

E.T.S. de Ingeniería Industrial, Informática y de Telecomunicación

Desarrollo de vidrios estructurados con funcionalidades
antisuciedad para módulos fotovoltaicos.



Máster en Energías Renovables: Generación eléctrica

Trabajo Fin de Máster

David Navajas Hernández

Pablo Sanchís Gurrpide

Jaione Bengoechea Apezteguia

Pamplona, 1 Julio 2019

upna
Universidad Pública de Navarra
Nafarroako Unibertsitate Publikoa



CENER
CENTRO NACIONAL DE
ENERGÍAS RENOVABLES





God made the bulk; surfaces were invented by the devil.

Wolfgang Pauli

A mi familia



ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS	5
ÍNDICE DE ECUACIONES	7
RESUMEN	8
1.1. Palabras clave	8
ABSTRACT	8
1.2. Key Words.....	8
2. INTRODUCCIÓN	9
3. SOILING	10
3.1. Tipología de la suciedad	11
3.1.1. Tamaño de las partículas	12
3.1.2. Composición de la suciedad.....	12
3.2. Factores ambientales y de localización que influyen en el <i>soiling</i>	13
3.2.1. Ángulo de inclinación	13
3.2.2. Concentración de partículas en suspensión.....	13
3.2.3. Viento	14
3.2.4. Humedad relativa.....	14
3.2.5. Precipitaciones	14
3.2.6. Condensación	14
3.3. Adherencia dependiendo de la naturaleza del material.....	15
3.3.1. Capas hidrófobas.....	16
3.3.2. Capas hidrófilas	16
4. MECANISMOS DE ADHERENCIA.....	17
4.1. Fuerzas de adherencia de la suciedad al vidrio fotovoltaico	17
4.1.1. Fuerzas capilares (F_c).....	18
4.1.2. Fuerza de van der Waals (F_{vdW}).....	27
4.1.3. Fuerzas electrostáticas	31
4.1.4. Fuerza de la gravedad	31
4.2. Glosario de parámetros	33
5. FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LOS VIDRIOS ESTRUCTURADOS	33
5.1. Utensilios y laboratorio	33

5.1.1.	<i>Sala amarilla</i>	33
5.1.2.	<i>Sustancias nocivas</i>	34
5.2.	Descripción del proceso	34
5.2.1.	<i>Aplicación de la fotorresina</i>	35
5.2.2.	<i>Softbake</i>	36
5.2.3.	<i>Exposición a luz ultravioleta a través de la fotomáscara</i>	36
5.2.4.	<i>Post exposure bake</i>	37
5.2.5.	<i>Revelado</i>	37
5.2.6.	<i>Ataque seco (RIE)</i>	38
5.2.7.	<i>Stripper (Eliminación total de la fotorresina)</i>	38
5.3.	Caracterización	38
5.3.1.	<i>Caracterización mediante microscopía óptica</i>	38
5.3.2.	<i>Caracterización mediante perfilometría mecánica</i>	39
5.4.	Primera prueba	42
5.4.1.	<i>Fabricación de las estructuras</i>	42
5.4.2.	<i>Tabla resumen de todas las muestras</i>	42
5.5.	Estudio de grosor	44
5.5.1.	<i>Esquema del proceso</i>	44
5.5.2.	<i>Tabla resumen de todas las muestras</i>	45
5.6.	Segunda prueba	46
5.6.1.	<i>Tabla resumen de todas las muestras</i>	46
6.	PRUEBAS DE ENSUCIAMIENTO	48
6.1.	Resultados	52
7.	CONCLUSIONES	54
8.	TRABAJO FUTURO	54
9.	BIBLIOGRAFÍA	55

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Cantidad anual media de polvo aerotransportado [2].	9
Figura 2: Tormenta de arena en Arabia Saudí [3].	9
Figura 3: Ensuciamiento de módulos fotovoltaicos en campo. Empresa: CENER.	10
Figura 4: Reducción de la potencia en el panel fotovoltaico debido al polvo. Empresa: Phineal.	10
Figura 5: Distintas partes del módulo fotovoltaico. Empresa: KMG	11
Figura 6: Proceso de cementación.	13
Figura 7: Partículas cementadas en una prueba de abrasión.	13
Figura 8: Proceso de apelmazamiento de partículas.	15
Figura 9: Dos módulos fotovoltaicos con diferentes tratamientos. A la izquierda hidrófilo y a la derecha hidrófobo. [14]	15
Figura 10: Partículas y gota de agua en una superficie hidrófoba.	16
Figura 11: Partículas y gota de agua en una superficie hidrófila.	16
Figura 12: Principales fuerzas sobre una partícula en una superficie de vidrio.	17
Figura 13: Partículas sujetas a las escalas de rugosidad [16].	17
Figura 14: Partícula esférica adhiriéndose a una superficie mediante un puente capilar.	18
Figura 15: Proceso de creación de los puentes capilares.	18
Figura 16: Geometría toroidal del puente capilar.	19
Figura 17: Detalle del ángulo de contacto de la gota.	20
Figura 18: Altura del menisco con una humedad relativa de 40%.	21
Figura 19: Altura del menisco con una humedad relativa de 90%.	21
Figura 20: Proceso de suposiciones en las ecuaciones.	22
Figura 21: Fuerzas capilares en función de la rugosidad con humedades relativas de 40% y 90% de partículas de 1 μm , 10 μm y 100 μm .	23
Figura 22: Temperatura del módulo y del aire a lo largo del día en Doha (Catar) [18].	24
Figura 23: Fuerzas capilares de diferentes superficies dependiendo del radio de la partícula.	25
Figura 24: Gota depositada sobre estructuras.	25
Figura 25: Línea de separación de estados [19].	25
Figura 26: Dos partículas, una grande y otra pequeña, sobre estructuras formando puentes capilares.	26
Figura 27: Partículas de 20 μm y 5 μm de diámetro sobre estructuras de 5 μm de diámetro.	26
Figura 28: Partícula sobre una superficie estructurada y una lisa.	27
Figura 29: Reducción de la fuerza capilar en una superficie estructurada.	27
Figura 30: Fuerza de van der Waals entre dos partículas.	28
Figura 31: Parámetros de la fuerza de Van der Waals entre una partícula y una superficie con estructuras y rugosidad.	29
Figura 32: Fuerzas de Van der Waals aplicadas a partículas de radio de 1 μm a 100 μm .	30
Figura 33: Efecto de la gravedad en partículas en módulos con distinta inclinación.	31
Figura 34: Fuerza de gravedad para diferentes radios de partícula.	32
Figura 35: Fuerzas de adhesión más relevantes.	32
Figura 36: Imágenes de la sala amarilla y de los equipos utilizados en la fabricación de los vidrios estructurados.	34
Figura 37: Esquema del proceso.	34
Figura 38: Esquema del proceso sobre la muestra.	35
Figura 39: Velocidad del <i>spin coater</i> .	35
Figura 40: Proceso químico de la fotorreacción. [24]	36
Figura 41: Detalle de la fotomáscara y su efecto en las estructuras.	37
Figura 42: Vista a microscopio óptico de una parte texturizada y otra sin texturizar (con fotorresina).	38
Figura 43: Vista a detalle de las estructuras en el microscopio óptico.	38

Figura 44: Estructuras de diámetro 10 μm de la muestra 42.0057_42 antes del RIE y después del stripper.	39
Figura 45: Incidencias del proceso de fotolitografía observadas a microscopio óptico.	39
Figura 46: Estilete de 2 μm del perfilómetro.	39
Figura 47: Esquema de la toma de medidas sobre la línea testigo.	40
Figura 48: Perfil realizado de la muestra 42.0057_42 mediante perfilometría mecánica antes del RIE.	40
Figura 49: Detalle de las estructuras de los diámetros de 10 μm de la muestra 42.0057_42.	41
Figura 50: Estructuras reales frente a las teóricas.	42
Figura 51: Tabla muestras del primer proceso.	42
Figura 52: Estructuras de 10 μm de la muestra 42.0057_42 después del RIE.	43
Figura 53: Estructuras de 10 μm de la muestra 42.0057_42 después del Stripper.	43
Figura 54: Valor medio de la altura de la fotorresina en función del tiempo de exposición.	44
Figura 55: Esquema del proceso del estudio de grosor.	44
Figura 56: Esquema de las líneas de acetona en la muestra.	45
Figura 57: Altura de la fotorresina frente a la velocidad de giro del <i>spinner</i>	45
Figura 58: Estructuras de 10 μm de la muestra 42.0057_47 antes del RIE.	47
Figura 59: Estructuras de 10 μm de la muestra 42.0057_47 después del stripper.	47
Figura 60: Valor medio de la altura de la fotorresina en función del tiempo de exposición.	48
Figura 61: Pruebas con agua del producto SolarSharc® [25].	49
Figura 62: Esquema de funcionamiento de la cámara de Fraunhofer [26].	50
Figura 63: Detalle de la cámara y las muestras de Fraunhofer [26].	50
Figura 64: Ruta de procesos de las pruebas de suciedad.	51
Figura 65: Proceso de ensuciado en laboratorio.	51
Figura 66: Muestra de vidrio virgen después de las pruebas de ensuciamiento con Sílice.	52
Figura 67: Antes y después de la suciedad en la muestra.	52
Figura 68: Suciedad adherida en las muestras tras el ensayo de ensuciamiento.	53
Figura 69: Suciedad acumulado en función a la altura de la estructura.	53

ÍNDICE DE ECUACIONES

Ecuación 1: Ecuación inicial de la fuerza capilar.	19
Ecuación 2: Ecuación del radio Kelvin.	19
Ecuación 3: Altura del menisco.	19
Ecuación 4: Relación de Young.....	20
Ecuación 5: Ecuación para la superficie cubierta real.	22
Ecuación 6: Fuerza capilar de una partícula y superficie rugosas.	23
Ecuación 7: Fuerza capilar entre dos superficies lisas. [16]	24
Ecuación 8: Rugosidad superficial (r).	26
Ecuación 9: Fracción sólida (ϕ).....	26
Ecuación 10: Fórmula inicial modificada para su uso con estructuras.....	26
Ecuación 11: Fuerza de Van der Waals entre una partícula y una superficie rugosa y lisa. [21].....	28
Ecuación 12: Parámetro adimensional para la decisión del modelo.....	29
Ecuación 13: Radio de contacto para una superficie plana del modelo JKR.	29
Ecuación 14: Módulo de Young compuesto.....	29
Ecuación 15: Distancia media de acercamiento y la distancia media de estiramiento de las rugosidades.	30
Ecuación 16: Porcentaje de área de contacto entre partícula y superficie.....	30
Ecuación 17: Fuerza de van der Waals para una superficie lisa y rugosa por el método de S. You <i>et al.</i> [16].	30
Ecuación 18: Fuerza de la gravedad de una partícula.	31

RESUMEN

La producción de electricidad mediante tecnología fotovoltaica puede verse afectada negativamente por la acumulación de suciedad en su cara frontal. En este sentido, el desarrollo de soluciones antisuciedad que disminuyan la adherencia del polvo y la arena a los vidrios fotovoltaicos tiene una gran importancia. El objetivo de este proyecto es el estudio de las propiedades antisuciedad de vidrios fotovoltaicos con microestructuras realizadas en su cara frontal. Con esta finalidad, en primer lugar, se estudiarán los principales mecanismos de adherencia de la suciedad a los vidrios fotovoltaicos, y se incorporarán en los modelos existentes el efecto de las microestructuras. A continuación, utilizando procesos de fotolitografía y ataque seco se fabricarán y caracterizarán varios vidrios estructurados con distintos tamaños de las estructuras. Finalmente, se probará experimentalmente, con dos tipos de suciedad artificial estandarizada, el efecto antisuciedad de estos vidrios estructurados.

1.1. Palabras clave

- Vidrios estructurados
- *Soiling*
- Microestructuras
- Fotolitografía
- Fotovoltaica

ABSTRACT

Electricity production through photovoltaic technology may be negatively affected by the accumulation of soiling in the front surface. In this regard, the development of soiling solutions that decrease the dust and sand adherence to the photovoltaic glass is very relevant. The principal aim of this project is the study of antisoiling properties of photovoltaic glass with microstructures on the front surface. For this purpose, in the first place the principal adhesion mechanisms to photovoltaic glass are going to be studied, and the effect the structures have on them will be introduced. Following using photolithography processes and reactive ion etching, structured glasses with different sizes of pillars will be fabricated and characterized. Finally, the antisoiling effect of these structured glasses will be experimentally investigated with two types of standardized artificial soiling.

1.2. Key Words

- Structured glass
- *Soiling*
- Micro-structures
- Photolithography
- Photovoltaics

2. INTRODUCCIÓN

El fin de los combustibles fósiles parecía muy lejos e insignificante en el siglo XIX comparado con las facilidades y el desarrollo que prometía: el futuro había llegado. Lo que empezó como un uso exclusivo para el transporte se ha disparado actualmente y sus aplicaciones son infinitas. Hoy se hace inimaginable un mundo sin las posibilidades que ofrecen esos materiales de los que ahora somos dependientes, pero todo tiene un precio y en este caso es ambiental. Ya se hacen tangibles las transformaciones que está sufriendo el medio ambiente, lo que ha llevado a muchos gobiernos a realizar el cambio a un sistema energético libre de emisiones. Las energías renovables parecen ser el testigo de estas tecnologías, pero cuándo y cómo será el proceso de transición, no parece estar tan claro. A pesar de ello, las energías renovables evolucionan poco a poco y en la Unión Europea se está luchando para que tomen cada vez más lugar en el pool energético.

Estas energías han madurado de manera considerable desde sus inicios y con ello han surgido también algunos problemas. El sol, el promotor directa o indirectamente de casi todas las energías renovables, es una fuente inagotable y perfecta de energía, pero la transformación humana de esa energía a electricidad no lo es tanto. La única tecnología que transforma directamente la energía irradiada por el sol en electricidad es la fotovoltaica. Actualmente hasta 2018, la capacidad instalada acumulada en el mundo es de aproximadamente 509 GW. Si se sigue la tendencia que existía en 2018, con un crecimiento aproximado de 20% cada año, en 2023 se duplicarán los GW [1].

Actualmente algunos módulos comerciales basados en silicio cristalino ya son capaces de transformar hasta un 21% de la energía que les llega. Y se están abaratando los costes, tanto que en algunos lugares con elevada irradiancia resulta la energía más barata [2]. Sin embargo, las localizaciones con grandes exposiciones a la luz solar (conocido también como cinturón solar), se ven a menudo afectadas por condiciones atmosféricas y climáticas adversas. Por ejemplo, el polvo aerotransportado, que puede ser una causa de acumulación de suciedad, es un factor importante en esos países, como se aprecia en la Figura 1. Lo que puede ser una causa de la degradación y envejecimiento de las plantas fotovoltaicas. Y no solo eso, también están acosadas por grandes ciclos climáticos, altos picos de temperatura y poca precipitación.

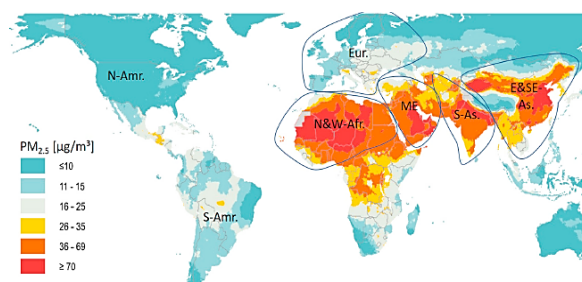


Figura 1: Cantidad anual media de polvo aerotransportado [2].



Figura 2: Tormenta de arena en Arabia Saudí [3].

Las condiciones ambientales tales como el tráfico, precipitaciones, composición del suelo o cercanía a zonas desérticas juegan un papel importante en la tasa de suciedad que afecta a los módulos fotovoltaicos. Debido a todos esos factores, se puede llegar a formar una capa de sedimentos u otras partículas que disminuyen la transmisión de la luz a través del cristal del módulo fotovoltaico, impidiendo que llegue a las células solares fotovoltaicas. Uno de sus mayores problemas que presentan es la atenuación del espectro de incidencia solar cuando estas partículas se iluminan absorben y reflejan la luz.

Las pérdidas ocasionadas por este fenómeno pueden superar hasta el 1% diario de la generación eléctrica si los módulos fotovoltaicos no se limpian [5], como se aprecia en la Figura 4. Para las localizaciones con

elevada tasa de suciedad las labores de limpieza suelen ser cada una o dos semanas, como consecuencia los trabajos de mantenimiento y operación se encarecen. En la siguiente imagen puede comprobarse la acumulación de suciedad en módulos fotovoltaicos instalados en campo.

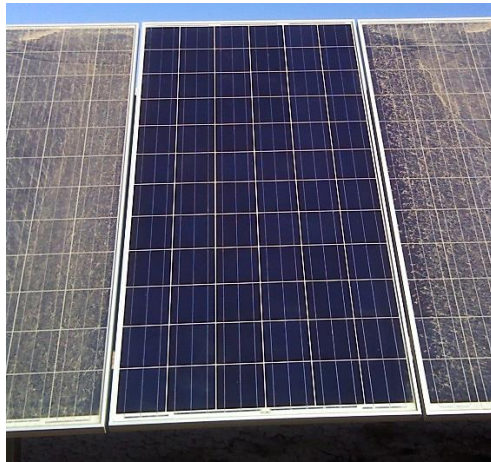


Figura 3: Ensuciamiento de módulos fotovoltaicos en campo. Empresa: CENER.

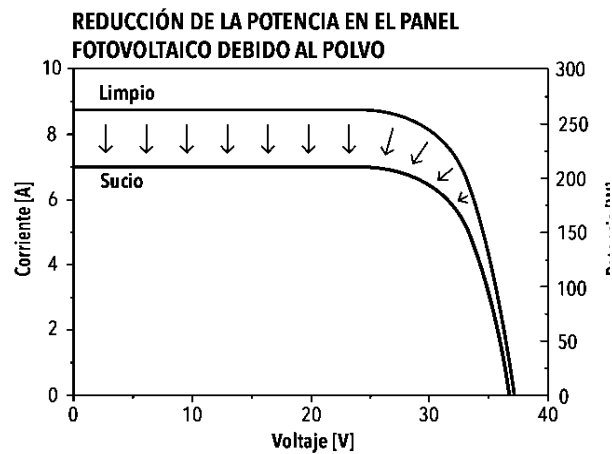


Figura 4: Reducción de la potencia en el panel fotovoltaico debido al polvo. Empresa: Phineal.

Actualmente existe una solución preventiva que consigue aumentar la producción eléctrica y reducir el coste de mantenimiento debido a la limpieza, que consiste en aplicar sobre el módulo una capa con efecto antisuciedad que conlleve a una reducción de la adherencia de la misma. Hoy por hoy es la tecnología que se está utilizando en módulos fotovoltaicos. Pero debido a que esta tecnología es 'reciente' no se conoce su efecto a largo plazo por lo que el beneficio aún está por demostrarse.

Por eso la limpieza podría suponer una solución temporal pero no definitiva. Una posible solución en la línea de actuación de este trabajo, es dotar al vidrio superficial de microestructuras, es decir, mediante tratamientos químicos conseguir tener unos pilares periódicos, en escala de micras, que aumenten la separación de las partículas con la superficie y reduzcan el área de contacto con la misma para disminuir la fuerza de adherencia. Es por esto que el desarrollo de las investigaciones y soluciones comerciales para evitar el *soiling* resultan de vital importancia e interés sobre todo para las zonas más afectadas por el mismo.

3. SOILING

Los sedimentos de los que se habla en la introducción se denominan *soiling* (del inglés *soil*, tierra o barro) y se definen como **el depósito y acumulación de materiales (nieve, arena, polen, polvo, suciedad, hojas, heces de ave o incluso hongos y microorganismos) sobre el vidrio frontal del módulo fotovoltaico.**

En la siguiente imagen puede apreciarse las distintas capas que tiene un módulo solar fotovoltaico. La suciedad se acumula en la superficie frontal del vidrio.

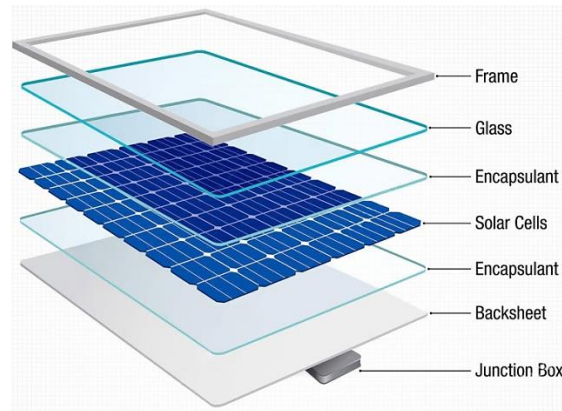
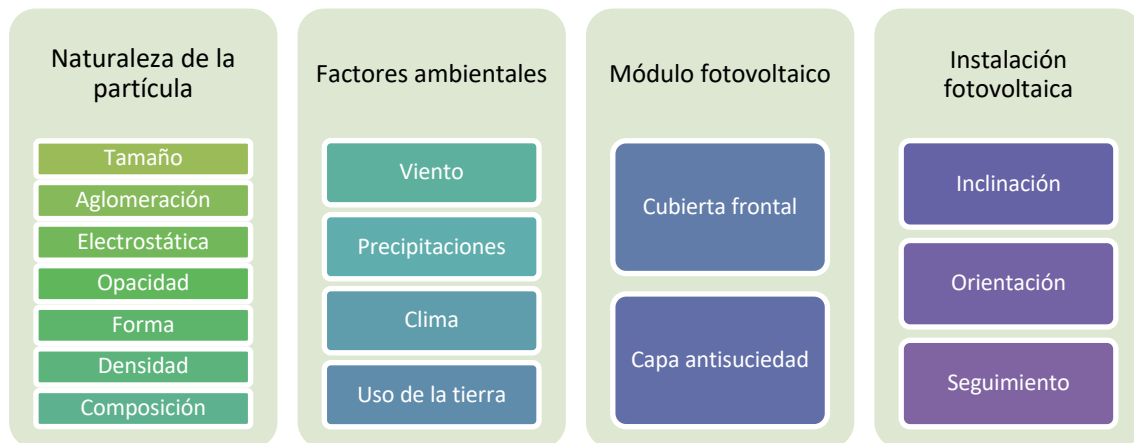


Figura 5: Distintas partes del módulo fotovoltaico. Empresa: KMG

La capa de suciedad **puede acumularse o eliminarse debido a tres procesos: depósito, rebote y resuspensión**. El primero se refiere a las partículas aerotransportadas que se sitúan en la superficie por gravedad, inercia o depósito turbulento, y depende del tamaño de la partícula. El rebote se refiere a aquellas partículas que si bien han tocado la superficie rebotan hacia afuera y vuelven al flujo de aire. Finalmente, la resuspensión se refiere a las partículas que estando adheridas vuelven al flujo de aire [6].

Son varios los factores importantes en la caracterización de la acumulación de suciedad. No solo la composición de las partículas o la superficie del módulo, sino también el emplazamiento y la orientación del módulo entre otros, como se observa en la Tabla 1.

Tabla 1: Factores influyentes del soiling [4]



3.1. Tipología de la suciedad

La adherencia no es igual para todas las partículas ni materiales, depende del tipo de suciedad y superficie. La suciedad que existe en una determinada ubicación está determinada por el entorno. La geología de diferentes zonas geográficas determina la composición química de las partículas en suspensión. Por ejemplo, en zonas desérticas, el polvo en suspensión está formado fundamentalmente por minerales tales como cuarzo, Illita, caolinita, carbonatos y óxidos de hierro [7]. En entornos urbanos se añaden compuestos de carbono, que provienen de la combustión de vehículos y calefacciones, mientras que, en entornos rurales suelen ser características la materia orgánica y polen.

En determinados contextos, las partículas en suspensión se suelen dividir en polvo y arena. Según normativa para la realización de ensayos de abrasión, el polvo está formado por óxidos metálicos y óxido

de cuarzo en una concentración inferior al 80%. Arena se refiere a partículas redondeadas de óxido de silicio, en una concentración superior al 90%.

3.1.1. Tamaño de las partículas

En relación al tamaño de las partículas, en climas áridos y semiáridos, la mayor parte de la suciedad está formada por pequeñas partículas de polvo, de tamaño entre 2 μm y 63 μm . Las partículas más pesadas sólo se elevan hasta la altura de un módulo fotovoltaico en caso de vientos fuertes o tormentas de arena [3]. Atendiendo a lo recogido en este artículo en el presente trabajo de fin de máster se utilizarán partículas de suciedad de tamaño inferior a 100 μm .

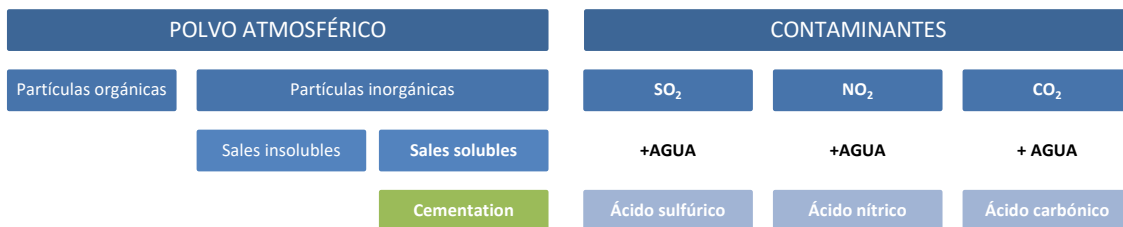
Cabe destacar, además, que el tamaño tiene un impacto importante en las pérdidas por suciedad. Según el artículo de Hussein *et al.* [8] y J. Bengoechea *et al.* [9], las partículas finas tienen mayor influencia en la disminución de la irradiancia solar que las partículas más grandes. Esto puede atribuirse a que las partículas pequeñas depositadas tienen mayor área específica en comparación con las partículas con diámetro más grande creando una capa densa que causa una disminución en la transmisión de luz. Tal y como se mostrará más adelante, el tamaño de partícula es un factor importante en la intensidad de las fuerzas de adherencia.

3.1.2. Composición de la suciedad

El tipo de suciedad existente en una ubicación está determinada por su entorno, y la geología de distintas zonas geográficas define la composición química de las partículas en suspensión. En este sentido, Engelbrecht *et al.* [10] analizaron el polvo recogido en 60 localizaciones en el mundo y concluyeron que, aunque existen diferencias importantes en la composición mineral del polvo en distintas localizaciones del mundo, en la mayoría de los lugares, el cuarzo y la calcita son los minerales con más presencia.

El polvo atmosférico contiene una distribución de partículas orgánicas e inorgánicas, y estas últimas tienen a su vez sales solubles e insolubles. Como se aprecia en la Figura 6, cuando la humedad relativa es alta, las partículas de polvo solubles en agua forman gotas microscópicas de soluciones salinas que también contienen partículas insolubles. Cuando la humedad relativa desciende las gotas de la solución salina se secan dejando la sal precipitada funcionando como cemento para las partículas insolubles y la superficie [11], quedando finalmente como se ilustra en la Figura 7. Este proceso se denomina **Cementation** y puede verse favorecido por gases antropogénicos como SO_2 , NO_2 y CO_2 . Estos gases en contacto con el agua forman ácidos, que van a favorecer la hidrólisis de los carbonatos y silicatos presentes en el polvo [3].

Tabla 2: Composición del polvo atmosférico.



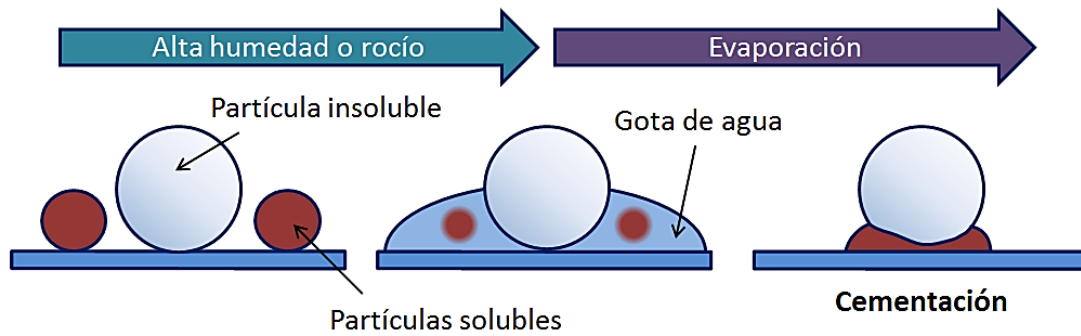


Figura 6: Proceso de cementación.



Figura 7: Partículas cementadas en una prueba de abrasión.

3.2. Factores ambientales y de localización que influyen en el *soiling*

El depósito, adherencia y eliminación de las partículas de suciedad están fuertemente influidos por múltiples factores ambientales tales como la concentración de partículas en suspensión, la humedad relativa, las precipitaciones, la velocidad del viento y la temperatura. Estas condiciones tienen una compleja variación temporal, que repercute tanto en el depósito, adherencia y eliminación de las partículas de suciedad.

3.2.1. Ángulo de inclinación

Claramente el ángulo de inclinación tiene una fuerte influencia en el depósito de suciedad. Para un ángulo de inclinación 0° , la superficie del panel está en posición horizontal, y debido a que la gravedad es el mecanismo de depósito más importante, la acumulación de polvo es el máxima en esta situación. El viento resultará más efectivo en la limpieza del módulo a un ángulo de inclinación mayor. Una posible solución al problema si los paneles tienen seguimiento podría ser orientarlos de tal manera que se favorezca la limpieza o se evite la acumulación de polvo por ejemplo en una tormenta de arena.

3.2.2. Concentración de partículas en suspensión

Este apartado se refiere a las partículas o cuerpos sólidos que están dispersos en la atmósfera, ya sea porque son antropogénicamente generados o por causas naturales. Las partículas tienen tamaños y formas variados.

Un aumento de esta concentración conlleva un aumento de la cantidad que se puede depositar en el vidrio fotovoltaico. Podría verse agravado si además contiene gases contaminantes que como ya se ha dicho desencadenarían en cementación. Además, un aumento de partículas en suspensión supone una reducción de la luz que llega al panel.

3.2.3. Viento

En ambientes con poca probabilidad de lluvia el viento es el único mecanismo de limpieza natural. El aumento de la velocidad del viento puede causar la suspensión de las partículas reduciendo el nivel de suciedad acumulada. Esto solo se aplicará a las nuevas partículas y no a las que ya se hayan expuesto a los fenómenos de adherencia.

Cuando la fuerza del viento supera la fuerza de adherencia la partícula puede responder a tres comportamientos. Puede rodar por la superficie (*Rolling*, del inglés rodar), puede deslizarse en paralelo a la superficie (*Sliding*, del inglés deslizar) o lo menos probable, que el viento sea capaz de despegar la partícula de la superficie (*Lift-off*, del inglés despegar) [3]. El efecto del viento no elimina partículas con tamaño mayor a 10 μm . Estas partículas se adhieren a la superficie y resisten velocidades de viento de hasta 50 m/s. El exceso de viento es más perjudicial en ambientes desérticos, donde se favorecen las tormentas de arena, que podrían aumentar el depósito de partículas. [5]

3.2.4. Humedad relativa

La humedad relativa es la relación entre la presión parcial del vapor de agua y la presión de vapor de equilibrio del agua a una temperatura dada. Si la humedad relativa es elevada se potencia la adherencia de polvo y la formación de capas de suciedad en la superficie [5]. A pesar de que en zonas semi-áridas las precipitaciones son bajas, puede haber precipitaciones eventuales con alta humedad relativa y que se forme rocío en las primeras horas de la mañana. Este rocío, así como la humedad relativa, podrían fomentar la fuerza de capilaridad y, por tanto, la adhesión.

3.2.5. Precipitaciones

La lluvia está considerada como el mecanismo más eficiente de limpieza de los módulos fotovoltaicos. Con este objetivo se podría buscar orientar los paneles a fin de optimizar el efecto restaurador de las precipitaciones. Cabe destacar, sin embargo, que la lluvia puede agravar el problema del ensuciamiento, en casos de duración corta e intensidad leve. En estos casos, las gotas de lluvia pueden arrastrar la suciedad atmosférica y depositarla sobre los módulos fotovoltaicos. En este sentido, los límites de lluvia necesarios para limpiar los módulos fotovoltaicos varían desde 0,5 mm diarios para lugares con poca suciedad [12] hasta 20 mm para lugares con mucha suciedad [13]. Asimismo, el tamaño de las partículas también afecta a la hora de la limpieza por las precipitaciones. Las partículas grandes (60 μm) serán más fáciles de despegar mientras que las partículas pequeñas (2-10 μm) no lo serán tanto [14].

3.2.6. Condensación

En este fenómeno el enfriamiento de la superficie por la noche y el aumento de la temperatura de la mañana hacen que el agua se condense formando gotas de agua que rueden por la superficie del módulo arrastrando las partículas de la superficie si este presenta un comportamiento súper hidrófobo, resultando en un mecanismo de limpieza. Pero si el aumento de temperatura es excesivo, esas gotas con partículas podrían evaporarse produciendo el fenómeno llamado **Particle caking** (apelmazamiento de partículas).

En este fenómeno las pequeñas gotas de agua que se han formado en el vidrio absorben suspensiones pequeñas de partículas reduciendo las fuerzas de Van der Waals y aumentando la capilaridad. De tal manera que las gotas se secan y las partículas suspendidas se concentran en menor volumen hasta depositarse de nuevo en la superficie con partículas mayores [3].

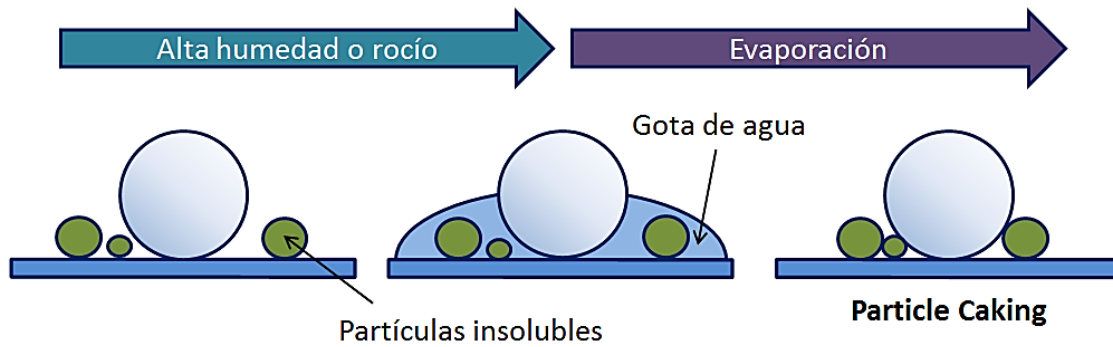


Figura 8: Proceso de apelmazamiento de partículas.

3.3. Adherencia dependiendo de la naturaleza del material

Una manera efectiva de reducir la cantidad de suciedad que se acumula en el vidrio fotovoltaico es proporcionar un tratamiento sobre el mismo utilizando capas estructuradas o modificadas. Por ejemplo, una cooperativa de empresas ha creado SolarSharc®, un material que deposita una capa uniforme sobre el vidrio fotovoltaico y le otorga cualidades hidrófobas, anti-reflectantes y de con resistencia a altas temperaturas. La empresa DSM® también ha creado un material antisoiling que otorga de cualidades anti-reflectantes, disminución de los ciclos de lavado o resistencia a los rayos ultravioleta, que a la larga pueden ser dañinos.

Como ya se ha visto, el agua es un factor decisivo en los mecanismos de limpieza y de adherencia de suciedad. De esta manera, podremos diferenciar dos tipos de materiales en función de su afinidad con la misma: hidrófilas e hidrófobas. Así, los recubrimientos más hidrófobos tenderán a ‘repeler’ el agua y a concentrar partículas en estructuras en forma de gota, mientras que en los hidrófilos el agua creará una película sobre la superficie y las partículas de suciedad se distribuirán homogéneamente. Estos recubrimientos normalmente están formados por materiales inorgánicos como TiO_x o SiO_x . Las películas de TiO_2 y SiO_2 muestran un carácter súper-hidrófilo, mientras que el SiO_2 funcionalizado tiene propiedades hidrófobas. Nuevos desarrollos han presentado una combinación de estructuras tanto hidrófobas como hidrófilas prometiendo las ventajas de ambas tecnologías.



Figura 9: Dos módulos fotovoltaicos con diferentes tratamientos. A la izquierda hidrófilo y a la derecha hidrófobo. [14]

3.3.1. Capas hidrófobas

Las capas repelentes al agua tienen una energía superficial baja. Puede ser por una característica natural intrínseca o conseguida mediante una modificación química o mediante el uso de micro- o nanoestructuras. La superficie del panel se vuelve 'repelente' al agua y forma gotas en la superficie que recogerán el polvo cuando se desplacen por el módulo inclinado haciendo que se minimice la adherencia de partículas, como se aprecia en la imagen siguiente.

Estas estructuras actúan como una cobertura anti-reflectante y mejoran así la transmisión de luz. Generalmente los materiales utilizados para este tipo de capas son los fluoropolimeros y también puede contener ZnO y TiO₂ y se pueden crear con estructuras o modificándolas químicamente para que tengan poca energía superficial.

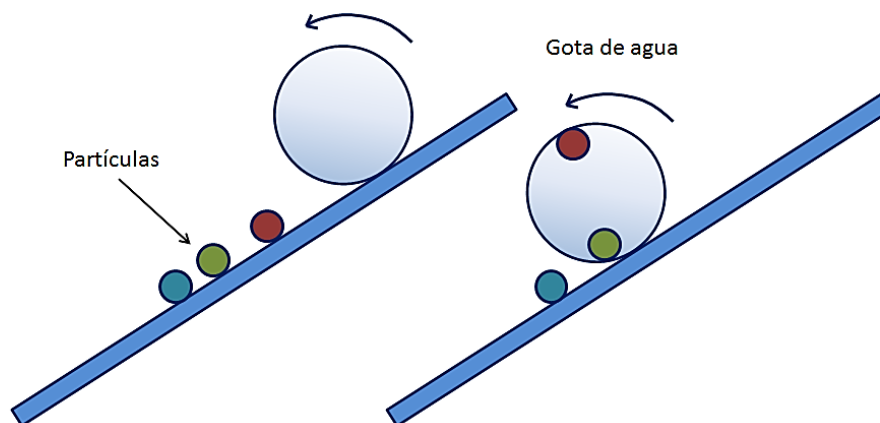


Figura 10: Partículas y gota de agua en una superficie hidrófoba.

3.3.2. Capas hidrófilas

Las capas que atraen al agua tienen alta energía superficial y forman una capa de agua fina por toda la superficie, lo que resulta adecuado para climas húmedos porque la humedad relativa es muy alta. La capa absorberá la humedad del ambiente humedeciendo la superficie. No se formarán gotas porque la superficie no repele el agua, como se aprecia en la Figura 11. Por lo que el mecanismo de limpieza será distinto. Actualmente no está claro si el mejor mecanismo de limpieza es dotar de hidrofobicidad o hidrofiliidad a la superficie.

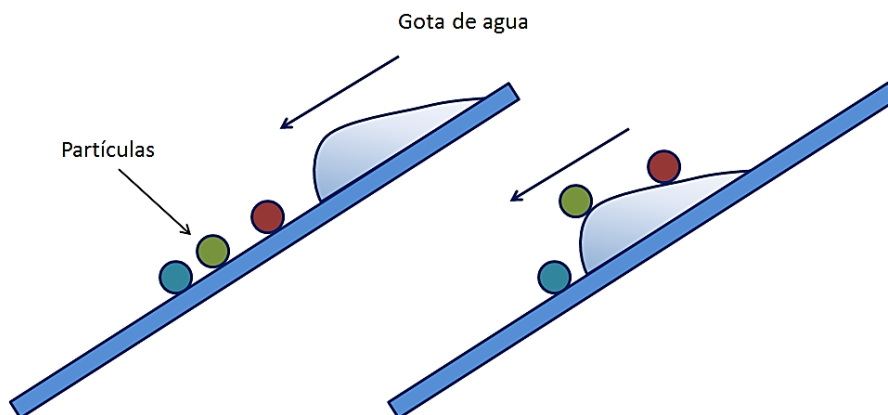


Figura 11: Partículas y gota de agua en una superficie hidrófila.

4. MECANISMOS DE ADHERENCIA

4.1. Fuerzas de adherencia de la suciedad al vidrio fotovoltaico

La adherencia de las partículas a una superficie viene determinada por la interacción de estas con la superficie y el entorno. Una partícula que se encuentra sobre un panel solar está sometida a tres tipos de fuerzas, las ejercidas por el viento, la gravedad y las ejercidas por la interacción entre la partícula y la superficie, es decir, las fuerzas de adherencia (F_A). Los efectos del viento que se han explicado en el apartado 3.2.3 son los causantes de la fuerza de arrastre (*drag force*, F_D) y de la fuerza de elevación (*lift-off force*, F_L) y las fuerzas que son las causantes de la adherencia de partículas son las fuerzas de Van der Waals (F_{vdw}), la fuerza capilar (F_C), la fuerza de gravedad (F_G) y la fuerza electrostática.

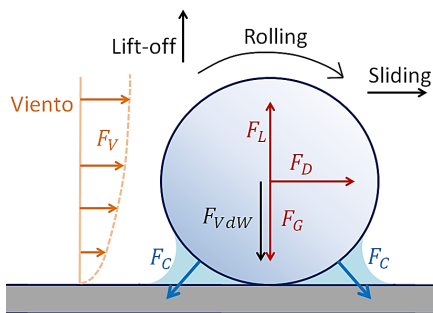


Figura 12: Principales fuerzas sobre una partícula en una superficie de vidrio.

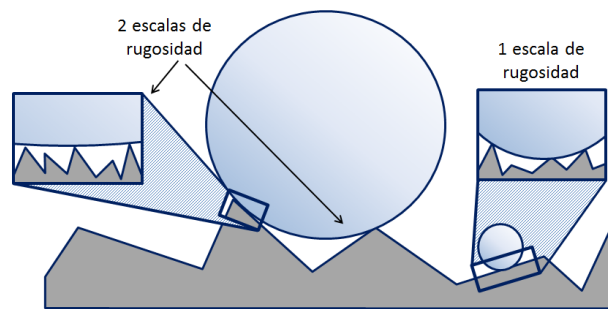


Figura 13: Partículas sujetas a las escalas de rugosidad [16].

La superficie juega un papel importante, la química y las irregularidades de la misma van a determinar el comportamiento de las partículas y el agua. El vidrio fotovoltaico no es completamente liso, es un material levemente rugoso. La rugosidad es el conjunto de las 'imperfecciones' que posee una superficie.

La rugosidad, tanto de las partículas de suciedad como del sustrato, reduce la adherencia de las partículas a la superficie porque aumenta la distancia entre los dos cuerpos y por tanto las fuerzas disminuyen [16]. En este sentido, cabe destacar que la rugosidad puede tener distintas escalas. Por ejemplo, si la partícula es más pequeña que las rugosidades de la superficie ésta solo estará expuesta a las rugosidades pequeñas (una escala de rugosidad), como se puede ver en la Figura 13. Por el contrario, si la partícula es más grande estará sujeta a dos escalas de rugosidad. Debido al corto intervalo en el que actúan las fuerzas, la que determina en última instancia la fuerza de la adherencia es la rugosidad a escala de nanómetros y micrómetros [3].

Un vidrio estructurado actuará bajo el mismo principio. De este modo, dependiendo del tipo de partículas existente en la zona geográfica donde se vaya a ubicar el panel, y de su tamaño, interesará dotar de una u otra geometría a las estructuras del vidrio fotovoltaico a fin de disminuir la fuerza de adherencia entre este y las partículas de suciedad.

4.1.1. Fuerzas capilares (F_c)

La fuerza capilar es la causada por los puentes capilares¹ presentes entre una partícula que se encuentra sobre una superficie y la superficie. Es una combinación de la fuerza causada por la tensión superficial y la fuerza de presión capilar [3].

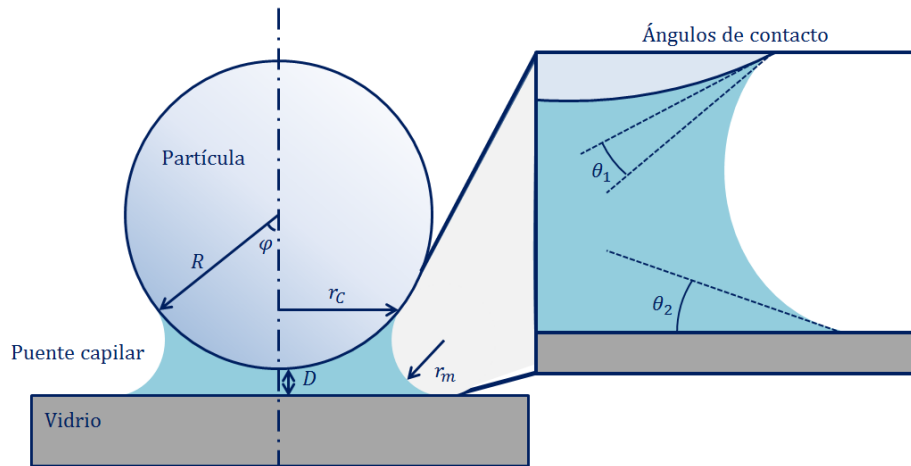


Figura 14: Partícula esférica adhiriéndose a una superficie mediante un puente capilar.

- R: Radio de la partícula [m]
- r_c : Radio de contacto [m]
- φ : Ángulo hasta el punto de contacto
- r_m : Radio del menisco [m]
- θ_1 : Ángulo de contacto partícula – agua [°]
- θ_2 : Ángulo de contacto superficie – agua [°]

Las fuerzas capilares tienen lugar cuando condensa la humedad relativa y partícula y superficie se ponen en contacto formando puentes capilares (Figura 15). Un aumento de la humedad relativa por tanto conlleva un aumento de la creación de puentes capilares.

Es importante el tipo de superficie porque determinará el comportamiento del agua. Por ejemplo, cuando la superficie repele el agua (como en las superficies hidrófobas) no se formarán puentes continuos estables, por lo que habrá un descenso de estas fuerzas. Lo mismo ocurre con superficies demasiado rugosas.

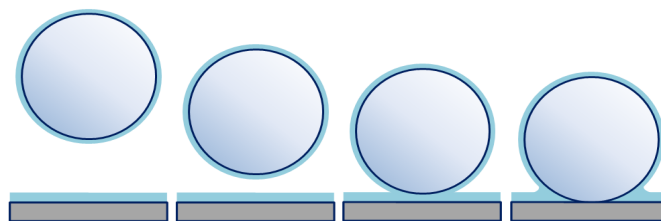


Figura 15: Proceso de creación de los puentes capilares.

¹ Un **puente capilar** es una unión líquida, en este caso agua, que se forma entre una partícula y una superficie. Tiene geometría de menisco y se caracteriza por tener dos ángulos de contacto, partícula – agua y superficie-agua.

En el artículo de S. You *et al.* [17] se define la fuerza capilar como:

$$F_C = A(z) \cdot \Delta P = A_0 \cdot G(z) \cdot \frac{\gamma_w}{r}$$

Ecuación 1: Ecuación inicial de la fuerza capilar.

- F_C : Fuerza capilar [N]
- $A(z)$: Área de actuación de la presión capilar [m²]
- ΔP : Es la presión de Laplace (Pa)
- A_0 : Máximo área cubierta [m²] $A_0 = A_{partícula} = \pi R^2$
- $G(z)$: Área cubierta actual [m²]
- γ_w : Tensión superficial del agua [N/m]
- r : Radio Kelvin [m]

El puente capilar en tres dimensiones tiene una geometría toroidal, tal y como se aprecia de la Figura 16, donde el agua se encuentra en la parte central y hueca del toroide. El radio Kelvin (r) se define en la Ecuación 2. Asumiendo que el $r_2 \gg r_1$ el radio de Kelvin se simplifica de la siguiente manera:

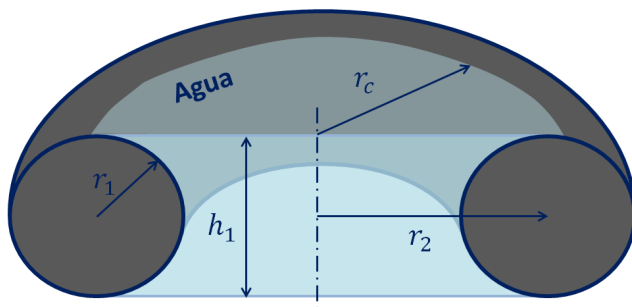


Figura 16: Geometría toroidal del puente capilar.

$$r = \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right)^{-1} \rightarrow r_2 \gg r_1$$

$$r \approx \left(\frac{1}{r_1} \right)^{-1} \approx r_1 = - \frac{\gamma_w \cdot V}{R_g \cdot T \cdot \ln(HR)}$$

Ecuación 2: Ecuación del radio Kelvin.

- r_1 : Radio de la sección del toroide [m]
- r_2 : Radio de giro del toroide [m]
- R : Radio de la partícula [m]
- R_g : Constante de los gases [J/(mol · K)]
- T : Temperatura [K]
- HR : Humedad relativa [%]
- V : Volumen molar de agua [m³/mol]

Tal y como se aprecia de las Ecuaciones 1 y 2, los parámetros que influyen en la fuerza de capilaridad son el tamaño de la partícula (A_0), humedad relativa² y la temperatura. Un incremento de la humedad relativa o un descenso de la temperatura aumentan la cantidad de agua que hay en el aire y propicia la creación de puentes capilares.

Los ángulos de contacto y el radio Kelvin determinan la altura del menisco (h_1), que se formula de la siguiente manera:

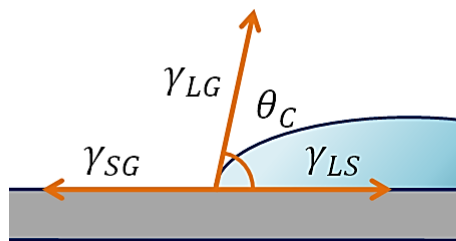
$$h_1 = 2cr = (\cos\theta_1 + \cos\theta_2) \cdot r$$

Ecuación 3: Altura del menisco.

² La **humedad relativa** es la comparación entre la cantidad de vapor de agua que tiene una masa de aire y la máxima que podría tener, para una determinada temperatura y presión.

θ_1 : Ángulo de contacto partícula – agua [°]
 θ_2 : Ángulo de contacto superficie – agua [°]

Para evaluar estos ángulos es necesario hablar de la afinidad al agua de un determinado material. Esto depende de su naturaleza química y la rugosidad de su superficie. Una superficie ideal es aquella que es plana, rígida, perfectamente lisa y homogénea. Una gota que descansa sobre una superficie adopta una forma semiesférica y en ella coexisten tres fases; sólido, líquido y gas. En la Figura 17 podemos diferenciar tres tensiones (γ); la tensión sólido-líquido (γ_{SL}), la tensión líquido-gas (γ_{LG}) y la tensión sólido-gas (γ_{SG}). Estos vectores representan las energías superficiales por unidad de área y se expresan en Newton por metro, y su dirección va desde el punto de contacto hacia el exterior. El equilibrio termodinámico entre las tres energías superficiales, es decir cuando el sumatorio de las fuerzas se anula, se define como la relación de Young (Ecuación 4).



$$\sum F_x = \gamma_{SG} - \gamma_{SL} - \gamma_{LG} \cdot \cos\theta_c = 0$$

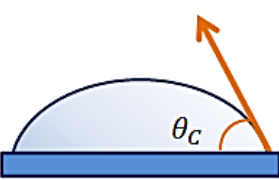
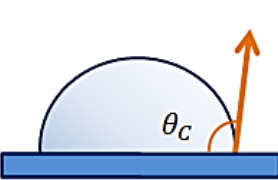
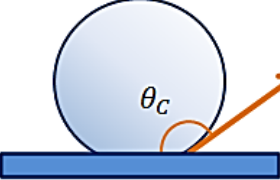
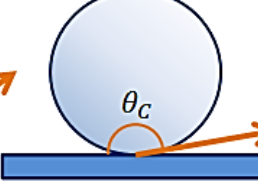
$$\gamma_{LG} \cdot \cos\theta_c = \gamma_{SG} - \gamma_{SL}$$

Ecuación 4: Relación de Young

Figura 17: Detalle del ángulo de contacto de la gota.

El ángulo de contacto (θ_c) es aquel que se forma entre la superficie del sustrato que está en contacto con la gota y la tangente a la gota en el punto de contacto entre la superficie de la gota y el sustrato. Se usará para determinar la humectación de la superficie. A cada uno de los vectores de las tensiones le corresponde un ángulo: el de separación sólido-líquido, el de separación líquido-gas y el de separación sólido-gas (θ_{SL} , θ_{LG} y θ_{SG}), aunque en el caso que se describe en la Figura 16 θ_{LG} y θ_{SG} son 0. Dependiendo de la amplitud del ángulo, la gota se comporta de forma distinta sobre la superficie. Conforme vaya creciendo el ángulo de contacto más hidrófobo será el comportamiento del material, en ese caso se estará hablando del estado de Cassie. Para ángulos de contacto menores de 100 se denomina estado de Wenzel. En la siguiente tabla se exponen los ángulos aproximados para cada estado:

Tabla 3: Comportamiento de la gota según el ángulo de contacto. [18]

			
Superhidrofilia $\theta < 5^\circ$	Hidrofilia $\theta \lesssim 100^\circ$	Hidrofobia $\theta \gtrsim 100^\circ$	Superhidrofobia $\theta > 150^\circ$
Estado de Wenzel		Estado de Cassie	

(Los ángulos no están estrictamente definidos para cada estado, son valores aproximados)

Una vez entendido el funcionamiento de los ángulos de contacto y basándose en la Ecuación 3 se han calculado dos gráficos en tres dimensiones (Figura 18 y Figura 19) donde se representa la altura del

menisco (h_1) que se forma variando el ángulo de contacto agua-partícula (θ_1) y el ángulo de contacto agua-superficie (θ_2).

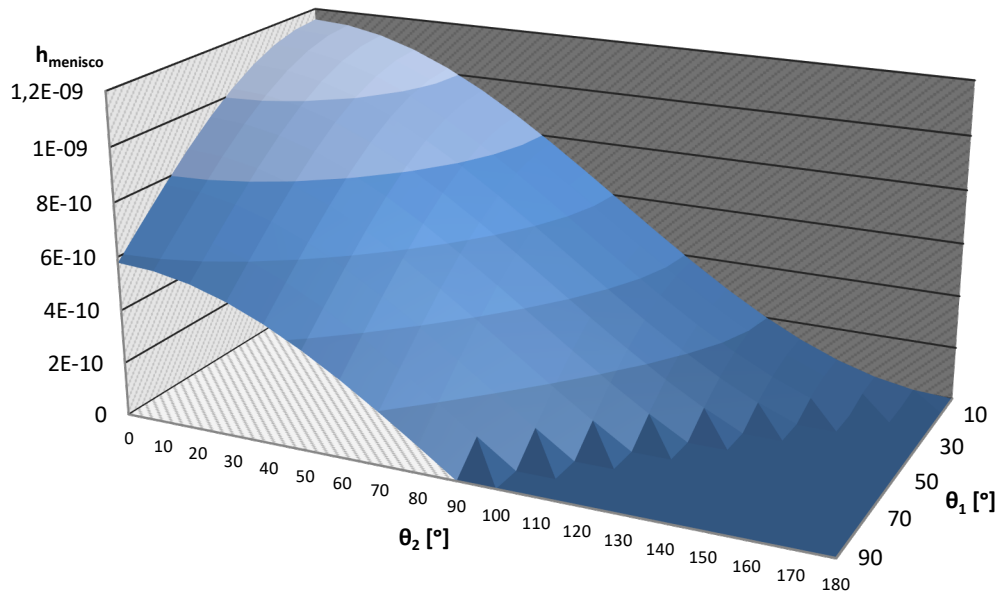


Figura 18: Altura del menisco con una humedad relativa de 40%.

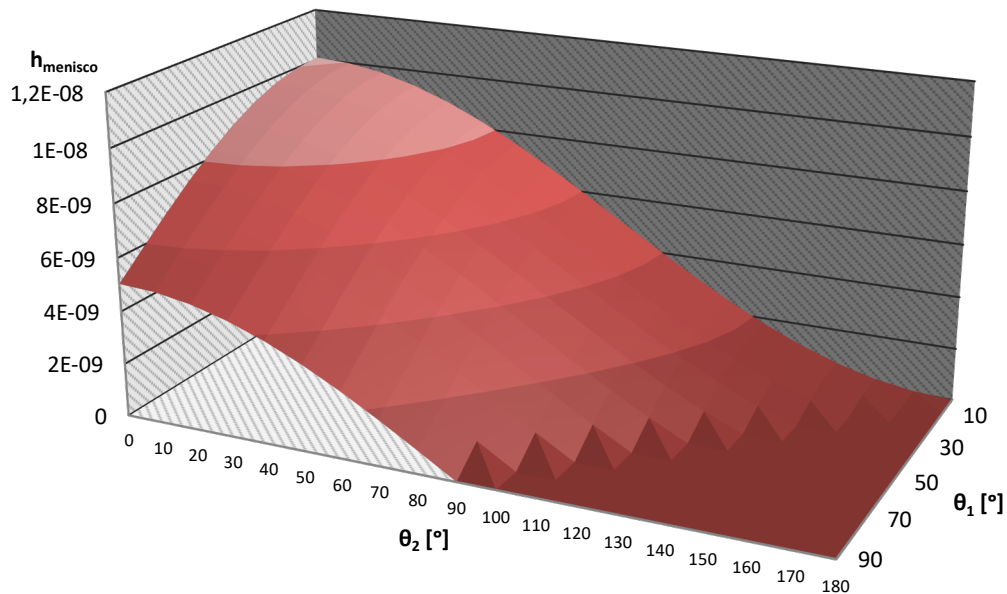


Figura 19: Altura del menisco con una humedad relativa de 90%.

Debe tenerse en cuenta que los gráficos están escalados al valor máximo de cada caso. Tal y como se aprecia de las figuras anteriores, para condiciones de humedad relativa mayor la altura máxima del menisco que se forma es mayor. Por ejemplo, para una humedad relativa de 40% la altura máxima del menisco de agua es de 1.2 nm, mientras que para una humedad relativa de 90%, esta altura máxima del menisco aumenta hasta aproximadamente 10 nm. Lógicamente cuanto mayor humedad, mayor es la cantidad de agua en el ambiente y por consiguiente más alto es el puente capilar. Esto es, cuando los ángulos de contacto son pequeños, tanto para la partícula (θ_1) como el de la superficie (θ_2), la altura del

menisco que puede formarse es mayor. Por tanto, para superficies hidrófilas, que tienen bajos ángulos de contacto, la altura del menisco será mayor que para superficies hidrófobas.

4.1.1.1. Superficie rugosa

Cuando la superficie y la partícula son rugosas, las fuerzas capilares son más inestables que si estas fueran lisas y además se ven reducidas, y las ecuaciones que definen la interacción se complican mucho más. En el artículo de S. You *et al.* [17] se propone una fórmula que solo tiene en cuenta la presión capilar y no la energía superficial que en comparación es más pequeña. Y se consideran rugosas tanto la partícula como la superficie, pero para simplificar cálculos, considera que la parte en contacto partícula – superficie es un área del mismo tamaño de su diámetro. Entonces la superficie cubierta real $G(z)$ será:

$$G(z) = \frac{1}{R} \left\{ z - \left[(z - h_{min}) \cdot \operatorname{erf} \left(-\frac{z - h_{min}}{\sqrt{2(\sigma_1^2 + \sigma_2^2)}} \right) - \frac{\sqrt{2(\sigma_1^2 + \sigma_2^2)} \cdot e^{-\frac{(z - h_{min})^2}{2(\sigma_1^2 + \sigma_2^2)}}}{\sqrt{\pi}} - (-h_{min}) \right] \cdot \operatorname{erf} \left(-\frac{h_{min}}{\sqrt{2(\sigma_1^2 + \sigma_2^2)}} \right) + \frac{\sqrt{2\sigma_1^2 + \sigma_2^2} \cdot e^{-\frac{(h_{min})^2}{2(\sigma_1^2 + \sigma_2^2)}}}{\sqrt{\pi}} \right\} - \frac{\sigma_1^2 + \sigma_2^2}{R^2} \cdot \left[\operatorname{erf} \left(-\frac{z - h_{min}}{\sqrt{2(\sigma_1^2 + \sigma_2^2)}} \right) - \operatorname{erf} \left(-\frac{h_{min}}{\sqrt{2(\sigma_1^2 + \sigma_2^2)}} \right) \right]$$

Ecuación 5: Ecuación para la superficie cubierta real.

- R: Radio de la partícula [m]
- z: Altura de la rugosidad afectada por el menisco [m]
- h_{min} : Altura máxima de rugosidad desde el menisco [m]
- erf: Función error
- σ_1 : Media aritmética de las rugosidades de la partícula [m]
- σ_2 : Media aritmética de las rugosidades de la superficie [m]

El proceso de suposiciones en las ecuaciones que se refleja en la Figura 20 es el siguiente. Con objeto de simplificar los cálculos se asume que la rugosidad de la superficie es cero y la rugosidad de la partícula contendrá ambas rugosidades (matemáticamente hablando). Esto se consigue convolucionando las dos superficies rugosas gaussianas de tal manera que la información de ambas se tiene en consideración.

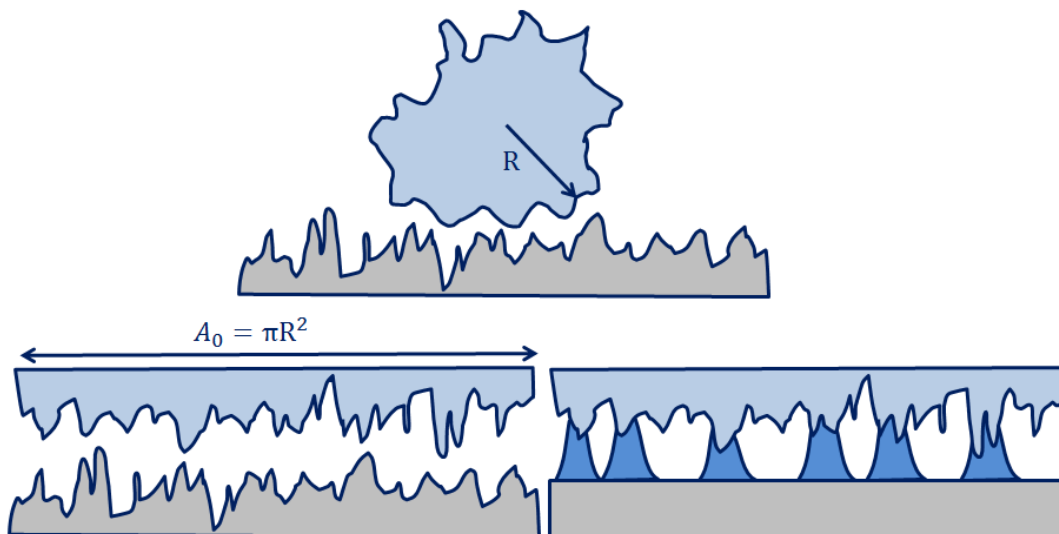


Figura 20: Proceso de suposiciones en las ecuaciones.

Finalmente, la ecuación de la fuerza capilar de una partícula rugosa y una superficie rugosa será la siguiente.

$$F_c = \frac{\pi R \gamma_w}{r} \left\{ z - \left[(z - h_{min}) \cdot \operatorname{erf} \left(-\frac{z - h_{min}}{\sqrt{2(\sigma_1^2 + \sigma_2^2)}} \right) - \frac{\sqrt{2(\sigma_1^2 + \sigma_2^2)} \cdot e^{-\frac{(z - h_{min})^2}{2(\sigma_1^2 + \sigma_2^2)}}}{\sqrt{\pi}} - (h_{min}) \right. \right. \\ \left. \cdot \operatorname{erf} \left(-\frac{h_{min}}{\sqrt{2(\sigma_1^2 + \sigma_2^2)}} \right) + \frac{\sqrt{2\sigma_1^2 + \sigma_2^2} \cdot e^{-\frac{(-h_{min})^2}{2(\sigma_1^2 + \sigma_2^2)}}}{\sqrt{\pi}} \right] \right\} - \frac{\pi(\sigma_1^2 + \sigma_2^2)\gamma_w}{r} \\ \cdot \left[\operatorname{erf} \left(-\frac{z - h_{min}}{\sqrt{2(\sigma_1^2 + \sigma_2^2)}} \right) - \operatorname{erf} \left(-\frac{h_{min}}{\sqrt{2(\sigma_1^2 + \sigma_2^2)}} \right) \right]$$

Ecuación 6: Fuerza capilar de una partícula y superficie rugosas.

- R: Radio de la partícula [m]
- γ_w : Tensión superficial del agua [N/m]
- r: Radio Kelvin [m]
- z: Altura de la rugosidad afectada por el menisco [m]
- h_{min} : Altura máxima de pico [m]
- erf: Función error
- σ_1 : Media aritmética de las rugosidades de la partícula [m]
- σ_2 : Media aritmética de las rugosidades de la superficie [m]

Utilizando la Ecuación 6 se ha calculado la fuerza de adherencia en función de la rugosidad para varios tamaños de partícula (R= 1 μm , 10 μm y 100 μm) así como humedades relativas (RH=40% y 90%) y los resultados se representan en la Figura 21. La gráfica a la derecha en la Figura 21 muestra un zoom de la zona de rugosidades desde (0-2) nm.

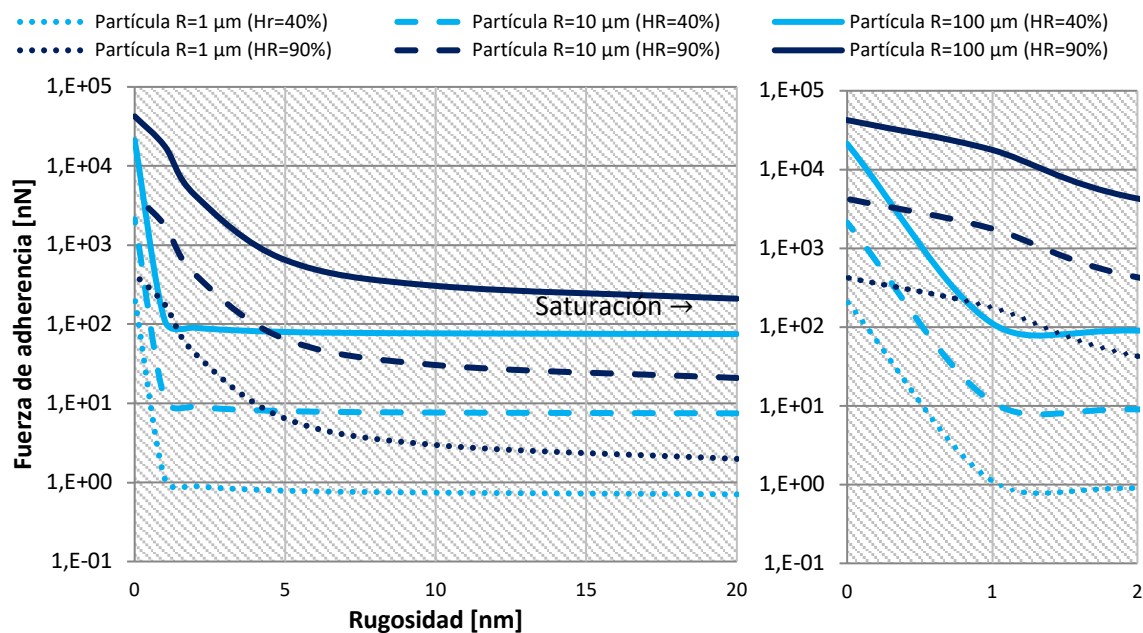


Figura 21: Fuerzas capilares en función de la rugosidad con humedades relativas de 40% y 90% de partículas de 1 μm , 10 μm y 100 μm .

La curva de la rugosidad tiene su punto más alto cuando la rugosidad es 0, es decir, la fuerza de adherencia es más fuerte para superficies lisas. Esto se debe a que las rugosidades reducen el área de contacto y por tanto la fuerza se reduce, como ya se ha comentado con anterioridad. Aumentando la rugosidad, en todos los casos se alcanza un valor en el que la fuerza se satura y se vuelve insensible a la rugosidad. Cuanta menos humedad hay más brusco es el cambio a la saturación.

De la anterior figura se observa que las líneas azul claro, es decir, las que tienen una humedad relativa menor, son aproximadamente medio orden de magnitud menor que las líneas azul marino, las de mayor humedad relativa. Esto significa que una mayor humedad aumenta la fuerza de adhesión de capilaridad, tal y como se esperaba. Las líneas continuas, que se corresponden con las partículas más grandes muestran que éstas se adhieren con más fuerza que las partículas de menor tamaño.

Además de la humedad relativa característica del entorno, la humedad sobre los módulos fotovoltaicos puede verse claramente afectada por la humedad condensada sobre los mismos. Según el artículo de B. Figgis *et al.* [18] aproximadamente a partir de las cinco de la tarde y hasta las seis y media de la mañana la temperatura del módulo está por debajo de la temperatura del aire durante el día en Doha (Catar). Esto favorece la condensación del agua debido a la humedad relativa del ambiente. En esas horas, la adhesión será mayor que en el resto del día debido a este fenómeno.

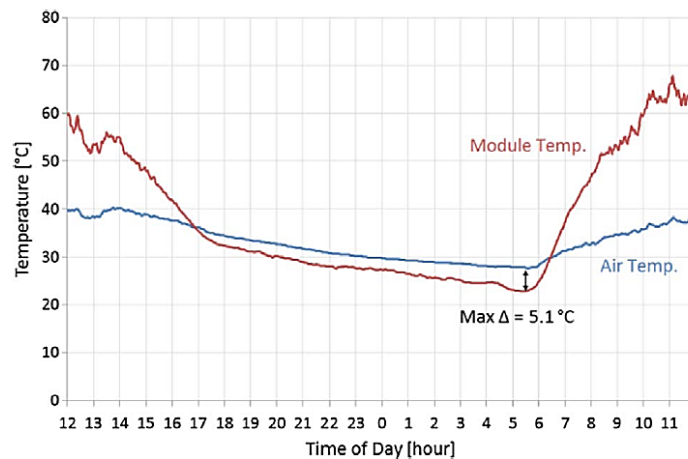


Figura 22: Temperatura del módulo y del aire a lo largo del día en Doha (Catar) [18].

4.1.1.2. Superficie lisa

Cuando la superficie es lisa, la Ecuación 1 y Ecuación 6 se simplifican mucho, dando lugar a la siguiente fórmula que depende exclusivamente de los ángulos de contacto agua – partícula y agua – superficie (θ_1 y θ_2 respectivamente), del radio y de la tensión superficial del agua.

$$F_C = 2\pi R(\cos\theta_1 + \cos\theta_2) \cdot \gamma_w$$

Ecuación 7: Fuerza capilar entre dos superficies lisas. [16]

- R: Radio de la partícula [m]
- θ_1 : Ángulo de contacto partícula – agua [°]
- θ_2 : Ángulo de contacto superficie – agua [°]
- γ_w : Tensión superficial del agua [N/m]

En este caso se ha calculado la Figura 23 donde puede apreciarse la diferencia en la fuerza de capilaridad de una superficie lisa en comparación con una superficie rugosa a dos humedades relativas diferentes (40% y 90%).

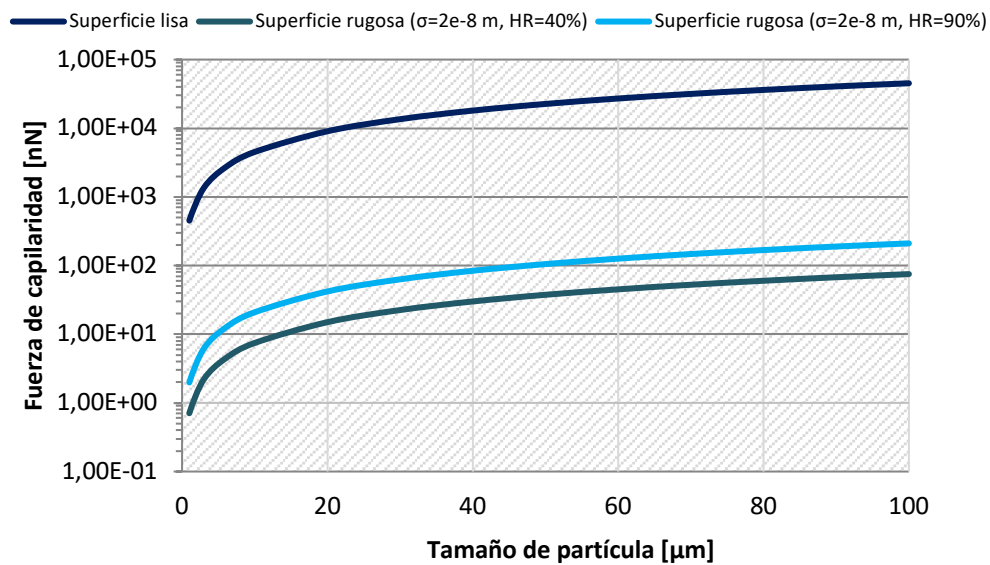


Figura 23: Fuerzas capilares de diferentes superficies dependiendo del radio de la partícula.

Como se observa de la figura anterior hay una diferencia de entre dos y tres órdenes de magnitud entre la fuerza capilar en el caso de una superficie lisa y una rugosa. Esto se debe a que es más fácil que se cree un puente capilar en el primer caso que en el segundo.

4.1.1.3. Superficie estructurada

4.1.1.3.1. Comportamiento del agua frente a las estructuras

Las superficies estructuradas no son hidrófobas o hidrófilas por naturaleza ni por rugosidad, sino que es una cuestión de geometría. Cuando una gota se deposita sobre una superficie estructurada su superficie se modifica adquiriendo una forma parabólica. En la Figura 24 pueden verse las curvas que va tomando el perfil de la gota entre las estructuras. En el momento en el que la curva de la gota toca el punto más bajo (línea 3) se pasa de un estado de Wenzel (hidrófilo) a un estado de Cassie (hidrófobo).

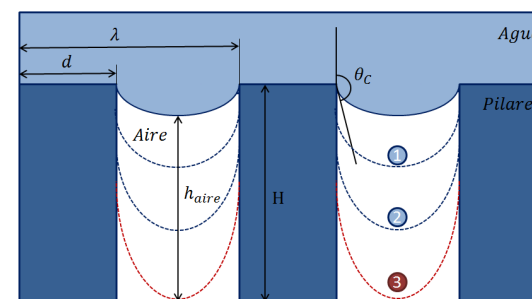


Figura 24: Gota depositada sobre estructuras.

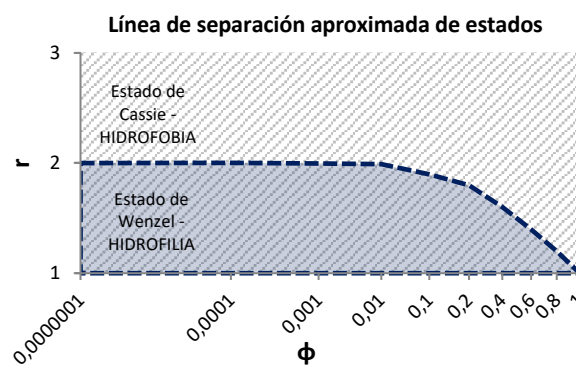


Figura 25: Línea de separación de estados [19].

El artículo de A. Bussonnière *et al.* [20] caracteriza las estructuras en base a dos parámetros; la rugosidad superficial (r), y un término al que llama fracción sólida (ϕ), que cuantifica el porcentaje de área de contacto sólido – líquido en un estado Cassie. Con ellos describe en qué estado se encuentra la gota sobre las estructuras. Dependiendo de lo que interese podría buscarse un comportamiento u otro, cambiando el diámetro, la altura o el periodo. **Cuanto más pequeña sea la distancia entre las estructuras o más grande sea el diámetro en comparación con ella, más hidrófoba será la superficie.**

$$r = 1 + \frac{\pi DH}{\lambda}$$

Ecuación 8: Rugosidad superficial (r).

$$\phi = \frac{\pi D^2}{4\lambda^2}$$

Ecuación 9: Fracción sólida (ϕ).

D: Diámetro de la partícula [m]
H: Altura de las estructuras [m]
 λ : Distancia de pitch [m]

4.1.1.3.2. Comportamiento de una partícula frente a las estructuras

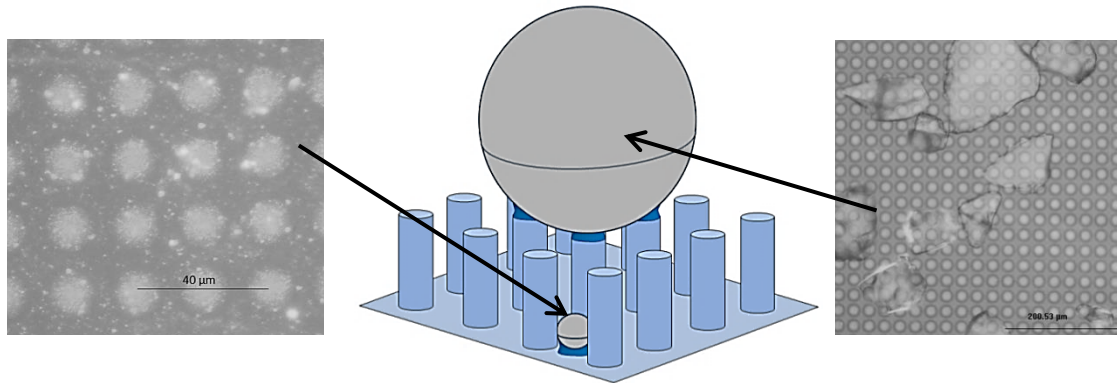


Figura 26: Dos partículas, una grande y otra pequeña, sobre estructuras formando puentes capilares.

En comparación con el vidrio sin estructurar, la fuerza capilar de las partículas a los vidrios estructurados disminuye al disminuir el área de contacto entre ambas si el tamaño de las estructuras es más pequeño que el de la partícula. Por eso se ha considerado añadir un factor a la fórmula de S. You *et al.* [17]. Este factor 'C' representará el tanto por uno de área de partícula que está en contacto.

$$A(z) = A_0 \cdot G(z) \cdot C$$

Ecuación 10: Fórmula inicial modificada para su uso con estructuras.

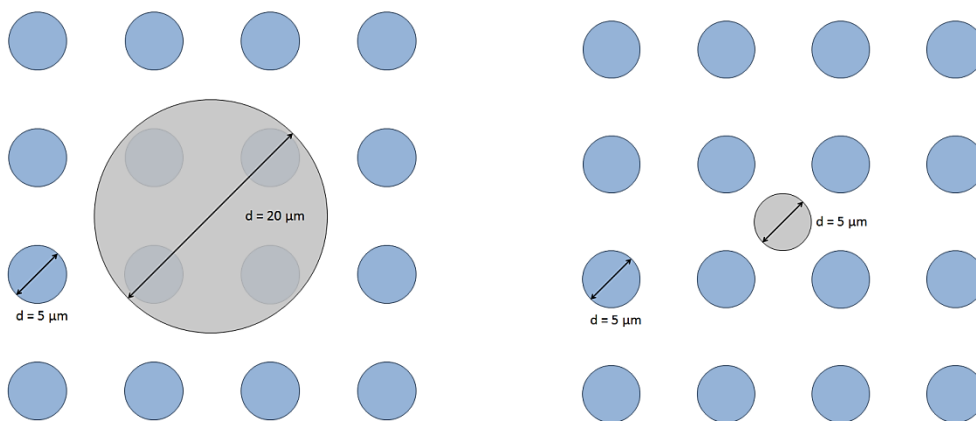


Figura 27: Partículas de 20 µm y 5 µm de diámetro sobre estructuras de 5 µm de diámetro.

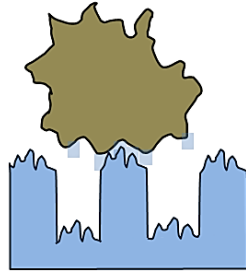
Para partículas mayores que el diámetro de la estructura:

$$C = \frac{A_{apoyada}}{A_{partícula}} = \frac{N_{estructuras} \cdot A_{estructura}}{A_{partícula}} \leq 1$$

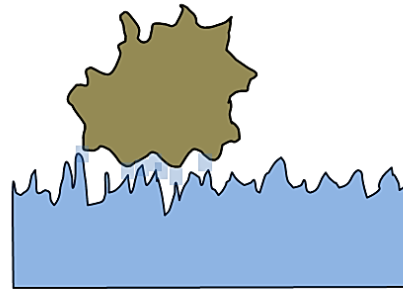
Para partículas menores que el diámetro de la estructura:

$$C = \frac{A_{apoyada}}{A_{partícula}} = 1$$

En este caso la partícula está 'apoyada' sobre las estructuras y el área de contacto se ve reducida. Por tanto, los puentes capilares serán menos y la fuerza de capilaridad se reducirá.



En este caso, el área de contacto de la partícula es máxima. En este caso habrá más puentes capilares y por lo tanto la fuerza de capilaridad será mayor.



■ Máxima altura del puente capilar

Figura 28: Partícula sobre una superficie estructurada y una lisa.

En la siguiente gráfica se observa el descenso de las fuerzas capilares en el caso de un vidrio con rugosidad $\sigma=3,4e-7$ m y con un 40% de humedad relativa y una partícula de $10 \mu\text{m}$, ejemplo que se corresponda con una de las muestras que se explicarán posteriormente.

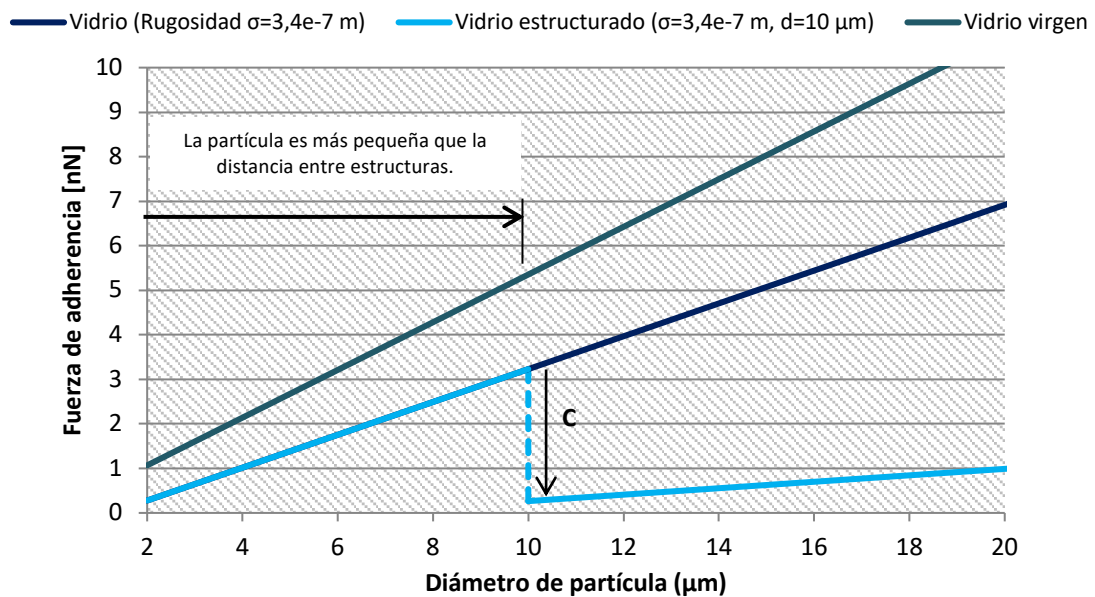


Figura 29: Reducción de la fuerza capilar en una superficie estructurada.

Se observa lo ya dicho anteriormente, siempre y cuando la partícula sea mayor que las estructuras la fuerza de adherencia se verá reducida.

4.1.2. Fuerza de van der Waals (FvdW)

Son fuerzas atractivas o repulsivas, en este caso entre partícula y superficie. Estas son fuerzas débiles entre moléculas que surgen de interacciones entre sus dipolos temporales, como se puede apreciar en la Figura 30. Se conocen también como fuerzas de dispersión, fuerzas de London o fuerzas dipolo-dipolo inducido. Estas fuerzas actúan en rangos muy cortos desde que se originan los dipolos cuando dos cuerpos están en contacto.

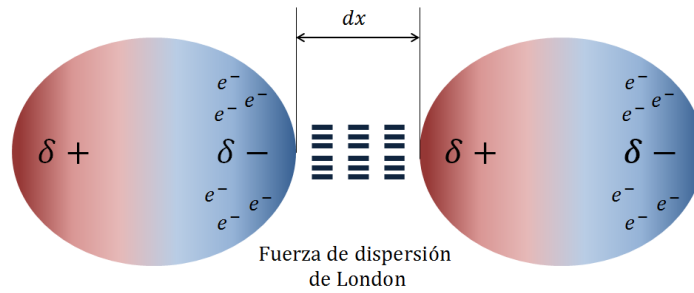


Figura 30: Fuerza de van der Waals entre dos partículas.

Si se introduce una superficie rugosa se reduce el área de contacto y las fuerzas de Van der Waals. Las rugosidades más pequeñas que el diámetro de la partícula aumentarán la distancia entre la partícula y la superficie reduciendo así la adherencia. Si la partícula es suficientemente grande, solo se verá afectada por las rugosidades pequeñas.

4.1.2.1. Modelo de S. Brambilla

En el artículo de S. Brambilla *et al.* [16] se utiliza la Ecuación 11 para calcular la fuerza de van der Waals entre una partícula y una superficie rugosa o lisa. En ella se tienen en consideración la periodicidad de las estructuras y la rugosidad del material.

$$F_{vdW_{rugosa}} = \frac{AR}{6D_{min}^2} \cdot \left[\frac{1}{1 + 116 \cdot R \cdot \frac{\sigma_2}{2 \cdot \lambda_2}} + \frac{1}{\left(1 + 116 \cdot R \cdot \frac{\sigma_n}{2 \cdot \lambda_1}\right) \left(1 + 116 \cdot R \cdot \frac{\sigma_2}{D_{min}}\right)^2} \right]$$

$$F_{vdW_{lisa}} = \frac{AR}{6D_{min}^2}$$

Ecuación 11: Fuerza de Van der Waals entre una partícula y una superficie rugosa y lisa. [21]

- A: Constante de Hamaker [J]
- R: Radio de la partícula [m]
- D_{min} : Distancia mínima entre superficies [m]
- σ_2 : Media aritmética de las rugosidades de la superficie [m]
- σ_n : Media aritmética de las nanorugosidades de la superficie [m]
- λ_1 : Distancia entre las estructuras [m]
- λ_2 : Distancia entre las nanorugosidades [m]

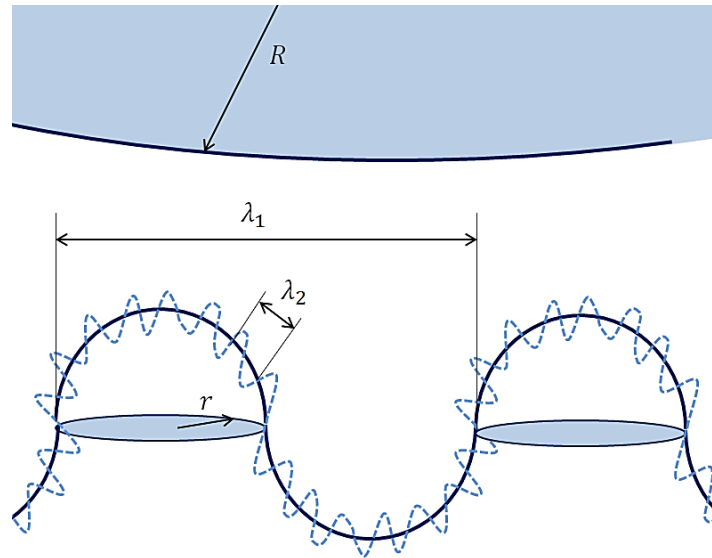


Figura 31: Parámetros de la fuerza de Van der Waals entre una partícula y una superficie con estructuras y rugosidad.

4.1.2.2. Modelo de S. You

En el artículo de S. You *et al.* [17] se utiliza un desarrollo para la fuerza de Van der Waals de una partícula a una superficie rugosa o lisa. Hay dos modelos de cálculo denominados JKR (Johnson K. *et al.* [22]) y DMT (B. Derjaguin [23]). Según la teoría de V. Muller *et al.* [24] para decidir cuál de los dos utilizar para los parámetros dados se utiliza un parámetro adimensional:

$$\mu = \frac{32}{3\pi} \cdot \left(\frac{8R\gamma^2}{\pi E^* D^3} \right)^{\frac{1}{3}} \rightarrow \text{si } \begin{cases} \mu > 1 \rightarrow \text{Se utiliza el modelo JKR} \\ \mu < 1 \rightarrow \text{Se utiliza el modelo DMT} \end{cases}$$

Ecuación 12: Parámetro adimensional para la decisión del modelo.

D: Distancia de separación mínima entre superficies

γ : Energía de adhesión [J/m²] $\gamma = (\gamma_1\gamma_2)^{\frac{1}{2}}$

γ_1 : Energía superficial de la superficie [J/m²]

γ_2 : Energía superficial de la partícula [J/m²]

E^* : Módulo de Young compuesto (GPa)

En este caso, para todos los radios μ es mayor que 1. Entonces utilizará el modelo JKR. El radio de contacto, para una superficie plana es:

$$a_{JKR} = (2\pi R^2 \gamma / E^*)^{\frac{1}{3}}$$

Ecuación 13: Radio de contacto para una superficie plana del modelo JKR.

El módulo de Young compuesto es un parámetro que la elasticidad de un material según la dirección en la que se aplica una fuerza y se define como:

$$E^* = \left(\left((1 - \nu_1^2) / E_1 \right) + \left((1 - \nu_1^2) / E_1 \right) \right)^{-1}$$

Ecuación 14: Módulo de Young compuesto.

v_1 : Poisson ratio de la superficie
 v_2 : Poisson ratio de la partícula
 E_1 : Módulo de Young de la superficie (Gpa)
 E_2 : Módulo de Youn de la partícula (Gpa)

La distancia media de acercamiento ($\bar{\delta}_1$) y la distancia media de estiramiento de las rugosidades ($\bar{\delta}_2$) son:

$$\bar{\delta}_1 = 3,53 \left(\frac{\sigma^2 \cdot \gamma}{E^*} \right)^{2/3} \quad \bar{\delta}_2 = 2,914 \left(\frac{\sigma^2 \cdot \gamma}{E^*} \right)^{2/3}$$

Ecuación 15: Distancia media de acercamiento y la distancia media de estiramiento de las rugosidades.

σ : Media aritmética de las rugosidades [m]

El porcentaje de área en contacto se define con C. Si las superficies fueran planas la C seria 1, pero si son rugosas el área de contacto se reduce.

$$C = \frac{1}{2} \left(\operatorname{erf} \left(\frac{\bar{\delta}_1 + \bar{\delta}_2 + 2,7\sigma}{\sqrt{2(\sigma_1^2 + \sigma_2^2)}} \right) + 1 \right)$$

Ecuación 16: Porcentaje de área de contacto entre partícula y superficie.

σ_1 : Media aritmética de las rugosidades de la partícula [m]
 σ_2 : Media aritmética de las rugosidades de la superficie [m]

Y finalmente las fuerzas para una superficie lisa y una superficie rugosa son las siguientes:

$$F_{VdW_{liso}} = \frac{E^* \cdot a_{JKR}^3}{3R} \quad F_{VdW_{rugoso}} = \frac{E^* \cdot C^{2/3} \cdot a_{JKR}^3}{3R}$$

Ecuación 17: Fuerza de van der Waals para una superficie lisa y rugosa por el método de S. You et al. [16].

En la Figura 32 se representan las fuerzas de van der Waals sobre una partícula por dos métodos distintos.

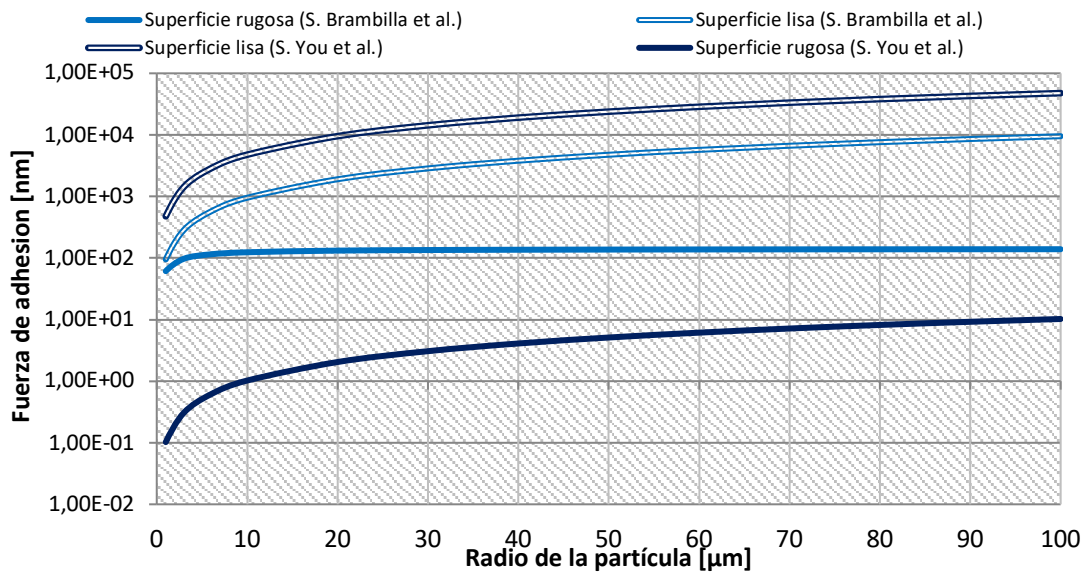


Figura 32: Fuerzas de Van der Waals aplicadas a partículas de radio de 1 μm a 100 μm.

Se pueden observar las diferencias matemáticas entre modelos. Aunque el comportamiento de las curvas es el mismo, todas acaban por saturarse. Lo que significa que para partículas de radios grandes la fuerza de adherencia será parecida.

4.1.3. Fuerzas electrostáticas

Las fuerzas electrostáticas pueden ser atractivas o repulsivas y pueden darse tanto en ambientes secos como húmedos. Realmente solo son importantes cuando la partícula se encuentra a bastante distancia y dependen de la distribución de carga de las partículas y de las superficies. Es necesario que las partículas respondan a campos eléctricos, además su magnitud es aproximadamente entre 10^{-11} N y 10^{-13} N, así que se considerará despreciable.

4.1.4. Fuerza de la gravedad

La fuerza de la gravedad tiene un efecto máximo cuando la superficie sobre la que se apoye la partícula se encuentre en plano horizontal o vertical, como se ve en la Figura 33. El artículo de K.K. Ilse *et al.* [3] define la fuerza como:

$$F_{\text{gravedad}} = \frac{1}{3} \cdot \rho \pi g R^3$$

Ecuación 18: Fuerza de la gravedad de una partícula.

ρ_{vidrio} : Densidad del sílice ($\rho_{\text{sílice}} = 2500 \text{ kg/m}^3$)

g : Gravedad ($g = 9,18 \text{ m/s}^2$)

R : Radio de la partícula [m]

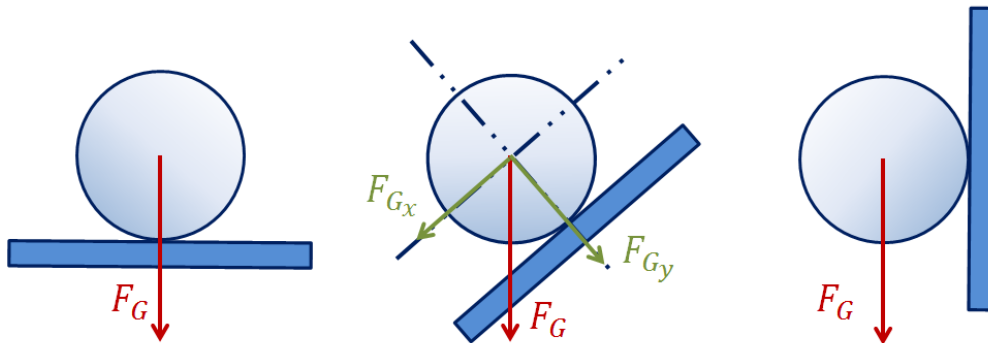


Figura 33: Efecto de la gravedad en partículas en módulos con distinta inclinación.

Evidentemente, la fuerza de la gravedad es mayor cuanto mayor es el radio de la partícula. En la Figura 34 se observa la variación de la fuerza para distintos radios de partícula.

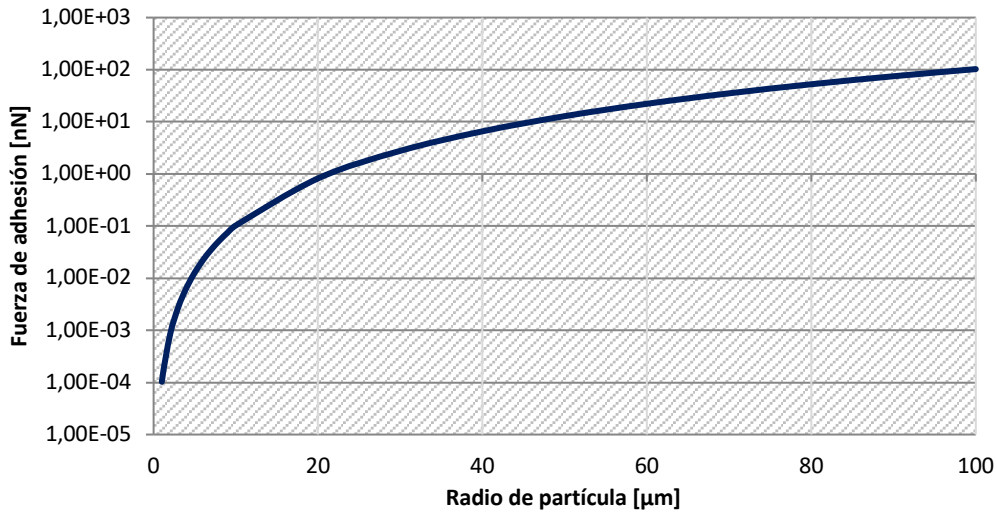


Figura 34: Fuerza de gravedad para diferentes radios de partícula.

Una vez estudiadas todas las fuerzas más importantes que someten a una partícula, se representan todas en función del radio de partícula en la siguiente gráfica.

- Fuerza capilar (Superficie lisa hidrófila)
- Fuerza capilar (Superficie rugosa, S.You et al.)
- Fuerza Van der Waals (Superficie lisa, S.You et al.)
- Fuerza capilar (Superficie lisa hidrófoba)
- Fuerza de la gravedad
- Fuerza Van der Waals (Superficie rugosa, S.You et al.)

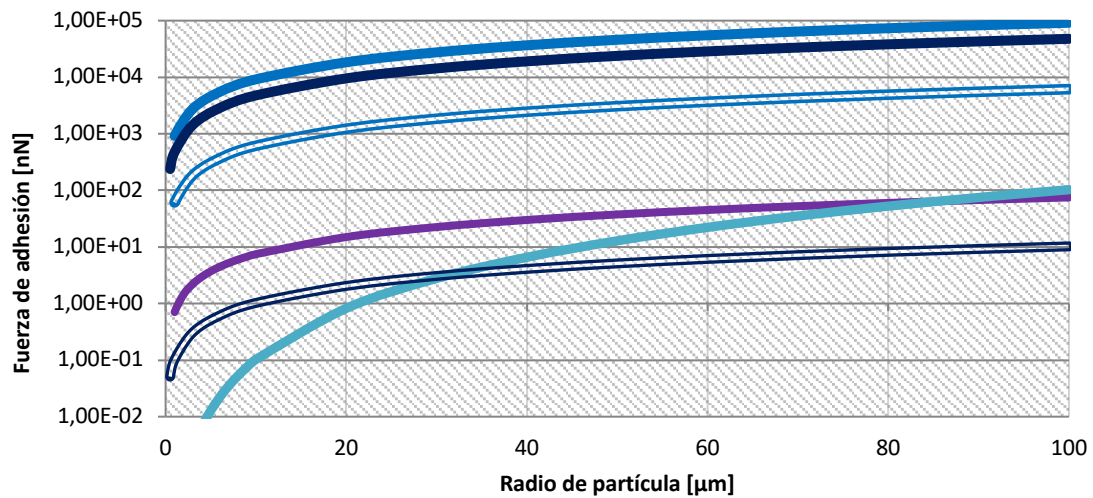


Figura 35: Fuerzas de adhesión más relevantes.

Es importante destacar que las fuerzas de adhesión en superficies lisas son más grandes que en las superficies rugosas. Las fuerzas capilares son las más fuertes, si por condiciones de temperatura o baja humedad estas no se dieran, al ser las de Van der Waals de la misma magnitud que la gravedad, las partículas se eliminarían sin esfuerzo.

4.2. Glosario de parámetros

A, Constante de Hamaker [J]	r, Radio de la aspereza [m]
$A(z)$, Área de actuación de la presión capilar [m]	r_k , Radio Kelvin [m]
A_0 , Máximo área cubierta [m]	r_1 , Radio de la sección del toroide [m]
C, Porcentaje de estructuras cubiertas	r_2 , Radio de giro del toroide [m]
d, Diametro de la estructura [m]	R, Radio de la partícula [m]
D, Diámetro de la partícula [m]	R_g , Constante de los gases [J/(mol · K)]
D_{min} , Distancia mínima entre superficies [m]	T, Temperatura [K]
erf, Función error	ν_1 , Poisson ratio de la superficie
E_1 : Módulo de Young de la superficie (Gpa)	ν_2 , Poisson ratio de la partícula
E_2 : Módulo de Young de la partícula (Gpa)	y_{max} , Altura de la estructura [m]
F_A , Fuerza de adherencia [N]	z, Altura de la rugosidad afectada por el menisco [m]
F_C , Fuerza capilar [N]	
F_D , Fuerza de arrastre [N]	
F_G , Fuerza de la gravedad [N]	
F_L , Fuerza de elevación [N]	
F_{vdW} , Fuerza de van der Waals [N]	
F_x , Fuerza en el eje X [N]	
g, Gravedad ($g = 9,18 \text{ m/s}^2$)	
$G(z)$, Área cubierta real [m]	
h_{aire} , Altura de aire entre estructuras [m]	
h_{min} , Altura máxima de rugosidad desde el menisco [m]	
HR, Humedad relativa [%]	
k_1 , Constante = y_{max}/σ	
ΔP , Es la presión de Laplace (Pa)	

Símbolos griegos

γ : Energía de adhesión [J/m ²]
γ_{LG} , Tensión superficial líquido – gas [N/m]
γ_{SG} , Tensión superficial sólido – gas [N/m]
γ_{SL} , Tensión superficial sólido – líquido [N/m]
γ_W , Tensión superficial del agua [N/m]
γ_1 : Energía superficial de la superficie [J/m ²]
γ_2 : Energía superficial de la partícula [J/m ²]
θ_C , Ángulo de contacto [°]
λ , Distancia peak – to – peak [m]
σ , Media aritmética de las rugosidades [m]
ρ_{vidrio} : Densidad del sílice ($\rho_{sílice} = 2500 \text{ kg/m}^3$)

5. FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LOS VIDRIOS ESTRUCTURADOS

En esta sección se describe el proceso de fabricación y la caracterización de las estructuras realizadas sobre los vidrios. La fabricación de las estructuras está basada en procesos de fotolitografía y ataque seco mediante iones reactivos (RIE, Reactive Ion Etch).

La **fotolitografía** es un proceso químico que consiste en transferir un patrón desde una máscara a la superficie de un material mediante la impregnación de esta con una fotorresina y la posterior exposición de luz ultravioleta.

5.1. Utensilios y laboratorio

5.1.1. Sala amarilla

La fabricación de las muestras estructuradas se realiza en una habitación en la que se encuentran los 3 equipos requeridos para ello, que son: *Spin coater*, *Hot plate* y la insoladora, como las que aparecen en la Figura 36. Más tarde se explicará la función de cada uno. La habitación en la que se encuentran estos equipos no permite la entrada de luz de longitudes de onda inferiores a 520 nm, a fin de evitar una exposición accidental de la fotorresina.

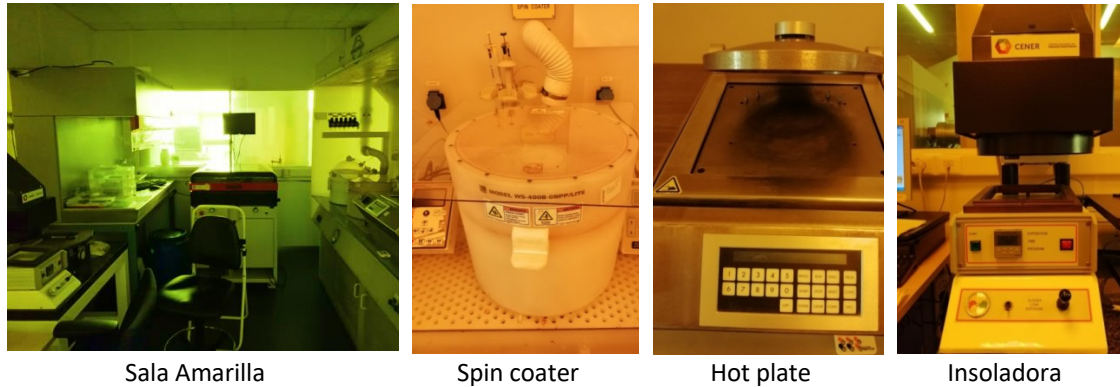


Figura 36: Imágenes de la sala amarilla y de los equipos utilizados en la fabricación de los vidrios estructurados.

5.1.2. Sustancias nocivas

Algunas de las sustancias que se manejarán en este primer proceso son nocivas para el organismo por lo que será obligatorio el uso de mascarilla, sistema de extracción, guantes, bata de laboratorio y gafas. En concreto la fotorresina que podría causar irritación de las vías respiratorias y ojos y el revelador podría ser peligroso al contacto con la piel u otros órganos.

5.2. Descripción del proceso

Para la fabricación de los vidrios con estructuras se han utilizado muestras de vidrio (borosilicato, fabricado por la empresa Schott con el nombre comercial Borofloat® 33) de tamaño (156 x 156 x 2) mm. Antes de comenzar los ensayos deben limpiarse las muestras para eliminar partículas que puedan perjudicar a la homogeneidad y adherencia en el depósito de la fotorresina.

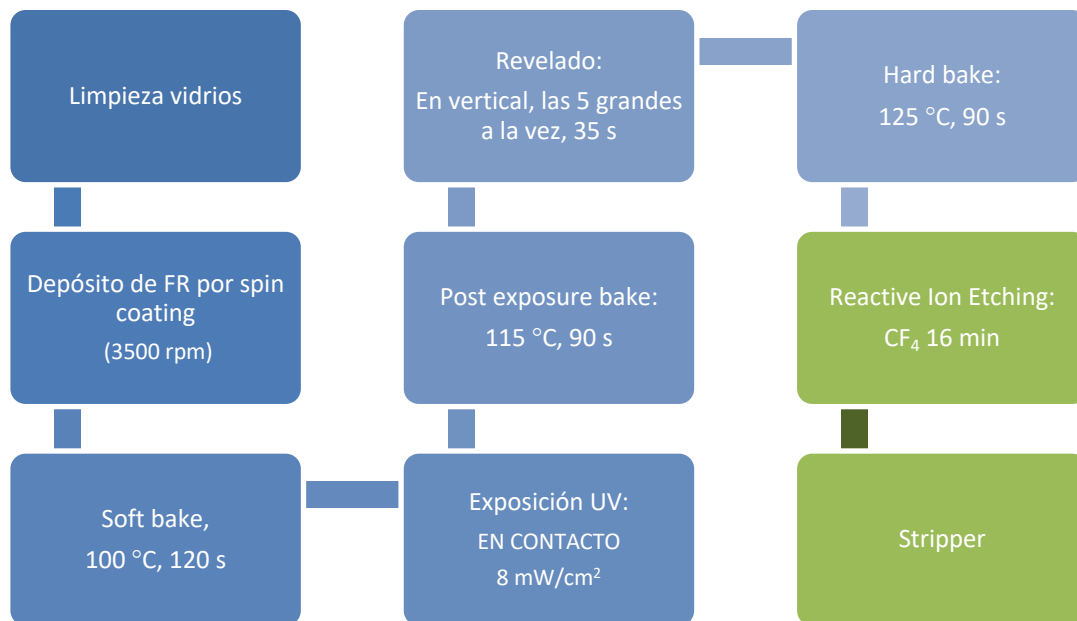
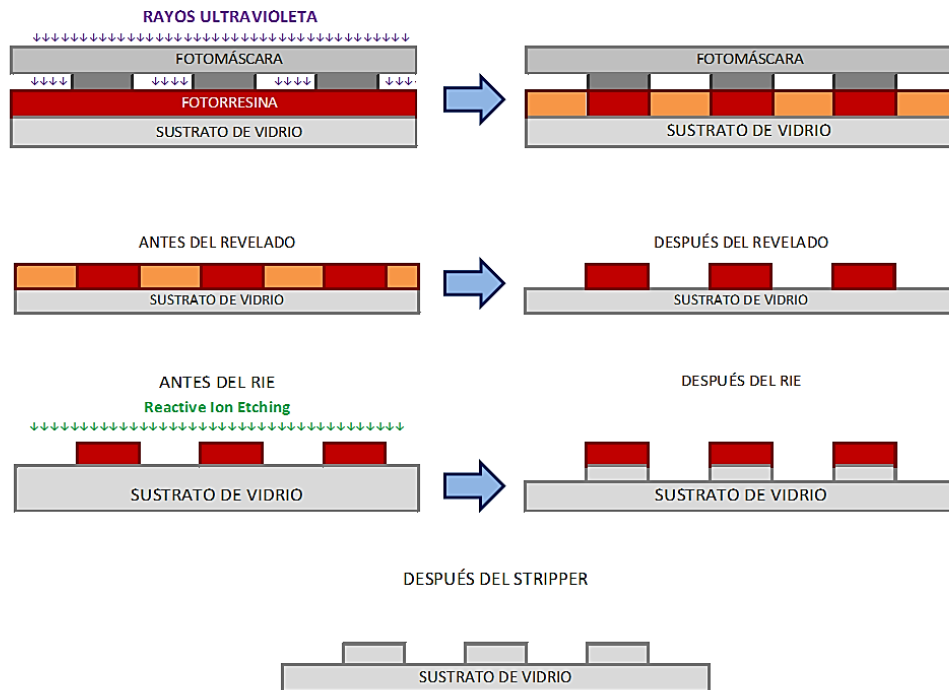


Figura 37: Esquema del proceso.



- > Parte oculta a la luz. Sigue siendo fotorresina.
- > Parte expuesta a la luz que ha cambiado. Ahora es 1H-Indeno 1-Ácido Carboxílico.

Figura 38: Esquema del proceso sobre la muestra.

5.2.1. Aplicación de la fotorresina

Tras la limpieza de los vidrios, el primer paso de la fabricación es la aplicación de la fotorresina (AZ MIR 701 Photoresist (29 CPS)) sobre la muestra. El proceso se realiza utilizando un *Spin coater* que se encargará de distribuir uniformemente la fotorresina haciendo girar la muestra, en este caso el vidrio, a una velocidad elevada. A tal fin, la muestra se coloca centrada en la base del *spin coater* y la fotorresina se deposita sobre su superficie con ayuda de una jeringuilla, evitando la formación de burbujas u otras incidencias que puedan comprometer la homogeneidad del depósito. Como se indica en la Figura 39, en el primer paso que durará 3 segundos, empieza a girar a una aceleración de 540 rpm/s hasta llegar a 500 rpm. Después en un segundo paso que dura 20 segundos, se utilizan dos recetas diferentes. La receta F, donde gira a 540 rpm/s hasta llegar a 3500 rpm, y la receta G, donde gira a una velocidad igual hasta llegar a 1000 rpm.

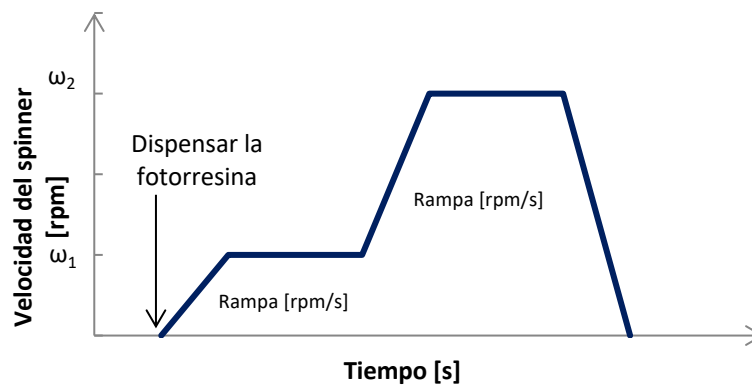


Figura 39: Velocidad del *spin coater*.

5.2.2. Softbake

Después de la aplicación de la fotorresina, la película tiene una concentración residual de disolvente de entre un 10%- 30%. Debido a esto se calienta para evitar la contaminación de la fotomáscara, prevenir las burbujas de nitrógeno y mejorar la adhesión de la capa, entre otros.

5.2.3. Exposición a luz ultravioleta a través de la fotomáscara

Este es el proceso clave en la fotolitografía. La luz ultravioleta se irradia a través de una fotomáscara con áreas opacas (realizadas mediante depósito de Cr) y transparentes con un patrón definido que queda sobre la superficie de la fotorresina. De este modo, solo son expuestas a la luz ultravioleta algunas partes de esta, mientras que otras quedan ocultas. El equipo que se utiliza para la irradiación de la fotorresina se llama insoladora.

Las moléculas fotosensibles de la fotorresina se descomponen al recibir la radiación ultravioleta. En esta reacción, el nitrógeno se libera y la molécula de agua absorbida del ambiente (se recomienda 40% de humedad relativa) se convierte en 1H-Indeno 1-Ácido Carboxílico. Este ácido se disuelve mejor en el revelador que la fotorresina inicial. De esta manera tenemos dos compuestos diferentes, aquellos a los que la luz ha cambiado la estructura y aquellos a los que no.

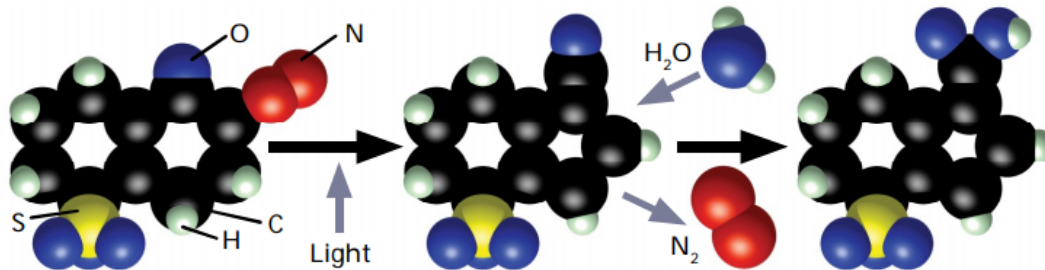


Figura 40: Proceso químico de la fotorreacción. [24]

En estos ensayos la fotomáscara de cromo de grosor 10 nm, tendrá la geometría que se muestra en la Figura 41. Cuatro recuadros de (50 x 50) mm cada uno con diferentes diámetros de estructura a saber 2 μm , 3 μm , 4 μm y 5 μm y con una separación de centro a centro de pilar de dos veces el diámetro. La fotomáscara se coloca en contacto sobre la muestra a estructurar. Debajo de cada zona de estructuras se encuentra una línea, que se ha denominado 'línea testigo', y es donde se toman algunas medidas para comprobar la altura de la fotorresina. Esta tipología que se repetirá periódicamente a lo largo de un área determinada no debe entenderse como 'rugosidad'. La rugosidad a la que se refiere este trabajo es a la de escala de nanómetros, y los pilares son de micrómetros.

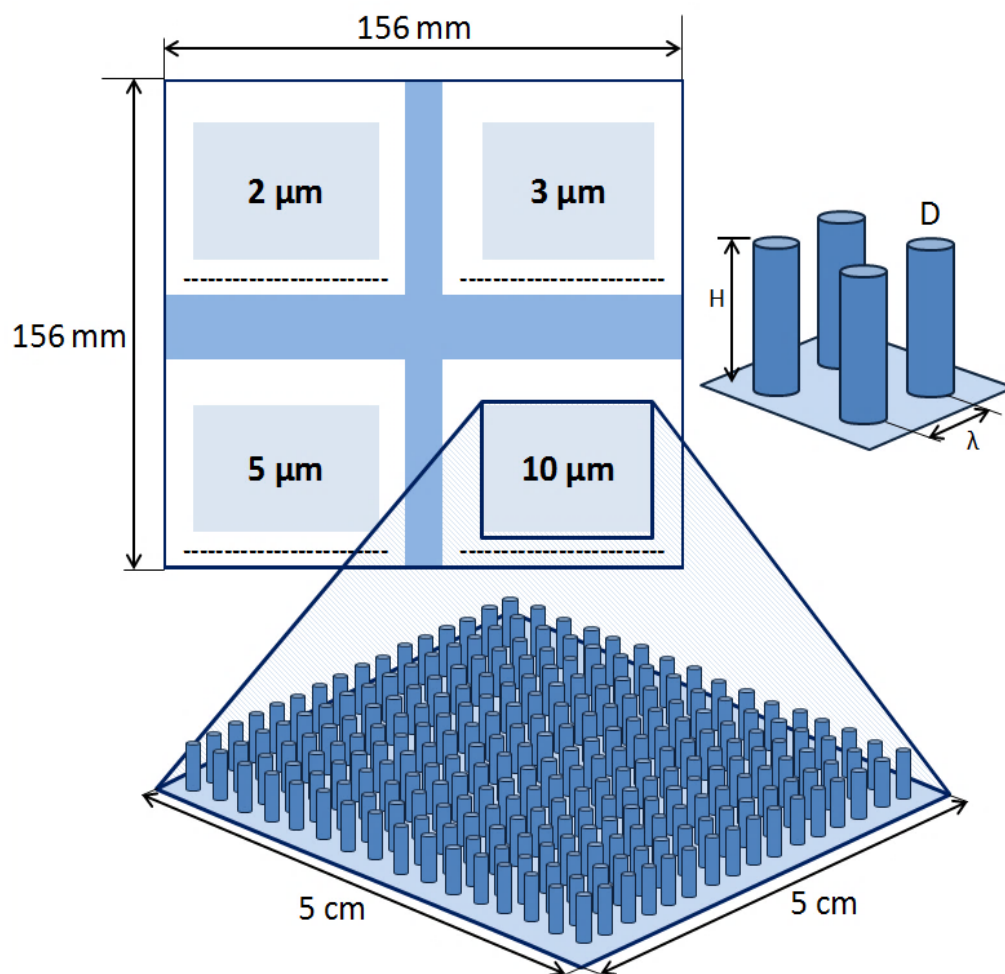


Figura 41: Detalle de la fotomáscara y su efecto en las estructuras.

5.2.4. Post exposure bake

Este término se refiere al proceso de recocido aplicado después de la exposición de la muestra aún sin revelar. Se calienta a 125°C durante 90 segundos en el *hot plate* y su objetivo es mejorar la adhesión. En vidrio puede no ser necesario.

5.2.5. Revelado

Para eliminar de la muestra la parte que ha sido expuesta a la luz ultravioleta (ácido) se utiliza un líquido llamado revelador (base) en este caso AZ 726 MIF Developer. Se realiza mediante una inmersión en vertical de la muestra en el revelador durante varios segundos, pasando posteriormente a un aclarado con agua.

La imagen con microscopio óptico de una superficie sometida al revelador que ha sido texturizada y otra que no, puede apreciarse de la siguiente manera.

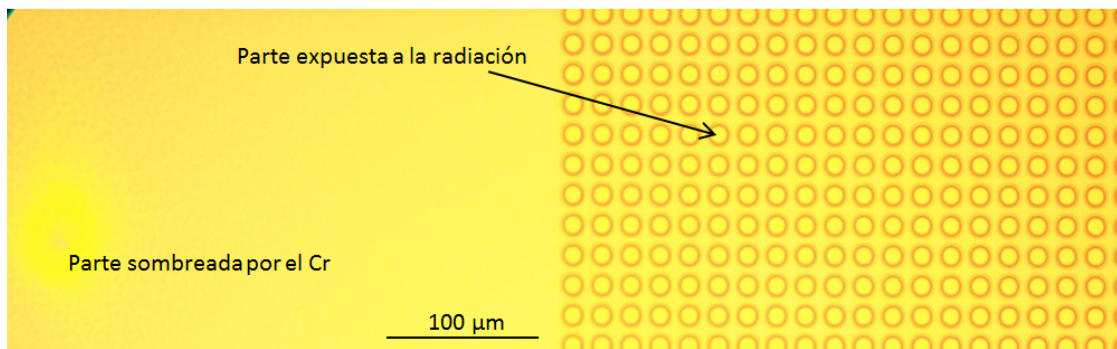


Figura 42: Vista a microscopio óptico de una parte texturizada y otra sin texturizar (con fotorresina).

5.2.6. Ataque seco (RIE)

El RIE (*Reactive Ion Etching*) es un grabado en seco en el que se utiliza un bombardeo de iones producidos con el paso de un gas por un plasma para eliminar el material depositado en el sustrato. El plasma se genera a baja presión gracias a un campo electromagnético. Los iones atacan agresivamente en dirección perpendicular a la superficie, tanto a la fotorresina como al vidrio, consiguiéndose una estructura con el dibujo de la máscara.

5.2.7. Stripper (Eliminación total de la fotorresina)

Este proceso se realiza en un banco químico. Para ello se utiliza una disolución semi orgánica donde se ataca la fotorresina que no ha sufrido exposición de luz ultravioleta y restos que hayan podido quedar de la fotorresina tras el ataque RIE.

5.3. Caracterización

5.3.1. Caracterización mediante microscopía óptica

Para esta caracterización se ha utilizado un microscopio Nikon Eclipse. Este microscopio tiene cuatro objetivos (5 aumentos, 10 aumentos, 20 aumentos y 100 aumentos). El objetivo es medir los diámetros exterior e interior de los pilares formados en los diferentes tiempos de exposición para cada muestra. Puesto que no es un proceso perfecto, los pilares no tienen forma cilíndrica, sino que tienen forma de cono truncado, así se observa en la Figura 43. Para los de diámetro 5 μm y 10 μm se ha utilizado una lente de 20 aumentos (x20), mientras que para los de 2 μm y 3 μm se ha utilizado una de 100 aumentos (x100).

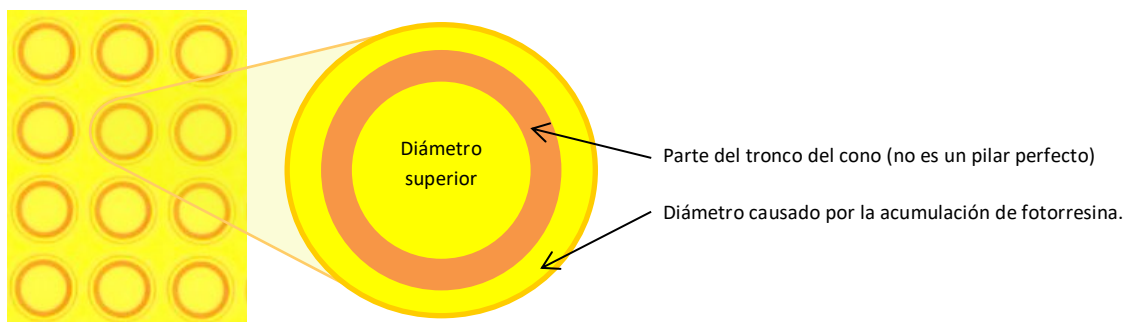


Figura 43: Vista a detalle de las estructuras en el microscopio óptico.

Unos ejemplos de medición antes del proceso RIE y después del stripper son las siguientes imágenes.

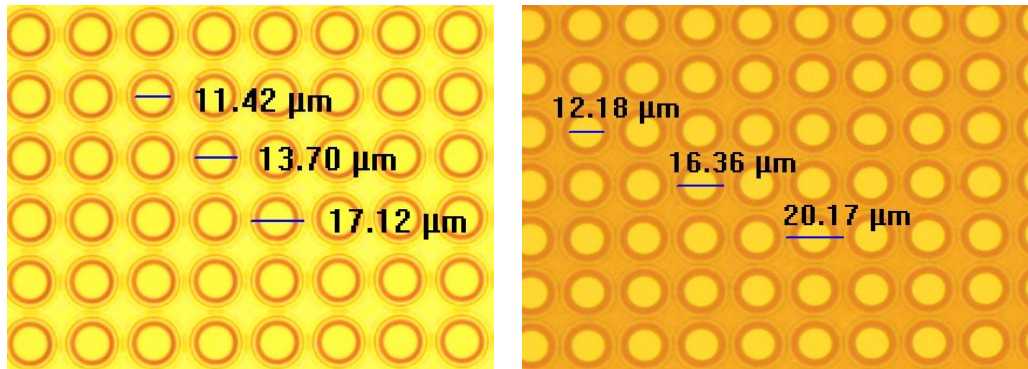


Figura 44: Estructuras de diámetro 10 μm de la muestra 42.0057_42 antes del RIE y después del stripper.

Durante el proceso se observaron algunas pequeñas incidencias causadas por gotas de agua o pequeñas partículas como se puede ver en las siguientes fotografías.

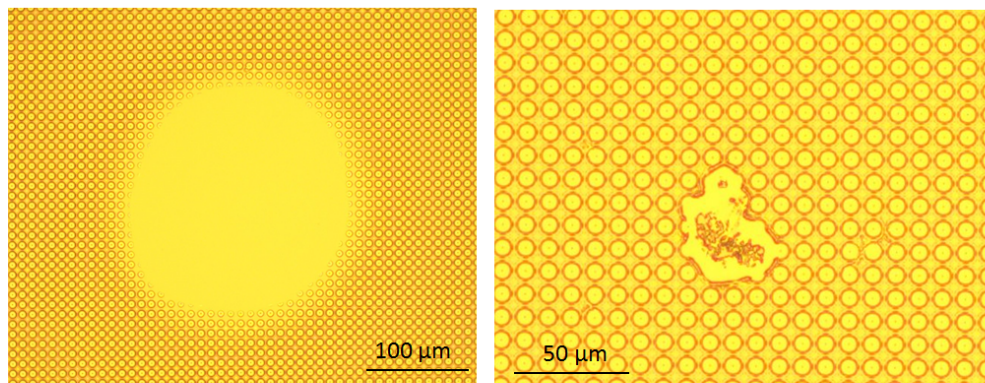


Figura 45: Incidencias del proceso de fotolitografía observadas a microscopio óptico.

5.3.2. Caracterización mediante perfilometría mecánica

El perfilómetro mecánico o de contacto consta de un estilite que se desplaza a través de la muestra midiendo el desplazamiento vertical. Se puede utilizar para crear perfiles de una superficie, para crear mapas 3D, etc. Se ha utilizado el perfilómetro *Dektak 150 surface profiler* con un estilite de 2,5 μm .



Figura 46: Estilite de 2 μm del perfilómetro.

En esta caracterización se han realizado tres medidas en cada zona de estructuras del mismo diámetro sobre la línea a la que se ha denominado testigo (A, B y C), de tal manera que puede medirse la altura de la fotorresina en las diferentes zonas de la muestra. Como el foco de rayos ultravioleta no irradia todas las zonas por igual se habrá eliminado mejor la fotorresina en las zonas cercanas a la cruz interior que en las zonas exteriores.

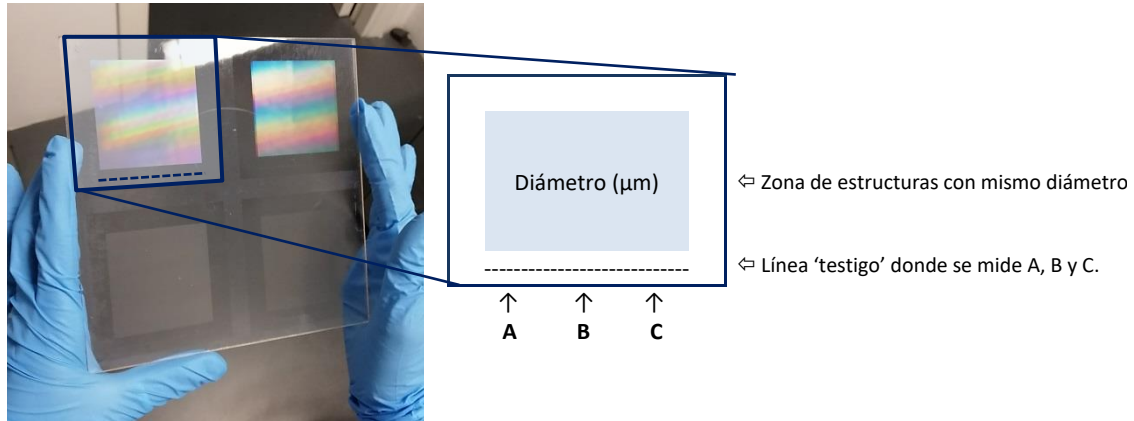


Figura 47: Esquema de la toma de medidas sobre la línea testigo.

El perfil que se ilustra es de una de las muestras que se comentará más adelante. En concreto en la zona de estructuras de diámetro $10\ \mu\text{m}$ (con un tiempo de exposición de 11 segundos). En la gráfica se muestran dos pilares, puede verse claramente que en el fondo la fotorresina no se ha eliminado completamente. Algo que ya se había deducido de la imagen a microscopio.

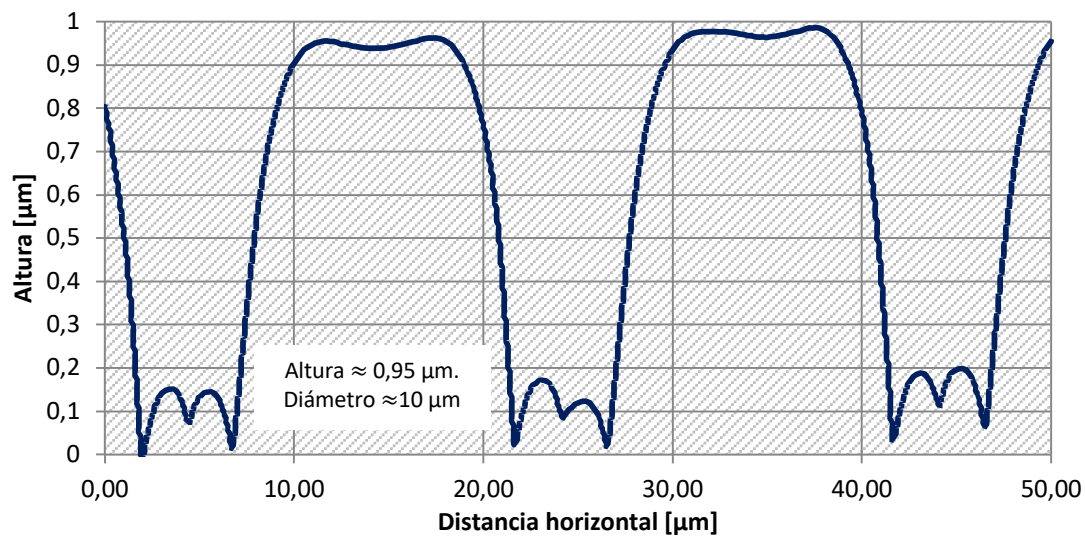
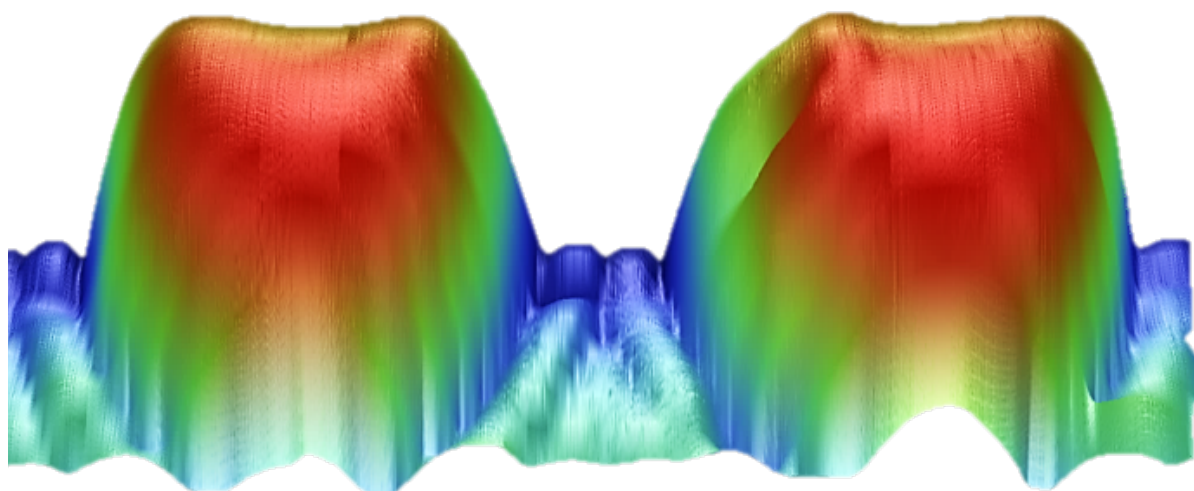
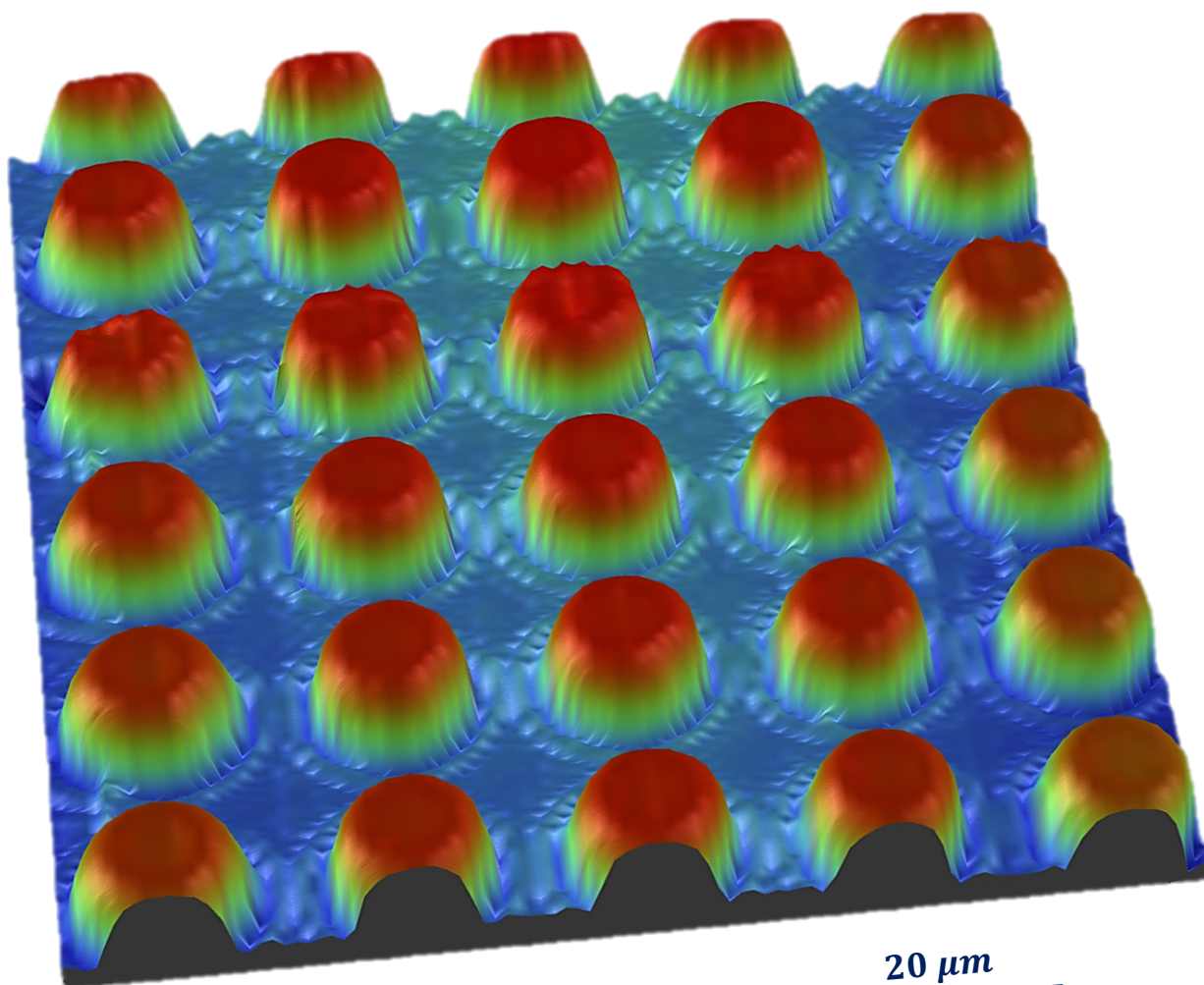


Figura 48: Perfil realizado de la muestra 42.0057_42 mediante perfilometría mecánica antes del RIE.

Debido a los posibles errores que pueden surgir por el desconocimiento exacto de la posición de la línea vertical que está tomando el perfilómetro, resulta más esclarecedor hacer un mapa 3D de la superficie. En este caso, se han trazado un mapa de dos estructuras de $50\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$ y un mapa de dimensiones $100\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m}$ de las estructuras de $10\ \mu\text{m}$. El resultado es espectacular a nivel visual. Claramente se ven las estructuras y el fondo con restos de fotorresina.



20 μm



20 μm

Figura 49: Detalle de las estructuras de los diámetros de 10 μm de la muestra 42.0057_42.

Como ya se ha observado las estructuras distan mucho de ser ideales. En el siguiente gráfico se observa la diferencia tanto de altura como de anchura de las estructuras de la muestra 47 después del stripper.

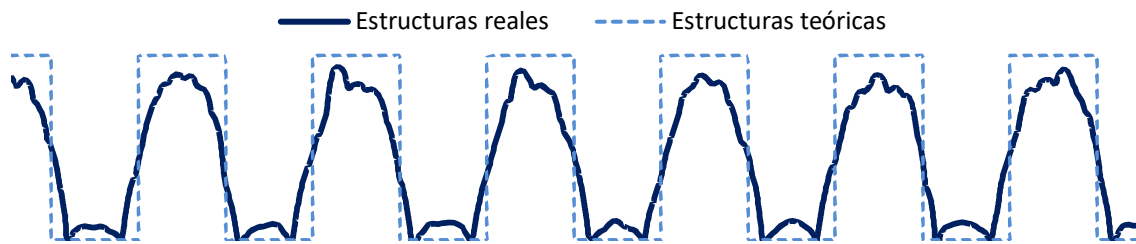


Figura 50: Estructuras reales frente a las teóricas.

5.4. Primera prueba

5.4.1. Fabricación de las estructuras

En esta primera prueba se fabricaron cuatro muestras de vidrio con diferentes tiempos de exposición. Debido a sus características adecuadas, se ha seleccionado la muestra 42.0057-42 porque era la que más altura presentaba, para su posterior ataque mediante RIE.

Número de muestra	Tiempo de exposición (s)	RIE	STRIPPER
42.0057-39	8 segundos	-	-
42.0057-40	9 segundos	-	-
42.0057-41	10 segundos	-	-
42.0057-42 (seleccionada)	11 segundos	CF4 40 sccm	SÍ

Figura 51: Tabla muestras del primer proceso.

5.4.2. Tabla resumen de todas las muestras

Tabla 4: Tabla de resultados de la primera prueba.

Nombre	Procesos		Tras la fotolitografía		Tras el RIE		Tras el stripper	
			Altura [μm]	Diámetro [μm]	Altura	Diámetro	Altura	Diámetro
42.0057_39	Fotolitografía	D5		8				
		D10		13				
		Testigo	0,46					
42.0057_40	Fotolitografía	D5		8				
		D10		13				
		Testigo	0,59					
42.0057_41	Fotolitografía	D5		8				
		D10		13				
		Testigo	0,58					
42.0057_42	Fotolitografía	D5	0,68	8	0,37	7	0,29	6
	RIE	D10	0,86	13	0,43	13	0,30	14
	Stripper	Testigo	0,76	-	-	-	-	-

La altura que se ha conseguido finalmente es de 300 nm. Una altura muy pequeña en comparación con el diámetro de las estructuras. El siguiente objetivo fue intentar aumentar la altura de las estructuras. En las siguientes imágenes se muestra el efecto del Stripper sobre las estructuras.

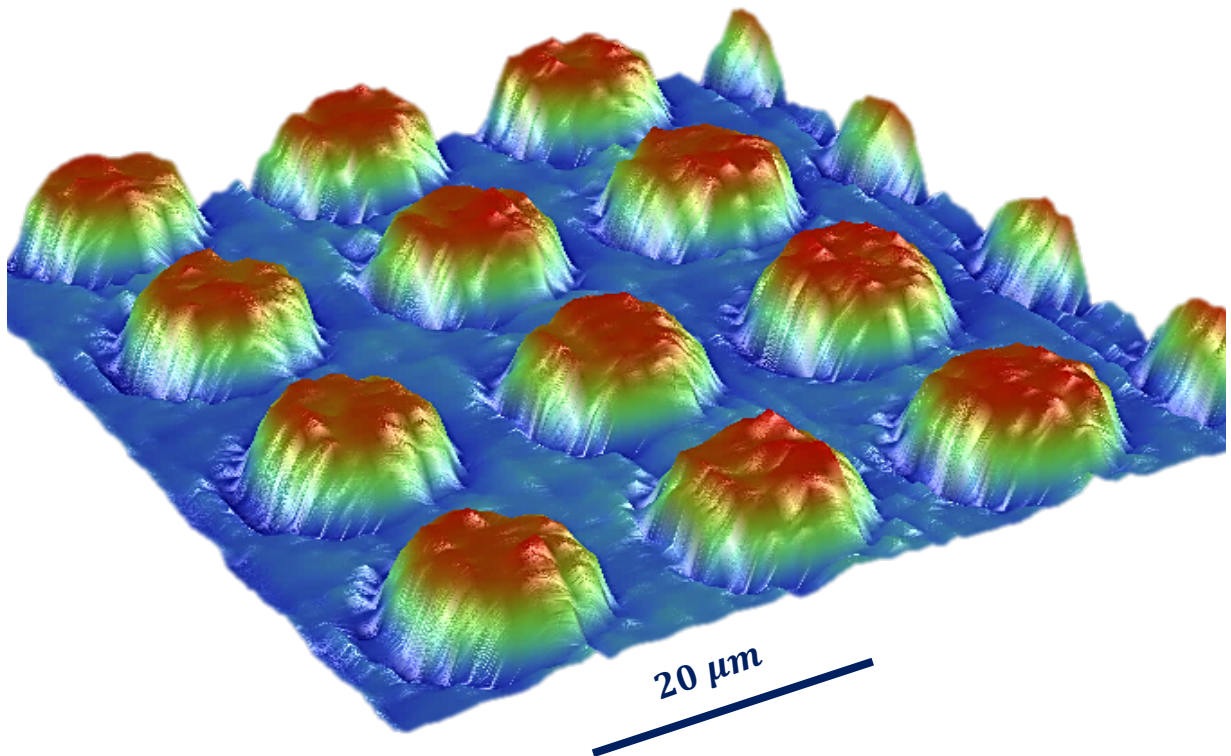


Figura 52: Estructuras de 10 μm de la muestra 42.0057_42 después del RIE.

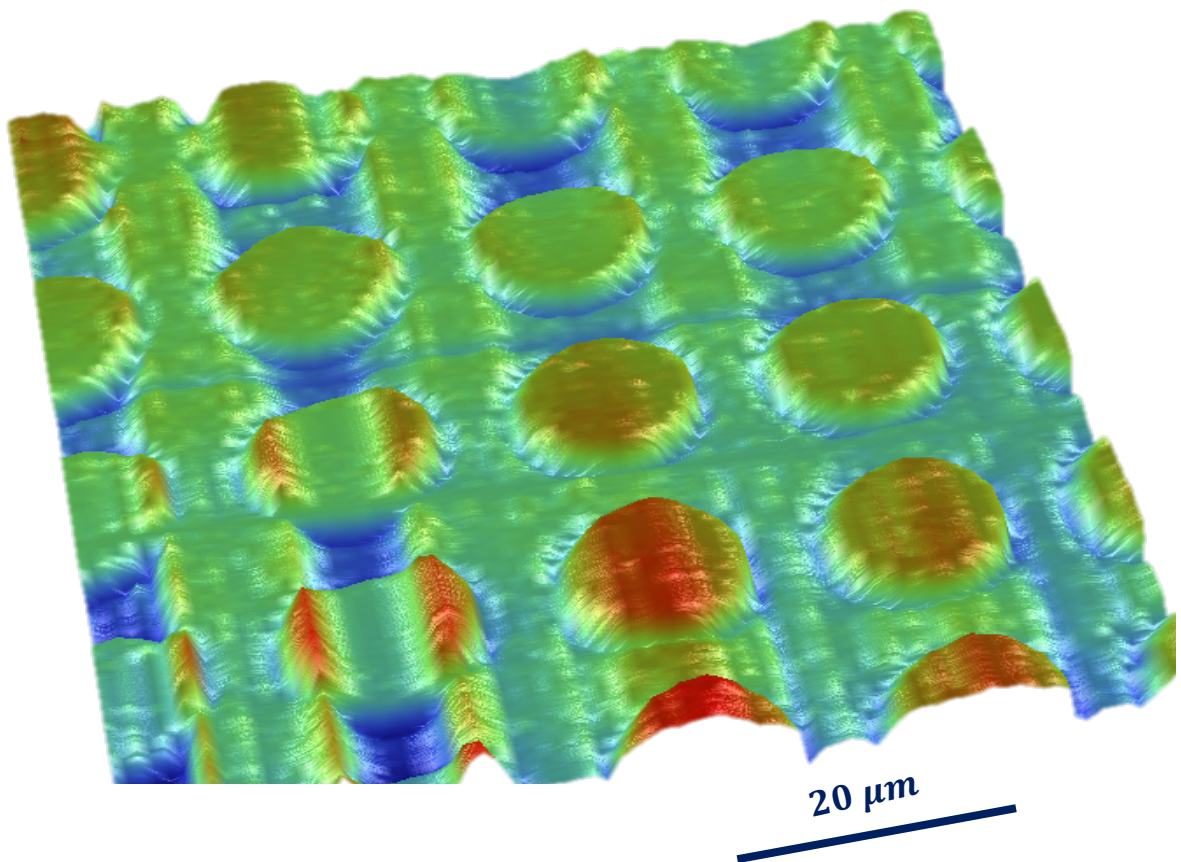


Figura 53: Estructuras de 10 μm de la muestra 42.0057_42 después del Stripper.

Con los datos totales se ha realizado una gráfica en la que se muestra el valor medio de la altura de la fotorresina en función al tiempo de exposición a la radiación ultravioleta. Se ha observado que hay algunos puntos que quedan poco uniformes y que las estructuras son mejorables.

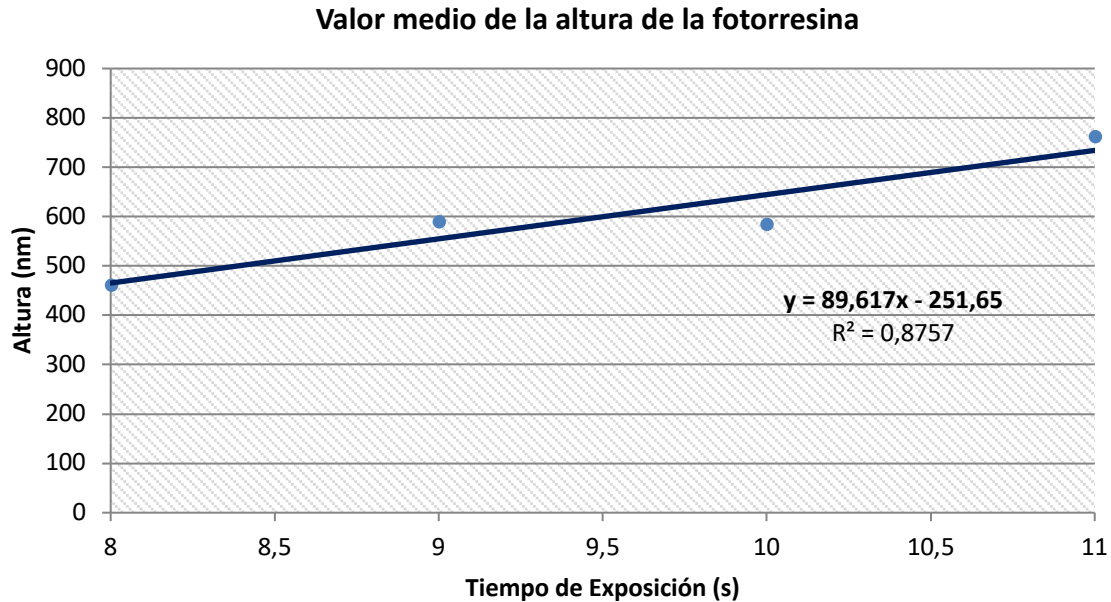


Figura 54: Valor medio de la altura de la fotorresina en función del tiempo de exposición.

5.5. Estudio de grosor

5.5.1. Esquema del proceso

El objetivo de este nuevo experimento era fabricar estructuras con alturas mayores. A tal fin, sobre seis muestras y con velocidades de giro del spinner de 1000, 1500 y 2000 rpm, se han realizado unas líneas con acetona sobre las muestras con el objetivo de hacer un estudio de grosores de fotorresina variando el tiempo de exposición. Dos en cada zona; izquierda superior, derecha superior, centro, izquierda inferior y derecha inferior. En cada zona, se van a realizar cinco medidas de altura de la fotorresina con el perfilómetro. El objetivo de esta prueba es ver la influencia de la velocidad del spin coater en la altura y uniformidad de la resina. El proceso es el siguiente:

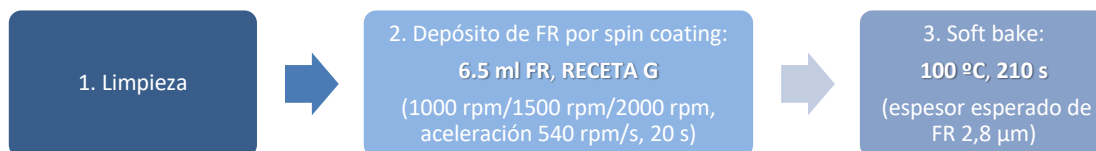


Figura 55: Esquema del proceso del estudio de grosor.

Las líneas sobre las muestras EG3u_G, H, I se repartirían de la siguiente manera:

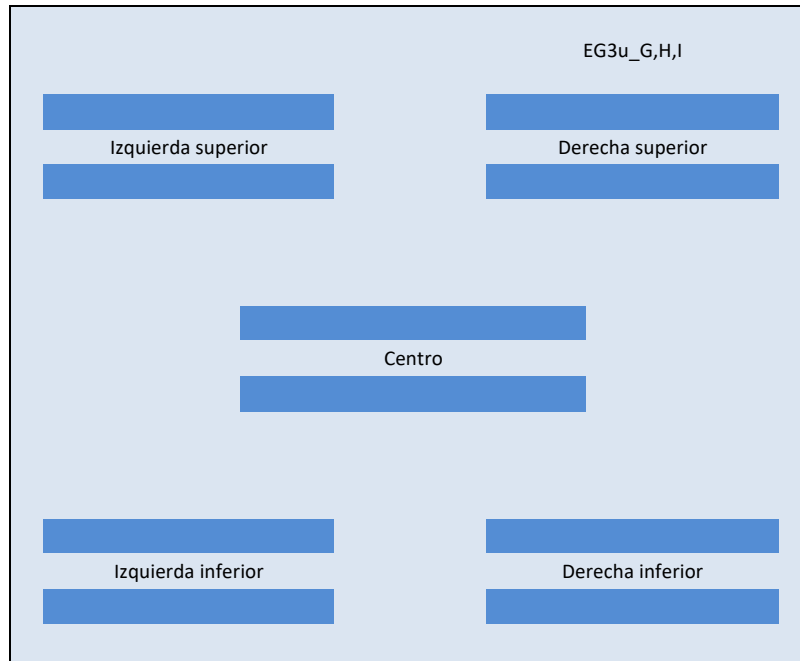


Figura 56: Esquema de las líneas de acetona en la muestra.

5.5.2. Tabla resumen de todas las muestras

Tabla 5: Tabla resumen de las muestras del estudio de grosor de la fotorresina.

Velocidad [rpm]	1000		1500		2000	
Muestra	EG3u_G1	EG3u_G2	EG3u_H1	EG3u_H2	EG3u_I1	EG3u_I2
Promedio altura [μm]	2,87	2,81	2,09	2,09	1,69	1,66
Desv. Estándar [%]	1,6	2,7	2,7	2,1	2,4	2,6

En la siguiente gráfica se representan los valores hallados durante los ensayos frente a los suministrados en las especificaciones por el fabricante. Las barras de error aseguran que los valores son realmente ajustados.

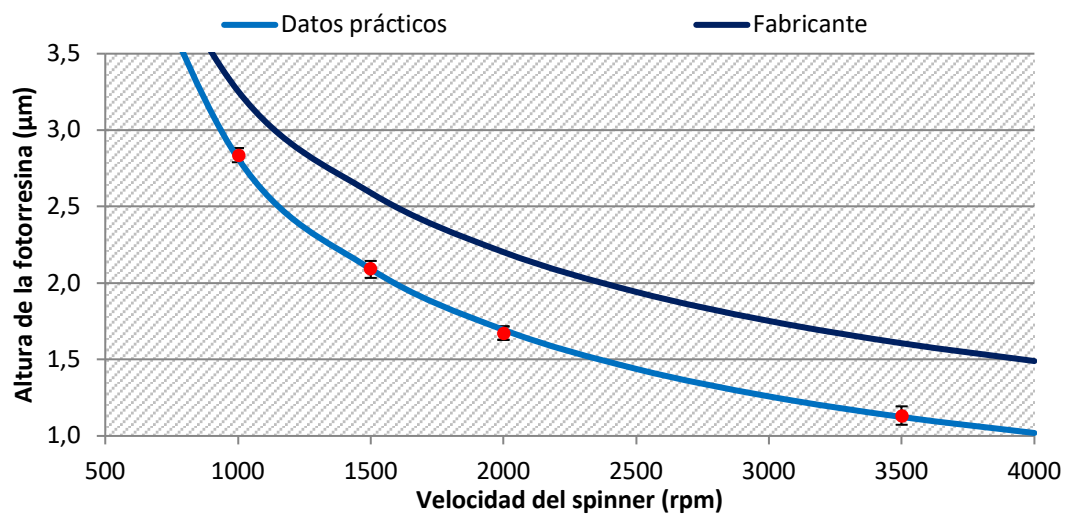


Figura 57: Altura de la fotorresina frente a la velocidad de giro del spinner.

5.6. Segunda prueba

Esta segunda fabricación se realiza con el objetivo de aumentar la altura de las estructuras fabricadas a 2800 nm. De la ecuación de la línea de tendencia del valor medio de la fotorresina trazado durante la primera prueba (Figura 54) se va a calcular el tiempo de exposición a los rayos ultravioleta.

$$\text{Línea de tendencia de gráfica} \rightarrow \text{Altura}[\text{nm}] = 89,617 \cdot \text{Exposición}[\text{s}] - 251,65$$

$$\text{Exposición}[\text{s}] = \frac{\text{Altura}[\text{nm}] + 251,65}{89,617} = \frac{2800 + 251,65}{89,617} = 34,0521 \text{ s}$$

Esto significa que si se quiere lograr una altura de fotorresina de 2800 nm basándonos en los cálculos anteriores, deberíamos tener un tiempo de exposición de 34 segundos. Por eso, en esta prueba los tiempos de exposición estarán comprendidos entre 26 y 38 segundos.

Tabla 6: Estructuras del segundo proceso.

Número de muestra	Exposición a rayos ultravioleta	RIE	STRIPPER
42.0057-43	26 segundos	-	-
42.0057-44 (Seleccionada)	30 segundos	CF4 40 sccm	SÍ
42.0057-45	32 segundos	-	-
42.0057-46 (Seleccionada)	34 segundos	SF6 80 sccm	-
42.0057-47 (Seleccionada)	38 segundos	CF4 40 sccm	SÍ

5.6.1. Tabla resumen de todas las muestras

De todas las muestras se han seleccionado, por la altura de sus estructuras, la muestra 42.0057_44, 42.0057_46 y 42.0057_47 para el ataque RIE.

Tabla 7: Tabla resumen de todas las muestras de la segunda tanda.

Nombre	Procesos		Tras la fotolitografía		Tras el RIE		Tras el stripper	
			Altura [μm]	Diámetro [μm]	Altura	Diámetro	Altura	Diámetro
42.0057_43	Fotolitografía	D5	1,62	5				
		D10	2,40	10				
		Testigo	1,92	-				
42.0057_44	Fotolitografía	D5	1,77	4			0,98	5
	RIE	D10	2,88	9			1,13	9
	Stripper	Testigo	2,10	-				
42.0057_45	Fotolitografía	D5	1,14	2				
		D10	2,82	9				
		Testigo	2,24	-				
42.0057_46	Fotolitografía	D5	1,15	1			0,56	5
	RIE	D10	2,78	10			1,17	11
	Stripper	Testigo	2,27					
42.0057_47	Fotolitografía	D5	2,1	5			0,80	6
	RIE	D10	2,22	9			1,13	14
	Stripper	Testigo	2,41					

Las siguientes imágenes muestran el efecto del RIE y el stripper de las estructuras de 10 μm la muestra 42.0057_47.

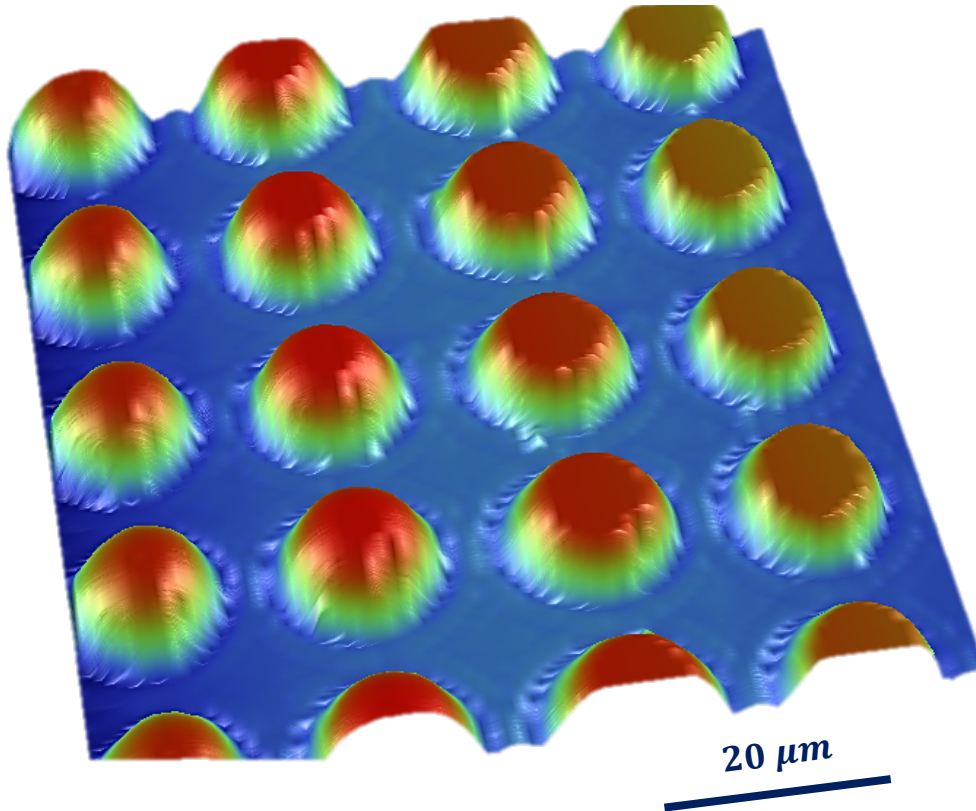


Figura 58: Estructuras de 10 μm de la muestra 42.0057_47 antes del RIE.

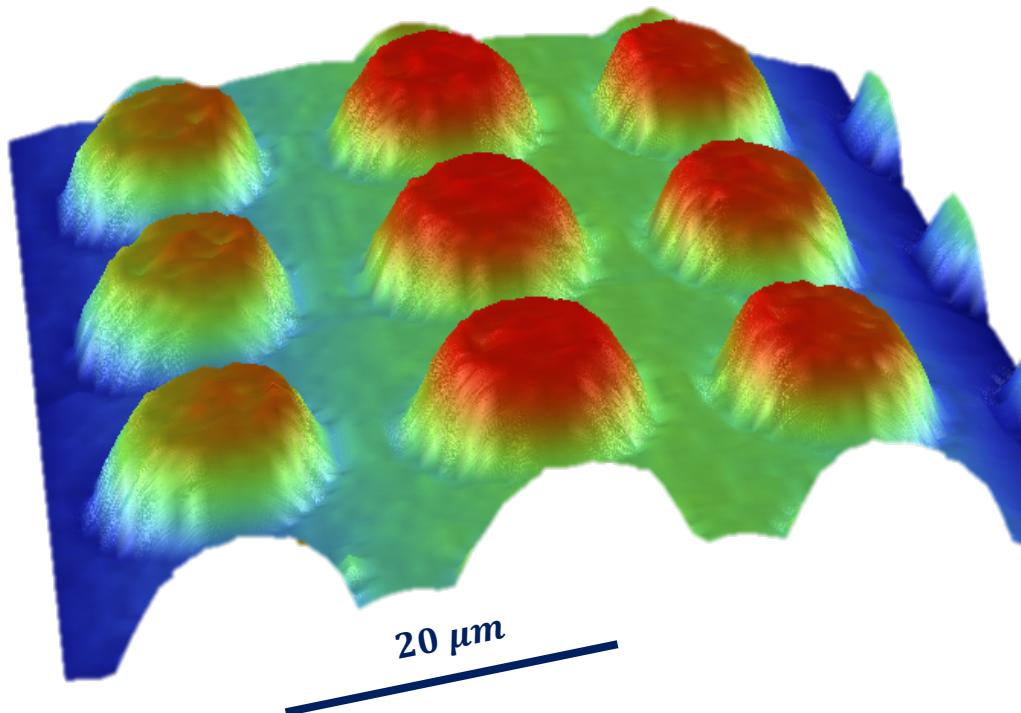


Figura 59: Estructuras de 10 μm de la muestra 42.0057_47 después del stripper

Los valores del primero y segundo ensayo en función del tiempo de exposición se recogen a continuación. Tienen una tendencia clara, aumentar el tiempo de exposición supone una altura mayor de la fotorresina, como se había calculado.

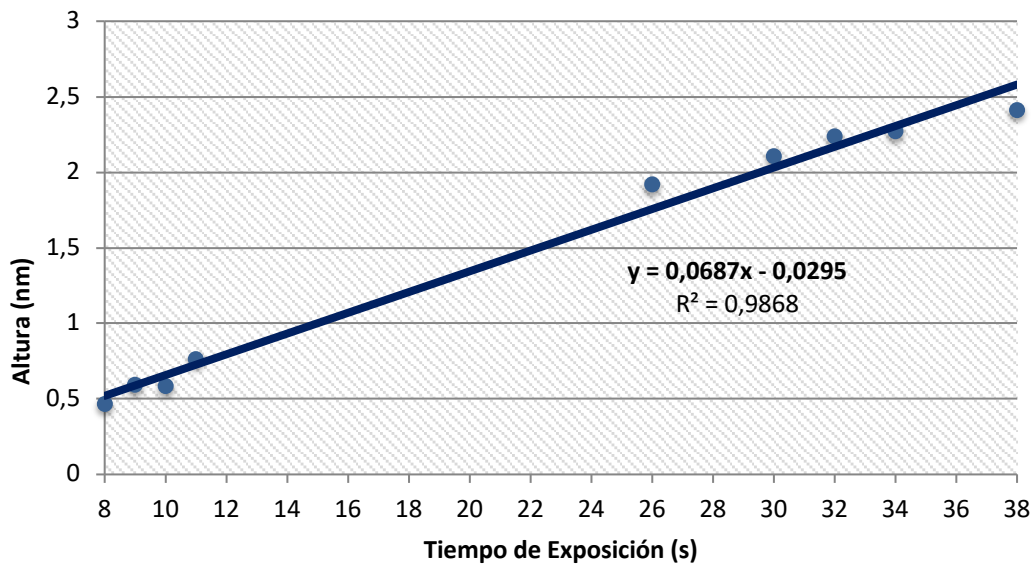


Figura 60: Valor medio de la altura de la fotorresina en función del tiempo de exposición.

A continuación, se muestra un resumen con las muestras seleccionadas para las pruebas de suciedad y sus características principales.

Tabla 8: Muestras definitivas sobre las que se harán las pruebas de suciedad.

Muestras		Altura [nm]	Diámetro [μm]	Rugosidad nanométrica [m]	Rugosidad micrométrica [m]	
Vidrio virgen		-	-	1,10E-09	-	
420057	42	D = 5 μm	290	6,1	10,7E-9	9,39E-08
		D = 10 μm	300	14,2	10,7E-9	9,36E-08
420057	44	D = 5 μm	980	4,57	10,7E-9	3,08E-07
		D = 10 μm	1130	9,13	10,7E-9	3,83E-07
420057	46	D = 5 μm	560	4,57	10,7E-9	2,07E-07
		D = 10 μm	1170	10,65	10,7E-9	3,40E-07
420057	47	D = 5 μm	800	6,09	10,7E-9	3,02E-07
		D = 10 μm	1130	13,7	10,7E-9	4,44E-07

6. PRUEBAS DE ENSUCIAMIENTO

En este campo, en el que se está investigando intensamente, no hay pruebas estandarizadas definidas para determinar la eficacia anti-suciedad de los recubrimientos. La empresa DSM y los creadores del material SolarSharc®, han desarrollado unos test para sus pruebas en seco y con agua. El objetivo es ver cómo se comporta el polvo y la suciedad frente al efecto del agua sobre él. Esta prueba consiste en depositar cinco capas de suciedad, en este caso polvo de Arizona, una encima de otra en periodos de cuatro horas durante 20 horas. Después de cada depósito las muestras se calientan a 45°C.

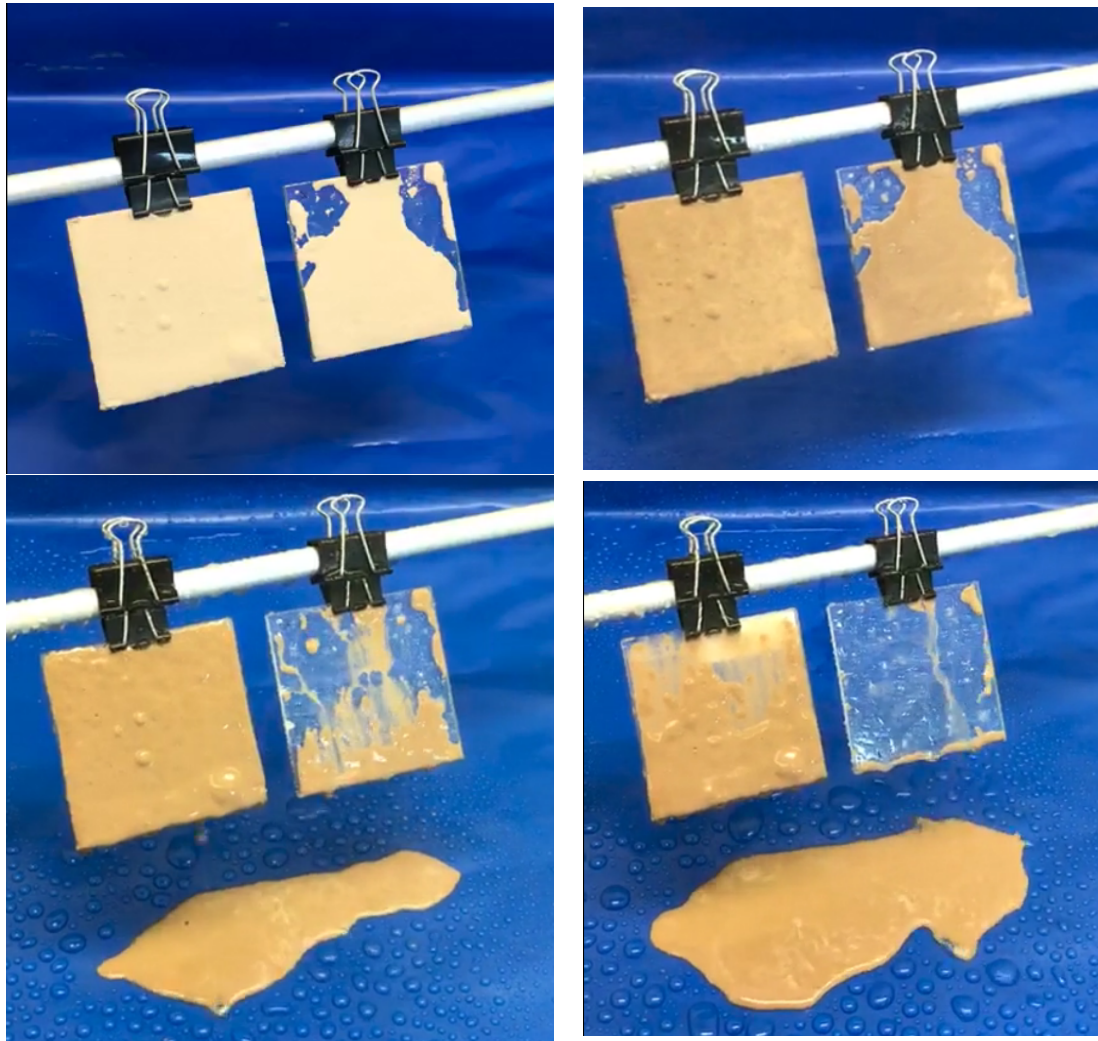


Figura 61: Pruebas con agua del producto SolarShare® [25].

También el Instituto Fraunhofer CSP ha desarrollado una prueba mucho más sofisticada que consiste en una cámara climática en la que se pueden modificar la temperatura, inclinación de las muestras, humedad, velocidad del viento e iluminación. De esta manera, es posible realizar ensayos acelerados de los mecanismos de adherencia.

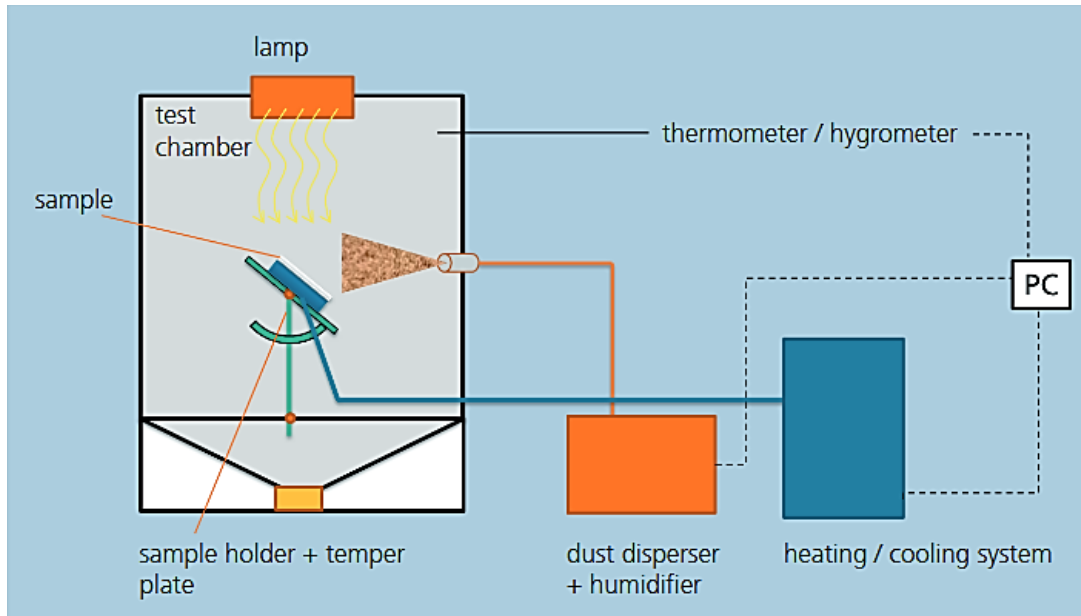


Figura 62: Esquema de funcionamiento de la cámara de Fraunhofer [26].

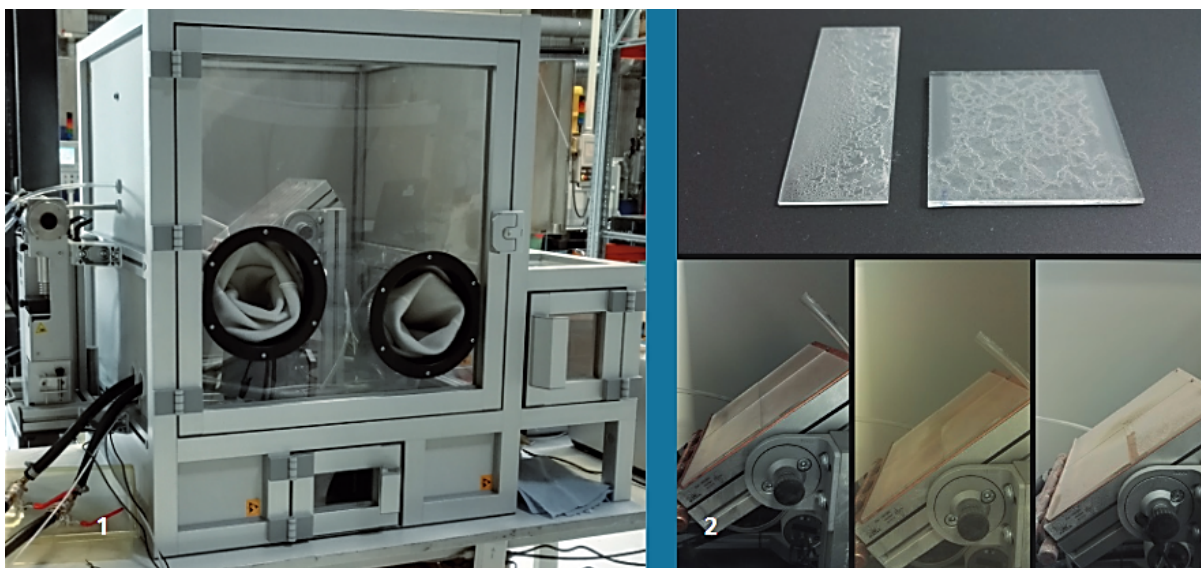


Figura 63: Detalle de la cámara y las muestras de Fraunhofer [26].

El ensayo desarrollado en este trabajo fin de máster se basa en uno desarrollado por la empresa DSM® [27]. En el procedimiento desarrollado por DSM®, la muestra se somete a 300 ciclos de oscilaciones (100 ciclos por minuto) con la arena previamente vertida sobre la misma en un ambiente cerrado. El objetivo es ver cómo se comportan las estructuras solo con la humedad relativa del ambiente, sin aplicar agua. En el presente Trabajo Fin de Máster se ha desarrollado un protocolo en el que primeramente se pesan las muestras, a continuación se deposita la suciedad sobre las mismas, tras lo cual se realizan, en el plano horizontal, 20 movimientos lineales en una dirección y otros 20 en la otra, como se aprecia en la Figura 65. Finalmente, las muestras se vuelven a pesar. A continuación, se muestra la ruta de procesos:

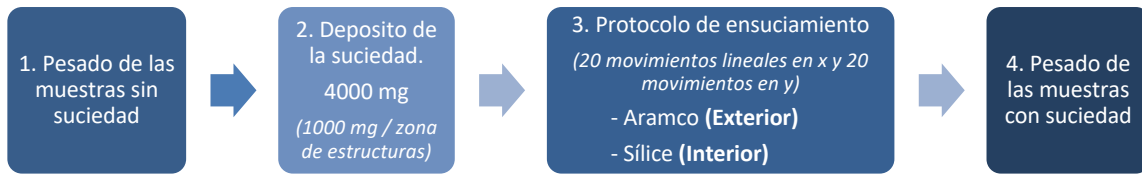


Figura 64: Ruta de procesos de las pruebas de suciedad.

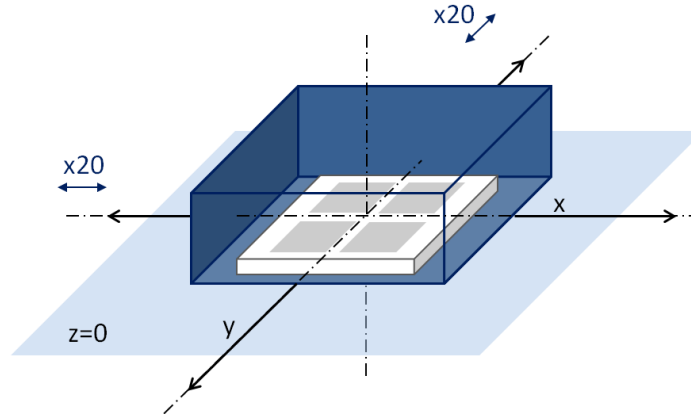



Figura 65: Proceso de ensuciado en laboratorio.

En este experimento se van a realizar cinco pruebas para cada una de los dos tipos de suciedad. Estos son Aramco y Sílice y sus características son las siguientes:

Tabla 9: Características de la Sílice y Aramco Test Dust

	Sílice	Aramco Test Dust																
Estado físico	Sólido	Sólido																
Color	Blanco	Amarillo - Marrón rojo																
Tamaño de partículas	$60 \mu\text{m} < x < 100 \mu\text{m}$	$< 100 \mu\text{m}$ (50% es $< 10 \mu\text{m}$)																
Solubilidad	Insoluble	Insoluble/Soluble																
Composición	Dióxido de silicio 100%	<table border="0"> <tr> <td>Sales disueltas $< 5 \mu\text{m}$</td> <td>10%</td> </tr> <tr> <td>Óxido de aluminio</td> <td>8-14 %</td> </tr> <tr> <td>Óxido de calcio (mineral)</td> <td>2,5-5,5 %</td> </tr> <tr> <td>Óxido de potasio (mineral)</td> <td>2-5 %</td> </tr> <tr> <td>Óxido de sodio (mineral)</td> <td>1-4 %</td> </tr> <tr> <td>Óxido férrico</td> <td>4-7 %</td> </tr> <tr> <td>Óxido de magnesio</td> <td>1-2 %</td> </tr> <tr> <td>Dióxido de titanio</td> <td>0-1 %</td> </tr> </table>	Sales disueltas $< 5 \mu\text{m}$	10%	Óxido de aluminio	8-14 %	Óxido de calcio (mineral)	2,5-5,5 %	Óxido de potasio (mineral)	2-5 %	Óxido de sodio (mineral)	1-4 %	Óxido férrico	4-7 %	Óxido de magnesio	1-2 %	Dióxido de titanio	0-1 %
Sales disueltas $< 5 \mu\text{m}$	10%																	
Óxido de aluminio	8-14 %																	
Óxido de calcio (mineral)	2,5-5,5 %																	
Óxido de potasio (mineral)	2-5 %																	
Óxido de sodio (mineral)	1-4 %																	
Óxido férrico	4-7 %																	
Óxido de magnesio	1-2 %																	
Dióxido de titanio	0-1 %																	
																		
	1000 mg de Sílice	1000 mg de Aramco																

Sobre la muestra se van a verter 4000 mg en total (1000 mg por cada zona de estructuras). Después de los movimientos, como se aprecia en la Figura 66, se extrae la muestra con cuidado, y una parte del polvo depositado caerá, pero otra parte de la suciedad permanece adherida.



1.- Suciedad depositada inicial.

2.- Parte de la suciedad se cae.

3.- Suciedad finalmente adherida.

Figura 66: Muestra de vidrio virgen después de las pruebas de ensuciamiento con Sílice.

A modo ilustrativo de cómo queda el vidrio con la Aramco test dust, en la siguiente imagen se aprecia el vidrio antes de los movimientos y después.

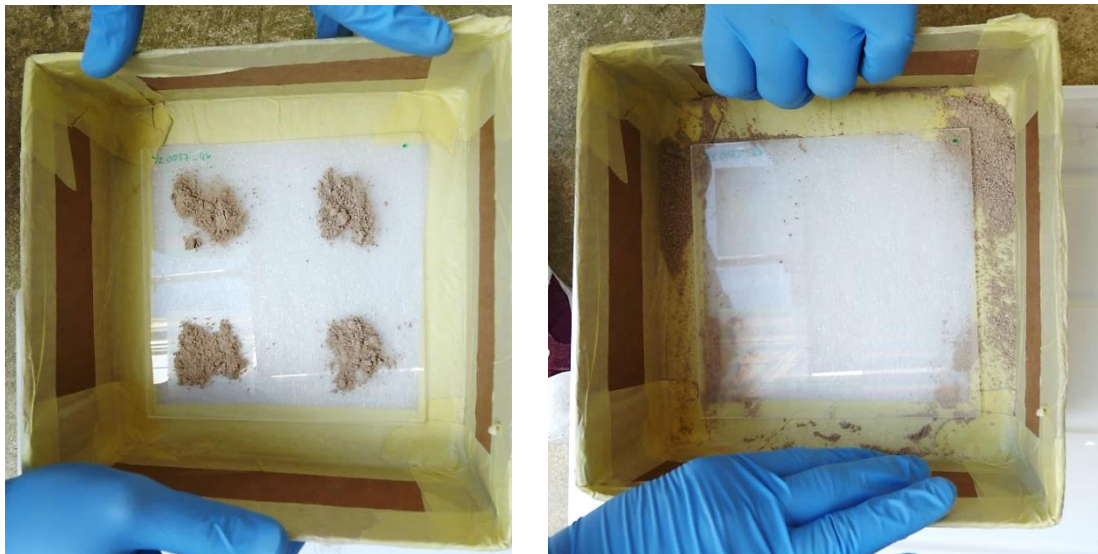


Figura 67: Antes y después de la suciedad en la muestra.

6.1. Resultados

La cantidad de suciedad adherida a la superficie de la muestra se calcula como la diferencia del peso de la muestra tras el proceso de ensuciamiento menos el peso inicial de la muestra (sin suciedad). En la siguiente gráfica se presenta la suciedad adherida para las muestras incluyendo en este caso un vidrio sin estructurar. Tal y como se puede apreciar de la Figura 68, las muestras con estructuras muestran una leve función antisuciedad, para ambos tipos de suciedad, en comparación el con vidrio sin estructuras. La sílice, es decir, las partículas más grandes, quedan adheridas en mayor medida que las de Aramco Test Dust, en todos los vidrios, incluso en el vidrio sin estructurar. Este comportamiento era el esperado, como se veía previamente en la Figura 21. Los días que se realizaron los experimentos con Sílice de humedad relativa

era de un 25% y para el Aramco test dust de un 55%. Los datos que se muestran en la Figura 68 corresponden a los valores promediados de 4 experimentos.

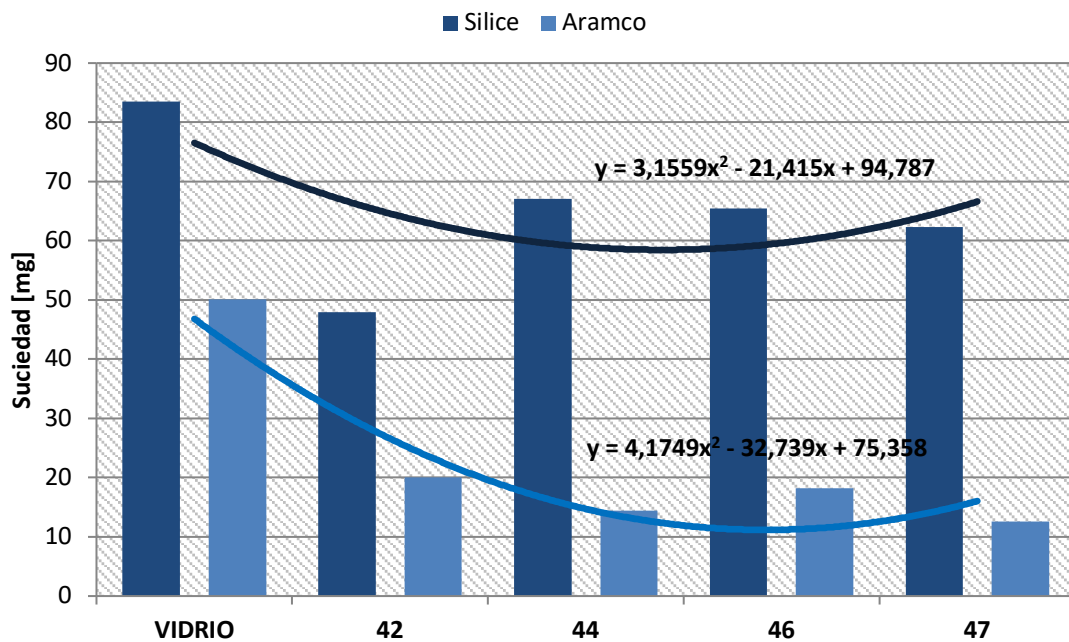


Figura 68: Suciedad adherida en las muestras tras el ensayo de ensuciamiento.

El principal objetivo del proyecto era ver el efecto de las estructuras en el fenómeno de la adherencia de la suciedad. Con este fin se representan los gramos de suciedad dependiendo de la altura de las estructuras en la Figura 69.

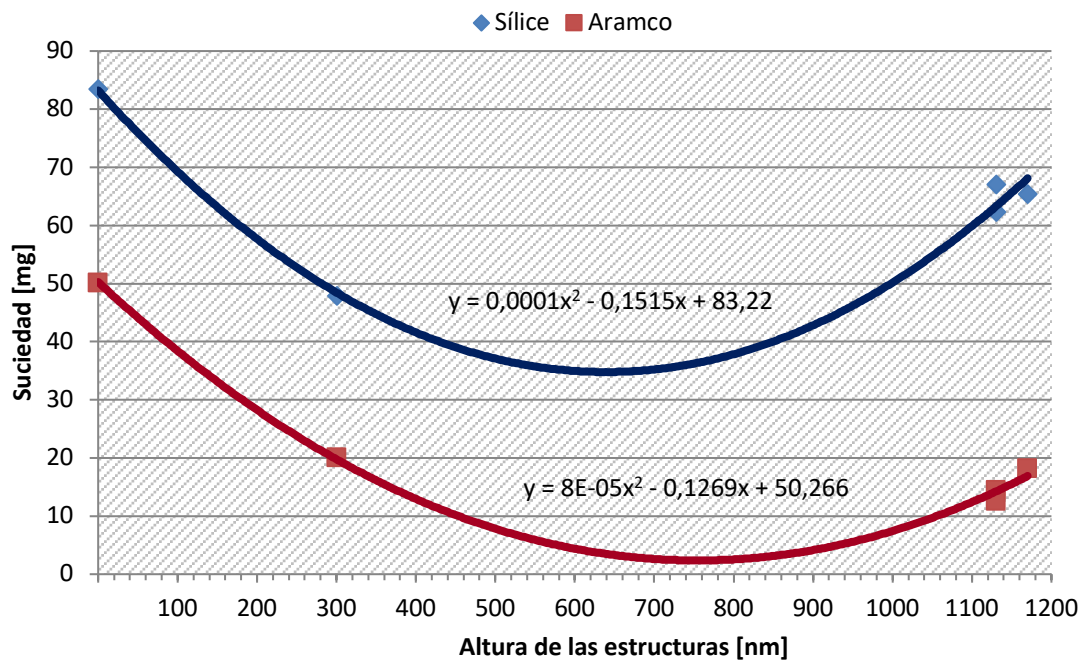


Figura 69: Suciedad acumulado en función a la altura de la estructura.

Tal y como se puede apreciar de la figura anterior, cuando la altura es cero, es decir, cuando el vidrio no tiene estructuras es cuando más suciedad se adhiere como ya se había comprobado. Los gráficos anteriores indican también que existe una altura óptima de las estructuras para la cual se adhiere menos suciedad. Según estas dos tendencias, las mejores estructuras en cuanto a adherencia de la suciedad de la que se habla se encuentran entre 757 nm y 793 nm, aproximadamente.

7. CONCLUSIONES

- Los mecanismos de adherencia fundamentales de las partículas de suciedad a los vidrios fotovoltaicos son la capilaridad y la Fuerza de van der Waals. En la mayoría de los casos, la fuerza de capilaridad domina sobre las demás.
- Se han investigado los parámetros fundamentales de estos mecanismos de adherencia, como la humedad relativa (en el caso de la capilaridad), tamaño de la partícula y rugosidad de la muestra, incorporando el efecto de las estructuras del vidrio en las ecuaciones de los mecanismos de adherencia.
- Según la teoría, las fuerzas de capilaridad y van der Waals aumentan conforme aumenta el tamaño de la partícula y disminuyen conforme aumenta la rugosidad, bien de las partículas o de los vidrios.
- Si las partículas de suciedad tienen un tamaño superior a las estructuras del vidrio, las fuerzas de adherencia (capilaridad y van der Waals) disminuyen debido a que se reduce el área de contacto.
- La fuerza de capilaridad depende de la humedad relativa y su magnitud aumenta conforme aumenta la humedad relativa.
- Se han fabricado y caracterizado pilares sobre vidrio de diámetros 2 μm , 3 μm , 5 μm y 10 μm y alturas de 300 nm y 1150 nm
- Se ha detectado un leve efecto antisuciedad de los vidrios estructurados en comparación con un vidrio sin estructurar.
- Se ha comprobado experimentalmente que las partículas de tamaño mayor se adhieren más a los vidrios que las partículas más pequeñas.

8. TRABAJO FUTURO

- La luz se difracta a su paso por una zona de estructuras periódicas. Estudiar la difracción de la luz a su paso por las estructuras para ver si afecta de manera positiva o negativa al rendimiento de la célula el nuevo comportamiento de los rayos.
- Demostrar la funcionalidad de los vidrios estructurados en condiciones atmosféricas en exterior.
- Demostrar la funcionalidad de los vidrios estructurados en pruebas de suciedad con agua pulverizada.
- Investigar en qué condiciones atmosféricas, geométricas, etc. las fuerzas capilares se anulan porque podría ser interesante.
- Estudiar el posible uso de materiales hidrófobos e hidrófilos de la naturaleza para su posterior utilización en capas hidrófobas o hidrófilas en módulos fotovoltaicos.

9. BIBLIOGRAFÍA

- [1] J. Bengoechea, «'Soiling' en la energía solar fotovoltaica,» *energética XXI*, pp. 2 - 5, Abril 2019.
- [2] K. K. Ilse, B. W. Figgies, V. Naumann, C. Hagendord y J. Bagdahn, «Fundamentals of soiling processes on photovoltaic modules,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 98, pp. 239-254, 8 Septiembre 2018.
- [3] D. Bardsley, «The National,» 7 Octubre 2017. [En línea]. Available: <https://www.thenational.ae/uae/science/dust-can-dramatically-reduce-effectiveness-of-solar-panels-in-arabian-peninsula-us-study-finds-1.664896>.
- [4] A. Sayyah, M. N. Horenstein y M. K. Mazumder, «Energy yield loss caused by dust deposition on photovoltaic panels,» *Solar Energy*, nº 107, p. 576–604, 2014.
- [5] B. Figgis, A. Ennaoui, S. Ahzi y Y. Rémond, «Review of PV soiling particle mechanics in desert environments,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, nº 76, pp. 872-881, 22 Marzo 2017.
- [6] J. Perlwitz, C. García-Pando y R. Miller, «Predicting the mineral composition of dust aerosols-Part 1: representing key processes,» *Atmos. Chem. Phys*, vol. 15, pp. 11593-627, 2015.
- [7] M. Fahmy y M. S. Hussein EL-Shobosky, «Effect of dust with different physical properties on the performance of photovoltaic cells,» *Solar Energy*, vol. 5 I, nº 6, pp. pp. 505-51 I, 1993.
- [8] J. Bengoechea, M. Murillo, I. Sánchez y A. R. Lagunas, «Soiling and abrasion losses for concentrator photovoltaics,» *AIP Conference Proceedings*, vol. 2012, pp. 080003-1-7, 2018 .
- [9] J. P. Engelbrecht, H. Moosmüller, S. Pincock, R. K. M. Jayanty, T. Lersch y G. Cassucio, «Technical note: mineralogical, chemical, morphological, and optical interrelationships of mineral dust re-suspensions,» *Atmos. Chem. Phys.*, vol. 16, nº 7, pp. 10809-30.
- [10] K. Mittal y R. Jaiswal, *Particle Adhesion and Removal*, Massachusetts: Wiley, 2015.
- [11] J. R. Littmann y B. Caron, «Direct Monitoring of Energy Lost Due to Soiling on First,» *IEEE*, 2012.
- [12] A. Kimber , L. Mitchell, S. Nogradi y H. Wenger , «The Effect of Soiling on Large Grid-Connected Photovoltaic Systems in California and the Southwest Region of the United States,» de *2006 IEEE 4th World Conference on Photovoltaic Energy Conference*, Waikoloa, 2006.
- [13] H. B. Pedersen, «Experimental study of soiling on photovoltaic modules in a Nordic climate,» Norwegian University of Life Sciences, 2015.
- [14] S. Virtanen, «Self-Cleaning Technologies on solar modules and their effect on performance,» JAMK University of Applied Sciences, 2017.
- [15] S. Brambilla, S. Speckart y M. J. Brown, «Adhesion and aerodynamic forces for the resuspension of nonspherical particles in outdoor environments,» *Journal of Aerosol Science*, nº 112, pp. 52-67, 25 Julio 2017.

- [16] S. You y M. Pun Wan, «Mathematical Models for the van der Waals Force and Capillary Force between a Rough Particle and Surface,» *Langmuir*, nº 29, pp. 9104-9117, 27 Junio 2013.
- [17] M. S. Mozumder, A.-H. I. Mourad, H. Pervez y R. Surkatti, «Recent developments in multifunctional coatings for solar panel,» *Solar Energy Materials and Solar Cells*, nº 189, p. 75–102, 2019.
- [18] B. Figgis, A. Nouviaire, Y. Wubulikasimu, W. Javed, B. Guo, A. Ait-Mokhtar, R. Belarbi, S. Ahzi, R. Yves y A. Ennaoui, «Investigation of factors affecting condensation on soiled PV modules,» *Solar Energy*, nº 159, pp. 488-500, 30 Octubre 2018.
- [19] A. Bussonière, M. B. Bigdeli, D.-Y. Chueh, Q. Liu, P. Chen y P. Amy Tsai, «Universal wetting transition of an evaporating water droplet on hydrophobic micro- and nano-structures.,» *Soft Matter*, nº 13, pp. 978-984, 2016.
- [20] Y. I. Rabinovich, J. J. Adler, A. Ata, R. K. Singh y B. M. Moudgil, «Adhesion between Nanoscale Rough Surfaces,» *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. I. Role of Asperity Geometry, nº 232, p. 10–16, 21 Agosto 2000.
- [21] K. Johnson, K. Kendall y A. Roberts, «Surface energy and the contact of elastic solids,» *Proc. R. Soc. London*, pp. 301-313, 1971.
- [22] B. Derjaguin, V. Muller y Y. P. Toporov, «Effect on contact deformations on the adhesion of particles,» *J. Colloid Interface Sci.*, vol. II, pp. 314-326, 1975.
- [23] V. Muller, V. Yushchenko y B. Derjaguin, «On the influence of molecular forces on the deformation of an elastic sphere and its sticking to a rigid plane.,» *J. Colloid Interface Sci.*, nº 77, pp. 91-101, Septiembre 1980.
- [24] C. Koch y T. J. Rinke, PHOTOLITHOGRAPHY: Basics of Microstructuring, 1 ed., Microchemicals, 2017, p. 208.
- [25] «Solar Shark,» 5 Junio 2018. [En línea]. Available: <https://solarsharc.com/solar-sharc-news/solar-sharc-release-new-anti-soiling-video/>.
- [26] «Fraunhofer,» [En línea]. Available: https://www.csp.fraunhofer.de/content/dam/imws/csp/de/documents/Diagnostik/Projektblatt_Soiling_en.pdf.
- [27] «DSM,» 18 Abril 2017. [En línea]. Available: <https://www.dsm.com/corporate/media/informationcenter-news/2017/04/2017-04-18-dsm-introduces-high-performance-anti-soiling-coating-for-solar-cover-glass.html>.
- [28] E. Klimm, L. Ost, M. Köhl y K.-A. Weiß, «Microscopic measurement and analysis of the soiling behavior of surfaces with standardized and real dust – a parameter study,» de *International Conference on Solar Heating and Cooling for Building and Industry.*, 2016.