan cercanos a 1 permite considerar que en este tipo de procesos la incubación no tiene relevancia. 117

5.8. Relación entre la fluencia ϕ_0 de los pulsos empleados y el ritmo de ablación obtenido para FTO (Asahi-U). Los valores mostrados corresponden a un promedio de los resultados obtenidos entre 6 y 20 pulsos, siendo el error la desviación estimada de los mismos. 118

5.9. Izquierda: Series de surcos obtenidos en ITO mediante pulsos de 355 nm con profundidades aproximadas de 500 nm, 700 nm y 1000 nm, y ajustes obtenidos mediante la ecuación 5.5 con distintos valores de α_{efP} y ϕ_{thP}: con líneas continuas se muestran los ajustes obtenidos a partir de los valores de α_{efP} y ϕ_{thP} extraídos de los experimentos con pulsos y con líneas discontinuas el mejor ajuste utilizando un único valor de α_{efP} y ϕ_{thP} para cada serie de profundidad por separado. Derecha: Fluencia total recibida por el material para los parámetros de proceso que dan lugar a surcos de 500 nm, 700 nm y 1000 nm de profundidad. 120

5.10. Esquema para ilustrar la ecuación 5.5 y la condición 5.6. Si se toma el punto P del material sobre el que pasa un proceso de pulsos láser desplazados una distancia d, sólo se consideran los pulsos coloreados por tener, en dicho punto, una fluencia mayor a ϕ_{thP} 122

5.11. Relación entre ϕ_0 y el parámetro s' para procesos realizados con pulsos láser de 355 nm de longitud de onda en AZO (izquierda) y FTO (derecha), diferenciados entre aquellos que dan lugar a surcos que no alcanzan el substrato en ningún punto, los que lo hacen en algún punto, y los que lo hacen en toda su longitud. Se representa también el resultado obtenido a partir de la ecuación 5.5 para una profundidad de 650 nm en AZO y de 950 nm en FTO y los valores de α_{efP} y ϕ_{thP} obtenidos con múltiples pulsos: 9,8·10^4 cm^{-1} y 0,35 J/cm^2, en el caso del AZO; y 8,8·10^4 cm^{-1} y 0,55 J/cm^2, en el caso del FTO. 124

5.12. Esquema de los distintos procesos durante la fabricación de un módulo fotovoltaico de lámina delgada. Los procesos láser P1, P2 y P3 permiten la interconexión de las células entre sí. 125

5.13. Aislamiento eléctrico obtenido con surcos P1 realizados con luz UV irradiando a través del substrato. Cambios muy pequeños en los parámetros de proceso dan lugar a cambios en la resistencia del surco de varios órdenes de magnitud. 128

5.14. Imágenes y perfiles de surcos P1 realizados en FTO irradiando directamente sobre la lámina (columna izquierda) y a través del substrato (columna derecha) utilizando pulsos láser de 355 nm (arriba), 532 nm (centro) y 1064 nm (abajo). En todos los casos la resistencia eléctrica a través de estos surcos es de varios centenares de megaohmios. 130

5.15. Curvas JV de células de los módulos fabricados realizando el surco P1 irradiando directamente la lámina de FTO (curvas azules) o a través del substrato (curvas rojas). La gráfica izquierda corresponde a las células medidas por separado, mientras que en la gráfica derecha se incluye la medida de ambas células en serie. 133

6.1. Imágenes y perfiles de láminas texturadas utilizando procesos láser paralelos entre sí. Para estas muestras se mantuvo una velocidad y fluencia de pulso constantes, cambiando sólo la distancia entre procesos a 19μm (izquierda arriba), 25μm (derecha arriba), 31μm (izquierda abajo) y 38 μm (derecha abajo).139

6.2. Imágenes y perfiles de muestras texturadas utilizando procesos ortogonales entre sí. Para estas muestras la velocidad y fluencia máxima de pulso se mantuvieron constantes, variando únicamente la distancia entre procesos a 24μm (izquierda arriba), 17μm (derecha arriba), 11,9 μm (izquierda abajo) y 8,5 μm (derecha abajo). 140

6.3. Imágenes y perfiles de muestras texturadas utilizando dos procesos por línea de texturado, una velocidad de 500 mm/s, y una fluencia Φ_0 de 0,65 J/cm^2 (izquierda) y 0,73 J/cm^2 (derecha). La morfología es similar a la de las láminas mostradas en la figura 6.2 pero se observa un aumento en la cantidad de grietas que aparecen en el material. 141

6.4. $F_{dispersión}$ en función de λ para láminas de AZO texturadas mediante un patrón de surcos paralelos, mostradas en la figura 6.1 (imagen izquierda) y mediante un patrón de surcos perpendiculares, mostradas en la figura 6.2 (imagen derecha).143

6.5. Intensidad de campo en función del ángulo de desviación de la luz para una superficie aleatoria (izquierda) y una superficie ordenada (derecha), en este caso una superficie sinusoidal. Se observa como, mientras que la superficie aleatoria muestra un máximo de intensidad a cero grados, que corresponde a la luz que atraviesa la lámina de manera especular, la superficie ordenada genera una serie de máximos y mínimos de intensidad. 144

6.6. Relación de $F_{dispersión}$ medido a 600 nm con σ_{rms} para láminas de AZO texturadas con un patrón de procesos paralelos (izquierda), donde se han incluido con símbolos huecos los valores correspondientes a las muestras descritas en el apéndice A, y un patrón de procesos ortogonales entre sí (derecha), donde se han incluido con símbolos huecos las muestras que se trataron con más de un proceso por línea. No se observa una relación clara entre $F_{dispersión}$ y σ_{rms}. 146

6.7. Valores de $F_{dispersión}$ a 600 nm frente a la distancia entre procesos para surcos de distintas profundidades de láminas de AZO texturadas mediante un patrón lineal. Los simbolos huecos corresponden a láminas en que los surcos se solapan entre sí. 147

6.8. Variación de $F_{dispersión}$ medido a 600 nm de las muestras de AZO texturadas al variar un único parámetro de proceso: distancia entre procesos (izquierda), velocidad de proceso (centro) y fluencia máxima de pulso (derecha). Las líneas discontinuas son únicamente guías de ojo. 148

6.9. Máximos de intensidad obtenidos en dos muestras de AZO texturadas mediante procesos láser paralelos entre sí (arriba) y la intensidad calculada a partir de la interferencia de varias rendijas (abajo). La distancia entre surcos y profundidad de los mismos es 19 μm y 230 nm (imagen izquierda), y 38 μm y 420 nm (imagen derecha). 149

6.10. Descomposición del perfil experimental obtenido de una muestra texturada de AZO en dos componentes: la rugosidad de mayor amplitud, que da la $forma$ de la superficie (imagen superior) y la rugosidad de superficial, o de menor amplitud (imagen inferior). 150

6.11. Izquierda: $F_{dispersión}$ frente a λ de muestras texturadas antes y después de depositar una segunda capa de AZO para anular el aumento en la resistencia eléctrica. Se observa un ligera caída de la dispersión en todo el espectro. Derecha: R_{hem} frente a λ en el intervalo de longitudes de onda desde 300 nm a 600 nm para células depositadas sobre láminas de AZO texturadas con distintos valores de $F_{dispersión}$. El valor de $F_{dispersión}$ de dichas láminas, medido a 600 nm, se muestra en la leyenda de la gráfica. 152

6.12. Imágenes obtenidas mediante microscopía confocal de las superficies utilizadas para fabricar células fotovoltaicas de silicio amorfo. Los parámetros de proceso se muestran en la tabla 6.2. 153

6.13. Izquierda: $F_{dispersión}$ frente a longitud de onda para las láminas texturadas de AZO utilizadas para fabricar células, y cuyos parámetros de proceso pueden verse en la tabla 6.2. Derecha: densidad de corriente frente a tensión para células representativas depositadas sobre láminas de AZO con los cinco texturados utilizados (ver tabla 6.2) y dos células depositadas sobre substratos planos, tomadas como referencia. 155

6.14. Representación de dV/dJ frente a $(J + J_{SC})^{-1}$, donde la presencia de un máximo corresponde a un contacto rectificante entre el AZO y el silicio amorfo. 156

6.15. Detalle del valor absoluto del campo eléctrico cerca de la superficie para una superficie aleatoria (izquierda) y una superficie sinusoidal (derecha). 157

A.1. Comparación entre los resultados teóricos y las simulaciones de: a) una red de difracción formada por nueve rendijas de 2,5 μm de anchura separadas 7,5 μm (izquierda); y b) la reflexión de un haz incidente con un ángulo de 45^o sobre una superficie sinusoidal dada por la expresión $y(x) = h \cdot seno(K \cdot x)$, con $K \cdot h = 1$ y cuyo periodo es $\Lambda = 10 \cdot \lambda$, (derecha). En este caso la magnitud representada es $\rho = E/E_0$ expresado en decibelios, donde E_0 es el campo reflejado especularmente por un conductor plano. La imagen de la gráfica teórica está tomada de [141]. 172

A.2. Izquierda: Valores de $F_{dispersión}$ de una red de difracción formada por N rendijas de 1 μm de anchura separadas 8 μm para luz de 500 nm de longitud de onda de 500 y distintos ángulos de discriminación entre T_{dif} y T_{esp}. Derecha: Patrones de intensidad obtenidos al iluminar una superficie sinusoidal con un periodo de 30μm con fuentes de luz de 532 nm de longitud de onda y distintos radios de haz. 173

A.3. Diagramas del valor absoluto del campo eléctrico a 500 nm (arriba) y 1000 nm (abajo) para una superficie aleatoria (izquierda) y una superficie sinusoidal (derecha). 175

A.4. $F_{dispersión}$ en función de la longitud de onda para varios ángulos de discriminación entre T_{esp} y T_{dif} para una superficie aleatoria (izquierda) y una superficie sinusoidal (derecha). 175

A.5. Intensidad de campo en función del ángulo con la normal a la superficie para una superficie aleatoria (izquierda) y una superficie sinusoidal (derecha). . . . 176

A.6. Detalle del valor absoluto del campo eléctrico cerca de la superficie para una superficie aleatoria (izquierda) y una superficie sinusoidal (derecha). 177

A.7. Imágenes y perfiles de las muestras de AZO texturadas con láser con los parámetros de proceso mostrados en la tabla A.2 y que se utilizaron para realizar las simulaciones de T_{hem} y $F_{dispersión}$ mostradas en la figura A.8. Los perfiles corresponden a líneas perpendiculares a los surcos. 178

A.8. Valores experimentales y obtenidos mediante simulación de T_{hem} y $F_{dispersión}$ de las muestras de la tabla A.2. Se muestra el valor de $F_{dispersión}$ considerando un ángulo de discriminación entre T_{esp} y T_{dif} de 6^o. 180

B.1. Dibujo esquemático de los componentes considerados en el cálculo de la intensidad transmitida en el método de $Clark - Chopra$ (Ver texto) 184

B.2. Espectro de transmitancia de una lámina de ITO con las curvas envolventes utilizadas para calcular el coeficiente de absorción 185

Índice de tablas

2. OCTs más comunes utilizados en dispositivos fotovoltaicos de lámina delgada [11, 13]. XXIII

1.1. Algunas de las propiedades más relevantes de los OCTs empleados en este trabajo. Los valores que no se han podido calcular experimentalmente se han obtenido a partir de las siguientes referencias: ITO [44–46]; AZO [46, 47]; FTO [38, 48, 49]. 11

1.2. Características más importantes de las fuentes láser utilizadas en este estudio. 23

3.1. Valores de los anchos temporales de pulsos para las distintas fuentes láser utilizadas. 40

3.2. Valores de los coeficientes de absorción de las muestras estudiadas calculados a partir de los espectros de reflectancia y transmitancia. En el caso del FTO este método de cálculo no es posible debido a la textura de las láminas, y los valores han sido obtenidos de la literatura [88]. Los valores obtenidos son coherentes con los que pueden encontrarse en la literatura tanto para ITO [35, 89, 90] como para AZO [66, 91, 92]. 58

4.1. Cuadro resumen de los diferentes tipos de ablación observados en ITO, AZO y FTO cuando se irradian con pulsos láser de 355 nm, 532 nm y 1064 nm tanto por el lado de la lámina como a través del substrato. 71

4.2. Resumen de los umbrales de daño obtenidos en las laminas de ITO, AZO y FTO con pulsos de distintas longitudes de onda, irradiando desde el lado de la lámina(arriba) y a través del substrato (abajo). Entre paréntesis se muestran el valor de ϕ_{thC} para los casos de ablación inducida. 79

4.3. Propiedades de los materiales empleadas en los cálculos de temperatura por elementos finitos. La reflectancia a 355 nm incluye entre paréntesis los valores observados para las láminas de ITO y AZO al medir incidiendo en el substrato de vidrio (ver apartado 3.3.4)Los valores que no se han podido calcular experimentalmente se han tomado de las siguientes referencias: ITO: [44, 45]; AZO: [46, 47]; FTO: [48]. 82

4.4. Temperatura máxima en la superficie de láminas de ITO, AZO y FTO al irradiar con pulsos de 355 nm, 532 nm y 1064 nm directamente sobre la lámina y a través del substrato, calculada mediante elementos finitos utilizando los valores de α, obtenidos a baja irradiancia, es decir, a partir de los espectros de reflectancia y transmitancia (tabla 4.3). La fluencia utilizada en cada caso es $\phi_0 = \phi_{th}$. 91

4.5. Valores de α_{ef} necesarios para obtener temperaturas similares a la temperatura de fusión de los materiales, y temperatura máxima alcanzada irradiando con pulsos a través del substrato. No se incluyen valores para FTO y 532 nm por no haberse obtenido un ϕ_{th} para ese material. 92

4.6. Distintos valores de coeficientes de absorción empleados: coeficiente a baja irradiancia, α, obtenida a partir de espectros de transmitancia y reflectancia; coeficiente efectivo, α_{ef}, utilizado en cálculos de temperatura en los materiales; y coeficiente efectivo obtenido a partir de la profundidad de cráteres, α_{efP}. . 96

4.7. Comparación, para longitudes de onda de 355 nm y 1064 nm, entre la longitud de difusión térmica de ITO y AZO, L_t, la profundidad de penetración óptica obtenida a partir de los espectros de transmitancia y reflectancia, $1/\alpha$, y la profundidad de penetración obtenida calculada en el apartado 4.3.1 a partir de medidas de profundidad de cráteres, $1/\alpha_{efP}$. 100

5.1. Fluencia umbral necesaria, por pulso, para el que comienza la ablación en profundidad, utilizando 1 pulso (ver apartado 4.3.1) o N pulsos, para una λ de 355 nm. 114

5.2. Fluencia umbral necesaria, por pulso, para el que comienza la ablación en profundidad, utilizando 1 pulso (ver apartado 4.3.1) o N pulsos, para una λ de 355 nm. 116

5.3. Parámetros de proceso y valores de la profundidad promedio, y de σ_{rms} en el fondo del surco, de los surcos empleados en los ajustes, separados en tres profundidades aproximadas de 500 nm, 700 nm y 1000 nm. 119

5.4. Parámetros utilizados para los ajustes de profundidades de los surcos realizados en ITO mostrados en la figura 5.9 utilizando la ecuación 5.5. 123

5.5. Parámetros y eficiencias de surcos P1 realizados en FTO utilizando distintas geometrías y longitudes de onda, mostrados en la figura 5.14. Se ha marcado con un asterisco los casos en que un único pulso es suficiente para obtener una ablación completa de la lámina. 131

5.6. Parámetros utilizados para los distintos procesos láser realizados durante la fabricación de los minimódulos de silico amorfo cuyas curvas JV se estran en la figura 5.15. Entre paréntesis se indica si el proceso se realiza irradiando directamente la lámina o a través del substrato. 132

5.7. Parámetros de las curvas mostradas en la figura 5.15, correspondientes a células interconectadas mediante unión monolítica utilizando procesos P1 realizados con luz UV irradiando directamente la lámina de FTO y haciéndolo a través del substrato. 134

6.1. Intervalos de parámetros utilizados para texturar láminas de AZO en cada uno de los tres casos descritos en el texto. Los valores de distancia entre procesos son valores medios, pues debido a pequeñas oscilaciones generadas en el sistema durante los procesos esas distancias varían ligeramente. 142

6.2. Parámetros de las texturas utilizadas para fabricar células fotovoltaicas y valores de $F_{dispersión}$ y σ_{rms} de las mismas antes de depositar una segunda capa de AZO. Pueden verse imágenes de las superficies obtenidas en la figura 6.12. 154

6.3. Densidad de corriente de cortocircuito J_{SC}, tensión de circuito abierto V_{OC}, resistencia de circuito abierto R_{OC}, factor de forma FF, y eficiencia, de células fotovoltaicas depositadas sobre substratos de AZO con distintos texturados, así como de células de referencia depositadas sobre láminas de AZO planas. . 156

A.1. Valores del índice de refracción en función de la longitud de onda de las láminas de AZO utilizados en las simulaciones, obtenidos de la base de datos del programa Optical [153]. 171

A.2. Parámetros de proceso usados para texturar las láminas utilizadas en las simulaciones de T_{hem} y $F_{dispersión}$ mostradas en la figura A.8. 178

B.1. Valores de los coeficientes de absorción de las láminas de AZO e ITO obtenidos a partir de los espectros de reflectancia y transmitancia. 187