



Recubrimientos antirreflectantes (AR) obtenidos vía sol-gel para aplicación en módulos de concentración fotovoltaica (CPV)

Alumna: Cecilia Agustín Sáenz

Director: Rafael Rodríguez Trías

Septiembre 2015

ÍNDICE GENERAL

1	INTRODUCCIÓN	3
1.1	TECNOLOGÍA SOLAR FOTOVOLTAICA.....	3
1.2	DESCRIPCIÓN DE LAS CÉLULAS SOLARES.....	4
1.2.1	TECNOLOGÍA BASADA EN EL SILICIO	4
1.2.2	TECNOLOGÍAS DE CAPA DELGADA	5
1.2.3	TECNOLOGÍAS ORGÁNICAS	7
1.3	ESTRUCTURA DE LOS MÓDULOS.....	8
1.3.1	ESTRUCTURA DEL MÓDULO FOTOVOLTAICO	8
1.3.2	TECNOLOGÍAS DE CONCENTRACIÓN FOTOVOLTAICA	11
1.4	CUBIERTA FRONTAL DE LOS MÓDULOS	13
1.5	RECUBRIMIENTOS AR.....	16
1.6	UBICACIÓN DEL TRABAJO.....	19
2	OBJETIVOS	23
3	ESTADO DEL ARTE.....	27
3.1	SÍNTESIS SOL-GEL	27
3.2	DEPOSICIÓN DE RECUBRIMIENTOS.....	31
3.3	MÉTODO EISA.....	33
3.3.1	SURFACTANTES	34
3.4	RECUBRIMIENTOS AR POR SOL-GEL.....	37
4	PLAN DE TRABAJO	43
4.1	METODOLOGÍA.....	43
4.2	DESCRIPCIÓN DE LAS TÉCNICAS	44
4.2.1	SIMULACIÓN EN CODE	44
4.2.2	SÍNTESIS DE SOLES.....	46
4.2.3	SUSTRATOS.....	53
4.2.4	PREPARACIÓN DE RECUBRIMIENTOS.....	53
4.2.5	TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	54
4.2.6	ENSAYOS RELACIONADOS CON LA VIDA EN SERVICIO.....	73
5	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	77
5.1	SIMULACIÓN CODE.....	77
5.2	OPTIMIZACIÓN DE MONO-RECUBRIMIENTOS.....	81
5.2.1	RECUBRIMIENTO DENSO.....	81
5.2.2	RECUBRIMIENTO POROSO	86

ÍNDICE GENERAL

5.3	DISEÑO DE MULTI-RECUBRIMIENTOS.....	117
5.3.1	PROPIEDADES ÓPTICAS	117
5.3.2	PROPIEDADES MECÁNICAS: NANOINDENTACIÓN	123
5.3.3	DURABILIDAD: ENSAYO CALOR-HUMEDAD	124
5.3.4	ENSAYO DE ABRASIÓN	127
6	ESCALADO.....	131
7	CONCLUSIONES	135
8	TRABAJO FUTURO.....	139
9	REFERENCIAS	141
10	GLOSARIO	146

1 INTRODUCCIÓN

1.1 TECNOLOGÍA SOLAR FOTOVOLTAICA

La energía solar fotovoltaica aprovecha la radiación solar para transformarla directamente en energía eléctrica mediante el efecto fotovoltaico. El efecto fotovoltaico (FV) es la base del proceso mediante el cual una célula FV convierte la luz solar en electricidad. La luz solar está compuesta por fotones, o partículas energéticas. Estos fotones son de diferentes energías, correspondientes a las diferentes longitudes de onda del espectro solar. Cuando los fotones inciden sobre una célula FV, pueden ser reflejados o absorbidos, o pueden pasar a su través. Únicamente los fotones absorbidos generan electricidad. Cuando un fotón es absorbido, la energía del fotón se transfiere a un electrón de un átomo de la célula. Con esta nueva energía, el electrón es capaz de escapar de su posición normal asociada con un átomo para formar parte de una corriente en un circuito eléctrico.

Las partes más importantes de la célula solar son las capas de semiconductores, ya que es donde se crea la corriente de electrones. Podríamos clasificar las tecnologías fotovoltaicas atendiendo a la tipología del semiconductor utilizado:

Silicio:

- Tecnología cristalina.
 - Silicio monocristalino.
 - Silicio policristalino.
- Capa delgada de silicio amorfo, o de silicio microcristalino.

Capa delgada de otros materiales:

- Teluro de cadmio.
- Diseleniuro de indio y cobre [CuInSe₂ (CIS)], con galio en ocasiones [CuIn_xGa_(1-x)Se₂ (CIGS)].
- Células multiunión de materiales de los grupos III y V de la tabla periódica (arseniuros de indio y galio).

Células orgánicas:

- Células de diversos materiales (p.e. polímeros), con un gran potencial pero aún por desarrollar.

1.2 DESCRIPCIÓN DE LAS CÉLULAS SOLARES

1.2.1 TECNOLOGÍA BASADA EN EL SILICIO

Las células cristalinas están formadas fundamentalmente por silicio, siendo éste el material más abundante en la corteza terrestre después del oxígeno. No se encuentra en estado puro, sino unido químicamente al oxígeno en forma de dióxido de silicio (sílice). De manera industrial se obtiene mayoritariamente del cuarzo. Para obtener silicio con suficiente pureza se debe separar primero del oxígeno no deseado del dióxido, y para ello se introduce la “arena de cuarzo” junto con “polvo de carbono” en un crisol donde se funden. De esta manera se obtiene el denominado silicio metalúrgico con una pureza de aproximadamente el 98%. Este silicio no es de la suficiente pureza como para que pueda ser utilizado con fines electrónicos, ya que para estas aplicaciones se exige una concentración de impurezas inferior a 0,2 ppm (partes por millón). Con este motivo se purifica el silicio metalúrgico mediante procesos químicos. A partir de silicio purificado se produce el silicio cristalino en lingotes mediante diferentes métodos (Czochralsky para obtención de silicio monocristalino, fusión en bloques para obtención de silicio policristalino, etc.). A partir del lingote de silicio cristalino o policristalino se obtienen las obleas, mediante corte del mismo. El espesor de las obleas ha ido descendiendo de manera continua, situándose actualmente entre 150 y 200 μm . Una vez obtenida la oblea es necesario mejorar su superficie, que presenta irregularidades y defectos debidos al corte, además de retirar de la misma los restos que puedan haber quedado (polvo, virutas), mediante el proceso denominado decapado. Con la oblea limpia, se procede al texturizado de la misma (solo para células monocristalinas, ya que las células policristalinas no admiten este tipo de procesos), aprovechando las propiedades cristalinas del silicio para obtener una superficie que absorba con más eficiencia la radiación solar incidente. Posteriormente se procede a la formación del semiconductor, para lo cual es necesario dopar, o introducir impurezas, en la red cristalina estable del silicio. Por un lado se forma el semiconductor tipo p, dopando la oblea con un elemento que tiene un electrón menos que el silicio, el boro. Por otro lado se forma el semiconductor tipo n, dopando la otra cara del silicio con fósforo, el cual tiene un electrón más que el silicio. De esta manera se forma una unión PN que permitirá que, gracias a la energía de la luz, un electrón “salte” de una capa a otra formando una corriente eléctrica.

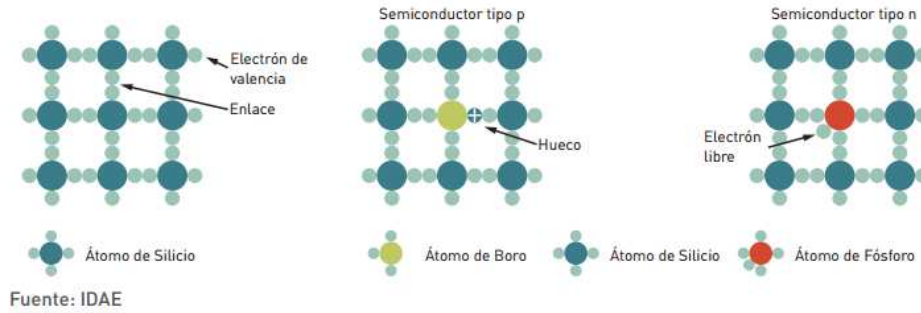


Figura 1. Estructura cristalina del silicio (izq.) y silicio dopado con boro y fósforo (dcha.)

El siguiente paso es la formación de los contactos metálicos de la célula, en forma de rejilla en la cara iluminada por el Sol, y de forma continua en la cara posterior. La formación de los contactos en la cara iluminada se realiza mediante técnicas serigráficas, empleando en ocasiones la tecnología láser para obtener contactos de mejor calidad y que ocupen menor espacio. Las últimas tecnologías solo emplean contactos posteriores, alcanzando las máximas eficiencias al eliminar de la cara iluminada la sombra producida por los contactos. Finalmente, puede procederse a añadir una capa antirreflexiva sobre la célula, con el fin de mejorar las posibilidades de absorción de la radiación solar. Una vez fabricada la célula, se procede a su comprobación, clasificación, conexión, encapsulado, y montaje final de los módulos.

1.2.2 TECNOLOGÍAS DE CAPA DELGADA

Los procesos de fabricación de células solares de película delgada se han desarrollado fuertemente a partir de los años noventa. El método más desarrollado consiste en cubrir un sustrato (en la mayoría de los casos vidrio) con una capa muy fina de un semiconductor sensible a la radiación (fotoactivo). Se emplean procesos de deposición, tales como PVD – Magnetron Sputtering o deposición electrolítica. Como material semiconductor se utiliza silicio amorfo, CuInSe_2 (CIS), CdTe , $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{(1-x)}\text{Se}_2$ (CIGS).

➤ Capa delgada de silicio

Debido a la gran absorción de la radiación de estos materiales basta con espesores menores de $1 \mu\text{m}$ para la transformación de la radiación solar en electricidad. La temperatura que se alcanza en el proceso de fabricación de células de película delgada de silicio es de unos $200\text{-}500^\circ\text{C}$ frente a los 1500°C que se necesitan en el caso de células de silicio cristalino. El poco material y la baja energía consumida, junto a la posibilidad de un alto grado de automatización del proceso, ofrecen un considerable potencial de reducción de costes frente a la tecnología de silicio cristalino, que se encuentra en una etapa de madurez más avanzada. Una diferencia en la fabricación de paneles de silicio amorfo con respecto a la fabricación de paneles cristalinos

afecta al proceso de fabricación, que en el caso de paneles de silicio amorfo une, en una única etapa, un conjunto de etapas que en el proceso de producción de módulo cristalino se separan en distintas etapas industriales.

➤ Capa delgada de Cobre-Indio-Diselenio (CIS)

El material semiconductor activo en las células solares CIS es el diseleniuro de cobre e indio (CuInSe_2). En ocasiones se utiliza el CIS unido al galio (CIGS) obteniendo rendimientos superiores. Para la fabricación de células se toma el sustrato de vidrio en primer lugar y mediante pulverización catódica se coloca una capa delgada de molibdeno que actúa como electrodo posterior. La capa absorbente tipo p CIS se crea en una cámara de vacío a una temperatura de 500°C al evaporarse simultáneamente el cobre, el indio y el selenio. Otra posibilidad sería colocando los elementos individuales en capas sucesivas. De todas las células de película delgada, la tecnología CIS es una de las que mayor rendimiento ofrecen hoy en día. Desde el punto de vista económico actualmente no son una alternativa clara frente al silicio cristalino o a otras tecnologías de capa delgada, aunque se espera una reducción de costes en su producción. El rendimiento que se alcanza con esta tecnología es del 10-12% (rendimiento del módulo).

➤ Células telururo de cadmio (CdTe)

La elaboración de células solares de telururo de cadmio se consigue a partir de un sustrato con una capa conductora transparente, generalmente de óxido combinado de indio y estaño. Se coloca sobre ésta una capa conductora ventana tipo n de CdS y a continuación una capa conductora absorbente tipo p de CdTe. Los procedimientos de elaboración empleados son procedimientos sencillos como serigrafía, separación galvánica o spray. Para módulos de grandes dimensiones se emplean procedimientos de evaporación en los que se mantienen suficientemente alejados la fuente de vapor y el sustrato. La separación de las capas de CdS y de CdTe se lleva a cabo a unas temperaturas de unos 70°C mediante proceso de vacío. El principal inconveniente radica en la toxicidad del cadmio. Los riesgos medioambientales y de salud sólo aparecen en estado gaseoso, por lo que es necesario un exhaustivo control durante la etapa de fabricación y reciclado, y además durante la explotación para prevenir incendios que puedan provocar combustión accidental de los módulos.

➤ **Capa delgada multiunión (células III-V)**

Las células multiunión son las fabricadas con materiales de los grupos III y V de la tabla periódica (arseniuros de indio y galio). Son células altamente eficientes que han sido concebidas para ser utilizadas en aplicaciones especiales que requieren un alto rendimiento como los satélites, vehículos de exploración espacial, etc. Estas células multiunión constan de múltiples capas delgadas, cada una constituida por un semiconductor diferente. Una célula de triple unión, por ejemplo, podría estar compuesta por GaAs, Ge y GaInP₂. Cada tipo de semiconductor se caracteriza por una banda de energía, que le hace más sensible a absorber radiación electromagnética de una determinada región del espectro solar. Los semiconductores se escogen cuidadosamente para que se complementen y logren absorber el mayor rango posible del espectro solar. Las células multiunión de GaAs son las células solares más eficientes hasta la fecha, alcanzando valores superiores al 40% en laboratorio, aunque también son las más costosas de producir, por lo que son habituales en tecnologías de alta concentración, donde la sustitución del elemento activo por elementos ópticos de concentración es más rentable. Con carácter general para todas las tecnologías de capa delgada (salvo para las células de triple unión) las perspectivas tecnológicas pasan por el incremento de la eficiencia, ya que los menores costes de producción de módulos de capa delgada se ven compensados con mayores costes de cableados, estructuras, terrenos, etc., debido a la menor eficiencia de estas tecnologías con respecto a las de silicio cristalino. Las líneas de desarrollo se centran en mejorar los procesos de deposición/dopado de elementos en la fabricación de células solares (aumentando el ratio de deposición), y en el desarrollo avanzado del proceso industrial y de la producción a gran escala de estas tecnologías. Así mismo, las mejoras en el control de la degradación inicial en los módulos de película delgada de silicio dotarán de mayores eficiencias a estas tecnologías.

1.2.3 TECNOLOGÍAS ORGÁNICAS

Las células fotovoltaicas orgánicas son células solares, en las que al menos la capa activa se compone de moléculas orgánicas. Existen principalmente tres tipos:

- Las células fotovoltaicas orgánicas moleculares.
- Las células fotovoltaicas de polímeros orgánicos.
- Las células fotovoltaicas híbridas.

Desarrollándose desde 1990, constituyen una apuesta por reducir el costo de la electricidad fotovoltaica de una manera drástica. Las células fotovoltaicas orgánicas se benefician del bajo costo de los semiconductores orgánicos, así como de muchas posibles simplificaciones en los procesos de fabricación. Ofrecen la perspectiva de una producción en continuo (roll-to-roll en inglés), que permite el acceso a módulos solares a un precio muy competitivo. Aún en investigación experimental, el mayor rendimiento en laboratorio apenas ha superado el 5%. Por último, cabe citar otras tecnologías actualmente en fase de investigación o desarrollo, como las tintas solares (basadas en silicio o CIGS), que podrían conseguir costes de producción de energía muy por debajo de los actuales, si bien actualmente la eficiencia de estas opciones apenas ha superado el 2%.

1.3 ESTRUCTURA DE LOS MÓDULOS

1.3.1 ESTRUCTURA DEL MÓDULO FOTOVOLTAICO

El módulo FV consiste en la conexión eléctrica de células FV en serie-paralelo hasta obtener unos valores de voltaje y corriente deseados. Una célula solar típica posee en la actualidad una superficie de 243 centímetros cuadrados y produce aproximadamente una potencia cercana a los 4 vatios y una intensidad de entre 7 y 8 amperios. El escaso valor de la tensión y la potencia hace necesaria la conexión de varias células en serie. Para ello, se suelda el conector superior (negativo) de una célula con el conector inferior (positivo) de la siguiente. Entre las células individuales se introduce un pequeño espacio de unos 2 mm, tal como muestra la Figura 2.

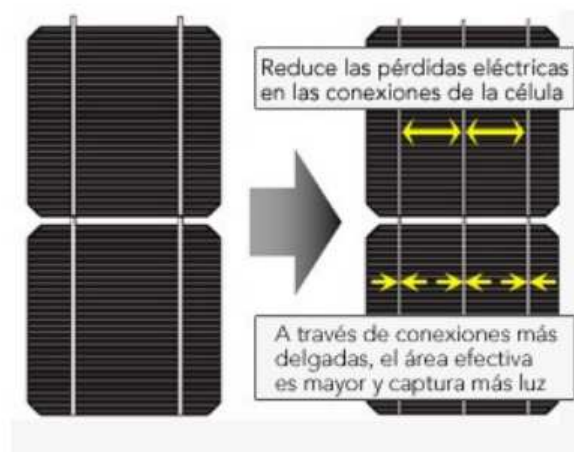


Figura 2. Unión de células de Si

Las células de película fina se conectan eléctricamente como parte del proceso de fabricación. La mayor parte de los módulos o paneles fotovoltaicos posee entre 36 y 96 células conectadas en serie. En la primera época de las instalaciones fotovoltaicas, su aplicación principal era las instalaciones aisladas, en las que se empleaban baterías de 12 voltios para el almacenamiento de la energía. Para asegurar un proceso de carga óptimo se empleaba una asociación en serie de entre 36 y 40 células, que proporcionaba una tensión de salida de 17 voltios. En la actualidad, los módulos estándar llegan a entregar una potencia de hasta 300 vatios, con unos valores de tensión que rondan habitualmente los 30 voltios en el punto de máxima potencia. Además de las células propiamente dichas, el panel debe contar con una serie de elementos adicionales:

1. Un aislamiento adecuado, para proteger las células frente a los agentes atmosféricos y evitar que se dañen o se degraden.
2. Una consistencia mecánica que permita manipular el conjunto y proporcionarle la adecuada solidez.

El módulo fotovoltaico está compuesto por las siguientes partes (ver Figura 3):

- Cubierta frontal. Fabricada con vidrio templado y con un grosor de tres o cuatro milímetros, debe ser buen transmisor de la radiación solar y proteger contra los agentes atmosféricos. La superficie exterior de esta cubierta es antirreflexiva y antiadherente.
- Encapsulado. Para proporcionar solidez a las células, estas se insertan en un material transparente que las aísla eléctricamente. Se emplean cuatro métodos de encapsulado: etileno vinil acetato (EVA), butiral de polivinilo (PVB), teflón y resina epoxi. El encapsulado debe permitir – al igual que la cubierta frontal – la transmisión de la radiación solar y no degradarse con la luz ultravioleta.
- Cubierta posterior. Suele estar fabricada con polifluoruro de vinilo (PVF) o poliéster. Al igual que la cubierta frontal, sirve para proteger al módulo frente a los agentes atmosféricos y para aislarlo eléctricamente.
- Marco. Fabricado en aluminio anodizado por la mayor parte de fabricantes, sirve para proporcionar rigidez y resistencia al módulo, proporcionando además un sistema de fijación. En la actualidad hay muchos modelos de paneles que no poseen marco, principalmente los de capa fina.

- Conexiones. Se sitúan en la parte posterior del módulo, en una caja que los protege del polvo. Estas cajas deben tener como mínimo una protección IP 54. En el momento del montaje, se debe evitar totalmente que entre agua en la caja, lo que se logra mediante el uso de prensaestopas. En la actualidad, lo más común es que los módulos, como los que muestra la fotografía de la derecha, vengán provistos con cables y conectores, diferentes para cada polo, para hacer la instalación más fácil y rápida. De este modo, la conexión entre los módulos se puede efectuar de forma directa.

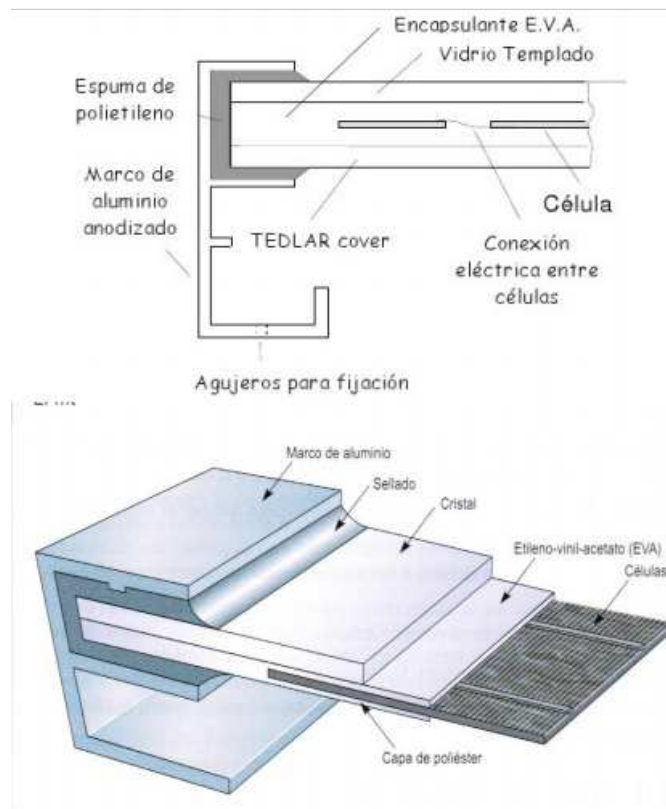


Figura 3. Esquema del módulo fotovoltaico

No obstante en la actualidad, con la amplia gama de aplicaciones fotovoltaicas existentes y el incremento de nuevas aplicaciones como la integración de sistemas fotovoltaicos en edificios o los módulos fotovoltaicos de alta concentración, el tamaño y características de los módulos presenta una gran variación, pudiendo encontrarse desde el modulo convencional con cubierta convencional transparente, encapsulado en Tedlar y con 36 células conectadas en serie, hasta módulos semitransparentes coloreados especialmente para su integración en edificios, o los llamados “AC-modules”, que incorporan un pequeño inversor en la caja de conexiones generando por tanto en corriente alterna [2].

1.3.2 TECNOLOGÍAS DE CONCENTRACIÓN FOTOVOLTAICA

La Concentración Fotovoltaica, comúnmente denominada CPV (del inglés: *Concentrator Photo Voltaics*), se basa en el uso de sistemas ópticos *de concentración de la radiación solar* para aumentar la luz que reciben las células fotovoltaicas. La idea es emplear dispositivos ópticos de tecnología accesible y barata (lentes y espejos) para concentrar la luz sobre pequeñas células solares altamente eficientes. El objetivo final de los sistemas CPV es reducir el coste de la electricidad generada mediante la sustitución del tamaño de célula por dispositivos ópticos menos costosos y de tecnología más accesible, así como sistemas de seguimiento solar bastante precisos.

Los elementos que constituyen estos sistemas son [1]:

- Célula solar: se usan básicamente células multiunión, que alcanzan eficiencias del 40%.
- Sistema óptico: los mecanismos de concentración solar pueden realizarse mediante lentes o espejos, que refractan o reflejan la luz sobre el receptor que alberga la célula. El factor de concentración puede ser de unas decenas, que se denomina baja o media concentración, a un millar (1.000x), reduciéndose en la misma medida el área de célula necesaria para entregar una determinada potencia.
- Seguidor solar: en los sistemas de concentración es necesario hacer uso de un sistema que permita mantener a la célula enfocada al Sol, es decir, necesita seguir la trayectoria del mismo en todo momento.

Así pues, los sistemas CPV se suelen clasificar en función del factor de concentración del sistema óptico. Este factor indica el número de veces que la luz solar es concentrada y se suele expresar en “soles”, donde un sol son 1000 W/m^2 . Según este factor los sistemas CPV se clasifican en [3]:

Tipo de CPV	Factor de concentración	Seguidor (Tracking)	Tipo de célula
Alta concentración PV (HCPV)	300-1000 soles	Dos ejes	Células multiunión III-V
Baja concentración PV (LCPV)	< 100 soles	Uno ó dos ejes	Silicio cristalino u otras

Tabla 1. Clasificación de los sistemas CPV

Existe una gran variedad de sistemas que combinan estos tres elementos (célula, óptica y seguidor) de diferentes maneras. Algunas de las configuraciones más habituales están

recogidas en norma IEC 62108 [75] y se muestran en la Figura 4. La mayoría de los sistemas de baja concentración emplean células de silicio de alta eficiencia, mientras que los sistemas de media y alta concentración utilizan células multiunión del tipo III-V.

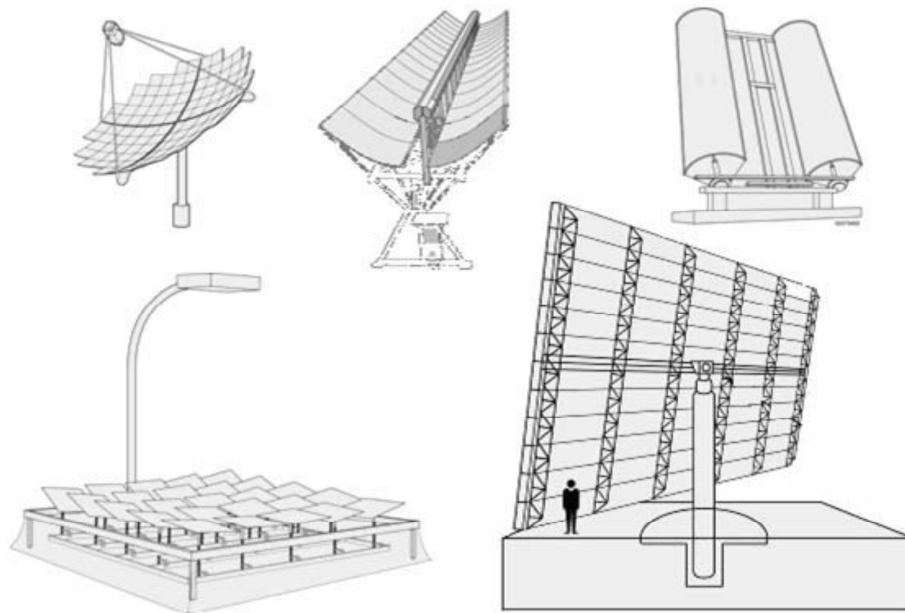


Figura 4. Diferentes configuraciones CPV recogidas en la norma IEC 62108

En cuanto a los dispositivos ópticos, generalmente se emplean elementos de reflexión en los componentes de baja concentración (espejos planos, parabólicos o espejos V), sin embargo, para los sistemas de alta concentración, los elementos que más se aplican son los dispositivos ópticos de refracción basados en lentes tipo Fresnel. En cuanto a los sistemas de seguimiento, algunas instalaciones de baja concentración usan estructuras estáticas o seguidores de un eje, aunque en general el más utilizado en baja, media y alta concentración es el seguimiento en dos ejes [4].

España es el primer país del mundo por potencia instalada de sistemas comerciales de concentración fotovoltaica, existiendo una industria asociada potente a nivel mundial. Las principales empresas fabricantes en España son Guascor Fotón, Isofotón, Sol 3G (Abengoa Solar), Abengoa Solar, BSQ Solar, Concentración Solar la Mancha, Soltec y Zytech Solar. Así mismo, en Puertollano se encuentra el Instituto de Sistemas Fotovoltaicos de Concentración (ISFOC), líder en el ensayo y caracterización de estos equipos. La tecnología de concentración fotovoltaica presenta una serie de ventajas frente a otras energías renovables, como son una mayor eficiencia y una menor sensibilidad de costes respecto del precio del material semiconductor. También ofrecen un mínimo tiempo de retorno energético, plazo en el cual los módulos FV producen la energía necesaria para la fabricación de sus componentes, que se cifra inferior a un año para 2015. Por otra parte destaca su agilidad para ampliar las escalas de

producción, pues al utilizar muchos materiales convencionales se cuenta con mucha capacidad de producción instalada, o sea que el arranque de la fabricación requiere un menor capital que otras tecnologías FV. Así pues, los sistemas de alta concentración (HCPV por sus siglas en inglés) cuentan con buenas perspectivas de futuro.

El mercado mundial de concentración solar fotovoltaica se estima en 25 MW hasta 2009. En la actualidad España tiene la mayor cuota de mercado mundial, cuenta con el 65% del total, seguida por EE.UU. con el 10% y Australia con el 11%. Sin embargo, las tecnologías de concentración fotovoltaica podrían tener dificultades para atraer capital inversor en proyectos en un escenario de precios bajos de los módulos convencionales de silicio o capa delgada, sin una regulación específica que ayude a esta tecnología a alcanzar, en poco tiempo, el reconocimiento de calidad y la confianza en su fiabilidad que la tecnología convencional ha obtenido en 20 años. Así, para que esta tecnología pueda avanzar en su curva de aprendizaje con el incremento de producción y la consiguiente reducción de costes, es necesario un apoyo que le permita competir con otras tecnologías, ya que actualmente representa un mayor coste de inversión y un mayor nivel de riesgo tecnológico. En este momento España y EE.UU. podrían ofrecer políticas favorables y excelentes condiciones naturales para el desarrollo de la concentración solar fotovoltaica. Las principales tendencias tecnológicas pasan por reducir los altos costes actuales, aumentar la eficiencia de los módulos, conseguir mejoras en toda la cadena de producción, desarrollar sistemas ópticos duraderos en intemperie, y conseguir una alta precisión en el ensamblaje de módulos (óptica y células, principalmente) [1].

1.4 CUBIERTA FRONTAL DE LOS MÓDULOS

Tal y como se ha visto, los módulos fotovoltaicos deben ir protegidos de los agentes atmosféricos que le puedan afectar cuando esté trabajando en la intemperie, dándole a la vez rigidez mecánica y aislándole eléctricamente del exterior. Por tanto, independientemente de la distribución y estructura del módulo fotovoltaico, el papel de protección hacia el exterior, lo desarrollará lo que se denomina cubierta frontal.

En la mayoría de los módulos la superficie frontal se utiliza para dar rigidez y dureza mecánica al mismo. Por otro lado, esta cubierta ha de poseer una elevada transmisión en el rango de longitudes de onda que puedan ser aprovechadas por una célula solar fotovoltaica (de 350 a 1200 nm en caso de células de silicio, y un rango más amplio para las células multiunión), y una baja reflexión de la superficie frontal, para aprovechar al máximo la energía solar incidente. Además, el material ha de ser impermeable al agua, deberá tener una buena resistencia al

impacto, deberá ser estable a la exposición prolongada de rayos UV y contará con una baja resistividad térmica. Si se diera el caso de que penetrara agua en el interior del módulo, ésta corroería los contactos metálicos contribuyendo a reducir drásticamente la vida útil del módulo.

Entre los materiales para la superficie frontal más empleados podemos encontrar los de naturaleza polimérica y el vidrio. La mayoría de los módulos fotovoltaicos utilizan vidrio para la cubierta frontal [5]. Las tecnologías de silicio cristalino utilizan planchas de vidrio plano para aportar la resistencia estructural al módulo y para encapsular las células. Las tecnologías de capa fina suelen utilizar vidrio como sustrato en el que se depositan los recubrimientos. De hecho, la mayoría de módulos solares que se construyen actualmente, el vidrio es el componente mayor en masa. En concreto, en la tecnología fotovoltaica de película fina con doble vidrio, representa el 97% del peso del módulo. El vidrio ofrece, la resistencia, rigidez, estabilidad ambiental y relativamente alta transmitancia a un precio económico. La tecnología moderna de fabricación de vidrio plano comenzó en los años 50, con la introducción del proceso Pilkington (denominada así en honor a su inventor, Alastair Pilkington). Este proceso, también conocido como el proceso de vidrio flotado (float-glass process), supuso una nueva técnica para la producción a bajo coste de láminas planas de vidrio de alta calidad. En el proceso de fabricación de vidrio flotado, el vidrio fundido se vierte sobre un baño de estaño fundido y en atmósfera de nitrógeno, creándose una lámina de vidrio uniforme con una superficie muy lisa y plana. La tecnología de vidrio flotado rápidamente reemplazó los anteriores métodos, y hoy en día constituye en el 90% de todo el vidrio plano que se produce. Los mayores mercados de este tipo de vidrio son el arquitectónico (88% del mercado) y automoción (11% del mercado). La demanda proveniente de la industria solar es actualmente menor del 2%. Sin embargo, con el potencial crecimiento en la industria solar, esta situación está cambiando.

➤ Tipos de vidrio plano

Los tres tipos de vidrio plano que se producen actualmente se denominan vidrio flotado (float glass), vidrio laminado (rolled glass) y vidrio estirado (drawn glass). A su vez, entre estos tres tipos de vidrio plano, el vidrio flotado constituye el 90% del mercado. El proceso de vidrio flotado ofrece la mejor calidad, y mayor rendimiento a coste inferior, sobre todo en la producción a gran escala. El vidrio laminado se utiliza para fabricación de vidrio impreso (patterned-glass) y vidrio cableado (wired-glass) ya que estos no pueden realizarse sobre superficies completamente planas. Este tipo de vidrio se fabrica haciendo pasar el vidrio

reblandecido entre dos rodillos, estando alguno de ellos estampado. El vidrio impreso en ocasiones se utiliza como cubierta frontal en módulos fotovoltaicos de silicio cristalino. Un estampado muy superficial sobre el vidrio puede funcionar como recubrimiento antirreflectante, disminuyendo las pérdidas por refracción de Fresnel. Sin embargo, si se utilizan estampados relativamente profundos, este efecto puede ser contraproducente puesto que el agua y polvo pueden acumularse. Por otro lado, el proceso de vidrio estirado, en el que el vidrio fundido se estira entre rodillos, es una tecnología muy antigua que está siendo totalmente sustituida por el proceso de vidrio flotado sobre todo para producción a gran escala. Sin embargo, todavía existen plantas operando, sobre todo en China.

Respecto a la composición, la mayor parte de vidrio plano se conoce como vidrio sodo-cálcico, compuesto como mínimo por sílica, óxidos de sodio y calcio, la mayoría también contiene óxidos de magnesio, hierro, titanio, potasio y aluminio. La producción de este tipo de vidrio tiene como objeto bajar el punto de reblandecimiento del SiO₂, que es de 1500-1670°C, lo que haría la producción de láminas de vidrio plano fuera extremadamente cara. La adición de óxido de sodio permite reducir este punto hasta 550-750°C. Sin embargo, el material resultante resulta ser soluble en agua, por lo que se hace necesario añadir otros materiales como óxido de calcio para mejorar la resistencia química. Aunque para algunas aplicaciones es posible fabricar vidrio de óxido de silicio puro, el coste es prohibitivo para uso a gran escala.

Por otra parte, la adición de todos estos compuestos para formar este tipo de vidrio, hace que las propiedades ópticas empeoren, por lo que se han desarrollado otros tipos de vidrio para aplicación en módulos solares. Uno de estos tipos es el vidrio extraclaro, que se caracteriza por su bajo contenido en hierro. Existen varios grados de vidrio extraclaro, algunos de ellos contienen unos 100 ppm, frente a los 1000 ppm del vidrio sodo-cálcico. Cuanto menor es el contenido en hierro en el vidrio, la transmitancia de la luz es superior, como ejemplo, la transmitancia solar (300-2500 nm) del vidrio sodo-cálcico es alrededor del 85 %, y la del vidrio extraclaro puede estar por encima del 91 % (depende también del espesor de la lámina).

La producción de estos vidrios más especiales, para la mayoría de las aplicaciones no merece la pena por el coste, sin embargo para la industria solar, la ganancia de transmitancia que llega a las células solares es muy importante para aumentar la eficiencia de las mismas.

Aun así, existe otro tipo de vidrio incluso mejor, con contenido muy bajo o nulo de alcalis (sodio, calcio, potasio, magnesio). Estos elementos presentes en el vidrio sodo-cálcico pueden difundir fuera del vidrio (sobre todo bajo cargas térmicas o voltaje), y pueden afectar a las

células solares [6]. Los vidrios conocidos como borosilicatos o cuarzo fundido contienen muy poca cantidad de álcalis, y suelen utilizarse para material de laboratorio. Sin embargo, su temperatura de procesamiento es mayor que la del vidrio sodo-cálcico, ya que el punto de reblandecimiento es alrededor de 820°C. Por esta razón, no se procesan en volúmenes grandes mediante el proceso de flotado, y su coste es demasiado elevado para la mayoría de aplicaciones.

1.5 RECUBRIMIENTOS AR

La reflexión es un fenómeno que se produce cuando la luz se propaga a lo largo de una interfase entre dos medios que tienen índices de refracción diferentes. El vidrio, tal como se ha visto, se utiliza comúnmente en aplicaciones ópticas y optoelectrónicas tales como lentes, pantallas, sustratos para fotodetectores, sensores, y células solares debido a su transparencia óptica en un amplio rango del espectro solar, así como a su coste, estabilidad térmica y mecánica para proteger los sistemas fotovoltaicos expuestos a condiciones ambientales adversas, calor, radiación UV, medios corrosivos, etc. Sin embargo, el vidrio tiene un índice de refracción aproximado de 1,5, y el aire 1. Esta diferencia de índices de refracción provoca pérdidas por reflexión en la interfase, de alrededor de un 8% en el espectro solar, que sin embargo, pueden minimizarse. Existen dos métodos para minimizar las pérdidas por reflexión de un sistema de este tipo [7]:

(1) Recubrimiento heterogéneo

(2) Pila de recubrimientos que minimizan las pérdidas por el efecto interferencia destructiva de la luz reflejada

(1) Recubrimiento heterogéneo:

Se caracteriza porque presenta una variación de sus constantes ópticas a lo largo de su espesor. La reducción de la reflexión sucede porque la diferencia en los índices de refracción entre los dos medios se reduce. La reflectancia de un sistema heterogéneo no-absorbente de capa fina puede expresarse:

$$R_{P^*} = \frac{(n_1 n_3 P + n_2 n'_2 Q)^2 + (n_1 n'_2 T + n_2 n_3 S)^2}{(n_1 n_3 P + n_2 n'_2 Q)^2 - (n_1 n'_2 T + n_2 n_3 S)^2} \quad \text{Ecuación 1}$$

Siendo J e Y son las funciones de Bessel y:

$$P=Y_0(\alpha)J_0(\beta)-J_0(\alpha)Y_0(\beta)$$

$$Q=Y_1(\alpha)J_1(\beta)-J_1(\alpha)Y_1(\beta)$$

$$S=Y_1(\alpha)J_0(\beta)-J_1(\alpha)Y_0(\beta)$$

$$T=Y_0(\alpha)J_1(\beta)-J_0(\alpha)Y_1(\beta)$$

$$\alpha = \frac{2\pi n_2}{\ln(n'_2/n_2)} \frac{d}{\lambda}$$

$$\beta = \frac{2\pi n'_2}{\ln(n'_2/n_2)} \frac{d}{\lambda}$$

El recubrimiento debe tener un índice de refracción gradual entre el del aire y el del sustrato, por lo que la utilización del material del sustrato como recubrimiento, será a priori la forma más sencilla de conseguirlo. Debido a que no existen materiales con índices de refracción tan bajo como el del aire, la forma de conseguirlo será reducir la densidad del material. Esto dirige hacia la síntesis de un recubrimiento compuesto en el que una de las fases puede ser el propio aire u otro material con índice de refracción inferior). Sin embargo, la característica de estos recubrimientos es que suelen exhibir unas propiedades mecánicas muy bajas, lo que reduce la estabilidad y durabilidad del sistema.

También se puede producir el recubrimiento mediante una superficie ligeramente rugosa, preparada por grabado químico, esmerilado, estampado u otros métodos. Sin embargo, en estos casos se suele producir demasiada reflexión difusa a parte de la reflexión especular.

(2) Pila de recubrimientos tipo-inteferencia

Este tipo de estructuras se basa en los principios de interacción de la luz sobre capa fina para producir interferencias destructivas de la luz reflejada en las interfaces del sistema. El principio puede ilustrarse mediante un sistema de vectores:

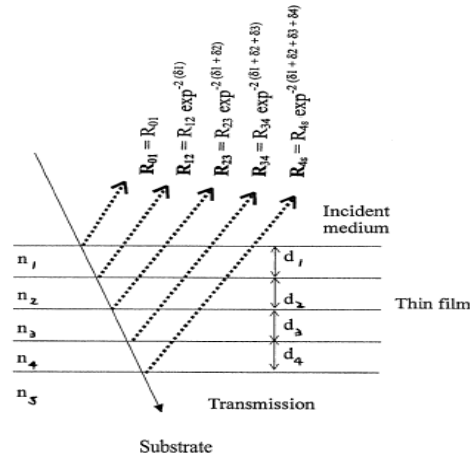


Figura 5. La reflexión proveniente de una pila de recubrimientos es el vector resultante de la suma de la reflexión en cada interfase del sistema. Este figura representa un ejemplo de un sistema de 4 capas.

Las suposiciones básicas de este método son que no existe absorción en las capas, y que se considera una única reflexión en cada interfase.

La amplitud de la luz reflejada por la interfase mn entre un medio m y el siguiente medio, n , puede representarse mediante el coeficiente de reflexión R_{mn} :

$$R_{mn} = \frac{n_m - n_n}{n_m + n_n} \quad \text{Ecuación 2}$$

Donde n_m y n_n es la parte real del índice de refracción de los medios m y n respectivamente.

El desfase provocado por una capa es: $\delta_n = \frac{2\pi n_n \cos \theta_n d_n}{\lambda}$; donde θ_n es el ángulo de reflexión en cada capa, d_n es el espesor físico de la capa, y λ es la longitud de onda de la radiación. Esta ecuación representa el cambio de fase de la luz reflejada una vez atravesada la capa n . La reflexión de la luz en la interfase mn puede expresarse como un vector: $R_{mn} = R_{mn} \exp^{-2(\delta_m + \delta_n)}$. El módulo del vector corresponde a $2\delta_n$ debido a que la luz pasa dos veces por cada capa puesto que tiene dos interfaces. La reflexión resultado de una pila de recubrimientos se puede representar por el vector suma de la reflexión en cada uno.

Por ejemplo, para un sistema de cuatro recubrimientos, como el que aparece en la Figura 5, la reflexión resultante de todas las interfases del sistema puede expresarse como el vector:

$$R_{\text{sum}} = R_{01} + R_{12} + R_{23} + R_{34} + R_{45} \quad \text{Ecuación 3}$$

Donde:

$$R_{01} = \frac{n_0 - n_1}{n_0 + n_1}$$

$$R_{12} = R_{12} \exp^{-2(\delta_1)} = \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \exp^{-2(\delta_1)}$$

$$R_{23} = R_{23} \exp^{-2(\delta_1 + \delta_2)} = \frac{n_2 - n_3}{n_2 + n_3} \exp^{-2(\delta_1 + \delta_2)}$$

$$R_{34} = R_{34} \exp^{-2(\delta_1 + \delta_2 + \delta_3)} = \frac{n_3 - n_4}{n_3 + n_4} \exp^{-2(\delta_1 + \delta_2 + \delta_3)}$$

$$R_{45} = R_{45} \exp^{-2(\delta_1 + \delta_2 + \delta_3 + \delta_4)} = \frac{n_4 - n_5}{n_4 + n_5} \exp^{-2(\delta_1 + \delta_2 + \delta_3 + \delta_4)}$$

Y el ángulo de fase de cada reflexión, tal como se ha visto: $\delta_n = \frac{2\pi n_n \cos \theta_n d_n}{\lambda}$ para cada capa.

Para conseguir un efecto antirreflectante para el sistema multi-recubrimiento, habría que minimizar R_{sum} ajustando el índice de refracción y el espesor para cada recubrimiento. Cabe mencionar que dependiendo de las necesidades de comportamiento óptico, este sistema puede estar formado por una única capa o varias. Normalmente, un sistema mono-capa, cubre un rango menor del espectro. Para alcanzar alta transmitancia en un amplio rango del espectro, es necesario un sistema multirrecubrimiento.

Una vez obtenido el índice de refracción y espesores adecuados, se seleccionan materiales cuyas propiedades ópticas resulten similares a las obtenidas en el proceso de optimización de las propiedades ópticas, así como el método de síntesis de los recubrimientos.

1.6 UBICACIÓN DEL TRABAJO

El trabajo fin de master ha consistido en el desarrollo de recubrimientos antirreflectantes sobre vidrio para un módulo de energía fotovoltaica de concentración. El trabajo se ha desarrollado en el centro de investigación Tecnalia Research & Innovation, en la sede de San Sebastián, y se ha realizado gracias a la financiación del proyecto europeo del séptimo programa marco, llamado ECOSOLE: FP7- Energy.2011.2.1-3-295985. En este proyecto, se aborda la construcción de un módulo de concentración que en un inicio, concentraba la luz por medio de un reflector (espejo) (Figura 6). Sin embargo, a lo largo del proyecto, el elemento óptico se cambió a una lente de Fresnel que concentra la luz por refracción (Figura 7).

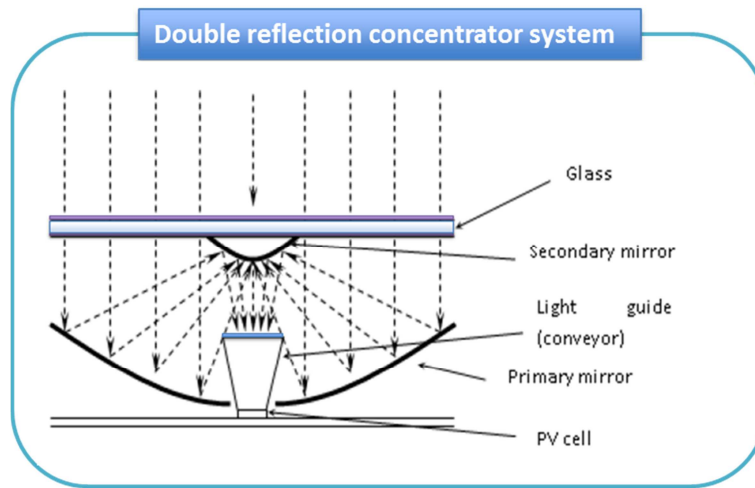


Figura 6. Configuración 1 del módulo CPV: concentración por reflexión

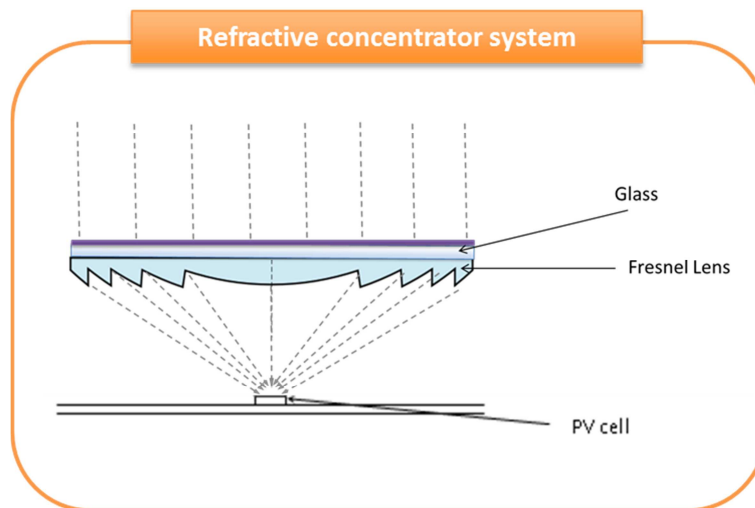


Figura 7. Configuración 2 del módulo CPV: concentración por refracción

Estas configuraciones del módulo son importantes para el diseño del sistema de recubrimientos, puesto que dependiendo de las interfases con las que se encuentra la cubierta frontal, los recubrimientos serán efectivos sólo por una cara del vidrio o por las dos. En las Figura 6 y Figura 7 el sistema AR se representa en morado. En la configuración 1, existen dos interfases aire-vidrio, por lo que el sistema AR debe cubrir el vidrio por las dos caras. En la configuración 2, sólo existe una interfase aire-vidrio, puesto que sobre la otra cara del vidrio, va soportada la lente de Fresnel, que suele fabricarse en silicona, con un índice de refracción similar al del vidrio. En este caso, el sistema AR se debe depositar solo por una cara del vidrio. Por este motivo, a lo largo del trabajo se presentarán resultados de vidrios recubiertos por una cara o por las dos.

El tipo de célula que se va a utilizar es una célula multiunión de materiales de los grupos III y V de la tabla periódica. La respuesta espectral de la célula, es del tipo del que se presenta en la

Figura 8, donde cada componente de la misma, opera en un rango de longitudes de onda comprendido entre 300 y 2000 nm. Este rango de operación hay que tenerlo en cuenta a la hora de diseñar los recubrimientos AR.

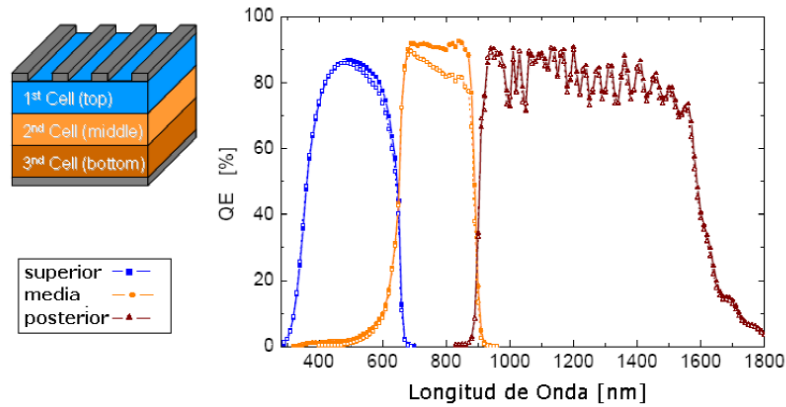


Figura 8. Estructura básica de una célula MJ de triple unión [4]

La preparación de los recubrimientos se ha abordado mediante la tecnología sol-gel, una tecnología muy versátil de síntesis por vía húmeda de materiales cerámicos puros o mixtos. Los primeros recubrimientos AR por sol-gel sobre vidrio, se remontan a principios de los años 60 del siglo pasado [9].

Tradicionalmente, se ha recurrido a procesos de vacío, dependiendo del sistema de materiales y propiedades, y procesos químicos de *etching* para obtener diferentes tipos de recubrimientos AR sobre diferentes tipos de sustratos. Los recubrimientos sol-gel son una gran alternativa, puesto que presentan muy buena homogeneidad en espesor y propiedades, tienen muy buena adherencia y han encontrado su lugar en varias aplicaciones, entre ellas las de energía solar. Tienen un gran potencial en la fabricación de recubrimientos AR debido a la simplicidad de preparación de recubrimientos sobre sustratos de gran área (como es el caso de cubiertas frontales de módulos fotovoltaicos) [8] presentando un coste de producción muy bajo en comparación con otros procesos.

2 OBJETIVOS

La energía solar fotovoltaica ha experimentado un crecimiento exponencial en los últimos años, impulsada por la necesidad de asumir los retos que en materia de generación de energía se presentan. Durante muchos años el efecto fotovoltaico no tuvo aplicación comercial, hasta que en 1954 los Laboratorios Bell descubrieron que los semiconductores de silicio dopados con ciertas impurezas eran muy sensibles a la luz; comienza de esta manera la era moderna de la tecnología solar fotovoltaica. Desde entonces el desarrollo ha sido constante, reduciéndose los costes de los sistemas de generación eléctrica solar fotovoltaica.

Este crecimiento se ha producido gracias a los mecanismos de fomento de algunos países que, como España, han propiciado un gran incremento de la capacidad global de fabricación, distribución e instalación de esta tecnología. A finales de 2010, la potencia acumulada en el mundo era de aproximadamente 40.000 MWp según datos de la European Photovoltaic Industry Association (EPIA), de los cuales cerca de 29.000 MWp, un 72%, se localiza en la Unión Europea [1]. Para los próximos años se espera que el continuo crecimiento de la última década a nivel mundial se mantenga.

Sin embargo, las eficiencias de los módulos fotovoltaicos, son muy bajas, incluso a nivel de laboratorio, tal como se muestra en la Figura 9 para cada tecnología. A día de hoy, el principal objetivo de la investigación, el desarrollo tecnológico, y la innovación de todo el sector se resume en desarrollar nuevos materiales, equipos e instalaciones completas que permitan el descenso de los costes de producción de energía eléctrica con la tecnología fotovoltaica y que posibiliten una integración en el sistema eléctrico a gran escala.

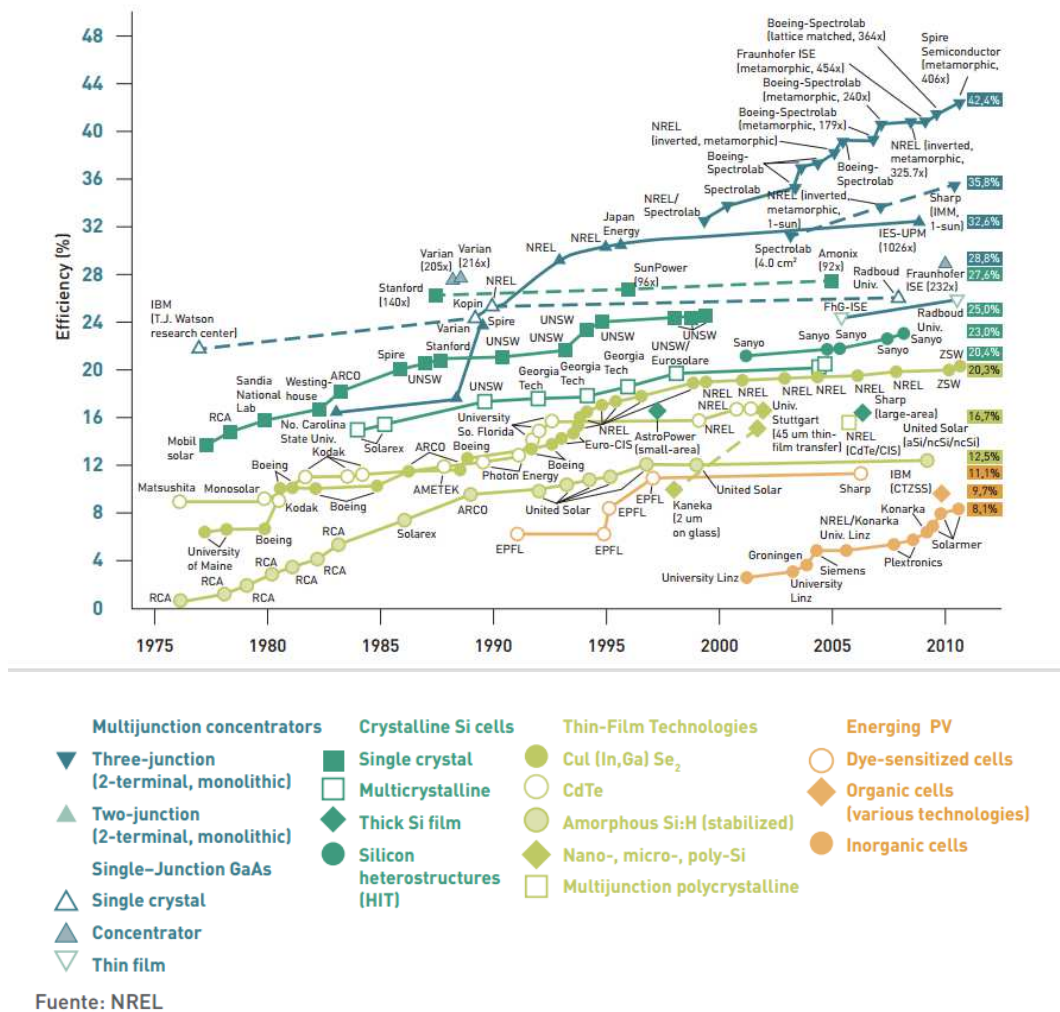


Figura 9. Evolución de la eficiencia de células por tecnologías

El Plan de Energías Renovables (PER) 2011-2020 publicado en 2011, ha analizado la repercusión que tendría el aumento de eficiencia de los módulos sobre el coste de producción, llegando a la conclusión de que cada punto de eficiencia que se incremente se reduce el coste de producción entre un 3 y un 10%.

La mejora de la eficiencia, puede abordarse desde cada elemento que interviene en el conjunto del módulo fotovoltaico. Este trabajo, se centra en el trabajo sobre la cubierta frontal de vidrio que está presente en la mayoría de configuraciones. Debido a las pérdidas por refracción, y en función del tipo y espesor del vidrio requerido, en el mejor de los casos, solo el 90 – 92 % de la luz solar que llega a la tierra pasa a través de él con posibilidad de llegar a la célula fotovoltaica. Por tanto, el desarrollo de un recubrimiento que permita mejorar la transmitancia de la cubierta frontal, proporcionaría un margen de mejora de hasta un 10 %.

El objetivo general del trabajo ha sido el diseño y fabricación de un sistema de recubrimientos sobre el vidrio que permitan un mayor paso de la luz para la cubierta frontal de módulos fotovoltaicos de concentración. Estos recubrimientos se denominan recubrimientos

antirreflectantes, porque en realidad lo que hacen es minimizar las pérdidas por reflexión, y por tanto se maximiza la transmisión.

Puesto que el desarrollo de los recubrimientos tiene una aplicación muy concreta, es necesario identificar los requerimientos necesarios para esta tecnología. De forma general, las necesidades que debe cumplir el sistema de recubrimientos desarrollado en este trabajo son:

- Alta transmitancia en un amplio rango del espectro, en el que operan las células solares multiunión.
- Altas propiedades mecánicas que permitan soportar exposición muy prolongada en la intemperie, con todo tipo de fenómenos atmosféricos e impacto de partículas.
- Buena durabilidad de las propiedades frente al envejecimiento.
- Validación de las propiedades de acuerdo a normas internacionales utilizadas por el sector CPV.

Por otro lado, es conveniente que el proceso de fabricación sea económico y de fácil implantación industrial. Este requisito ha sido un factor importante a la hora de la elección de la tecnología. En este aspecto, el objetivo perseguido en el trabajo ha sido la validación del proceso y del recubrimiento en un prototipo.

3 ESTADO DEL ARTE

3.1 SÍNTESIS SOL-GEL

La técnica sol-gel es un proceso versátil para la obtención de materiales cerámicos y vítreos. Permite sintetizar materiales cerámicos de alta pureza y homogeneidad por medio de técnicas diferentes a los procesos tradicionales de fusión de óxidos. Los orígenes del proceso datan de 1846 [10] cuando el químico francés Jacques Ebelmen obtuvo de forma accidental un sólido transparente vítreo a partir de la reacción de un éster de ácido silícico con la humedad ambiente.

Dentro de las ventajas del proceso se encuentran la elevada pureza de los compuestos obtenidos, la diversidad de composiciones, la estabilidad química y térmica, las bajas temperaturas de densificación necesarias para la obtención de materiales en comparación con los métodos convencionales, y la diversidad de productos que pueden obtenerse, como fibras, recubrimientos, monolitos, polvos y membranas [11].

Existen dos vías de síntesis, la ruta coloidal y la ruta de los alcóxidos.

La ruta coloidal se basa en la dispersión de partículas coloidales, aisladas o mezcladas con iones alcalinos y/o alcalinotérreos en un medio líquido. La desestabilización del sol por adición de un electrolito provoca la formación de un gel que se seca lentamente, y posteriormente se sinteriza a temperaturas entre 1000 y 1400°C formando el vidrio.

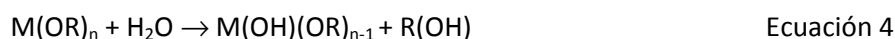
La ruta de los alcóxidos es la más utilizada y consiste en la preparación de soles sometidos a hidrólisis y poli-condensación de derivados metalorgánicos en soluciones alcohólicas. Los pasos a seguir para la obtención de un material por esta ruta son:

1. SELECCIÓN DE PRECURSORES ADECUADOS
2. PREPARACIÓN DEL SOL:
 - a) Homogeneización de componentes
 - b) Hidrólisis
 - c) Condensación
3. TRANSICIÓN SOL A GEL
4. CONFORMADO
5. TRANSICIÓN GEL A VIDRIO
 - a) Secado
 - b) Sinterizado

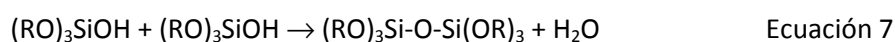
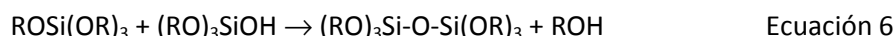
Los precursores pueden ser alcóxidos, sales u óxidos metálicos. Los precursores que más se utilizan son los alcóxidos metálicos, que presentan una alta reactividad en presencia de agua. Los alcóxidos metálicos forman parte de los compuestos metalorgánicos, cuya fórmula química es $M(OR)_n$ donde M es el metal, R es un grupo alquilo y n es la valencia del átomo del metal. En la actualidad, se conocen alcóxidos de casi todos los elementos de la tabla periódica y la selección del mismo es importante, ya que su solubilidad y reactividad varían ampliamente, dependiendo del metal y del número de coordinación que presente.

Una vez elegido el/los alcóxidos, se disuelven en el solvente y tras la adición de agua, comienza la hidrólisis de los precursores.

En el proceso sol-gel, la hidrólisis es la reacción principal que conduce a la transformación de los precursores alcóxidos en óxidos. Tal como se observa en las ecuaciones 1 y 2, tiene lugar cuando una molécula de agua interacciona con el alcóxido reemplazando un ligando OR por un grupo hidroxilo.



Una vez iniciada la reacción de hidrólisis, dos moléculas parcialmente hidrolizadas pueden unirse mediante la reacción de condensación, produciéndose cadenas de naturaleza M-O-M, liberando una molécula de alcohol (ecuación 6) o agua (ecuación 7). Para el caso de los alcóxidos de silicio:



La reacción de condensación de las especies hidrolizadas conduce a la formación de cadenas poliméricas que al evolucionar forman sistemas compuestos por un esqueleto sólido y una fase líquida continua, el gel.

Existen numerosos parámetros que afectan a las reacciones de hidrólisis y condensación, que influirán en la forma final que adopta el sólido sintetizado. A continuación, se explica cómo afectan los más importantes:

- Efecto del catalizador

La síntesis de los soles se puede realizar bajo condiciones ácidas o básicas. Brinker [12, 13] demostró que la naturaleza de los polímeros obtenidos es diferente para geles catalizados mediante catálisis ácida o básica, ya que el mecanismo que opera es diferente.

En condiciones de catálisis básica la velocidad de hidrólisis es más lenta que la velocidad de condensación. El mecanismo de reacción que actúa en este caso es un ataque nucleofílico, donde el átomo metálico que está enlazado a átomos de oxígeno más electronegativos y rodeado de grupos OR pequeños, presenta sitios favorables para el ataque de los iones negativos OH⁻ (Figura 10). Este ataque por parte del grupo OH⁻ y desprendimiento del grupo OR, dependerá del tamaño y carga de ambas especies. Las especies formadas son polímeros pequeños y aislados, produciéndose materiales en masa, porosos.

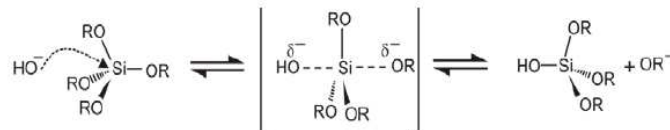


Figura 10. Mecanismo de reacción mediante ataque nucleofílico

En el caso de catálisis ácida la reacción de hidrólisis es mucho más rápida que la de condensación y la reacción ocurre por ataque electrofílico del grupo alcóxido. En este caso, los iones H⁺ que provienen del ácido se enlazan con el átomo de oxígeno del grupo alcóxido que presenta dos pares de electrones desapareados.

Bajo condiciones ácidas se forman especies ligeramente entrecruzadas, de forma que el sol está formado por polímeros con estructuras de cadenas largas [20] dando lugar a recubrimientos densos.

La Figura 11 muestra un esquema del crecimiento de las cadenas y polímeros hasta llegar a la gelificación para a) catálisis ácida y b) catálisis básica.

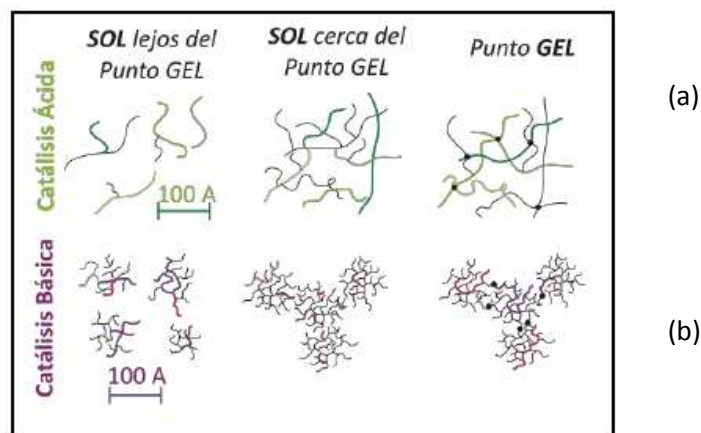


Figura 11. Estructuras obtenidas en a) medio ácido y b) medio básico [27]

- Relación agua/alcóxidos

La cantidad de agua juega un papel importante por su participación en las reacciones de hidrólisis y condensación [20]. Las soluciones preparadas mediante catálisis ácida con concentraciones de agua bajas conducen a estructuras poliméricas lineales, pero cuando la cantidad de agua es mayor se forman polímeros altamente entrecruzados que conducen a redes tridimensionales, y geles monolíticos.

- Tipo de disolvente

La necesidad de utilizar disolventes se debe a la inmiscibilidad del agua con los alcóxidos. Los disolventes que más se utilizan son alcoholes, como metanol, etanol o propanol. El alcohol aumenta la solubilidad del medio y permite obtener soles con buena homogeneidad. Es aconsejable que el alcohol empleado sea el mismo que genera la hidrólisis de los radicales orgánicos del alcóxido para evitar fenómenos de re-esterificación, es decir, reacciones parásitas que supongan un cambio de los grupos orgánicos ligados al metal y modifiquen su velocidad [21]. También es importante la cantidad de alcohol utilizada, ya que cantidades elevadas pueden inhibir la reacción de hidrólisis, debido a la generación de alcohol durante la propia etapa de hidrólisis [22].

El proceso final consiste en eliminar el solvente. Durante la conversión de sol a gel se produce un progresivo incremento de la viscosidad del sol, provocado por el entrecruzamiento de las especies poliméricas, hasta alcanzar el punto de gelificación en el que la viscosidad aumenta bruscamente. En este punto se pueden obtener recubrimientos, fibras, moldear piezas u obtener polvos o membranas.

Los factores que influyen sobre el tiempo de gelificación son: la relación agua/alcóxidos, el pH, la concentración del alcóxido y la temperatura [20].

Una velocidad de gelificación alta genera estructuras más abiertas y porosas, debido a que los aglomerados presentes en el sol se unen más rápidamente entre sí, sin posibilidad de reordenarse posteriormente [20].

A continuación, es necesario realizar un tratamiento de sinterizado del gel a temperaturas relativamente bajas (400-800 °C) para obtener las propiedades mecánicas, ópticas, térmicas, etc, deseadas.

La sinterización de las capas ocurre mediante tratamiento térmico a distintas temperaturas y tiempos. A baja temperatura, se produce la eliminación de los distintos disolventes y del agua,

y a medida que aumenta la temperatura se empieza a eliminar la materia orgánica y se produce la formación del enlace cerámico. Se puede dividir el tratamiento térmico en tres partes:

Región I, $T < 200^{\circ}\text{C}$

- Alta pérdida de peso, pero no mucho encogimiento
- Desorción de ROH y H₂O físicamente absorbidos
- Encogimiento capilar

Región II, $200^{\circ}\text{C} < T < 600^{\circ}\text{C}$

- Alta pérdida de peso, alto encogimiento
- Eliminación H₂O y oxidación orgánica
- Densificación de la red, condensación Si-O-Si
- Relajación estructural

Región III, $T > 600^{\circ}\text{C}$

- Baja pérdida de peso, alto encogimiento
- Colapso de la porosidad alta

3.2 DEPOSICIÓN DE RECUBRIMIENTOS

Entre las múltiples aplicaciones del proceso sol-gel una de las más atractivas es la deposición de recubrimientos o capas. De hecho, la primera patente relacionada con el proceso sol-gel, fechada en 1939, se basa en la obtención de recubrimientos de SiO₂ y TiO₂ [14].

Mediante este proceso es posible llegar a recubrir sustratos tan variados como vidrios, cerámicas, metales e incluso plásticos.

Las técnicas de deposición más utilizadas son el centrifugado, la pulverización y la inmersión, siendo ésta última la más utilizada y estudiada [20]. Comparadas con otros métodos de deposición convencionales como CVD, pulverización, vaporación/condensación, etc., las técnicas de deposición de soles se caracterizan por ser procesos puramente mecánicos que no necesitan un gran equipamiento, que se pueden aplicar a sustratos con formas complejas y de gran tamaño, y sobre sustratos que no soporten tratamientos a alta temperatura, como es el caso de la mayoría de los metales.

A continuación se describen brevemente los distintos parámetros que influyen en la deposición de capas por el método de inmersión

En el proceso de inmersión (*dip-coating*) el sustrato a recubrir se introduce en la solución hasta que ésta lo recubra perfectamente, y se extrae a velocidad constante. De esta forma, una parte de la solución queda adherida al sustrato en forma de película y otra pasa de nuevo a la solución. Una vez obtenido el recubrimiento se procede a su secado y posterior tratamiento térmico [15, 16].

El método transcurre en cuatro etapas [12]:

1. Inmersión del sustrato
2. Extracción a velocidad constante y controlada
3. Drenaje con evaporación de disolventes
4. Consolidación de la capa

En la Figura 12 se muestra un esquema de cada una de las etapas de las que consta el proceso.

La etapa de extracción es la más importante y sus fundamentos teóricos han sido ampliamente estudiados [12, 17, 18]. El sustrato se extrae a velocidad constante, estableciéndose un régimen estacionario donde intervienen el sol, el sustrato y la atmósfera. Como resultado se forman dos capas, una exterior que retorna al baño y otra interior que queda adherida al sustrato

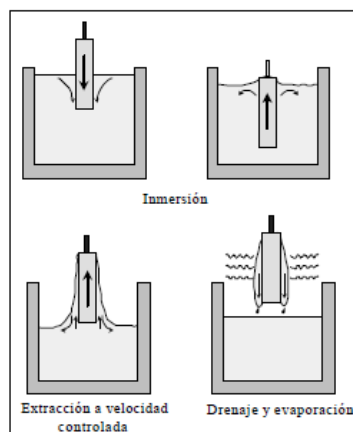


Figura 12. Esquema de las etapas del proceso de inmersión

3.3 MÉTODO EISA

Brinker y col. [11] propusieron para la obtención de películas mesoestructuradas, la técnica denominada *auto-ensamblaje por evaporación inducida*, EISA (por sus siglas en inglés Evaporation Induced Self Assembly) para la obtención de películas mesoporosas y mesoestructuradas.

Este método se basa en la preparación homogénea del precursor inorgánico y surfactante en presencia de etanol o de otros solventes volátiles y agua. Durante la deposición el sustrato se sumerge en la solución y se extrae a una velocidad controlada. En un primer momento se produce la evaporación, preferentemente del etanol, y el aumento consiguiente de la concentración en la película que se está formando. El progresivo incremento de la concentración del surfactante conduce a la formación de micelas de surfactante y al auto-ensamblaje de estas micelas precursor-surfactante y a su posterior organización en mesofases. Como resultado, se obtiene una película delgada que está altamente orientada respecto a la superficie del sustrato. Tal como se observa en la Figura 13, el último paso consiste en la eliminación del surfactante, para crear la estructura porosa. Esta eliminación puede hacerse mediante tratamiento térmico, o por extracción con disolventes.

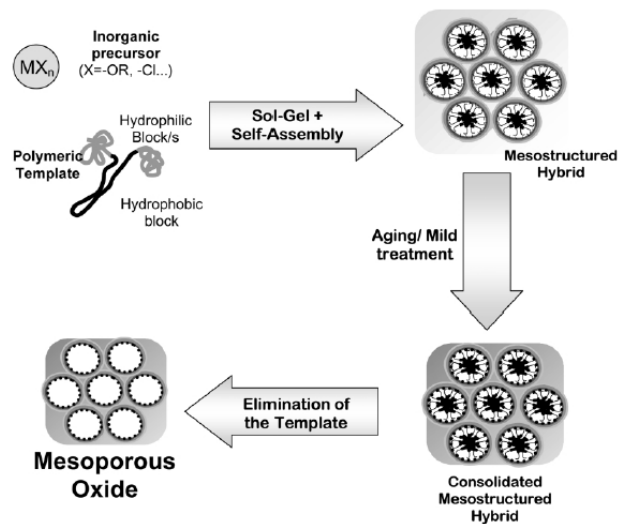


Figura 13. Esquema método EISA [11]

Por tanto, el método EISA es un proceso combinado en el que intervienen por un lado la formulación del sol, relacionado con parámetros químicos, y por otro el control durante la deposición, relacionado con las condiciones de procesado [23, 24]. En el mismo momento en el que el sol inicial se deposita en el sustrato, comienza la evaporación de los componentes

volátiles (etanol, agua, HCl) en la interfase aire/capa. Como resultado de la evaporación inhomogénea, debido a la morfología del sustrato o posibles defectos, la composición de la capa, en profundidad, cambia, debido a gradientes de concentración. Por ello, la rápida evaporación provoca el enriquecimiento de grupos de óxido y moléculas de surfactante en la superficie. Cuando la concentración del surfactante ha alcanzado el equivalente a la concentración crítica micelar para el sistema, las micelas comienzan a formar agregados hidrofóbicos de cadenas alquilo. Entonces se forma una mesoestructura organizada que depende de las propiedades físico-químicas del surfactante. En la Figura 14 se observa este efecto para un recubrimiento depositado por la técnica de inmersión. Por tanto, es importante referir que las condiciones ambientales de humedad relativa y temperatura, serán un factor clave durante la fabricación de este tipo de recubrimientos mesoestructurados.

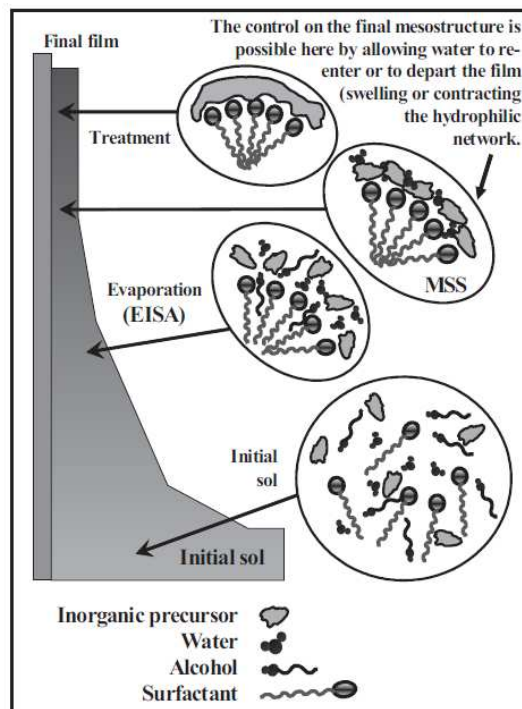


Figura 14. Formación de capa fina mesoestructurada por inmersión-extracción [24]

3.3.1 SURFACTANTES

Los surfactantes son moléculas orgánicas anfifílicas, es decir, especies químicas de naturaleza mixta, polar-no polar. Sus propiedades generales y su comportamiento se deben a la presencia de una parte hidrófoba, que es una cadena hidrocarbonada compuesta entre 6 y 20 carbonos, y una parte hidrófila, que corresponde a la parte polar de la molécula. En una disolución acuosa, el grupo hidrófilo ejerce un efecto solubilizante y tiende a llevar a la molécula a la disolución completa, en cambio, el grupo hidrófobo, tiende a contrarrestarlo debido a su

insolubilidad (Figura 15). Existen distintos tipos de surfactantes que se clasifican en función de la naturaleza de la molécula que forma la parte hidrófila y por tanto, en su forma de disociación en medio acuoso: *surfactantes aniónicos* (anión anfífilo), *catiónicos* (catión anfífilo), *no iónicos* (no forman iones, parte hidrofílica formada por grupos polares e hidrófoba por un radical alquilo) y *anfotéricos* (según el pH: aniónico a alto pH o catiónico a bajo pH).

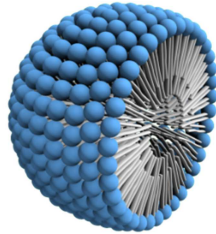


Figura 15. Estructura de una micela

Cuando un surfactante [25] se encuentra disperso en una solución acuosa, tiende a autoasociarse de forma predecible. La parte hidrofílica del surfactante o cabeza tratará de interactuar con el medio polar, mientras que la parte hidrofóbica o cola tratará de evitar el contacto con la parte polar. Esto puede lograrse de dos formas: o bien colocándose en la superficie del disolvente o bien creando micelas que minimizan la superficie de contacto entre la parte hidrofóbica y el solvente acuoso polar, disminuyendo así la tensión superficial del líquido. Si la concentración de surfactante es baja se ve favorecida la disposición del surfactante en la superficie del disolvente polar. Sin embargo, si la concentración es alta se favorece la micelación [26](Figura 16). La concentración a partir de la cual los surfactantes forman espontáneamente las micelas se denomina concentración crítica micelar (CMC, del inglés “critical micelle concentration”) y es característica para cada surfactante [25].

Las propiedades de la solución definen la estructura y la forma de las micelas. Entre los parámetros más importantes destacan la viscosidad, la temperatura, la concentración del surfactante y el pH. En la Figura 16 se observan las posibles estructuras que pueden tomar las micelas de surfactante, en este caso, del tipo no iónico, en solución (a), y las formas que adoptan durante el crecimiento de capas finas (b).

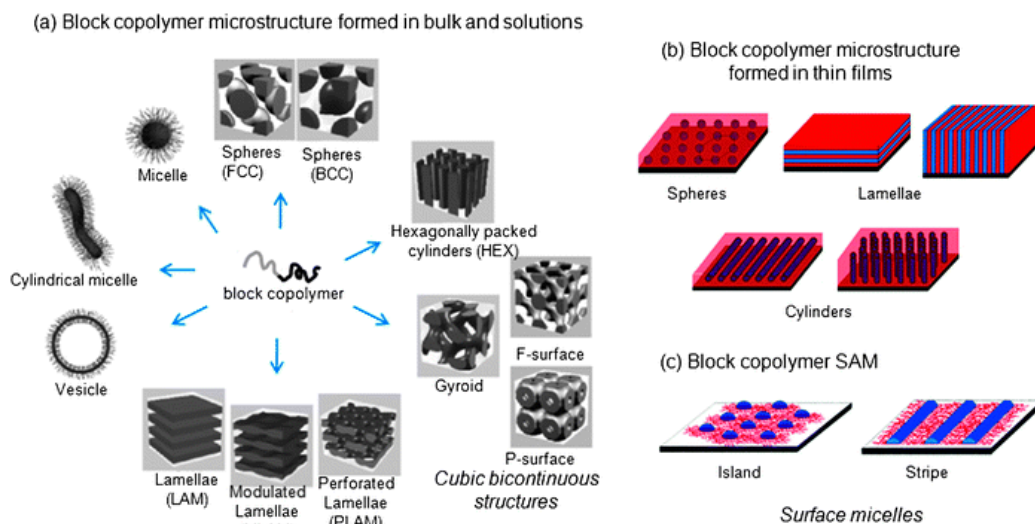


Figura 16. Microestructura de micelas de surfactante no iónico [19]

La Tabla 2 muestra algunos de los surfactantes más utilizados, clasificados según el tipo, subtipo, acrónimo y fórmula molecular:

Tipo	Subtipo	Nombre	Acrónimo	Estructura
No iónico	Copolímero tri-bloque	Pluronic F127	F127	$H(OCH_2CH_2)_x(CH_2C(CH_3)(OCH_2CH_2))_y(OCH_2CH_2)_zOH$
		Pluronic P123	P123	$H\left[O\left(CH_2\right)_x\right]_x\left[O\left(CH_2\right)_y\left(CH_3\right)\right]_y\left[O\left(CH_2\right)_z\right]_zOH$
	Copolímero di-bloque	Polietilenglicol hexadecil éter	Brij56	
		Polietilenglicol hexadecil éter	Brij58	
	---	Polietilenglicol ter-octilfenil eter	Triton X100	
---	Polietilenglicol	PEG	$H\left[O\left(CH_2\right)_n\right]_nOH$	
Iónico	Aniónico	Dodecil sulfato sódico	SDS	
	Catiónico	Cloruro de cetiltrimetilamonio	CTAC	$CH_3(CH_2)_{14}CH_2\left[N^+(CH_3)_3\right]Cl^-$
		Bromuro de cetiltrimetilamonio	CTAB	$H_3C(H_2C)_{15}-N^+(CH_3)_3Br^-$
	---	Alquilamina	---	R-NH ₂

Tabla 2. Tipo y forma molecular de los surfactantes más utilizados

3.4 RECUBRIMIENTOS AR POR SOL-GEL

Los primeros recubrimientos AR por sol-gel, como se ha mencionado anteriormente, se sintetizaron en los inicios de los años 60. Fueron recubrimientos de tipo interferencia compuestos por una estructura tri-capa $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$ sobre vidrio silicato [28, 29]. Se obtuvo un recubrimiento con un índice de refracción entre el del SiO_2 y el del TiO_2 , 1,46 y 2,22 (a 550 nm), que depende de las diferentes proporciones de cada material. El recubrimiento se depositó mediante *dip-coating*, seguido de un tratamiento térmico a 400-500°C. El producto se utilizó sobre vidrio para proteger pinturas, vitrinas, filtros para monitores.

Según lo que se ha explicado en el apartado 1.5, un recubrimiento/multirrecubrimiento antirreflectante para el sistema vidrio/aire, cuyos índices de refracción son 1,5 y 1, debería tener índices de refracción intermedios entre 1 y 1,5.

Entre los materiales densos con índice de refracción más bajos, se encuentran el SiO_2 , con ~1,47, cuyas propiedades de dureza y resistencia a la abrasión, son muy buenas y necesarias para este tipo de aplicación [31].

Las posibilidades para disminuir el índice de refracción del SiO_2 han sido ampliamente estudiadas en los últimos años, y consisten en introducir huecos en el material [32, 33]. Para evitar la difusión de la luz, el tamaño de los poros debe ser inferior a la longitud de onda de la luz de interés. Para este tipo de recubrimientos, los parámetros críticos son la estabilidad mecánica que estará inversamente relacionada con el porcentaje de fracción de huecos del recubrimiento, debiendo llegar a un compromiso de propiedades, y el riesgo de que los poros se rellenen de otras especies como vapor de agua, hidrocarburos, precipitados formados por la reacción H_2O y CO_2 del ambiente. En este caso, es posible que iones Ca^{2+} se liberen y difundan desde el vidrio hacia la red de poros, reaccionen con H_2O y CO_2 y se produzca CaCO_3 como precipitado, lo que conllevaría un aumento del índice de refracción del recubrimiento y reducción de la transmitancia.

Existe otro material, el MgF_2 , con un índice de refracción incluso menor, ~1,38. Convencionalmente, se han preparado recubrimientos de este material mediante evaporación térmica, aunque también pueden prepararse por sol-gel. Sin embargo, las propiedades mecánicas de este material, son bastante inferiores a las del SiO_2 [30].

Otra posibilidad para reducir el índice de refracción del SiO_2 , sería mezclarlo con MgF_2 . El índice de refracción del material resultante Mg-Fe-Si-O debería ser un intermedio entre los de

los dos materiales. Existe muy poca información sobre la fabricación de recubrimientos cuaternarios de este tipo. El primer trabajo en que se preparan recubrimientos finos de $\text{MgF}_2\text{-SiO}_2$ por sol-gel se reporta en la referencia [34], y se propone un sistema de nanocristales de MgF_2 inmersos en una matriz de SiO_2 amorfa. Otro trabajo [35] reporta la formación de recubrimientos de Mg-Fe-Si-O de estructuras densas y porosas, cuyo índice de refracción llega a ser 1,26, y presenta buena resistencia medioambiental.

La Tabla 3 recoge una revisión de diferentes trabajos en lo que se preparan recubrimientos antirrefletores, en su gran mayoría para aplicación en energía solar. La mayoría de trabajos trabajan con el material SiO_2 depositado por *dip-coating*, y realizan la síntesis de los soles mediante la ruta de los alcóxidos, aunque se ha encontrado alguna referencia en la que se parte de soluciones de sílica comerciales [46]. Entre los trabajos que siguen la ruta de los alcóxidos, la mayoría utilizan como precursor de SiO_2 , los alcóxidos tetraetil orto silicato (TEOS) ó tetra metil orto silicato (TMOS) [44], y en algún caso, estos alcóxidos se utilizan en combinación con el alquil-alcóxido metil trietoxi silano (MTES) [38, 41, 42, 47, 48, 57], que tiene en su estructura un grupo metilo no hidrolizable que se mantiene en la red polimérica, formándose por lo tanto un recubrimiento híbrido orgánico-inorgánico. En todos los casos estudiados, se utilizan alcohol como disolvente, bien etanol o propanol. Sin embargo, la forma en la que consiguen recubrimientos las densidades o porosidad necesarias para obtener el índice de refracción y transmitancia objetivo, difiere en cada trabajo. Se han encontrado trabajos que han recurrido a la catálisis básica para obtener recubrimientos con baja densidad, alta porosidad, debido a que se forma una estructura del polímero muy ramificada. En todos los trabajos utilizan $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ para basificar el medio [36, 38, 43, 49, 50, 56]. La otra vía, es mediante catálisis ácida, y el uso combinado de surfactantes que tras el tratamiento térmico, originarán porosidad en el recubrimiento. Como catalizador en este caso, se suele utilizar HCl o HNO_3 y como surfactante, la mayoría de los casos utilizan Triton X-100 y en menor medida Pluronic F127 ambos surfactante no iónicos.

Por otro lado, existe algún trabajo en el que se combina la síntesis básica y ácida combinando soles preparados por separado, en distintas relaciones [36, 38] con el objetivo de crear una estructura intermedia, puesto que la síntesis básica crea una estructura porosa, con tamaño de poros no uniforme, superficies rugosas y bajo índice de refracción, mientras que la síntesis básica crea una estructura densa y una superficie lisa.

Con respecto a los resultados, la mayoría reportan los espesores de los recubrimientos preparados, el índice de refracción conseguido (sin embargo, cada autor lo reporta a una

longitud de onda diferente), y de una forma u otra, la transmitancia conseguida en diferentes rangos de longitud de onda, comparada en la mayoría de los casos con la que posee el sustrato que utilizan sin recubrir, o en porcentaje de ganancia sobre el mismo.

Tabla 3. Referencias bibliográficas: Recubrimientos AR sol-gel / vía húmeda sobre vidrio

[Ref] Autor principal (Año)	Tipo	Aplicación	Precursor	Catalizador	Disolvente	Surfactante	Deposición recubrimiento	Sustrato	n	d	Rango T	Ganancia
[36] Guangming Wu (2001)	Monocapa de SiO ₂ que combina ruta ácida y básica	Estudio básico de control de índice de refracción	TEOS	Sol A: NH ₄ Sol B: HCl	EtOH	Ninguno	Dip coating	oleas de silicio + vidrio k9	Sol A: 1.187, Soles A-B: 1.296 Sol B: 1.426 at 632.8 nm	180 nm	---	---
[37] A. Morales (2004)	Capa porosa SiO ₂	Vidrio para colector solar térmico	TEOS	Medio ácido	---	Triton X-100	Dip coating	Vidrio	--	---	300-2500 nm	97% /91.7%
[38] H.M. Shang (2005)	Superhydrophobic silica-based films Monocapa de tres soles preparados por separado	General	Sol A: TEOS, MPS Sol B: TEOS, MTES Sol C: TEOS	Sol A:, HCl. Sol B: HCl, NH ₄ OH. Sol C: NH ₄ OH	EtOH	Ninguno	Dip coating	Vidrio	---	---	400-900 nm	optical transmittance of all the films is higher than 90% within the wavelengths ranging from 400 to 900 nm.
[39] Andreas Shüler (2006)	SiO ₂ /Ti _x Si _{1-x} O ₂ interference stacks of up to six layers	Vidrio para colector solar	TEOS, TISP	HNO ₃	---	Triton X-100	Dip coating	microscope slides and float glass	SiO ₂ and Ti _{0.5} Si _{0.5} O ₂ as low- and high-index materials,	A: glass//84 nm SiO ₂ //73 nm Ti _{0.5} Si _{0.5} O ₂ //96 nm SiO ₂ //70 nm Ti _{0.5} Si _{0.5} O ₂ //106 nm SiO ₂ //63 nm Ti _{0.5} Si _{0.5} O ₂ //air) B: glass//101 nm SiO ₂ //79 nm Ti _{0.5} Si _{0.5} O ₂ //107 nm SiO ₂ //65 nm Ti _{0.5} Si _{0.5} O ₂ //124 nm SiO ₂ //49 nm Ti _{0.5} Si _{0.5} O ₂ //air	250-2500	96.5% transmittance at a wavelength of 740 nm/ 92% of the uncoated substrate
[40] Koushik Biswas (2006)	SiO ₂ -based nanoporous thin films	General: optical components and display devices that require maximum light transmission such as solar cells and camera lenses	poly(methylsilsequioxane) (PMSSQ)	--	1-methoxy-2-propanol	poly(methyl methacrylate-co-dimethylaminoethyl methacrylate (P(MMA-co-DMAEMA))	Spin coating	slide glass	Recubrimiento d RI = 1.26.	Controlled between 5–125 nm by varying the wt.% concentration (solid content) and porogen loading Recubrimiento d :154 nm	300-1000 nm	Recubrimiento d: a transmission of N99.9% from 760 to 870 nm.
[41] Gema San Vicente (2008)	Hybrid porous silica films	Solar glasses	TEOS, MTES	---	EtOH	Triton X-100	Dip coating	borosilicate glasses			300-2500 nm	97,4% / 92%
[42] G. San Vicente (2009)	Hybrid porous silica films + modificación superficial con HMDS	glass cover for Solar thermal collectors	TEOS, MTES	HCl	EtOH	Triton X-100	Dip coating	3 mm thickness borosilicate glasses	---	---	300-2500	97% / 92%
[43] Bo-Tau Liu (2010)	Monodispersed silica nanoparticles on a glass substrate by electrostatic attraction between charged colloidal particles and charged polyelectrolyte multilayers	General optical components, solar cells, displays, thermochromic windows,	TEOS	NH ₄ OH, NaOH	EtOH	Ninguno	Dip coating	vidrio tratado en NaOH -55 °C- 2min, y sumergido en PDDA y PSS 3 min	1.271	Partículas 120 nm	400-800 nm	98–99% en el máximo ~550 nm
[44] Ömer Kesmez (2010)	Capa porosa SiO ₂	General shop windows, video display panels, cathode ray tubes and solar panels	TMOS	HNO ₃	EtOH	Ninguno	Dip coating	Soda lime glass	---	100 -160 nm	---	4,5% a 550 nm
[45] Raquel Prado (2010)	multifunctional coatings with anti-reflection and self-cleaning capacity/Dense and porous SiO ₂ /TiO ₂	architectural glasses and glazing materials for solar application	TEOS, TBOT	HCl	EtOH	Pluronic F127	Dip coating	1-mm-thick soda-lime glass slides	1,22 (p-SiO ₂) 1,57 (p-TiO ₂) at 590 nm	AR porous-SiO ₂ : 85–111 nm Self-cleaning porous-TiO ₂ : 22–391 nm		Las gráficas aparecen entre: 200-1500 Pero hablan de transmitancia solar (300-2500 nm) (UV/vis/NIR Jasco V-570 /Esfera ISN-470.) Ganancia 7.80% a 387 nm SC - AR: 95.9%, AR: 96.6% uncoated glass: 91.2%

[Ref] Autor principal (Año)	Tipo	Aplicación	Precursor	Catalizador	Disolvente	Surfactante	Deposición recubrimiento	Sustrato	n	d	Rango T	Ganancia
[46] G. Hensch (2010)	Capa porosa SiO ₂ T ^a de sinterizado muy alta por la aplicación a ↑ T ^a	solar collectors for heating water solar tower power plants	Silica coloidal (Köstrosol2040)	HNO ₃	2-propanol	no	Dip coating	Silica glass (soporta ↑T >1273K)	---	110 nm	300-2500 nm	97,3%/93,4
[47] Faustini (2010)	Capas porosas SiO ₂ (hybrid methyl-functionalized nanoporous SiO ₂ / TiO ₂)	Fotovoltaica	TEOS, MTES, TiCl ₄	HCl	EtOH	F127, P3017	Dip coating	Microscope slide	SiO ₂ 1,23 TiO ₂ 1,8	SiO ₂ 130 nm TiO ₂ 12 nm	350-900 nm	4,5 %
[48] G. San Vicente (2011)	Monolayer SiO ₂ + post tratamiento HMDS	normal glass as cover for solar thermal collectors,	TEOS, MTES	HCl	EtOH	Triton X-100	Dip coating	3 mm thickness borosilicate glasses	1.27 – p-SiO ₂ 1.32 - after HMDS treatment @700 nm	~ 120 nm	300-2500 nm	97,0 % / 92 % – p-SiO ₂ 96,2% // 92 % - after HMDS treatment
[49] Dezens Li (2011)	multilayer ZnO/ SiO ₂	promising route for solar energy applications	zinc acetate, TEOS/NH ₄ /EtOH	NH ₄	EtOH	Ninguno	Dip coating	glass slide	ZnO: 1,34 SiO ₂ : 1,21 At 550 nm	ZnO: 120 nm SiO ₂ : 90	300-1200;1200-2500	6,5% (300-1200 nm);6,2% (1200-2500 nm)
[50] Ying Zhang (2012)	tri-layer thin film stacks SiO ₂ /TiO ₂		TEOS	Medio Básico			Dip coating				300-800	99.9% maximo
[51] G. Hensch (2012)	Capa composite SiO ₂ /TiO ₂	General, fotovoltaica y térmica	Silica coloidal (Köstrosol2040), TBOT	Acid	2-propanol	No	Dip coating	Silica glass	---	80 – 110 nm	300 – 2500 nm	2,3% a 6,4 %
[52] Jia Li, (2013)	multilayers	ARCs on solar glass for PV applications	TEOS TPOT ZnOCl ₂	HCl	EtOH	-	Dip coating	2-mm-thick solar glass slides	SiO ₂ : 1.45 TiO ₂ : 2.07 ZrO ₂ : 1.94 at 600 nm	SiO ₂ ~100 TiO ₂ 70-150 ZrO ₂ 70-190	300-1200	3.2% over the solar glass
[53] V. Hody-Le Caër (2013)	Mg-Fe-Si-O	Vidrio para colector solar	TEOS, magnesium trifluoroacetic acid (TFA)	HNO ₃	EtOH	PEG, Triton X-100	Dip coating	microscope slides and float glass	Mg-Fe-Si-O: 1.26 in the range from 300 to 900 nm.	Mg-Fe-Si-O 114	VIS range: 380-820 nm UR-VIS-NIR: 250-2500	97,2%/91,7% (300-2500 nm)
[54] Longqiang Ye, (2013)	Triple-layer broadband abrasion-resistant antireflective + HMDS		TEOS, TBOT	HCl	EtOH	Ninguno	Dip coating	Borosilicate glasses	SiO ₂ , 1.44 TiO ₂ ,2.20 SiO ₂ - TiO ₂ 1.71	SiO ₂ , 86 TiO ₂ 128 SiO ₂ - TiO ₂ 84	400-800 nm	98,4 %
[55] Hemant Kumar Raut, (2013)	Capa porosa SiO ₂	Módulo PV	TEOS	glacial acetic acid	N,N-Dimethyl acetamide	polyvinylacetate PVAc	Electrospinning	Vidrio	---	150 nm	300-1200 nm	Máximo de 96% /91%.
[56] Qiangqiang Mao, (2014)	Mg-doped SiO ₂		TEOS	Medio Básico			Dip coating	Glass substrate	1.34 at 554nm	89-200 nm	200-800	94%/89,7 (400-700)
[57] H.L. Yang (2015)	Monolayer SiO ₂ + post tratamiento HMDS	Tube solar colector	TEOS/MTES	HCl	EtOH	Triton X-100	Dip coating	borosilicate glasses	1,28-1,48	-----	250-2500	96% /92,21% sustrato
[58] D. B. Mahalik, (2015)	Capa porosa SiO ₂	General para solar collector	TEOS	HNO ₃	1-methoxy-2-propanol	Triton X-100, PEG	Dip coating	Soda lime glass	1.39 A 550 nm	~ 100 nm	300-900 nm	Mejora del 6% a 500 nm

TEOS: Tetra etil orto silicato
TMOS: Tetra metil orto silicato
MTES: Metil tri etoxi silano
MPS: Metacriloxi propil tri metoxi silano
TISP: Tetra isopropóxido de titanio
TBOT: Tetrabutóxido de titanio
TPOT: Tetrapropóxido de titanio

4 PLAN DE TRABAJO

4.1 METODOLOGÍA

En este apartado se describe la forma de trabajo seguida para la consecución de los objetivos más importantes:

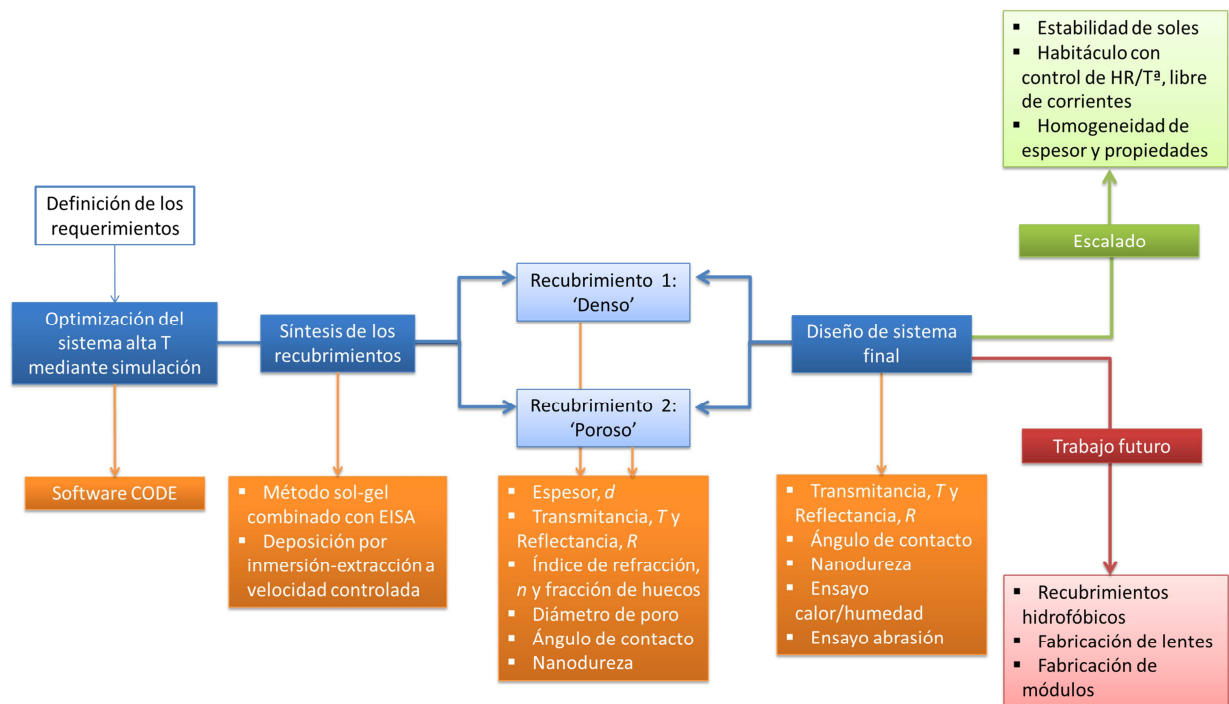
- Obtención de un sistema de alta transmitancia en el rango de longitudes de onda de operación de las células solares multiunión: 300 – 2000 nm
- Obtención de un sistema estable y duradero, que garantice las propiedades de alta transmitancia durante el mayor tiempo posible.

Una vez definido el tipo de material con el que se va a trabajar, SiO₂ poroso, la primera parte del trabajo ha consistido en calcular las características (espesor e índice de refracción) del sistema de recubrimientos que optimiza la transmitancia en el rango de longitudes de onda de interés, para lo que se ha recurrido a un programa de simulación de propiedades ópticas de sistemas de recubrimientos (software CODE).

A continuación, se han preparado los recubrimientos cuyo espesor y propiedades ópticas fueran lo más similar posibles a las obtenidas en la optimización. Estos recubrimientos se han preparado mediante el método sol-gel, sobre dos tipos de sustrato: porta de vidrio y vidrio extraclaro de 4 mm de espesor (Optiwhite de Pilkington).

Tras obtener cada recubrimiento por separado, se han diseñado los sistemas multirrecubrimiento (en algún caso puede ser también mono-recubrimiento), y se han sometido a ensayos de durabilidad y abrasión.

El siguiente diagrama de flujo sirve para comprender cómo se ha desarrollado el trabajo:



4.2 DESCRIPCIÓN DE LAS TÉCNICAS

4.2.1 SIMULACIÓN EN CODE

El programa CODE es un software de análisis y diseño de sistemas de recubrimientos finos, desarrollado por Wolfgang Theiss. Está basado en el programa SCOUT (también de Wolfgang Theiss), para Windows NT/2000/XP/Vista que analiza de espectros ópticos por simulación, conteniendo todas sus funcionalidades e incluyendo algunas relativas al diseño óptico de capas finas.

El objetivo de la espectroscopía óptica es, en la mayoría de los casos, la determinación de fases microscópicas, como las frecuencias de resonancia de átomos oscilantes, concentraciones de impurezas o espesores de capas finas a partir de experimentos. Esta determinación es posible si el fenómeno microscópico está acoplado al campo eléctrico asociado a la radiación que se está estudiando. La propiedad clave que refleja esta conexión en un material es la función dieléctrica, o su raíz cuadrada, y el índice de refracción complejo (ambas propiedades suelen ser denominadas 'constantes ópticas').

Esta herramienta, es una técnica muy potente para el estudio e interpretación de espectros ópticos de sistemas multi-recubrimiento, por medio del ajuste de un modelo (basado en un modelo físico), a los datos experimentales. Asimismo el programa dispone de modelos matemáticos que permiten la optimización de funciones.

Los cálculos del programa incluyen:

- Coordenada de Color (X,Y,Z, x,y,z, L,a,b, L*,a*,b*)
- Variación del color debido a fluctuaciones en el espesor
- Minimización de la variación del color
- Cambios de color debido a variaciones en el ángulo de incidencia, optimización del recubrimiento para conseguir un determinado comportamiento
- Longitud de onda dominante
- Transmitancia y reflectancia lumínica
- Transmitancia solar directa y reflectancia
- Emisividad
- Valores U y g para el cálculo de acristalamientos arquitectónicos
- Densidad de corriente solar generada una capa activa
- Integración ponderada de espectros simulados
- Oficina virtual

Con esta herramienta, se ha realizado un estudio de maximización de la transmitancia en el rango espectral en el que operan las células solares multiunión (300-2000 nm).

Se ha trabajado con el sustrato vidrio extraclaro de 4 mm de espesor, a partir de sus propiedades de transmitancia y reflectancia experimentales. Sobre este vidrio, se han creado modelos recubrimientos a partir de la aproximación de medio efectivo de Bruggeman (BEMA).

Los materiales de los recubrimientos y los sustratos en numerosas ocasiones están compuestos por una combinación de dos o más medios. Los modelos de medio efectivo permiten calcular el índice de refracción complejo que resulta de la combinación microscópica [60, 61, 62] permitiendo establecer una relación entre la nanoestructura de un material y la respuesta óptica macroscópica descrita por el índice de refracción complejo ($\tilde{n}=n+i\kappa$). La teoría de medio efectivo parte de la solución aportada al problema por Clausius y Mossotti [63]. La aproximación es válida para tamaños de grano del material menores que $0,1 \lambda$, y se debe tener en cuenta que implícitamente supone una geometría esférica e interacciones electromagnéticas únicamente dipolares. Todas las expresiones para calcular el índice efectivo tienen la siguiente forma general:

$$\frac{\tilde{n}_e^2 - \tilde{n}_a^2}{\tilde{n}_e^2 + 2\tilde{n}_a^2} = c_1 \frac{\tilde{n}_1^2 - \tilde{n}_a^2}{\tilde{n}_1^2 + 2\tilde{n}_a^2} + c_2 \frac{\tilde{n}_2^2 - \tilde{n}_a^2}{\tilde{n}_2^2 + 2\tilde{n}_a^2} + \dots \quad \text{Ecuación 8}$$

Donde

\tilde{n}_e : índice de refracción complejo del medio efectivo

\tilde{n}_a : índice de refracción complejo del medio ambiente (entorno)

\tilde{n}_1, \tilde{n}_2 : índice de refracción complejo del medio 1 y 2

c_1, c_2 : fracción de volumen del medio 1 y 2

Existen varios modelos de aproximación, el de Bruggeman es el más comúnmente utilizado. Bruggeman propuso que el mismo medio efectivo fuera el que hiciera el papel de medio ambiente. En ese caso $\tilde{n}_o = \tilde{n}_e$ y entonces la expresión del índice efectivo queda de la siguiente forma:

$$c_1 \frac{\tilde{n}_1^2 - \tilde{n}_e^2}{\tilde{n}_1^2 + 2\tilde{n}_e^2} + c_2 \frac{\tilde{n}_2^2 - \tilde{n}_e^2}{\tilde{n}_2^2 + 2\tilde{n}_e^2} = 0$$

Todas estas relaciones expresadas para dos medios implicados, pueden ser extendidas fácilmente al caso de un número mayor de materiales implicados.

Se han creado recubrimientos según BEMA, a partir de un material compuesto de dos fracciones: SiO₂ y aire (fracción de huecos), cuyas propiedades ópticas se toman de la base de datos. Una vez creados los recubrimientos, se han estudiado sistemas de 2, 3 y 4 capas a ambas caras del vidrio y se ha maximizado la transmitancia dejando variar el espesor y la fracción de huecos a partir de un algoritmo de optimización, *Downhill simplex model variation*. El método utiliza el concepto de un simplex, que es un politopo de N+1 vértices en N dimensiones: un segmento de línea en una línea, un triángulo en un plano, un tetraedro en un espacio tridimensional y así sucesivamente. El método busca de modo aproximado una solución óptima local a un problema con N variables cuando la función a objetivo varía suavemente.

En la construcción de la pila de recubrimientos por ambas caras, éstos deben ser simétricos, para ello, uno se crea como 'master' y otro como 'slave', señalando que el 'slave' es una vez el 'master'. Se ha trabajado en dos condiciones: la primera, dejando variar la fracción de huecos de 0 a 100 %, la segunda, dejando variar la fracción de huecos de 0 a 50 %.

Tras el cálculo, el programa proporciona los datos de índice de refracción espectral, fracciones de cada material y el espesor para cada recubrimiento.

4.2.2 SÍNTESIS DE SOLES

Para preparar los recubrimientos, se decidió realizar pruebas preliminares mediante catálisis básica y catálisis ácida. Gracias al estudio preliminar de la química de la síntesis sol-gel, se conoce que catálisis básica es mucho más decontrolada que la ácida, y que conlleva la síntesis de soles menos estables con menores tiempos de gelificación, que a la hora de industrializar

no sería nada favorable. Sin embargo, se decidió realizar una prueba para comparar las propiedades ópticas y mecánicas de los recubrimientos obtenidos mediante las dos vías.

Como precursor de SiO₂, se eligió el TEOS, puesto que se persigue la síntesis de recubrimientos totalmente inorgánicos. El TMOS se descartó puesto que en la etapa de condensación, se produciría metanol, que es cancerígeno. Como disolvente se eligió etanol, ya que durante la etapa de hidrólisis y condensación del TEOS, se forma este alcohol. Es conveniente utilizar como medio, el mismo alcohol que condensa, así se evitan reacciones paralelas de esterificación. Como catalizador en la síntesis básica, se eligió a priori NH₃, mientras que para la síntesis ácida se utilizó HCl. Como surfactante para crear la estructura porosa, se comenzó el estudio con 5 distintos (tres no iónicos, uno catiónico y uno aniónico), aunque a medida que el trabajo avanzaba, se fue acotando hacia los que permitían obtener soles estables o recubrimientos más prometedores.

4.2.2.1 SÍNTESIS DE SOLES PARA RECUBRIMIENTO DENSO

El objetivo es la preparación de un recubrimiento con un espesor de 106 nm y un índice de refracción (a 700 nm de longitud de onda) de 1,41. Este recubrimiento se va a preparar mediante la ruta de los alcóxidos, utilizando ácido como catalizador. En la síntesis no se utilizan surfactantes, por lo que a estos recubrimientos les denominaremos 'densos'.

Se han preparado distintos soles a utilizando como precursor el tetraetil orto silicato (TEOS) (Si(OC₂H₅)₄, Acros, 98%, 208,33 g/mol, 0,933 g/ml a 20 °C) y como catalizador HCl.

Los soles se prepararon en dos etapas: en el primer paso, se diluye el TEOS en la mitad de la cantidad total de etanol que se utilizará en la síntesis, y se añade un tercio de la cantidad de agua acidificada (0,1 M HCl) necesaria, gota a gota y en agitación, todo ello se prepara en un matraz de base redonda con dos bocas. Una de ellas se cierra, y la otra se conecta a un serpentín por donde circula agua fría, y se mantiene en agitación a 60°C sumergido en un baño de glicerina durante 90 minutos. En la segunda etapa, se baja la temperatura del baño a 40°C y se añade la mezcla de la mitad de la cantidad de etanol y dos tercios del agua acidificada. Se mantiene 60 minutos en agitación, y tras ese tiempo se traspasa a un bote de vidrio y se cierra. En la Figura 17 se muestra el diagrama del proceso de preparación.

RUTA ÁCIDA (recubrimientos densos)

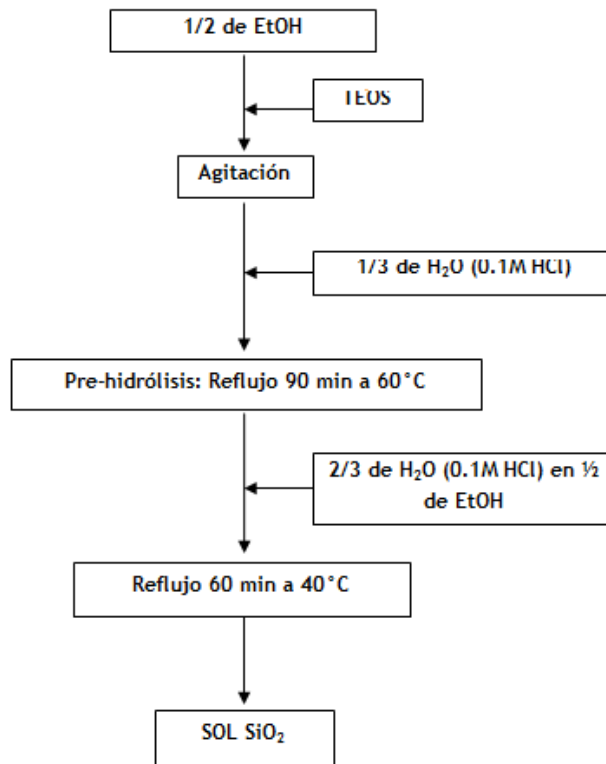


Figura 17. Diagrama de flujo del proceso de síntesis de los soles de SiO₂ denso

La composición molar TEOS:H₂O_(0.1M HCl):EtOH de los soles se varió 1:(4, 8):8,7, con una concentración final equivalente de SiO₂ entre 70 y 80 g/l. Los soles se denominarán Sold1 y Sold2.

4.2.2.2 SÍNTESIS DE SOLES PARA RECUBRIMIENTO POROSO

El objetivo es la preparación de un recubrimiento con un espesor de 119 nm y un índice de refracción (a 700 nm de longitud de onda) de 1,22. Este recubrimiento se va a preparar mediante la ruta de los alcóxidos. Se han seguido dos vías para obtener recubrimientos porosos:

- Método EISA, utilizando surfactantes y catálisis ácida. Precursor de óxido de silicio tetraetil orto silicato (TEOS) (Si(OC₂H₅)₄, Acros, 98%, 208,33 g/mol, 0,933 g/ml a 20 °C) y como catalizador HCl, y 5 tipos de surfactantes:

	Nombre comercial	Fórmula/Nombre	Masa molecular	Molécula
<i>No iónicos</i>	Triton X-100 (TX)	Polietilenglicol p-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-fenil éter	647	
	Brij58 (CE)	C ₁₆ (PEO) ₂₀	1124	
	Pluronic F127 (F)	(PEO) ₁₀₆ (PPO) ₇₀ (PEO) ₁₀₆	1200	$\text{H}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_x(\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3))_y(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_z\text{OH}$
<i>Catiónico</i>	CTAB (C)	Bromuro de hexadeciltrimetilamonio	364,48	
<i>Aniónico</i>	SDS	Dodecil sulfato sódico	288,38	

Cn: n-alquilo
PEO: óxido de etileno
PPO: óxido de polietileno

Tabla 4. Tipos de surfactantes utilizados en la síntesis de soles

- Catálisis básica, utilizando NH₃ en la síntesis.

4.2.2.2.1 Síntesis ácida

Los soles se prepararon en dos etapas: en el primer paso, se diluye la cantidad total de surfactante en la mitad de la cantidad total de etanol que se utilizará en la síntesis, y se añade el TEOS. Tras la homogeneización de la solución, se añade un tercio de la cantidad de agua acidificada (0.1 M HCl) necesaria, gota a gota y en agitación, todo ello se prepara en un matraz de base redonda con dos bocas. Una de ellas se cierra, y la otra se conecta a un serpentín por donde circula agua fría, y se mantiene en agitación a 60°C sumergido en un baño de glicerina durante 90 minutos. En la segunda etapa, se baja la temperatura del baño a 40°C y se añade la mezcla de la mitad de la cantidad de etanol y dos tercios del agua acidificada. Se mantiene 60 minutos en agitación, y tras ese tiempo se traspassa a un bote de vidrio y se cierra. En la Figura 18 se muestra el diagrama del proceso de preparación.

RUTA ÁCIDA (recubrimientos porosos)

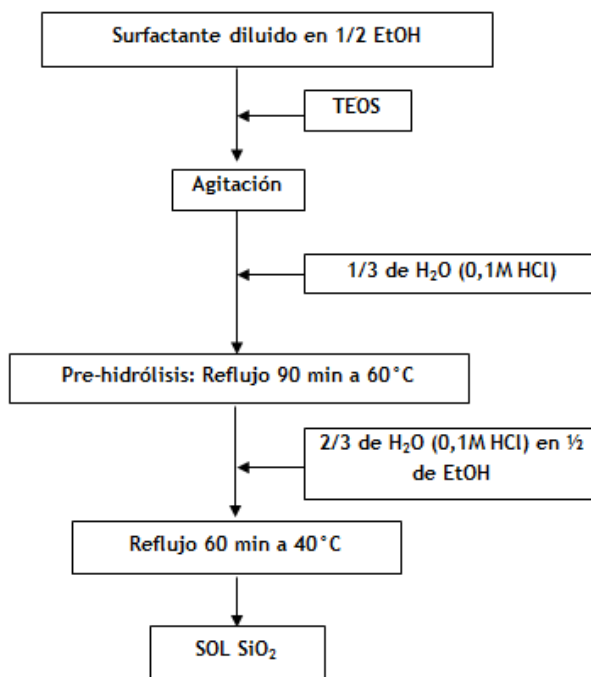


Figura 18. Diagrama de flujo del proceso de síntesis de los soles de SiO₂ poroso

La composición molar TEOS:H₂O_(0.1M HCl):EtOH de los soles se varió 1 : (4; 8) : (8,7-40), con concentraciones de surfactante de entre 25 y 150 g/l y concentración final de SiO₂ entre 30 y 80 g/l.

En las siguientes tablas (Tabla 5, Tabla 6, Tabla 7, Tabla 8 y Tabla 9) se detallan los soles formulados con cada tipo de surfactante. La nomenclatura seguida ha sido equivalente para todos los tipos de surfactante. En primer lugar, se ha elegido un acrónimo para cada uno: Triton X-100 => TX, Pluronic F127 => F, CTAB => C, Brij 58 => CE, SDS. A continuación se han dado números correlativos en función de la concentración de surfactante utilizado. Se utiliza el mismo número para la misma concentración de surfactante y relación de [TEOS:H₂O]. Con respecto a la concentración de SiO₂ en el sol, dos primeras filas de cada tabla corresponden a la concentración de ~ 75 g/l, que se denominará ‘alta’, frente a la concentración C2, de ~ 35 g/l, que se denominará ‘baja’. En el caso del surfactante Brij 58, se han estudiado otras concentraciones, C3 y C4.

TEOS:H ₂ O:EtOH	g/l Triton X-100				
	25	50	75	100	150
1:4:8,7	TX1	TX3		TX7	TX9
1:8:8,7	TX2	TX4			
1:4:24		TX3-C2	TX5-C2		

Tabla 5. Formulación de soles preparados con Triton X-100

TEOS:H ₂ O:EtOH	g/l Pluronic F127	
	25	50
1:4:8,7	F1	F3
1:8:8,7	F2	F4

Tabla 6. Formulación de soles preparados con Pluronic F127

TEOS:H ₂ O:EtOH	g/l CTAB				
	25	50	75	100	150
1:4:8,7	C1	C3		C7	
1:8:8,7	C2	C4		C8	C10
1:4:24		C3-C2			
1:8:24		C4-C2	C6-C2		

Tabla 7. Formulación de soles preparados con CTAB

TEOS:H ₂ O:EtOH	g/l Brij58				
	50	75	80	100	150
1:4:8,7	CE3			CE7	CE9
1:8:8,7	CE4			CE8	CE10
1:8:17				CE8-C3	CE10-C3
1:4:24		CE5-C2			
1:8:24		CE6-C2	CE6b-C2		
1:8:41		CE6-C4			

Tabla 8. Formulación de soles preparados con Brij58

TEOS:H ₂ O:EtOH	g/l SDS	
	25	50
1:4:8,7	SDS1	SDS3
1:8:8,7	SDS2	SDS4

Tabla 9. Formulación de soles preparados con SDS

4.2.2.2 Síntesis básica

La síntesis de soles mediante catálisis básica, es mucho más rápida y descontrolada, y no es muy propia para la formulación de soles con largo *pot life* para fabricar recubrimientos. Sin embargo, se hicieron algunas pruebas de síntesis básica, con el objetivo de comparar resultados de porosidad conseguida y resistencia mecánica (dureza, resistencia al rayado, durabilidad, etc) respecto a los recubrimientos preparados por síntesis ácida.

La ruta seguida para formular los soles se describe en la Figura 19. Los soles se prepararon en dos etapas: en el primer paso, se diluye el TEOS en la mitad de la cantidad total de etanol que

se utilizará en la síntesis. Tras la homogeneización de la solución, se añade un tercio de la cantidad de agua acidificada (0.1 M HCl) necesaria, gota a gota y en agitación, todo ello se prepara en un matraz de base redonda con dos bocas. Una de ellas se cierra, y la otra se conecta a un serpentín por donde circula agua fría, y se mantiene en agitación a 60°C sumergido en un baño de glicerina durante 90 minutos. Esta primera etapa se corresponde con la ruta ácida de los soles densos.

En la segunda etapa, se baja la temperatura del baño temperatura ambiente y se añade la mezcla de la mitad de la cantidad de etanol y dos tercios de la cantidad de agua que resta, en una disolución al 25 % de NH₃. Esta solución se añade muy lentamente sobre el sol prehidrolizado, y se deja agitando a temperatura ambiente. Se realizaron varias pruebas, variando la composición molar TEOS : H₂O : EtOH de esta forma 1 : (1; 4; 8) : 8,7 pero no se consiguió preparar soles estables, todos gelificaban entre 1 y 24 horas siguientes a la adición de la mezcla con NH₃.

Se optó por no seguir con esta ruta.

RUTA BÁSICA

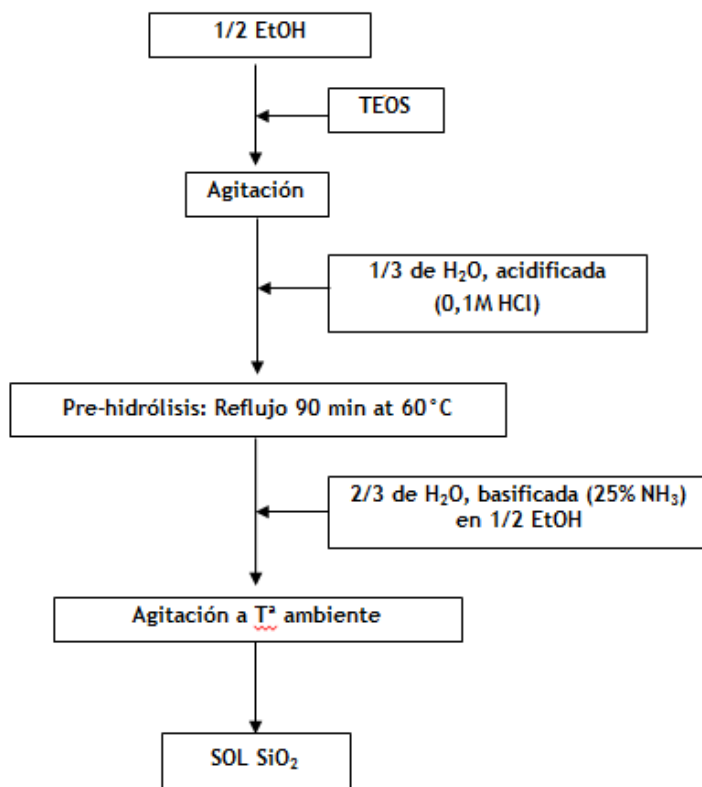


Figura 19. Diagrama de flujo del proceso de síntesis básica de los soles de SiO₂ poroso

4.2.3 SUSTRATOS

Los sustratos utilizados fueron portas de vidrio de laboratorio de dimensión 75x25x1 mm para la primera parte del estudio, y vidrio extraclaro de 4 mm de espesor (Optiwhite de Pilkington) en la segunda fase del trabajo, ya que es el vidrio que se utiliza para la construcción de módulos de energía solar. Este vidrio, se cortó en el laboratorio con ayuda de un cortavidrios, en distintas medidas: 75x25x4 mm, 80x50x4 mm. Los sustratos se limpian en un baño de etanol en ultrasonidos durante 15 minutos y continuación, se secan con papel libre de partículas y con paño textil evitando que queden partículas en la superficie del vidrio. Los recubrimientos, se pueden depositar por una o dos caras. En caso de la deposición por una cara, la otra cara se enmascara con cinta CKS.

4.2.4 PREPARACIÓN DE RECUBRIMIENTOS

La deposición de los recubrimientos a partir de los soles descritos en el apartado 4.2.2 se realizó mediante el método inmersión-extracción a velocidad controlada, utilizando un equipo construido para este fin, y puede observarse en la Figura 20. El proceso consiste en introducir el sustrato de forma perpendicular a la superficie del líquido para formar una película totalmente homogénea en espesor cuando se extrae, a una velocidad constante, que puede regularse con el equipo, permitiendo variar de 2 a 70 cm/min.



Figura 20. Equipo de inmersión-extracción a velocidad controlada

En la primera parte del trabajo, la deposición de los recubrimientos se realizó sin controlar las condiciones de temperatura y humedad relativa, es decir, las que había en cada momento en

el laboratorio, siendo la temperatura de unos 22 °C, y la humedad relativa entre 40 y 50%. Sin embargo, en la deposición de recubrimientos mediante el método EISA, la humedad relativa tiene un papel crucial en la formación de diversas mesoestructuras, por ello, en la segunda parte del trabajo, conforme la formulación y condiciones de deposición iban acercándose al objetivo, se construyó una cabina de metacrilato y un controlador de temperatura y humedad que permite regular las condiciones dentro de la cabina entre 10 y 50°C y entre 10 y 90 %. El equipo de inmersión-extracción se coloca encima de la cabina, de forma que el vástago extractor queda dentro y se realiza deposición de recubrimientos gracias a que tiene unos guantes de goma para acceder al interior y manipular las muestras. La humedad relativa se controló y varió, realizándose recubrimientos a 22°C y 40 y 60 % de humedad relativa.

Tras la preparación de los recubrimientos, se sinterizan en horno eléctrico siguiendo el siguiente ciclo de temperatura: rampa 40 minutos hasta 100 °C => mantenimiento 1 h a 100 °C => rampa 40 minutos hasta la temperatura de estudio (350, 450 o 550 °C) => mantenimiento 1 hora a dicha temperatura.

En el caso de la preparación de multirrecubrimientos, la deposición del primer recubrimiento se realiza tal como se ha descrito. Una vez sacado del tratamiento térmico, se limpia con aire comprimido y se procede a la deposición del segundo recubrimiento, seguido de su correspondiente tratamiento térmico.

4.2.5 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

4.2.5.1 PERFILOMETRÍA

La medida del espesor de la capa depositada se realiza con un perfilómetro de contacto. Los perfilómetros realizan escaneos de las superficies mediante el paso de una punta extremadamente fina que toca la superficie, detectando los cambios de topografía en ella, generando señales eléctricas que son traducidas a medidas interpretables. Permiten el posicionamiento en el plano XY de las irregularidades detectadas en el eje Z, pudiendo realizar un cartografiado de superficies. Características de estos equipos es que presentan mucha mayor precisión en el eje Z (nanométrica) que en el plano XY (décimas o centésimas de mm). Son equipos ampliamente utilizados en el estudio de la rugosidad de superficies.

El perfilómetro utilizado es el modelo Dektak 150 que tiene una precisión en el eje Z de ± 3 nm ($\pm 1.5\%$ del valor medio del rango de valores de las capas resultantes en el proceso estudiado de 100 a 300 nm) y una precisión garantizada en los ejes X,Y de ± 100 μ m en el eje X y ± 12 μ m en el eje Y.

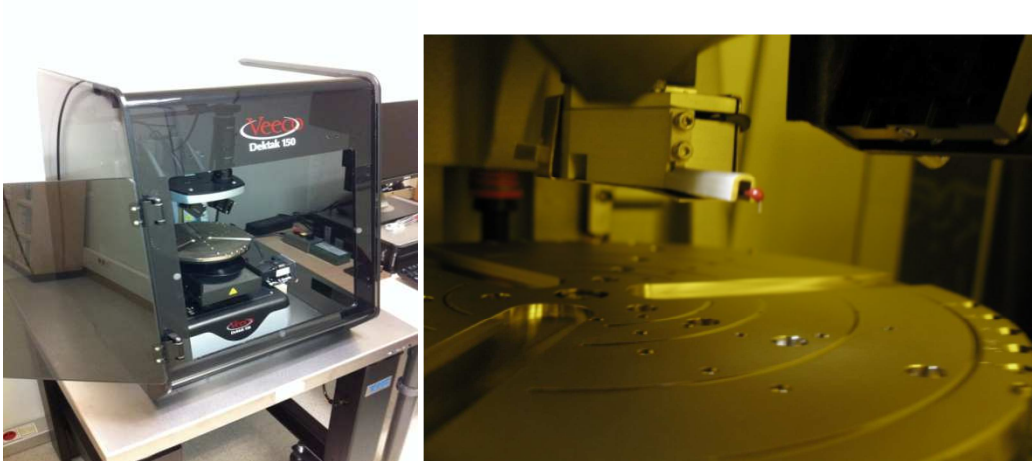


Figura 21. Fotografías del perfilómetro Dektak 150 utilizado

El perfilómetro debe calibrarse cada 12 meses en el eje Z y en el plano XY. No obstante, debe realizarse un calibrado abreviado en el eje Z cada vez que se cambie la punta palpadora.

Para el calibrado de los ejes se utilizan patrones proporcionados por el fabricante (Figura 22), diferentes en su utilización y precisión según el eje a calibrar.

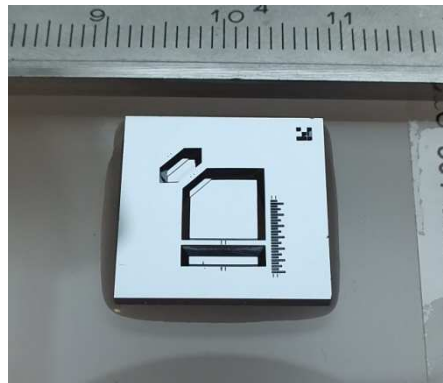


Figura 22. Patrón para calibrar el perfilómetro

Las medidas se han realizado con una punta de 2 μm de diámetro, 3 mg de peso y resolución XY de 1/3 μm . Para ello, previo al tratamiento térmico se realiza un rayado puntual de la capa depositada sobre el vidrio, mediante un punzón de acero, cuya dureza es inferior a la del sustrato. Una vez tratado térmicamente el recubrimiento, se realizan medidas en 5 puntos sobre este escalón. El espesor se determina calculando la diferencia de alturas entre la superficie y el fondo del surco, mediante tratamiento de datos en el software Dektak V9. En la Figura 23 se muestra el ejemplo de una medida sobre un recubrimiento rayado.

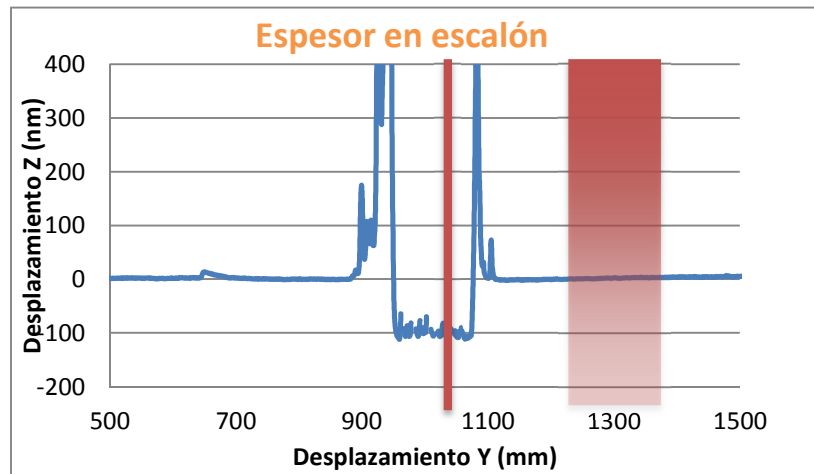


Figura 23. Medida de espesor realizada sobre un recubrimiento rayado.

- Perfilometría 3D

Se han realizado también mapeos de la superficie de los recubrimientos tras haber sido sometidos al ensayo de tracción. Para ello, se ha realizado una superposición de 134 medidas de 2,1 mm de largo (resolución de 0,333 μm) en un ancho de 400 μm (resolución 3 μm), con una punta de 2 μm de radio, y 1 mg de carga.

4.2.5.2 ESPECTOFOTOMETRÍA

Cuando un cuerpo recibe radiación electromagnética, pueden interactuar de varias formas: reflexión, propagación, transmisión, refracción, absorción, dispersión, luminiscencia, fluorescencia, etc. La transmitancia (T) es el ratio de luz transmitida con respecto a la luz incidente: $T = I / I_0$. También puede expresarse en forma porcentual: $T (\%) = I / I_0 \times 100$. A su vez, la transmitancia (total) consta de la luz transmitida directamente y de la componente difusa. La reflexión (R) de la radiación es el fenómeno del reenvío de parte del flujo radiante incidente sin variación de la longitud de onda (si ocurriese esa variación, el fenómeno sería el de la fluorescencia). En general la radiación se reenvía en todas direcciones, es decir, de forma difusa (ver Figura 24). La difusión se define como el cambio de la distribución espacial de un haz de luz cuando es desviado en muchas direcciones por una superficie o por un medio, sin que las componentes monocromáticas cambien de frecuencia [64]. A la parte de radiación que sale remitida con un ángulo igual al incidente, se la denomina radiación especular o regular (ver Figura 24). Cuando se habla de la reflexión difusa, se debe especificar si se incluye la parte especular (SPIN: Especular inclusive) o sin incluirla (SPEX: Especular excluida).

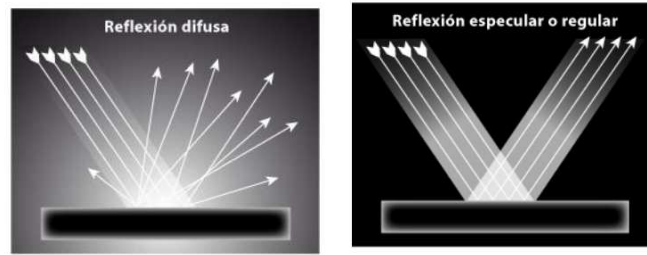


Figura 24. Reflexión especular y reflexión difusa

Un espectrofotómetro es un equipo diseñado para medir los factores de reflectancia y transmitancia espectrales. Su objetivo es comparar a cada longitud de onda el flujo radiante reflejado o transmitido por el objeto con el incidente [64]. Todas las sustancias pueden absorber energía radiante, incluso el vidrio absorbe ligeramente en longitudes de onda que pertenecen al espectro visible. Este aparato tiene la capacidad de manejar un haz de radiación electromagnética (REM), separándolo para facilitar la identificación, calificación y cuantificación de su energía. Su eficiencia, resolución, sensibilidad y rango espectral dependerán de las variables de diseño y de la selección de los componentes ópticos que lo conforman. Los componentes básicos de un espectrofotómetro son: fuente de luz, monocromador (elemento dispersor), la muestra y el detector de luz.

Los espectrofotómetros UV/VIS y UV/VIS/NIR son útiles para medir la transmitancia de muestras homogéneas, ya que cuando la luz atraviesa un medio homogéneo se propaga rectilíneamente. Sin embargo cuando dicho objeto no es homogéneo, es decir, hay una variación del índice de refracción o alcanza otro medio con una frontera irregular, entonces se producen fenómenos de reflexión y refracción múltiples que conducen a la difusión de la luz, y solo una pequeña parte de la luz llega al detector, resultando una medida no muy exacta. En estos casos, resulta útil el uso un accesorio que recolecta la mayor parte de la luz difusa transmitida o reflejada por la muestra dentro de una esfera integradora que lo introduce hacia el detector, permitiendo una medida mucho más exacta.

La esfera integradora consta de una cavidad hueca esférica con su interior cubierto con una capa difusora reflectante, con pequeños agujeros para los puertos de entrada y salida. Los rayos de luz incidentes en cualquier punto de la superficie interior son, por las reflexiones múltiples de dispersión, distribuido por igual sobre toda la superficie.

La teoría de una caja cúbica de recolección de luz fue descrita por W.E. Sumpner en 1892 [65], pero la aplicación práctica de la esfera de integración se debió al trabajo de R. Ulbricht publicado en 1900 [60].

La transmitancia y reflectancia de los recubrimientos depositados sobre distintos tipos de vidrio, se ha determinado mediante un espectrofotómetro UV-VIS-NIR modelo Jasco V-670 con esfera integradora de 150 mm modelo ILN-725 (ver Figura 25) con las siguientes especificaciones:

ESPECTROFOTÓMETRO V-670	
Sistema óptico	Monocromador único Región UV/VIS: rejilla 1200 líneas/mm Región NIR: rejilla 300 líneas/mm Ajuste Czerny-Turner Doble haz
Fuente de luz	Lámpara Deuterio: 190 – 350 nm Lámpara Halógeno: 330 – 2700 nm Cambio de fuente: 330 – 350 nm
Detector	Tubo fotomultiplicador Célula PbS fotoconductiva Longitud de onda de cambio de detector: 750 – 9000 nm La rejilla de difracción se fija a la misma longitud onda que el cambio de detector
Rango	190 – 2700 nm Existe un accesorio para extenderlo hasta 3200 nm
Exactitud de longitud de onda	±0,3 nm (Región UV/VIS, ancho de banda espectral de 0,5 nm, temperatura de la sala estabilizada) ±1,5 nm (Región NIR, ancho de banda espectral de 2,0 nm, temperatura de la sala estabilizada)
Repetibilidad de longitud de onda	±0,05 nm (Región UV/VIS, ancho de banda espectral de 0,5 nm) ±0,2 nm (Región NIR, ancho de banda espectral de 2,0 nm)
Velocidad	12000 nm/min (UV/VIS) 48000 nm/min (NIR)
Ancho de banda espectral	0.1, 0.2, 0.5, 1, 2, 5, 10 nm (UV/VIS) 0.4, 0.8, 1, 2, 5, 10 nm (NIR)
Rango fotométrico	0 – 10000 % T
Exactitud fotométrica	±0,3 % T (NIST SRM 930D)

ACCESORIO ILN-725: ESFERA INTEGRADORA	
Rango	220 – 2200 nm
Ancho de banda espectral	5 nm (UV/VIS) 20 nm (UV/VIS)
Haz	9 x 5,5 mm en la posición de medida de transmitancia 13 x 6 mm en la posición de medida de reflectancia
Diámetro interior de la esfera	150 mm
Pared interior de la esfera	Recubierta con sulfato de bario
Detector	Célula PbS fotoconductiva

Tener en cuenta que la medida de reflectancia es un valor relativo que depende de la placa reflectante. Esta esfera está equipada con una trampa óptica que permite eliminar la componente especular de la reflectancia.



Figura 25. Espectrofotómetro con esfera integradora acopalda

Las medidas de transmitancia (directa + difusa) y reflectancia (especular + difusa) se realizaron entre 250 y 2200 nm, con una resolución de 5 nm, realizando los cambios de fuente y detector en los puntos 330 nm y 860 nm y corregidas con dos líneas base (baseline y darkline). El rango de longitudes de onda de las medidas con la esfera integradora, no va a permitir la medida de la transmitancia solar, cuyo rango está entre 300 y 2500 nm.

- Transmitancia solar

A partir de las medidas espectrales, se calculan las medidas integradas ponderando con el espectro de irradiancia solar para una masa de aire de 1,5 (AM1.5) [67]. Este es el espectro estándar utilizado en la optimización de módulos fotovoltaicos y refleja principalmente las características del espectro solar en latitudes medias y alturas cerca del nivel del mar. Una parte importante de la radiación solar extraterrestre es absorbida por distintas partículas y moléculas que componen la atmósfera de tal forma que la radiación que llega a la superficie terrestre es menor que la radiación extraterrestre [68]. En la Figura 26 se representa el espectro de la radiación solar extraterrestre, y el espectro de la radiación solar recibida sobre la superficie terrestre a nivel del mar, AM.1.5.

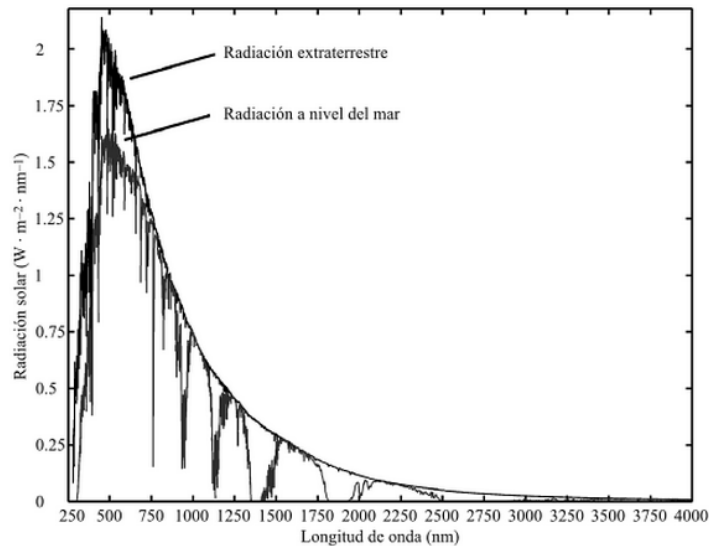


Figura 26. Espectro de la radiación solar extraterrestre y a nivel del mar (AM1.5)

De acuerdo a la norma DIN EN 410, la transmitancia solar media τ se calcula en el rango de longitud de onda entre 300 – 2500 nm, ponderado con el espectro de irradiancia solar para una masa de aire de 1,5 (AM1.5, ASTM G173-03) según la siguiente ecuación:

$$\tau = \frac{\int_{300 \text{ nm}}^{2500 \text{ nm}} T_{\lambda} \cdot S_{\lambda} d\lambda}{\int_{300 \text{ nm}}^{2500 \text{ nm}} S_{\lambda} d\lambda} \quad \text{Ecuación 9}$$

Donde T_{λ} es la transmitancia en función de la longitud de onda (transmitancia espectral) del vidrio recubierto, y S_{λ} el espectro de irradiancia solar.

En el marco de este trabajo, enfocado a células multiunión que trabajan en el rango 300 – 2000 nm, se ha realizado el cálculo de la transmitancia media en ese rango, por lo tanto, la Ecuación 9 queda de la siguiente forma:

$$\tau = \frac{\int_{300 \text{ nm}}^{2000 \text{ nm}} T_{\lambda} \cdot S_{\lambda} d\lambda}{\int_{300 \text{ nm}}^{2000 \text{ nm}} S_{\lambda} d\lambda} \quad \text{Ecuación 10}$$

4.2.5.3 VISCOSIDAD

Durante la transición sol-gel se produce un progresivo incremento de la viscosidad del sol, provocado por el entrecruzamiento de las especies poliméricas, hasta alcanzar el punto de gelificación (t_g), en el que la viscosidad aumenta bruscamente. Los factores que influyen sobre el tiempo de gelificación son: la relación agua/alcóxidos, el pH, la concentración del alcóxido y la temperatura.

Por ello, la medida de la viscosidad de los soles y su evolución con el tiempo se utilizaron para determinar la estabilidad y el tiempo de gelificación de los mismos.

La viscosidad es la resistencia que ofrece un fluido a ser deformado cuando se le aplica un esfuerzo y depende de las características físico-químicas del mismo, de la temperatura y de la presión.

El estudio reológico se realizó utilizando un viscosímetro de tipo Ubbelohde (Figura 27), en el que el líquido fluye a través de un tubo capilar debido a la fuerza de la gravedad. Debe elegirse el tubo capilar en el rango de medida acorde a la viscosidad del líquido objeto, en este caso, se utilizó el tipo OB, cuyo rango de medidas es 1-5 Cst. La medida se realiza cronometrando el tiempo que tarda el menisco del líquido en descender desde el punto M1 hasta el punto M2. El valor de viscosidad cinemática se obtiene multiplicando este tiempo por un factor correspondiente al viscosímetro, y proporcionado por el fabricante. Para obtener el valor de viscosidad dinámica, basta con multiplicar la viscosidad cinemática por la densidad del líquido.

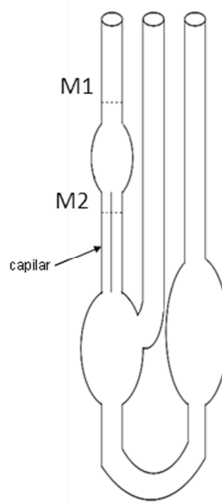


Figura 27. Viscosímetro Ubbelohde

4.2.5.4 ELIPSOMETRÍA SPECTRAL

El elipsómetro es un instrumento óptico que utiliza el cambio del estado de polarización de un haz colimado de luz monocromática polarizada cuando incide sobre una superficie pulida. El cambio en el estado de polarización de los rayos incidente y reflejado se manifiesta en los dos ángulos (Δ y Ψ) que proporciona el elipsómetro (Figura 28) y que están relacionados con los parámetros físicos que caracterizan la superficie iluminada (espesor, índice de refracción y coeficiente de absorción).

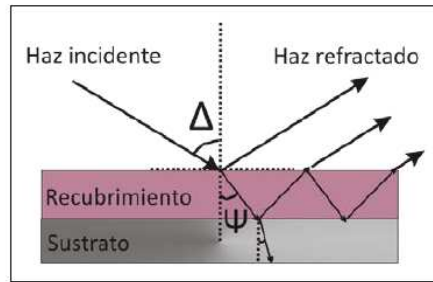


Figura 28. Polarización de un haz colimado de luz monocromática en las medidas de elipsometría.

La variación de los estados de polarización de la onda incidente y reflejada se obtienen del cociente de los coeficientes de reflexión complejos de Fresnel R_p y R_s , para las componentes paralela y perpendicular al plano de incidencia respectivamente.

$$R_p = \frac{N_1 \cos \phi_0 - N_0 \cos \phi_1}{N_1 \cos \phi_0 + N_0 \cos \phi_1} \quad \text{Ecuación 11}$$

$$R_s = \frac{N_0 \cos \phi_0 - N_1 \cos \phi_1}{N_0 \cos \phi_0 + N_1 \cos \phi_1} \quad \text{Ecuación 12}$$

Siendo N_1 el índice de refracción del sustrato inmerso en un medio de índice N_0 ; ϕ_0 el ángulo de incidencia y ϕ_1 el ángulo de refracción. La ecuación básica de la elipsometría relaciona el arcotangente de la atenuación relativa de las amplitudes de R_p y R_s y el cambio de fase relativo Δ :

$$\sigma = \frac{R_p}{R_s} = \tan \psi e^{i\Delta} \quad \text{Ecuación 13}$$

Para realizar las medidas se ha utilizado un Elipsómetro Espectral de Ángulo Variable WVASE32, modelo M-2000UTM, J.A. Woollam Co., Inc. (USA).



Figura 29. Fotografía del elipsómetro utilizado

La iluminación se obtiene a partir de distintas fuentes de luz para distintas longitudes de onda 140, 190, 350 y 1500 nm, proporcionadas por lámparas de deuterio, xenón, cuarzo y carburo de silicio, respectivamente. Los ángulos de incidencia son variables y normalmente se usan tres ángulos, 65°, 70° y 75°. La ventaja que posee la variación del ángulo de incidencia es que se aumenta el recorrido del haz a través del recubrimiento y se obtiene mayor información de su estructura. Esta información es necesaria cuando se desea medir recubrimientos con estructuras complejas como multicapas, recubrimientos con gradientes de índices o materiales anisotrópicos.

Por otro lado, los elipsómetros más sencillos utilizan un único láser que proporciona información a una sola longitud de onda, es decir, se obtienen valores de las fases Ψ y Δ , y por eso, solo se puede determinar una propiedad, espesor o índice de refracción. Sin embargo, cuando se utiliza un elipsómetro espectral es posible medir a distintas longitudes de onda obteniendo la variación de Ψ y Δ para cada longitud de onda, y de esta forma, se obtiene información simultánea del espesor y del índice de refracción.

Los datos experimentales obtenidos por elipsometría se analizan con un software de la misma marca incorporado al equipo, proponiendo modelos que se ajustan al espesor y al índice de refracción de la muestra.

Los parámetros elipsométricos Ψ y Δ están relacionadas con los cambios experimentados por un haz de luz polarizada al reflejarse en una muestra. Por tanto, los valores de los espesores y las constantes ópticas de la muestra, multicapa para el caso más general, no se obtienen de forma directa. Para ello es necesario establecer un modelo teórico que nos permita extraer información a partir de Ψ y Δ . Estos modelos permiten calcular los coeficientes de reflexión complejos en función de las propiedades que caracterizan la estructura específica bajo estudio: espesores de las capas, índice de refracción complejo, etc. Existen cuatro estructuras básicas que se utilizan para construir modelos:

- Materiales masivos
- Estructuras ambiente-capa transparente-sustrato
- Estructuras ambiente-capa absorbente-sustrato
- Estructuras ambiente-multicapa-sustrato

Los parámetros elipsométricos Ψ y Δ , son funciones del índice de refracción complejo del material. La expresión que los relaciona para un material es:

$$\tilde{n}_1 = n_1 + i\kappa = \tilde{n}_0 \sin \theta_i \left[1 + \left(\frac{1 - \sigma^2}{1 + \sigma} \right) \tan^2 \theta_i \right]^{1/2} \quad \text{Ecuación 14}$$

Donde

\tilde{n}_1 : índice de refracción complejo del material

\tilde{n}_0 : índice de refracción complejo del ambiente

n_1 : parte real del índice de refracción del material

κ : coeficiente de extinción

θ_i : ángulo de incidencia

Y como se ha visto anteriormente, $\sigma = \tan \psi e^{i\Delta}$

Para el caso de material masivo, conocidos el ángulo de incidencia θ_i y el índice de refracción complejo del medio \tilde{n}_0 , existen sólo dos incógnitas: n_1 y κ_1 , las partes real e imaginaria del índice de refracción. Como para cada longitud de onda tenemos dos valores conocidos, Ψ y Δ , se puede invertir la ecuación que relaciona los parámetros elipsométricos con el índice de refracción del medio masivo.

Para el caso del modelo capa transparente-sustrato, el modelo considera una estructura compuesta por un sustrato cuyo índice de refracción complejo \tilde{n}_2 es conocido, una capa transparente, $\kappa_1 = 0$, en un medio externo también conocido. Este tipo de estructuras tiene dos magnitudes desconocidas: el espesor de la capa, d_1 , y la parte real del índice de refracción complejo, n_1 . Por tanto, también es posible extraer directamente sus valores ya que se miden dos parámetros relacionados con ellos: Ψ y Δ . La medida de d_1 y n_1 es directa.

En el modelo capa absorbente-sustrato, se desconocen tres parámetros: el espesor de la capa, d_1 , la parte real del índice de refracción complejo, n_1 y la parte imaginaria del índice de refracción κ_1 . Como sólo se disponen dos magnitudes conocidas por cada longitud de onda no es posible extraer los valores directamente. Para ello es necesario obtener los valores de los parámetros elipsométricos para diferentes condiciones: variando la longitud de onda y/o el ángulo de incidencia. Las magnitudes que caracterizan la muestra se obtienen mediante el análisis de los datos con técnicas de regresión y ajuste de modelos teóricos a las medidas experimentales.

El modelo de multicapa-sustrato es un caso generalizado del anterior, las magnitudes bajo estudio se obtienen de igual forma mediante el análisis de los datos con técnicas de regresión y ajuste de modelos teóricos a las medidas experimentales.



Figura 30. Esquema de la explotación de los parámetros elipsométricos [70]

En este trabajo, el análisis de los datos se ha realizado utilizando los siguientes ajustes:

- *Ajuste Cauchy*

Este ajuste es válido para recubrimientos transparentes y supone que la ley de dispersión del índice de refracción de la capa es una función de Cauchy, no haciendo ninguna suposición sobre la naturaleza del material, dada por la siguiente expresión [69]:

$$n(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4}$$

$$\kappa(\lambda) = D + \frac{E}{\lambda^2} + \frac{F}{\lambda^4}$$

Ecuación 15

Los parámetros del ajuste serán A, B, C, D, E, F y el espesor de la capa. Para ello, se realiza un modelo que consiste en un recubrimiento definido por la función de Cauchy sobre un sustrato específico de constantes dieléctricas conocidas, y se utiliza para explicar la respuesta óptica del sistema.

- *Modelo BEMA (Bruggeman Effective Medium Approximation)*

Los materiales de los recubrimientos y los sustratos a analizar en numerosas ocasiones están compuestos por una combinación de dos o más medios. Los modelos de medio efectivo permiten calcular el índice de refracción complejo que resulta de la combinación microscópica [60, 61, 62] permitiendo establecer una relación entre la nanoestructura de un material y la respuesta óptica macroscópica descrita por el índice de refracción complejo. La teoría de medio efectivo parte de la solución aportada al problema por Clausius y Mossotti [63]. La

aproximación es válida para tamaños de grano del material menores que $0,1\lambda$, y se debe tener en cuenta que implícitamente supone una geometría esférica e interacciones electromagnéticas únicamente dipolares. Todas las expresiones para calcular el índice efectivo tienen la siguiente forma general:

$$\frac{\tilde{n}_e^2 - \tilde{n}_a^2}{\tilde{n}_e^2 + 2\tilde{n}_a^2} = c_1 \frac{\tilde{n}_1^2 - \tilde{n}_a^2}{\tilde{n}_1^2 + 2\tilde{n}_a^2} + c_2 \frac{\tilde{n}_2^2 - \tilde{n}_a^2}{\tilde{n}_2^2 + 2\tilde{n}_a^2} + \dots \quad \text{Ecuación 16}$$

Donde

\tilde{n}_e : índice de refracción complejo del medio efectivo

\tilde{n}_a : índice de refracción complejo del medio ambiente (entorno)

\tilde{n}_1, \tilde{n}_2 : índice de refracción complejo del medio 1 y 2

c_1, c_2 : fracción de volumen del medio 1 y 2

Existen varios modelos de aproximación, el de Bruggeman es el más comúnmente utilizado. Bruggeman propuso que el mismo medio efectivo fuera el que hiciera el papel de medio ambiente. En ese caso $\tilde{n}_a = \tilde{n}_e$ y entonces la expresión del índice efectivo queda de la siguiente forma:

$$c_1 \frac{\tilde{n}_1^2 - \tilde{n}_e^2}{\tilde{n}_1^2 + 2\tilde{n}_e^2} + c_2 \frac{\tilde{n}_2^2 - \tilde{n}_e^2}{\tilde{n}_2^2 + 2\tilde{n}_e^2} = 0 \quad \text{Ecuación 17}$$

Todas estas relaciones expresadas para dos medios implicados, pueden ser extendidas fácilmente al caso de un número mayor de materiales implicados.

4.2.5.4.1 Elipsometría espectral porosimétrica

La Elipsometría Porosimétrica (EP) es una técnica de caracterización no destructiva que consiste en medir la variación del índice de refracción y del espesor de recubrimientos porosos durante la adsorción y desorción de un gas y fue desarrollada por Baklanov y cols en 2000 [71]. Es una técnica muy útil para caracterizar recubrimientos micro y meso porosos soportados en un sustrato midiendo la adsorción-desorción de gases para recubrimientos soportados sobre un sustrato a partir de las medidas de espesor y propiedades ópticas.

Las medidas convencionales de superficie específica y porosidad se realizan mediante fisorción de gases, como la adsorción de N_2 , pero no es posible medir isothermas de adsorción

de recubrimientos. Para realizar estas medidas sería necesario despegar o rascar la capa del sustrato, pero a causa de la poca masa de material el proceso es demasiado costoso y poco productivo.

Boissiere y cols [72] desarrollaron una variación de esta técnica conocida como Elipsometría Porosimétrica Medioambiental (EEP, por sus siglas en inglés), en la que desarrollaron un sistema que permite la caracterización de los recubrimientos a temperatura y presión ambientales, mediante un método barato y no tóxico.

Esta técnica utiliza un elipsómetro espectral al que se le acopla un sistema de control de la humedad relativa (HR) mediante la mezcla de flujos de aire seco y húmedo a presión y temperatura ambiente. El sistema consta de un elipsómetro, un controlador de HR y una cámara cerrada donde se coloca la muestra y por la que se hace pasar la corriente de aire con humedad controlada. Se van registrando las variaciones del espesor y del índice de refracción en función de la humedad relativa, subiendo la HR de 0% al 100% y bajando de nuevo hasta 0%.

La Figura 31 muestra el montaje de la cámara donde se controla la humedad relativa durante las medidas de elipsometría.



Figura 31. Cámara de control de humedad relativa acoplada al portamuestras del elipsómetro

A partir de esta técnica se pueden determinar las isothermas de adsorción-desorción, el volumen de poro y las propiedades texturales de los recubrimientos mesoporosos. Los materiales mesoporosos son de gran interés para este estudio ya que de las isothermas de adsorción que resultan de estos sistemas se puede extraer de forma sencilla la distribución de tamaño de los poros del sólido, así como información sobre su forma y el área específica. Estos materiales presentan una isoterma de adsorción tipo IV (Figura 33) según la clasificación de Brunauer y cols [74] (Figura 32).

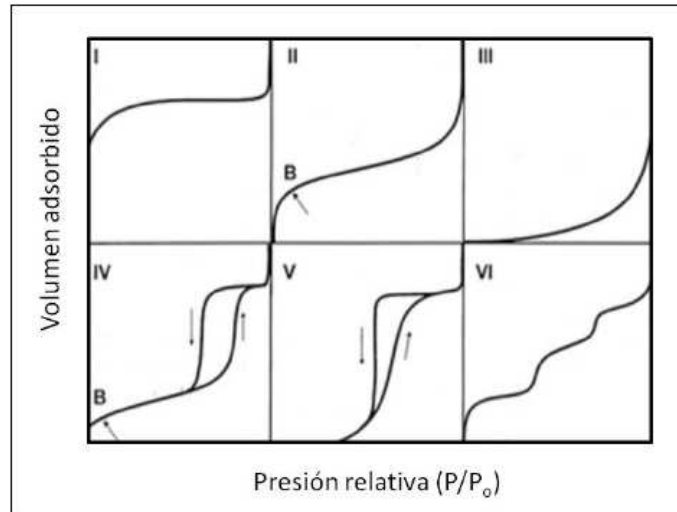


Figura 32. Clasificación de isotermas de adsorción

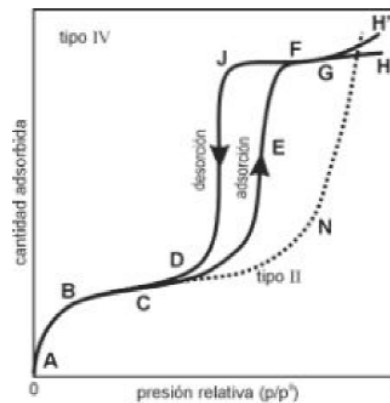


Figura 33. Isoterma de adsorción de tipo IV. En la Figura se señalan los diferentes puntos característicos de la curva. En línea de puntos se muestra una isoterma tipo II.

El estudio de la estructura de poros de sólidos mesoporosos está conectado con la interpretación de la isoterma de tipo IV. En la región de bajas presiones relativas, la isoterma de tipo IV sigue el mismo camino (ABC) que la isoterma tipo II, desviándose a partir del punto C (trayectoria CDE). A altas presiones (EFG) la pendiente de la curva disminuye. Cuando se alcanza la presión de saturación la cantidad adsorbida sólo presenta una pequeña variación (FGH) aunque en algunos casos el final de la curva es ascendente (H').

Otra de las características de la isoterma de tipo IV es su histeresis. La forma de este ciclo de histeresis depende del sistema adsorbato-adsorbente, pero siempre para un mismo valor de la presión relativa la cantidad adsorbida es mayor en la rama de desorción (FJD) que en la rama de adsorción (DEF).

La explicación teórica que se acepta para interpretar este comportamiento es la siguiente: en la parte inicial de la isoterma (ABC) el adsorbato es adsorbido en capas finas sobre las paredes de los poros hasta que comienza la histeresis (D). En concreto y según la teoría BET, se

considera que el punto B (punto de inflexión de la curva) es cercano a la presión relativa correspondiente a la formación de una monocapa de adsorbato sobre la superficie accesible del sólido. A partir del punto D la condensación capilar comienza en los poros del sólido más pequeños. Según aumenta la presión, los poros de mayor tamaño se van llenando, ya que el tamaño del poro está relacionado con la presión relativa a la que se condensa el adsorbato en su interior. La región final (FGH), hasta la presión de saturación representa el llenado de todos los poros con adsorbato líquido. Por tanto, la cantidad adsorbida a lo largo de esa meseta FGH, cuando se expresa en volumen del líquido dado un sólido poroso, debe ser la misma para todos los adsorbatos. Esta afirmación es conocida como la regla de Gurvitsch y se comprueba experimentalmente que se cumple para la mayoría de los sistemas, lo que representa una predicción que apoya la teoría de la condensación capilar.

La histéresis que presentan este tipo de isothermas se debe a la diferencia de los procesos de condensación y evaporación capilar que tiene lugar en los poros del sólido [70].

Utilizando modelos matemáticos de porosidad se calcula la distribución de tamaño de poro basado en la ecuación de Kelvin. El procedimiento seguido para realizar estos cálculos, se explica en el trabajo de Boissiere y cols [72].

4.2.5.5 NANOINDENTACIÓN

El ensayo de nanoindentación utiliza métodos ya establecidos en los que un indentador con una geometría conocida se dirige hacia un lugar específico del material que va a ser ensayado, aplicando una fuerza normal y creciente. Cuando se alcanza el valor máximo, la carga decrece hasta llegar a la relajación. Este procedimiento se produce varias veces, y en cada etapa la posición del indentador con respecto a la muestra se monitoriza, con un sensor capacitivo diferencia.

En cada ciclo de carga/descarga, se grafica la carga aplicada en función de la posición del indentador. Esta curva es del tipo del que muestra la Figura 34 y proporciona datos correspondientes a las propiedades mecánicas del material examinado, permitiendo calcular mediante modelos establecidos, la fuerza y el módulo elástico del material.

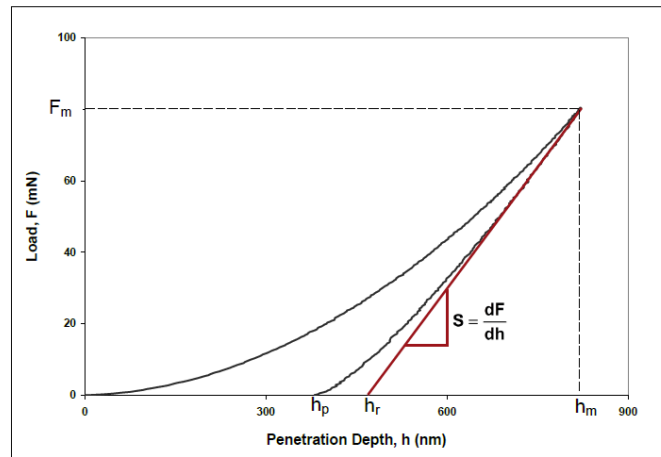


Figura 34. Curva típica carga/desplazamiento del ensayo de nanoindentación

Para determinar el módulo elástico, se utiliza el método desarrollado por Oliver & Pharr, conocido como Método Power Law, y describe la parte superior de la curva de descarga mediante la relación:

$$F = F_{\max} \left(\frac{h - h_p}{h_{\max} - h_p} \right)^m \quad \text{Ecuación 18}$$

Donde:

F es la carga aplicada.

F_{\max} es la carga máxima.

h es la profundidad de indentación bajo cada carga aplicada.

h_p es la profundidad remanente tras retirar la carga.

h_{\max} es la máxima profundidad de indentación a carga máxima.

m es una constante del Método Power Law.

El exponente m se determina por ajuste de mínimos cuadrados y es función de la geometría del indentador.

La rigidez S se calcula mediante la derivada en el punto de carga máxima:

$$S = \left(\frac{dF}{dh} \right)_{\max} = m \cdot F_{\max} (h_{\max} - h_p)^{-1} \quad \text{Ecuación 19}$$

Y la profundidad tangencial, h_r , viene dada por:

$$h_r = h_{\max} - \frac{F_{\max}}{S} \quad \text{Ecuación 20}$$

Donde h_r es el punto de intersección de la tangente a la curva a F_{\max} con el eje X de profundidad de indentación.

La profundidad de contacto (profundidad del indentador en la muestra a F_{max}), h_c , es:

$$h_c = h_{max} - \varepsilon(h_{max} - h_r)$$

Donde ε depende del exponente m .

Cálculo de parámetros:

- Dureza del ensayo de indentación HIT:

La dureza en el ensayo de indentación se calcula para la carga máxima, F_{max} , y se divide entre el área proyectada de contacto A_p a la profundidad de contacto h_c . A_p es función de la profundidad de contacto h_c y se determina por calibración de la punta del indentador.

$$H_{IT} = \frac{F_{max}}{A_p(h_c)} \quad \text{Ecuación 21}$$

- Dureza Vickers HV:

La dureza Vickers se define como:

$$HV = \frac{F_{max}}{9,81 \cdot A_c(h_c)} \quad \text{Ecuación 22}$$

Donde A_c es el área de contacto del indentador, y puede calcularse a partir del área de contacto proyectada, A_p y la geometría del indentador:

$$A_c = \frac{A_p}{\text{sen } \alpha} \quad \text{Ecuación 23}$$

Donde α es el ángulo entre los ejes de la pirámide y sus caras del indentador de diamante. $\alpha = 68^\circ$ para un indentador Vickers y $\alpha = 65,27^\circ$ para un indentador Berkovich. Entonces, se puede calcular la equivalencia entre la dureza en el ensayo de indentación y la dureza Vickers:

Para un indentador Vickers: $HV = 0,0945 \cdot H_{IT}$

Para un indentador Berkovich: $HV = 0,0926 \cdot H_{IT}$

- Módulo de indentación E_{IT} :

El modulo reducido de contacto de indentación, E_r , viene dado por:

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi} \cdot S}{2 \cdot \beta \cdot \sqrt{A_p(h_c)}} \quad \text{Ecuación 24}$$

Donde β es un factor geométrico que depende de la forma del diamante (circular: $\beta = 1$, triangular: $\beta = 1,034$, cuadrangular: $\beta = 1,012$).

El Módulo de Young, E_{IT} , se calcula:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu_s^2}{E_{IT}} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i}$$

Ecuación 25

Donde ν_i es el coeficiente de Poisson del indentador; ν_s el de la muestra, y E_i el módulo del indentador.

Las medidas de nanoindentación se realizaron con el equipo Ultra Nanoindentation Tester (UNHT) de CSM (ver Figura 35 y Figura 36), con las siguientes especificaciones del cabezal:

CARGA	
Actuador piezoeléctrico / sensor capacitivo	
Rango	0-50 mN (opcional 100 mN) Rango fino: 10 mN Rango estándar: 50 mN
Resolución	1 nN (ó 0,1 μ N en un laboratorio completamente aislado del ruido)
Mínima carga	25 μ N
Máxima carga	50 mN (opcional 100 mN)
Mínima fuerza de contacto	0,1 μ N (en laboratorio ruidoso)
Velocidad de carga	0 – 1000 mN/min
DESPLAZAMIENTO	
Sensor capacitivo diferencial	
Resolución	0,0004 nm (0,03 nm en un laboratorio completamente aislado del ruido)
Deriva térmica	~ 0,5 nm/min
Máxima profundidad de indentación	Rango fino: 10 μ m Rango estándar: 100 μ m
Máximo recorrido	100 μ m



Figura 35. Cabezal de ensayo de nanoindentación sobre la plataforma abierta

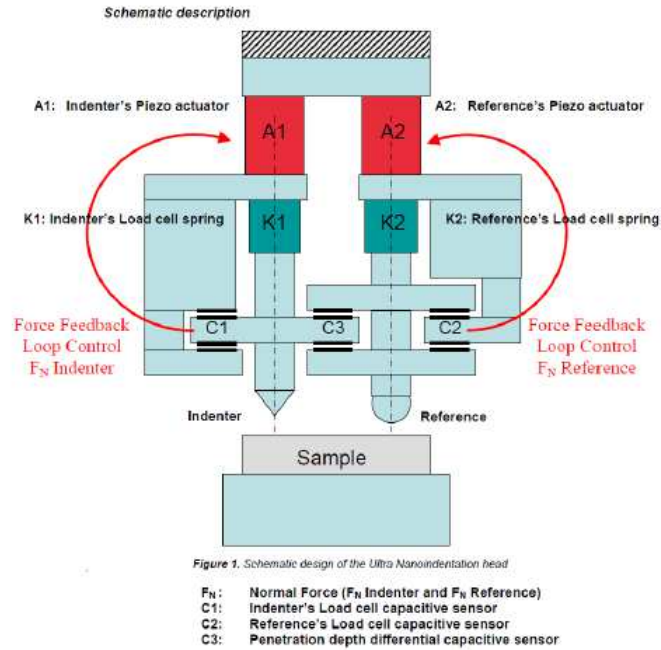


Figura 36. Esquema de los componentes del instrumento (UNHT)

Se utilizó un indentador Berkovich y una velocidad de carga lineal de 60 o 180 $\mu\text{N}/\text{min}$, siendo la carga máxima de 10 μN o 30 μN dependiendo de la muestra. Los resultados se obtuvieron aplicando el método de Oliver & Parr, suponiendo un módulo de Poisson de 0,17 (SiO_2) en el cálculo del módulo elástico.

4.2.6 ENSAYOS RELACIONADOS CON LA VIDA EN SERVICIO

4.2.6.1 ENSAYO DE EXPOSICIÓN A CALOR-HUMEDAD

Un factor clave para decidir sobre la inversión en un producto fotovoltaico determinado, es su comportamiento en distintos ensayos que aseguren su buen desempeño, seguridad y durabilidad. Las normas internacionales IEC 62108 "Concentrator photovoltaic (CPV) modules and assemblies - Design qualification and type approval" [75] y IEC 61215 "Crystalline silicon terrestrial photovoltaic (PV) modules – Design qualification and type approval" [76] especifican los requerimientos para el diseño de la cualificación en módulos de concentración fotovoltaica y los módulos planos de silicio cristalino respectivamente. En realidad, la norma IEC 62108 está parcialmente inspirada en la IEC 61215, aprovechando la experiencia previa de ensayos sobre los módulos fotovoltaicos planos de silicio cristalino. La metodología es similar en las dos normas, en ellas se define una secuencia de ensayos en los que se define la caracterización inicial de los módulos, y una secuencia de ensayos de envejecimiento. Tras estos ensayos, los módulos vuelven a caracterizarse para evaluar el nivel de degradación sufrido. A pesar de la similitud entre ambas normas, la IEC 62108 tiene en cuenta parámetros relativos a las

peculiaridades de los recibidores y módulos CPV, particularmente con respecto a la separación entre los ensayos en laboratorio y en campo, el efecto de la alineación del seguidor (tracker), la alta densidad de corriente y los cambios bruscos de temperatura [75]. Esto ha derivado en la formulación de nuevos procedimientos de ensayo o cambio en los requerimientos.

El objetivo de estos ensayos es determinar las características eléctricas, mecánicas y térmicas de los módulos y montajes, y mostrar que los módulos son capaces de aguantar exposiciones prolongadas en determinados climas, puesto que la vida de los módulos y montas dependerá de su diseño, producción y condiciones ambientales en las que opera.

Tanto los sistemas fotovoltaicos planos como los de concentración CPV, deben estar garantizados al menos 25 años para que sean fiables. El cumplimiento de las normas internacionales es un paso clave para entrar en el mercado. Hoy en día, la mayoría de empresas certifican sus productos según estas normas.

Algunos de los ensayos de envejecimiento que aparecen especificados en la norma IEC 62108 son:

- Exposición a calor/humedad
- Ciclado térmico
- Exposición ultravioleta
- Humedad-congelación
- Esprayado de agua
- Ciclado corrosión/condensación

En este trabajo, los recubrimientos han sido expuestos al ensayo de calor/humedad. Se ha elegido solo este ensayo debido a que es el más crítico debido a los problemas de condensación causados por la rápida variación de la temperatura del módulo [77].

El ensayo consiste en exponer las muestras en una cámara climática con humedad controlada a $85\% \pm 5\%$ y la temperatura a $85\text{ °C} \pm 2\text{ °C}$, durante 1000 h. Los requisitos para pasar la norma se refieren al conjunto del módulo y son que no aparezcan burbujas, grietas, delaminación, roturas, corrosión visible, etc.

En este trabajo, se han ensayado vidrios con distintos sistemas de recubrimientos antirreflectantes, y se ha seguido el criterio de medir la evolución de la transmitancia directa con el tiempo para determinar la pérdida a lo largo del ensayo, permitiendo seleccionar los mejores sistemas por comparativa entre ellos.

4.2.6.2 ENSAYO ABRASIÓN/SIMULACIÓN LIMPIEZA

Se ha llevado a cabo un ensayo de abrasión para simular el proceso de limpieza de la cobertura frontal de los módulos cuando están en funcionamiento. El mejor modo de evaluar el desgaste de un sistema, es intentar reproducir la situación real de operación. Por ello este caso, se ha diseñado un ensayo de recíprocado *ad hoc* utilizando una esponja y un detergente líquido comercial. Se ha utilizado un equipo de recíprocado de la casa Biceri, en el que se han sometido las muestras a 25000 ciclos de fricción con la esponja y el detergente bajo una carga de 9,8 N y a frecuencia de 1 Hz (Figura 37). Antes y después del ensayo, las muestras se observan en el microscopio óptico, y se mide la transmitancia, con el objetivo de determinar la pérdida durante el ensayo. Además se realiza un mapeo 3D en el perfilómetro de contacto sobre las grietas que aparecen durante el ensayo.



Figura 37. Fotografía del montaje del ensayo de abrasión

5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 SIMULACIÓN CODE

En primer lugar, se han medido las propiedades ópticas del vidrio extraclaro de 4 mm de espesor con el que se va a trabajar. La transmitancia directa y la reflectancia, espectrales se aprecian en la Figura 38 y Figura 39 respectivamente. Los valores integrados utilizando el estándar AM1.5 son $T_{(300-2000\text{ nm})} = 90,13\%$ y $R_{(300-2000\text{ nm})} = 8,47\%$.

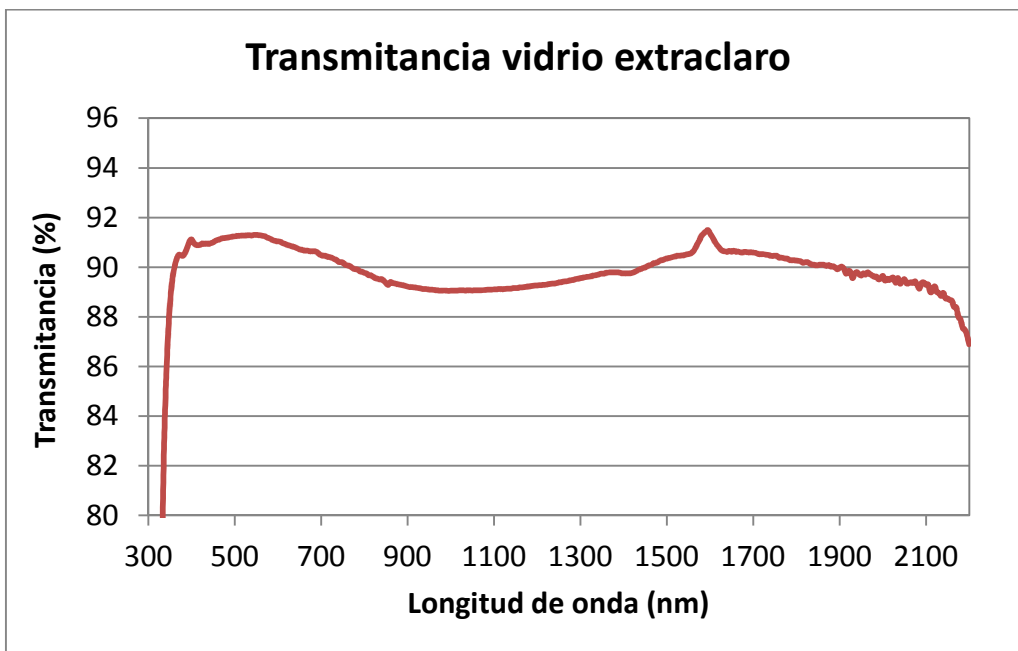


Figura 38. Transmitancia directa espectral del vidrio extraclaro

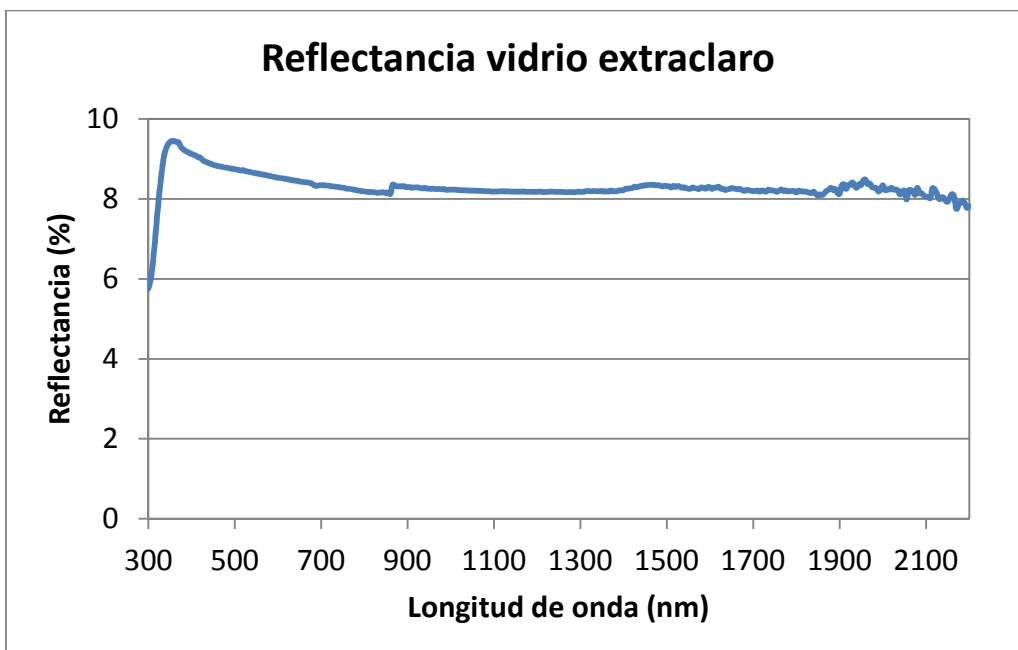


Figura 39. Reflectancia directa espectral del vidrio extraclaro

Utilizando las propiedades ópticas del sustrato en la modelización, se crean sistemas de 2, 3 y 4 recubrimientos que se introducen como material compuesto por óxido de silicio y aire (cuyas propiedades se toman de la base de datos del programa). El objetivo es determinar el espesor, índice de refracción y fracción de huecos que dan lugar a los recubrimientos que permiten obtener la mayor transmitancia en el rango de longitudes de onda de operación de la célula multiunión III-V (300-2000 nm). A continuación se presentan los resultados obtenidos para sistemas de 2, 3 y 4 recubrimientos a cada lado del vidrio:

MODELO 2 CAPAS BEMA

	Espesor	n @ 700 nm	Fracción de huecos
CAPA 2	126,9 nm	1,14	66,60%
CAPA 1	107,3 nm	1,34	23,50%
EXTRACLARO	4 mm		
DENSA	107,3 nm	1,34	23,50%
POROSA	126,9 nm	1,14	66,60%

Para este sistema, se obtiene un valor de transmitancia en el rango de interés de 96,95%.

MODELO 3 CAPAS BEMA

	Espesor	n @ 700 nm	Fracción de huecos
CAPA 3	129 nm	1,097	77%
CAPA2	114,3 nm	1,242	45%
CAPA 1	100 nm	1,402	11%
EXTRACLARO	4 mm		
CAPA 1	100 nm	1,402	11%
CAPA2	114,3 nm	1,242	45%
CAPA 3	129 nm	1,097	77%

Para este sistema, se obtiene un valor de transmitancia en el rango de interés de 97,53%.

MODELO 4 CAPAS BEMA

	Espesor	n @ 700 nm	Fracción de huecos
CAPA 4	113 nm	1,1	76,90%
CAPA 3	10 nm	1,03	92,70%
CAPA 2	117 nm	1,24	45,40%
CAPA 1	99,5 nm	1,403	11%
EXTRACLARO	4 mm		
CAPA 1	99,5 nm	1,403	11%
CAPA 2	117 nm	1,24	45,40%
CAPA 3	10 nm	1,03	92,70%
CAPA 4	113 nm	1,1	76,90%

Para este sistema, se obtiene un valor de transmitancia en el rango de interés de 97,53%.

Atendiendo a los resultados, la máxima transmitancia se obtendría para un sistema de 3 recubrimientos simétricos a cada lado del vidrio de 4 mm de porosidad creciente, 11 y 45 y 77%. Sin embargo, materiales con porosidades tan altas, van a dar lugar a recubrimientos muy frágiles y con propiedades mecánicas muy bajas. Se decide restringir el valor de porosidad al 50% para el recubrimiento externo. Por otro lado, un recubrimiento interno denso, aporta otras ventajas al sistema, relacionadas con la durabilidad y propiedades mecánicas, además evita la migración de cationes Ca^{2+} y Na^+ procedentes del vidrio a la superficie, que provoca la formación de depósitos [6].

Por estas razones, se realizó una segunda optimización del sistema restringiendo la porosidad de los recubrimientos al 50%, obteniendo el siguiente resultado:

MODELO 2 CAPAS BEMA

	Espesor	n @ 700 nm	Fracción de huecos
CAPA 2 (POROSA)	119 nm	1,22	50%
CAPA 1 (DENSA)	106 nm	1,408	10%
EXTRACLARO	4 mm		
CAPA 1 (DENSA)	106 nm	1,408	10%
CAPA 2 (POROSA)	119 nm	1,22	50%

Para este sistema, se obtiene un valor de transmitancia en el rango de interés de 96,58%.

MODELO 3 CAPAS BEMA

	Espesor	n @ 700 nm	Fracción de huecos
CAPA 3	114,5 nm	1,22	50%
CAPA 2	100 nm	1,35	22%
CAPA 1	80 nm	1,45	0%
EXTRACLARO	4 mm		
CAPA 1	80 nm	1,45	0%
CAPA 2	100 nm	1,35	22%
CAPA 3	114,5 nm	1,22	50%

Para este sistema, se obtiene un valor de transmitancia en el rango de interés de 96,73%.

MODELO 4 CAPAS BEMA

	Espesor	n @ 700 nm	Fracción de huecos
CAPA 4	114 nm	1,22	50%
CAPA 3	110 nm	1,35	21%
CAPA 2	6 nm	1,43	5,5%
CAPA 1	95,5 nm	1,44	2,5%
EXTRACLARO	4 mm		
CAPA 1	95,5 nm	1,44	2,5%
CAPA 2	6 nm	1,43	5,5%
CAPA 3	110 nm	1,35	21%
CAPA 4	114 nm	1,22	50%

Para este sistema, se obtiene un valor de transmitancia en el rango de interés de 96,69%.

La transmitancia más alta en el rango estudiado, se vuelve a obtener para el sistema de 3 recubrimientos. Sin embargo, la ganancia del sistema de 3 recubrimientos frente al de 2, es muy baja, con una diferencia del 0,13%. Se considera que no quedaría justificada frente a los costes de fabricación que conllevaría un sistema de tres recubrimientos. Con lo cual, el sistema elegido es el siguiente:

MODELO 2 CAPAS BEMA			
	Espesor	n @ 700 nm	Fracción de huecos
POROSA	119 nm	1,22	50%
DENSA	106 nm	1,41	10%
EXTRACLARO	4 mm		
DENSA	106 nm	1,41	10%
POROSA	119 nm	1,22	50%

La Figura 40 muestra la transmitancia espectral que se obtendría con este sistema.

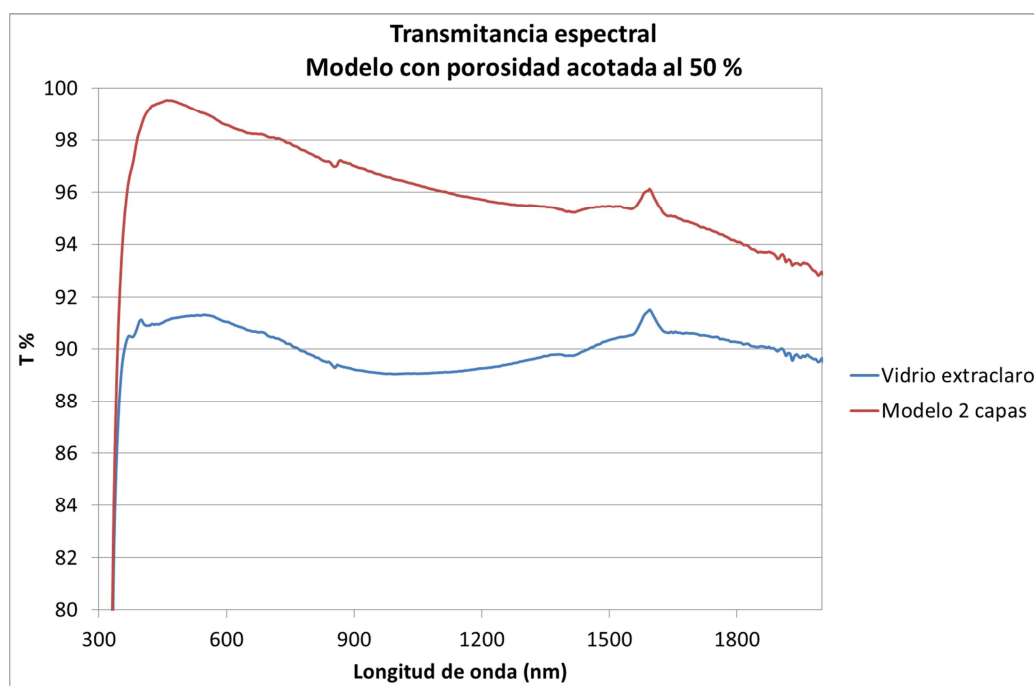


Figura 40. Transmitancia espectral obtenida en la optimización en CODE para dos recubrimientos con límite en 50% de fracción de huecos

En la Tabla 10 se muestran las propiedades de los multirrecubrimientos obtenidos experimentalmente, tal como se explicará en los apartados 5.2 y 5.3, el espesor, índice de refracción y fracción de huecos se han obtenido por elipsometría sobre los mono-recubrimientos mientras que la transmitancia corresponde a la del sistema completo medido por espectrofotometría. La Figura 75 y Figura 76 muestran la comparativa de las transmitancias espectrales obtenidas en simulación y las experimentales.

Referencia	Recubrimientos	Espesor (nm)	n @ 700 nm	Fracción de huecos	Transmitancia integrada (%) (300-2000 nm)
Extraclaro					90,13
Sistema de dos recubrimientos por las dos caras sinterizados a 350°C	Capa 2	121,6	1,41	9,8 %	95,90
	Capa 1	121,2	1,23	47,9 %	
Sistema de dos recubrimientos por las dos caras sinterizados a 550°C	Capa 2	114,1	1,42	7,0 %	96,12
	Capa 1	108,5	1,23	48,2 %	

Tabla 10. Propiedades de los multirrecubrimientos obtenidos experimentalmente

5.2 OPTIMIZACIÓN DE MONO-RECUBRIMIENTOS

5.2.1 RECUBRIMIENTO DENSO

5.2.1.1 PROPIEDADES ÓPTICAS Y ESPESOR

El objetivo es conseguir un recubrimiento con un índice de refracción a 700 nm de 1,41, lo que equivale a SiO₂ con el 10% de porosidad equivalente. Sin embargo, en vez de preparar un recubrimiento poroso, se ha trabajado en la preparación de un recubrimiento continuo, con una densidad baja. Esto quiere decir que el sol de partida, no va a contener surfactantes que luego dejen ‘huecos’ en el material tras el tratamiento térmico. La densidad del recubrimiento, va a depender de la concentración equivalente de SiO₂ en el sol y del tratamiento de sinterizado, que provocará una contracción en el recubrimiento.

Cabe señalar que en general, se ha trabajado con tres formulaciones para preparar los recubrimientos densos, dos de ellos con concentración ‘alta’ de SiO₂ y con relaciones molares [TEOS:H₂O] => [4:1] y [8:1], descritos como D1 y D2. Ambos recubrimientos se depositaron sobre porta de vidrio de dimensiones 75x25x1 mm. Se preparó otro sol con concentración ‘baja’ de SiO₂ y con relación molar [TEOS:H₂O] => [8:1], depositado sobre vidrio extraclaro de dimensiones 75x25x4 mm. Estos recubrimientos se prepararon para tenerlos como referencia respecto a los recubrimientos porosos en el cálculo de la porosidad, por lo que se hablará de ellos en el siguiente apartado.

La formulación D1 fue la que se estudió para la deposición del recubrimiento de propiedades obtenidas en la optimización en CODE. Este sol se depositó sobre vidrio extraclaro de dimensiones 75x25x4 mm, a velocidades de extracción de 2, 5, 15 y 40 cm/min. Se estudiaron tres tratamientos térmicos a temperaturas de 350°C, 450°C y 550°C.

La Figura 41 muestra los valores medios de espesor obtenidos por perfilometría de los recubrimientos sinterizados a las tres temperaturas. El resultado de aumento del espesor del recubrimiento cuando aumenta la velocidad de extracción es característico de los recubrimientos sol-gel. En esta primera caracterización, se decidió trabajar con la velocidad de extracción de 5 cm/min. Con respecto a las diferencias frente a la temperatura de sinterizado, aunque leve, se observa una mayor contracción del recubrimiento conforme aumenta la temperatura de sinterizado.

Se realizaron medidas elipsométricas de los recubrimientos depositados a 5 cm/min y sinterizado a las tres temperaturas. A partir de los datos experimentales correspondientes a los ángulos Δ y Ψ recogidos a tres ángulos de incidencia entre las longitudes de onda 300-1000 nm, se obtienen los valores de índice de refracción y espesor mediante el ajuste de Cauchy, y de fracción de huecos expresado en tanto por cien mediante el ajuste de Aproximación de Medio Efectivo de Bruggeman (BEMA), utilizando un factor de depolarización de 1/3.

La concentración equivalente de SiO₂ en el sol, originará un recubrimiento con una densidad determinada, y con un índice de refracción que depende de dicha densidad. Sin embargo, para poder comparar con los valores de porosidad obtenidos en CODE para este recubrimiento, se ha calculado la fracción de huecos o porosidad 'ficticia' por comparación del recubrimiento denso con el SiO₂ de bibliografía.

La Figura 42 y Tabla 11 muestran los resultados del ajuste de los parámetros elipsométricos, el índice de refracción espectral, el espesor, y fracción de huecos 'equivalente'.

Resulta destacable el hecho de que la medida óptica de los espesores es siempre un poco superior a la medida por perfilometría de contacto. Este hecho se ha observado también en el caso de los recubrimientos porosos. Sin embargo, cabe destacar que sigue observándose el hecho de una mayor contracción y por tanto espesor inferior cuando mayor es la temperatura de sinterizado. Esto repercute también en el índice de refracción. Los recubrimientos sinterizados a 350°C y 450°C tienen un índice de refracción muy similar, mientras que en el de 550°C, se aprecia esta contracción.

Respecto a la porosidad ficticia o teórica, se ha llegado a unos valores muy cercanos a los objetivos marcados por la simulación. La conclusión principal es que la concentración de SiO_2 equivalente del sol D1, depositado a 5 cm/min ha permitido depositar los recubrimientos perseguidos. Respecto a las temperaturas de sinterizado, habrá que llegar a un compromiso de coste y propiedades ópticas y mecánicas, por ello se va a trabajar en algunos casos con las tres temperaturas (350°C, 450°C y 550°C) y en otros casos con las dos extremas (350°C y 550°C).

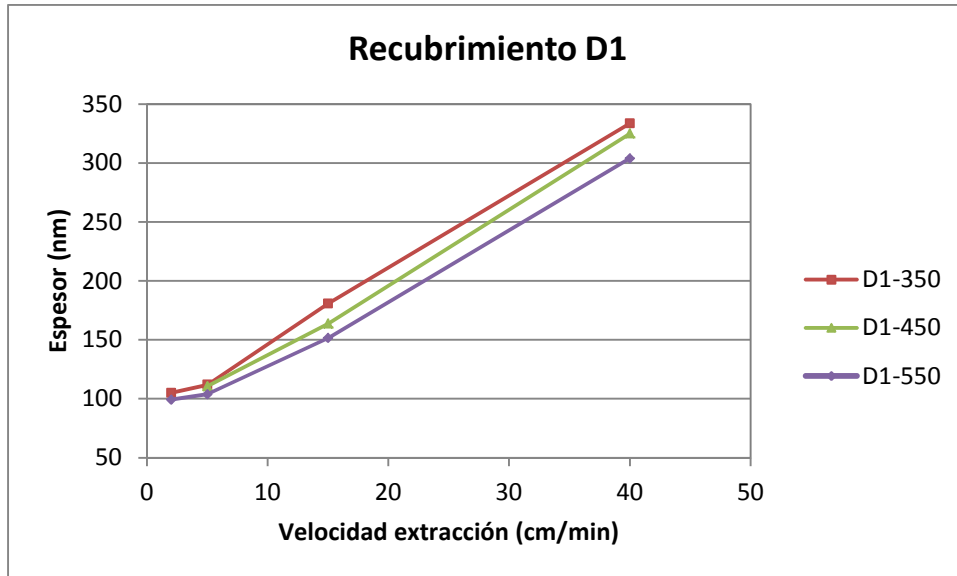


Figura 41. Espesor de los recubrimientos densos a diferentes velocidades de extracción

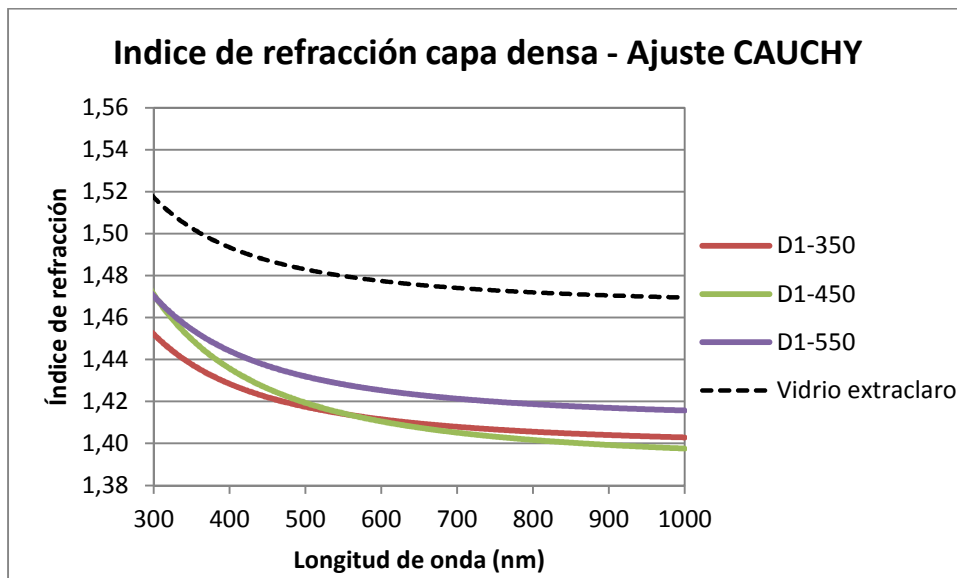


Figura 42. Índice de refracción espectral de los recubrimientos densos a diferentes temperaturas de sinterizado

	Ajuste CAUCHY		Ajuste BEMA ₂
	Espesor (nm)	n@700 nm	Fracción de huecos (%)
D1-350	121,43 ± 1,13	1,41	9,83 ± 0,19
D1-450	119,22 ± 0,84	1,41	10,01 ± 0,15
D1-550	113,50 ± 1,63	1,42	6,95 ± 0,22

Tabla 11. Resultados del ajuste de los parámetros elipsométricos por Cauchy y BEMA de los recubrimientos densos

A pesar de que no se han simulado las propiedades ópticas de los recubrimientos densos aislados, se ha realizado la caracterización de las propiedades ópticas. En las Figura 43 y Figura 44 se representan las transmitancias y reflectancias espectrales de los recubrimientos depositados sobre vidrio extraclaro a velocidad de 5 cm/min sobre una y dos caras. Se observa que las transmitancias son superiores al vidrio sin recubrir, y esta mejora es más notable cuando los recubrimientos se depositan por las dos caras. En cuanto a las diferencias debidas a la temperatura de sinterizado, si se atiende a los valores de transmitancia y reflectancia integrados según el espectro AM1.5 recogidos en la Tabla 12, se observa que los valores son algo superiores conforme aumenta la temperatura de sinterizado, sin embargo, estas diferencias están dentro del error de medida del equipo.

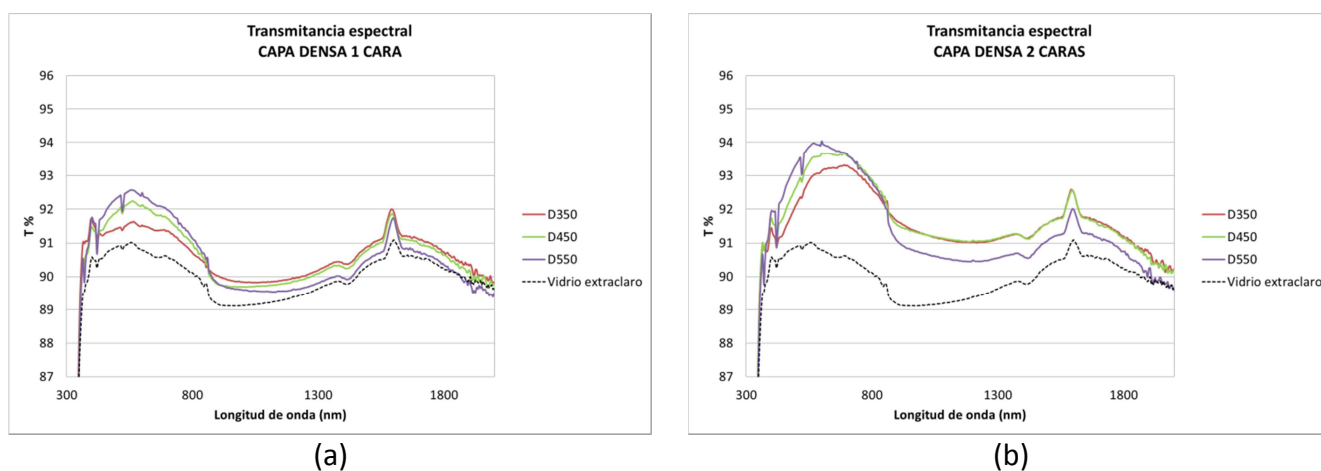


Figura 43. Transmitancia espectral del recubrimiento denso D1 por una (a) y dos caras (b), a tres temperaturas de sinterizado

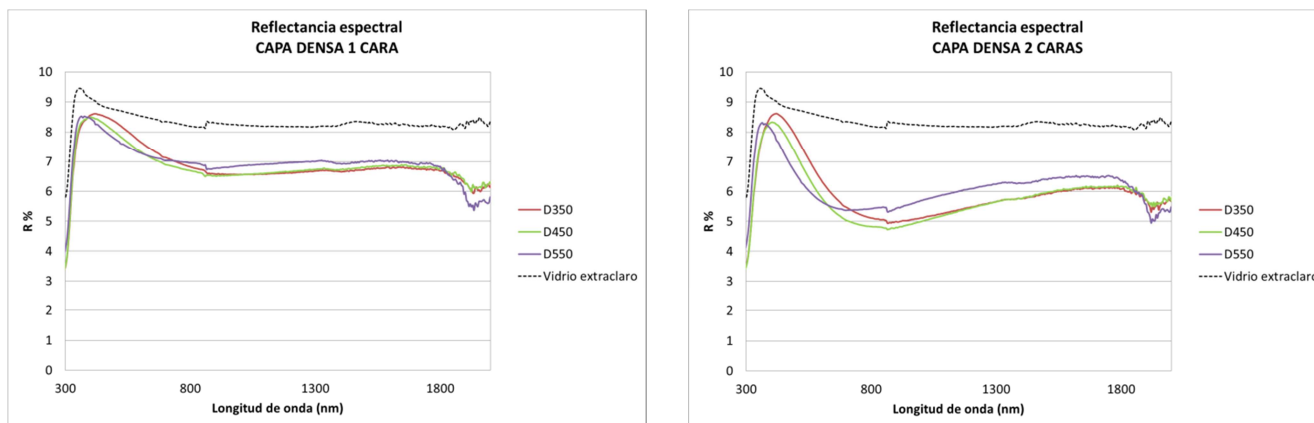


Figura 44. Reflectancia espectral del recubrimiento denso D1 por una (a) y dos caras (b), a tres temperaturas de sinterizado

	$T_{(300-2000 \text{ nm})} \%$ 1 cara	$T_{(300-2000 \text{ nm})} \%$ 2 caras	$R_{(300-2000 \text{ nm})} \%$ 1 cara	$R_{(300-2000 \text{ nm})} \%$ 2 caras
D1-350	90,69	91,88	7,34	6,24
D1-450	90,86	92,13	7,19	5,92
D1-550	90,98	92,10	7,28	6,09
Vidrio	90,13		8,47	

Tabla 12. Valores integrados con el espectro AM1.5 de transmitancia y reflectancia por una y dos caras de los recubrimientos densos

5.2.1.2 PROPIEDADES MECÁNICAS

Se han realizado ensayos de nanoindentación sobre los recubrimientos densos sinterizados a 350°C (D350) y 550°C (D550) con una carga máxima de 20 y 30 μN respectivamente. Se realizaron 10 medidas en cada muestra, presentando muy buena repetibilidad, con una dispersión inferior al 10%. La penetración a la carga máxima, ha sido $\sim 12 \mu\text{N}$ para el recubrimiento sinterizado a 350°C y $\sim 11 \mu\text{N}$ para el recubrimiento sinterizado a 550°C. Estos valores de penetración representan menos del 10% del espesor de los recubrimientos, por lo que ha sido posible calcular la dureza al valor de carga máxima, garantizando que los valores no tengan influencia del sustrato. Los valores de dureza se han calculado mediante la ecuación 21, explicada en el apartado 4.2.5.5.

$$H_{IT} = \frac{F_{\max}}{A_p \cdot h_c}$$

Los valores de dureza obtenidos son aproximadamente 5,3 GPa para D550 y 3,8 GPa para D350 y módulo elástico 72,2 para D550 y 53,1 GPa D350. Las propiedades mecánicas de resistencia y rigidez, mejoran a temperaturas de sinterizado superior, puesto que se consiguen recubrimientos más densificados. En el apartado 5.2.2.5 se representan estos valores en comparación con los obtenidos para los recubrimientos porosos.

5.2.2 RECUBRIMIENTO POROSO

5.2.2.1 SELECCIÓN DE SURFACTANTE

En la primera parte del estudio de la obtención del recubrimiento poroso, se comenzó realizando un amplio barrido de recubrimientos basado en la determinación del espesor y la transmitancia. Se trabajó en las siguientes condiciones:

- Sustrato: porta de vidrio, vidrio extraclaro
- 5 surfactantes, varias concentraciones
- Recubrimiento por 1 cara
- Condiciones ambientales no controladas (T^a y humedad relativa del laboratorio)
- Velocidad de extracción: 2, 5, 15, 40, 70 cm/min
- Sinterizado 1 h / 450°C

Respecto a la formulaciones, tal como se explica en el apartado 4.2.2.2, se han estudiado concentraciones de surfactante entre 25 y 150 g/l en los soles de 'alta' concentración de SiO_2 (~75 g/l) y entre 50-80 en los soles de 'baja' concentración (~35 g/l).

A continuación, se muestran los resultados del espesor medido por perfilometría de los recubrimientos depositados: la Tabla 14, Figura 45a y Figura 46 con las formulaciones con Triton X-100; la Tabla 13, Figura 45b y Figura 47 con las formulaciones con CTAB; la Tabla 15, Figura 45c y Figura 48 con las formulaciones con Brij58. Los recubrimientos depositados con los soles que contienen Pluronic F127 no se midieron por esta técnica, y con los soles con SDS no se depositaron recubrimientos puesto que no se obtuvieron soles estables.

Tal como se observa en la Figura 46, Figura 47 y Figura 48, al aumentar la concentración de surfactante (Triton X-100, CTAB y Brij58 respectivamente), el espesor de los recubrimientos aumenta, para el caso por ejemplo de 5 cm/min de extracción, desde ~105 nm para el recubrimiento sin surfactante, hasta 200-300 nm para los recubrimientos con surfactantes, para el caso de 40 cm/min, desde 300 nm con la formulación sin surfactante hasta 500-900 nm para las formulaciones con surfactantes. El resultado de aumento del espesor del recubrimiento cuando aumenta la velocidad de extracción es característico de los recubrimientos sol-gel.

Por ello, se decidió trabajar en otro rango de concentración de SiO_2 , y se diluyeron los soles para bajar el espesor. En las Figura 46, Figura 47 y Figura 48 también se representan los espesores de los recubrimientos con soles de ~35 g/l, donde se observa que para la velocidad de extracción más baja, se ha llegado a un rango de espesores cercano al espesor objetivo obtenido en la simulación en CODE (~120 nm).

Paralelamente, se realizó el estudio de la contracción del espesor de los recubrimientos tras el tratamiento térmico, y la influencia de la concentración de surfactante en la contracción. Se midieron los espesores de los recubrimientos antes de sinterizar (recubrimiento en verde) y tras el sinterizado a 450°C, para determinar el porcentaje de contracción. Los resultados se muestran en la Tabla 14, Tabla 13 y Tabla 15, donde se muestran los espesores antes y después del sinterizado, y el porcentaje de reducción del espesor. El resultado principal es que a mayor concentración de surfactante en el sol, la contracción durante el sinterizado es mayor, tal como se observa gráficamente en la Figura 45 para los recubrimientos preparados con los soles de ‘alta’ concentración de SiO₂, preparados a 2, 5 y 15 cm/min. Al aumentar la concentración del surfactante en el recubrimiento, la cantidad de surfactante que se descompone dejando el hueco en el recubrimiento es mayor, con lo que la porosidad del mismo será mayor, sin embargo, la contracción de la red porosa que queda, también es mayor.

		Espesor en verde y tras sinterizado 450°C			
		2 cm/min	5 cm/min	15 cm/min	40 cm/min
C3	50; 1:4:8,7	299,17±5,793	341,23±8,022	551,06 ± 8,624	-
C3		215,61 ± 2,403	251,77 ± 13,300	374,11 ± 10,047	704,62 ± 7,033
% Reducción espesor:		27,93	26,22	32,11	-
C7	100; 1:4:8,7	388,27 ± 5,170	406,69±40,736	769,57 ± 4,869	-
C7		156,37 ± 7,991	179,32 ± 5,527	268,95 ± 45,915	523,09 ± 60,354
% Reducción espesor:		59,73	55,91	65,05	-
C8	100; 1:8:8,7	311,08 ± 96,953	444,77±11,311	646,52 ± 10,466	-
C8		141,34 ± 15,457	109,12 ± 13,826	267,33 ± 10,501	571,78 ± 7,576
% Reducción espesor:		54,56	75,47	58,65	-
C10	150; 1:8:8,7	-	543,02 ± 23,206	1335,84 ± 130,848	2550,70 ± 203,176
C10		-	168,15 ± 5,980	356,48 ± 34,153	624,56 ± 13,565
% Reducción espesor:		-	69,03	73,31	75,51
C3-C2	50; 1:4:24	225,553±2,183	185,943± 10,862	268,710 ± 7,400	484,628 ± 11,767
C3-C2		99,743 ± 6,851	111,043 ± 14,565	130,120 ± 1,340	240,490 ± 11,817
% Reducción espesor:		55,78	40,28	51,58	50,38
C4-C2	50; 1:8:24	168,423±2,141	192,323 ± 19,688	352,610 ± 10,256	564,003 ± 14,372
C4-C2		68,617 ± 2,989	76,630 ± 4,220	123,127 ± 0,237	249,567 ± 8,921
% Reducción espesor:		59,26	60,16	65,08	55,75
C6-C2	75; 1:8:24	163,473 ± 13,940	242,190± 24,377	397,670 ± 19,129	624,507 ± 20,522
C6-C2		81,037 ± 7,910	93,773 ± 2,307	138,403 ± 4,169	254,467± 3,216
% Reducción espesor:		50,43	61,28	65,20	59,25

Tabla 13. Espesor de los recubrimientos con formulación CTAB antes y después del sinterizado a 450°C

		Espesor en verde y tras sinterizado 450°C			
		2 cm/min	5 cm/min	15 cm/min	40 cm/min
TX3	50; 1:4:8,7	423,56 ±49,096	312,12 ±7,963	508,47 ± 2,285	-
TX3	50; 1:4:8,7	269,13±47,604	225,07± 14,447	348,67 ± 6,882	710,02 ±20,982
% Reducción espesor:		36,46 %	27,89 %	31,43 %	-
TX7	100;1:4:8,7	378,56 ±7,353	417,97 ±21,277	790,09 ±18,532	-
TX7	100;1:4:8,7	237,87 ± 3,634	236,76 ± 3,407	388,11 ±5,393	713,79 ±10,557
% Reducción espesor:		37,16 %	43,35 %	50,88 %	-
TX9	150;1:4:8,7	549,18 ±25,584	719,28 ± 4,049	1280,68 ±17,847	-
TX9	150;1:4:8,7	242,87± 10,407	295,20 ±40,212	446,20 ±7,306	956,76 ±147,240
% Reducción espesor:		55,78 %	58,96 %	65,16 %	-
TX3-C2	50;1:4:24	154,753 ±12,947	193,883 ± 5,268	279,653 ±2,031	554,660± 2,945
TX3-C2	50;1:4:24	105,590± 5,453	95,750 ±3,396	117,763 ± 0,892	277,163 ± 12,140
% Reducción espesor:		31,77 %	50,61 %	57,89 %	-
TX5-C2	75;1:4:24	255,127 ±11,317	238,853 ±9,016	354,523 ±6,415	597,287 ± 52,261
TX5-C2	75;1:4:24	111,053 ±16,620	118,500 ± 18,356	141,673 ±7,942	296,227 ± 43,448
% Reducción espesor:		56,47 %	50,39 %	60,04 %	-

Tabla 14. Espesor de los recubrimientos con formulación Triton X-100 antes y después del sinterizado a 450°C

		Espesor en verde y tras sinterizado 450°C			
		2 cm/min	5 cm/min	15 cm/min	40 cm/min
CE7	100; 1:4:8,7	477,69 ± 21,877	519,58 ± 8,215	782,49 ± 17,278	-
CE7		227,45± 12,325	223,01 ± 6,573	370,65± 4,609	832,10 ±11,149
% Reducción espesor:		52,39%	57,08%	52,63%	-
CE9	150; 1:4:8,7	462,01 ± 23,220	566,48 ± 13,152	988,94 ± 11,033	-
CE9		205,41 ± 5,482	288,15± 4,618	436,99 ± 20,953	919,56 ± 15,594
% Reducción espesor:		55,54%	49,13%	55,81%	-
CE10	150; 1:8:8,7	552,36± 18,078	690,16 ± 16,411	1160,95 ± 35,239	-
CE10		174,60 ±14,136	300,37 ± 5,612	485,34 ± 8,087	1166,20 ± 39,880
% Reducción espesor:		68,39%	56,48%	58,19%	-
CE5-C2	75; 1:4:24	207,353± 6,551	217,447 ± 5,936	307,187 ± 17,162	582,577± 1,182
CE5-C2		82,333 ± 5,855	116,540 ± 5,686	133,530 ± 4,690	306,193 ± 17,027
% Reducción espesor:		60,29%	46,41%	56,53%	47,44%
CE6-C2	75; 1:8:24	176,223 ± 41,536	207,543 ± 4,913	330,367 ± 4,430	674,280 ± 48,932
CE6-C2		80,643 ± 3,642	91,007 ± 6,647	150,363± 6,259	308,240 ± 5,329
% Reducción espesor:		54,24%	56,15%	54,49%	54,29%

Tabla 15. Espesor de los recubrimientos con formulación Brij58 antes y después del sinterizado a 450°C

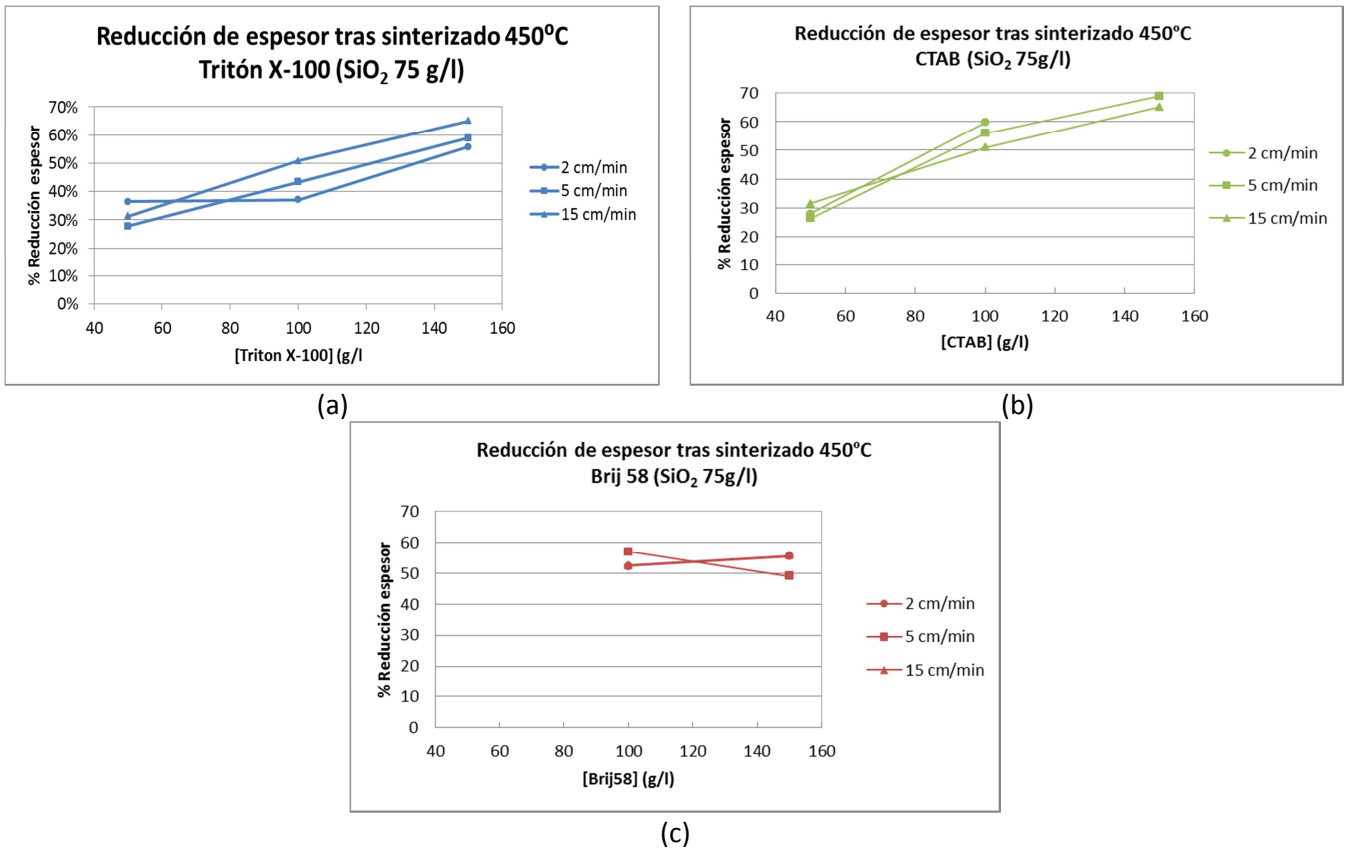


Figura 45. Porcentaje de reducción de espesor antes y después de sinterizado a 450°C

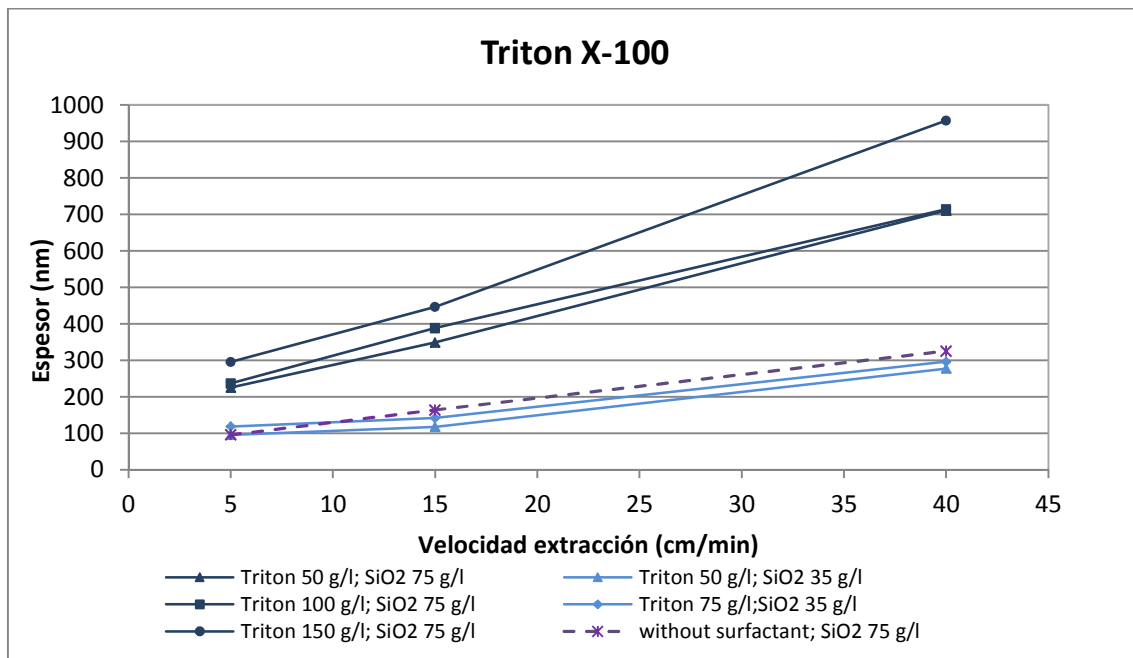


Figura 46. Espesor de los recubrimientos con las formulaciones de Triton X-100

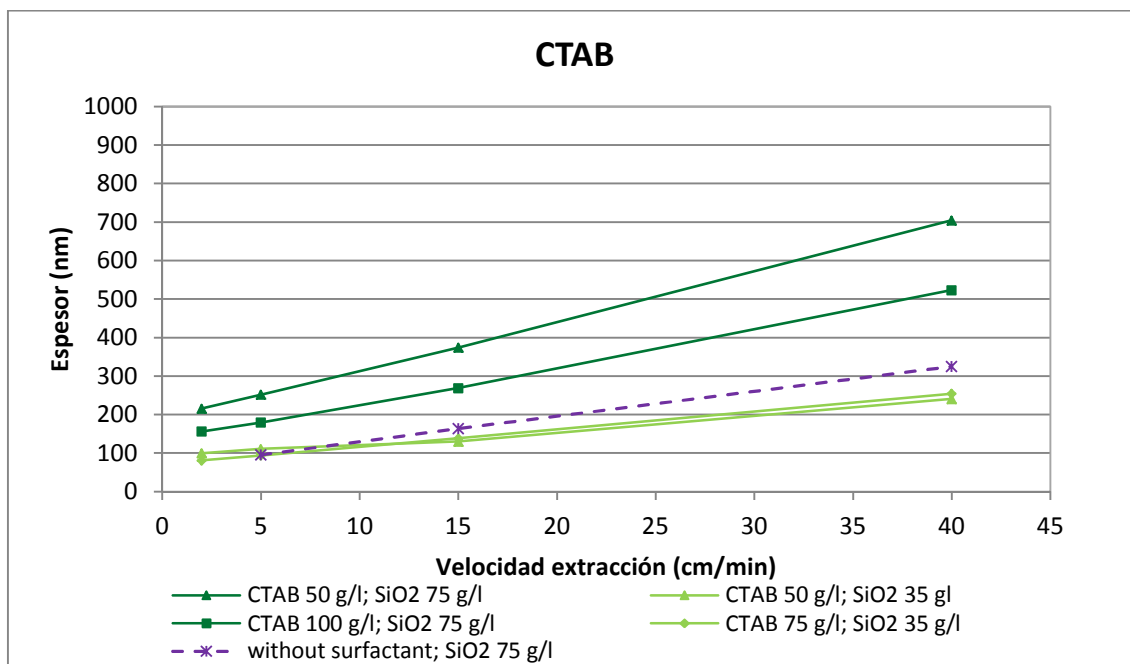


Figura 47. Espesor de los recubrimientos con las formulaciones de CTAB

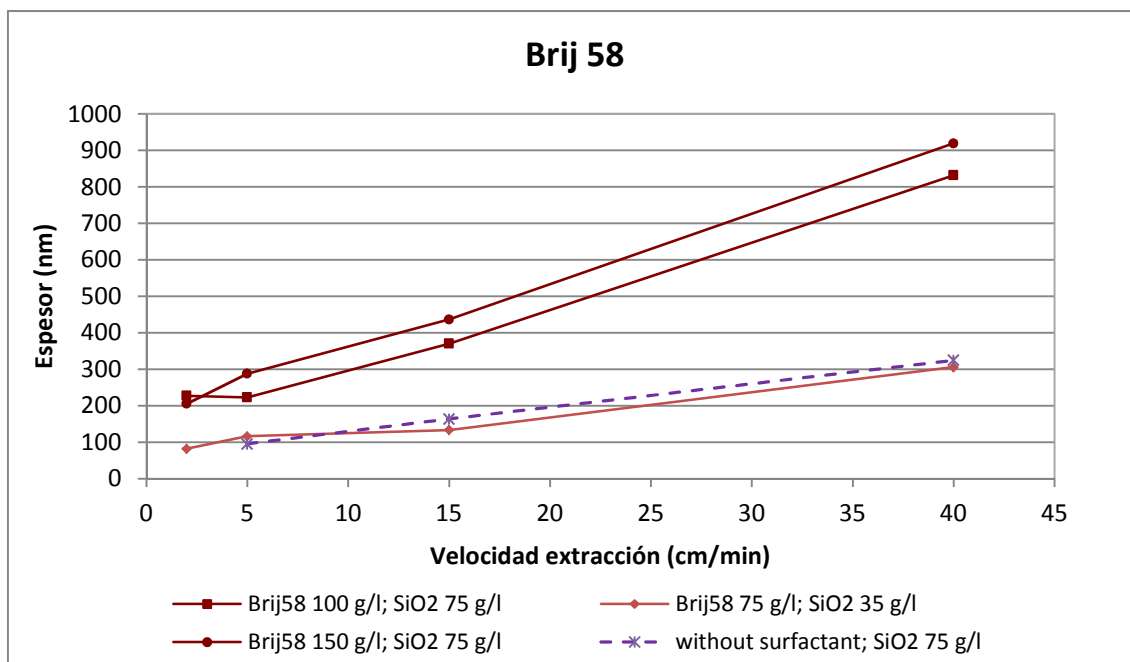
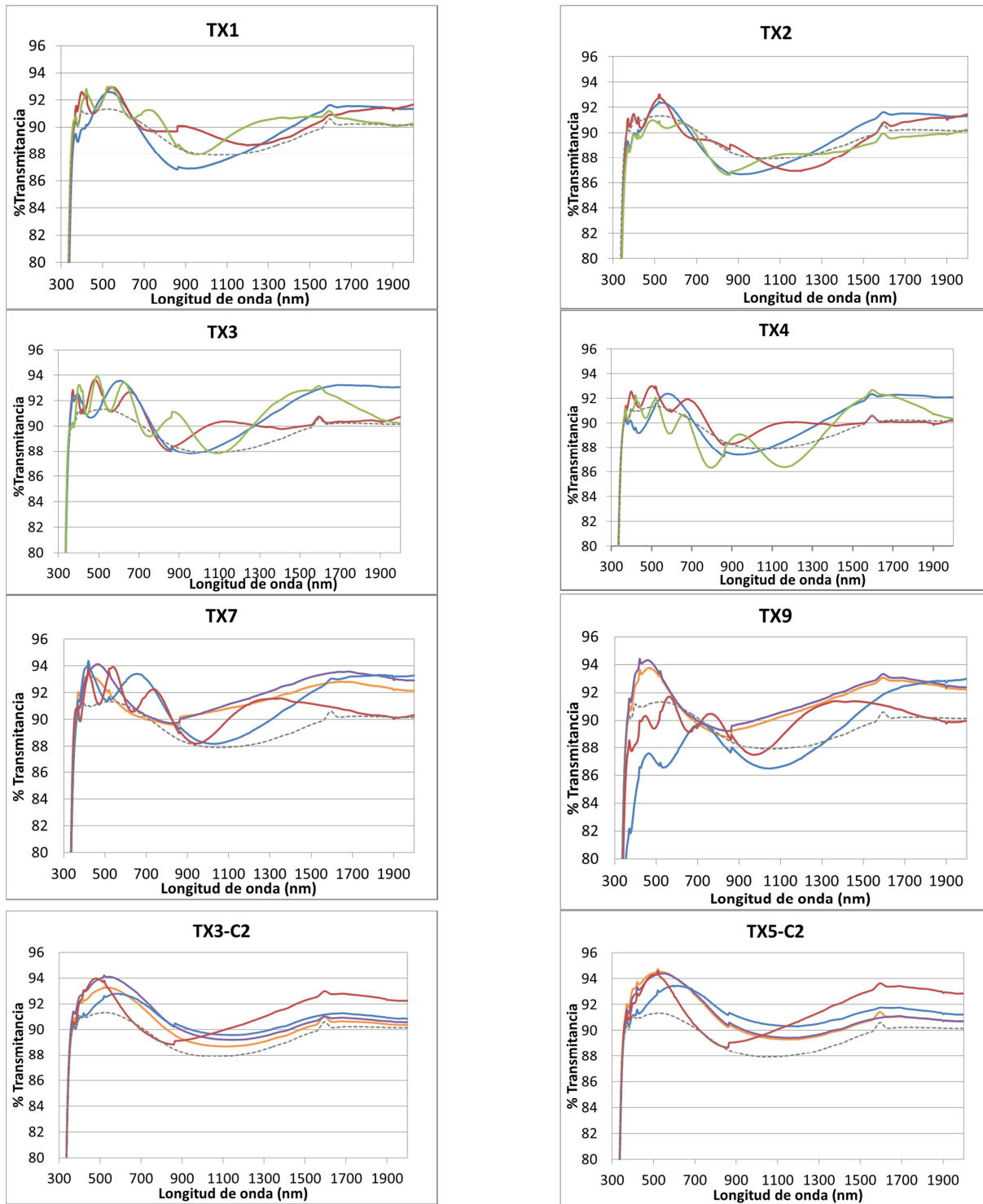


Figura 48. Espesor de los recubrimientos con las formulaciones de Brij58

Se midió la transmitancia directa de todos los recubrimientos, cuyos espectros están recogidos en las siguientes figuras. Todas ellas, tienen como referencia la transmitancia espectral del porta de vidrio. Las figuras están ordenadas en forma de tabla para cada tipo de surfactante (ver las referencias en el apartado 4.2.2.2.1). Cada una, recoge las transmitancias de los recubrimientos preparados con cada tipo de sol a varias velocidades de extracción. Cada velocidad de extracción se representa con el mismo color en toda la serie de figuras, de forma

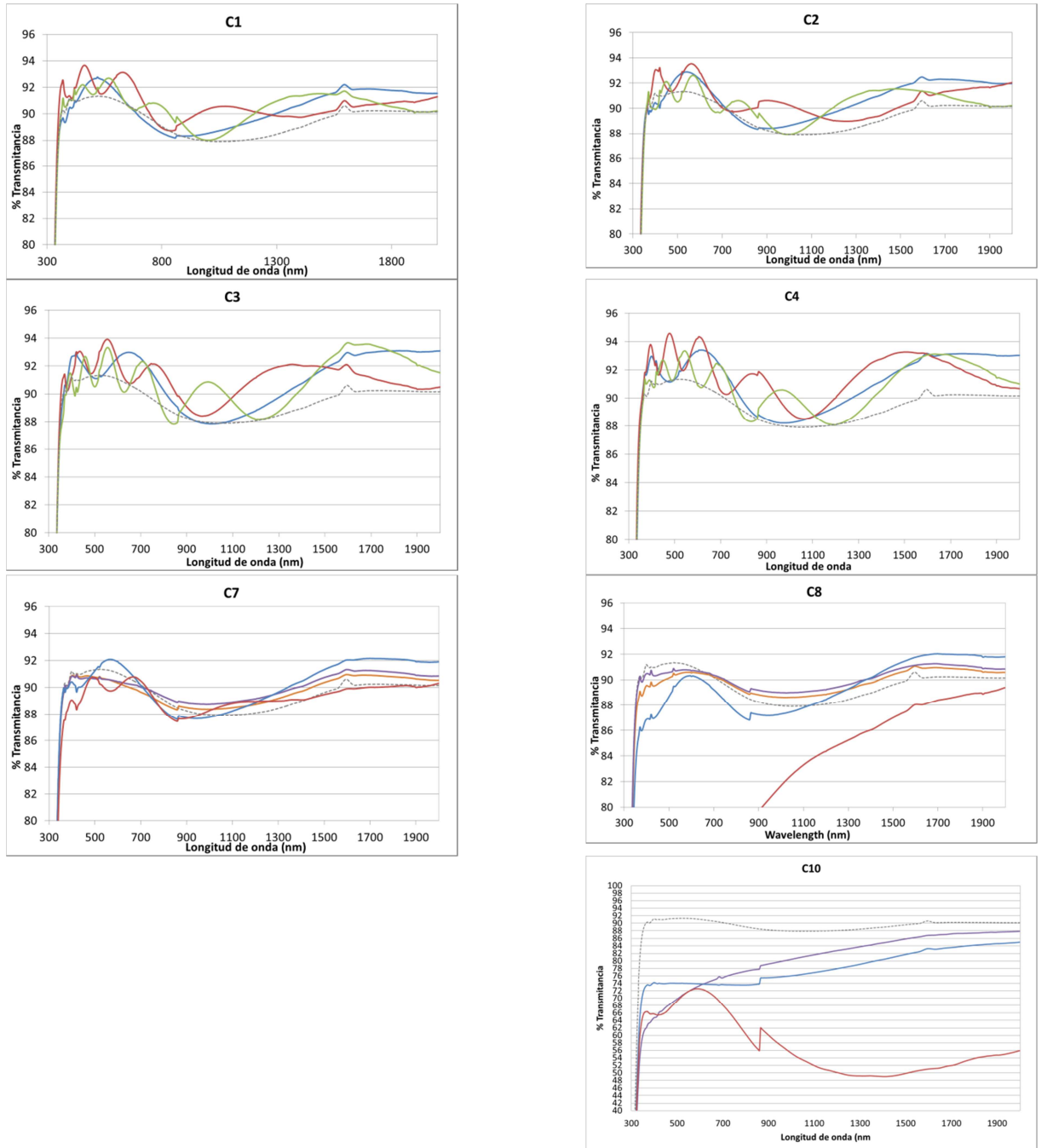
que se puedan comparar de forma fácil las de unas y otras gráficas. En cada tabla, se representan las transmitancias de los soles de 'alta' y 'baja' concentración de SiO₂, de tal forma que se puede ir viendo la evolución en la forma de los espectros, puesto que con el avance de los experimentos, se fueron acotando tanto las concentraciones de precursores y surfactantes y las velocidades de extracción que daban lugar al recubrimiento poroso objetivo. En estas gráficas, es interesante ver la evolución de los espectros. Las curvas espectrales de los recubrimientos iniciales, preparados con 'alta' concentración de SiO₂ y altas velocidades, muestran varios máximos en la transmitancia, debido a las interferencias causadas por el alto espesor de los mismos. La separación en longitud de onda entre máximos y mínimos, es función del producto n·d (índice de refracción x espesor). Para conseguir una alta transmitancia en el rango espectral de interés, provocando que se produzcan interferencias constructivas, es necesario que los rayos reflejados en las interfaces estén en fase. La interferencia destructiva ocurre para cada longitud de onda según la ecuación $d = \lambda/4n$. En este caso la segunda onda recorrerá dos veces este espesor por lo que se habrá retrasado una distancia total de $\lambda/2$, respecto de la primera por lo que las ondas reflejadas estarían en oposición de fase. Por tanto, el máximo espesor de recubrimiento sería $\lambda/4n$. El valor de longitud de onda al que se produce el máximo de transmitancia, también depende del espesor. En este caso, es de interés que el máximo coincida con el máximo del perfil de irradiancia solar y con la respuesta espectral de la célula multiunión. Como ya se ha visto en la simulación en CODE, son necesarios espesores sobre 100-120 nm para obtener el mínimo de reflexión a 500-600 nm, que es donde se encuentra el máximo de irradiancia del espectro solar. Cabe destacar que se han calculado la integral de la transmitancia en el rango 300-2000 nm con el espectro AM1.5. Sin embargo, estos datos no se incluyen en la memoria.

TRANSMITANCIA ESPECTRAL DE RECUBRIMIENTOS TRITON X-100



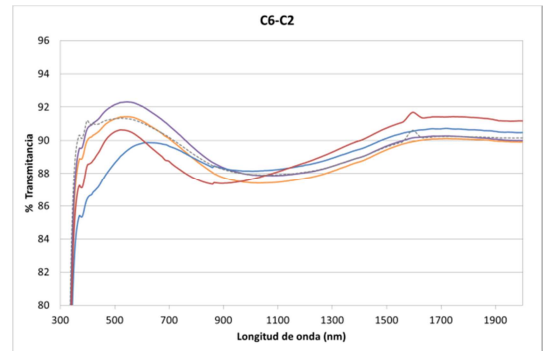
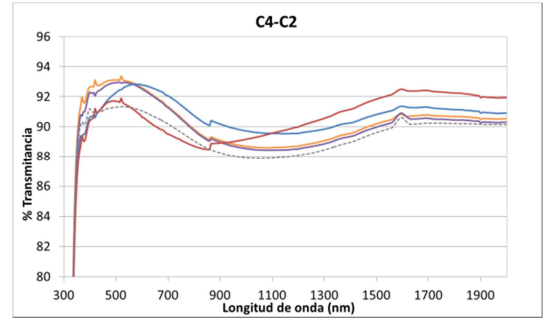
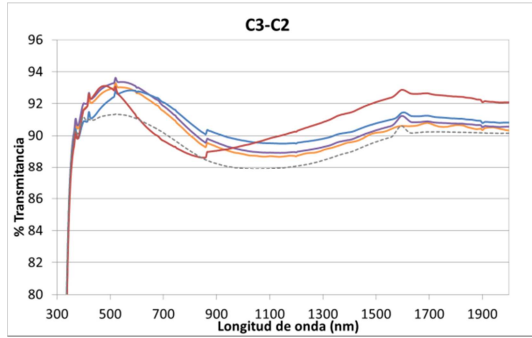
- 2 cm/min
- 40 cm/min
- 5 cm/min
- 70 cm/min
- 15 cm/min
- Porta vidrio

TRANSMITANCIA ESPECTRAL DE RECUBRIMIENTOS CTAB



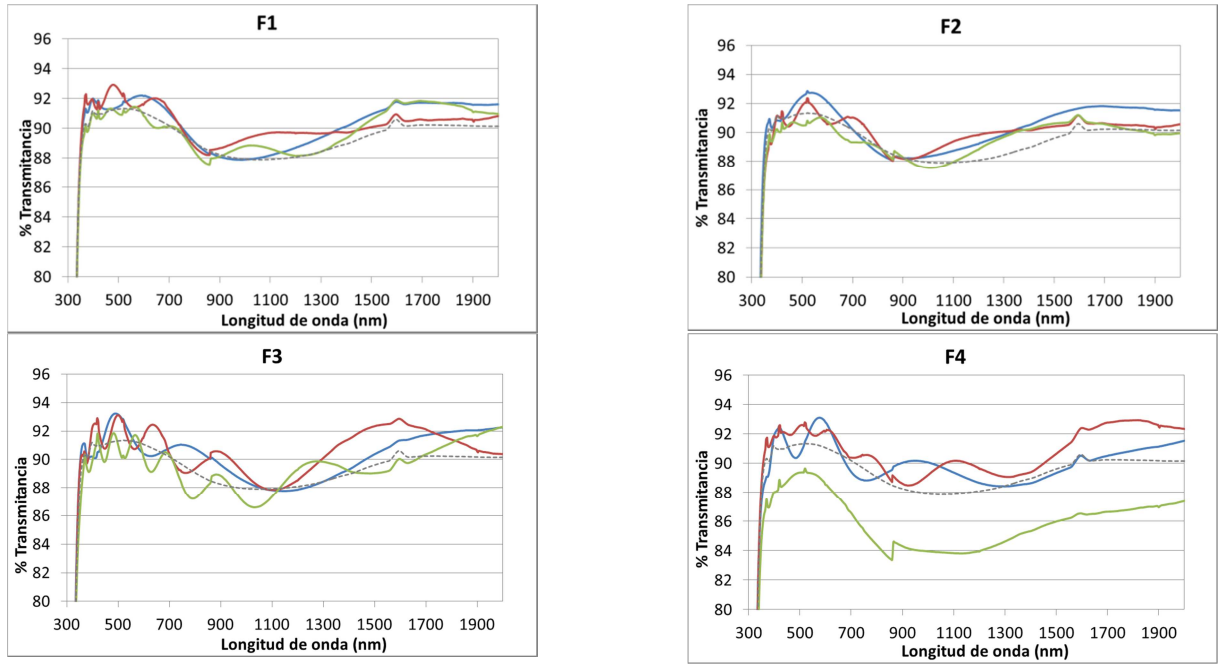
- 2 cm/min
- 5 cm/min
- 15 cm/min
- 40 cm/min
- 70 cm/min
- Porta vidrio

TRANSMITANCIA ESPECTRAL DE RECUBRIMIENTOS CTAB



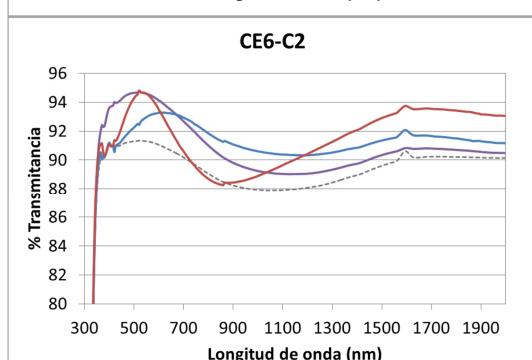
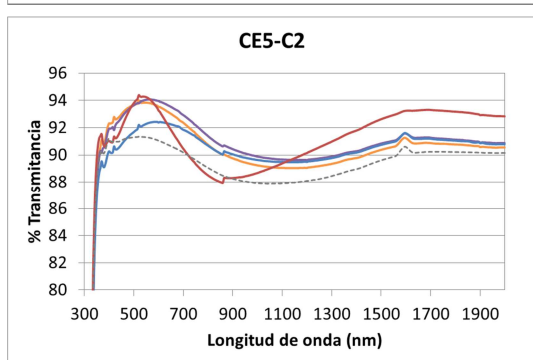
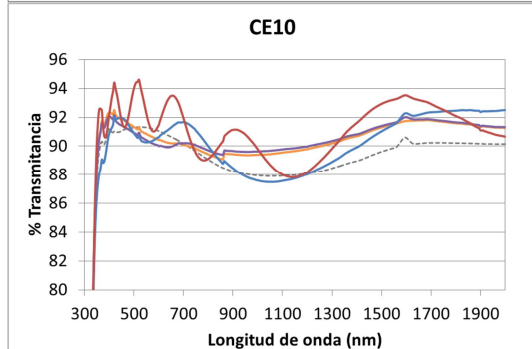
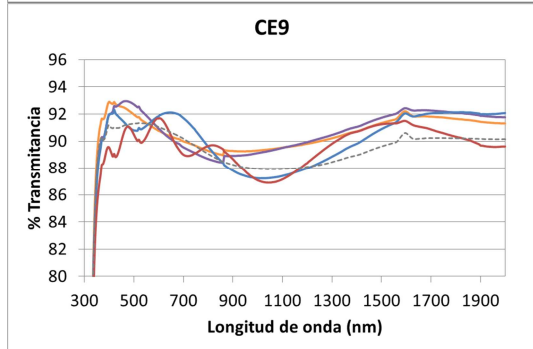
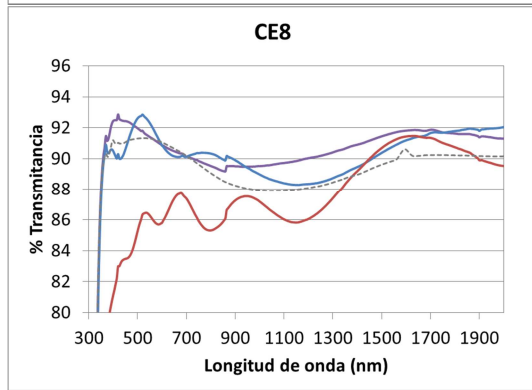
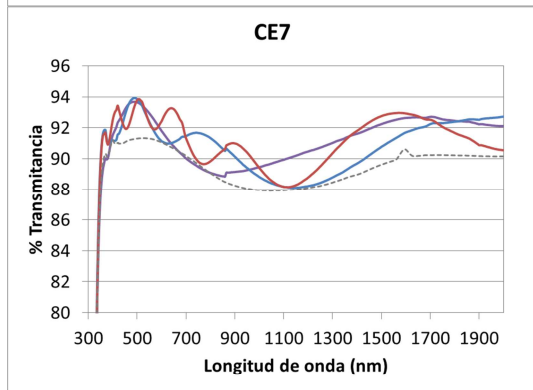
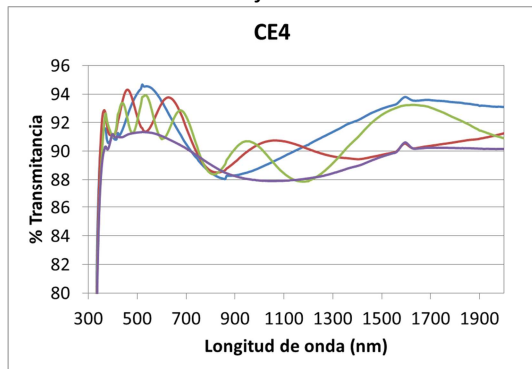
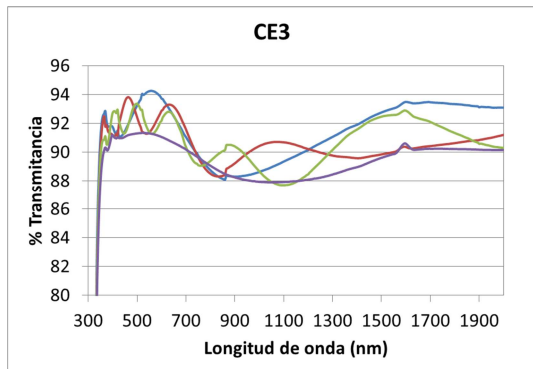
- 2 cm/min
- 5 cm/min
- 15 cm/min
- 40 cm/min
- 70 cm/min
- Porta vidrio

TRANSMITANCIA ESPECTRAL DE RECUBRIMIENTOS F127



- 2 cm/min
- 5 cm/min
- 15 cm/min
- 40 cm/min
- 70 cm/min
- Porta vidrio

TRANSMITANCIA ESPECTRAL DE RECUBRIMIENTOS Brij58



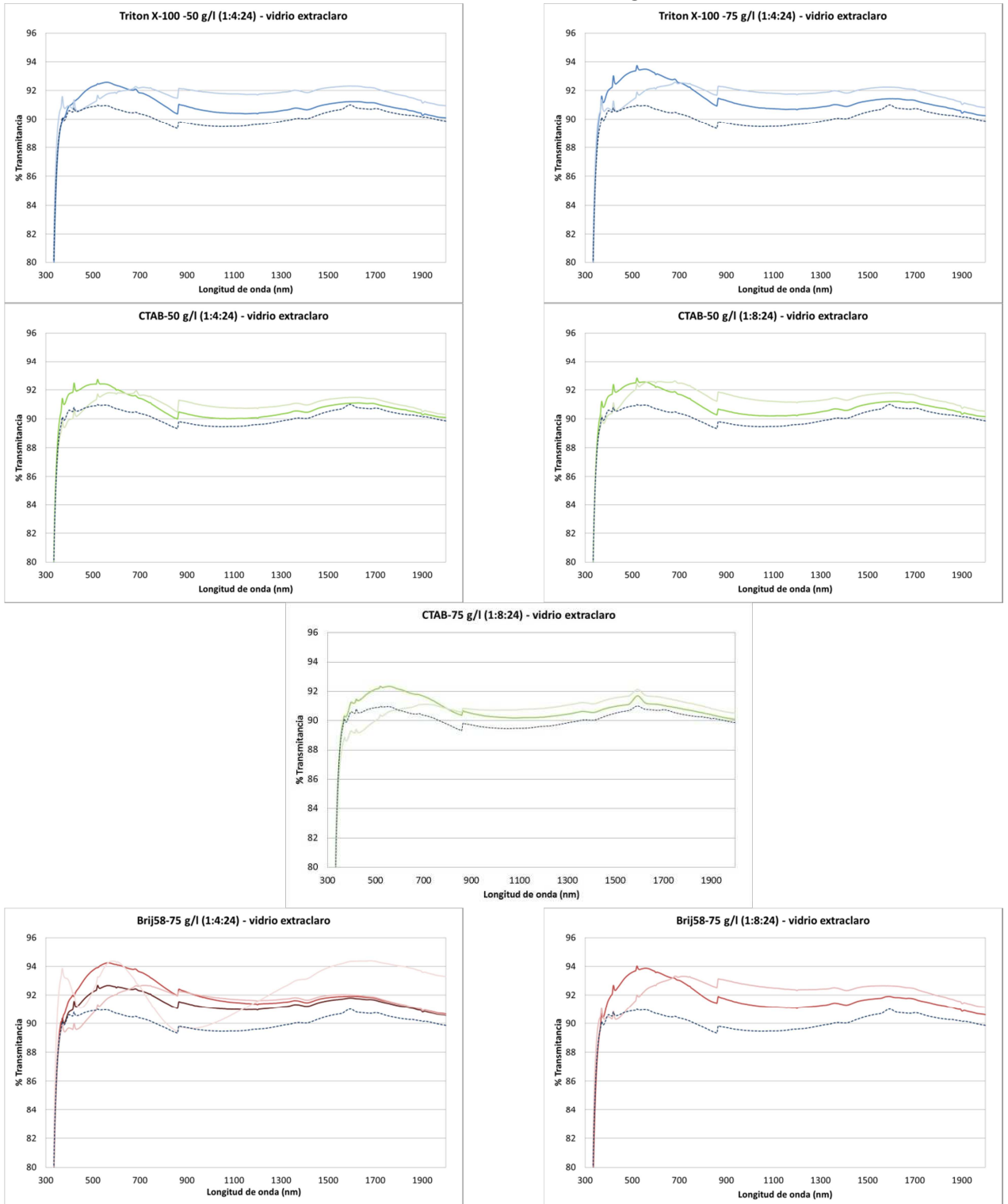
- 2 cm/min
- 5 cm/min
- 15 cm/min
- 40 cm/min
- 70 cm/min
- Porta vidrio

Cabe destacar que se han calculado la integral de la transmitancia en el rango 300-2000 nm con el espectro AM1.5. Sin embargo, solo se incluyen los datos de los recubrimientos preparados con los soles de 'baja' concentración de SiO₂ (ver Tabla 16) ya que son los que más se acercan al objetivo.

Una vez alcanzada una primera aproximación en cuanto a las condiciones de formación del recubrimiento, se depositaron los recubrimientos más prometedores sobre el vidrio extraclaro de 4 mm que es el que se utiliza en la fabricación del módulo solar. En las siguientes figuras se recogen las transmitancias espectrales de los recubrimientos por una cara sobre vidrio extraclaro. Se depositaron los soles de 'baja' concentración de SiO₂:

- Tritón X-100 en la concentración de 50 y 75 g/l con relación [TEOS:H₂O] de [1:4]=> 1:4 a las velocidades 5 y 15 cm/min (referencias TX3-C2 y TX5-C2)
- CTAB en la concentración de 50 g/l con relación [TEOS:H₂O] de [1:4]; 50 y 75 g/l con relación [TEOS:H₂O] de [1:8], a las velocidades 5 y 15 cm/min (referencias C3-C2, C4-C2 y C6-C2)
- Brij58 en la concentración de 75 g/l con las relaciones [TEOS:H₂O] de [1:4] y [1:8] a 2, 5, 15 y 40 cm/min (referencias CE5-C2 y CE6-C2)

TRANSMITANCIA ESPECTRAL DE RECUBRIMIENTOS 35 g/l SiO₂ sobre vidrio extraclaro



- 2 cm/min
- 40 cm/min
- 5 cm/min
- 15 cm/min
- Porta vidrio

Para comparar los resultados obtenidos, se han calculado los valores integrados entre 300-2000 nm con el espectro AM1.5. Los resultados para estos recubrimientos depositados sobre porta de vidrio y sobre vidrio extraclaro de 4 mm se recogen en la Tabla 16, en la que se vuelven a recoger los espesores medidos por perfilometría. Los valores más altos se han obtenido con las formulaciones de Brij58 de 75 g/l.

		Porta				Vidrio Extraclaro	
		2 cm/min	5 cm/min	15 cm/min	40 cm/min	5 cm/min	15 cm/min
Sin recubrir	T _(300-2000 nm)	88,33 %				90,13 %	
TX3-C2	T _(300-2000 nm)	90,92 %	91,57 %	91,03 %	90,89 %	91,18 %	91,50 %
	(espesor, nm)	105,59	95,75	117,76	277,16	95,75	117,76
TX5-C2	T _(300-2000 nm)	91,83 %	91,80 %	91,67 %	91,21 %	91,85 %	91,64 %
	(espesor, nm)	111,05	118,50	141,67	296,23	118,50	141,67
C3-C2	T _(300-2000 nm)	90,73 %	91,02 %	90,97 %	90,47 %	91,01 %	90,91 %
	(espesor, nm)	99,74	111,04	130,12	240,49	111,04	130,12
C4-C2	T _(300-2000 nm)	90,78%	90,60 %	90,93 %	89,95 %	91,16 %	91,50 %
	(espesor, nm)	68,62	76,63	123,13	249,57	76,63	123,13
C6-C2	T _(300-2000 nm)	89,34 %	90,00 %	88,49 %	88,75 %	91,14 %	90,47 %
	(espesor, nm)	81,04	93,77	138,40	254,47	93,77	138,40
CE5-C2	T _(300-2000 nm)	91,34 %	91,69 %	90,69 %	90,90 %	92,50 %	91,41 %
	(espesor, nm)	82,33	116,54	133,53	306,19	116,54	133,53
CE6-C2	T _(300-2000 nm)	91,69 %	91,80	91,56	91,12	92,14	92,11
	(espesor, nm)	80,64	91,01	150,36	308,24	91,01	150,36

Tabla 16. Valores de transmitancia integrada entre 300-2000 nm para recubrimientos sobre porta de vidrio y vidrio extraclaro por una cara, sinterizados a 450°C

La medida de la transmitancia ha sido el parámetro clave de selección de unos recubrimientos frente a otros, puesto que es la medida directa relacionada con la funcionalidad del recubrimiento. A partir de la Tabla 16, se han representado los valores de la transmitancia integrada en función del espesor, con la mejor formulación para cada tipo de surfactante: 75 g/l de Brij58, TEOS:H₂O:EtOH de 1:4:23,7 (CE6-C2); 75 g/l de Triton X-100, TEOS:H₂O:EtOH de 1:4:23,7; 50 g/l de CTAB y 1:4:23,7 (porta de vidrio, recubrimiento por una cara, sinterizado 450°C). En la Figura 49 se recogen estos datos, donde se observa un máximo de transmitancia en función del espesor, en torno a 100-120 nm confirmando así experimentalmente el resultado obtenido por simulación en CODE. En esta figura, se pone de manifiesto que los mejores resultados para estas formulaciones concretas, se obtienen con la formulación de

Brij58. En la Figura 50, se representan las transmitancias espectrales de los recubrimientos de espesor óptimo, por una cara, sobre vidrio extraclaro.

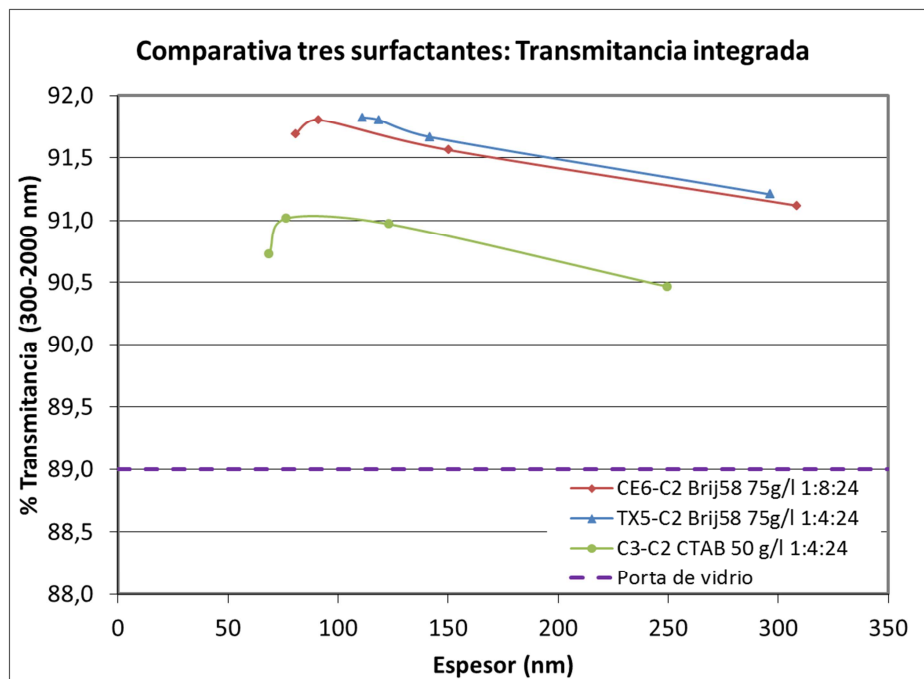


Figura 49. Transmitancia integrada (300-2000 nm) en función del espesor para soles con tres surfactantes

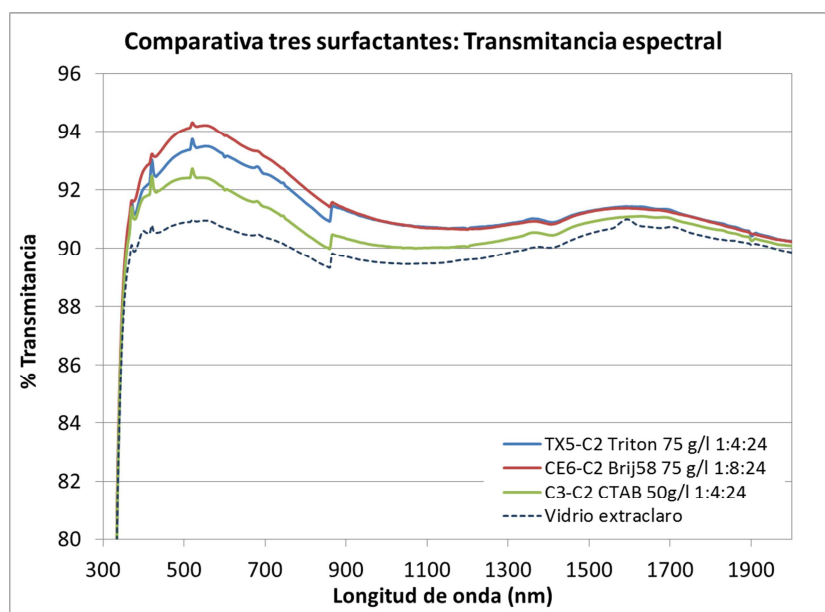


Figura 50. Transmitancia espectral de recubrimientos con 3 surfactantes

Se realizaron medidas de elipsometría de los recubrimientos preparados a 15 cm/min con los soles con 50g/l de los surfactantes Brij58, CTAB, Triton X-100 y Pluronic F127 con las relaciones [TEOS:H₂O] de [1:4] y [1:8], y concentración de SiO₂ ~ 75 g/l. A partir de los datos experimentales correspondientes a los ángulos Δ y Ψ recogidos a tres ángulos de incidencia

entre las longitudes de onda 300-1000 nm, se obtienen los valores de índice de refracción y espesor mediante el ajuste de Cauchy, y de fracción de huecos expresado en tanto por cien mediante el ajuste de Aproximación de Medio Efectivo de Bruggeman (BEMA), utilizando un factor de depolarización de 1/3. La Tabla 17 recoge estos resultados. Analizando estos datos se observa por ejemplo la variación del espesor del recubrimiento para cada tipo de surfactante. La Figura 51 muestra en orden creciente el espesor obtenido para las formulaciones con 50 g/l de surfactante, y distinta relación de TEOS:H₂O. Se observa que el incremento del espesor para los recubrimientos depositados a partir de los soles con Brij58, CTAB y Triton X-100 es del mismo orden (entre 300-360 nm en comparación con los 180-190 nm de los recubrimientos sin surfactante), mientras que en los recubrimientos formulados con F127 sufren un incremento de espesor bastante mayor, llegando a los 530 nm.

Respecto al cálculo de la fracción de huecos mediante el método BEMA, se han realizado dos ajustes distintos. En el ajuste BEMA₁ se han utilizado como material base los recubrimientos densos preparados en las mismas condiciones, es decir, se calcula la porosidad relativa con respecto al recubrimiento preparado sin surfactante, obteniéndose la porosidad real, la fracción hueca del recubrimiento, teniendo en cuenta las propiedades del material real. En el ajuste BEMA₂ se utiliza como material base, el SiO₂ de la base de datos, por lo que la porosidad obtenida es una porosidad ficticia, puesto que en realidad el material poroso no es SiO₂ teórico. Sin embargo, esta porosidad es la que nos permite comparar los datos con los valores obtenidos en la simulación en CODE. Del mismo modo que para el espesor, la Figura 52 muestra las porosidades en orden creciente obtenidas con cada surfactante.

	<i>Ajuste CAUCHY</i>		<i>Ajuste BEMA₁</i>	<i>Ajuste BEMA₂</i>
	Espesor (nm)	n@700 nm	Fracción de huecos (%)	Fracción de huecos (%)
CE3-V3-0	299,84 ± 0,26	1,33	24,51 ± 0,09	26,09 ± 0,09
CE4-V3-0	300,24 ± 0,25	1,32	25,53 ± 0,09	29,57 ± 0,09
C3-V3-0	365,76 ± 0,42	1,30	30,85 ± 0,15	32,23 ± 0,14
C4-V3-0	340,48 ± 0,35	1,29	31,66 ± 0,11	35,27 ± 0,10
TX3-V3-0	335,38 ± 0,27	1,30	31,15 ± 0,09	32,49 ± 0,08
TX4-V3-0	311,74 ± 0,14	1,36	16,04 ± 0,08	20,55 ± 0,05
F3-V3-0	446,84 ± 0,38	1,39	13,06 ± 0,10	14,85 ± 0,10
F4-V3-0	532,45 ± 0,54	1,37	13,94 ± 0,14	18,60 ± 0,13
D1-V3	180,28 ± 0,27	1,44	-	2,15 ± 0,06
D2-V3	194,13 ± 0,17	1,43	-	5,48 ± 0,06

Tabla 17. Resultado del ajuste de los datos experimentales de elipsometría mediante Cauchy y BEMA

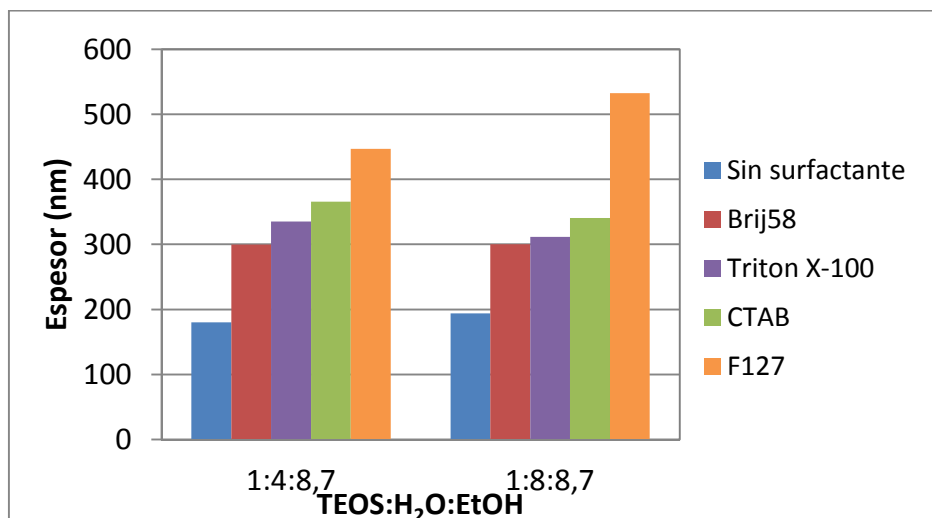


Figura 51. Medida de espesor de los recubrimientos por elipsometría

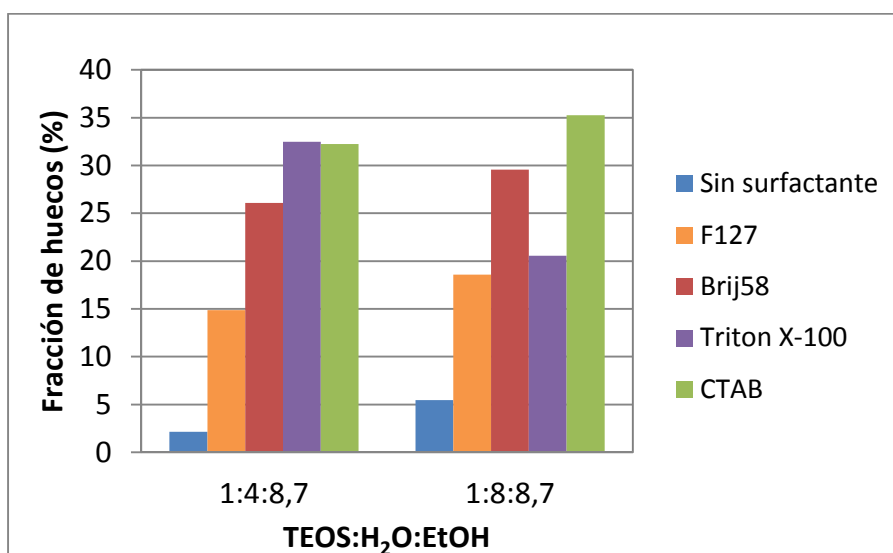


Figura 52. Comparación de la fracción de huecos obtenida para los recubrimientos con varios tipos de surfactantes

En las formulaciones con ambas relaciones de TEOS:H₂O, los recubrimientos con mayor porosidad se obtienen con el surfactante CTAB, llegando hasta el 35% para la formulación [1:8], mientras que la menor porosidad se obtiene para los recubrimientos formulados con F127, con valores de porosidad ficticia entre 15 y 18 %. Respecto a la relación de TEOS:H₂O y su influencia en la porosidad, resulta coherente que para los surfactantes Brij58, CTAB y F127, el valor de la porosidad obtenida respecto al recubrimiento denso en las mismas condiciones, es muy similar, y que el valor de porosidad ficticia sea mayor para los recubrimientos con relación [1:8], puesto que hay más agua en el material base que evapora durante el sinterizado, formando recubrimientos menos densos. Sin embargo, se ha producido una excepción en los recubrimientos formulados con Triton X-100, ya que la porosidad del recubrimiento con relación [1:8] tiene una porosidad inferior. Por estas razones, el trabajo con el surfactante F127 se interrumpió durante este proceso, y se decidió trabajar con la relación

de [TEOS:H₂O] con Triton X-100 de [1:4] y mayoritariamente [1:8] con los surfactantes Brij58 y CTAB.

Atendiendo al índice de refracción, en la Tabla 17 se recogen como guía los valores a 700 nm, pero la Figura 53 muestra los datos espectrales para los recubrimientos con los cuatro tipos de surfactantes. Las curvas lisas corresponden a la formulación [1:4], y la discontinua a [1:8], siendo del mismo color para cada tipo de surfactante. Como resulta obvio tras haber analizado los resultados de porosidad, en todos los casos excepto con Triton X-100, los índices de refracción obtenidos son inferiores para las formulaciones con relación TEOS:H₂O de [1:8]. Atendiendo a los resultados obtenidos, y tal y como se ha visto anteriormente con los resultados de transmitancia, se concluye que estos recubrimientos todavía están alejados de los valores objetivo de índice de refracción. Puesto que al añadir mayor cantidad de surfactante, los espesores obtenidos todavía se alejan más del objetivo, estos resultados también dirigen hacia la vía de utilizar soles con menor concentración de SiO₂.

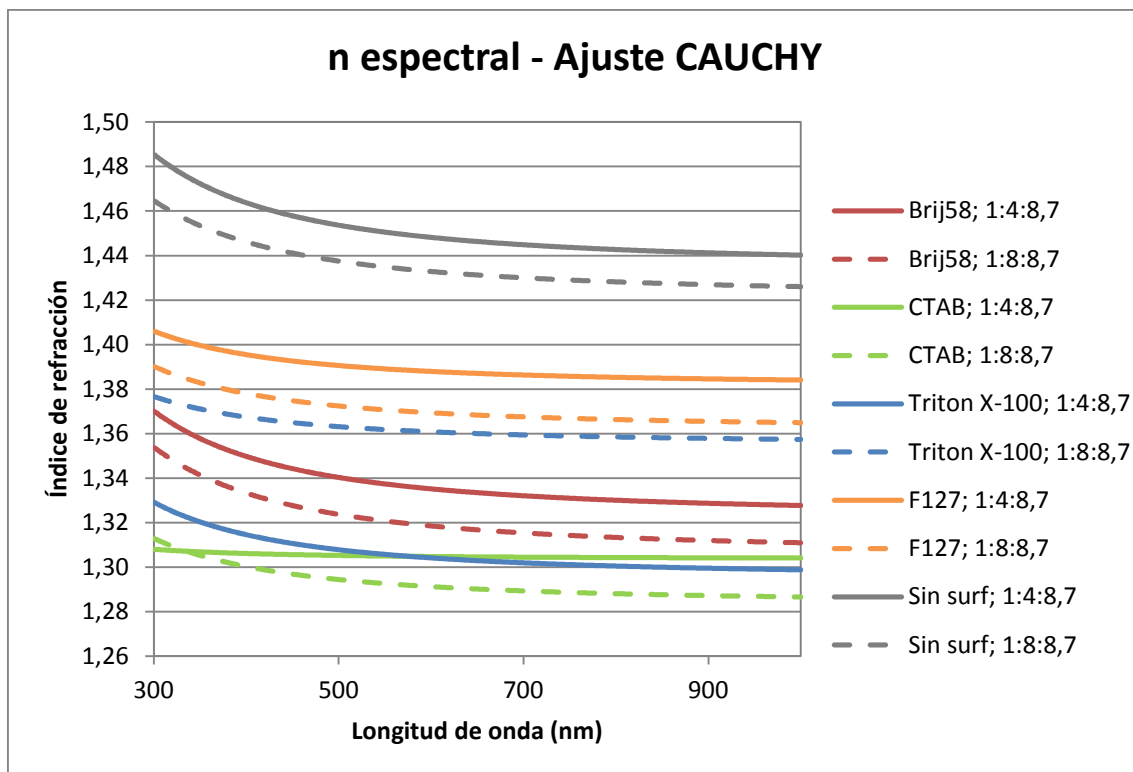


Figura 53. Espectros de índice de refracción de los recubrimientos porosos con diversos tipos de surfactante.

Se realizó también la determinación de diámetro de poro para los recubrimientos formulados con 50 g/l de surfactante y relación TEOS:H₂O de [1:4]. La Figura 54 muestra la gráfica de la variación de los índices de refracción a la longitud de onda de 700 nm para los recubrimientos

formulados sin y con surfactantes, en la que se observa que al aumentar la humedad relativa, los índices de refracción de los recubrimientos porosos varían puesto que se adsorbe agua dentro de los poros. Tal como se explicó en el apartado 4.2.5.4.1, a partir de estos datos se obtienen las isoterma de adsorción-desorción que se representan en la Figura 55, y los diámetros de poro, en la Figura 56.

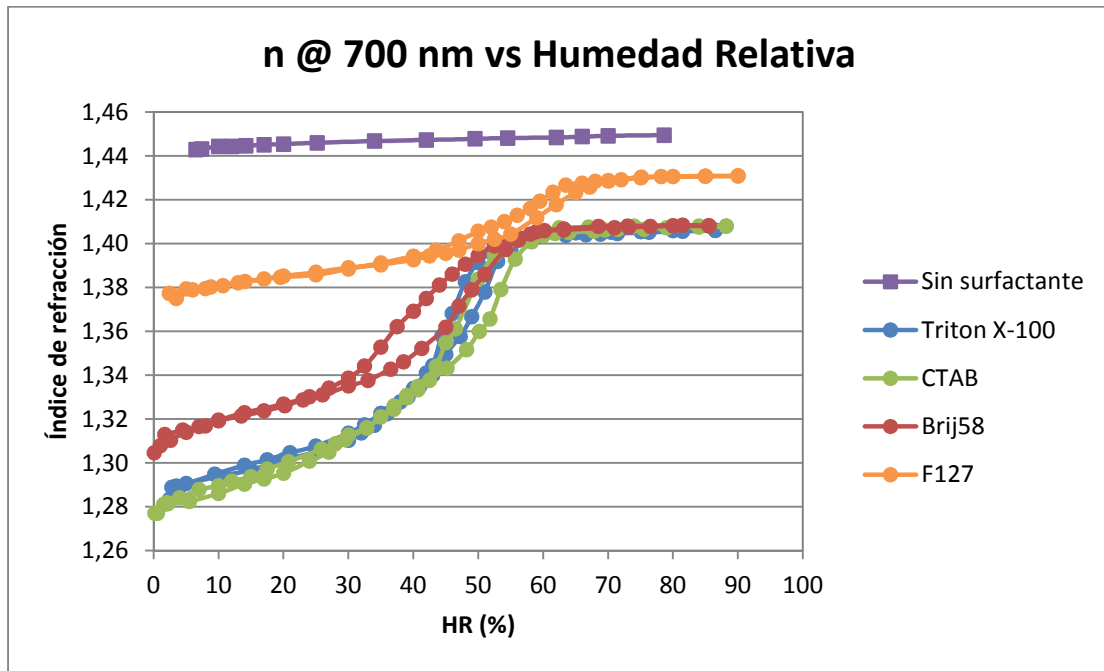


Figura 54. Variación del índice de refracción con la humedad relativa para los recubrimientos con 4 tipos de surfactante

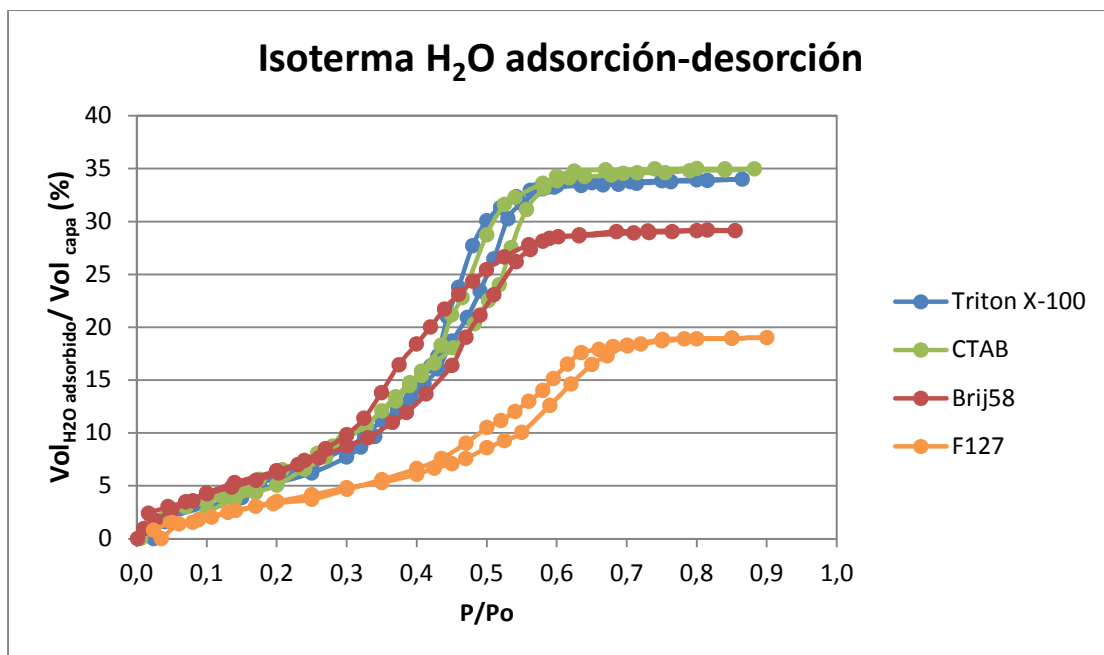


Figura 55. Isoterma de adsorción-desorción H₂O para los recubrimientos con 4 tipos de surfactante

Estas isothermas de adsorción, se corresponden con la isoterma tipo IV según la clasificación de Brunauer [74]. A bajas presiones parciales, se observa un aumento lineal y suave del volumen de agua absorbido por volumen total de recubrimiento, hasta alcanzar un valor de P/P_0 a partir del cual el volumen absorbido aumenta bruscamente, asociado con el comienzo de llenado de poros, hasta un valor de P/P_0 en el que el volumen absorbido ya no aumenta debido al completo llenado de los poros con vapor de agua. En el proceso de desorción, se observa una pequeña histéresis, típica de los recubrimientos con distribuciones de poro en el rango de los mesoporos. Comparando las isothermas de cada recubrimiento se observa que los formulados con Triton X-100 y CTAB adsorben agua hasta un 32%, el de Brij58 hasta un 28% y el de F127 hasta un 18%, lo que corresponde con las fracciones de huecos calculadas. El cambio de pendiente tiene lugar en el mismo punto para los recubrimientos formulados con Triton X-100, CTAB y Brij58, a una presión parcial en torno a 0,35, mientras que para el formulado con F127, se produce a 0,45, lo que se relaciona con un mayor tamaño de poro. El punto de llenado, se sitúa en torno a 0,60 para todos los surfactantes excepto F127, que se produce a 0,70.

A la vista de los resultados, los recubrimientos preparados con los surfactantes Triton X-100, Brij 58 y CTAB, presentan un diámetro de poro de distribución gaussiana con el máximo en 6, 4,5 y 6,4 nm respectivamente, mientras que el recubrimiento formulado con F127 presenta una distribución bimodal con máximos en 6,5 y 8,7 nm.

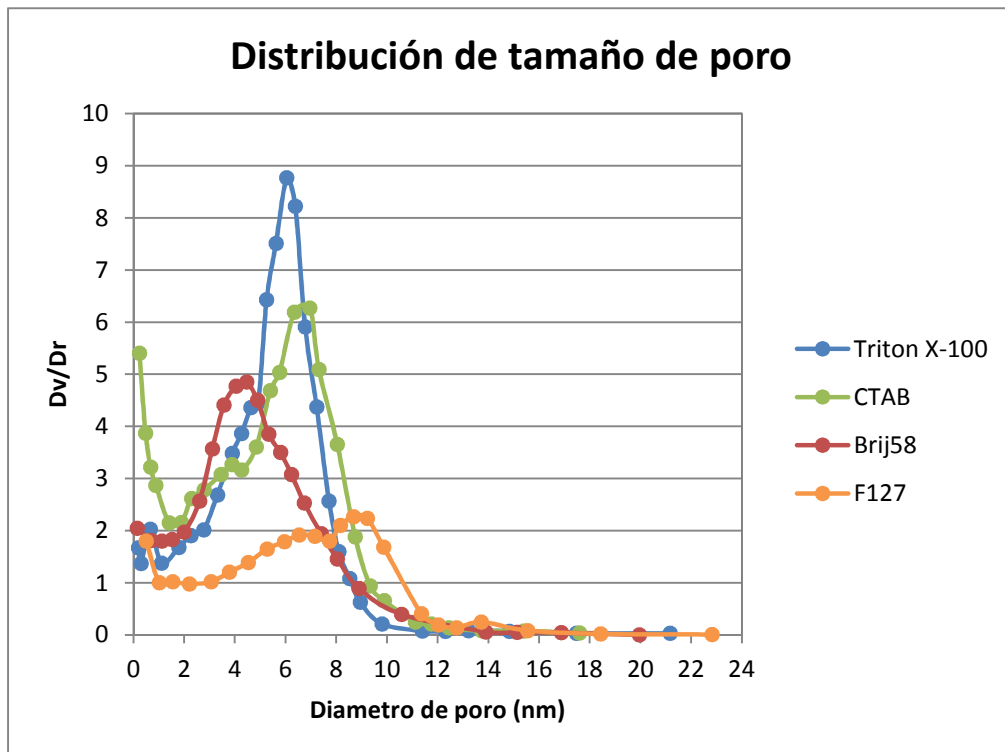


Figura 56. Distribución de tamaño de poro de los recubrimientos con 4 tipos de surfactante

Atendiendo a los resultados obtenidos por elipsometría, y tal y como se ha visto anteriormente con los resultados de transmitancia, se concluye que estos recubrimientos todavía están alejados de los valores objetivo de índice de refracción. Puesto que al añadir mayor cantidad de surfactante, los espesores obtenidos todavía se alejan más del objetivo, estos resultados también dirigen hacia la vía de utilizar soles con menor concentración de SiO₂. Por otro lado, se observa que la misma concentración de surfactante no tiene el mismo efecto en el recubrimiento, por lo que cada surfactante, tendrá sus condiciones óptimas. A partir de los resultados de transmitancia de los recubrimientos formulados con ~ 35 g/l de SiO₂ presentados anteriormente, se determinó que los recubrimientos formulados con Brij58 eran los que más se acercaban al punto óptimo, por lo que **se eligió este único surfactante Brij58 para continuar con el estudio.**

5.2.2.2 OPTIMIZACIÓN DE RECUBRIMIENTO POROSO CON BRIJ58

Con el objetivo de mejorar el resultado de transmitancia conseguido con el recubrimiento depositado con el sol de 75 g/l de Brij58, TEOS:H₂O:EtOH de 1:4:23,7 (CE6-C2) a velocidad de 5 cm/min, se ha realizado un segundo estudio de exploración de otras concentraciones de surfactante y SiO₂ para conseguir un recubrimiento más poroso. Se ha trabajado en las siguientes condiciones:

- Sustrato: vidrio extraclaro
- 1 surfactante: Brij 58
- [TEOS:H₂O] de [1:8]
- Recubrimiento por 1 cara y 2 caras
- Condiciones ambientales controladas: 22±1°C; Humedad relativa 40±2 % ó 60±2 %
- Velocidad de extracción: 5, 15, 40 cm/min
- Sinterizado 1 h / 450°C; 1 h / 350°C

En la Tabla 18 se recogen las formulaciones que se han estudiado en esta segunda parte del desarrollo, con los que se depositaron recubrimientos a las velocidades 5, 15 y 40 cm/min. Los resultados de los espesores se representan en la Figura 57 donde se ve la relación de cada formulación en función de la velocidad de extracción.

	g/l Brij58	TEOS:H ₂ O:EtOH	g/l SiO ₂
CE10	150	1:8:8,7	68,75
CE10-C3	150	1:8:17,4	43,45
CE6-C2	75	1:8:24	34,32
CE6-C4	75	1:8:41	21,73
CE8-C3	100	1:8:17,4	43,45
CE6b-C2	78	1:8:22,9	33,58

Tabla 18. Soles formulados con Brij58 en la segunda parte de la optimización

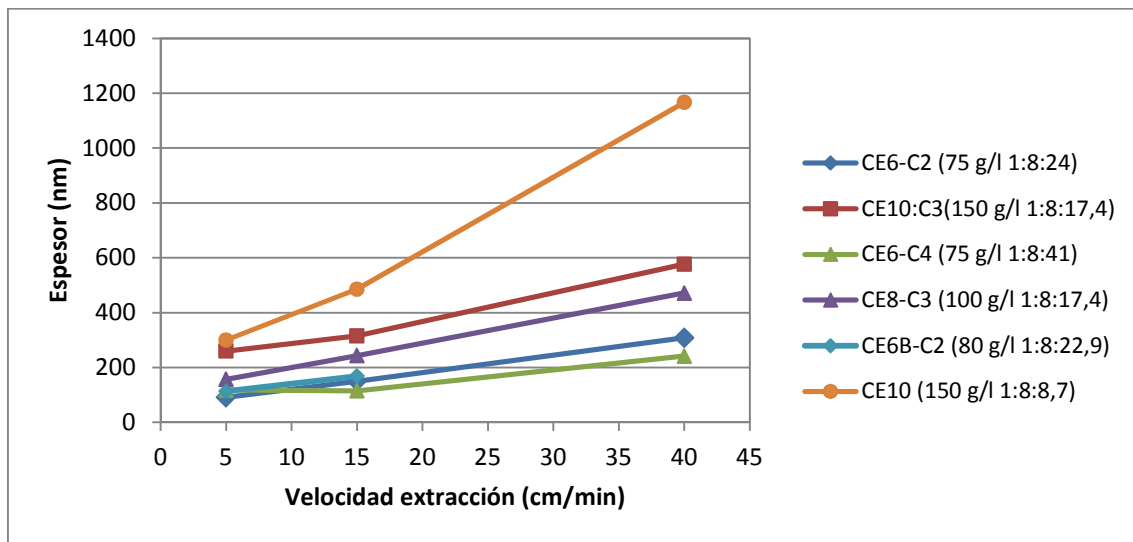


Figura 57. Espesor de recubrimientos obtenidos en la segunda optimización con soles Brij58

A la vista de los resultados de espesor, se depositaron los recubrimientos a 5 cm/min sobre vidrio extraclaro de 4 mm, por una y dos caras, fijando la humedad relativa al 40 y 60%, y sinterizado a dos temperaturas distintas. Se midió la transmitancia directa de todos los recubrimientos, y se calculó la transmitancia integrada (300-2000 nm) tal como se observa en la Tabla 19. Los mejores resultados en todos los casos se obtuvieron con el sol de concentración 78 g/l de Brij58 y con la relación [TEOS:H₂O:EtOH] de [1:8:22,9], razón por la que se decidió terminar la optimización con esta formulación.

		Sinterizado 350°C		Sinterizado 450°C		
		1 cara	2 caras	1 cara	2 caras	
CE6-C2- 5cm/min	40 HR	92,30	94,82	40 HR	92,10	94,73
	60 HR	92,76	94,69	60 HR	92,27	94,70
CE10-C3- 5cm/min	40 HR	91,83	94,13	40 HR	91,80	94,04
	60 HR	92,07	94,05	60 HR	91,77	93,90
CE6-C4- 5cm/min	40 HR	92,37	95,04	-	-	-
CE8-C3- 5cm/min	40 HR	92,13	94,23	40 HR	92,03	94,44
	60 HR	91,91	94,27	60 HR	92,24	94,16
CE6b-C2- 5cm/min	40 HR	92,81	95,68	40 HR	91,89	95,20
	60 HR	93,06	96,08	60 HR	92,73	95,75

Tabla 19. Transmitancia integrada (300-2000 nm) de los recubrimientos depositados con soles con Brij58 a velocidad de deposición de 5 cm/min

A partir de este punto de la memoria, se va a trabajar con esta formulación de Brij58, **CE6b-C2**, y se va denominar capa porosa, 'P'. Además, se decidió fijar la humedad relativa al valor de 60 ± 2 % (y temperatura 22 ± 1 °C), y trabajar siempre en estas condiciones. Por otro lado, se comenzó a trabajar sobre los ciclos de sinterizado de los recubrimientos, entendiendo que puede ser un punto clave en el coste de fabricación a la hora de implantar el proceso en una industria.

5.2.2.3 PROPIEDADES ÓPTICAS

Se ha realizado la caracterización de transmitancia y reflectancia de los recubrimientos porosos depositados por una y dos caras, sinterizados a 350, 450 y 550°C (denominados P350, P450 y P550). Los resultados espectrales se muestran en la Figura 58, Figura 59, Figura 60 y Figura 61. En este caso, la mejora de la transmitancia respecto al sustrato es obvia, y sobre todo para los recubrimientos depositados por dos caras, llegando a obtener un máximo de transmitancia de ~ 99% en las longitudes de onda 560-590 nm.

Atendiendo a los valores integrados de la Tabla 20, se observa una ligera disminución del valor de la transmitancia conforme aumenta la temperatura de sinterizado, sin embargo, esta variación está dentro del error del equipo, se necesitaría un espectrofotómetro con mayor resolución para llegar a una conclusión más firme sobre cómo afecta la temperatura de sinterizado.

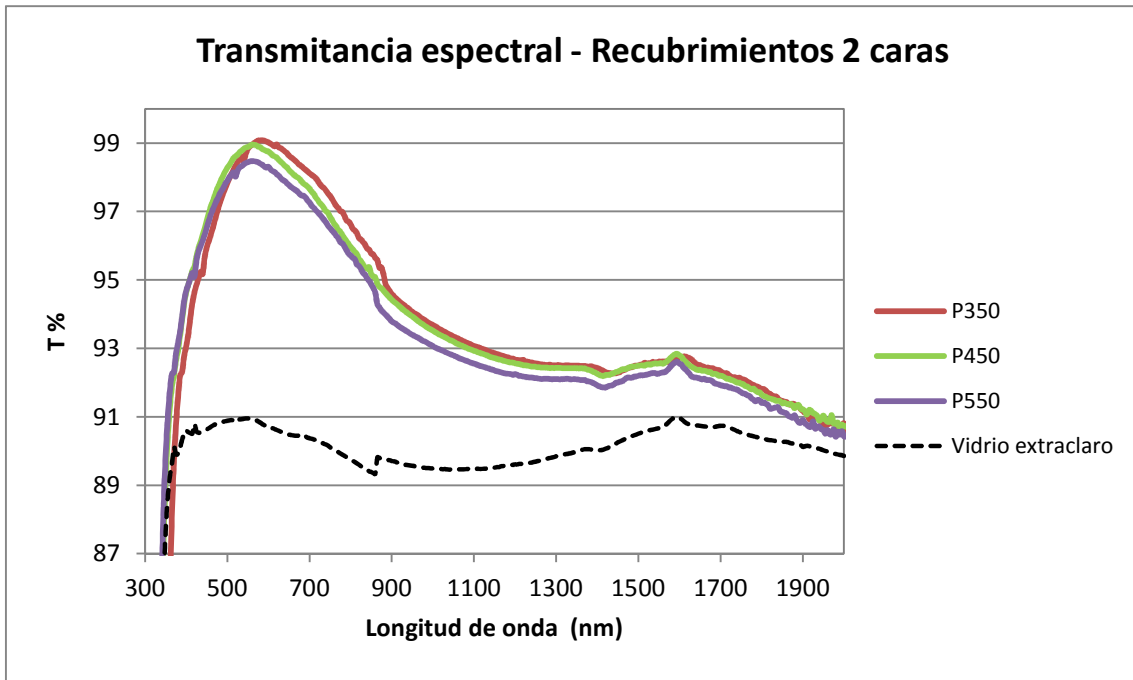


Figura 58. Transmitancia espectral de los recubrimientos porosos depositados por 2 caras a tres temperaturas de sinterizado

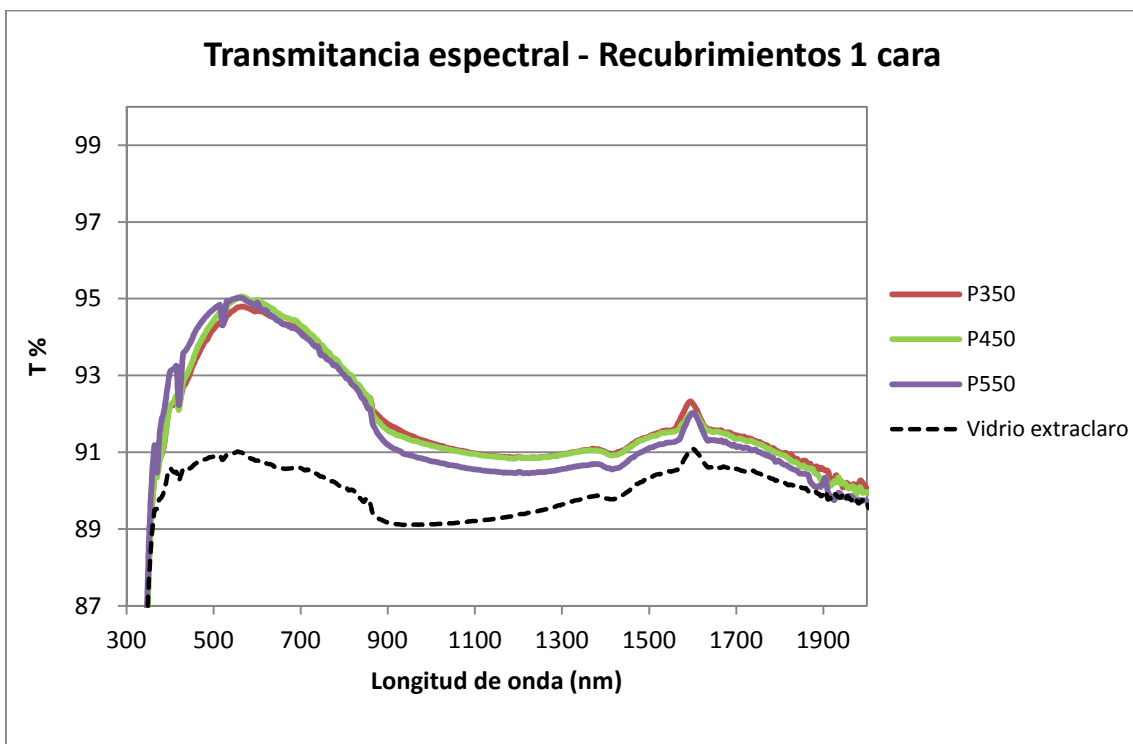


Figura 59. Transmitancia espectral de los recubrimientos porosos depositados por 1 cara a tres temperaturas de sinterizado

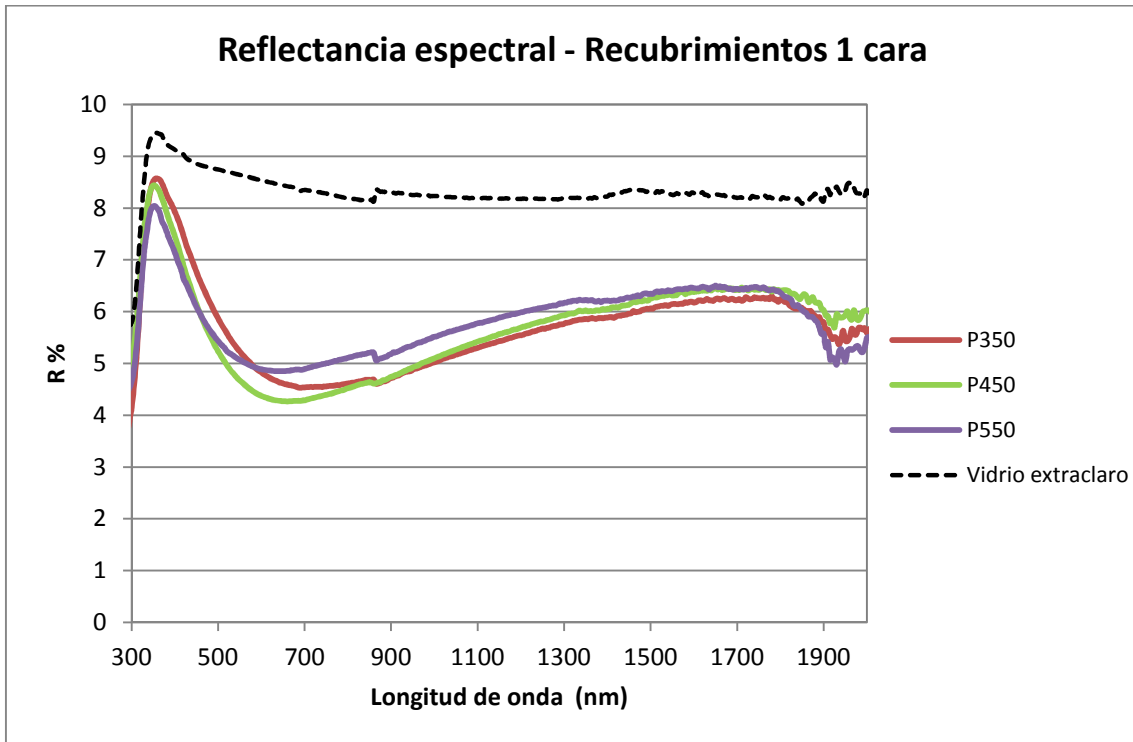


Figura 60. Reflectancia espectral del recubrimiento poroso por una cara a tres temperaturas de sinterizado

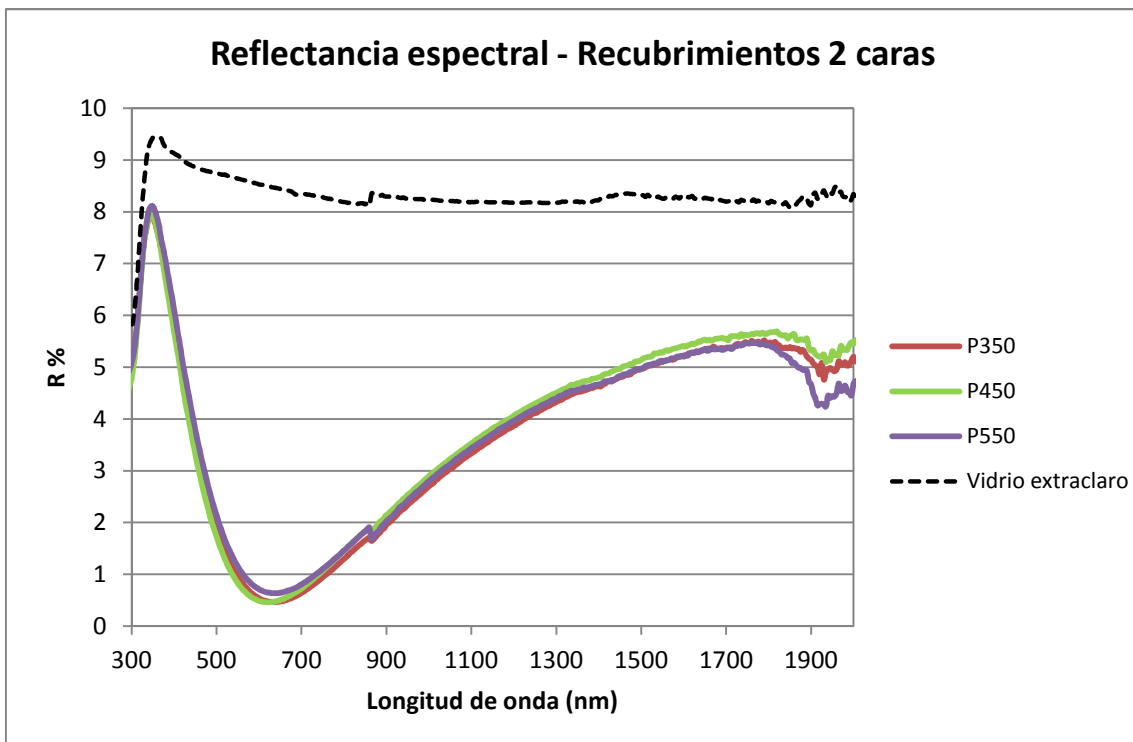


Figura 61. Reflectancia espectral del recubrimiento poroso por y dos caras a tres temperaturas de sinterizado

	$T_{(300-2000 \text{ nm})} \%$ 1 cara	$T_{(300-2000 \text{ nm})} \%$ 2 caras	$R_{(300-2000 \text{ nm})} \%$ 1 cara	$R_{(300-2000 \text{ nm})} \%$ 2 caras
P-350	93,06 %	96,08 %	5,46 %	2,46 %
P-450	92,73 %	95,75 %	5,24 %	2,49 %
P-550	92,66 %	95,65 %	5,56 %	2,60 %
Vidrio	90,13		8,47	

Tabla 20. Valores integrados con el espectro AM1.5 de transmitancia y reflectancia por una y dos caras de los recubrimientos porosos

Puesto que los valores tanto espectrales como integrados de transmitancia y reflectancia de los recubrimientos sinterizados a distinta temperatura, difieren muy poco entre ellos, y están dentro del error del equipo, se toman los ciclos de sinterizado extremos (350 y 550°C) para continuar el estudio de caracterización y ensayos de envejecimiento, abrasión, propiedades mecánicas, etc.

Se realizaron medidas de elispometría espectral y elipsometría porosimétrica sobre los recubrimientos P350 y P550. Los resultados se muestran en las siguientes figuras y tablas.

Se realizaron medidas de elipsometría de los recubrimientos preparados a 5 cm/min el sol seleccionado. A partir de los datos experimentales correspondientes a los ángulos Δ y Ψ recogidos a tres ángulos de incidencia entre las longitudes de onda 300-1000 nm, se obtienen los valores de índice de refracción y espesor mediante el ajuste de Cauchy, y de fracción de huecos expresado en tanto por cien mediante el ajuste de Aproximación de Medio Efectivo de Bruggeman (BEMA), utilizando un factor de depolarización de 1/3. La Tabla 21 recoge estos resultados, donde se observa una mayor contracción del espesor cuando aumenta la temperatura de sinterizado. Sin embargo, los valores de índice de refracción son similares y se puede concluir que se ha llegado a alcanzar el objetivo de partida para estos recubrimientos.

Respecto al cálculo de la fracción de huecos mediante el método BEMA, se han realizado dos ajustes distintos. En el ajuste BEMA₁ se han utilizado como material base los recubrimientos densos preparados en las mismas condiciones, es decir, se calcula la porosidad relativa con respecto al recubrimiento preparado sin surfactante, obteniéndose la porosidad real, la fracción hueca del recubrimiento, teniendo en cuenta las propiedades del material real. En el ajuste BEMA₂ se utiliza como material base, el SiO₂ de la base de datos, por lo que la porosidad obtenida es una porosidad ficticia, puesto que en realidad el material poroso no es SiO₂ teórico. Este dato es el que nos permite comparar los datos con los valores obtenidos en la simulación en CODE, y determinar que se ha llegado al objetivo de 50% de porosidad.

	Ajuste CAUCHY		Ajuste BEMA ₁	Ajuste BEMA ₂
	Espesor (nm)	n@700 nm	Fracción de huecos (%)	Fracción de huecos (%)
Brij58-350	121,227±0,742	1,231	43,997±0,388	47,856±0,358
Brij58-550	108,977±0,0585	1,226	44,075±0,039	48,183±0,0382

Tabla 21. Resultado del ajuste de los datos experimentales de elipsometría mediante Cauchy y BEMA de los recubrimientos P350 y P550

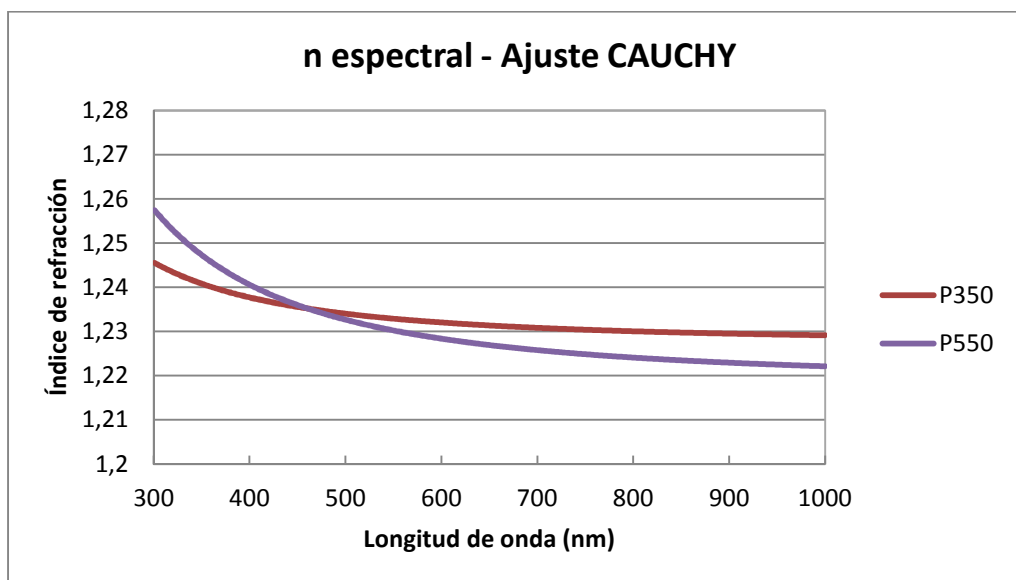


Figura 62. Índice de refracción espectral de los recubrimientos porosos P350 y P550

5.2.2.4 POROSIMETRÍA DE ADSORCIÓN DE AGUA

La medida de índice de refracción en función de la humedad relativa, permite obtener las isothermas de adsorción de agua, y calcular la distribución de diámetro de poro. La Figura 63 y Figura 66 describen el comportamiento del índice de refracción de los recubrimientos P350 y P550. En ellas se observa que el índice de refracción aumenta ligeramente hasta aproximadamente el 50% de humedad, donde se produce el punto de inflexión, y aumenta bruscamente, indicando la condensación capilar del agua dentro de los poros y la contracción de las paredes de los mismos. Desde este punto hacia humedades más altas, los poros se llenan completamente de agua. a partir de este punto, el índice de refracción se mantiene constante indicando que los poros se han llenado completamente.

A partir de estos datos, se obtienen las isothermas de adsorción-desorción $V_{\text{agua}}/V_{\text{capa}}$ (Figura 64 y Figura 66) y la distribución de tamaño de poro (Figura 65 y Figura 67).

Las isothermas de adsorción-desorción muestran un comportamiento típico de recubrimientos porosos, correspondiente a la isoterma tipo IV según la clasificación de Brunauer y cols [74]. A bajas presiones parciales, se observa un aumento lineal y suave del volumen de agua

absorbido por volumen total de recubrimiento, hasta alcanzar un valor de P/P_0 a partir del cual el volumen absorbido aumenta bruscamente, asociado con el comienzo de llenado de poros, hasta un valor de P/P_0 en el que el volumen absorbido ya no aumenta debido al completo llenado de los poros con vapor de agua. En el proceso de desorción, se observa una pequeña histéresis, típica de los recubrimientos con distribuciones de poro en el rango de los mesoporos. Comparando las isothermas de los recubrimientos sinterizados a 350°C y 550°C , se observa una gran similitud, ya que ambos recubrimientos adsorben agua hasta un 40-45%, puesto que como se ha visto anteriormente, el volumen de poro es muy similar. El cambio de pendiente tiene lugar en el mismo punto, a una presión parcial en torno a 0,45, y el punto de llenado, en torno a 0,75, indicando un tamaño de poro muy similar (si el cambio de pendiente se produjera a valores más altos, indicaría tamaño de poro mayor).

Las isothermas de adsorción-desorción son muy parecidas para los dos recubrimientos, indicando que la distribución de tamaño de poro es muy similar. En ambos casos se obtiene un tamaño de poro medio de unos 10 nm, aunque el recubrimiento P550, presenta una distribución más estrecha, indicando mayor homogeneidad.

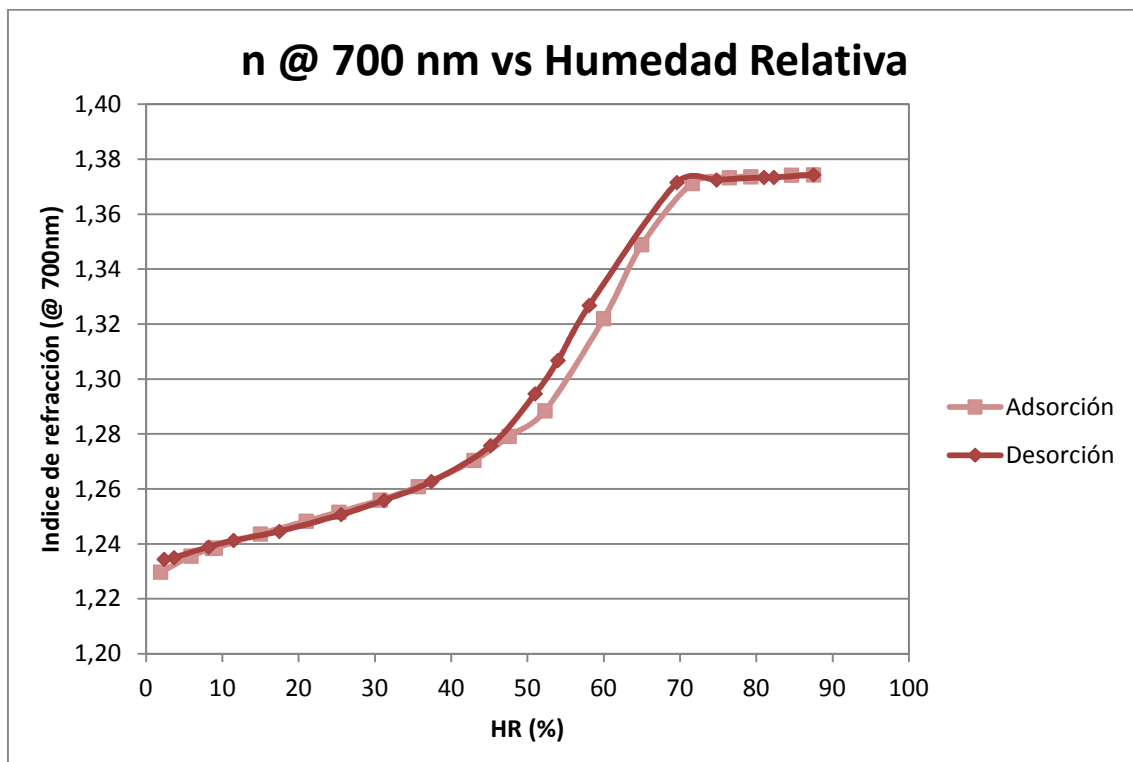


Figura 63. Variación del índice de refracción (a 700 nm) del recubrimiento P350 en función de la humedad relativa

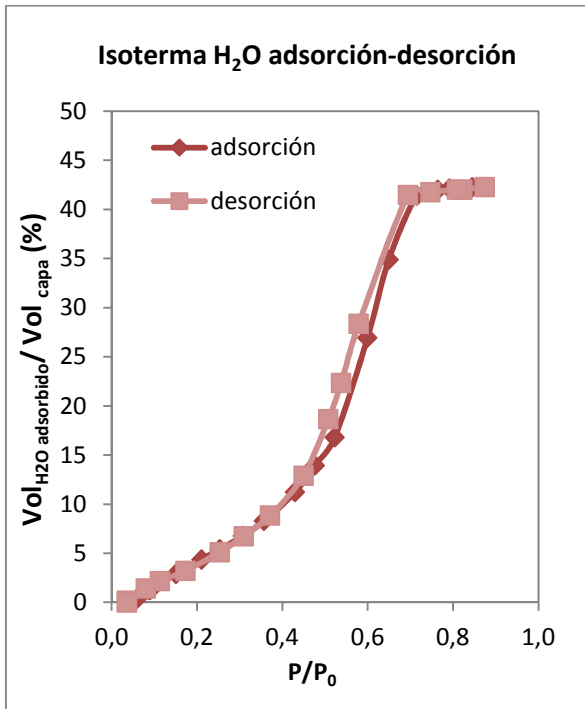


Figura 64. Isoterma de adsorción-desorción H₂O para los recubrimientos P350

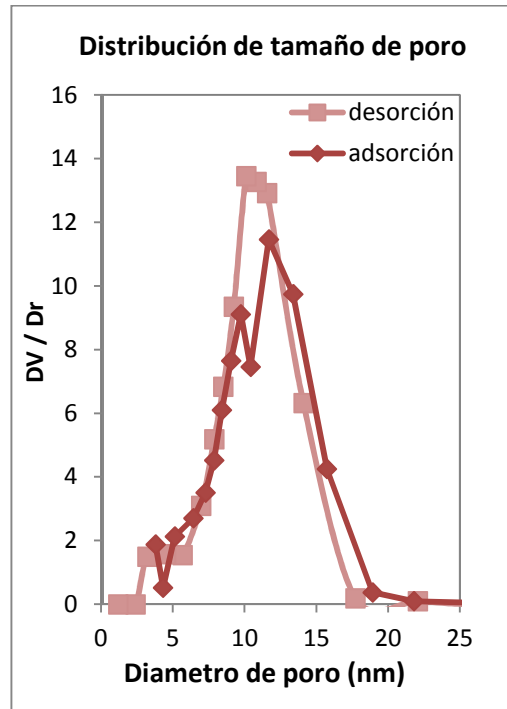


Figura 65. Distribución de tamaño de poro del recubrimiento P350

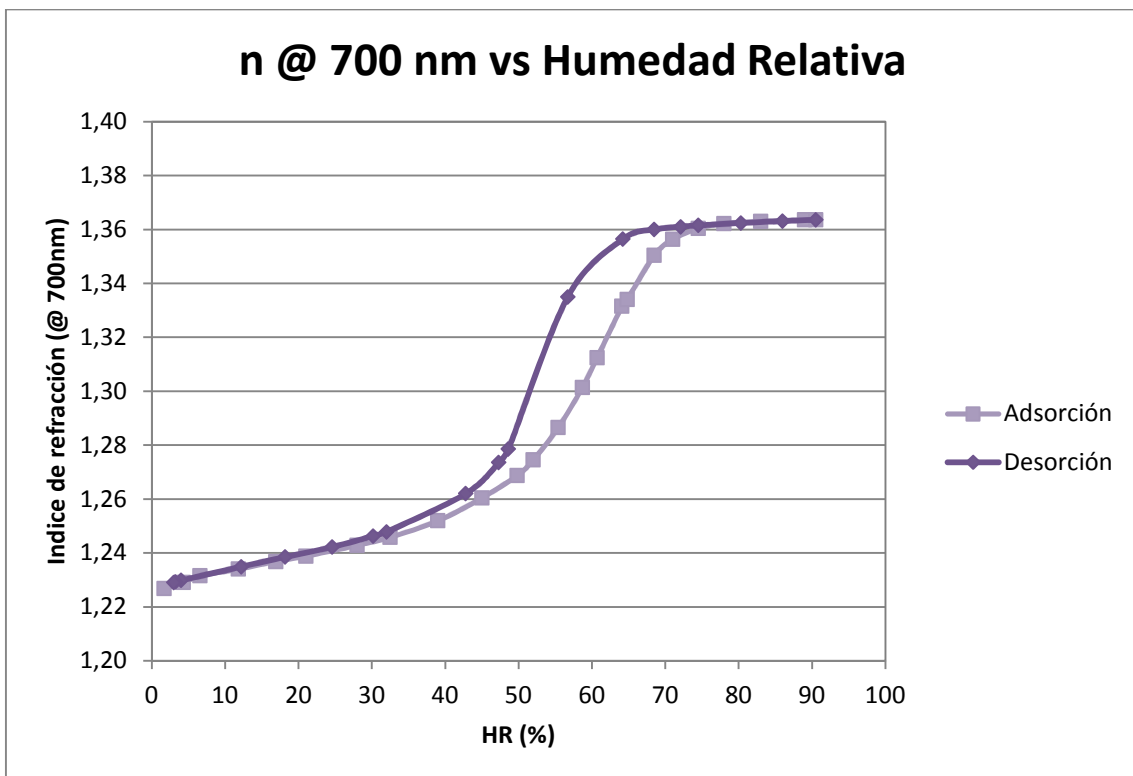


Figura 66. Variación del índice de refracción (a 700 nm) del recubrimiento P550 en función de la humedad relativa

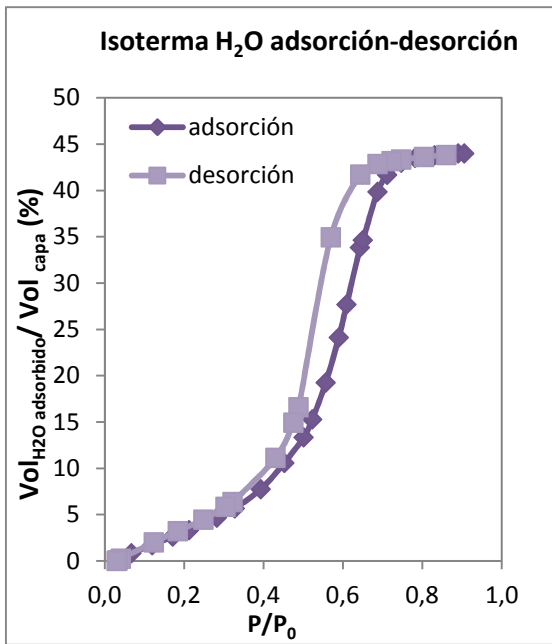


Figura 67. Isoterma de adsorción-desorción H₂O para el recubrimiento P550

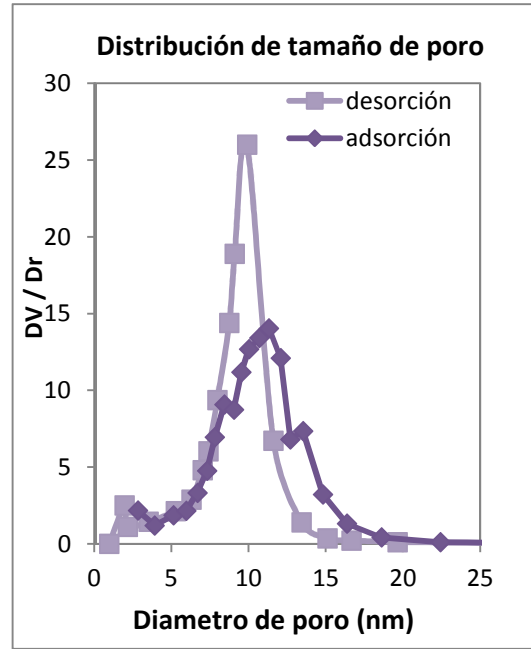


Figura 68. Distribución de tamaño de poro del recubrimiento P550

5.2.2.5 PROPIEDADES MECÁNICAS

Sobre los recubrimientos porosos sinterizados a 350°C y 550°C se realizaron medidas de nanoindentación con una carga máxima de 10 μN . Se realizaron 10 medidas en cada muestra, presentando muy buena repetibilidad, con una dispersión inferior al 10%. La penetración a la carga máxima, ha sido $\sim 13 \mu\text{N}$ para el recubrimiento sinterizado a 350°C y $\sim 8 \mu\text{N}$ para el recubrimiento sinterizado a 550°C. Estos valores de penetración representan menos del 10% del espesor de los recubrimientos, por lo que ha sido posible calcular la dureza al valor de carga máxima, garantizando que los valores no tengan influencia del sustrato. Los valores de dureza se han calculado mediante la ecuación 21, explicada en el apartado 4.2.5.5.

$$H_{IT} = \frac{F_{\max}}{A_p \cdot h_c}$$

Los valores de dureza obtenidos son del orden de 1,2 GPa para el recubrimiento sinterizado a 350°C y 2,1 GPa para el recubrimiento sinterizado a 550°C, lo cual muestra un resultado muy coherente de mejora de las propiedades mecánicas conforme aumenta la temperatura de sinterizado. Por otro lado, comparando con los resultados obtenidos para los recubrimientos porosos, siendo 5,3 GPa para D550 y 3,8 GPa para D350, se muestra cómo las propiedades mecánicas son bastante inferiores, siendo la porosidad alrededor del 50%, lo cual justifica que hayamos decidido no trabajar con recubrimientos con mayor porosidad, puesto que deben

soportar condiciones medioambientales muy duras. La Figura 69 representa mediante un gráfico de barras los valores de dureza obtenidos.

En cuanto al módulo elástico, los valores se representan en la Figura 70. Igualmente, los valores son mucho más altos para los recubrimientos densos frente a los de porosidad 50%, y la rigidez es mayor para los recubrimientos sinterizados a mayor temperatura.

Existen varios trabajos que publican medidas de nanoindentación sobre recubrimientos de este tipo [37, 78, 79, 80, 81], sin embargo, no se han encontrado estudios donde se hayan aplicado cargas tan bajas. Resulta además complicado comparar los valores de dureza y módulo elástico, porque es difícil encontrar recubrimientos con porosidades y temperaturas de sinterizado exactas. Por ejemplo, T.-J. Ha y cols [81] obtuvieron valores de dureza de 1,25 GPa para recubrimientos de SiO₂ con 40% de porosidad sinterizados a 400°C y post tratados 2h a 300°C y A. Morales y cols [37] obtuvieron valores más bajos, de 0,5 GPa para recubrimientos sinterizados a 550°C durante 10 min. D. Jauffrès y cols [80] utilizaron el método Li-Vassak para analizar recubrimientos con porosidad ~ 20% y espesores entre 260 y 600 nm para aislar del efecto del sustrato, reportando valores de módulo de Young entre 6 y 30 GPa dependiendo del recubrimiento. M. Herrman y cols [79] realizaron ensayos de nanoindentación sobre xerogeles con distintas porosidades de SiO₂, utilizando cargas máximas de 0,1 a 0,6 mN utilizando el método Oliver & Parr obtuvieron módulos elástico de 1,285 GPa a 3,39 GPa dependiendo de la porosidad de las muestras.

Por otro lado, Mogilnikov y Baklanov [78] demostraron en 2002 que mediante el estudio de las isotermas de adsorción-desorción de agua, también es posible estimar el módulo de Young del material, y realizan una comparación de los valores de módulo elástico obtenidos mediante distintos métodos, entre ellos el de nanoindentación.

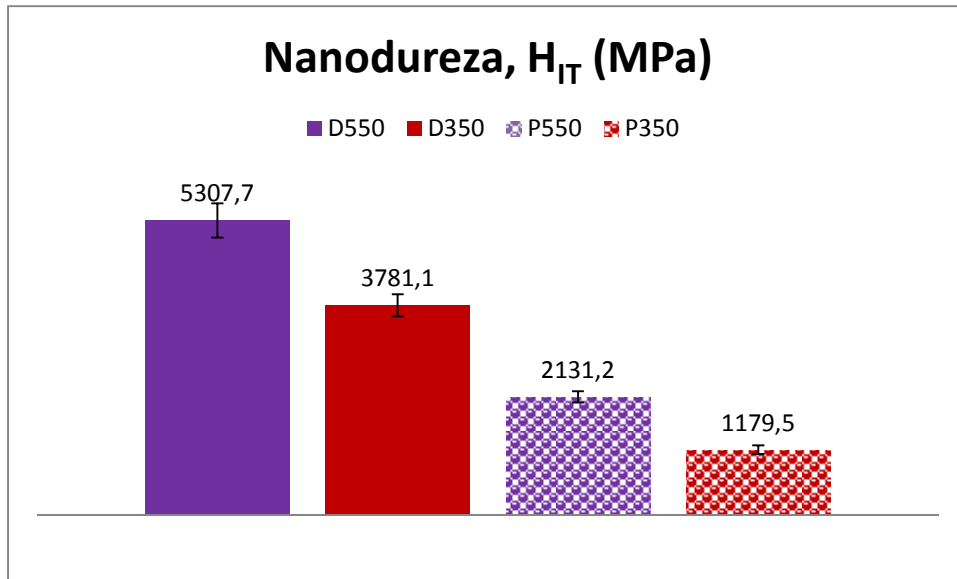


Figura 69. Resultados de dureza a carga máxima para los recubrimientos densos y porosos

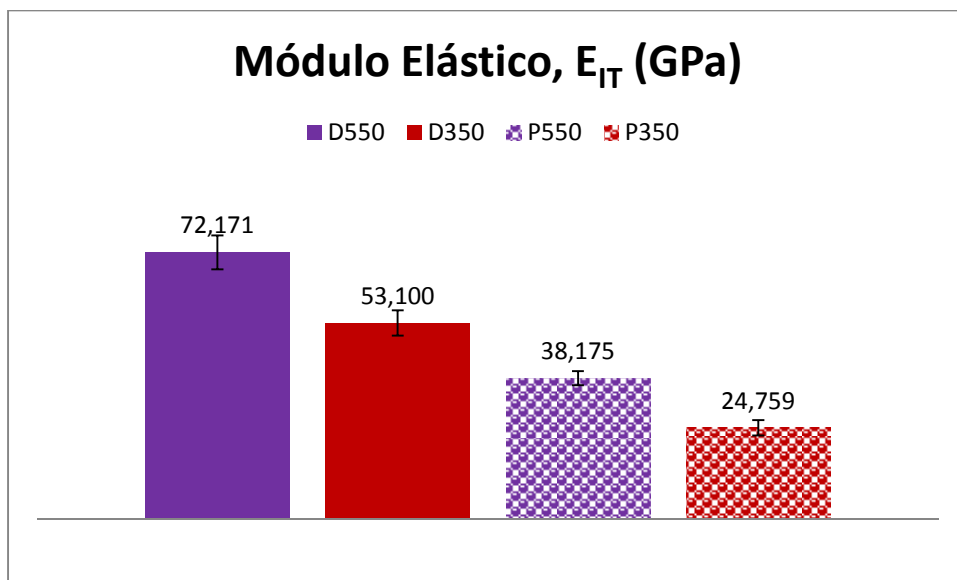


Figura 70. Módulo elástico de los recubrimientos densos y porosos

5.3 DISEÑO DE MULTI-RECUBRIMIENTOS

5.3.1 PROPIEDADES ÓPTICAS

Una vez estudiadas las condiciones de preparación de los dos recubrimientos que conforman la pila, y estudiadas sus propiedades por separado, se procedió a preparar el sistema combinado por una y dos caras. Para ello, se prepararon primero los recubrimientos densos, con el tratamiento térmico convencional, y sobre ellos se depositan los recubrimientos porosos. La única medida de limpieza que se realiza entre las dos deposiciones se realiza

mediante una corriente de aire comprimido limpio y seco. Se han preparados dos pilas de recubrimiento, una en la que las dos capas se sinterizan a 350°C (DP350), y otra en la que las dos capas se sinterizan a 550°C (DP550).

Se han medido las transmitancias y reflectancias de los multi-recubrimientos (ver Figura 71, Figura 72, Figura 73 y Figura 74), y se ha encontrado que la mejora en las propiedades ópticas del multi-recubrimiento respecto al mono-recubrimiento poroso, se observa espectralmente puesto que obtienen valores de transmitancia más altos (y consecuentemente de reflectancia más bajos) en un ancho de banda mayor.

Sin embargo, una vez calculados los valores integrados (300-2000 nm) integrados con respecto al espectro de irradiancia AM1.5 que se recogen en la Tabla 22 se observa que no se refleja esta característica de alta transmitancia en un rango ancho del espectro. Este hecho se debe a que el mayor peso del espectro solar está en la parte de la luz visible (380-780 nm) tal como se observa en la Figura 26. Sin embargo, esta mejora va a beneficiar a la célula que opera en la zona del espectro de infrarrojo cercano, y hay que tener en cuenta la respuesta espectral de cada célula en su rango de longitudes de onda.

Por otro lado, la deposición de una primera película de recubrimiento denso de SiO₂, aporta otras ventajas al sistema, relacionadas con la durabilidad, evitando además la migración de cationes Ca²⁺ y Na⁺ procedentes del vidrio a la superficie, que provoca la formación de depósitos en la superficie [6].

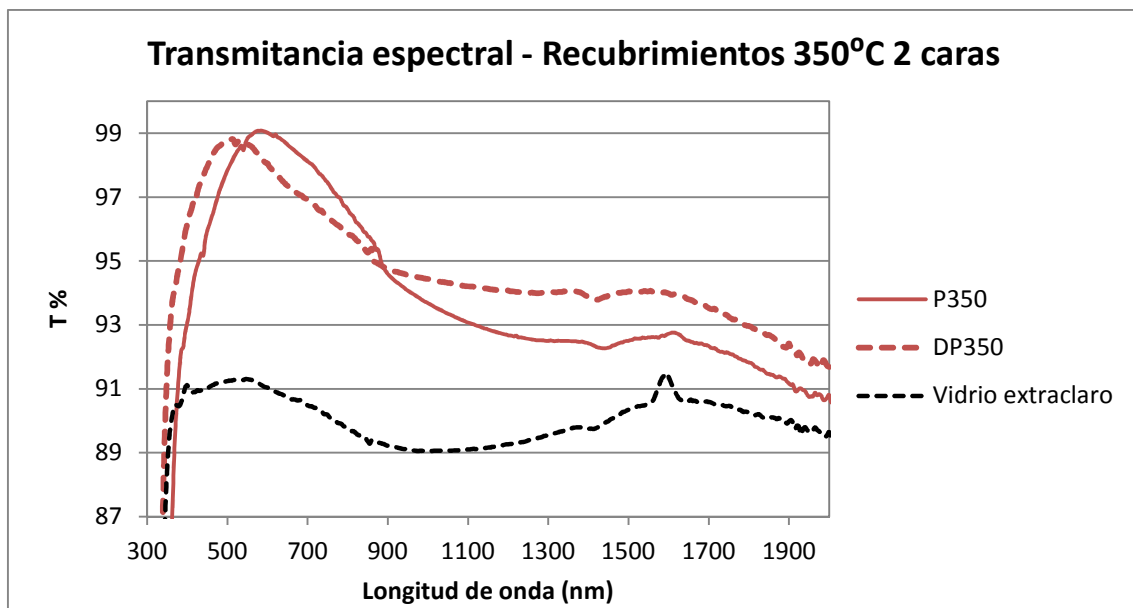


Figura 71. Transmitancia espectral de mono y multi-recubrimiento sinterizado a 350°C

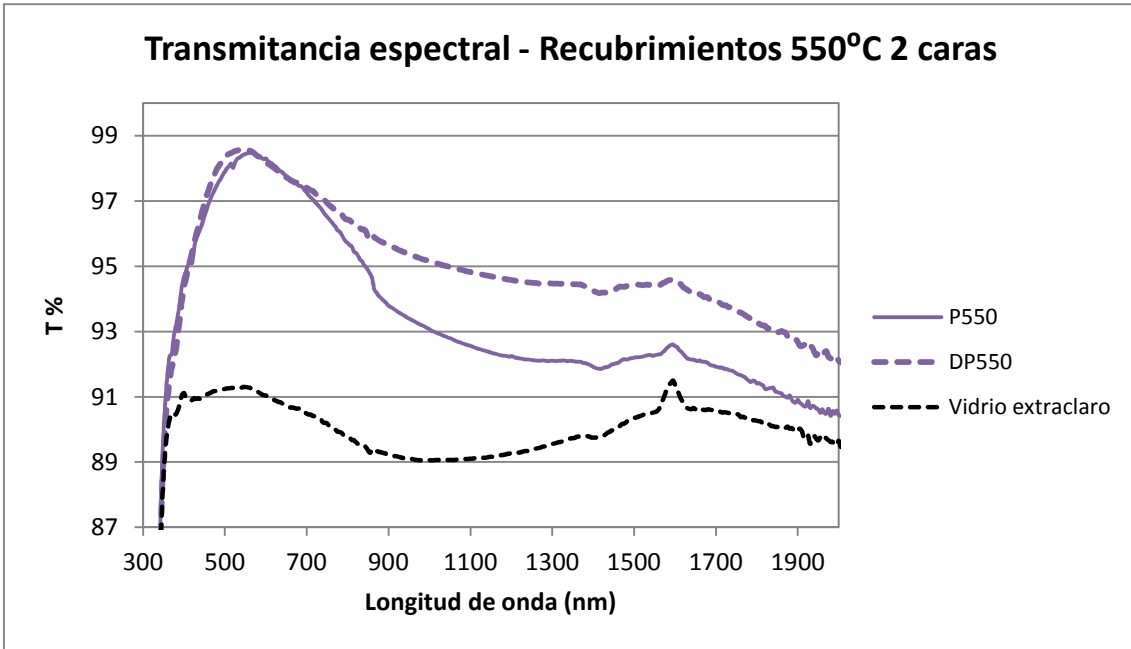


Figura 72. Transmitancia espectral de mono y multi-recubrimiento sinterizado a 550°C

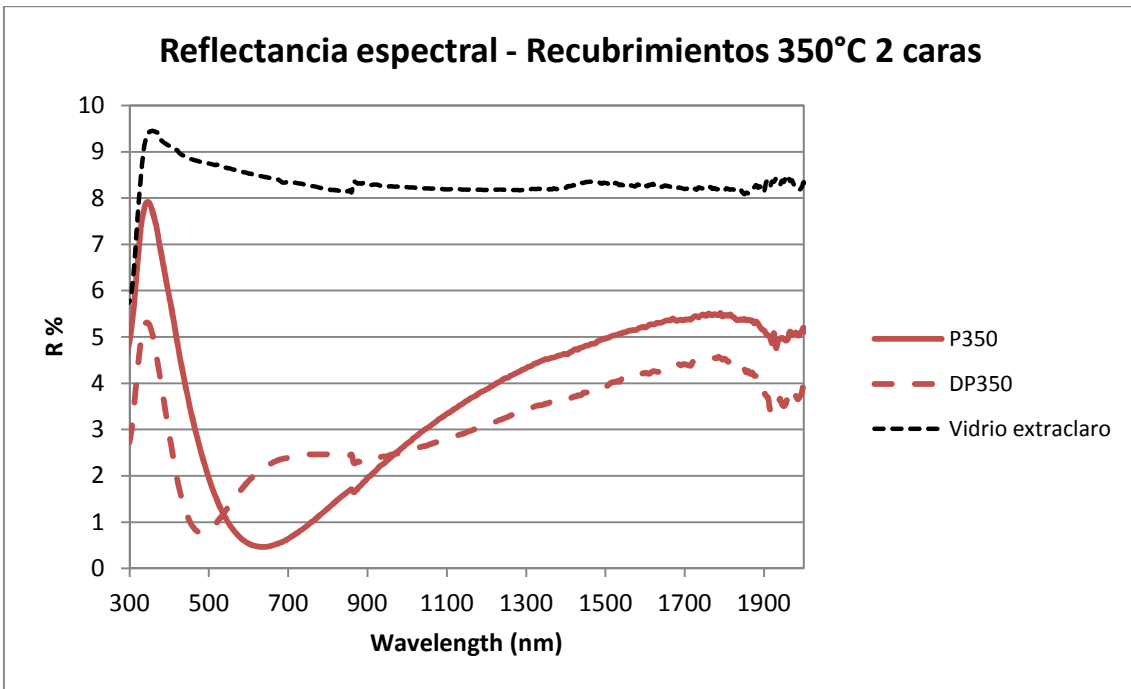


Figura 73. Reflectancia espectral de mono y multi-recubrimiento sinterizado a 350°C

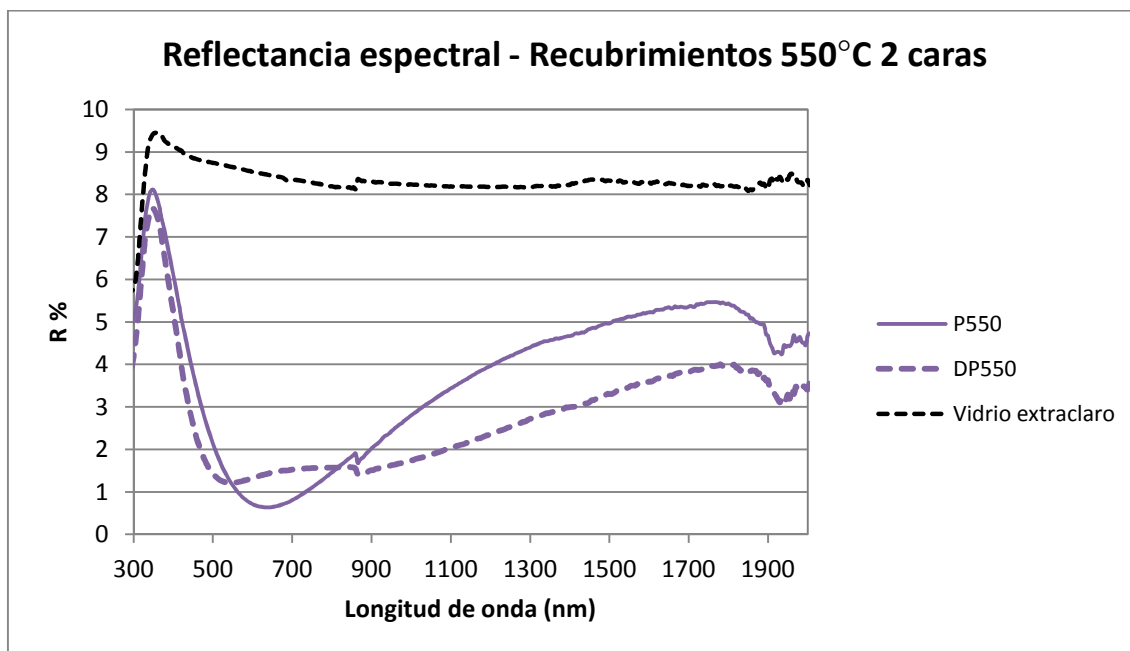


Figura 74. Reflectancia espectral de mono y multi-recubrimiento sinterizado a 550°C

	$T_{(300-2000 \text{ nm})} \%$ 1 cara	$T_{(300-2000 \text{ nm})} \%$ 2 caras	$R_{(300-2000 \text{ nm})} \%$ 1 cara	$R_{(300-2000 \text{ nm})} \%$ 2 caras
DP-350	91,75 %	96,04 %	6,57 %	2,36 %
DP-550	92,87 %	96,12 %	5,20 %	2,17 %
Vidrio	90,13		8,47	

Tabla 22. Valores integrados con el espectro AM1.5 de transmitancia y reflectancia por una y dos caras de los multi-recubrimientos

Por otro lado, se ha calculado con CODE la transmitancia teórica de las pilas de recubrimientos a partir de los datos experimentales de espesor y fracción de huecos de cada capa, y se ha comparado con la transmitancia experimental. Esta comparación se representa en la Figura 75 para la pila de recubrimientos sinterizados a 550°C, y en la Figura 76 para la pila sinterizada a 350°C. Tal como se observa, en los dos casos existe una diferencia que proviene del error experimental, tanto a la hora de preparar los recubrimientos, pero sobre todo del error en la medida mediante el espectrofotómetro. Tal como se ha comentado en el apartado 4.2.5.2 aparte de que la exactitud fotométrica del equipo es de $\pm 0,3 \%$, estos valores son relativos, puesto que dependen de la placa reflectante de la esfera integradora.

Según la simulación para una pila de dos recubrimientos con porosidad acotada al 50%, el valor objetivo de transmitancia era 96,58%, y se ha llegado a un valor de 96,12%, con una mejora sobre el sustrato del 6,23%.

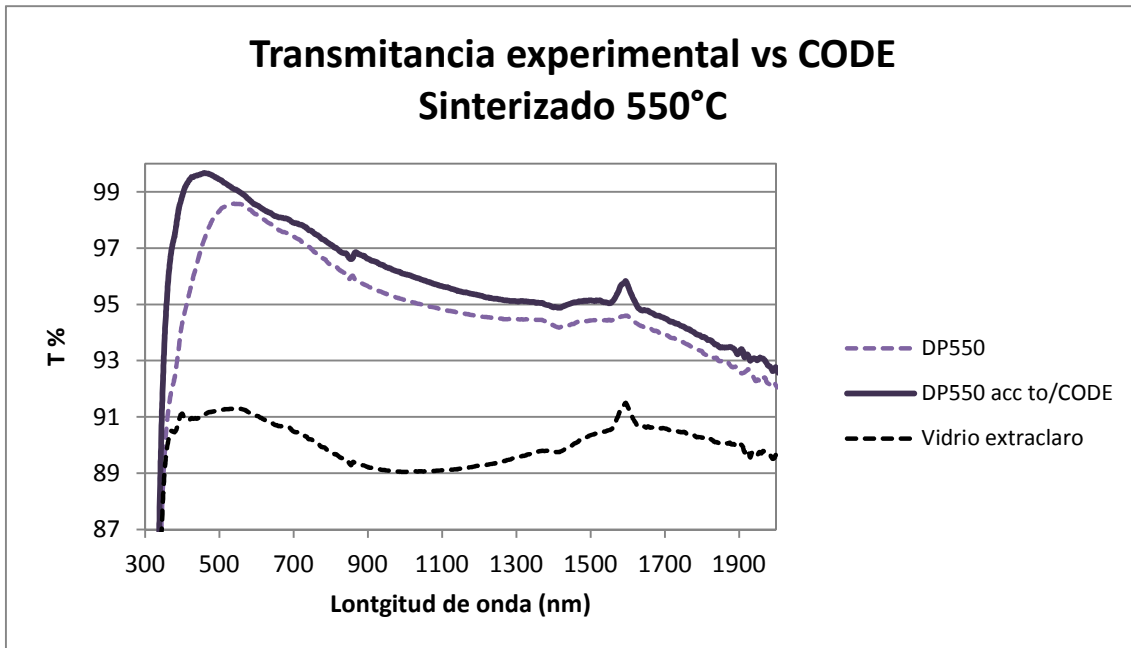


Figura 75. Transmitancia espectral teórica y experimental de la pila DP550

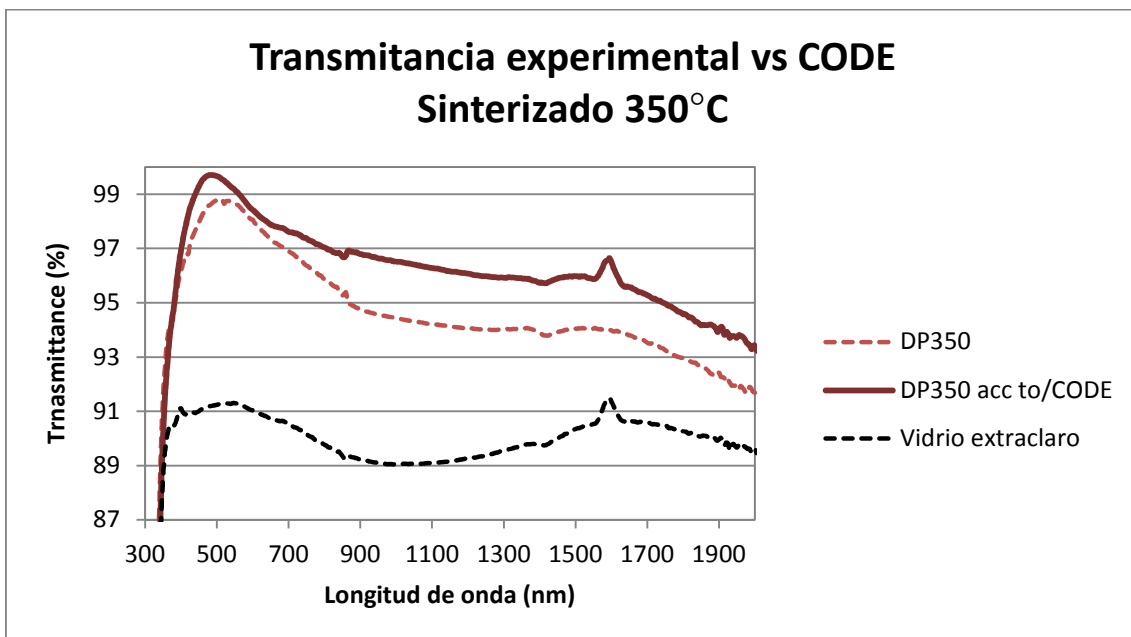


Figura 76. Transmitancia espectral teórica y experimental de la pila DP350

Gracias a los resultados obtenidos en CODE podemos justificar que nos hemos acercado al objetivo de partida, y hemos llegado a obtener la máxima transmitancia para un sistema de recubrimientos de porosidad máxima del 50%. Esta limitación se justifica mediante la reducción experimentada mediante la reducción de propiedades mecánicas experimentada por el material poroso respecto al denso.

Respecto la comparativa con otros trabajos de los resultados obtenidos en propiedades ópticas, no resulta fácil comparar puesto que es necesario coincidir en el rango de longitudes

de onda de trabajo, muchos autores dan datos de transmitancia solar (300-2500 nm) transmitancia en el visible u otros rangos, o el valor máximo de la transmitancia espectral a una longitud de onda; así como en el tipo de sustrato, pues e ha visto que muchos trabajos utilizan como sustrato vidrio borosilicato, o incluso vidrio extraclaro de un espesor diferente (3 mm, por ejemplo). Muchas veces los trabajos publicados no están tan enfocados en una aplicación final, sino a recubrimientos AR en general para energía solar, bien fotovoltaica o térmica.

La forma absoluta de comparar datos con otros trabajos, sería incluir el valor de ganancia del sistema de recubrimientos sobre el sustrato, en %, y en el mismo rango de longitudes de onda.

En los casos en los que se publican datos de transmitancia en el rango de longitudes de onda de 300 a 2500 nm que es el de la transmitancia solar según la norma DIN EN 410, se ha considerado que puesto que la contribución del rango 2000 – 2500 nm va a ser muy baja o casi despreciable (tal como acabamos de ver en nuestro propio sistema) se ha calculado la ganancia obtenida, siempre y cuando se proporcionan datos del vidrio utilizado sin y con recubrimientos. Hay que tener en cuenta que no todos los trabajos son sobre recubrimientos de SiO₂, y que varios tienen otras funcionalidades que en algunos casos sacrifican las propiedades ópticas. Estos resultados se recogen en la Tabla 23 y comparando recubrimientos con funcionalidades equivalentes a los nuestros, hemos encontrado que nuestro sistema de recubrimientos presenta una ganancia bastante elevada, incluso mayor que lo que recoge la bibliografía.

[Ref] Autor principal (Año)	Tipo de recubrimiento	Rango T	Ganancia calculada
[37] A. Morales (2004)	Capa porosa SiO ₂	300-2500 nm	5,8 %
[41] Gema San Vicente (2008)	Capa híbrida porosa SiO ₂	300-2500 nm	5,9 %
[42] G. San Vicente (2009)	Capa híbrida porosa SiO ₂ + modificación superficial con HMDS	300-2500	5,4%
[45] Raquel Prado (2010)	Multirrecubrimientos porosos SiO ₂ /TiO ₂	300-2500 nm	AR: 5,9 % AR-self cleaning: 5,2%,
[46] G. Helsch (2010)	Capa porosa SiO ₂ (T ^º de sinterizado muy alta por la aplicación)	300-2500 nm	4,2 %
[48] G. San Vicente (2011)	Capa porosa SiO ₂ + modificación superficial con HMDS	300-2500 nm	5,4% 4,6% tras HMDS
[49] Dezeng Li (2011)	Multicapa ZnO/SiO ₂	300-1200;1200-2500	6,5% (300-1200 nm) 6,2% (1200-2500 nm)
[51] G. Helsch (2012)	Capa composite SiO ₂ -TiO ₂	300 – 2500 nm	Del 2,3% a 6,4 %
[53] V. Hody-Le Caër (2013)	Mg-Fe-Si-O	250-2500 nm	6 %
[57] H.L. Yang (2015)	Capa porosa SiO ₂ + modificación superficial con HMDS	250-2500	4,1 %

Tabla 23. Resultados recogidos de la literatura

Por otro lado, se han adquirido muestras de recubrimientos AR comerciales, cuya comparativa se observa en la Figura 77, que nos ha servido para validar nuestro sistema, puesto que las

propiedades ópticas son incluso mejores. El recubrimiento tiene el nombre comercial Khepricoat, y lo comercializa DSM. Está depositado por una cara, sobre vidrio extraclaro de 4 mm de espesor, y la transmitancia integrada medida en las mismas condiciones que nuestro sistema, entre 300-2000 nm es del 92%.

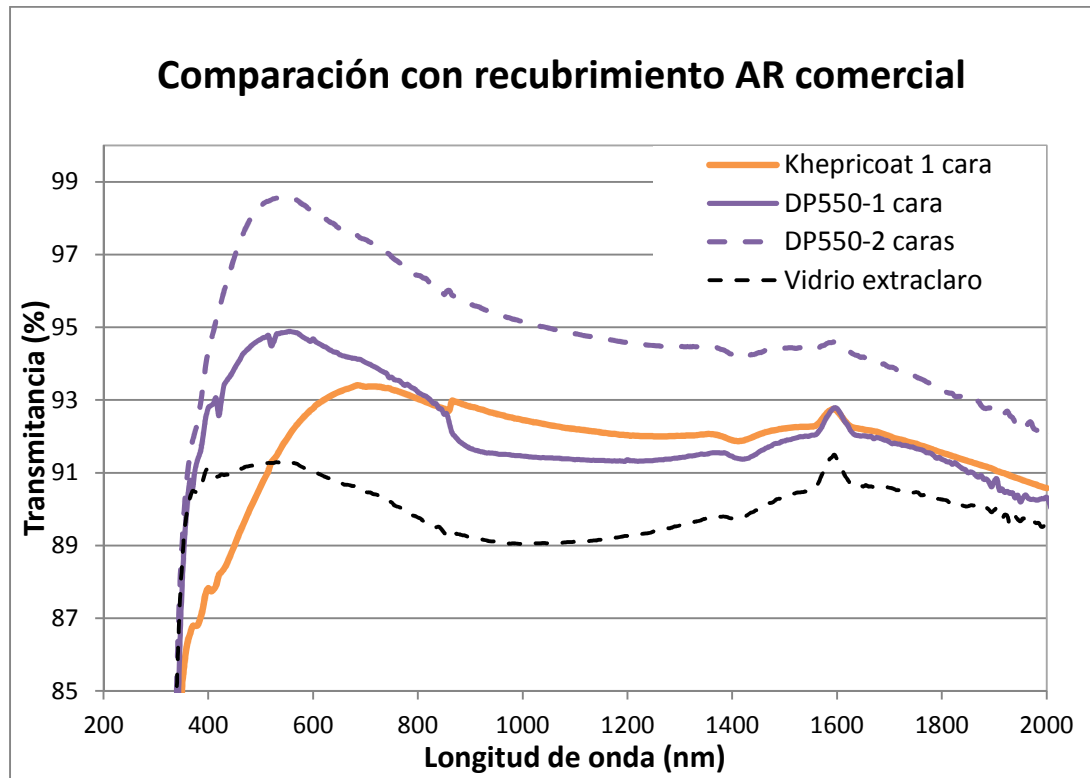


Figura 77. Comparación de resultados de transmitancia espectral con un recubrimiento comercial (KhepriCoat de DSM)

5.3.2 PROPIEDADES MECÁNICAS: NANOINDENTACIÓN

Con el objeto de estudiar diferencias en el crecimiento de la capa porosa aislada o en el multi-recubrimiento, se realizaron medidas de dureza sobre el multi-recubrimiento sinterizado a 350°C. El ajuste y cálculo de la dureza y el módulo elástico fue el mismo que el explicado hasta ahora. La Figura 78 y Figura 81 recogen en forma de gráfico de barras la dureza y módulo elástico, respectivamente, de los mono-recubrimientos denso, poroso, y la combinación en el multi-recubrimiento. Los resultados para el recubrimiento poroso bien aislado o bien en la pila, son similares, mostrando que ni el sustrato ni el recubrimiento denso, están influyendo en las medidas de nanoindentación.

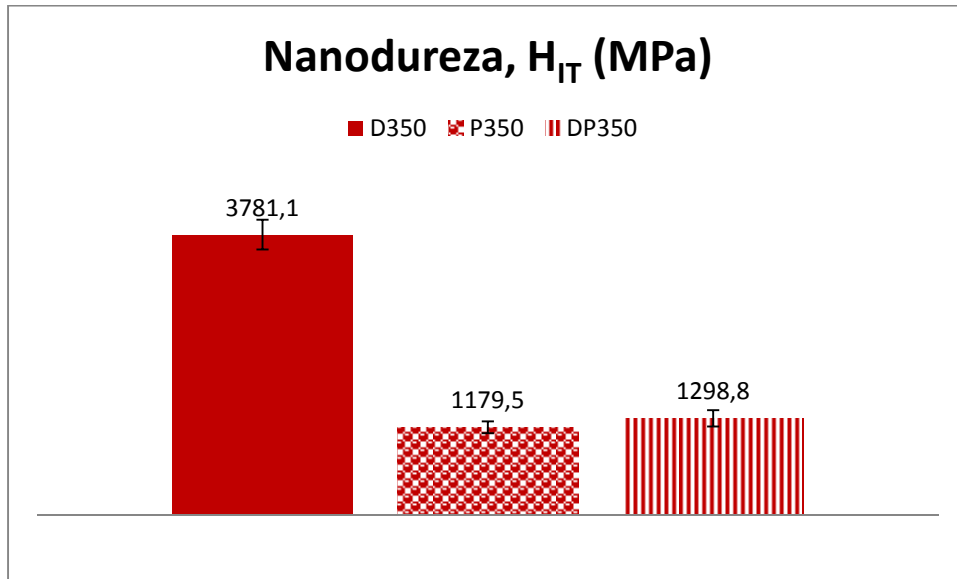


Figura 78. Resultados de dureza a carga máxima para los mono-recubrimientos y multi-recubrimiento sinterizados a 350°C

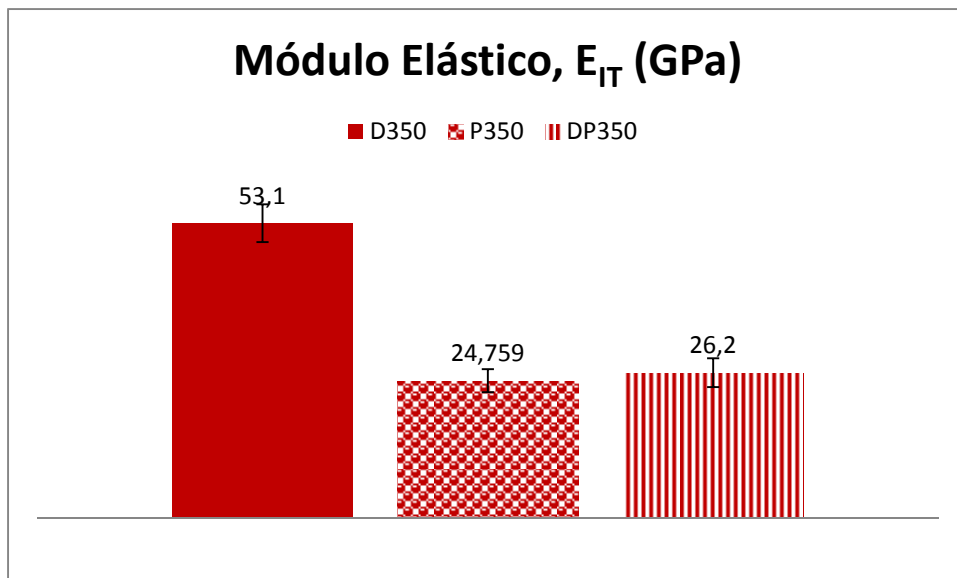


Figura 79. Módulo elástico de los mono-recubrimientos y multi-recubrimiento sinterizados a 350°C

5.3.3 DURABILIDAD: ENSAYO CALOR-HUMEDAD

Como se ha explicado previamente en el apartado 4.2.6.1, para introducir un producto en el mercado fotovoltaico, es crucial asegurar el buen funcionamiento y durabilidad a largo plazo. Por tanto, es crucial trabajar de acuerdo a normas internacionales que rigen el sector de la energía fotovoltaica de concentración, en este caso, con la norma internacional de diseño y certificación IEC 62108 [75].

En este trabajo, los recubrimientos desarrollados se sometieron al ensayo de Calor-Humedad. Se ensayaron los multi-recubrimientos preparados a 350°C (DP350) y 550°C (DP550) con el objetivo de extraer conclusiones relativas a la temperatura de sinterizado, y los mono-recubrimientos porosos (P350 y P550), para determinar la influencia de la presencia de la capa densa sobre la durabilidad.

La Figura 80 y Figura 81 muestran la evolución de la transmitancia (integral, entre 300 y 2000 nm) a lo largo del ensayo, y en comparación con la del vidrio extraclaro sin recubrir. Se ensayaron dos réplicas de cada sistema, obteniendo resultados muy parejos.

La Figura 80 muestra la evolución de la transmitancia de los sistemas sinterizados a 350°C. Se observa que la transmitancia de la mono-capa porosa cae a lo largo del ensayo, alcanzando una pérdida del 9,2% al final del ensayo, llegando incluso a un valor inferior al del vidrio sin recubrir, mientras que la del sistema multi-capa cae ligeramente, llegando a una pérdida neta del 0,7 % al final del ensayo. La Figura 81 corresponde a la evolución de la transmitancia para los sistemas sinterizados a 550°C. En este caso, la transmitancia del mono-recubrimiento poroso cae hasta un 1,8% al final del ensayo, un valor muy inferior comparado con la sinterizada a 350°C, mientras que el multi-recubrimiento, no presenta pérdida de transmitancia al final del ensayo.

Los requerimientos de este ensayo, se establecen para los módulos solares completos, y la norma IEC 62108 [75] exige que no haya una caída de más del 5% de la eficiencia del sistema. Por ello, asumimos que la pérdida de transmitancia del sistema AR debe ser el la mínima posible. Tras el ensayo queda patente que la temperatura de sinterizado juega un papel crucial en la durabilidad y estabilidad del recubrimiento poroso en un ambiente de alta humedad y temperatura. Tal como se ha visto en la porosimetría de adsorción de agua, a la humedad del 80%, los recubrimientos porosos sinterizados a las dos temperaturas, absorben gran cantidad de agua. Esta agua, interacciona con la estructura porosa y puede hacer colapsar los poros. A mayor temperatura de sinterización la densificación del material Si-O-Si es mayor, y también las propiedades mecánicas (dureza, módulo de Young), tal como se ha explicado en el apartado 5.2.2.5. El recubrimiento sinterizado a mayor temperatura, tiene por tanto mayor rigidez lo que le confiere menores deformaciones frente a las tensiones capilares provocadas por el vapor de agua en los poros. De hecho, Mogilnikov y Baklanov [78] demostraron en 2002 que mediante el estudio de las isotermas de adsorción-desorción de agua, también es posible estimar el módulo de Young del material. Durante la adsorción-desorción de agua, se produce un cambio insignificante y reversible en el espesor del recubrimiento como respuesta elástica a

la presión capilar, π_c , que depende del módulo de Young del recubrimiento poroso. La presión capilar provocada por la condensación del adsorbato es siempre positiva y provoca fuerzas microscópicas compresivas en el recubrimiento que produce la deformación. La tensión capilar en los materiales porosos puede exceder decenas de megapascales si el radio del poro es menor de 20 nm. Para obtener el módulo de Young mediante elipsometría de adsorción, es necesario obtener la curva de espesor del recubrimiento en función de la presión relativa. Durante el ensayo de Calor-Humedad, los recubrimientos se someten durante tiempos muy largos a altas humedades relativas, por lo que deben soportar altas tensiones durante mucho tiempo, y por tanto, las propiedades mecánicas tienen una gran influencia, por ello, probablemente el recubrimiento poroso sinterizado a 350°C colapsan.

Además, la presencia del recubrimiento denso en los multi-recubrimientos, también contribuye a aportar mayor estabilidad mecánica durante el ensayo, y por tanto, aunque su fabricación sea más costosa al consistir de dos etapas con sus dos tratamientos térmicos, quedaría justificada, aparte de por la mejora de las propiedades ópticas en un rango amplio del espectro, por la mejora de la durabilidad en el ensayo de envejecimiento.

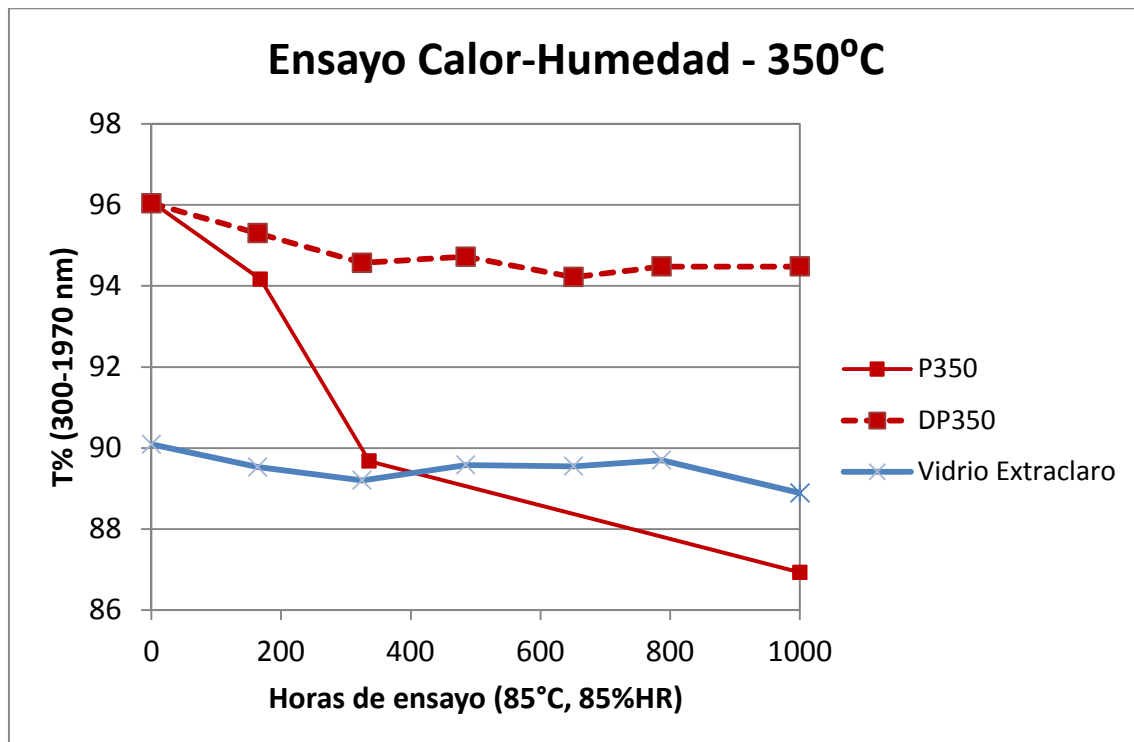


Figura 80. Evolución de la transmitancia integrada (300-2000 nm) a lo largo del ensayo Calor-Humedad de los recubrimientos P350 y DP350

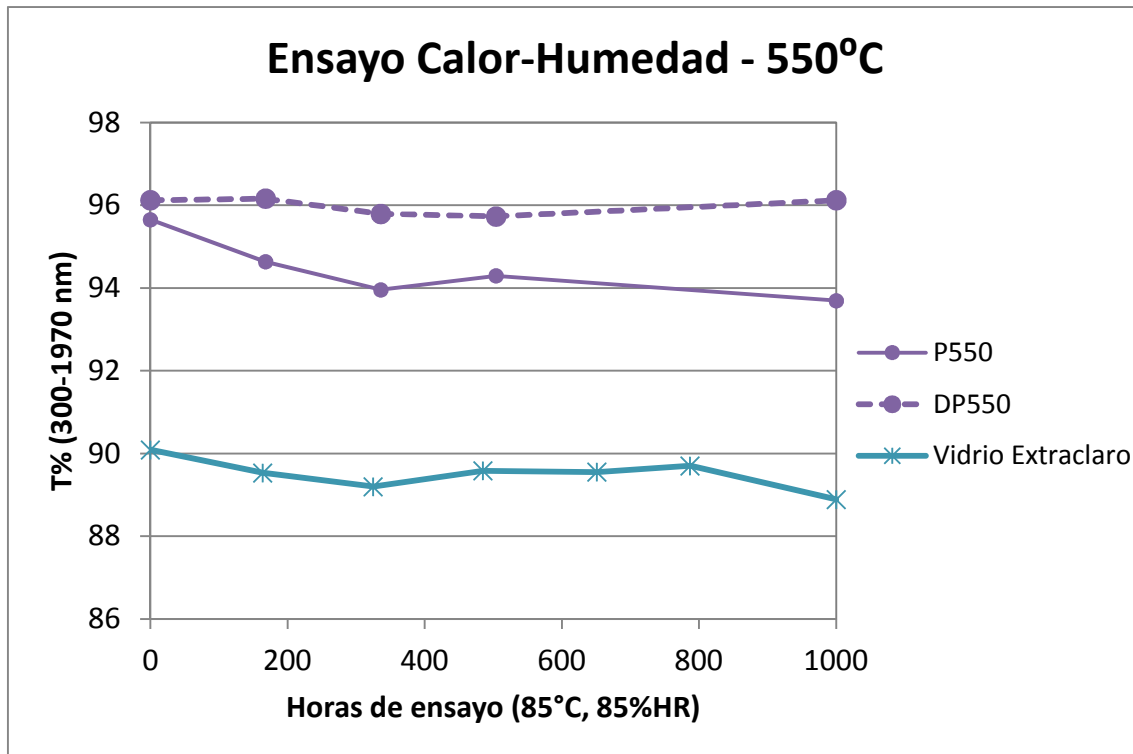


Figura 81. Evolución de la transmitancia integrada (300-2000 nm) a lo largo del ensayo Calor-Humedad de los recubrimientos P550 y DP550

5.3.4 ENSAYO DE ABRASIÓN

La resistencia a la abrasión de los recubrimientos se evaluó mediante la simulación de lo que podría ser un proceso de limpieza de los módulos solares. Tal como se ha explicado, se realizó un ensayo de reciprocado de 25000 ciclos utilizando una esponja, detergente, una carga de 9,8 N, y frecuencia de 1 Hz, considerando que estas condiciones puedan ser más desfavorables que la propia realidad.

El ensayo se llevó a cabo sobre las mono-capas porosas sinterizadas a 350°C (P350) y 550°C (P550) (con un post-tratamiento de hidrofobicidad en el que no se va a profundizar en este trabajo), puesto que el desgaste es un proceso superficial, y tal como se ha visto en el apartado 5.3.2, las propiedades mecánicas del recubrimiento poroso no varían mucho al pasar del sistema mono al multi-recubrimiento.

Tras 25000 ciclos de reciprocado, se observó la superficie en el microscopio óptico y se realizaron medidas de perfilometría de contacto para observar las grietas formadas. La Figura 82 recoge las micrografías de la superficie. Se observa que sobre el recubrimiento sinterizado a menor temperatura, se han creado algunas grietas y defectos en la dirección del movimiento durante el ensayo, mientras que el recubrimiento sinterizado a 550°C, no presenta defectos

tras el ensayo, debido a que las propiedades mecánicas de este segundo recubrimiento, son superiores. Se ha realizado medidas de perfilometría de contacto en dos y tres dimensiones sobre la superficie, en la dirección del movimiento de reciprocado sobre zonas que presentaban defectos. Esta medida permite determinar la profundidad de las grietas formadas, la Figura 83 muestra una grieta de ~ 65 nm de profundidad en el recubrimiento sinterizado a 350°C , mientras que en recubrimiento sinterizado a 550°C , no se han encontrado grietas. La Figura 84 muestra mapas superficiales 3D de ambas superficies realizado mediante el software Veeco a partir de 134 medidas de 2 mm de largo en un ancho de 0,4 mm. En ellas se observan también los defectos en la película sinterizada a 350°C .

Tras la evaluación de los defectos producidos durante el ensayo, se midió la transmitancia para determinar la pérdida o el cambio producido por estos daños. La Tabla 24 recoge los valores de transmitancia integrados entre 300 y 2000 nm, antes y después del ensayo, así como la pérdida producida. El resultado es una pérdida de $\sim 0,6\%$ en el recubrimiento sinterizado a 350°C y $\sim 0,4\%$ en el sinterizado a 550°C . Estas pérdidas se han considerado muy pequeñas. Por otro lado, no se observa una gran diferencia en esta propiedad entre los dos recubrimientos, probablemente debido a que en el recubrimiento sinterizado a 350°C , se han producido grietas de bastante profundidad teniendo en cuenta el espesor de los recubrimientos, pero de una anchura muy pequeña ($15\text{-}20\ \mu\text{m}$) en comparación con el área medida por el espectrofotómetro ($1\text{x}1\ \text{cm}$).

	T % - 0 ciclos	T % - 25000 ciclos	Disminución T %
P350	96,08	95,56	0,55
P550	95,65	95,31	0,36

Tabla 24. Transmitancia integrada (300-2000 nm) antes y después del ensayo de abrasión

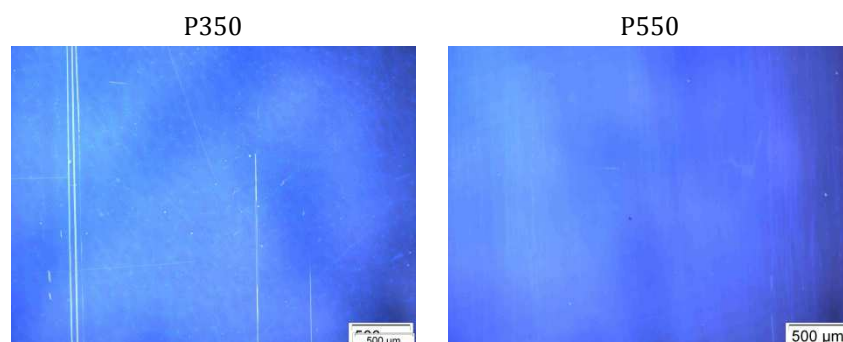


Figura 82. Micrografía de la superficie de los recubrimientos tras 25.000 de reciprocado

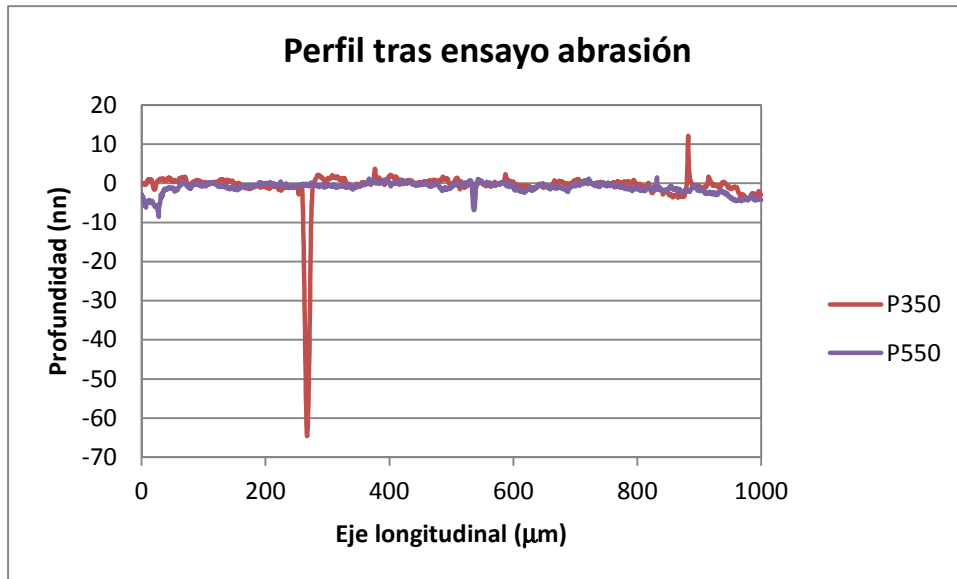


Figura 83. Perfilometría 2D de la superficie de los recubrimientos tras 25.000 de recíproco

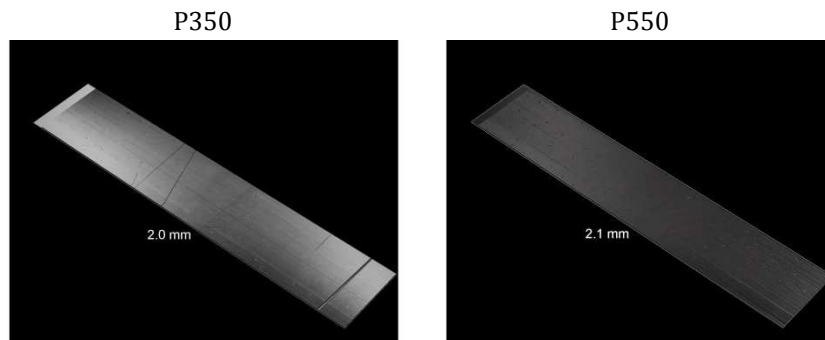


Figura 84. Mapa superficial 3D de la superficie de los recubrimientos tras 25.000 de recíproco

6 ESCALADO

En esta fase se utilizó un equipo de inmersión-extracción a velocidad controlada de mayor tamaño, con capacidad de soportar piezas de hasta 20-30 kg. Por otro lado, se utilizó una cuba de polipropileno de tamaño 320x240x4 mm con 2L de capacidad de sol (ver Figura 85).



Figura 85. Equipo de inmersión-extracción para escalado, y cuba de polipropileno construida a medida

Se prepararon 2 L del sol D1 para la capa densa y 2L de sol CE6b-C2 para preparar la capa porosa. La síntesis se realizó en reactores redondos de 2 L de capacidad.

En esta etapa, se ha llevado un control de la estabilidad de los soles a través de la medida de la evolución de la viscosidad. Durante la transición sol-gel se produce un progresivo incremento de la viscosidad del sol, provocado por el entrecruzamiento de las especies poliméricas, hasta alcanzar el punto de gelificación. La medida de la viscosidad es una medida indirecta de la evolución del sol. Además, la viscosidad influye directamente en el espesor de los recubrimientos, a mayor viscosidad, mayor espesor para las mismas condiciones de deposición. Es importante estudiar su estabilidad para definir el tiempo de vida de los soles.

Esta evolución se muestra en la Figura 86, donde se observa una influencia de la concentración del sol en la estabilidad del mismo. La viscosidad del sol denso, cuya una concentración aproximada de SiO₂ de 75 g/l, experimenta un crecimiento más veloz que el sol poroso, cuya concentración es alrededor de 35 g/l. Aun así, se ha considerado que el sol denso es válido para realizar recubrimientos hasta un período de 4 a 6 meses, mientras que el sol poroso se considera válido durante 1 año. La validez está confirmada a través de la deposición continua de recubrimientos, y comprobación del espesor y transmitancia. Estos tiempos se consideran unos valores muy buenos de cara a una industrialización del proceso.

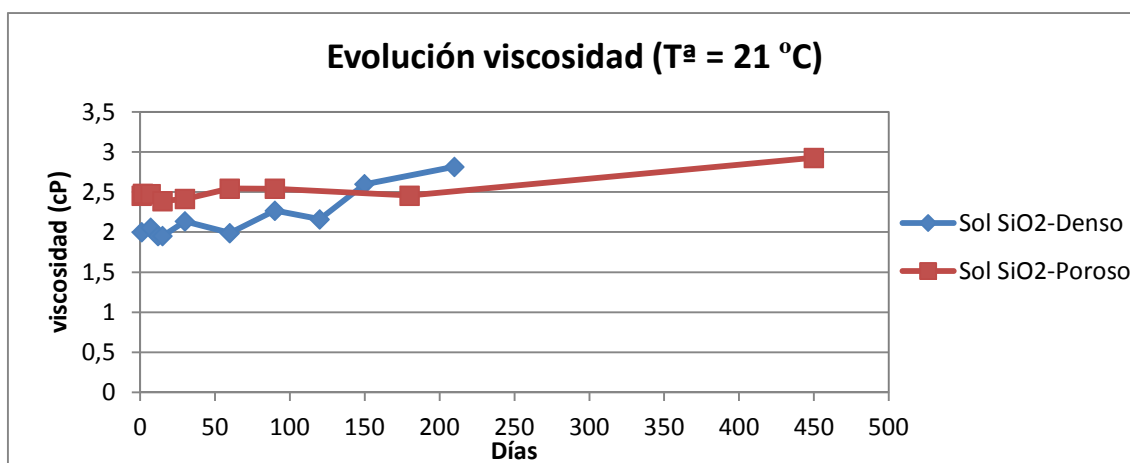


Figura 86. Evolución de la viscosidad de los soles

Como sustrato se utilizó vidrio extraclaro tamaño DINA-4. La limpieza realizada fue 15 minutos en ultrasonidos con agua y jabón, aclarado, y 15 minutos en ultrasonidos en etanol.

Los recubrimientos se depositaron en una sala acondicionada a 22°C y 60% de humedad relativa, ajustando la velocidad de extracción a 5 cm/min. Se comprobó que es muy importante la ausencia de corrientes de aires durante la extracción del sustrato, para obtener recubrimientos totalmente homogéneos.

Para validar el proceso, se comprobó la homogeneidad en varios puntos del espesor (por perfilometría) y la transmitancia de un vidrio recubierto por dos caras con el recubrimiento poroso y sinterizado a 550°C. La Figura 87 muestra las zonas donde se realizó el rayado para medir el espesor. A continuación, el vidrio se partió en trozos y se midió la transmitancia. Los resultados están recogidos en la Tabla 25. Los resultados muestran muy buena homogeneidad en ambas propiedades, lo que permite validar el proceso de semi-escalado.

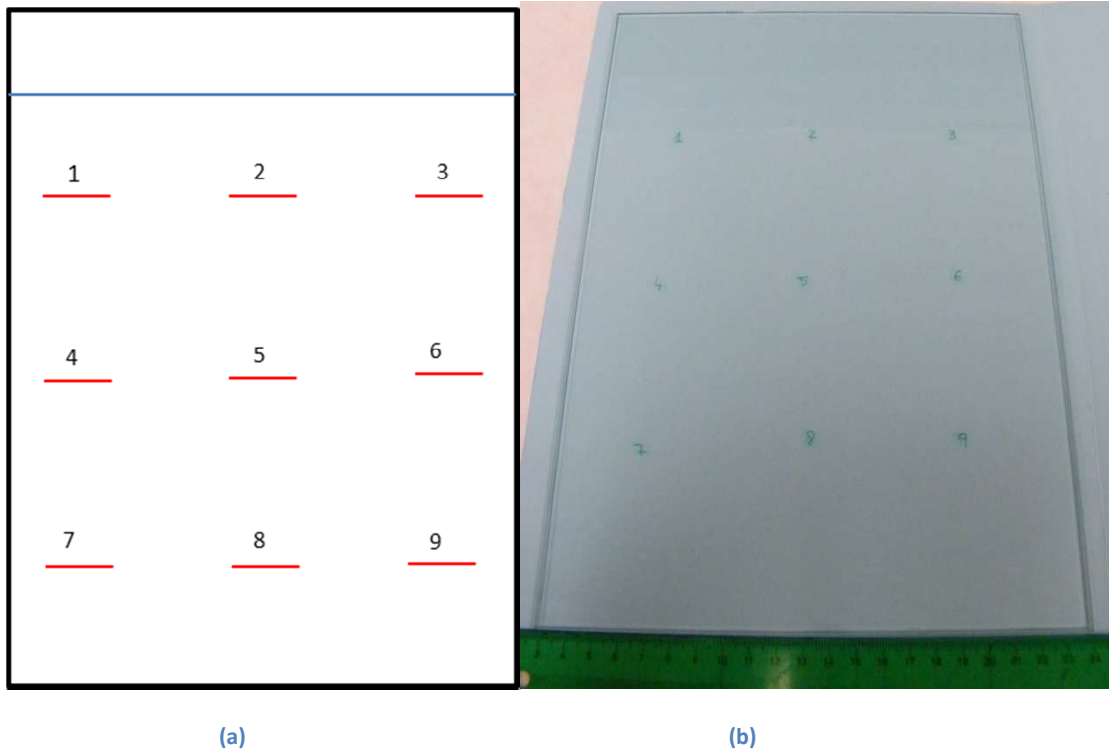


Figura 87. Esquema (a) y macrografía (b) de las 9 zonas de caracterización

Zona	Espesor (nm)	T % (300-2000 nm)
Vidrio	...	89,70
1	104,45	95,28
2	100,28	95,15
3	104,98	95,04
4	102,12	95,04
5	100,01	95,10
6	100,98	95,01
7	99,98	95,17
8	102,11	94,74
9	91,28	94,23
Media	100,69 ± 3,97	94,97 ± 0,32

Tabla 25. Resultados de espesor y transmitancia en las distintas zonas del vidrio DINA-4

7 CONCLUSIONES

El trabajo realizado ha consistido en el diseño de un sistema de recubrimientos AR con alta transmitancia en un amplio rango del espectro sobre vidrio extraclaro, el cual va a servir de cubierta frontal para módulos de energía fotovoltaica de concentración CPV. La tecnología fotovoltaica que se va a emplear es una célula III-V multiunión, que opera en el rango de 300 a 2000 nm. El elemento óptico de concentración, puede ser mediante espejos o mediante lentes de Fresnel, lo que conlleva a diferentes configuraciones del módulo, y dependiendo de las intercaras vidrio-aire, a la aplicación de los recubrimientos AR sobre una o sobre ambas caras del vidrio. El vidrio que se va a utilizar es vidrio flotado con bajo contenido en hierro (extraclaro) de 4 mm de espesor.

En primer lugar se ha decidido trabajar en el diseño de un sistema de recubrimientos de SiO₂ con diferentes índices de refracción, o lo que es lo mismo, distintos grados de porosidad. Para definir las características de espesor y porosidad, se realizó una optimización de propiedades ópticas de distintos sistemas de recubrimientos. A partir de estos resultados, se han acotado varios parámetros:

- Se ha decidido trabajar con un sistema de dos recubrimientos, pues se ha considerado que la mejora que proporcionan los sistemas de tres y cuatro, no queda justificada frente a los costes de fabricación, que supondrían una o dos etapas más, con tratamientos térmicos.
- Se ha decidido que la porosidad máxima de los recubrimientos sea del 50% debido a que los recubrimientos deben mantener unas propiedades mecánicas aceptables para poder soportar condiciones ambientales adversas durante largos períodos de tiempo.
- Debido a la migración de iones Na⁺ y Ca²⁺ del vidrio hacia la superficie, se ha preferido utilizar un recubrimiento lo más denso posible para evitar el paso de estos iones y la consiguiente formación de depósitos en la superficie.

Una vez decidido el material y las características de espesor y porosidad de los recubrimientos, se ha llevado a cabo la síntesis y deposición mediante tecnología sol-gel y el método de inmersión-extracción a velocidad controlada. En un primer lugar, se ha intentado realizar distintas vías de síntesis, pero sólo la vía ácida ha sido satisfactoria. Se han sintetizado soles en una ventana de concentraciones de cara a acotar las condiciones necesarias:

- El recubrimiento denso se ha optimizado en espesor e índice de refracción mediante soles con diferentes concentraciones, a diferente velocidad de extracción y tratamiento térmico de sinterizado (espesor: 115-120 nm; índice de refracción: 1,42).
- El recubrimiento poroso se ha optimizado en espesor, índice de refracción y transmitancia a través de soles con distintos surfactantes en diferentes concentraciones, velocidades de extracción y tratamientos térmicos (espesor: 110-120 nm; índice de refracción: 1,23; ganancia transmitancia: 3,3 % por una cara, 6,7% por dos caras).
- Finalmente, se han alcanzado satisfactoriamente las características de los recubrimientos que se habían propuesto en la fase de simulación.
- Se han estudiado las propiedades mecánicas de los recubrimientos, mostrando una clara influencia de la temperatura de sinterizado en la resistencia y el módulo elástico. Se ha visto una clara disminución de las mismas de los recubrimientos densos a los porosos.

A partir de entonces, se han diseñado las pilas de recubrimientos, estudiando principalmente dos temperaturas de sinterizado y la necesidad de realizar multi-recubrimientos frente al mono-recubrimiento poroso, cuyas propiedades ópticas ya son muy buenas. El ensayo clave ha consistido en un ensayo acelerado contemplado en la norma internacional de diseño y validación de módulos fotovoltaicos de concentración. Se ha elegido uno de los ensayos más agresivos de la norma. Las principales conclusiones han sido que los recubrimientos sinterizados a 550°C tienen un comportamiento muy superior a los de 350°C, lo que demuestra que esta temperatura de sinterizado no es suficiente para alcanzar la densificación total de la red de SiO₂, y que probablemente, el material todavía sigue evolucionando por no haber llegado a la total sinterización. La resistencia mecánica del material a esta temperatura, no es suficiente para pasar el ensayo.

Se ha realizado un ensayo complementario de abrasión diseñado *ad hoc* para simular la limpieza de los módulos cuando están a la intemperie. Los resultados están muy acordes con las propiedades mecánicas de cada recubrimiento. Los recubrimientos sinterizados a temperatura de 350°C se rayan durante el ensayo, mientras que los sinterizados a 550°C permanecen intactos.

Finalmente, se ha realizado una etapa de escalado que ha permitido la validación del proceso. La conclusión final es que se ha diseñado un sistema de recubrimientos y sus condiciones de síntesis y proceso, llegando a obtener un sistema con buenas propiedades ópticas y

mecánicas mediante un método de deposición que conlleva una síntesis muy sencilla y económica, y apta para aplicar sobre sustratos planos de gran tamaño.

8 TRABAJO FUTURO

Tras el desarrollo de este sistema de recubrimientos AR, continúan otras líneas de trabajo:

- El proceso de limpieza de una central de generación fotovoltaica, podría reducirse o anularse si los recubrimientos fueran autolimpiables, o tuvieran propiedades denominadas 'easy-to-clean'. Estas propiedades se verían favorecidas si los recubrimientos fueran hidrofóbicos, por lo que el siguiente paso ha sido el desarrollo de recubrimientos hidrofóbicos, de forma que no pierdan las propiedades de alta transmitancia.
- Otro punto débil de los recubrimientos desarrollados, es la dependencia del índice de refracción frente a los cambios de humedad relativa en el ambiente. Para solucionar este problema, se están desarrollando recubrimientos porosos cuya área superficial interna se funcionaliza con grupos hidrofóbicos que evitan que penetre el agua en los poros.
- Fabricación de módulos reales con el recubrimiento desarrollado, exposición y monitorización de la energía producida por las células en comparación con módulos que no tienen el recubrimiento.

9 REFERENCIAS

- [1] Plan de energías renovables 2011-2020, IDEA (Instituto para la Diversificación y Ahorro de la Energía)
- [2] Julio Fernández Ferichola. Caracterización de módulos fotovoltaicos con dispositivo portátil. Proyecto fin de carrera, Universidad Carlos III (Madrid)
- [3] Simon P. Philipps, Andreas W. Bett, Kelsey Horowitz, Sarah Kurtz. Current status of concentrator photovoltaic (CPV) technology. Fraunhofer ISE and NREL (2015)
- [4] Eduardo Fernández Fernández. Modelización y caracterización de células solares III-V multiunión y de módulos de concentración. Tesis doctoral, Universidad de Santiago de Compostela (Departamento de electrónica y computación). Marzo 2012
- [5] Keith Burrows, Vasilis Fthenakis; Solar Energy Materials & Solar Cells 132 (2015) 455–459, Glass needs for a growing photovoltaics industry
- [6] M. Mizuhashi, Y. Gotoh, Glass Body Provided with an Alkali Diffusion- Preventing Silicon Dioxide Layer, US Patent 4,485,416, 1984
- [7] Dinguo Chen, Solar Energy Materials & Solar Cells 68 (2001) 313-336 Anti-reflection (AR) coatings made by sol-gel processes: A review,
- [8] Carol Atkinson, Chris L. Sansom, Heather J. Almond, Chris P. Shaw. Coatings for concentrating solar systems – A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews 45 (2015) 113–122
- [9] Prospect Glas ohne Reflexe. Deutsche Spezialglas AG, Grunnenplan, FRG. Ref 16 de Dinguo Chen
- [10] M. Ebelmen, Ann. Journal de Chimie Physique 1846; 16:129
- [11] J. Brinker, Y. Lu, A. Sellinger, H. Fan. Evaporation-Induced Self-Assembly: Nanostructures Made Easy. Advanced Materials 11 (1999), No. 7
- [12] C. J. Brinker, G. W. Sherer. Sol-gel science. The physics and chemistry of sol-gel processing. Ed. Academic Press, San Diego 1990.
- [13] J., Brinker C. Sol-gel transition in simple silicates. Journal of Non-crystalline Solids 1982;48:47.
- [14] W. Geffchen, E. Berger, Deutsches Reichspatent, DE736421 asignada a Jenaer Glaswerk Schott&Gen, Jena (Alemania) 1939
- [15] C. J. Brinker, A. J. Hurd, G. C. Frye, K. J. Ward, C. S. Ashley. Sol-Gel thin films formation. J. Non-Cryst. Solids, 121, 294-302 (1990)
- [16] C. J. Brinker, A. J. Hurd, P. R. Schunk, G. C. Frye, C. S. Ashley. Review of sol- gel thin film formation. J. Non-Cryst. Solids, 147&148, 424-436 (1992)
- [17] L. D. Landau, B. Levich, “Dragging of a liquid by a moving plate”, Acta. Physicochim. U.R.S.S., 17, 42-54 (1942).
- [18] L. E. Scriven. Physics and applications of dip coating and spin coating, pp 717-729, Better Ceramics Through Chemistry III, Eds. C. J. Brinker, D. E. Clark, D. R. Ulrich, Mat. Res. Soc. Symp. Soc., Vol 121, Pittsburg (USA) 1988
- [19] J. Park, H. Kima, M. Hana. Polymeric self-assembled monolayers derived from surface-active copolymers: a modular approach to functionalized surfaces. Chemical Society Reviews (2010) 39, 2935-2947

- [20] Y., Castro. Recubrimientos protectores obtenidos por EPD a partir de suspensiones sol-gel. Tesis Doctoral, Madrid, Instituto de Cerámica y Vidrio (CSIC) 2003.
- [21] C. Sánchez, J. Livage. Chemical modification of alkoxide precursors. *Journal of Non-crystalline Solids* 1988;100:65.
- [22] B. S. Shuka, G. P. Johari. Effect of ethanol on the density and morphology of monolithic SiO₂ glass prepared by the sol-gel method. *Journal of Non-crystalline Solids* 1988;101:263.
- [23] C. T. Kresge, W. J. Roth. The discovery of mesoporous molecular sieves from the twenty year perspective. *Chemical Society Reviews* (2013) 42, 3663-3670
- [24] D. Grosso, F. Cagnol, G. J. De A.A. Soler-Illia, E. L. Crepaldi, H. Amenitsch, A. Brunet-Bruneau, A. Bourgeois, C. Sanchez. Fundamentals of mesostructuring through evaporation –induced self-assembly. *Advanced Materials* (2004), 14, No. 4
- [25] K. Holmberg, B. Jonson, B. Kronberg, B. Lindman. *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution*. K. Holmberg; B. Jonson; B. Kronberg; B. Lindman; Editorial, John Wiley & Sons 2002(1).
- [26] D., Myers. *Surfactant Science and Technology*. D. Myers, Editorial, VCH Publisher 1992.
- [27] Noemí Arconada. Recubrimientos mesoporosos y mesoestructurados de TiO₂-anatasa por el método sol-gel para aplicaciones en sistemas fotocatalíticos. Tesis Doctoral, Madrid, Instituto de Cerámica y Vidrio-CSIC. Mayo 2012
- [28] H. Dislich, P. Hinz, J. *Non-Crystalline Solids* 48 (1982) 11.
- [29] E.K. Hussmann, *Key Engineering Materials* 150 (1998) 49.
- [30] *Renewable Energy* 53 (2013) 27-34
- [31] Pulker HK. *Coatings on glass*. 2nd revised ed. Amsterdam: Elsevier; 1999.
- [32] Gombert A, Glaubitt W, Rose K, Dreibholz J, Zanke C, Bläsi B, et al. Glazing with very high solar transmittance. *Sol Energy* 1998;62:177e88.
- [33] Wicht G, Ferrini R, Schüttel S, Zuppiroli L. Nanoporous films with low refractive index for large-surface broad-band anti-reflection coatings. *Macromol Mater Eng* 2010;295:628-636
- [34] Rywak AA, Burlitch JM. Sol-gel synthesis of nanocrystalline magnesium fluoride: its use in the preparation of MgF₂ films and MgF₂-SiO₂ composites. *Chem Mater* 1996;8:60-67
- [35] Ishizawa H, Niisaka S, Murata T, Tanaka A. Preparation of MgF₂-SiO₂ thin films with a low refractive index by a solgel process. *Appl Opt* 2008;47(13): C200-5.
- [36] Guangming Wu, Jue Wang, Jun Shen, Tianhe Yang, Qinyuan Zhang, Bin Zhou, Zhongsheng Deng, Bin Fan, Dongping Zhou, Fengshan Zhang. A new method to control nano-porous structure of sol-gel-derived silica films and their properties. *Materials Research Bulletin* 36 (2001) 2127–2139
- [37] A. Morales, M.C. Bautista, D. Cáceres. Recubrimientos antirreflectantes de sílice sobre vidrio producidos por sol-gel. *Bol. Soc. Esp. Ceram. V.*, 43 [2] 455-456 (2004)
- [38] H.M. Shang, Y. Wang, S.J. Limmer, T.P. Chou, K. Takahashi, G.Z. Cao. Optically transparent superhydrophobic silica-based films. *Thin Solid Films* 472 (2005) 37– 43
- [39] Andreas Shüler, Deepanshu Dutta, Estelle de Chambrier, Christian Roecker, Gregory De Temmerman, Peter Oelhafen, Jean-Louis Scartezzini. Sol-gel deposition and optical characterization of multilayered SiO₂/Ti_{1-x}Si_xO_x coatings on solar collector glasses. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 90 (2006) 2894–2907

- [40] Koushik Biswas, Shubhra Gangopadhyay, Ho-Cheol Kim, Robert D. Miller. Nanoporous organosilicate films as antireflection coatings. *Thin Solid Films* 514 (2006) 350–354
- [41] Gema San Vicente, Rocío Bayón, Angel Morales. Effect of additives on the durability and properties of antireflective films for solar glass covers. *Journal of Solar Energy Engineering* 30 (2008)
- [42] G. San Vicente, R. Bayón, N. Germán, A. Morales. Long-term durability of solgel porous coatings for solar glass covers. *Thin Solid Films* 517 (2009) 3157–3160
- [43] Bo-Tau Liu, Wei-De Yeh. Antireflective surface fabricated from colloidal silica nanoparticles. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 356 (2010) 145–149
- [44] Ömer Kesmez, H. Erdem Çamurlu, Esin Burunkaya, Ertugrul Arpaç. Preparation of antireflective SiO₂ nanometric films. *Ceramics International* 36 (2010) 391–394
- [45] Raquel Prado, Garikoitz Beobide, Arrate Marcaide, Josu Goikoetxea, Ana Aranzabe. Development of multifunctional sol-gel coatings: Anti-reflection coatings with enhanced self-cleaning capacity. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 94 (2010) 1081–1088
- [46] G. Hensch, A.Mös, J.Deubener, M.Höland. Thermal resistance of nanoporous AR coatings on silica glass for solar tower receivers. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 94 (2010) 2191–2196
- [47] Faustini, M., Nicole, L., Boissiere, C., Innocenzi, P., Sanchez, C., Grosso, D. Hydrophobic, antireflective, self-cleaning, and antifogging sol-gel coatings: an example of multifunctional nanostructured materials for photovoltaic cells. *Materials for Photovoltaic Cells, Chemistry of Materials* 22 (2010) 4406–4413
- [48] G. San Vicente, R. Bayón, N. Germán, A. Morales. Surface modification of porous antireflective coatings. *Solar Energy* 85 (2011) 676–680
- [49] Dezeng Li, Fuqiang Huang, Shangjun Ding. Sol-gel preparation and characterization of nanoporous ZnO/SiO₂ coatings with broadband antireflection properties. *Applied Surface Science* 257 (2011) 9752–9756
- [50] Ying Zhang, , Faming Gao , Lihua Gao, Li Hou, Yufeng Jia. Study of tri-layer antireflection coatings prepared by sol-gel method. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* May 2012, Volume 62, Issue 2, pp 134-139
- [51] G. Hensch, J. Deubener. Compatibility of antireflective coatings on glass for solar applications with photocatalytic properties. *Solar Energy* 86 (2012) 831–836
- [52] Jia Li, Yuehui Lu, Pinjun Lan, Xianpeng Zhang, Wei Xu, Ruiqin Tan, Weijie Song, Kwang-Leong Choy. Design, preparation, and durability of TiO₂/SiO₂ and ZrO₂/SiO₂ double-layer antireflective. *Solar Energy* 89 (2013) 134–142
- [53] V. Hody-Le Caër, E. De Chambrier, S. Mertin, M. Joly, M. Schaer, J.-L. Scartezzini, A. Schüler. Optical and morphological characterisation of low refractive index materials for coatings on solar collector glazing. *Renewable Energy* 53 (2013) 27-34
- [54] Longqiang Ye, Yulu Zhang, Xinxiang Zhang, Teng Hu, Rui Ji, Bin Ding, Bo Jiang. Sol-gel preparation of SiO₂/TiO₂/SiO₂-TiO₂ broadband antireflective coating for solar cell coverglass. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 111 (2013) 160–164
- [55] Hemant Kumar Raut, A.Sreekumaran Nair, Saman Safari Dinachali, V.Anand Ganesh, Timothy Michael Walsh, Seeram Ramakrishna. Porous SiO₂ anti-reflective coatings on large-area substrates by electrospinning and their application to solar modules. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 111 (2013) 9–15
- [56] Qiangqiang Mao, Dawen Zeng, Changsheng Xie. Mg-doped SiO₂ porous coatings with high anti-reflection in the visible spectrum. *Materials Letters* 132 (2014) 214–217

- [57] H.L. Yang, L. Hao, J.N. Wang, Z. N. Zhang, X.P. Liu, L.J. Jiang. Self-Cleaning and antireflective films for all-glass evacuated tube solar collectors. *Energy Procedia* 69 (2015) 226 – 232
- [58] D. B. Mahadik, R.V. Lakshmi, Harish C. Barshilia. High performance single layer nano-porous antireflection coatings on glass by sol-gel process for solar energy applications. *Solar Energy Materials&Solar Cells* 140 (2015) 61
- [59] Observing the breathing of silica solgel derived AR optical coatings (1996)
- [60] H. G. Tompkins, “A user’s guide to ellipsometry”, Academic Press Inc., London (1993).
- [61] D. E. Aspnes, J. B. Theeten, F. Hottier, “ Investigation of effective-medium models of microscopic surface roughness by spectroscopic ellipsometry”, *Physical Review B* 20, 3292-3302 (1979).
- [62] D. E. Aspnes, “Optical properties of thin films”, *Thin Solid Films* 89, 249-262 (1982).
- [63] M. Born, E. Wolf, “Principles of Optics” Pergamon Press, Oxford (1993).
- [64] Eduardo J. Gilabert, *Medida del color*, Servicio de publicaciones Reproval S.L.
- [65] WE. Sumpner. The Diffusion of Light. *Proc. Phys. Soc. London.* 1892, 12(1):10-29
- [66] R. Ulbricht. Die bestimmung der mittleren räumlichen lichtintensität durch nur eine messung. *ETZ*, 21, p. 595, 1900
- [67] ASTM G173-03 (2012), “Standard Tables for Reference Solar Spectral Irradiances: Direct Normal and Hemispherical on 37° Tilted Surface”
- [68] Vicente Mascarós Mateo. *Instalaciones generadoras fotovoltaicas* . Ed Paraninfo (2015) ISBN 13: 9788428337243
- [69] A. R. Forouhi and F. Bloomer, *Handbook of Optical Constants of Solids*, Vol. II, Chapt. 7, E. D. Palik Ed. (Academic Press, New York,) pp. 151–175. 1991
- [70] Alberto Álvarez Herrero. *Caracterización elipsométrica de materiales dieléctricos de aplicación en el desarrollo de sensores evanescentes de fibra óptica para el sector aeroespacial*. Tesis doctoral 2002, ISBN: 84-669-1724-1
- [71] M. R. Baklanov, K. P. Mogilnikov, V. G. Polovinkin, and F. N. Dultsev, Determination of pore size distribution in thin films by ellipsometric porosimetry. *Journal Vacuum Science and Technology B* 18 (3), May-Jun 2000
- [72] C. Boissiere, D. Grosso, S. Lepoutre, L. Nicole, A. Brunet Bruneau, C. Sanchez. Porosity and Mechanical Properties of Mesoporous Thin Films Assessed by Environmental Ellipsometric Porosimetry. *Langmuir* 2005, 21, 12362-12371
- [73] S. Brunauer, L. S. Demming, W. S. Demming, E. Teller, *J. Amer. Chem. Soc.* 62, 1723 (1940).
- [74] P. A. Steinmann et al, *Thin Solid Films* 154 (1987) 333
- [75] International Standard: Concentrator photovoltaic (CPV) modules and assemblies – Design qualification and type approval, IEC 62108; ISBN 2-8318-9430-1
- [76] International Standard: Crystalline silicon terrestrial photovoltaic (PV) modules – Design qualification and type approval, IEC 61215
- [77] I. Petrina, A.B. Cueli, J. Díaz, J. Moracho and A.R. Lagunas; *Energetica International* N° 123, July-August 2012; CENER experience testing CPV modules

- [78] K. P. Mogilnikov and M. R. Baklanov. Determination of Young's Modulus of Porous Low-k Films by Ellipsometric Porosimetry. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 5 (12) F29-F31 (2002)
- [79] M. Herrmann, N. Schwarzer, F. Richter, S. Frühauf, S.E. Schulz. Determination of Young's Modulus of Porous Low-k Films by nanoindentation. *Surface & Coating Technology* 201 (2006) 4305-4310
- [80] David Jauffrès, Christelle Yacou, Marc Verdier, Remy Dendievel, André Ayrat. Mechanical properties of hierarchical porous silica thin films: Experimental characterization by nanoindentation and Finite Element modeling. *Microporous and Mesoporous Materials* 140 (2011) 120-129
- [81] T.-J. Ha, H.-H. Park, S.-B. Jung, H. Ryu, B.-G. Yu. Investigation of the effect of calcination temperature on HMDS-treated ordered mesoporous silica film. *Journal of Colloid and Interface Science* 326 (2008) 186–190

10 GLOSARIO

AR: Antirreflectante

C: CTAB (Bromuro de hexadeciltrimetilamonio)

C_n: n-alquilo

CE: Brij58 (Polietilenglicol hexadecil éter)

CPV: Energía fotovoltaica de concentración

d: espesor

F: Pluronic F127 [(PEO)₁₀₆(PPO)₇₀(PEO)₁₀₆]

FV: Energía fotovoltaica

MPS: Metacriloxi propil tri metoxi silano

MTES: Metil tri etoxi silano

n: índice de refracción

PEO: óxido de etileno

PPO: óxido de polietileno

R: Reflectancia

SDS: Dodecil sulfato sódico

T: Transmitancia

TBOT: Tetrabutóxido de titanio

TEOS: Tetra etil orto silicato

TISP: Tetra isopropóxido de titanio

TMOS: Tetra metil orto silicato

TPOT: Tetrapropóxido de titanio

TX: Triton X-100 [Polietilenglicol p-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-fenil éter]

RESUMEN

La Tecnología de Concentración Fotovoltaica (CPV), se basa en el uso de sistemas ópticos (refractivos o reflexivos) para concentrar la radiación solar en un área pequeña, lo que permite utilizar células solares de muy alta eficiencia. La mayoría de sistemas CPV utilizan células multiunión III-V, altamente optimizadas para cubrir gran parte del espectro solar. El objetivo final de los sistemas CPV es reducir el coste de la electricidad generada mediante la sustitución del tamaño de célula por dispositivos ópticos menos costosos y de tecnología más accesible.

Los módulos CPV utilizan cubiertas frontales de vidrio para proteger la célula de agresiones medioambientales. El tipo de vidrio más utilizado se conoce como vidrio extraclaro, que es vidrio flotado con bajo contenido en hierro, lo que permite obtener una alta transmitancia hacia las células. Sin embargo, debido a las diferencias en los índices de refracción entre el vidrio y el aire, se produce reflexión en la intercara que da lugar a la pérdida de radiación que atraviesa el vidrio. Los recubrimientos antirreflectantes (AR) con índice de refracción gradual entre los del aire y el vidrio, permiten minimizar estas pérdidas por reflexión. Este trabajo ha consistido en el desarrollo recubrimientos AR, que deben asegurar un alto valor de transmitancia en el amplio rango del espectro donde operan las células multiunión, y debe soportar condiciones ambientales extremas, con unas propiedades duraderas a la vez que deben facilitar los procesos de limpieza con mínimas pérdidas en transmitancia.

En primer lugar, mediante un programa de simulación de propiedades ópticas (software CODE) se han obtenido las características (espesor e índice de refracción) del sistema de recubrimientos que optimiza la transmitancia en el rango de longitudes de onda de interés.

El material seleccionado ha sido SiO_2 con distintos porcentajes de porosidad, y se han sintetizado los recubrimientos mediante tecnología sol-gel. Esta técnica, permite sintetizar materiales cerámicos de alta pureza y homogeneidad por medio de técnicas diferentes a los procesos tradicionales de fusión de óxidos, a T^a mucho más baja. El proceso sol-gel envuelve la transición de un sistema desde una fase líquida "sol" hasta una fase sólida "gel". Aplicando este proceso es posible fabricar materiales en una amplia variedad de formas tales como: polvos ultra finos o esféricos, capas de película fina, fibras cerámicas, membranas microporosas inorgánicas, materiales aerogel extremadamente porosos, etc.

Se ha realizado un estudio de síntesis de soles para la obtención de los recubrimientos deseados, ajustando la formulación del sol, concentración de precursores, parámetros de deposición, temperatura de sinterizado, etc. basado principalmente en la caracterización de espesor, porosidad y propiedades ópticas (transmitancia, reflectancia, índice de refracción). Finalmente se han diseñado varios sistemas multirrecubrimiento y se han realizado ensayos de envejecimiento acelerado (IEC-62108) y abrasión/simulación de proceso de limpieza.