

a559275

C/2320

**UNIVERSIDAD AUTONOMA DE MADRID**

**FACULTAD DE CIENCIAS**

**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FÍSICA APLICADA**

**PREPARACION Y ESTUDIO DE ÓXIDOS  
METÁLICOS OBTENIDOS POR EL PROCEDIMIENTO  
SOL-GEL PARA APLICACIONES FOTOVOLTAICAS**

**Memoria presentada para optar al grado de Doctor**

**en Ciencias Químicas por:**

**Gema San Vicente Domingo**

**Departamento de Energías Renovables (CIEMAT)**

**Madrid, 2002**

UNIVERSIDAD AUTONOMA MADRID REGISTRO GENERAL
Entrada 01 Nº. 200200012486 15/10/02 11:52:15

**Ciemat**

Centro de Investigaciones  
Energéticas, Medioambientales  
y Tecnológicas

**UAM**

Reg. F.C. 30.179



## OBJETIVOS DEL TRABAJO

Durante los últimos años, se ha visto incrementado el interés por la tecnología sol-gel ya que representa un método muy prometedor para la síntesis de materiales. La versatilidad del método permite la preparación de materiales que pueden ser utilizados como sensores, fibras ópticas, membranas y catalizadores, entre otros, siendo de particular interés la preparación de materiales en lámina delgada para aplicaciones optoelectrónicas. Comparado con otras técnicas convencionales para la obtención de láminas delgadas como depósito químico en fase vapor (CVD), la evaporación o la pulverización catódica, este método requiere equipos más simples y más baratos. Además, se obtienen películas con un alto grado de uniformidad y reproducibilidad, se controla el espesor de la película de una manera simple y no hay limitaciones respecto al tamaño del sustrato a recubrir.

El objetivo de este trabajo de tesis es la preparación y estudio de distintos materiales por el procedimiento sol-gel, para su aplicación en dispositivos fotovoltaicos, tanto de silicio cristalino como de lámina delgada, y comprobar su aplicabilidad en dichos dispositivos. En concreto se ha realizado la preparación y caracterización de películas antireflectantes de  $\text{TiO}_2$  para células de silicio monocristalino texturizadas, y la preparación y caracterización de películas de  $\text{SiO}_2$  que sean aislantes y que actúen como niveladoras de la superficie y barreras difusoras sobre sustratos metálicos, para su aplicación en células de lámina delgada sobre sustratos flexibles.

Los métodos clásicos para la preparación de capas antireflectantes para células solares están basados en métodos de vacío o de depósito químico en fase vapor. Éstos presentan los inconvenientes de ser costosos, necesitar equipos de alto vacío, de utilizar productos químicos de alta pureza, etc. El  $\text{TiO}_2$  es un material apropiado para ser depositado como película antireflectante sobre células de silicio y es utilizado comercialmente para dicho fin. Aunque existe una gran variedad de estudios sobre la preparación de películas antireflectantes por el procedimiento sol-gel, hasta el momento, no se han encontrado estudios de deposición de dichas películas sobre células de silicio cristalino texturizadas.

Respecto a las células solares en lámina delgada, éstas son depositadas normalmente sobre vidrio. Actualmente, varios grupos de investigación están

involucrados en la preparación de células de lámina delgada sobre sustratos flexibles, tanto sobre plásticos, como sobre chapas metálicas. La utilización de estos sustratos permite la fabricación de células y módulos más ligeros lo que aumenta los campos de utilización de los dispositivos de lámina delgada, tanto espaciales como terrestres. La fabricación de módulos completos de lámina delgada sobre chapas metálicas implica la deposición de películas aislantes que proporcionen aislamiento eléctrico entre el metal y las células solares interconectadas, y que actúen como barreras para evitar la difusión de impurezas desde el metal a las células que pueden contaminar y degradar sus propiedades eléctricas y estructurales. El  $\text{SiO}_2$  es un material ampliamente utilizado como aislante y protector contra la corrosión, con lo cual parece apropiado para ser utilizado en dichas células flexibles. Dado lo novedoso de este tipo de células solares sobre sustratos flexibles, no existen prácticamente trabajos en los que se haya utilizado la tecnología sol-gel para la preparación de películas con esta finalidad, y mucho menos que se hayan aplicado en la preparación de células de lámina delgada.

El presente trabajo de investigación se ha llevado a cabo dentro del Proyecto de Desarrollo de Materiales y Dispositivos Fotovoltaicos perteneciente al Departamento de Energías Renovables del Centro de Investigaciones Energéticas Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT), bajo la dirección de la Dra. M<sup>a</sup> Teresa Gutiérrez García a quien quiero hacer constar mi gratitud por su ayuda y el interés mostrado en el desarrollo del trabajo.

También quiero agradecer al Dr. Enrique Fatás Lahoz, tutor de este trabajo, por su interés, apoyo y amistad demostrados durante tantos años.

Al Dr. José Herrero Rueda por sus consejos, indicaciones e interés en el trabajo desarrollado dentro del tema de células de lámina delgada sobre sustratos flexibles y por la preparación de películas de SiO<sub>2</sub> y molibdeno por pulverización catódica.

A José Javier Gandía Alabau y al Dr. Julio Cárabe López por su enorme paciencia y ayuda en la discusión de las propiedades ópticas de las muestras, por la realización de los programas de medida y de cálculo de dichas propiedades ópticas y por sus enseñanzas del AFM.

A la Dra. M<sup>a</sup> Angeles Martínez Calvo, Dra. Cecilia Guillén Arqueros y Dr. Antonio Martínez Chaparro, por sus consejos e interés en este trabajo.

A Enrique Galiano Esteban por su colaboración en el diseño de dibujos y por la deposición de las máscaras de aluminio, pero sobre todo por su buen humor y amistad. A M<sup>a</sup> del Mar García Sánchez y M<sup>a</sup> del Valle Gómez Toledano por su gran labor en todas las gestiones de secretaría y sobre todo por su simpatía, amistad y los buenos ratos pasados juntas.

A Alfonso por sus palabras de ánimo constantes, a María, Marta y Mónica, por su amistad y apoyo tanto profesional como personal, y especialmente a Angel sin quien no hubiera sido posible la realización de esta tesis.

A mis estupendas amigas y compañeras de despacho, Ana Raquel Caballero Mesa y Dra. Rocío Bayón Cabeza por hacerme tan agradables las horas pasadas en el CIEMAT y especialmente a Rocío por su paciencia y apoyo en la elaboración de esta tesis y por estar siempre dispuesta para echar una mano. A Cecilia, Tomás y Begoña que llegaron después aportando una nota de frescura al grupo.

A Cesar Maffiotte Martínez por la realización de los análisis de XPS, A Mercedes Hernández-Mayoral y a José Luis Mozo Polo por la realización de los estudios de TEM, a Antonio del Río Urbano por las micrografías de SEM y a Luis Gutiérrez Nebot por la realización de los espectros de difracción de rayos X.

A M<sup>a</sup> Luisa Solano Auñon y Pilar Soriano Ruiz del Proyecto de biocombustibles líquidos por las medidas de TG-ATD.

Al Dr. Fernando Conde del Centro de Asistencia a la Investigación de la Universidad Complutense de Madrid, por la realización de los espectros de difracción de rayos X por ángulo de incidencia rasante y de muestras en polvo y sobre todo por su simpatía.

Al Dr. Konrad Herz del Zentrum für Sonnenenergie und Wasserstoff-Forschung (ZSW) de Stuttgart por su interés en mi trabajo, la preparación de películas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por pulverización catódica y las medidas eléctricas.

Al Dr. Martin Hartmann del Insitut für Physikalische Elektronik (IPE) de la universidad de Stuttgart por la elaboración y caracterización de las células de CuInGaSe<sub>2</sub> sobre substratos metálicos con películas antidifusoras preparadas en este laboratorio y por sus consejos y discusión de los resultados.

Al Dr. Jesús Alonso Reviejo (ISOFOTON) por proporcionarme los substratos de silicio texturizado y las células, por la terminación y caracterización de las células con las películas antireflectantes desarrolladas en esta tesis, y por los consejos e información suministrada sobre el proceso de fabricación de las células texturizadas de silicio monocristalino.

A las "Pilares" por introducirme en el mundo de la investigación y darme su amistad y apoyo durante todos estos años.

A todos los miembros del Departamento de Energías Renovables por acogerme con tanta amabilidad en el departamento.

Quiero mostrar mi agradecimiento de una manera especial a mi familia, sobre todo a mis padres que siempre han estado y estarán ahí, a Juanjo por todo lo que le he hecho pasar con esta tesis y tener tanta paciencia y como no a Pablo, que con sus "patadas" me ha animado hasta el ultimo momento de redacción de este trabajo.

<b>1</b>	<b>INTRODUCCION .....</b>	<b>9</b>
<b>1.1</b>	<b>La energía solar fotovoltaica .....</b>	<b>11</b>
<b>1.2</b>	<b>Células de silicio cristalino .....</b>	<b>13</b>
1.2.1	Películas antirreflectantes (AR) .....	15
1.2.1.1	Propiedades ópticas de las películas delgadas .....	18
1.2.1.1.1	<u>Reflexión y transmisión en una interfase plana .....</u>	18
1.2.1.1.2	<u>Análisis de una película transparente sobre un sustrato.....</u>	20
1.2.1.1.3	<u>Análisis para n capas .....</u>	22
1.2.1.1.4	<u>Fenómenos de interferencia. Diseño de películas antireflectantes.....</u>	23
<b>1.3</b>	<b>Células de lámina delgada.....</b>	<b>24</b>
1.3.1	Células de CIS .....	26
1.3.2	Células de CIS sobre sustratos flexibles. ....	28
1.3.2.1	Películas barrera y aislantes.....	29
<b>1.4</b>	<b>El procedimiento sol-gel.....</b>	<b>30</b>
<b>1.5</b>	<b>Preparación de películas por el procedimiento sol-gel. ....</b>	<b>35</b>
1.5.1	Introducción .....	35
1.5.2	Preparación del sol precursor: alcóxidos metálicos.....	36
1.5.2.1	Hidrólisis y condensación de los alcóxidos metálicos.....	36
1.5.2.2	Comparación de los alcóxidos de silicio y los alcóxidos de titanio.....	39
1.5.3	Métodos de aplicación del sol en el sustrato. ....	42
1.5.4	Secado y sinterizado de las películas (tratamientos térmicos) .....	50
1.5.5	Materiales preparados por sol-gel en lámina delgada y sus principales aplicaciones.....	52
<b>2</b>	<b>PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL .....</b>	<b>57</b>
<b>2.1</b>	<b>Preparación de los soles.....</b>	<b>59</b>

2.1.1 Soles de silicio.....	59
2.1.2 Soles de titanio .....	59
<b>2.2 Substratos.....</b>	<b>60</b>
2.2.1 Substratos para las películas aislantes (SiO <sub>2</sub> ).....	60
2.2.2 Substratos para las películas AR (TiO <sub>2</sub> ) .....	61
<b>2.3 Preparación de las películas. ....</b>	<b>62</b>
<b>2.4 Tratamientos térmicos .....</b>	<b>63</b>
<b>2.5 Caracterización de los soles y las películas.....</b>	<b>65</b>
2.5.1 Medida de la viscosidad de los soles .....	65
2.5.2 Espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) .....	66
2.5.3 Termogravimetría (TG) y análisis térmico diferencial (ATD).....	66
2.5.4 Medidas de rugosidad superficial de los substratos metálicos .....	68
2.5.5 Medida directa del espesor de las películas.....	68
2.5.6 Caracterización óptica .....	70
2.5.6.1 Medidas de transmitancia y reflectancia .....	70
2.5.6.2 Determinación del espesor y el índice de refracción .....	70
2.5.6.3 Calculo del coeficiente de absorción y el valor de E <sub>g</sub> .....	71
2.5.7 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) .....	73
2.5.8 Difracción de rayos X .....	75
2.5.9 Microscopía óptica .....	77
2.5.10 Microscopía de fuerzas atómicas (AFM).....	78
2.5.11 Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	79
2.5.12 Microscopía electronica de barrido (SEM) .....	80
<b>2.6 Caracterización de las células solares: Curva I-V .....</b>	<b>81</b>
<b>3 RESULTADOS Y DISCUSION .....</b>	<b>83</b>

### **3.1 Películas de oxido de silicio como capas bloqueantes y niveladoras. 85**

3.1.1 Optimización de la composición del sol.....	85
3.1.2 Estudio de los substratos metálicos para su aplicación en células flexibles..	93
3.1.2.1 Adhesión de las películas sobre los substratos metálicos en las condiciones térmicas de deposición del absorbente .....	96
3.1.3 Evolución térmica. ATD-TG.....	103
3.1.3.1 Influencia de la composición del sol .....	104
3.1.4 Evolución estructural: espectros de FTIR. ....	106
3.1.5 Medidas del espesor de las películas .....	108
3.1.5.1 Dependencia del espesor de las películas con las propiedades del sol. ....	108
3.1.5.2 Dependencia del espesor de las películas con las variables del proceso. .	111
3.1.6 Composición de las películas .....	116
3.1.7 Evaluación de la capacidad niveladora de las películas .....	119
3.1.8 Evaluación de la capacidad protectora y estabilidad química de las películas 127	
3.1.8.1 Difracción de Rayos X.....	127
3.1.8.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	129
3.1.8.3 Ensayos de oxidación estática (ganancia de peso).....	131
3.1.9 Propiedades aislantes .....	134
3.1.10 Estudio de difusión de especies desde el substrato hacia la célula (análisis SIMS). ....	141
3.1.11 Células solares .....	143

### **3.2 Películas de oxido de titanio como capas antireflectantes. .... 146**

3.2.1 Películas obtenidas a partir de soles con catálisis ácida .....	146
3.2.1.1 Composición de los soles. ....	146
3.2.1.2 Estabilidad de los soles.....	147
3.2.1.3 Reproducibilidad del método de inmersión. ....	148
3.2.1.4 Evolución térmica. ATD -TG .....	149



3.2.1.5	Espesor de las películas.....	150
3.2.1.5.1	Influencia de la concentración del sol .....	151
3.2.1.5.2	Influencia de la velocidad de extracción.....	152
3.2.1.6	Propiedades estructurales.....	153
3.2.1.7	Propiedades morfológicas.....	161
3.2.1.8	Propiedades ópticas .....	163
3.2.1.9	Aplicabilidad de las películas como AR sobre células solares texturizadas de silicio monocristalino .....	170
3.2.2	Películas obtenidas a partir de soles con catálisis básica .....	173
3.2.2.1	Composición de los soles precursores.....	173
3.2.2.2	Estabilidad de los soles y reproducibilidad del proceso .....	174
3.2.2.3	Evolución térmica. ATD -TG.....	175
3.2.2.4	Espesor de las películas.....	178
3.2.2.5	Composición de las películas (análisis mediante XPS).....	180
3.2.2.6	Propiedades estructurales.....	199
3.2.2.7	Propiedades morfológicas.....	208
3.2.2.8	Propiedades ópticas .....	213
3.2.2.9	Células solares.....	223
<b>4</b>	<b>CONCLUSIONES .....</b>	<b>227</b>
<b>5</b>	<b>REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.....</b>	<b>233</b>

## **1 INTRODUCCION**

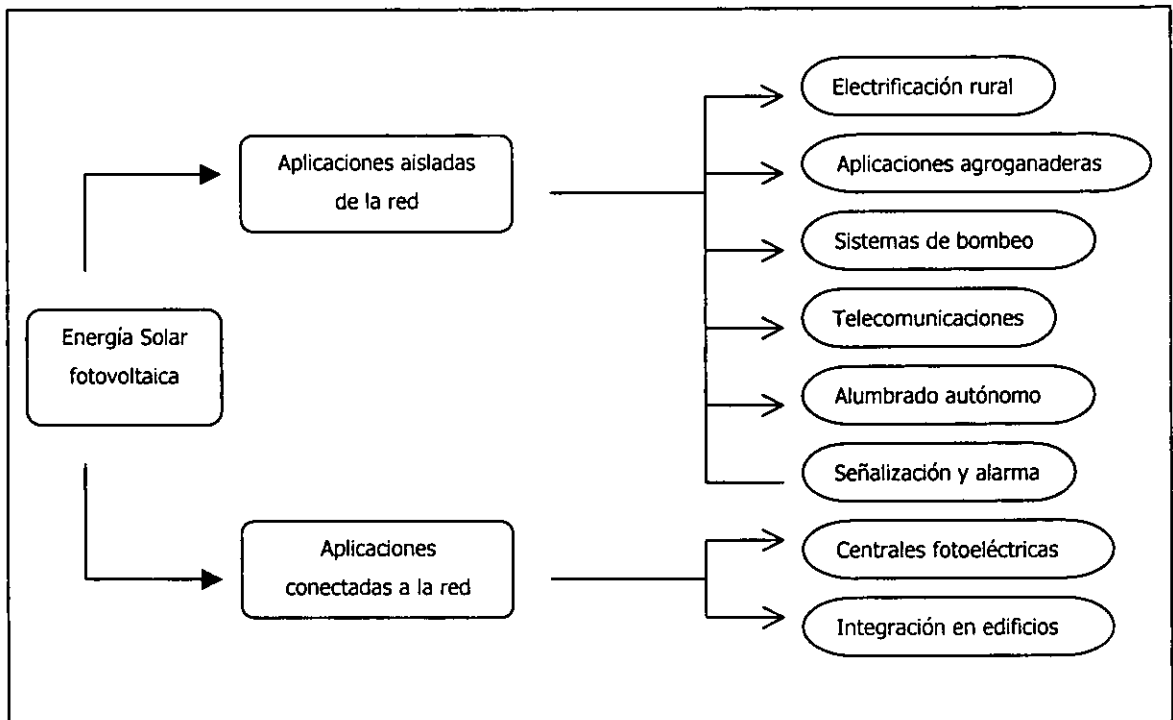
## **1.1 La energía solar fotovoltaica**

En los últimos años, el desarrollo de las energías renovables en general, y de la energía solar fotovoltaica en particular se ha convertido en una de las principales vías de estudio. Esto se debe, entre otras causas a la aparición del denominado "efecto invernadero" que provoca el calentamiento de la tierra como consecuencia de la emisión a la atmósfera de gases como el CO<sub>2</sub> procedentes de la combustión de combustibles fósiles utilizados en la producción de electricidad.

Se denomina energía solar fotovoltaica al aprovechamiento de la energía procedente del sol para producir energía eléctrica y los dispositivos utilizados para este fin son las células solares. El efecto fotovoltaico fue descubierto hace más de un siglo por E. Becquerel<sup>1</sup> y fue utilizado para detectar luz y medir su intensidad. Sin embargo, la idea de conversión de la energía solar en energía eléctrica no surgió hasta el año 1954. En este año, D. M. Chapin et al.<sup>2</sup> publicaron el primer resultado obtenido en la conversión de energía solar mediante uniones p-n de silicio. Asimismo, D. C. Reynolds et al.<sup>3</sup> utilizaron uniones metal-sulfuro obteniendo un 6% de eficiencia. Debido al gran avance tecnológico en el campo de los semiconductores y a la aparición de nuevos materiales, la energía solar fotovoltaica ha experimentado un espectacular avance en los últimos tiempos. Así, ha pasado de ser utilizada únicamente como fuente de energía para las misiones espaciales a ser considerada una opción real en la superficie terrestre para producción de energía a gran escala y para la electrificación rural. Por otro lado, la implantación de leyes como el Real Decreto 2818/1998 en España, que establece un régimen económico favorable para la producción de electricidad a partir de energías renovables, ha impulsado la aparición de numerosas empresas tanto de fabricación como de distribución e instalación. En la Figura 1 se muestra un esquema de las principales aplicaciones de la energía solar fotovoltaica en la actualidad.

Una célula solar está formada por la unión de dos semiconductores de distinto tipo (p-n) entre los que se crea un campo eléctrico. Al incidir la radiación solar sobre la célula parte de los fotones son reflejados y otra parte penetra en su interior de forma que, si tienen suficiente energía, son capaces de generar pares electrón-hueco. Los electrones generados se mueven a través de la unión hacia el material n y, mediante un contacto realizado sobre el dispositivo, hacia un circuito externo, produciéndose la corriente eléctrica. De una manera general, los dispositivos fotovoltaicos pueden

dividirse en tres grupos: por un lado la tecnología del silicio que da lugar a las células de silicio monocristalino y multicristalino; por otro, la tecnología de las células de lámina delgada, dentro de la cual se encuentran las células de silicio amorfo, las fabricadas con telururo de cadmio (CdTe) o con compuesto de tipo calcopirita, y por último las células de alta eficiencia como por ejemplo las fabricadas con arseniuro de galio y que se suelen utilizar en aplicaciones espaciales y sistemas de concentración.

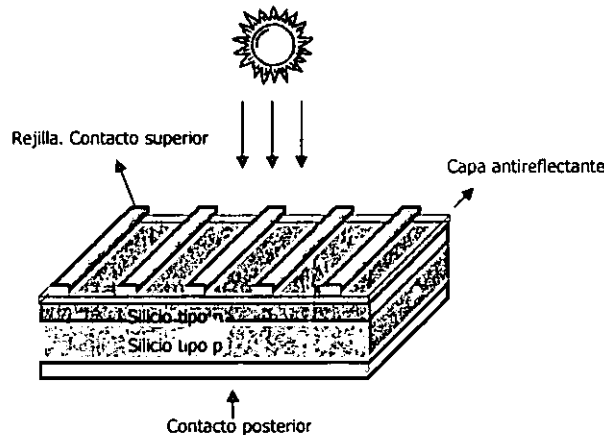


**Figura 1.** Aplicaciones de la energía solar fotovoltaica

Dado que el objetivo de este trabajo es la preparación y estudio de distintos materiales por el procedimiento sol-gel, para su aplicación en dispositivos fotovoltaicos tanto de silicio cristalino como de lámina delgada, a continuación se mostrará el funcionamiento de estos dos tipos de células.

## 1.2 Células de silicio cristalino

Las células de silicio cristalino ocupan actualmente la mayor parte del mercado fotovoltaico, estando su tecnología ampliamente desarrollada y bien establecida. Tanto es así que las células de silicio cristalino casi han alcanzado los valores de eficiencia teóricos. La Figura 2 muestra la estructura típica de una célula de silicio cristalino.



**Figura 2.** Representación esquemática de una célula de silicio cristalino.

Para transformar una oblea de silicio en una célula solar son necesarios diferentes tratamientos. La superficie de la oblea tiene tensiones, irregularidades y defectos debido a los procesos de corte de obleas que son eliminados mediante un decapado de la superficie. Las obleas son normalmente de tipo p y la unión p-n es generada por difusión térmica de impurezas tipo n, normalmente fósforo, desde la superficie frontal. Este proceso se realiza en hornos a alta temperatura (900-1000°C)<sup>4</sup>.

La corriente eléctrica generada es extraída a través de contactos en la parte posterior y frontal de la célula. Los contactos frontales, que deben permitir el paso de la luz, son tiras metálicas delgadas (llamadas dedos) con grandes espacios entre ellas que están conectados a un colector de corriente llamado bus, el cual conduce la corriente hacia el exterior. Los contactos se suelen depositar por serigrafía<sup>8</sup> y los materiales utilizados son plata para el contacto superior y plata y aluminio para el contacto posterior. Las condiciones del proceso son críticas en el caso del contacto superior ya que la pasta se tiene que alejar con el silicio de manera que se garantice la adherencia sin que se perfora la unión p-n, lo que provocaría cortocircuitos en la célula.

La energía solar que incide en una célula no es aprovechada en su totalidad, ya que existen una serie de limitaciones que hacen que las eficiencias reales no alcancen los valores teóricos. Una de estas limitaciones es la recombinación de pares electrón-hueco que tiene lugar sobretodo en las impurezas o defectos de la estructura del cristal o en la superficie del semiconductor, donde se introducen niveles de energía permitidos dentro de la banda prohibida o gap ( $E_g$ )<sup>5</sup>. Para minimizar estas pérdidas se deposita sobre la superficie del silicio una película de  $\text{SiO}_2$  pasivante, a la vez que se realiza la difusión para formar la unión, que reduce la recombinación. Otra limitación es la pérdida de radiación solar por fenómenos de reflexión que tienen lugar en la superficie de la célula. Mediante la ley de Snell [1] y la expresión de reflectancia para incidencia normal, obtenida a partir de los coeficientes de Fresnel<sup>6</sup> [2], se calcula que la reflexión sobre la superficie de silicio es de un 34%.

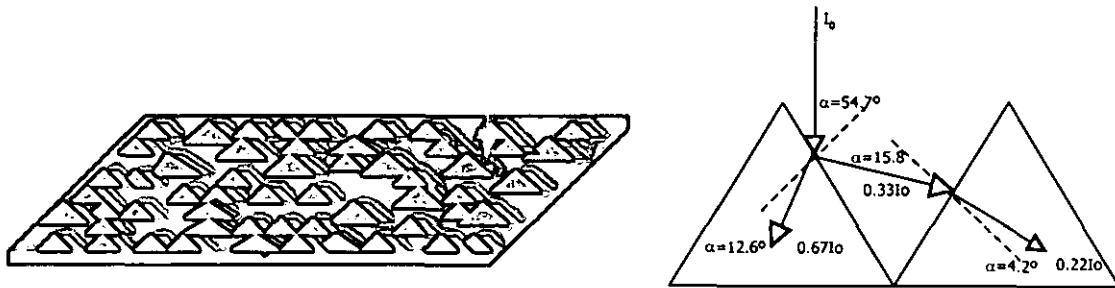
$$n_1 \text{ sen } \theta_i = n_2 \text{ sen } \theta_r \quad [1]$$

$$R = \left( \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \right)^2 \quad [2]$$

donde  $n_1$  y  $n_2$  son los índices de refracción del aire (=1) y del silicio (=3.8) y  $\theta_i$  y  $\theta_r$  los ángulos de incidencia y refracción, respectivamente.

Para minimizar las pérdidas de eficiencia debidas a la reflexión se adoptan dos medidas: la texturización de la superficie del silicio y la deposición de películas antireflectantes<sup>7</sup>. La texturización consiste en crear sobre la superficie frontal de la oblea unas micropirámides que consiguen que parte de la luz se refleje de unas caras de las pirámides a otras dando lugar a múltiples. Así, la reflexión del silicio es reducida del 34% para una superficie pulida al 10% cuando la superficie es texturizada. La Figura 3 representa un esquema del efecto del texturizado en la superficie de la célula<sup>4</sup>.

Las obleas de silicio que se utilizan en los procesos de fabricación tienen una orientación preferencial (100) y la formación de las micropirámides se consigue mediante un ataque químico selectivo, el cual deja al descubierto los planos cristalográficos (111)<sup>8</sup>. El proceso de texturización no es aplicable a las obleas de silicio policristalinas ya que no presentan una orientación preferencial. En este caso la disminución de la reflexión se consigue únicamente con la aplicación de las capas antireflectantes.



**Figura 3.** Esquema de la superficie de la oblea de silicio texturizada (pirámides) y del proceso de múltiples reflexiones que sufre la luz al incidir normalmente ( $I_0$ ) sobre dicha superficie.

Conocida la estructura general de las células de silicio, y dado que uno de los principales objetivos de este trabajo es la preparación de películas antirreflectantes para células de silicio monocristalino, vamos a dedicar un apartado especial a estos materiales.

### 1.2.1 Películas antirreflectantes (AR)

La reflexión óptica es un fenómeno fundamental que ocurre cuando la luz se propaga por una interfase entre dos medios y es debida a la diferencia entre el índice de refracción de un medio y de otro. A mayor diferencia entre el índice de refracción, mayor será la reflexión producida (ver ecuaciones [1] y [2]). La mayoría de los materiales presentan un índice de refracción superior a 1.5 y como generalmente el otro medio de propagación es el aire ( $n=1$ ), las pérdidas por reflexión son al menos de 0.05.

Un material antirreflectante es aquel que posee un índice de refracción intermedio entre los dos materiales que forman la interfase. Considerando que el primer medio en aplicaciones solares es siempre el aire, el material antirreflectante debe poseer un índice de refracción inferior al del material cuya reflectancia se quiere reducir. Este hecho implica que para cada sustrato es necesario escoger un recubrimiento

antirreflectante diferente para que el cambio en las constantes ópticas sea lo menos brusco posible.

Los recubrimientos antirreflectantes no solo se utilizan en las células de silicio sino que además se aplican en otros sistemas fotovoltaicos. Por ejemplo, en los sistemas de concentración se suelen aplicar películas AR porosas sobre las lentes de Fresnel acrílicas que se utilizan para concentrar la luz del sol sobre las células solares de área pequeña. Asimismo, los colectores solares de alta temperatura utilizan una envoltura de vidrio sobre la superficie del receptor para reducir las pérdidas por convección y conducción. La reflexión que se produce en las dos interfases vidrio/aire produce una reducción en la transmitancia solar de 0.07 unidades, que es aumentada desde 0.91-0.92 a 0.97-0.98 mediante la aplicación de una película AR sobre dicha cubierta de vidrio<sup>46</sup>. Finalmente, en las células de lámina delgada también se depositan películas AR sobre la cubierta de vidrio.

Dentro de los materiales utilizados para la preparación de películas AR sobre silicio, nos encontramos con varios óxidos metálicos y no-metálicos. En la Tabla 1 se recogen varios de estos materiales con su índice de refracción y las técnicas habituales de preparación de los mismos.

**Tabla 1:** Materiales utilizados como recubrimientos antirreflectantes sobre silicio y sus técnicas habituales de preparación<sup>9</sup>.

Material	Índice refracción	Técnicas de preparación
SiO <sub>2</sub>	1.45	Oxidación térmica, Pulv. catódica, LPCVD
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.85	Pulv. catódica, Evaporación por cañón de electrones, LPCVD
SiO	1.85	Pulverización catódica
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	1.9	LPVCVD
TiO <sub>2</sub>	2.0-2.3	APCVD, Spray
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2.1-2.3	Evaporación por cañón de electrones
ZnS	2.35	Pulverización catódica, Evaporación por cañón de electrones

El índice de refracción óptimo que tienen que presentar estas películas para producir un efecto antirreflectante sobre silicio, se encuentra entre 2-2.3, por lo tanto el TiO<sub>2</sub> es uno de los materiales más adecuados para este fin, con la ventaja adicional de



que es un material muy utilizado comercialmente. Además hay que tener en cuenta que el coeficiente de extinción (parte imaginaria del índice de refracción) del material elegido debe ser bajo para evitar pérdidas por absorción óptica en la película AR. Además de poseer unas propiedades ópticas adecuadas, estos materiales deben ser capaces de soportar los procesos químicos que tienen lugar durante la preparación de la célula o módulo con posterioridad a su deposición y además deben actuar como máscara frente a los metales depositados como contactos frontales para que no perforen la unión p-n y evitar de esta manera los cortocircuitos.

En general, hay dos maneras de minimizar las pérdidas por reflexión mediante películas antirreflectantes: bien con la utilización de películas de índice gradado o bien mediante el uso de los fenómenos de interferencia (ver ap. 1.2.1.1.4)<sup>67</sup>. Las películas de índice gradado presentan una suave variación de sus constantes ópticas a medida que la luz las atraviesa. Este efecto hace que la radiación encuentre un material en el que el índice de refracción aumenta lenta y progresivamente desde un valor inicial (lo más bajo posible) hasta un valor próximo al del material sobre el que se deposita el recubrimiento antirreflectante. Al no haber cambios bruscos en el índice de refracción las pérdidas por reflexión son mínimas<sup>95</sup>. Para obtener un efecto antirreflectante entre el sustrato y el aire, se debería utilizar una película cuyo índice de refracción variara gradualmente desde el valor del sustrato hasta la unidad. Esto es materialmente imposible ya que no existen materiales sólidos que alcancen el índice de refracción del aire, si bien uno de los mejores métodos para aproximarse a la unidad podría ser reducir la densidad del recubrimiento, o lo que es lo mismo aumentar su porosidad<sup>[10, 11]</sup>. Desgraciadamente este tipo de películas presenta el inconveniente de que por lo general presentan una baja estabilidad mecánica.

La otra manera de reducir las pérdidas por reflexión es aprovechar los principios de la óptica de las láminas delgadas sobre la interacción de la luz con la materia, para producir interferencias destructivas de la luz reflejada en las interfases superior e inferior del sistema sustrato/película. Para ello se pueden utilizar tanto una como varias películas, dependiendo de la necesidad de rendimiento óptico, siendo necesario ajustar el índice de refracción y el espesor de cada película. Cuando se utiliza una única película el efecto antireflectante se consigue en una banda muy estrecha de longitudes de onda, son los llamados antireflectantes en forma de "V". Cuando se necesita que el efecto se produzca en un rango más amplio del espectro se utilizan varias capas y en

este caso se denominan sistemas "en W" <sup>12</sup>. En nuestro caso particular se ha comprobado mediante cálculos teóricos que no es necesaria la deposición de varias capas cuando las superficies están texturizadas<sup>13</sup>.

### 1.2.1.1 Propiedades ópticas de las películas delgadas

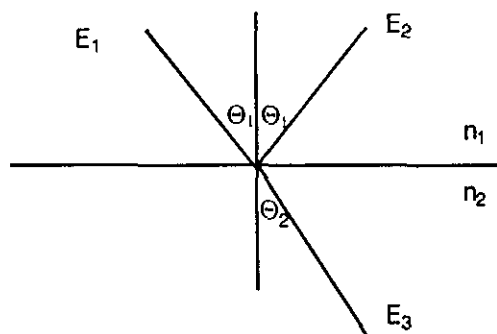
#### 1.2.1.1.1 Reflexión y transmisión en una interfase plana

La radiación electromagnética se propaga de diferente manera en el vacío que en los medios materiales a causa de la presencia de carga. Como resultado hay un cambio en la velocidad de la onda y en la intensidad de la radiación, el cual viene descrito por el índice de refracción complejo del material<sup>6</sup>:

$$\bar{n} = n - ik \quad [3]$$

La parte real ( $n$ ) representa el cociente entre la velocidad de la radiación en el vacío y la velocidad en dicho material, mientras que la parte imaginaria ( $k$ ) se refiere a la absorción de energía en el material.

En la Figura 4 se muestran las componentes del vector campo eléctrico de una onda incidente sobre una interfase plana entre dos medios que tienen de índice de refracción complejos  $n_1$  y  $n_2$ .<sup>14</sup>.



**Figura 4:** Componentes del campo eléctrico de una onda incidente, reflejada y transmitida en una interfase plana.

La ley de Snell (ec. [1] ) nos da la relación entre el ángulo de incidencia y de refracción mientras que las amplitudes de los vectores transmitido y reflejado vienen dadas por las soluciones de las ecuaciones de Maxwell aplicando las condiciones de contorno<sup>14</sup>:

$$r_p = \frac{E_{2p}}{E_{1p}} = \frac{n_1 \cos \theta_2 - n_2 \cos \theta_1}{n_1 \cos \theta_2 + n_2 \cos \theta_1} \quad [4]$$

$$r_s = \frac{E_{2s}}{E_{1s}} = \frac{n_1 \cos \theta_1 - n_2 \cos \theta_2}{n_1 \cos \theta_1 + n_2 \cos \theta_2} \quad [5]$$

$$t_p = \frac{E_{3p}}{E_{1p}} = \frac{2 n_1 \cos \theta_1}{n_1 \cos \theta_2 + n_2 \cos \theta_1} \quad [6]$$

$$t_s = \frac{E_{3s}}{E_{1s}} = \frac{2 n_1 \cos \theta_1}{n_1 \cos \theta_1 + n_2 \cos \theta_2} \quad [7]$$

$r_p$ ,  $r_s$ ,  $t_p$  y  $t_s$  son denominados coeficientes de Fresnel de reflexión y transmisión, respectivamente, y los subíndices  $s$  y  $p$  denotan las componentes del campo eléctrico perpendicular y paralela a la superficie, respectivamente.

Las reflectancias  $R$  que se definen como los cocientes entre las intensidades reflejada e incidente), vendrán dadas por:

$$R_p = \frac{(E_{2p})^2}{(E_{1p})^2} = r_p^2 \quad [8]$$

$$R_s = \frac{(E_{2s})^2}{(E_{1s})^2} = r_s^2 \quad [9]$$

Las transmitancias  $T$ , definidas como el cociente entre las intensidades transmitida e incidentes, serán:

$$T_p = \frac{n_2(E_{3p})^2}{n_1(E_{1p})^2} = \frac{n_2}{n_1} t_p^2 \quad [10]$$

$$T_s = \frac{n_2(E_{3s})^2}{n_1(E_{1s})^2} = \frac{n_2}{n_1} t_s^2 \quad [11]$$

Para incidencia normal sobre un medio isotrópico la reflexión y la transmisión se pueden expresar en términos de índices de refracción y vienen dadas por las ecuaciones:

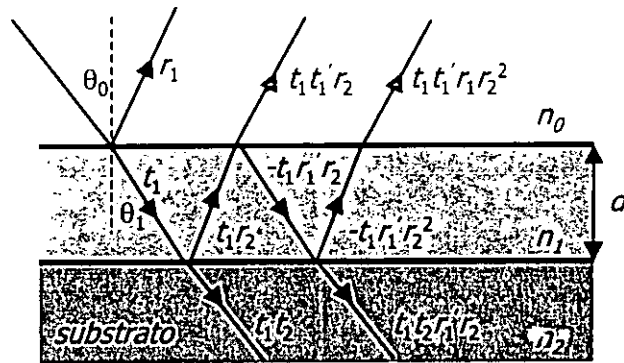
$$R_p = R_s = \left( \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \right)^2 \quad [12]$$

$$T_p = T_s = \frac{4n_1n_2}{(n_1 + n_2)^2} \quad [13]$$

Si la propagación de la luz tiene lugar en un medio absorbente, los índices de refracción presentes en las ecuaciones serán índices de refracción complejos pero si el medio no es absorbente, habrá que tener en cuenta únicamente la parte real de los mismos.

#### 1.2.1.1.2 Análisis de una película transparente sobre un sustrato

La Figura 5 muestra las trayectorias de una onda plana que atraviesa una lámina delgada isotrópica y homogénea, de espesor  $d$  e índice de refracción  $n_1$ , la cual está depositada sobre un sustrato de índice de refracción  $n_2$ . El índice de refracción del primer medio es  $n_0$ , y el ángulo de incidencia del haz sobre este medio es  $\theta_0$ .



**Figura 5:** Trayectorias de una onda en un sustrato recubierto con una película transparente.

Las amplitudes de los haces transmitidos y reflejados pueden expresarse en términos de los coeficientes de Fresnel como en el caso de una interfase plana (Ec. [4],[5],[6],[7]). Así, para incidencia normal en la interfase entre los medios  $n_0/n_1$ , el coeficiente de Fresnel de reflexión viene dado por  $(n_0-n_1)/(n_0+n_1)$  mientras que en la dirección contraria es  $(n_1-n_0)/(n_0+n_1)$  y los correspondientes coeficientes de transmisión son  $2n_0/(n_0+n_1)$  para la propagación de  $n_0$  a  $n_1$  y  $2n_1/(n_0+n_1)$  para la propagación de  $n_1$  a  $n_0$ . Las amplitudes de los sucesivos haces reflejados en  $n_0$  vienen dadas por  $r_1, t_1 t_1' r_2, -t_1 t_1' r_2^2, \dots$  y las amplitudes de los haces que son transmitidos por la película vienen dadas por  $t_1 t_2, t_1 t_2 r_1 r_2, \dots$ . La amplitud total de los haces reflejados se calcula con la ecuación<sup>14</sup>:

$$r = \frac{r_1 + r_2 e^{-2i\delta_1}}{1 + r_1 r_2 e^{-2i\delta_1}} \quad [14]$$

donde  $\delta_1$  es el cambio de fase del haz al atravesar la película, el cual se expresa como:

$$\delta_1 = \frac{2\pi}{\lambda} n_1 d_1 \cos \theta_1 \quad [15]$$

De igual manera, la amplitud total de los haces transmitidos viene dada por la ecuación:

$$t = \frac{t_1 t_2 e^{-i\delta_1}}{1 + r_1 r_2 e^{-2i\delta_1}} \quad [16]$$

La reflectancia y la transmitancia en este caso vendrán dadas por:

$$R = \frac{r_1^2 + r_2^2 + 2r_1 r_2 \cos 2\delta_1}{1 + r_1^2 r_2^2 + 2r_1 r_2 \cos 2\delta_1} \quad [17]$$

$$T = \frac{n_2}{n_0} \cdot \frac{t_1^2 t_2^2}{(1 + r_1^2 r_2^2 + 2r_1 r_2 \cos 2\delta_1)} \quad [18]$$

siendo:

$$r_1 = \frac{n_0 - n_1}{n_0 + n_1}, \quad r_2 = \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \quad \text{y} \quad \delta_1 = \frac{2\pi}{\lambda} n_1 d_1$$

#### 1.2.1.1.3 Análisis para n capas

Para un sistema compuesto por n capas el cálculo de la reflectancia y la transmitancia se puede hacer de dos maneras diferentes:

- Utilizando el método matricial, asignando una matriz de dispersión y una de propagación a cada capa de la estructura.
- Calculando la reflectancia y la transmitancia para las dos últimas capas según las ecuaciones [14] y [16]. Estos valores se vuelven a sustituir en las mismas ecuaciones como si fueran de una sola capa y se incluye la antepenúltima y así sucesivamente hasta las n capas<sup>14</sup>. Por ejemplo, en un sistema compuesto por dos capas sobre un substrato opaco las expresiones que se obtienen para los coeficientes de Fresnel de reflexión y transmisión son:

$$r = \frac{r_1 + r' e^{-2i\delta_1}}{1 + r_1 r' e^{-2i\delta_1}} \quad [19]$$

donde:

$$r' = \frac{r_2 + r_3 e^{-2i\delta_2}}{1 + r_2 r_3 e^{-2i\delta_2}} \quad [20]$$

Análogamente:

$$t = \frac{t_1 t' e^{i\delta_1}}{1 + r_1 r' e^{-2i\delta_1}} \quad [21]$$

donde:

$$t' = \frac{t_2 t_3 e^{-i\delta_2}}{1 + r_2 r_3 e^{-2i\delta_2}} \quad [22]$$

Operando de forma similar se obtienen expresiones para 3, 4 ó n capas, siendo indiferente el uso de la forma matricial o el desarrollo tomando las capas de dos en dos ya que si se produce el cambio de los parámetros de una capa (índice de refracción o espesor) el nuevo calculo se realiza a partir de dicha capa, siendo iguales los cálculos anteriores.

#### 1.2.1.1.4 Fenómenos de interferencia. Diseño de películas antireflectantes.

En la expresión general de la reflectancia para n capas, aparece un término  $e^{-i\delta}$  que corresponde al desfase entre dos rayos paralelos reflejados o transmitidos. En función del valor de este desfase, los fenómenos de interferencia van a ser constructivos o destructivos, lo que se refleja en una serie de máximos y mínimos en la reflectancia cuya posición va a depender del espesor del recubrimiento. Usando una película de espesor e índice de refracción adecuados la reflectancia puede ser reducida casi a cero para una longitud de onda determinada<sup>15</sup>.

A partir de la ecuación [14] podemos ver que la reflectancia a incidencia normal de un substrato cubierto por una película será cero cuando  $r_1 + r_2 e^{-i2\delta_1} = 0$ , o cuando el denominador tienda a  $\infty$  ( esto ultimo es imposible ya que  $r_1$  y  $r_2$  son menores o iguales que 1). La primera condición puede ser descompuesta en dos ecuaciones trascendentales reales: (a)  $r_1 + r_2 \cos 2\delta_1 = 0$  y (b)  $r_2 \sin 2\delta_1 = 0$ . La ecuación (b) implica que

$2\delta_1=0, \pm\pi, \pm2\pi, \pm3\pi$ , etc. pero la satisfacción simultánea de la ecuación (a) requiere la selección de  $2\delta_1=\pm\pi, \pm3\pi, \pm5\pi$ , etc. Bajo estas condiciones,  $r_1=r_2$ , y substituyendo  $r_1$  y  $r_2$  por sus valores, [ $r_1=(n_0-n_1)/(n_0+n_1)$  y  $r_2=(n_1-n_2)/(n_1+n_2)$ ], obtenemos la relación entre los índices de refracción:

$$n_1 = \sqrt{n_0 n_2} \quad [23]$$

como  $2\delta_1=4\pi n_1 d_1/\lambda = \pm\pi, \pm3\pi, \pm5\pi, \dots$  etc., obtenemos que:

$$n_1 d_1 = \lambda/4, 3\lambda/4, 5\lambda/4 \quad [24]$$

Las ecuaciones [23] y [24] representan respectivamente las condiciones de amplitud y fase que se tienen que cumplir para que la reflectancia sea cero. Por lo tanto, para una película de espesor  $\lambda/4$ , cuyo índice de refracción sea la media geométrica de los índices de refracción de los medios adyacentes, dará lugar a una interferencia destructiva entre las ondas reflejadas en ambas caras de dicha película y se obtendrá por tanto un efecto antireflectante.

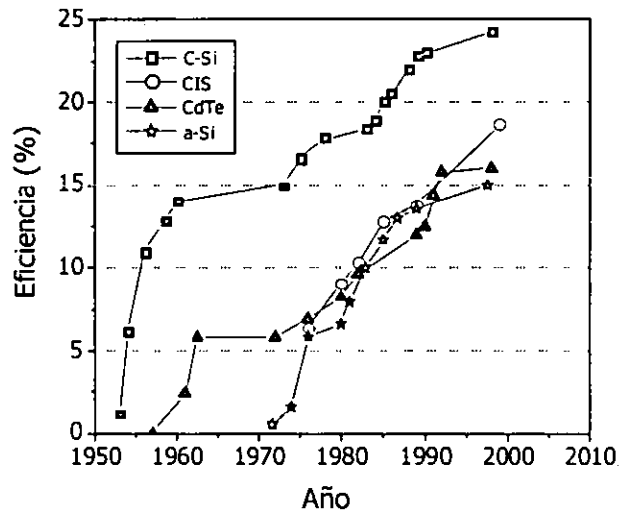
### 1.3 Células de lámina delgada.

Desde el principio, el desarrollo de las tecnologías de lámina delgada se ha orientado a la reducción del coste de los sistemas fotovoltaicos. Esta reducción se consigue utilizando materiales que absorben la luz en capas muy delgadas, lo que supone un ahorro de material, y que se depositan sobre sustratos baratos, como por ejemplo el vidrio. Además, las tecnologías de lámina delgada presentan la posibilidad de fabricación de módulos completos directamente con lo que se evitan los costes de manipulado de células individuales y las interconexiones<sup>16</sup>. Este aspecto conlleva otra ventaja que es la flexibilidad de los módulos, es decir, el tamaño de los mismos, la geometría, el número de células que los componen, pueden ser adaptados fácilmente a los requerimientos técnicos y de diseño.

· En la actualidad, cuatro materiales se presentan para su aplicación en células de lamina delgada como competidores a las células de silicio cristalino. Estos materiales son el silicio amorfo y sus aleaciones con hidrógeno (a-Si y a-Si:H), el silicio policristalino en lámina delgada, el telururo de cadmio (CdTe) y los semiconductores de



la familia de las calcopiritas, que son compuestos de la forma  $\text{CuInX}_2$  ó  $\text{Cu(In, Ga)X}_2$ , siendo  $X=\text{S, Se ó Te}$ , y que se denominan comúnmente CIS. A pesar de que el desarrollo de las tecnologías de lámina delgada empezó al mismo tiempo que la tecnología del silicio cristalino, ambas tecnologías no han alcanzado un estatus comparable hasta el momento aunque las máximas eficiencias teóricas que se pueden obtener para ambas son las mismas. La Figura 6 muestra el desarrollo histórico de las eficiencias obtenidas en células de laboratorio de a-Si, CdTe y CIS en comparación con las células de silicio cristalino<sup>17</sup>. En ella se puede ver que el desarrollo de las tecnologías de lámina delgada junto con sus eficiencias presenta un retraso frente al silicio cristalino a lo largo de la historia, si bien la distancia entre ellas se ha acortado en los últimos años.

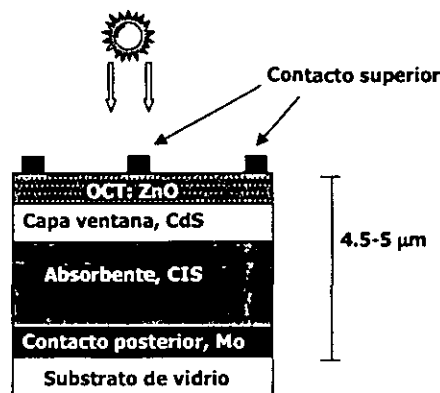


**Figura 6:** Evolución de la eficiencia de células de tecnologías de lámina delgada en comparación con las de silicio cristalino durante los últimos 50 años<sup>17</sup>.

Como uno de los materiales estudiados y preparados en esta tesis es utilizado para su aplicación en las células tipo CIS, a continuación se presenta la estructura de este tipo de células y las condiciones que deben cumplir sus principales componentes.

### 1.3.1 Células de CIS

La estructura típica de una célula de lámina delgada que utiliza CIS como absorbente está representada en la Figura 7. Consiste en un sustrato soporte, generalmente vidrio, recubierto por una capa de molibdeno de aproximadamente  $1 \mu\text{m}$  que constituye el contacto posterior. Sobre él, se deposita la capa de absorbente CIS con un espesor de unas  $2 \mu\text{m}$ . Este material se suele depositar por coevaporación de todos los elementos, o por deposición de cobre e indio por evaporación térmica, cañón de electrones o pulverización catódica, seguido de un proceso de selenización. Después del absorbente se deposita una capa ventana amortiguadora, que es una película de CdS de aproximadamente  $0.05 \mu\text{m}$  de espesor mediante el método de baño químico. Sobre esta capa ventana se deposita un óxido conductor transparente (OCT), normalmente ZnO con un espesor de  $1.5 \mu\text{m}$ , que realiza las funciones de ventana (dada su alta transparencia a la luz visible) y de contacto eléctrico frontal. Este material se suele depositar por pulverización catódica. Finalmente, se deposita una rejilla metálica de Ni/Ag en la parte superior de la célula con el fin de extraer mejor la corriente fotogenerada en el interior de la misma.



**Figura 7:** Representación esquemática de una célula de CIS.

En este tipo de células, la unión p-n está formada por el absorbente CIS (material p) y el CdS (material n). Para que un material pueda ser utilizado como absorbente en células de lámina delgada, debe tener una energía de gap ( $E_g$ ) adecuada para minimizar tanto las pérdidas debidas a la no-utilización de los fotones con energía menor a la del gap del material, como las pérdidas de la energía en exceso de aquellos

fotones con energía superior a la de dicho gap. Además debe cumplir otros requisitos como tener un coeficiente de absorción alto, ofrecer una resistencia baja al paso de la corriente fotogenerada y que los portadores fotogenerados tengan un tiempo de vida suficientemente largo como para producir fotocorriente. Respecto a la capa ventana, también tiene que tener una  $E_g$  adecuada para que permita el paso de la luz. Este valor, se encuentra alrededor de 2.3 o 2.4 eV. Además tiene que haber un buen acoplamiento entre las redes cristalinas y las afinidades electrónicas del absorbente y la capa ventana para que la recombinación en la interfase sea la mínima posible.

Dentro de las células de lámina delgada, las células de CIS han experimentado un progreso muy significativo en los últimos años, alcanzándose eficiencias del 18.8%<sup>18</sup>, en células de 1 cm<sup>2</sup>. En cuanto a los submódulos (~ 100 cm<sup>2</sup>) y módulos más grandes (~ 1000 cm<sup>2</sup>) los valores máximos rondan el 15% y 13%, respectivamente<sup>17</sup>. Estas discrepancias son debidas a heterogeneidades a lo largo del área del módulo<sup>3</sup>, a un incremento de las pérdidas debido a la interconexión en grandes áreas, y a<sup>18</sup> que es necesario un reajuste de todos los parámetros de los procesos de deposición<sup>17</sup> de las capas cuando se trabaja en grandes superficies.

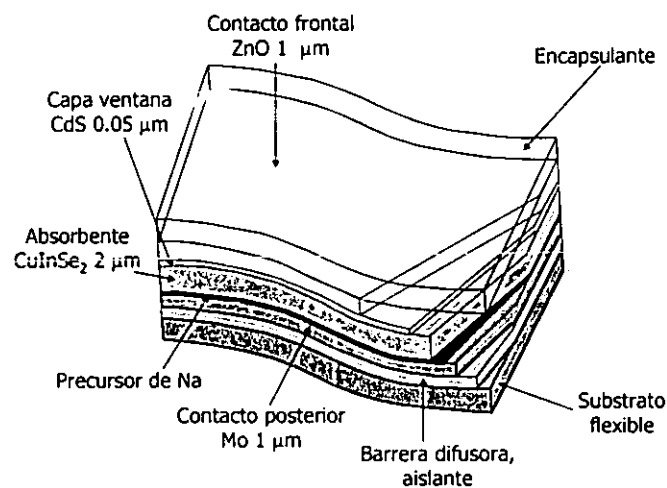
Las líneas de investigación actuales sobre células de CIS se encuentran encaminadas hacia el estudio de nuevos procesos de preparación y su aplicabilidad a los procesos de grandes áreas para la construcción directa de módulos integrados<sup>16</sup>. Otra de las tendencias de investigación se encuentra relacionada con la gran preocupación que existe en la actualidad por los aspectos medioambientales y la utilización de productos tóxicos. En este sentido, se están estudiando nuevos compuestos, alternativos al CdS para su aplicación como capa ventana, que sean menos peligrosos para el medioambiente<sup>19</sup>. Finalmente, la aplicación de este tipo de células a nuevos campos, como puede ser la integración en edificios y fachadas o aplicaciones espaciales, está llevando a la realización de trabajos de investigación para sustituir los substratos de vidrio por otros que sean flexibles que den lugar a células y módulos más ligeros y de fácil adaptación a cualquier superficie<sup>[20,21]</sup>.

### 1.3.2 Células de CIS sobre sustratos flexibles.

Se ha demostrado que las células solares de CIS presentan una mayor estabilidad y resistencia a la radiación que las células de silicio cristalino y AsGa<sup>[22,23]</sup> lo que las hace especialmente atractivas para aplicaciones espaciales. La utilización de sustratos de vidrio en este tipo de células resulta beneficiosa dadas las propiedades de este material. Entre estas propiedades se encuentran su estabilidad térmica hasta 600°C, su alta estabilidad química incluso en atmósfera de selenio, su baja rugosidad superficial y la aportación de sodio que difunde desde el vidrio al absorbente y que tiene un efecto beneficioso en las propiedades del mismo, lo que se traduce en una mejora de la eficiencia. Como contrapartida, la rigidez del vidrio limita enormemente sus aplicaciones.

La utilización de sustratos flexibles, además de permitir la fabricación de células/módulos flexibles, reduce el peso de los mismos obteniéndose una mayor potencia específica (definida como la relación entre la potencia eléctrica que se obtiene y el peso del módulo). Respecto a la selección de materiales que pueden ser utilizados como sustratos flexibles para células solares de lámina delgada, las investigaciones se centran en dos tipos: Polímeros<sup>[20,24]</sup> y chapas metálicas<sup>[18,21,25,26,27]</sup>. Los polímeros presentan las ventajas de ser ligeros, tener una superficie lisa y no necesitar ninguna capa aislante. Sin embargo, presentan el inconveniente de que poseen un elevado coeficiente de expansión térmica comparado con los del CIS y molibdeno que puede provocar grietas en ellos, además de la inestabilidad que presentan a altas temperaturas. Por estas razones, cuando se usan estos sustratos es necesario variar las condiciones de depósito del absorbente, para no alcanzar temperaturas superiores a 400°C<sup>20</sup>. La utilización de sustratos metálicos resuelve este problema ya que presentan buena estabilidad térmica y aceptables coeficientes de expansión térmica, pero presenta otros inconvenientes como son una alta rugosidad superficial y la necesidad de depositar una capa aislante que proteja los contactos eléctricos de las células y que actúe como capa barrera para evitar la difusión de componentes del sustrato al absorbente<sup>145</sup>. La penetración de estos componentes en el absorbente, contamina y degrada sus propiedades eléctricas y estructurales, conduciendo a pérdidas de eficiencia de las células<sup>21</sup>.

Como se puede ver en la Figura 8 la utilización de los substratos flexibles introduce algunas modificaciones en la estructura de la célula. En primer lugar, dado que estos substratos no contienen sodio, es necesario suministrar una fuente adicional de este elemento ya que proporciona un efecto beneficioso en el crecimiento y propiedades del CIS y por tanto en la calidad de la célula. Esta adición se realiza depositando una capa de algún compuesto que contenga sodio, como puede ser el NaF, antes de depositar el absorbente. La otra modificación principal se refiere a la necesidad de depositar una capa barrera/aislante cuando se utilizan substratos flexibles conductores, como es el caso de las chapas metálicas.



**Figura 8:** Representación esquemática de una célula de CIS sobre sustrato metálico flexible.

### 1.3.2.1 Películas barrera y aislantes.

Como ya hemos dicho anteriormente una de las funciones de la película que se deposita entre el sustrato metálico y el molibdeno es suministrar aislamiento eléctrico entre el sustrato metálico y las células interconectadas en el caso de la fabricación de módulos integrados. Esto es necesario para evitar cortocircuitos y derivaciones entre las distintas células del módulo. Otra de las funciones es la de evitar la difusión de impurezas del sustrato a las células. Por otro lado, dada la alta rugosidad superficial de

los metales sería conveniente que la película fuera capaz de disminuir la rugosidad de la superficie del metal así como de nivelarla. Esto mejoraría la deposición de las siguientes capas de la célula solar, reduciendo defectos y facilitando la adhesión, así como evitando los cortocircuitos entre el contacto frontal y posterior.

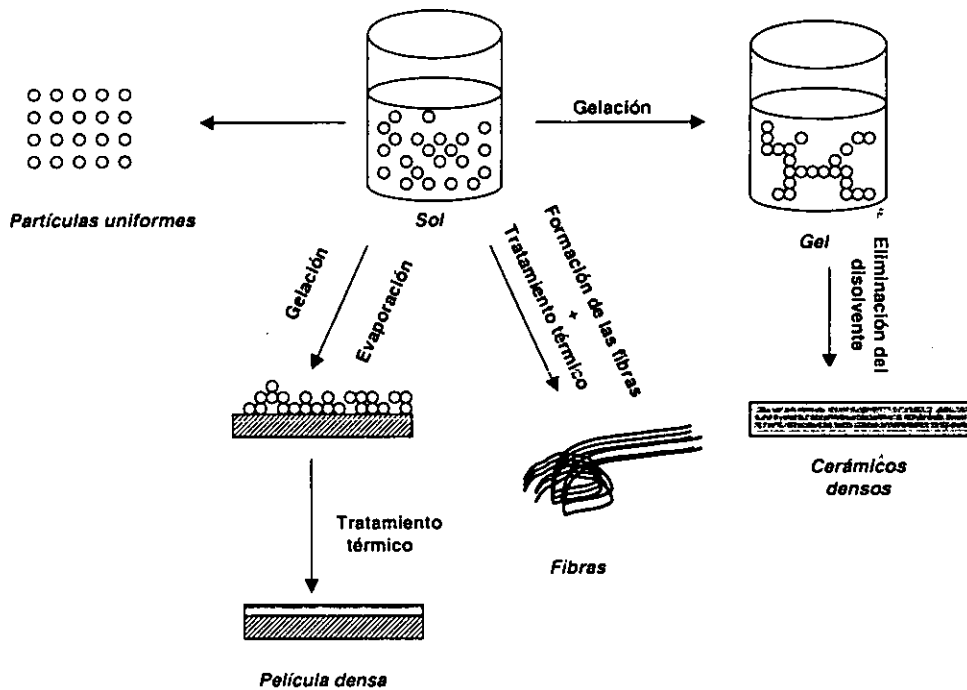
Los recubrimientos cerámicos (por ejemplo,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ) son utilizados habitualmente como barreras térmicas<sup>28</sup>, para proteger metales de la corrosión<sup>29</sup>, para prevenir la oxidación y degradación en aplicaciones de alta temperaturas<sup>[30,31]</sup>, etc. Estos recubrimientos son particularmente resistentes en ambientes químicamente agresivos, presentan buena estabilidad a altas temperaturas y no dañan el medioambiente. Por esta razón este tipo de películas parece especialmente atractivo para la aplicación en células solares, las cuales tienen que soportar temperaturas de aproximadamente 550°C durante la deposición del absorbente, así como tratamientos en atmósfera de selenio que son altamente reactivas. Normalmente, estas películas son depositadas por métodos de vacío, tanto físicos (PVD) como químicos (CVD). Aunque la deposición de películas por sol-gel sobre metales es relativamente reciente, en los últimos años se está produciendo un rápido desarrollo tecnológico, ya que las ventajas de este método lo convierte en una importante competencia para las técnicas tradicionales de deposición de este tipo de películas<sup>170</sup>.

#### 1.4 El procedimiento sol-gel.

La primera síntesis sol-gel apareció publicada en 1846<sup>32</sup> y presentaba la descomposición de ésteres ácidos silícicos en presencia de agua con la regeneración del alcohol y ácido silícico para producir un gel. Básicamente el proceso sol-gel consiste en la síntesis de una red inorgánica amorfa (al menos en los primeros pasos del proceso) a partir de una reacción química en disolución a baja temperatura. La formación de esta red, se produce por reacciones de hidrólisis y de condensación de los compuestos de partida. Se han descrito en la literatura dos rutas diferentes para la formación de la red, dependiendo de si el compuesto de partida es una solución acuosa de una sal inorgánica o un compuesto metalorgánico<sup>33</sup>. La química en la primera ruta es muy complicada a causa de las numerosas especies moleculares que pueden existir dependiendo del estado de oxidación,  $\text{pH}$  y concentración. La segunda ruta es la

utilizada en esta tesis para la preparación de los materiales y será explicada posteriormente.

En la Figura 9 se muestra un esquema general del proceso sol-gel con los distintos productos que pueden ser obtenidos mediante este procedimiento, siendo una de las aplicaciones la preparación de vidrios tanto de pequeño tamaño como monolitos.



**Figura 9:** Esquema general del procedimiento sol-gel y productos que pueden ser obtenidos mediante el mismo.

El punto más importante que aporta este procedimiento para la preparación de vidrios es la posibilidad de preparar a temperaturas bajas materiales muy puros con alto grado de homogeneidad, los cuales no siempre pueden conseguirse por los métodos tradicionales, bien porque requieren temperaturas de fusión difícilmente alcanzables, bien porque cristalizan o presentan fenómenos de inmiscibilidad<sup>[34,35]</sup>. Otra importante ventaja de este método es que pueden obtenerse vidrios de nuevas composiciones así

como la formación de fases en condiciones de no-equilibrio que resultarían inestables por otras técnicas de preparación. Así, se han obtenido vidrios de sílice dopados con neodimio<sup>36</sup> que tienen aplicaciones comerciales como amplificadores de fibra óptica y en sistemas láser de alta potencia, o vidrios dopados con erbio, que tienen un tremendo potencial como amplificadores de fibras a larga distancia y sistemas de comunicación, y cuya fabricación por sol-gel ha sido demostrada con éxito por Sumitomo Electric<sup>37</sup>.

Otra aplicación relativamente reciente del método sol-gel es la obtención de vidrios con índice de refracción gradado (GRIN) que son utilizados principalmente como lentes para fotocopiadoras compactas, máquinas de fax, endoscopios y lectores de discos compactos. Estas lentes están disponibles en el mercado y son obtenidas habitualmente mediante un proceso de intercambio de iones en el que una varilla de vidrio es inmersa en una sal fundida durante un tiempo. El ion metálico de la sal difunde en el vidrio y se intercambia con un ion procedente del mismo, produciendo un gradiente en el índice de refracción. Las lentes fabricadas por este método son menores de 3 mm de diámetro, mientras que el método sol-gel ofrece la posibilidad de fabricar lentes GRIN de diámetros mayores<sup>[38,39]</sup>, habiéndose fabricado ya lentes de 13 mm de diámetro<sup>40</sup>. Las composiciones que se han investigado para dichas lentes son varias, encontrándose entre ellas el sistema borosilicato-plomo-potasio o el sistema silicato-titania.

Frente a las ventajas presentadas para la preparación de vidrios por el procedimiento sol-gel hay que hablar también de dos inconvenientes principales: el elevado coste de las materias primas y la lentitud con que debe transcurrir el proceso para evitar la formación de grietas y la generación de roturas. Este último inconveniente es especialmente importante en el caso de la preparación de monolitos, aunque estas dificultades han sido parcialmente resueltas con la utilización de sílice coloidal como producto de partida<sup>41</sup> o de aditivos químicos de control de secado, como la formamida, que permiten la obtención de grandes geles secos monolíticos de forma rápida y rutinaria<sup>42</sup>. Una de las aplicaciones de los vidrios monolíticos es la obtención de preformas para estirar fibras ópticas produciéndose ya por la técnica de alcóxidos metálicos, varillas de hasta 30 cm de largo por 5-10 mm de diámetro<sup>43</sup>.

Otra de las aplicaciones del procedimiento sol-gel es la obtención de sistemas particulados ya sea en forma de polvo, granos o esferas. Los óxidos en polvo son



excelentes materiales de partida para materiales cerámicos policomponentes debido a su uniformidad en la composición química y tamaño de partícula muy fino. Además, polvos y granos cerámicos son utilizados como catalizadores, pigmentos, abrasivos, y superconductores de alta temperatura, entre otros. Las ventajas que presentan los polvos obtenidos por el procedimiento sol-gel frente a otros obtenidos por técnicas convencionales son la posibilidad de controlar el tamaño y forma, la homogeneidad a escala molecular y las bajas temperaturas de proceso. Entre los sólidos porosos de propiedades más interesantes destacan las microesferas de vidrio. Dichos materiales pueden prepararse con densidades de 0.15 a 0.38 g/cm<sup>3</sup>, lo que supone menos del 10% de la densidad del vidrio y los diámetros pueden controlarse en el rango de 10-200 μm. Estas microesferas son de gran utilidad y se han usado como relleno de peso ligero para plásticos y espumas sintéticas.

Otro ejemplo de la aplicabilidad del proceso sol-gel para la preparación de sistemas particulados es la fabricación de esferas de UO<sub>2</sub>, que son utilizadas como combustible nuclear y que fue una de las primeras aplicaciones del método sol-gel<sup>44</sup>. Asimismo, el método sol-gel permite obtener partículas con una superficie específica muy grande, lo que las hace especialmente interesantes para su aplicación como catalizadores, existiendo ya sistemas catalíticos Ni/SiO<sub>2</sub> preparados por este procedimiento<sup>45</sup>.

En cuanto a la producción de fibras, el procedimiento sol-gel se ha empleado tanto para la preparación de fibras vítreas como policristalinas. Durante el proceso se debe considerar la variación de la viscosidad con el tiempo, incluso a temperatura constante, debido a las pérdidas que se producen por evaporación y a la contracción de los poros. Las ventajas del procedimiento sol-gel en este campo son la pureza, la versatilidad de composiciones, y la homogeneidad del material resultante, aunque en realidad la principal ventaja que presenta es la posibilidad de obtener a temperatura ambiente fibras refractarias y de alta durabilidad química que serían extremadamente difíciles de obtener por los métodos convencionales. Un buen ejemplo de esto lo tenemos en las fibras de SiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> que se usan para refuerzo de hormigón y que son preparadas por el método sol-gel<sup>46</sup>. La preparación de vidrios que contengan más del 20% de ZrO<sub>2</sub> es imposible o muy difícil de obtener por los métodos convencionales dadas las elevadas temperaturas de fusión y la tendencia a cristalizar en frío.

La Tabla 2 muestra a modo de ejemplo fibras comerciales preparadas por el método sol-gel con algunas de sus propiedades. La flexibilidad y la resistencia que presentan las fibras preparadas por el método sol-gel, permiten la fabricación de tejidos refractarios a partir de ellas usando procesos textiles convencionales. Estos tejidos tienen multitud de aplicaciones como son la filtración de partículas a alta temperatura (donde la resistencia a gases corrosivos como el ácido sulfúrico es importante), cortinas de fuego, cables, materiales para hornos, etc.

**Tabla 2:** Propiedades de fibras cerámicas comerciales formadas por procesos sol-gel<sup>47</sup>.

Fabricantes	Nombre Producto	Composición	Resistencia de tensión (Mpa)	Módulo Tensión (Gpa)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )
3M	Nextel 312	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub> , B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1750	154	2.70
3M	Nextel 440	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub> , B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2100	189	3.05
3M	Nextel 480	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub> , B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2275	224	3.05
Du pont	PRD - 166	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ZrO <sub>2</sub>	2100	385	4.20
Du Pont	FP	α Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1400	3583	3.90
Sumitomo		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub>	2200	230	3.20

La preparación de películas representa la primera aplicación comercial de la tecnología sol-gel<sup>48</sup> y en los últimos años muchas aplicaciones nuevas están apareciendo para estos productos. A continuación se presenta la obtención de películas por el proceso sol-gel en un apartado especial, ya que es la tecnología utilizada en la elaboración de esta tesis.

## **1.5 Preparación de películas por el procedimiento sol-gel.**

### **1.5.1 Introducción**

El proceso sol-gel es una vía alternativa para la obtención de películas, particularmente atractiva para grandes tamaños de muestra. Además, presenta la serie ventaja técnica de que utiliza un equipo más simple que los usados en PVD, CVD y pulverización pirolítica y por otro lado permite obtener películas de óxidos multicomponentes de naturaleza complicada o de producir estructuras multicapa.

Existen dos tipos de sistemas que pueden ser utilizados para la preparación de películas de óxidos. El primer tipo consiste en una disolución de un precursor que se convierte en óxido después de su aplicación en el sustrato. Esta disolución cambia su viscosidad al evaporarse el disolvente y finalmente gelifica en la superficie del sustrato. La conversión completa a óxido requiere un tratamiento térmico posterior con el que se obtiene una película dura y densa de material. Esta conversión a óxido implica una pérdida de peso (de materia orgánica) que conduce a una disminución de espesor de la película. Este sistema se denomina polimérico. El segundo tipo consiste en una suspensión coloidal del óxido en un medio líquido adecuado, es decir, la conversión a óxido tiene lugar antes de su aplicación a la superficie del sustrato. Prácticamente no se producen cambios en la viscosidad, y, muchas veces, ocurre una precipitación más que una gelación a altas concentraciones. Las películas obtenidas por esta ruta denominada coloidal, son porosas, poco adherentes y libres de tensiones. En nuestro caso, se ha utilizado el primer tipo para la preparación de los materiales estudiados en este trabajo de tesis doctoral.

Uno de los factores que hay que tener en cuenta para la preparación de películas por sol-gel es la limpieza del sustrato. La limpieza de la superficie del sustrato es una operación básica para la obtención de una película sin defectos ya que el sustrato debe ser mojado uniformemente por la disolución. La limpieza de los sustratos con disolventes orgánicos en un baño de ultrasonidos es un proceso ampliamente utilizado. Dependiendo del sustrato, a veces es necesaria la utilización de tratamientos más agresivos, como ataques químicos, o pulidos de la superficie. Las superficies pulidas son las más adecuadas ya que las superficies rugosas con arañazos o

defectos pueden alterar el mojado uniforme de la superficie del sustrato con la disolución.

A continuación se describen las etapas a seguir para la preparación de las películas por sol-gel: Preparación del sol (ap.1.5.2), aplicación del sol sobre el sustrato (ap.1.5.3) y secado y sinterizado de la película (ap.1.5.4).

### **1.5.2 Preparación del sol precursor: alcóxidos metálicos**

Para la elección de los componentes que van a formar el sol hay que tener en cuenta algunos factores, como por ejemplo que el disolvente utilizado debe tener una baja tensión superficial que favorezca el mojado uniforme de la superficie del sustrato, así como ser razonablemente volátiles para que se evaporen rápidamente. Los alcoholes alifáticos cumplen estas dos condiciones por lo que son muy utilizados como disolventes en procesos sol-gel. En muchos casos se añaden agentes humectantes o reductores de tensión superficial para mejorar las propiedades de la solución. Por otro lado, los precursores utilizados deben poseer ciertas propiedades tales como una adecuada solubilidad en el disolvente elegido, y una nula o muy baja tendencia a la cristalización con la evaporación del disolvente. Los alcóxidos metálicos son productos muy utilizados como materiales de partida en la síntesis de óxidos metálicos, tanto en CVD como en sol-gel. Estos compuestos están formados por un átomo metálico enlazado a uno o más grupos alquilo a través de un átomo de oxígeno. Pueden ser considerados como derivados de alcoholes en los que el hidrógeno del grupo hidroxilo es reemplazado por un metal. La propiedad más destacable de estos compuestos es la facilidad para hidrolizarse, siendo la velocidad de hidrólisis proporcional al carácter electropositivo del metal o su habilidad para coordinarse.

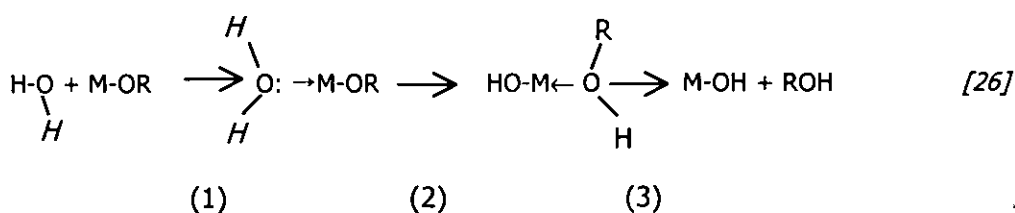
#### **1.5.2.1 Hidrólisis y condensación de los alcóxidos metálicos.**

Los alcóxidos metálicos son, en general, muy reactivos debido a que los grupos OR siendo altamente electronegativos estabilizan el metal M en su más alto estado de oxidación y lo hacen muy susceptible al ataque nucleófilo. Dos procesos químicos, hidrólisis y condensación, están involucrados en la formación de la red de óxido a partir

de los alcóxidos metálicos. La reacción de hidrólisis puede ser escrita de manera global de la siguiente forma:



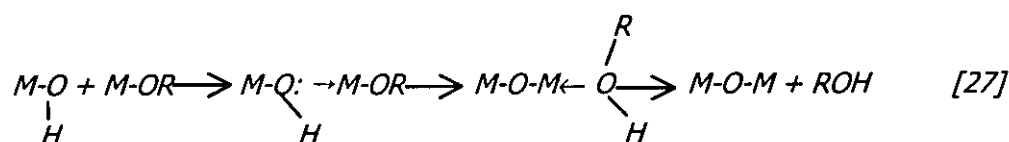
La reacción de hidrólisis se produce al añadir agua o una disolución de agua/alcohol a un alcóxido dando lugar a un enlace M-OH. En la literatura se ha propuesto un mecanismo de hidrólisis que ocurre en tres pasos<sup>[49,33]</sup> y que se muestra en la siguiente reacción:



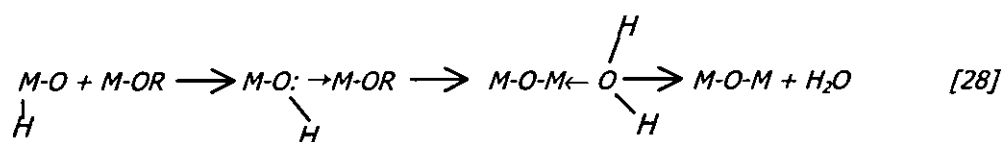
El primer paso es la adición nucleófila de una molécula de agua al átomo metálico M que se encuentra cargado positivamente, y esto conduce a un estado de transición donde el número de coordinación de M ha sido aumentado en uno. El segundo paso implica la transferencia de un protón de la molécula de agua a un oxígeno cargado negativamente de un grupo OR adyacente. El tercer paso es la salida del mejor grupo saliente que debería ser la especie cargada más positivamente dentro del estado de transición. Este proceso sigue un mecanismo de sustitución nucleófila y su termodinámica está gobernado por el carácter nucleófilo de la molécula que entra y el carácter electrófilo del átomo metálico. Por otro lado, la cinética de la sustitución nucleófila y por tanto, de la reacción de hidrólisis del alcóxido metálico dependerá de la diferencia entre el número de coordinación máximo N del átomo metálico y su estado de oxidación z, es decir (N-z). A mayor diferencia entre estos números menor energía de activación asociada a la adición nucleófila y por tanto, mayor velocidad de hidrólisis. Asimismo, cuanto más ácido sea el protón que se va a transferir, menor será la energía de activación asociada a esta transferencia.

La condensación es también un proceso complejo y puede ocurrir tan pronto se generen los grupos M-OH. Dependiendo de las condiciones experimentales, tres mecanismos de condensación entran en competencia<sup>33</sup>:

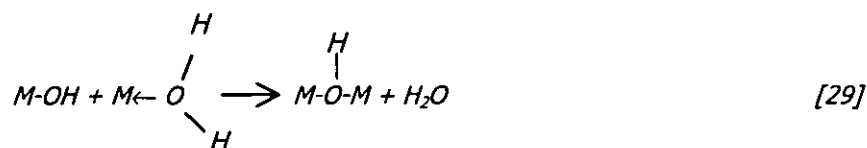
- El primero es una reacción de condensación alcohólica en la que se forma un enlace M-O-M a través de la eliminación de una molécula de alcohol. El mecanismo es básicamente el mismo que en el caso de la hidrólisis siendo reemplazado el protón por un átomo M. Consecuentemente, la termodinámica y cinética de esta reacción está gobernada por los mismos parámetros que en el caso de la hidrólisis.



- El segundo tipo es una reacción que sigue el mismo mecanismo que la condensación alcohólica pero el grupo R de la especie saliente es un protón, siendo así el grupo saliente una molécula de agua en vez de una molécula de alcohol.



- Cuando N-z es mayor que cero, es decir la coordinación del átomo metálico no está satisfecha puede ocurrir el tercer mecanismo de condensación, en el que se produce la formación de complejos de coordinación por medio de puentes de grupos hidroxilo, siendo el grupo saliente una molécula de alcohol ó una molécula de agua:



Estas cuatro reacciones (hidrólisis, y los tres tipos de condensación) pueden estar involucradas en la transformación de un precursor molecular en una red de óxido. La estructura y morfología del óxido resultante depende en gran medida de la contribución relativa de cada una de ellas. Estas contribuciones pueden ser optimizadas mediante el ajuste de las condiciones experimentales tanto las relativas a parámetros internos (naturaleza del átomo metálico y de los grupos alquilo del alcóxido...) como a

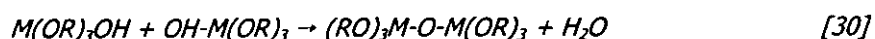
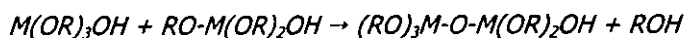
parámetros externos (proporción agua/alcóxido, catalizador, concentración, disolvente, temperatura de reacción...). Un hecho que hay que tener en cuenta es que una vez que ha comenzado el proceso de hidrólisis en un sistema no puede ser detenido, incluso en el caso en que se detuviera la adición de agua. La reorganización de oligómeros o polímeros para la formación de la red tridimensional puede tener lugar durante un largo periodo de tiempo.

### 1.5.2.2 Comparación de los alcóxidos de silicio y los alcóxidos de titanio.

Hasta aquí hemos hablado en general de los alcóxidos metálicos y las reacciones que se pueden producir en el proceso sol-gel, pero como ya hemos dicho la naturaleza del átomo metálico del alcóxido influye directamente en la reactividad del alcóxido, facilitando o dificultando dichas reacciones. Como para preparar los materiales de esta tesis ( $\text{SiO}_2$  y  $\text{TiO}_2$ ) se han utilizado alcóxidos de silicio y de titanio, respectivamente, a continuación se presenta una comparación de las reactividades de estos compuestos, lo que nos permitirá entender los procesos que ocurren concretamente en nuestro caso.

El titanio, al igual que el resto de los elementos de transición, es más electropositivo que el silicio. Por ejemplo, la carga parcial positiva  $\delta$  del silicio en el tetraetilortosilicato (TEOS) es + 0.32 mientras la del titanio en el tetraetóxido de titanio (TEOTi) es +0.63<sup>33</sup>, lo que hace que la hidrólisis de los alcóxidos de titanio sea más fácil que en el caso de los alcóxidos de silicio. De hecho, hoy en día es ampliamente sabido que los alcóxidos de silicio no son muy reactivos con el agua, siendo necesaria la presencia de catalizadores que completen y aceleren la reacción de hidrólisis de dichos compuestos<sup>[33,47]</sup>. Además de que la menor carga parcial positiva del silicio lo haga menos susceptible al ataque nucleófilo, el hecho de que el estado de oxidación y el número de coordinación del silicio sean iguales ( $N=Z=4$ ) hace que la expansión de coordinación no ocurra espontáneamente con reactivos nucleófilos. Así, la constante de la hidrólisis de las especies  $\text{Ti}(\text{OR})_4$  es al menos cinco ordenes de magnitud mayor que para las especies  $\text{Si}(\text{OR})_4$ <sup>33</sup>.

Las especies parcialmente hidrolizadas tales como  $\text{M}(\text{OR})_3(\text{OH})$ , siendo M silicio o titanio pueden sufrir dos procesos distintos de condensación:



Se ha comprobado experimentalmente que aunque el primer proceso de condensación debería ser el favorecido termodinámicamente, en el caso del silicio resulta favorecido el segundo proceso más que el primero<sup>50</sup>. También se ha comprobado que la condensación es un proceso mucho más lento para los alcóxidos de silicio que para los de titanio<sup>47</sup>.

En cuanto a la estructura molecular de los alcóxidos metálicos, también se encuentran diferencias entre los alcóxidos de silicio y de titanio. El hecho de que el estado de oxidación del titanio sea 4, mientras su número de coordinación habitual sea 6, indica que la coordinación completa del titanio no está satisfecha en alcóxidos monoméricos de este metal. Consecuentemente, el titanio tiende a aumentar su número de coordinación usando sus orbitales d vacantes para aceptar pares aislados de oxígeno o nitrógeno de ligandos nucleófilos. Cuando se encuentran disueltos en disolventes no polares, la expansión de coordinación se consigue vía puentes alcoxi OR, conduciendo a la formación de oligómeros más o menos densos en los que el titanio alcanza un número de coordinación mayor. De todo esto se concluye que los alcóxidos de titanio presentan estructuras oligoméricas, habiéndose comprobado por absorción de rayos X que por ejemplo el tetrabutiltitánato (TBuTi) es un oligómero pentacoordinado con distancias Ti-Ti de unos 3.09 Å<sup>51</sup>. En el caso de los alcóxidos de silicio, su estado de oxidación es 4, al igual que su número de coordinación habitual, por lo tanto, los alcóxidos Si(OR)<sub>4</sub> son monoméricos y presentan estructuras tetraédricas<sup>56</sup>.

La mayoría de los alcóxidos que se emplean como productos de partida en el procedimiento sol-gel son comerciales y la menor parte de ellos se puede sintetizar en el laboratorio. En el caso del silicio los alcóxidos que se utilizan normalmente son el tetraetilortosilicato y el tetrametilortosilicato, que son abreviados en la literatura como TEOS y TMOS, respectivamente. También se utilizan alquilalcóxidos de fórmulas generales R'Si(OR)<sub>3</sub> o R'<sub>2</sub>Si(OR)<sub>2</sub>, donde R' representa un sustituyente orgánico no hidrolizable, lo que permite reducir el número de posiciones susceptibles de formar

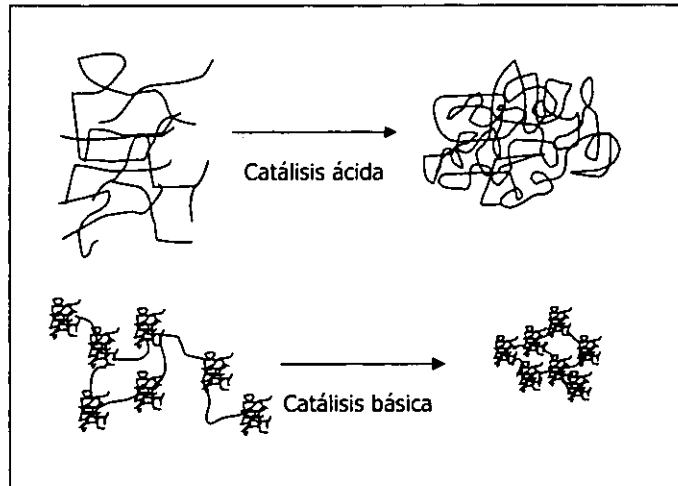


enlaces Si-O-Si en el alcóxido o impartir un carácter orgánico a la red tridimensional formada. Un ejemplo de alquilalcóxido utilizado en estos procesos, es el metiltrietoxisilano (MTES). En el caso del titanio se utilizan tanto el tetraetilortotitanato (TEOTi)<sup>[52,53]</sup>, como el tetrapropilortotitanato (TPOTi)<sup>54</sup>, y el tetrabutilortotitanato (TBuTi)<sup>[55,179]</sup>. La elección de utilizar uno u otro dependerá de las películas que se quieran sintetizar así como de sus aplicaciones, ya que, por ejemplo, la resistencia a la hidrólisis aumenta con el aumento de la longitud de la cadena alquilo<sup>56</sup>, entre otras cosas por el efecto estérico de los grupos alquilo, y cuanto mayor es la longitud, tienden a producirse unidades poliméricas mas pequeñas<sup>57</sup>.

Algunos alcóxidos metálicos son poco sensibles a la humedad del aire (TEOS, NaOME, Al(OiPr)<sub>3</sub>, etc.) y se pueden almacenar durante cierto tiempo sin precauciones especiales, mientras que otros (Ti(Oet)<sub>4</sub>, Zr(OeT)<sub>4</sub>, B(OMe)<sub>3</sub>, etc) sufren hidrólisis al aire y es necesario almacenarlos en recipientes cerrados o en atmósfera seca.

Las velocidades de hidrólisis y condensación de los alcóxidos metálicos pueden verse influenciadas por la presencia de catalizadores. En el caso de los alcóxidos de silicio, los cuales presentan una baja velocidad de hidrólisis, esta reacción puede acelerarse con la presencia de catalizadores. La catálisis en medio ácido (HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HAc) da lugar a la formación de cadenas lineales tridimensionales, obteniéndose estructuras más compactas. Por otro lado, la catálisis en medio básico (NH<sub>4</sub>OH, NaOH) conduce a la formación de polímeros esféricos cuyo tamaño dependerá del pH utilizado, los cuales dan lugar a estructuras más porosas. La Figura 10 muestra una representación esquemática de las estructuras obtenidas para los dos tipos de catálisis.

En el caso de los alcóxidos de titanio, el efecto producido es el contrario. Dada la alta reactividad de estos compuestos en presencia de agua, con la presencia de ácidos y bases se controlan las velocidades de hidrólisis y condensación de manera que se previene la rápida precipitación o gelación de estos compuestos. Así, a modo de ejemplo, M. Kallala y colaboradores<sup>55</sup> realizaron un estudio del sistema TBuTi/ButOH/H<sub>2</sub>O/HCl que muestra que manteniendo el resto de las proporciones constantes, y siendo la concentración del precursor 1, para una relación (H<sup>+</sup>)/(Ti) menor de 0.005, se observaba la precipitación del sistema, para una relación mayor de 0.005 y menor de 0.01, se producía la gelificación del sistema y para relaciones mayores de 0.01, se obtenían soles estables durante un largo periodo de tiempo.



**Figura 10:** Estructuras que presentan los geles cuando son catalizados en medio ácido y básico<sup>58</sup>.

La temperatura de reacción de los sistemas sol-gel es otra variable con la que se puede jugar. En general, cuando se aumenta la temperatura de reacción, se facilita la difusión dando lugar a la formación de polímeros mayores con mayor contenido en óxido.

En función del material a preparar y la aplicación de éste, la composición del sol precursor debe ajustarse cuidadosamente para obtener las propiedades deseadas. Por ejemplo, en nuestro caso, las películas de  $\text{SiO}_2$  tienen que ser densas y compactas, para que cumplan con sus funciones bloqueantes mientras que las películas de  $\text{TiO}_2$  tienen que ser de espesores muy pequeños y con estructura más bien porosa para asegurar una buena adhesión sobre la superficie texturizada de las obleas de silicio y para obtener unas buenas propiedades AR.

### 1.5.3 Métodos de aplicación del sol en el sustrato.

Una vez preparado el sol, se puede depositar la película sobre el sustrato de cuatro maneras: inmersión o dip coating, centrifugación o spin coating, deposición por flujo laminar y pulverización<sup>59</sup>. De estos procesos el que ofrece mejor control de la

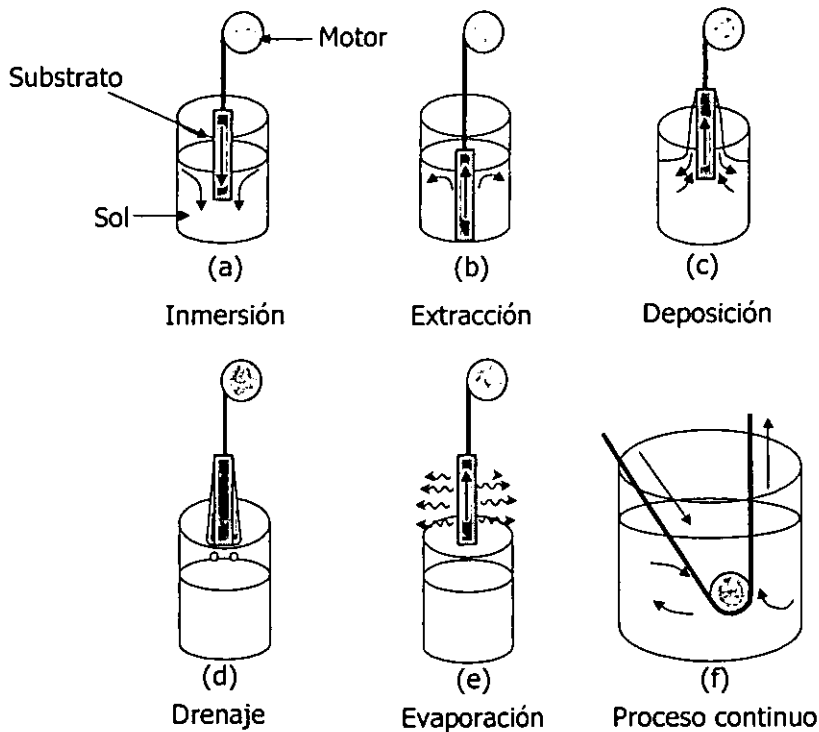
homogeneidad y espesor del recubrimiento es el de inmersión, que ha sido el utilizado en esta tesis.

### Método de inmersión o dip coating

Este método es el más extendido habiéndose comercializado en 1959, y Schott Glass Technologies, Inc. produce anualmente millones de metros cuadrados de capas de óxidos para aplicaciones ópticas sobre vidrio, mediante esta técnica<sup>46</sup>. Muchas de estas capas son monocapas o multicapas interferenciales del sistema binario  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  siendo uno de sus productos más destacables las capas IROX<sup>®</sup> sobre vidrio que son utilizados en fachadas de edificios y que consisten en una capa de  $\text{TiO}_2$  con Paladio de manera que el  $\text{TiO}_2$  controla la reflectividad y el contenido de paladio suministra la absorción deseada.

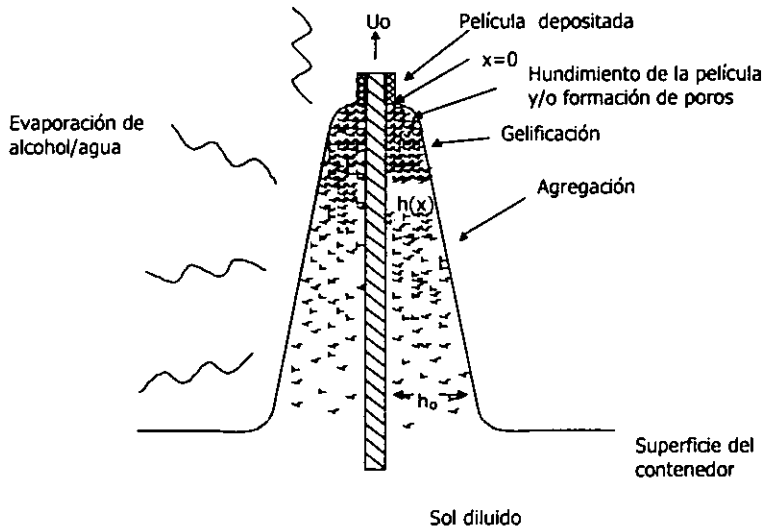
La Figura 11 (a-e) representa un esquema de las etapas que componen el método de inmersión<sup>60</sup>. La disolución con los precursores se encuentra en un recipiente y la muestra es sumergida y extraída a continuación de dicha solución a una velocidad uniforme mediante un alambre enrollado alrededor de un tambor y conectado a un motor. El desplazamiento del substrato hace que la película de líquido parcialmente resbale y retorne al recipiente mientras que otra parte se adhiere al substrato y gelifica durante la evaporación del disolvente. El recipiente y el motor deben estar aislados de vibraciones y corrientes de aire para asegurar que la superficie de la disolución permanece completamente inalterada. La menor alteración durante la extracción de la muestra se traducirá en heterogeneidades en la película.

Como el disolvente se evapora y el exceso de líquido escurre a lo largo del substrato, la película atrapada en la superficie adquiere una forma de cuña que termina en una línea de secado bien definida ( $x=0$ ). Durante el adelgazamiento de la película, las especies inorgánicas son concentradas por evaporación del disolvente, produciéndose la agregación, gelificación y secado final, para formar un gel seco denominado xerogel. La Figura 12 muestra un esquema de los diferentes procesos que se dan durante y tras la deposición de la película, por el método de inmersión.



**Figura 11:** Esquema de las etapas que se componen el método de inmersión (a-e); esquema del proceso en modo continuo (f)

En el método de inmersión se produce un solapamiento del proceso de deposición de la película con el proceso de secado, siendo más acusado cuanto más lenta es la extracción de la muestra. Este solapamiento establece una competición entre la evaporación (que compacta la estructura) y la continuación de las reacciones de condensación (que endurecen la estructura, aumentando la resistencia a la compactación). En la obtención de vidrios o cerámicos monolíticos la gelación y el secado son procesos que se dan separadamente. Comparado con este sistema, en la preparación de películas, la agregación, gelación y secado ocurre en segundos o minutos, mientras que en el caso de los vidrios ocurre en días o semanas. La corta duración de las etapas de deposición y secado hace que las películas experimenten un menor envejecimiento que los vidrios, y esto resulta en estructuras más compactas.



**Figura 12:** Esquema de los diferentes procesos que se dan durante y tras la deposición de la película, por el método de inmersión.

La extracción a velocidad constante está especialmente indicada para muestras planas o con simetría de revolución, puesto que una variación en el ángulo que forma el substrato con el sol va a producir una variación del espesor. El espesor de la película es función principalmente, de la concentración y viscosidad del sol precursor, así como de la velocidad de extracción. A mayor velocidad de extracción, mayor espesor de la película. Cuando la velocidad de extracción y la viscosidad del líquido son bajas, como ocurre normalmente en el proceso sol-gel, el espesor de la capa de sol atrapada por la superficie  $t_o$  es tal que se relaciona con la resistencia viscosa  $\eta U_o/t$ , la fuerza de la gravedad  $\rho gh$  y la tensión superficial líquido-vapor  $\gamma_{LV}$  de acuerdo con la relación desarrollada por Landau y Levich:

$$t_o = 0.94(\eta U_o)^{2/3} / \gamma^{1/6}_{LV} (\rho g)^{1/2} \quad [31]$$

Esta expresión fue desarrollada para líquidos puros y no tiene en cuenta la evaporación ni el secado de la película. Su aplicabilidad se ha examinado en un número de casos limitados. La relación entre la velocidad de extracción y el espesor de la película, ha sido estudiada experimentalmente por un gran número de autores, y depende de muchos factores como el sistema a estudiar, las velocidades que se consideran, etc. Así se ha

obtenido que el espesor es directamente proporcional a  $U^{1/2}$  [61], a  $U^{0.6}$  [62], ó directamente proporcional a la velocidad de extracción<sup>[63,64]</sup>.

En este método de aplicación del sol en el sustrato, el sol se distribuye uniformemente a lo largo de la superficie a recubrir hasta llegar a los bordes de la misma. En estas zonas el sol no puede seguir distribuyéndose homogéneamente, por lo que se produce una acumulación de material en los bordes. Este fenómeno se conoce como efecto de borde e implica un aumento de espesor en dichas zonas, por lo que es necesario eliminar aproximadamente 5-10 mm de los laterales y el borde inferior de la muestra para asegurar una perfecta homogeneidad del recubrimiento en el sustrato<sup>65</sup>.

Las principales ventajas de este método son la elevada homogeneidad de las películas obtenidas, el hecho de poder realizar depósitos en multicapa lo que nos permite obtener materiales con una gran variedad de propiedades ópticas, y la posibilidad de recubrir sustratos de gran tamaño, disminuyendo en muchos casos el coste del método con el aumento de las dimensiones de los sustratos<sup>65</sup>.

Como ya hemos comentado anteriormente, Schott utiliza este método de manera industrial con equipos altamente automatizados para recubrir un gran número de sustratos de vidrio con un máximo de tres capas. Así fabrica por ejemplo, los vidrios Calorex que funcionan como escudos solares o los espejos para automóviles<sup>65</sup>. Asimismo, utilizan instalaciones más pequeñas y menos automatizadas para depositar sistemas multicapa (de hasta 15 capas) y cuando el volumen de producción es pequeño. Esta técnica también puede utilizarse de manera continua presentando muchas ventajas para su aplicación en la industria, tal y como se encuentra representado en la Figura 11 (f).

#### Método de centrifugación o Spin Coating

Este método debe su desarrollo a la industria microelectrónica donde representa un método rápido y eficiente para recubrir obleas de silicio. El dispositivo utilizado, en su forma más simple, se muestra en la Figura 13. El sustrato se fija a una tabla giratoria movida por un motor, y el sol se aplica desde un recipiente apropiado.

Básicamente hay tres pasos en el proceso. En el primero, un exceso de líquido es aplicado sobre el sustrato, que puede estar parado o girando a velocidad lenta o

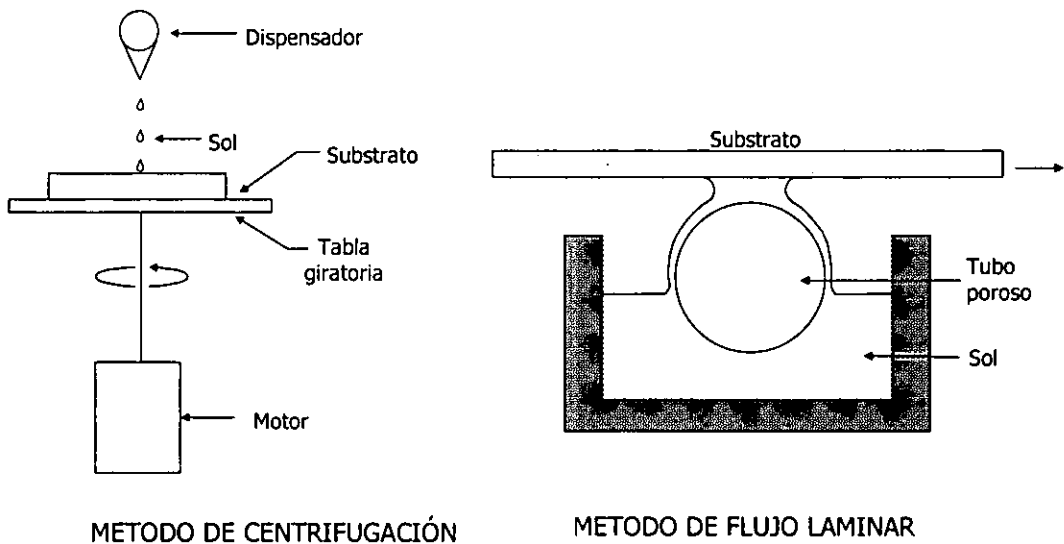
rápida. Normalmente, el líquido se aplica en el centro del sustrato con el recipiente estacionario, aunque alternativamente, se puede aplicar empezando en el centro y moviendo el recipiente radialmente hacia el borde del sustrato o en sentido contrario, empezando en el borde y terminando en el centro. La superficie del sustrato queda entonces inundada con un exceso de sol. En el segundo paso, el sustrato es puesto en movimiento, si no se había puesto ya, y la película del líquido se desplaza radialmente hacia fuera desde el centro, movida por la fuerza centrífuga que se genera por la rotación del sustrato. El exceso de líquido se acumula en los bordes, desprendiéndose y la superficie del sustrato queda así cubierta completamente con una fina capa de líquido. En el tercer paso el disolvente se evapora, y se produce la gelificación del sol debido al aumento de concentración de los componentes no volátiles del sol.

En las condiciones apropiadas se obtiene un recubrimiento muy uniforme, aunque pueden surgir complicaciones, como por ejemplo que la evaporación del disolvente se produzca a la vez que la capa de sol se extiende sobre la superficie del sustrato. Esto puede provocar cambios de temperatura y viscosidad en la película, durante su aplicación, dando lugar a heterogeneidades en la misma. Así, un efecto muy común producido por la evaporación rápida del disolvente, es la formación de líneas radiales en la película, desde el centro hacia el borde del sustrato, producidas por los diferentes espesores. Por otro lado, la utilización de soles no-newtonianos, en los que la viscosidad depende de la velocidad de corte, dará lugar a películas con espesores mayores en el centro que en los bordes del sustrato, debido a la menor velocidad de corte que se produce en el centro, haciendo la viscosidad mayor en ese punto.

El fundamento de este método se basa en el equilibrio entre dos fuerzas: por un lado la fuerza centrífuga que empuja la película de líquido hacia fuera, y por otro lado la fuerza de fricción que actúa radialmente hacia el centro<sup>66</sup>. Otros factores como la viscosidad, la tensión superficial y los cambios de temperatura producidos por la evaporación del disolvente también influyen en este método. El espesor de la película varía con la velocidad de rotación y con la concentración del sol.

El método de centrifugación presenta algunas ventajas respecto a los otros métodos de preparación de películas por sol-gel como son que se necesita una pequeña cantidad de sol para realizar los recubrimientos, que es un proceso muy rápido y que existe una gran variedad de equipos comerciales. Como contrapartida, se encuentra

limitado por la forma de los sustratos, ya que solo se obtienen buenos resultados con sustratos circulares, y con el tamaño de los mismos, que tiene que ser pequeño para poder mantenerse sujetos mientras son girados a velocidades de rotación de 1000-4000 r.p.m.



**Figura 13:** Esquema del dispositivo utilizado en los métodos de centrifugación y de flujo laminar.

#### Método de flujo laminar o meniscous coating

El proceso de flujo laminar es un método relativamente nuevo. El esquema del equipo utilizado en su forma más simple se muestra en la Figura 13. En este método el sol se bombea desde el interior de un tubo metálico poroso y fluye hacia la superficie a través de los poros formando una película continua de líquido en el exterior del tubo. El sol sobrante escurre y puede ser almacenado en un recipiente para su reciclaje. El sustrato se pone en contacto con la película de sol de manera que se forma un estrecho menisco entre éste y el tubo y después se desplaza horizontalmente. Una película de líquido queda adherida al sustrato mientras este se mueve y tras evaporarse el disolvente se forma el recubrimiento.



Este proceso requiere ciertas precauciones para obtener depósitos de buena calidad, como son la limpieza, la ausencia de vibraciones y un movimiento suave del sustrato que es un factor muy importante para evitar vibraciones en el menisco. El hecho de que el sol pueda ser reciclado, conlleva un especial cuidado para que no se produzca contaminación en el mismo de partículas procedentes de restos de película de los bordes del sustrato, que al tener un mayor espesor puedan romperse y caer de nuevo en el recipiente. La velocidad de desplazamiento del sustrato se presenta como el parámetro que permite controlar más directamente el espesor, siendo proporcional a la velocidad de desplazamiento elevada a  $2/3$ , además de las propiedades propias del proceso sol-gel como son la viscosidad, tensión superficial y densidad.

Las ventajas que presenta este método son, que se requieren pequeñas cantidades de sol para recubrir incluso sustratos grandes, y que la aplicación de multicapas de diferentes materiales puede ser realizada de una manera sencilla utilizando diferentes tubos. Por otro lado, las desventajas se refieren a que no es un proceso apropiado para sustratos pequeños debido a la relativa complejidad del aparato, particularmente del soporte de la muestra, que solo es aplicable a sustratos planos, y que no se pueden recubrir directamente las dos caras del sustrato.

La Tabla 3 presenta un resumen de las principales características de estas tres técnicas para depositar películas por sol-gel<sup>67</sup>:

**Tabla 3.** Resumen de las principales características de los métodos de inmersión, centrifugación y flujo laminar para la preparación de láminas delgadas por sol-gel.

Características	Método de inmersión (Dip-coating)	Método de centrifugación (Spin-coating)	Método de flujo laminar (Meniscous coating)
Tamaño de sustrato	Mediano-grande	Pequeño-mediano	Mediano-grande
Recubrimiento del sustrato	Dos caras	Una cara	Una cara
Homogeneidad del depósito	Buena	Buena	Buena
Limitación tamaño sustrato	No hay limitación	Solo pequeños-medianos	Limitado al tamaño aplicador
Limitación forma sustrato	Limitada	Solo sustratos planos	Solo sustratos planos
Capacidad de escalado	Excelente	Regular	Buena
Coste de equipo	Bajo-moderado	Bajo-moderado	Moderado

### Pulverización

En este método, la solución precursora se deposita sobre el sustrato en finas gotas, por medio de un pulverizador que utiliza una corriente de aire u otro gas a presión como propelente. La pulverización se realiza mediante dispositivos ultrasónicos que permiten un tamaño de gota muy pequeño para conseguir una buena homogeneidad. Este método de deposición se diferencia de la pirólisis de aerosoles, que en algunos casos utiliza soluciones similares, en que el sustrato a recubrir está a temperatura ambiente.

El proceso está controlado tanto por parámetros propios del equipo tales como la velocidad de pulverización, el tamaño y distribución de las partículas, el gas vehículo, el tipo y distribución de las toberas, como por las condiciones de la solución como la viscosidad, densidad y concentración de la solución. Esta técnica está especialmente indicada para sustratos que no son planos o no tienen simetría de revolución, para muestras pequeñas realizadas en cadena y aquellas en las que el efecto de borde supone una seria limitación. Así, se han aplicado películas antireflectantes sobre pantallas de ordenador por este método con resultados muy prometedores<sup>68</sup>.

#### **1.5.4 Secado y sinterizado de las películas (tratamientos térmicos)**

Sea cual sea el método de aplicación del sol sobre el sustrato, siempre es necesario un tratamiento térmico posterior para la obtención de la película de óxido.

En el caso particular del método de inmersión, que es el que se ha utilizado para la preparación de películas en nuestro caso, el secado se solapa con la deposición de la película, como hemos dicho anteriormente. Durante el secado, la película adherida al sustrato, que está formada por redes sólidas con poros llenos de líquido, sufre una reducción de volumen producida por la eliminación del líquido de los poros. Al estar la película adherida al sustrato esta reducción de volumen se consigue disminuyendo el espesor de la misma. Durante este proceso, se producen tensiones en la superficie que pueden originar grietas en la película. Estas grietas aparecen cuando el espesor de la película es mayor de un determinado valor, denominado espesor crítico existiendo varias estrategias para evitar la aparición de las mismas.

Las interacciones químicas o físicas del líquido con las paredes de los poros son una de las principales causas de las fuerzas de capilaridad y de la formación de tensiones, con lo que reduciendo estas interacciones se reducirán las fuerzas de capilaridad y por tanto se evitan la formación de estas grietas. Las principales interacciones son debidas a los grupos OH presentes en las paredes de los poros los cuales forman enlaces de hidrógeno con el agua. La utilización de aditivos bifuncionales que actúan como surfactantes de las paredes de los poros reduciendo las interacciones entre éstas y el líquido suele ser la solución adoptada para evitar la formación de estas tensiones. Otra posible solución es la utilización de alcóxidos modificados del tipo alquilalcóxidos, los cuales disminuyen las fuerzas de capilaridad y por tanto reducen las tensiones aumentando el valor del espesor crítico de la película<sup>69</sup>.

Durante el proceso de secado, al eliminarse el disolvente y el agua de los poros, las reacciones de condensación pueden continuar, y por tanto la red polimérica puede seguir extendiéndose al entrar en contacto grupos hidroxilo y grupos de alcóxido que no hayan reaccionado anteriormente.

Una vez obtenido el gel seco sobre el sustrato, es necesario realizar el sinterizado de la película mediante un tratamiento térmico con el fin de aumentar la densidad del recubrimiento y su resistencia mecánica, eliminar la materia orgánica residual, reducir la porosidad, aumentar el carácter protector, etc. Los procesos que ocurren durante el sinterizado de la película dependen de la composición y condiciones de preparación del sol y principalmente son los siguientes:

- Eliminación del disolvente y de agua residual absorbida en los microporos (100-200°C).
- Reacciones de condensación entre grupos hidroxilo con eliminación de agua (100-700°C).
- Combustión de los restos orgánicos procedentes de los alcóxidos (300-500 °C).
- Descomposición térmica de sales inorgánicas presentes en la película que provienen del catalizador o de los aditivos empleados (300-700 °C).
- Formación del óxido puramente inorgánico y posible cristalización del mismo (400-700°C).

Al aumentar la temperatura y el tiempo de sinterizado se elimina una mayor cantidad de materia orgánica, lo que produce un aumento de la densidad y una disminución de la porosidad del recubrimiento. La temperatura y el tiempo de sinterizado dependen del sustrato utilizado (deformación, oxidación térmica, problemas de difusión entre capas, sensibilización de aceros) y de la aplicación requerida para el recubrimiento. Para recubrimientos protectores es recomendable usar la temperatura más elevada posible que soporte el sustrato para conseguir la máxima densidad y la mínima porosidad. El tiempo del tratamiento de sinterizado depende de la temperatura: a mayor temperatura menor será el tiempo necesario para realizar el sinterizado de la película. En función de cual sea el material producido por sol-gel, el sinterizado se realiza en aire o en atmósfera controlada. Con sustratos que sufren degradación por oxidación térmica se trabaja en vacío o en atmósfera inerte de nitrógeno. Para producir recubrimientos dieléctricos con coloides metálicos, en algunos casos es necesario trabajar en atmósfera de nitrógeno/hidrógeno para reducir los iones metálicos introducidos en el sol como una sal<sup>70</sup>.

### **1.5.5 Materiales preparados por sol-gel en lámina delgada y sus principales aplicaciones**

En este apartado, y para terminar con la introducción del procedimiento sol-gel, se presentan a modo de ejemplo las aplicaciones de algunos materiales obtenidos en lámina delgada por este método, donde se pone de manifiesto la gran versatilidad de esta técnica. Se pueden preparar de manera sencilla tanto óxidos metálicos puros ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,...etc), como óxidos mixtos y cermetes (cerámicos con partículas metálicas). Es posible además la formación de películas homogéneas incluyendo óxidos de metales de transición, partículas coloidales, iones alcalinos y alcalinotérreos. Este abanico de posibilidades junto con las ventajas que presenta esta técnica, es lo que ha hecho de la tecnología sol-gel un método para la preparación de películas muy prometedor que compite con las técnicas convencionales y que está experimentando un gran desarrollo en los últimos años.

En la Tabla 4 se presenta un resumen de ejemplos de aplicaciones de películas obtenidas mediante el procedimiento sol-gel.

**Tabla 4:** Materiales y aplicaciones de películas obtenidas mediante el procedimiento sol-gel.

Aplicación	Ejemplos	Ejemplos de composición
Películas para aplicaciones ópticas	Coloreadas y absorbentes	SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> ; SiO <sub>2</sub> -R <sub>m</sub> O <sub>n</sub> , TiO <sub>2</sub> -M
	ARE sobre vidrio, plástico, células de silicio.	SiO <sub>2</sub> , TiO <sub>2</sub> , SiO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>
	Películas de índice de refracción gradado	SiO <sub>2</sub> -BaO, SiO <sub>2</sub> -B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Na <sub>2</sub> O
Películas para aplicaciones electrónicas	Óxidos conductores transparentes (OCT)	SnO <sub>2</sub> -In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ITO), Sb-SnO <sub>2</sub>
	Ferroeléctricos	BaTiO <sub>3</sub> , PLZ, PLZT
	Superconductores	YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-x</sub>
	Electrocromicos	WO <sub>3</sub> , V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Películas protectoras	Anticorrosivas, protección contra oxidación	SiO <sub>2</sub> , ZrO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>
	Incremento durabilidad, niveladores super.	SiO <sub>2</sub> , SiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub>
	Barreras contra difusión	SiO <sub>2</sub> , ZrO <sub>2</sub>
	Barreras térmicas	ZrO <sub>2</sub> , Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZrO <sub>2</sub>
Películas porosas	Catalizadores	SiO <sub>2</sub> , Ni/SiO <sub>2</sub>
	Fotocatalizadores	TiO <sub>2</sub>

Existen múltiples investigaciones enfocadas a modificar la reflectancia, transmisión o absorción del sustrato, siendo éstas, por otro lado, las primeras aplicaciones en que se usó esta técnica. Entre ellas aparecen las películas coloreadas y absorbentes en los sistemas SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>-R<sub>m</sub>O<sub>n</sub> (R= Fe, Co, Cr, Ni, Cu) y TiO<sub>2</sub>-M (M=metales transición). En este último sistema, con la incorporación de metales de transición se modifica la absorción de las láminas y se produce una gran variedad de películas coloreadas. Un ejemplo de éstos, son las películas IROX® (TiO<sub>2</sub>-Pd) fabricadas por Schott y utilizadas para recubrir fachadas de vidrio en edificios<sup>65</sup>. La transmisión de la luz es controlada de acuerdo con la exposición solar y esto permite minimizar los costes de refrigeración del edificio en verano. En los sistemas SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>, es posible controlar el índice de refracción de la película con el contenido de TiO<sub>2</sub>, desde 2.4 hasta 1.4<sup>71</sup>.

Asimismo, en el caso del SiO<sub>2</sub> es posible disminuir su índice de refracción mediante un aumento de la porosidad de la película. Además de los recubrimientos coloreados, películas depositadas sobre vidrio, silicio y plásticos (mocoapas, multicapas y películas porosas) son utilizadas como antireflectantes en aplicaciones relacionadas

con la energía solar, para mejorar la eficiencia de los dispositivos, y para óptica de láseres, especialmente en aplicaciones de fusión de confinamiento inercial. Utilizando una monocapa del espesor e índice de refracción adecuado, la reflectancia puede ser reducida prácticamente a cero para un valor de longitud de onda. Para reducir la reflexión en un intervalo mayor de longitudes de onda, se usan la combinación de multicapas que alternen distintos índices de refracción<sup>72</sup> y las películas de índice de refracción gradado<sup>73</sup>.

El control preciso del espesor y del índice de refracción para una capa, y el desarrollo de un cambio discreto del índice de refracción entre las capas en el caso de multicapas, son puntos críticos asociados a la preparación de recubrimientos reflectantes y antireflectantes. A pesar de esto, la impresionante producción de estas películas por SCHOTT Glaswerke, ponen de manifiesto que la tecnología es lo suficientemente madura para que estos puntos no constituyan una barrera para la aplicación en la industria con éxito de la tecnología sol-gel.

Dentro de las películas para aplicaciones electrónicas nos encontramos con superconductores, óxidos conductores transparentes (OCTs), materiales ferroeléctricos y electrocrómicos. Los OCTs tienen que cumplir una serie de características como son una buena conductividad eléctrica, una alta transmisión de la radiación solar en el visible, alta estabilidad ambiental, alta resistencia mecánica y buena adhesión sobre el vidrio. Estos materiales han sido preparados por el método sol-gel por varios autores<sup>[74,75,76]</sup>, obteniéndose buenos resultados. El alto grado de flexibilidad del proceso, permite controlar fácilmente las características de las películas para las necesidades específicas de cada aplicación, modificando, por ejemplo la química del proceso. Así, cambiando el tipo de impureza y su concentración, la conductividad eléctrica puede ser variada varios ordenes de magnitud.

Las películas ferroeléctricas han sido extensamente investigadas, siendo probablemente los sistemas más estudiados el titanato zirconato de plomo (PZT)<sup>[77,78]</sup> y el zirconato titanato de plomo y lantano (PLZT)<sup>79</sup>. Estos materiales sufren un cambio en el índice de refracción al aplicarles un voltaje determinado que es definido como el coeficiente electro-óptico. Para su aplicación como moduladores en óptica integrada es necesario un control muy preciso de la estequiometría, una microestructura bien cristalizada que sea transparente ópticamente, y unos espesores relativamente grandes

(> 0.5  $\mu\text{m}$ ) con fuerzas dieléctricas que superen los 300 kV/cm<sup>80</sup>. Comparada con las técnicas convencionales de deposición de películas como la pulverización catódica, el proceso sol-gel presenta las ventajas de controlar mejor la estequiometría y que el desarrollo de películas orientadas es posible. Sin embargo, la deposición de películas de espesores altos resulta a veces tediosa ya que hay que realizar varias deposiciones con sus tratamientos térmicos. Los materiales electrocrómicos como el  $\text{WO}_3$  y  $\text{V}_2\text{O}_5$  experimentan cambios de color cuando se les aplica un campo eléctrico. Se han realizado varios estudios sobre las condiciones de depósito de estos materiales por sol-gel<sup>[81, 82, 83]</sup>.

Otra aplicación se refiere a la protección del sustrato, ya sea protección contra la oxidación, incremento de la resistencia del mismo y/o barreras térmicas y difusoras. Dada la relativa delgadez de los recubrimientos, en un principio habían sido excluidos de las aplicaciones de protección mecánica, sin embargo, posteriormente se han obtenido resultados sobre el aumento de la resistencia al impacto y a la flexión de los sustratos, obtenidos con capas muy finas de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ , y que se suponen producidos por un mecanismo de relleno y bloqueo de microgrietas superficiales<sup>[84, 85]</sup>. Por otro lado, este mecanismo de relleno producido por las películas depositadas por sol-gel, hace que nivelen la superficie del sustrato, realizando una función de aplanamiento que previene la corrosión y facilita la preparación de dispositivos en los que se realiza la deposición de multicapas, como pueden ser las células solares<sup>86</sup> o procesos de microelectrónica.

Otro de los mecanismos que hacen que los recubrimientos cerámicos protejan al sustrato de la oxidación se basa en que estas películas actúan como barreras de las especies que pueden difundir (iones metálicos del sustrato u oxígeno) o como fuente de elementos reactivos que mejoren la resistencia a la oxidación del sustrato<sup>87</sup>.  $\text{ZrO}_2$  y  $\text{SiO}_2$  son los materiales más investigados en la literatura de sol-gel como barreras difusoras, y ha sido demostrada su capacidad protectora contra la oxidación sobre acero, en un rango de temperaturas de 650 a 950°C<sup>[88,89,90]</sup>. Por otro lado, el uso de barreras térmicas para aislar componentes de máquinas térmicas, como pueden ser las turbinas de los aviones, permite trabajar a temperaturas más altas, con una velocidad de corrosión producida por los contaminantes de los combustibles más baja. Estos recubrimientos tienen que satisfacer unas características como son coeficientes de expansión térmica próximos a los sustratos, una baja conductividad térmica y una

buena estabilidad térmica. Estas películas suelen ser depositadas por pulverización asistida por plasma, aunque ya se presenta la tecnología sol-gel como una alternativa a esta técnica<sup>28</sup>.

Respecto a las películas porosas, ya se comentó anteriormente que el control de la porosidad en las películas permite optimizar el índice de refracción para su aplicación como películas AR. El control del tamaño de poro y del área superficial hace que esta técnica también pueda ser utilizada para la preparación de sensores y catalizadores. Así, se han obtenido películas de TiO<sub>2</sub> sobre sustratos sodocálcicos con mayores eficiencias en la generación de H<sub>2</sub> que los materiales cerámicos y monocristales convencionales de TiO<sub>2</sub><sup>91</sup>. Esto puede atribuirse a la mayor superficie específica resultante por la estructura porosa del recubrimiento, y variando las condiciones de preparación y depósito, tales como temperatura de sinterizado, composición del sol, y espesor de la película, se modifican factores como el número y tamaño de poro, el área superficial y la transmitancia de la película, y por tanto la actividad fotocatalítica de las mismas<sup>179</sup>. Los sistemas catalíticos Pt/SiO<sub>2</sub>, Pd/SiO<sub>2</sub>, Ru/SiO<sub>2</sub> y Ni/SiO<sub>2</sub> han sido preparados por el proceso sol-gel por un gran número de autores con resultados prometedores<sup>92</sup>. Este método de preparación permite la obtención del metal soportado en la matriz en un único paso.



## **2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL**

## 2.1 Preparación de los soles.

Todos los reactivos empleados para la preparación de los soles fueron de grado analítico de las casas Merck y Fluka y el agua utilizada fue agua destilada procedente de un sistema Millipore Elix3. En todos los casos tanto en los soles de silicio como en los de titanio, se añadió el alcóxido sobre el alcohol, el agua y el catalizador en continua agitación, siendo el orden de adición de los compuestos en el proceso sol-gel una cuestión muy importante para la obtención de soles homogéneos<sup>[93,94]</sup>. Una vez preparado el sol, se dejó reposar 24 horas antes de su utilización.

### 2.1.1 Soles de silicio

Los soles de silicio fueron preparados a partir de tetraetoxiortosilicato (TEOS) y metiltrietoxisilano (MTES) como fuentes de silicio, utilizando catalizadores ácidos y calentando a reflujo en un proceso de dos etapas<sup>95</sup>. Esto favorece las velocidades de hidrólisis y condensación dando lugar a la formación de polímeros de mayor tamaño y por tanto, a soles más densos. La primera etapa se realizó a reflujo a 60°C durante 90 minutos y en la segunda etapa se disminuyó la temperatura a 40°C y se mantuvo durante 60 minutos. El catalizador utilizado fue H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, ya que éste no atacaba la superficie de los substratos metálicos en las concentraciones utilizadas, mientras que la utilización de HCl si daba lugar a la corrosión de dichos substratos.

### 2.1.2 Soles de titanio

Los soles de titanio fueron preparados a temperatura ambiente, bajo agitación y utilizando distintos alcóxidos como precursores de titanio: tetraetilortotitanato (TeOTi), tetrapropilortotitanato (TPOTi) y sobre todo tetrabutilortotitanato (tBuTi). Dichos soles se obtuvieron mezclando los componentes necesarios a temperatura ambiente, bajo agitación. Se prepararon tanto soles catalizados con un ácido (HCl) como catalizados básicamente (2-(2-aminoetilamino)-etanol). Las proporciones de los distintos reactivos en los soles serán mostradas en la descripción de resultados.

## 2.2 Substratos

### 2.2.1 Substratos para las películas aislantes ( $\text{SiO}_2$ )

Para depositar las películas de  $\text{SiO}_2$  por sol-gel se utilizaron dos tipos de substratos principalmente:

- Vidrios portaobjetos de la marca Menzel Glasër de 76x26 mm<sup>2</sup> con una transmisión óptica superior al 90% en los intervalos del visible y del infrarrojo cercano, resistencia eléctrica elevada y sin picos de difracción en los espectros de rayos X. La composición de dichos vidrios se encuentra recogida en la Tabla 5. Antes de la deposición de las películas, los vidrios fueron lavados sucesivamente en agua jabonosa, agua destilada y etanol en un baño de ultrasonido, con el fin de asegurar una buena uniformidad y adherencia de las películas. Las películas depositadas sobre estos substratos fueron utilizadas para realizar medidas de espesor de las mismas y para caracterización óptica.
- Chapas metálicas comerciales, normalmente de Goodfellow, de distintos materiales tales como cobre, titanio, kovar<sup>®</sup>, molibdeno y distintos tipos de acero. Antes de realizar la deposición estos substratos se enjuagaron en etanol en un baño de ultrasonidos para eliminar cualquier resto de grasa que pudieran tener y para facilitar la adhesión de la película de  $\text{SiO}_2$ . Los substratos fueron cortados en trozos de 5x10 cm<sup>2</sup> y de 10x10 cm<sup>2</sup>.

**Tabla 5:** Composición química de los vidrios portaobjetos utilizados como substratos para la deposición de películas por sol-gel.

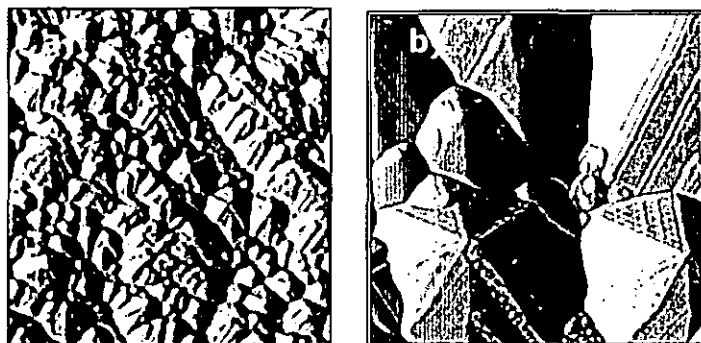
Composición química (% peso)	
$\text{SiO}_2$	72.20
$\text{Na}_2\text{O}$	14.30
$\text{K}_2\text{O}$	1.20
$\text{CaO}$	6.40
$\text{MgO}$	4.30
$\text{Al}_2\text{O}_3$	1.20
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0.03
$\text{SO}_3$	0.3

### 2.2.2 Substratos para las películas AR (TiO<sub>2</sub>)

Para depositar las láminas delgadas de TiO<sub>2</sub> por sol-gel se utilizaron varios tipos de substratos:

- Vidrios portaobjetos de la marca Menzel Glasër de 76x26 mm<sup>2</sup> iguales a los utilizados para la deposición de las películas de SiO<sub>2</sub>. Las películas depositadas sobre estos substratos fueron utilizadas para su caracterización óptica, estudios estructurales mediante difracción de rayos X, estudios morfológicos mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y estudios de composición mediante espectroscopia fotoelectrónica de rayos x (XPS).
- Obleas circulares de silicio monocristalino Topsisil, tipo p y pulido por las dos caras y con resistividad mayor de 100 Ω cm. El espesor de las obleas era de 250 μm y el radio de 25.4 mm. Estos substratos se utilizaron para la realización de medidas de espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) y para evaluar las propiedades AR de los recubrimientos sobre silicio. Antes de su utilización, estos substratos fueron lavados en una disolución de HF diluido para eliminar la capa de óxido superficial y aclarados con agua destilada y etanol en un baño de ultrasonidos.
- Células texturizadas de silicio monocristalino comerciales, fabricadas por ISOFOTON, de 10 x 10 cm<sup>2</sup>. Estas células fueron a veces cortadas en trozos mediante una sierra de diamante, para la preparación de muestras de menor tamaño. Las muestras preparadas sobre estos substratos fueron utilizadas para evaluar la aplicabilidad de las películas de TiO<sub>2</sub> preparadas por sol-gel como películas AR de células de silicio monocristalino texturizado, para analizar la adhesión a dichos substratos y para obtener los parámetros característicos de las células y evaluar las propiedades AR de las películas. En La Figura 14 se muestran unas micrografías obtenidas mediante un microscopio de fuerzas atómicas (AFM) de estos substratos donde se aprecia claramente la texturización superficial de los mismos. Dicho texturizado consiste en pirámides orientadas según el plano 111.
- Para los estudios de microscopía electrónica de transmisión (TEM) se utilizaron como substratos rejillas de níquel del tipo 200 mesh square de 3

mm de diámetro, de la casa Electron Microscopy Sciences. Estas rejillas estaban recubiertas por una capa de polímero de celulosa y sobre ésta se depositó una película de carbono para hacer a la muestra conductora y corregir el astigmatismo.



**Figura 14:** micrografías de AFM de una célula de silicio monocristalino texturizada fabricada por ISOFOTON; detalle de la texturización de la superficie.  $25 \times 25 \mu\text{m}^2$  a)  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$  b)

### 2.3 Preparación de las películas.

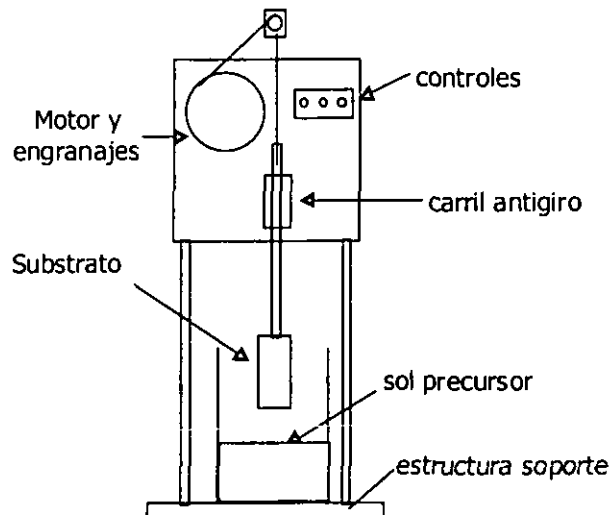
El método utilizado para la aplicación del sol sobre los sustratos fue el método de inmersión que se encuentra descrito en el apartado 1.5.3. El dispositivo empleado ha sido diseñado en el CIEMAT y aparece esquematizado en la Figura 15. Consta de un doble motor de corriente alterna para la subida y bajada de las muestras y una tarjeta de control para ajustar la velocidad entre 4 y 40 centímetros por minuto. El control de la velocidad se realiza por medio de potenciómetros con dos opciones:

- Potenciómetro continuo con velocidades entre 4 y 40 cm/min.
- Sistema paso a paso con velocidades calibradas a 4, 8, 12, ..., 40 cm/min.

Para procurar un movimiento lo más uniforme posible y evitar heterogeneidades en las muestras, el dispositivo consta de un carril dotado de rodamientos con un sistema antigiro, que proporciona un perfecto deslizamiento de la barra sin fricciones que asegura la uniformidad del movimiento. El sistema incluye además un dispositivo

para invertir el sentido del movimiento y otro de parada manual, así como un interruptor de final de carrera en la parte superior del carril antigiro.

La preparación de las películas para los estudios de microscopía electrónica de transmisión (TEM) se realizó sumergiendo manualmente de manera vertical la rejilla en el sol, con ayuda de una pinza, extrayéndola del mismo a continuación. Las rejillas se dejaron secar al aire 1 minuto siendo después tratadas térmicamente por el procedimiento habitual de preparación de todas las películas (ver apartado 2.4).

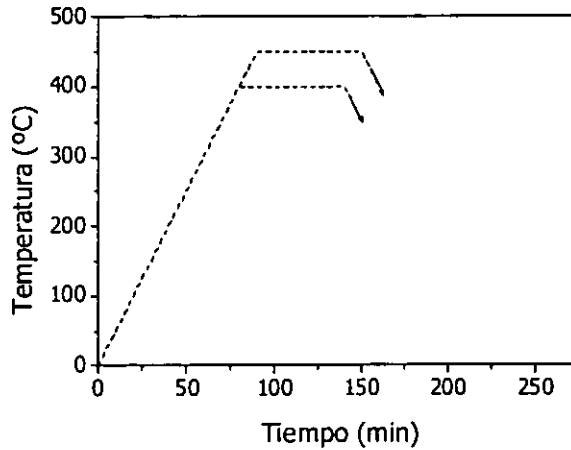


**Figura 15.** Esquema del dispositivo utilizado para la preparación de las muestras.  
Método de inmersión.

## 2.4 Tratamientos térmicos

Como se explicó anteriormente (ap. 1.5.4), una vez aplicado el sol al sustrato es necesario someter la muestra a un tratamiento térmico durante el cual se evapora el disolvente, los restos orgánicos de los precursores utilizados se descomponen y se produce la conversión al óxido correspondiente. Para estos tratamientos térmicos se han utilizado dos hornos. El primero de ellos es un horno eléctrico de circulación de aire, marca Nabertherm con el que se puede alcanzar una temperatura máxima de 450°C. Este horno tiene un controlador de programas que permite programar las velocidades de calentamiento y enfriamiento así como el tiempo que dura el tratamiento térmico. La

máxima velocidad de calentamiento permitida por este horno es de 5°C/min. La Figura 16 muestra un ejemplo de programas térmicos utilizados con este horno.



**Figura 16:** Programas utilizados para los tratamientos térmicos realizados con el horno Nabertherm.

El otro horno utilizado para el sinterizado de las películas es un ATV TECHNOLOGIE GMBH modelo PEO 601. En este horno el calentamiento se realiza mediante lámparas de IR y ventilación forzada, lo que permite alcanzar temperaturas de 1000°C y altas velocidades de calentamiento (100°C/min). Además, permite la realización de tratamientos térmicos a vacío o con diferentes atmósferas de gases. Para ello dispone de un sistema de vacío con el que se pueden alcanzar los 50 milibares de presión y dos entradas de gases con caudalímetros ajustables manualmente (60-600 l/h y 300-3000 l/h). La velocidad de enfriamiento está limitada a 100°C/min para evitar daños en los materiales del horno, no pudiéndose mantener por debajo de los 450°C debido al calor de convección de las partes radiantes todavía calientes. Para acelerar esta velocidad de enfriamiento por debajo de los 450°C se puede purgar con un caudal de gas superior activando uno de los caudalímetros. Este horno, al igual que el anterior, es programable con capacidad en memoria para almacenar 10 programas de 100 pasos cada uno y tiene una interfaz RS232 para conexión a PC. Se pueden programar tanto las velocidades de calentamiento y enfriamiento como la entrada de gases y el arranque de la bomba de vacío en cada paso. Los programas que se utilizaron para los

tratamientos térmicos con este horno dependían de la aplicación de las películas así como de lo que se quería estudiar en cada caso. De forma general, se realizaron tratamientos en aire y vacío utilizando velocidades de calentamiento en un rango de 30-90 °C/min y a temperaturas entre 450°C y 800°C.

## **2.5 Caracterización de los soles y las películas.**

### **2.5.1 Medida de la viscosidad de los soles**

La viscosidad es la medida del rozamiento interno o fricción que se produce entre dos capas de fluido cuando una de ellas se desliza sobre la otra. Por tanto da una idea de la resistencia a fluir que tiene un líquido o un semisólido. En nuestro caso la medida de la viscosidad de los soles es importante porque el espesor de las películas depende directamente de este parámetro.

Para estas medidas de viscosidad de los soles tanto de silicio como de titanio se utilizó un viscosímetro rotacional de marca BROOKFIELD modelo LVDVI+. En los viscosímetros rotacionales se mide el torque necesario para rotar un elemento llamado husillo inmerso en un fluido. Este husillo es movido por un motor sincronizado a través de un muelle calibrado de berilio-cobre. La resistencia a fluir (indicada por el grado de deformación del muelle) es proporcional a la velocidad de rotación del husillo y está relacionado con la geometría del mismo, de manera que aumentará cuando el tamaño del husillo y/o la velocidad de rotación aumente. Para una geometría y velocidad determinadas, un aumento en la viscosidad vendrá indicado por un aumento en la deformación del muelle. Para realizar las medidas de viscosidad se llenaba un contenedor con 16 ml de sol donde se introducía también el husillo. Este volumen era necesario para que toda la superficie de medida del husillo estuviera inmersa en el sol a medir. Una camisa de agua conectada a un baño termostático era colocada alrededor del contenedor, para mantener la muestra a temperatura constante, ya que la temperatura es uno de los factores que más afecta a la viscosidad de los materiales y en concreto de los soles. El husillo utilizado en nuestro caso tenía una geometría de cilindro coaxial que permitía medir viscosidades en un rango de 1 cP a 2000 cP siendo la relación longitud/diámetro del husillo tal que minimizaba los efectos de borde.



### **2.5.2 Espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR)**

La transición gel-óxido se siguió por espectroscopía de infrarrojo de transformada de Fourier. La utilización de instrumentos con transformada de Fourier presenta varias ventajas frente a la espectroscopía de infrarrojo convencional. La potencia de radiación que alcanza el detector es mucho mayor que en los instrumentos dispersivos y por tanto se observan unas relaciones señal/ruido muy superiores. También se caracterizan por sus altas resoluciones ( $< 0.1 \text{ cm}^{-1}$ ) y por la elevada exactitud y reproducibilidad en la determinación de frecuencias. Además, todos los elementos de la fuente llegan al detector a la vez, lo que permite obtener un espectro completo en un breve período de tiempo. La principal diferencia con la espectroscopía convencional es que un espectro obtenido experimentalmente, está compuesto de  $m$  medidas individuales de transmitancia con sus frecuencias o longitudes de onda espaciadas por igual, y denominadas elementos de resolución. Un espectro completo de 1500 elementos de resolución puede registrarse en un tiempo similar al que se precisa para observar un solo elemento por espectroscopia convencional.

El espectrofotómetro utilizado fue un NICOLET modelo NEXUS MAGNA IR y el intervalo de longitudes de onda de medida fue de  $4000$  a  $400 \text{ cm}^{-1}$ . Cada medida estaba compuesta por 32 elementos de resolución con una resolución de  $4 \text{ cm}^{-1}$ , siendo utilizado un detector DTGS con ventana de KBr y un divisor de haz de KBr. Las muestras para las medidas fueron preparadas por el procedimiento habitual utilizando como substrato obleas de silicio pulido.

### **2.5.3 Termogravimetría (TG) y análisis térmico diferencial (ATD)**

Estas dos técnicas pertenecen al grupo de las técnicas de análisis térmico.

El ATD mide la diferencia de temperatura entre la muestra y un material inerte de referencia, mientras son sometidos al mismo programa de temperatura. Las temperaturas de ambos materiales se miden independientemente por dos termopares. El sistema se calienta a una velocidad uniforme registrándose la señal correspondiente a

la diferencia de temperatura entre la muestra y la referencia, en función del tiempo o de la propia temperatura. Al sufrir la muestra una transición energética (p. Ej. Una cristalización), su temperatura permanecerá constante hasta que el proceso se complete ya que la energía que recibe se emplea en la transición. Como la temperatura de la referencia continúa aumentando, se produce una diferencia de temperatura entre ambas. Al finalizar la transición, las dos temperaturas vuelven a igualarse y la diferencia de temperatura es nula. Así, si la muestra sufre algún cambio, éste se refleja en el termograma, mediante un pico cuya forma depende de si hay absorción o liberación de calor. Esta técnica es solamente cualitativa puesto que la variación de la conductividad térmica de la muestra durante la transición, no se conoce y, por lo tanto, no puede establecerse una proporcionalidad entre la diferencia de temperatura y la variación de energía implicada (entalpía).

Mientras que en el ATD se miden los cambios de calor (energía) que tienen lugar en una muestra, durante el análisis termogravimétrico (TG) lo que se detectan son los cambios en la masa o peso de la misma. Los experimentos pueden realizarse variando la temperatura a una cierta velocidad de calentamiento con un programa preestablecido, o bien midiendo la variación de peso en función del tiempo a una cierta temperatura fija (isoterma). El sistema de medida del peso de la muestra es una termobalanza. Los cambios de peso (fundamentalmente pérdidas) que se producen en la muestra pueden ser debidos a varias causas suministrando información sobre la estabilidad térmica de la muestra, la oxidación, el efecto de aditivos.. etc.

En nuestro caso, se estudió la evolución térmica de los soles tanto de titanio como de silicio por estas dos técnicas. Para ello se llenó una placa Petri de vidrio con el sol correspondiente, y se mantuvo en una cámara termostática a 60°C durante 24 horas, siendo posteriormente pulverizado en un mortero de ágata. Este polvo se colocó en una cazuelita de platino que era introducida en el equipo. La sustancia de referencia empleada fue alúmina y las medidas se realizaron en un equipo SEIKO-EXTAR 600. El rango de temperaturas utilizado fue 27°C-1000°C, la atmósfera utilizada fue aire y las velocidades de calentamiento fueron 2°C/min y 10°C/min.

#### **2.5.4 Medidas de rugosidad superficial de los substratos metálicos**

Para medir la rugosidad superficial de las chapas metálicas que actúan como substratos para las películas de SiO<sub>2</sub> se utilizó un perfilómetro DEKTAK 3030 AUTO I. El funcionamiento de dicho aparato está basado en la realización de un barrido mecánico de la superficie de la muestra con una aguja de diamante de 12.5 μm de radio. La fuerza ejercida por la aguja y la velocidad de barrido puede ser ajustada. Los movimientos realizados por la aguja durante el recorrido son amplificados y llevados a un registrador. Estas medidas también se utilizaron para evaluar la capacidad de las películas de SiO<sub>2</sub> para disminuir la rugosidad y nivelar la superficie de dichos substratos metálicos. También se utilizaron barridos en dos dimensiones obtenidos mediante un microscopio de fuerzas atómicas (AFM) para análisis de rugosidad de los substratos metálicos. Las características de dicho microscopio se encuentran detalladas en el apartado 2.5.10.

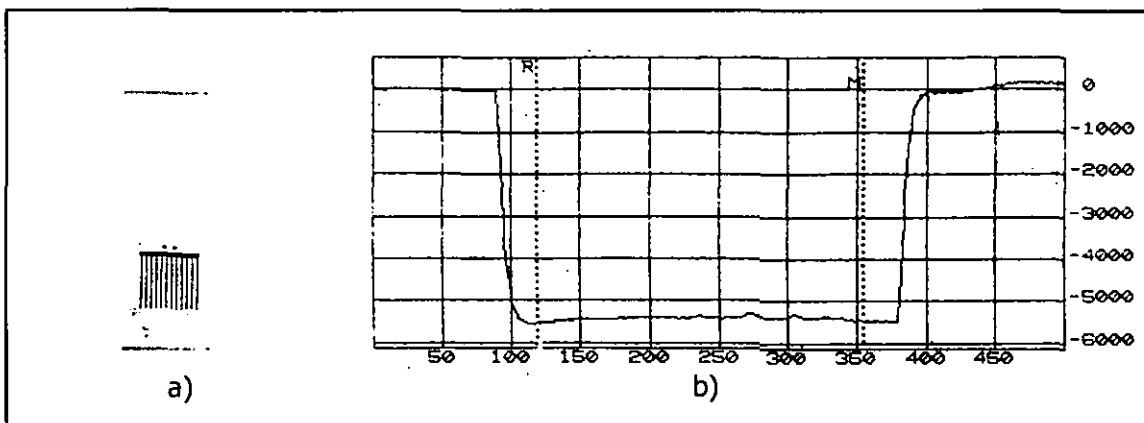
#### **2.5.5 Medida directa del espesor de las películas**

Para medir el espesor de las películas de forma directa se usó el mismo perfilómetro DEKTAK 3030 AUTO I descrito en el apartado anterior. Para ello, es necesaria la realización de un escalón en la muestra que vaya desde la superficie de la lámina hasta la superficie del substrato (en este caso, vidrio portaobjetos). Normalmente, este escalón es realizado rascando la muestra con un objeto puntiagudo. Se realizaron pruebas utilizando este método, y en nuestra opinión, este procedimiento no conduce a resultados satisfactorios, ya que hay que realizar el escalón antes de la densificación de la película porque una vez formado el óxido, la película se encuentra completamente adherida al substrato. Además, se observó que unas veces se dejaban restos de película sobre el substrato de vidrio y otras que se eliminaba también parte del mismo, con lo cual no se conseguía un escalón limpio que pudiera ser utilizado para las medidas de espesor.

Por estas razones, se optó por la utilización de otro procedimiento para la formación del escalón, que consistía en depositar por evaporación una rejilla de aluminio sobre los substratos de vidrio, con ayuda de una máscara. Para ello, se utilizó un evaporador LEYBOLD UNIVEX 300 y el espesor de la rejilla se controló mediante una

microbalanza de cuarzo, siendo del orden de 500 Å. La Figura 17 a) muestra una fotografía de un porta de vidrio con la rejilla de aluminio. Sobre esta rejilla se depositaba la capa de sol-gel de la manera habitual, (el espesor de la rejilla es lo suficientemente bajo como para que el sol se pueda depositar homogéneamente, sin que el espesor de la película se vea afectado por la misma) y se procedía al sinterizado de la muestra. A continuación, se sumergía la muestra en una solución de ácido nítrico al 50%, a 60°C durante unos segundos. Con esto se atacaba selectivamente la rejilla de aluminio con la película que se había depositado encima, quedando en esos puntos el substrato de vidrio limpio y formándose así el escalón suficientemente definido como para medir el espesor de la película de sol-gel.

La Figura 17 b) muestra un registro experimental del escalón formado utilizando este método para un recubrimiento de SiO<sub>2</sub>. El espesor se midió en varios puntos realizándose la media aritmética de los valores obtenidos. Este método fue utilizado para las películas de SiO<sub>2</sub>, pero no pudo ser aplicado en el caso de las películas de TiO<sub>2</sub>. En este caso, al realizar el ataque con el ácido nítrico se producía la degradación de la película, y por esta razón, las medidas de espesor de las películas se realizó por medidas ópticas (apartado 2.5.6.2) y/o por interferometría de rayos X (apartado 2.5.8).



**Figura 17:** a) Substrato de vidrio con rejilla de aluminio utilizado para medidas directas de espesor de películas de SiO<sub>2</sub>. b) Registro experimental del escalón formado utilizando este substrato.

## 2.5.6 Caracterización óptica

### 2.5.6.1 Medidas de transmitancia y reflectancia

Para las medidas de transmitancia  $T$ , reflectancia hemisférica  $R$  y reflectancia especular (o casi-normal)  $R_e$  de las películas se utilizó un espectrofotómetro de doble haz PERKIN ELMER LAMBDA 9. Este sistema consta de dos monocromadores que proporcionan una alta pureza espectral, dos lámparas (una de deuterio y otra halógena) que permiten abarcar todo el espectro y dos detectores (uno de PbS para la zona del infrarrojo y un fotomultiplicador para la del visible y ultravioleta). Asimismo, consta de un pulsador de luz que divide la señal monocromática en dos haces: uno que atraviesa la muestra y otro que sirve de referencia. Ambas señales son recogidas por el detector que cuenta con una esfera integradora para medir la reflectancia difusa y la transmitancia total y dispersada. Para ambos tipos de medidas se hicieron sendas correcciones de fondo (con el canal de medida vacío para  $T$  y el patrón correspondiente para las medidas de  $R$  y  $R_e$ ) y de cero (obstrucción del canal de medida para  $T$  y medida ambiente de oscuridad para  $R$  y  $R_e$ ). Todos los espectros fueron medidos en el intervalo de longitudes de onda de 300-2500 nm y con una velocidad de barrido de 240 nm/min. Estas medidas ópticas fueron analizadas para evaluar la reproducibilidad y estabilidad de las películas, las propiedades AR de las películas de  $TiO_2$  sobre silicio y para determinar el espesor y el índice de refracción siguiendo el procedimiento explicado en el apartado siguiente (apartado 2.5.6.2).

### 2.5.6.2 Determinación del espesor y el índice de refracción

Se han desarrollado muchos métodos para determinar las propiedades ópticas de las láminas delgadas de semiconductores.<sup>[96,97,98,99,100]</sup> El que se ha utilizado en nuestro caso es un método basado en medidas de reflectancia y transmitancia cuando la luz incide normalmente sobre el sistema aire/película/substrato/aire<sup>101</sup>. El programa de cálculo que precisa este método ha sido desarrollado en nuestro laboratorio<sup>102</sup> y con él es posible obtener el espesor aproximado de las láminas delgadas y la variación del índice de refracción con la longitud de onda  $n(\lambda)$ .

Para la determinación del espesor e índice de refracción por este método, se depositaron las películas por el método habitual sobre portas de vidrio. Una de las caras

del sustrato fue cubierta con cinta adhesiva que se eliminaba después de la aplicación del sol en el sustrato para evitar el depósito en dicha cara.

Este método para el cálculo de espesor e índice de refracción solamente ha podido ser utilizado en el caso de las películas de  $\text{TiO}_2$ , ya que su aplicación está limitada a películas que presenten un índice de refracción mayor al del sustrato, requisito que no cumplen las películas de  $\text{SiO}_2$ . Por otro lado, tampoco se han obtenido buenos resultados en el caso de películas muy delgadas de  $\text{TiO}_2$  ya que el método está basado en la presencia de máximos y mínimos de interferencia.

### 2.5.6.3 Cálculo del coeficiente de absorción y el valor de $E_g$

El coeficiente o factor de absorción  $\alpha$  es un cociente de proporcionalidad que expresa la cantidad de energía absorbida por una capa de semiconductor de espesor unidad cuando sobre él incide un haz de luz de intensidad unidad<sup>103</sup>. El coeficiente de absorción es una característica del medio absorbente que depende de la longitud de onda de la radiación y por tanto cada semiconductor tendrá su espectro de absorción  $\alpha(\lambda)$  correspondiente.  $\alpha(\lambda)$  está relacionado con la parte imaginaria del índice de refracción complejo ( $k$ ), mediante la siguiente ecuación:

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad [32]$$

La absorción de la radiación en los semiconductores puede estar vinculada con la variación del estado energético de los electrones libres o enlazados con los átomos así como con la variación de la energía vibratoria de los átomos de la red. Cuando un semiconductor absorbe un fotón, los electrones de la banda de valencia adquieren una energía suplementaria que si iguala o supera la anchura de la banda prohibida  $E_g$  pueden transitar a la banda de conducción. Esta absorción se denomina intrínseca o fundamental y al estudiarla hay que tener en cuenta la estructura de sus bandas de energía lo cual determina si sus transiciones son directas o indirectas. Las primeras tienen lugar cuando se conserva el vector de onda del electrón durante su interacción con la radiación o lo que es lo mismo, el máximo de la banda de valencia coincide con el mínimo de la banda de conducción. El GaAs y CdTe son ejemplos de semiconductores que presentan este tipo de transiciones. En las transiciones indirectas, el valor del

vector de onda es diferente en cada banda, es decir la transición no es vertical, y para que se produzca se necesita el acoplamiento de la vibración de la red (un fonón). Este fonón puede ser emitido, lo que implica que la energía mínima necesaria para excitar el electrón tiene que ser mayor de  $E_g$ , o puede ser absorbido y entonces la energía del fotón necesaria, será menor. El GaP,  $TiO_2$  y CdS son ejemplos de semiconductores de transiciones indirectas.

Para las transiciones directas permitidas, que son aquellas que existen cuando la banda de valencia del semiconductor se forma de estados s de átomos individuales y la banda de conducción de estados p, la dependencia del coeficiente de absorción  $\alpha$  respecto de la energía en el extremo de absorción intrínseca se puede expresar de la forma:

$$\alpha = B(h\nu - E_g)^{1/2} \quad [33]$$

donde B es una constante y  $E_g$  es la anchura de la banda prohibida o energía del gap. Esta correlación se cumple en un intervalo limitado de variación de  $(h\nu - E_g)$  en el cual  $\alpha^2$  depende linealmente de  $h\nu$ . De esta manera es posible determinar el valor de  $E_g$  por simple extrapolación hacia el eje de abscisas del tramo recto de la representación de  $\alpha^2$  frente a  $h\nu$ . La transición será directa pero prohibida cuando la banda de conducción se forma a partir de las funciones atómicas d. En este caso  $\alpha$  es proporcional a  $(h\nu - E_g)^{3/2}$ , con lo cual  $E_g$  se obtiene extrapolando a cero el tramo recto de la representación gráfica de  $\alpha^{2/3}$  vs.  $h\nu$ . En el caso de las transiciones indirectas el cálculo de energía del gap se hace a partir de la representación gráfica de  $\alpha^{1/2}$  vs.  $h\nu$ . Para materiales de transiciones directas el valor de  $\alpha$  generalmente es del orden de  $10^4$ - $10^5 \text{ cm}^{-1}$  y para materiales de transiciones indirectas es del orden de  $10^1$ - $10^3 \text{ cm}^{-1}$ .

El cálculo del coeficiente de absorción para una lámina delgada se puede llevar a cabo mediante distintos métodos. En nuestro caso, se ha realizado el cálculo directamente, a partir de medidas de transmitancia y reflectancia en la zona de alta absorción, mediante la siguiente expresión<sup>104</sup>:

$$T = \frac{(1 - R)^2 e^{-\alpha d}}{(1 - R^2 e^{-2\alpha d})} \quad [34]$$

### 2.5.7 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)

La espectroscopia electrónica de rayos X (XPS) se basa en la medida de la energía cinética de electrones de baja energía (20-2000 eV) que son emitidos por una muestra al ser bombardeada con un haz de rayos X, generando un proceso de fotoemisión<sup>105</sup>. La energía cinética del electrón emitido es esencialmente la diferencia entre la energía del fotón incidente y la energía de enlace del electrón ( $E_b$ ). Debido a que los fotoelectrones tienen energías cinéticas muy bajas, solo los electrones que procedan de la superficie de la muestra y de capas atómicas superficiales contribuirán al espectro. El espectro obtenido está formado por picos que representan las cuentas por segundo obtenidas frente a la energía de enlace, siendo posible un rango de valores de  $E_b$  para un átomo dado. Estos valores son característicos para cada elemento y por lo tanto proporcionan un método de identificación de los elementos presentes en la muestra de una manera cualitativa. Los distintos estados de oxidación de un elemento dentro de un compuesto y la estructura química del mismo produce un desplazamiento en la posición de los picos en el espectro, con lo cual también se puede obtener este tipo de información con la técnica de XPS. La identificación de los picos se realiza con la ayuda de los datos tabulados en diferentes manuales<sup>[106,107]</sup>.

La intensidad de los picos obtenidos en el espectro para cada elemento está relacionada directamente con la concentración de dicho elemento en la muestra a través del denominado factor de sensibilidad  $F_A$ :

$$I_A = [A] F_A \quad [35]$$

El factor de sensibilidad se determina experimentalmente siendo característico de cada átomo (los  $F_A$  también se encuentran tabulados en los manuales) y la intensidad de la señal se cuantifica a través del área del pico. De esta manera se puede calcular el porcentaje atómico de cada elemento en una muestra y por tanto realizar un análisis cuantitativo de la misma mediante la expresión:



$$\%A = \frac{I_A / F_A}{\sum_{i=1}^n (I_i / F_i)} \quad [36]$$

Aunque el XPS es un método de análisis superficial, también es posible obtener información de la composición en función de la profundidad. Esto se puede hacer mediante dos métodos. Uno de ellos es el método de ángulo resuelto (ARXPS), que es un método no destructivo y consiste en inclinar la muestra con el fin de variar el ángulo  $\theta$  entre la superficie de la muestra y la dirección a la que salen los fotoelectrones. Según la ecuación de Beer-Lambert para la intensidad de los electrones emitidos, la profundidad de análisis depende del ángulo de salida de los electrones ( $\theta$ ) según la relación  $d/\text{sen}\theta = \text{cte}^{105}$ . Por tanto, cuando  $\theta$  es pequeño,  $d$  también lo es y los electrones que se están analizando proceden en su mayoría de la superficie de la muestra. Cuando  $\theta$  es aumentado a valores cercanos a  $90^\circ$ , la  $d$  llega a su valor límite analizándose en este caso los electrones procedentes de capas atómicas más internas. Con esta técnica se puede obtener información sobre la variación de la composición entre unos 5 y 10 nm de profundidad. El otro método es un método destructivo que permite alcanzar profundidades de análisis de 1-2  $\mu\text{m}$ . Consiste en eliminar material de la superficie de la muestra bombardeando con un haz de iones de un gas inerte, que suele ser argón o xenón, obteniéndose intensidades atómicas de los elementos que quedan en la muestra frente al tiempo de bombardeo. Este tiempo de bombardeo puede ser traducido en espesor de la muestra calibrando el cañón iónico o bien utilizando un patrón establecido con un espesor muy definido. El uso de rayos iónicos para retirar material durante el análisis puede dar lugar a una serie de artificios que conduzcan a interpretaciones erróneas de los resultados. En algunos casos, se puede dar el bombardeo preferencial siendo algunos elementos de la superficie eliminados a mas velocidad que otros cambiando la composición superficial<sup>108</sup>. También puede ocurrir la implantación de los iones bombardeados en la matriz<sup>109</sup> y cambios del estado de oxidación de las especies superficiales<sup>110</sup>.

Las medidas de XPS se realizaron con un espectrofotómetro fotoelectrónico de rayos X PERKIN ELMER PHI 5400 con un analizador electrónico hemisférico y una fuente de rayos X  $\text{MgK}\alpha$  (1253.6 eV) cuyo tamaño de haz es de 1 mm de diámetro. Las condiciones de operación fueron las siguientes: cañón de rayos X a 12Kv y 25 mA,

presión en la cámara de la muestra de  $\sim 10^{-9}$  torr, paso de energía para los espectros generales (0-1100 eV) de 89.5 eV y de 44.75 eV para los espectros de alta resolución. Las intensidades de los picos se estimaron calculando el área bajo los mismos después de hacer un suavizado y restar la línea de base con forma de S usando el método de Shirley modificado<sup>111</sup>, y deconvolucionando la curva experimental con una mezcla de curvas Gaussianas y Lorentzianas con proporción variable usando un algoritmo iterativo<sup>112</sup>. Con el fin de tener en cuenta los efectos de carga en las energías de enlace medidas, todos los espectros se refirieron a la línea C 1s, cuya energía de enlace es 285.0 eV. Para obtener los perfiles de profundidad se realizó el bombardeo iónico utilizando un cañón iónico de argón con un potencial de aceleración de 2-3 kV.

### 2.5.8 Difracción de rayos X

La difracción de rayos X proporciona un medio cómodo y práctico para identificar compuestos cristalinos en sus diferentes fases, y para obtener informaciones tales como tamaño de microcristales, parámetros de red, etc.<sup>113</sup>

Cuando los rayos X se dispersan por el medio ordenado de un cristal, tienen lugar interferencias (tanto constructivas como destructivas) entre los rayos dispersados, ya que las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación. Como resultado se produce la difracción. La condición para que la interferencia sea constructiva viene dada por la ley de Bragg:

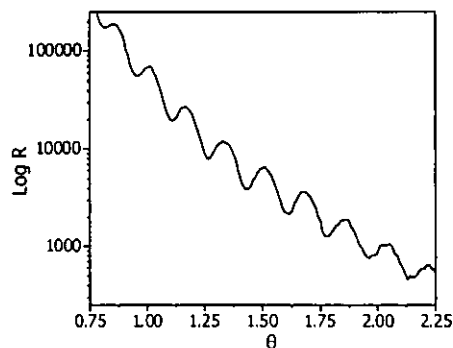
$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta \quad [37]$$

siendo  $\theta$  es el ángulo de incidencia del haz de rayos x sobre la superficie del cristal y  $d_{hkl}$  la distancia interplanar de los átomos.

La longitud de onda incidente depende del elemento que se utiliza como blanco en la fuente de rayos X. Normalmente se utiliza el Cu cuya radiación  $K_{\alpha}$  tiene una longitud de onda de 1.5406 Å. La geometría más usual de los difractómetros de polvo es la Bragg-Brentano vertical. En ella, la muestra se coloca en posición horizontal rotando distintos ángulos  $\theta$  mientras que el detector lo hace hasta  $2\theta$  respecto a la dirección de incidencia. Por eso este tipo de difracción se denomina también  $\theta$ - $2\theta$ .

Para la caracterización de láminas delgadas o de superficies, las técnicas convencionales pierden sensibilidad porque la penetración de los rayos X en la muestra excede el espesor de la misma, y las señales detectadas son pequeñas comparadas con la señal de sustrato. Para reducir la penetración de los rayos X en la lámina se puede aumentar la longitud de onda de la radiación incidente utilizando p. Ej. la  $CrK_{\alpha}$ , o utilizando la técnica de ángulo de incidencia rasante (GAXRD). Esta técnica consiste en disminuir el ángulo de incidencia de los rayos X con respecto a la muestra aumentando el recorrido del haz dentro de ella, y es necesario que se pueda mover de forma independiente la muestra y el detector del difractómetro para llevarla a cabo. Esta técnica puede ser utilizada también para medir espesores en láminas delgadas mediante interferometría. La reflexión total de la radiación puede ocurrir a ángulos bajos de incidencia, siendo  $\alpha_c$  el ángulo crítico a partir del cual se consigue. Para ángulos por encima de éste, la profundidad de penetración es aumentada y los rayos X pasan a través de la película siendo reflejados en la interfase de la película y el sustrato. Estos rayos reflejados pueden entonces interferir con los rayos reflejados en la superficie, resultando en oscilaciones de intensidad periódicas, y siendo el espesor de la película calculado, a partir de las diferencias relativas en las posiciones angulares de estas oscilaciones.

La Figura 18 muestra un ejemplo de estas oscilaciones obtenidas para una película de  $TiO_2$  sobre un sustrato de vidrio. Para poder aplicar esta técnica de medidas de espesor se requieren diferentes densidades de la película y el sustrato para producir contraste de los índices de refracción en la interfase.



**Figura 18.** Espectro de reflexión de rayos X obtenido a bajos ángulos de incidencia (0.75-2.25) para el cálculo de espesor de una película de  $TiO_2$

Con los difractogramas de rayos X es posible también estimar el tamaño medio de los microcristales si su diámetro es inferior a 2000 Å. Para ello se utiliza la fórmula de Scherrer<sup>114</sup>:

$$t = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta} \quad [38]$$

donde  $t$  es tamaño del cristal en angströms,  $\lambda$  la longitud de onda de los rayos X,  $\theta$  en ángulo de difracción y  $B$  la anchura a mitad de altura del pico medida en radianes.

En todos los casos, las medidas de difracción de rayos X se llevaron a cabo con un difractómetro PHILIPS X'PERTS-MPD utilizando como radiación incidente la  $\text{CuK}\alpha$ . Para el estudio de los substratos metálicos cubiertos o no con las películas de  $\text{SiO}_2$  se aplicó la técnica de Bragg-Brentano en un intervalo de medida  $2\theta = 2^\circ$ - $100^\circ$  con una velocidad de barrido de 0.012 grados/s. Para el estudio de las laminas delgadas de  $\text{TiO}_2$  se aplicó la técnica de ángulo de incidencia rasante con un ángulo entre la muestra y el haz incidente de  $1^\circ$  en un intervalo de medida  $2\theta = 10^\circ$ - $80^\circ$  y una velocidad de barrido de 0.02 grados/s. Para las medidas de espesor de las películas de  $\text{TiO}_2$  se utilizó el intervalo de medida  $2\theta = 0.75^\circ$ - $3^\circ$  y una velocidad de barrido de 0.0025 grados/s.

La identificación de especies cristalinas se realizó utilizando los datos recogidos en las fichas proporcionadas por el "Joint Committee of Powder Diffraction Standards".

### 2.5.9 Microscopía óptica

La microscopía óptica se utilizó para estudiar los distintos substratos metálicos, la homogeneidad de las películas sobre los mismos y la presencia o no de grietas en las películas. En el caso del  $\text{TiO}_2$  también se analizó la homogeneidad y calidad de las películas. Para ello se utilizó un microscopio NIKON, modelo OPTIPHOT 66, que tiene acoplada una cámara de vídeo Modelo JAI 2040.

### **2.5.10 Microscopía de fuerzas atómicas (AFM)**

La microscopía de fuerzas atómicas (AFM) es una herramienta muy útil para el estudio de superficies. En esta técnica, normalmente, se miden la fuerza repulsiva entre una punta de Si o  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , colocada al final de un soporte voladizo, y la muestra a partir de las desviaciones de dicho soporte. Las variaciones espaciales de la fuerza repulsiva entre la punta y la muestra son convertidas en una imagen. Esta técnica puede ser aplicada tanto en materiales conductores como aislantes ya que la fuerza de repulsión es universal. El sistema está formado por un sensor, unos cerámicos piezoeléctricos, un circuito electrónico de realimentación y un ordenador. El sensor mide la desviación del soporte voladizo de manera que cuando éste se mueve, un haz de luz que proviene de un láser se desplaza a través de un fotodetector de cuatro cuadrantes. El desplazamiento puede ser calculado a través de la diferencia de intensidad de la luz en los cuadrantes. Este sistema es capaz de medir desplazamientos menores de  $1 \text{ \AA}$  para lo cual se utilizan cerámicos piezoeléctricos como control del sensor, que son materiales que cambian sus dimensiones físicas cuando se les aplica un campo eléctrico. Esta técnica nos permite obtener micrografías en tres dimensiones de las muestras ya que los barridos se realizan en los ejes x, y, z.

Dentro de la microscopía de fuerzas atómicas se puede trabajar en dos modos de operación: modo contacto y modo no contacto. Cuando se opera en una región de interacciones atractivas estamos en el modo no contacto y en esta región el soporte voladizo y la punta se curvan hacia la muestra empujados por las fuerzas atractivas. Cuando se trabaja en modo contacto, el soporte y la punta se curvan alejándose de la muestra debido a las fuerzas repulsivas.

El microscopio utilizado es un Topometrix TMX2000, y las medidas se realizaron en modo contacto utilizando una punta de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Esta técnica se aplicó al estudio de los substratos metálicos realizando medidas de rugosidad a partir de barridos en dos dimensiones y mediante la obtención de imágenes topográficas en 2 y 3 dimensiones. También se utilizó este tipo de microscopía para comprobar el efecto nivelador de las películas de  $\text{SiO}_2$  sobre dichos substratos, y para detectar la aparición de grietas en las películas.

### 2.5.11 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Con la microscopía electrónica de transmisión se obtienen imágenes reales de la muestra al igual que con un microscopio óptico. La imagen se forma a partir de los electrones transmitidos a través de la muestra cuando es iluminada con un haz de electrones. Por esta razón, es necesario que la muestra sea transparente a los electrones siendo el espesor máximo de la misma de 5  $\mu\text{m}$ .

Esta técnica es la única técnica de caracterización de materiales que permite obtener simultáneamente diagramas de difracción de electrones (ED) que nos dan información cristalográfica de la muestra, análisis de energías dispersivas de rayos X (EDS) que proporciona una estimación de la composición, y además la obtención de imágenes con una resolución del orden de los nanómetros<sup>115</sup>.

La difracción de electrones en cristales es matemáticamente idéntica a la difracción de rayos X en cristales, siendo dados de igual manera los ángulos de difracción por la ley de Bragg (ec. [37]). La diferencia principal se encuentra en la longitud de onda de la radiación difractada; los rayos X tienen una longitud de onda del orden de décimas de nanómetro mientras los electrones de 100-200 Kev utilizados en el microscopio TEM tienen una longitud de onda del orden de  $10^{-3}$  nm. Consecuentemente los ángulos de difracción de rayos X son típicamente decenas de grados mientras que los de los electrones son décimas de grado. Para ángulos pequeños  $\theta = \sin \theta$  y considerando solo reflexiones de primer orden ( $n=1$ ), la ley de Bragg para difracción de electrones se reduce a:

$$\lambda = 2d\theta \quad [39]$$

La geometría del microscopio de transmisión hace que dicha ley se pueda modificar más todavía quedando de la siguiente forma:

$$rd = \lambda L \quad [40]$$

donde  $d$  es la distancia atómica interplanar ( $hkl$ ) y  $r$  es el radio del anillo correspondiente a dicho plano o la distancia radial desde el origen al punto difractado correspondiente a dicho plano (según sea el diagrama de difracción de la muestra). El producto  $\lambda L$  se denomina constante de cámara, siendo  $\lambda$  la longitud de onda de los electrones y  $L$  la distancia efectiva entre la muestra y la placa fotográfica. El tamaño de

la región de la cual se obtiene el diagrama de difracción depende del diámetro del haz incidente, el cual puede llegar a ser tan pequeño como 25 ó 30 nm.

El diagrama de difracción de electrones que genera una muestra depende de cómo sea el material que la forma. Se obtienen anillos cuando el material es policristalino y hay una contribución de muchos cristalitas distribuidos aleatoriamente. Cuando se irradia una porción de un único cristal el diagrama obtenido está formado por puntos, siendo el punto central o el origen el correspondiente al haz transmitido y el resto de los puntos corresponde a las difracciones de los distintos planos (hkl). A partir de los radios de los anillos o de las distancias del punto central a los distintos puntos de los diagramas, se pueden obtener las distancias interplanares utilizando la ley de Bragg modificada para el TEM y de esta manera se pueden identificar las especies cristalinas.

El microscopio utilizado ha sido un JEOL JEM 2000FX ELECTRON MICROSCOPE con un filamento de LaB<sub>6</sub> que utiliza 200 kV como voltaje de aceleración para el haz de electrones y trabaja a una presión de unos  $10^{-5}$  Pa. Las muestras fueron depositadas sobre rejillas de níquel mediante el procedimiento descrito en la sección 2.3. Las imágenes se registraron a 50.000, 120.00 y 400.000 aumentos, dependiendo de las estructuras que se pretendía observar, llegándose a 1.2 millones de aumentos para la obtención de imágenes de alta resolución (HRTEM). Los diagramas de difracción de electrones se realizaron midiendo en varias zonas de la muestra con diámetros de haz incidente entre 25 y 35 nm. La identificación de las distintas fases cristalinas se realizó midiendo los radios y las distancias de los anillos y puntos, respectivamente, y comparando los resultados con las distancias interplanares de las fichas correspondientes proporcionadas por el "Joint Committe of Podwers Diffraction Standards".

### **2.5.12 Microscopía electrónica de barrido (SEM)**

La microscopía electrónica de barrido consiste en hacer incidir un haz de electrones cuya energía está en el rango de los rayos X, el cual recorre mediante líneas paralelas la superficie de la muestra, provocando un desprendimiento de electrones, además de otras señales, que recogidas en un detector dan información sobre la topografía de la muestra. A diferencia del microscopio electrónico de transmisión, no se

producen imágenes "reales", sino que al desplazar el haz de electrones sobre la superficie, se recogen las señales emitidas punto por punto, obteniéndose así un "mapa" de dicha superficie. La señal de los electrones varía gradualmente con los cambios locales de la pendiente de la superficie, dando información de la topografía superficial.

Teniendo en cuenta que durante todo el proceso los electrones están continuamente bombardeando la muestra, es necesario que éstas sean conductoras para dar continuidad al paso de corriente. Por esta razón, las muestras aislantes suelen ser recubiertas con una fina película de carbón, oro o una aleación de oro. El microscopio de barrido electrónico presenta principalmente dos ventajas frente al microscopio óptico: por un lado la resolución y por otro la profundidad de campo, lo que permite que las imágenes obtenidas tengan calidad tridimensional.

Para los estudios SEM se utilizó un HITACHI S-2500 Scanning Electron Microscope perteneciente al Departamento de Materiales del CIEMAT. El voltaje de aceleración utilizado fue de 20-25 kV, consiguiendo imágenes de entre 10.000 y 70.000x. Debido a que los materiales depositados eran bastante resistivos, las muestras tuvieron que ser metalizadas con una capa de oro de unos 200 Å.

## **2.6 Caracterización de las células solares: Curva I-V**

Los parámetros característicos que definen el funcionamiento de una célula solar son: la corriente de cortocircuito, la tensión de circuito abierto, el factor de forma y la eficiencia de conversión. La corriente de cortocircuito  $I_{sc}$  es la corriente que se obtiene de la célula cuando la tensión entre sus bornes es cero voltios. Constituye la máxima corriente que puede extraerse de una célula solar y su valor típico es de decenas de miliamperio (10-35) por cada  $cm^2$  de célula. La tensión de circuito abierto  $V_{oc}$  es la tensión para la cual los procesos de recombinación de pares electrón-hueco igualan a los de generación y por lo tanto la corriente que se extrae de la célula es nula. Constituye la máxima tensión que puede obtenerse en una célula solar, estando su valor alrededor de 600-700 mV. El factor de forma FF es un parámetro que se define según la expresión:



$$FF = \frac{P_{\text{máx}}}{I_{sc} V_{oc}} \quad [41]$$

donde  $P_{\text{máx}}$  es la máxima potencia que se puede extraer de una célula, la cual viene dada por la expresión:

$$P_{\text{máx}} = I_{\text{máx}} V_{\text{máx}} \quad [42]$$

Por tanto, el factor de forma se utiliza para facilitar la descripción del punto de máxima potencia y cuanto más próximo a la unidad sea su valor, mejor será la célula. La eficiencia de la célula  $\eta$  se expresa en % y es el parámetro por excelencia que define el funcionamiento de la célula solar. Representa la relación entre la potencia que se obtiene de la célula y la potencia de la luz que incide sobre ella y se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\eta = \frac{I_{sc} V_{oc} FF}{AP_{sol}} \times 100 \quad [43]$$

donde  $P_{sol}$  es la potencia luminosa por unidad de área que se recibe del sol en forma de fotones (en condiciones estándar  $100 \text{ mW/cm}^2$ ) y  $A$  es el área efectiva de la célula.

En nuestro caso, tanto en las células preparadas de silicio monocristalino, como las de CIS sobre substratos flexibles, se han obtenido las curvas I-V, para una intensidad de iluminación de  $100 \text{ mW/cm}^2$  y una distribución espectral AM1.5, mediante un simulador solar. Las células de silicio monocristalino fueron medidas en ISOFOTON.

### **3 RESULTADOS Y DISCUSION**



### 3.1 Películas de óxido de silicio como capas bloqueantes y niveladoras

Tradicionalmente, se han utilizado recubrimientos cerámicos como alargadores de vida de aceros expuestos a condiciones de oxidación<sup>31</sup>, pero en general, en las últimas décadas se ha producido un espectacular aumento de la utilización de estas películas sobre metales con fines protectores<sup>116</sup>. Estos recubrimientos cerámicos mejoran las propiedades físicas y químicas de las superficies metálicas, en lo relativo a corrosión, fricción y deterioro, sin alterar las propiedades de resistencia y dureza de los metales. Entre estos recubrimientos, los de SiO<sub>2</sub> son de gran interés para su aplicación sobre superficies metálicas, dada su estabilidad química y durabilidad térmica<sup>[117,118]</sup>.

Principalmente, se utilizan dos métodos de deposición de vacío para estas películas, CVD y PVD<sup>[119,120]</sup>, aunque últimamente se está desarrollando un gran interés por la utilización de la técnica sol-gel para depositar recubrimientos cerámicos sobre metales<sup>170</sup>. Así existen estudios sobre metales como níquel<sup>172</sup>, cobre<sup>121</sup>, aluminio<sup>130</sup>, aceros<sup>131</sup>, plata<sup>122</sup>, titanio<sup>138</sup>, etc. La principal limitación de esta técnica, es el espesor de las películas, que debido a las tensiones desarrolladas durante el sinterizado de las mismas, y a las diferencias entre los coeficientes de expansión térmica entre los metales y los recubrimientos, tiene que ser menor que un valor crítico, para que no se produzca la ruptura y despegue del recubrimiento<sup>168</sup>.

#### 3.1.1 Optimización de la composición del sol

Dada la versatilidad del procedimiento sol-gel, la composición del sol precursor debe ajustarse cuidadosamente en función del material a preparar y la aplicación de éste, con el fin de obtener las propiedades deseadas. En el caso de las películas de SiO<sub>2</sub>, dichas propiedades son una alta densidad, alta compactación y espesores altos, para que cumplan con sus funciones bloqueantes.

En el método sol-gel, se ha comprobado que la composición del sol afecta a las propiedades estructurales del gel resultante. Concretamente, la variación en la relación molar  $r$  (H<sub>2</sub>O/alcóxido) permite controlar la porosidad y contenido de óxido de los

geles<sup>[73,123]</sup>. Así, se ha observado que las películas de SiO<sub>2</sub> preparadas a partir de  $r$  bajas, presentan estructuras abiertas muy desordenadas formadas por cadenas lineales O-Si-O o por anillos compuestos por unidades O-Si-O<sup>[124,125]</sup>. Esto permite obtener distintas propiedades según vaya a ser la aplicación de la película. Por ejemplo, para su aplicación como películas antireflectantes es necesaria una  $r=2.0-2.8$  que permita obtener una porosidad elevada<sup>171</sup>. Asimismo, se ha comprobado que el coeficiente de difusión de oxígeno disminuye a medida que aumenta  $r$ , es decir, que las estructuras más abiertas obtenidas a bajas  $r$  permiten una velocidad de difusión del oxígeno más alta<sup>126</sup>. Por otro lado, las propiedades aislantes y dieléctricas de estas películas de SiO<sub>2</sub>, son peores cuando  $r$  es bajo ( $r=2-4$ ) o alto ( $r>15$ ), siendo estas propiedades optimizadas para valores intermedios de  $r$ , para los que se obtienen películas más densas<sup>[127,128]</sup>.

En nuestro caso particular, y dado que se pretendía obtener películas densas que evitaran la difusión de especies del sustrato metálico al interior de la célula solar y con buenas propiedades aislantes, se optimizó  $r$  a un valor de 5.1, aunque el valor teórico requerido para una hidrólisis y condensación sea 2, y para una hidrólisis completa sea 4.

En cuanto al catalizador se optó por una catálisis ácida, la cual da lugar a estructuras más compactas que la catálisis mediante bases, y dentro de los ácidos se utilizó H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub><sup>129</sup> que no atacaba la superficie de los sustratos metálicos en las concentraciones utilizadas, a diferencia de lo que ocurría cuando se utilizaba HCl. La relación molar H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/TEOS fue optimizada a 0.08.

Respecto a la concentración del sol, se probaron diferentes relaciones molares TEOS/etanol (1/1.75, 1/3, 1/5, 1/12, 1/14 y 1/18) con la finalidad de obtener películas con espesores lo más altos posibles, sin grietas y con buena adherencia sobre el sustrato, a velocidades de extracción medias. La utilización preferente de velocidades de extracción medias (8-18 cm/min) se basa en que a altas velocidades de extracción, los bordes de la película son tan gruesos que dan lugar al levantamiento de la capa en los mismos, mientras que a velocidades de extracción demasiado bajas se producían problemas de deslizamiento en el dispositivo utilizado en nuestro caso para la preparación de las muestras, dando lugar a películas con heterogeneidades. Además, velocidades de extracción pequeñas conllevan un mayor tiempo de procesado y por

tanto una desventaja para la aplicación en la industria. El aumento de la concentración de alcóxido en el sol no solo afecta a la viscosidad del mismo (y por tanto, al espesor de las películas) sino que también afecta a la red polimérica, dando lugar a un mayor grado de polimerización y a la formación de especies poliméricas mayores, lo que conduce a películas más densas<sup>128</sup>.

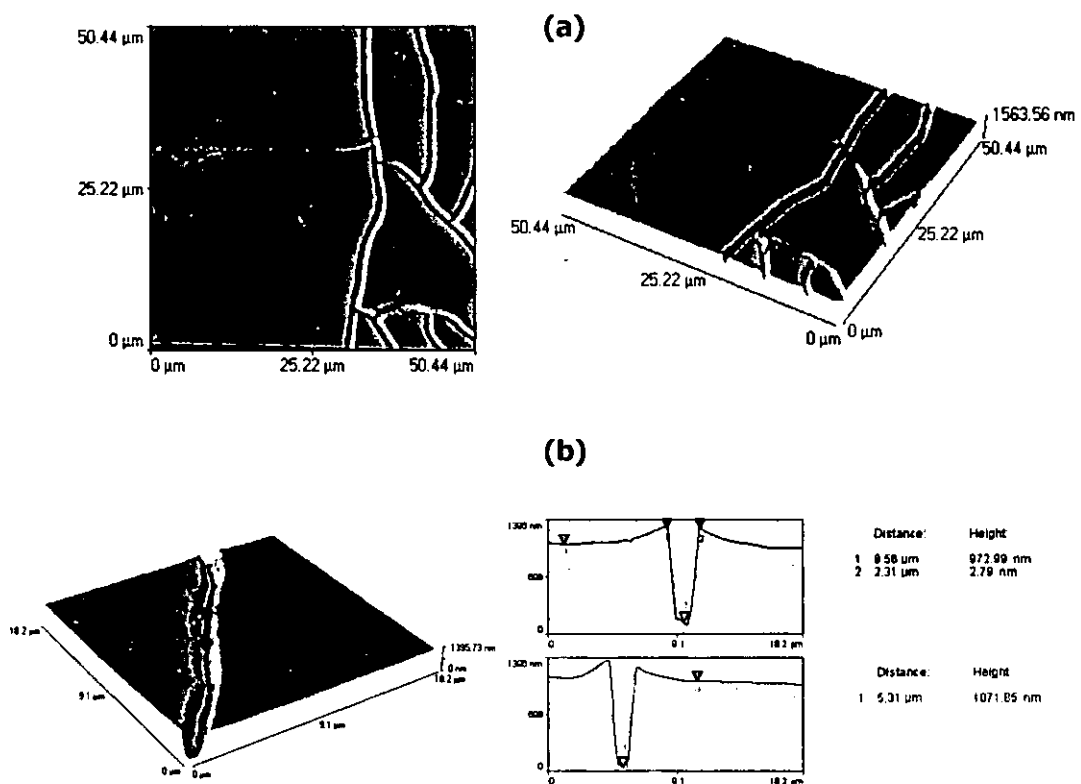
La preparación de películas en multicapas para la obtención de muestras de mayor espesor es un método ampliamente utilizado en el proceso sol-gel<sup>[130,131,132,133]</sup>. Sin embargo para algunas aplicaciones como pueden ser las ópticas o las referentes a protección de metales contra la corrosión, se ha comprobado que no resulta muy apropiado porque este proceso en multicapas genera una mayor concentración de pequeños defectos y microgrietas en los recubrimientos<sup>89</sup>. Por estas razones, se optó por intentar obtener películas de espesores altos pero depositadas en una única capa, mediante el aumento de la concentración del sol.

Otra manera de preparar películas de mayor espesor y sin grietas, es mediante la adición en el sol de alquilalcóxidos como el metiltrietoxisilano (MTES)<sup>[134,135,136]</sup>. Estos compuestos modifican la estructura del sol mediante por la presencia de los grupos hidrófobos metilo que reducen la presión capilar. De esta manera se reducen las tensiones mecánicas en el interior de la red tridimensional, permitiendo así aumentar el valor del espesor crítico de las películas<sup>69</sup>. En nuestro caso, se añadió MTES, de manera que la relación molar de alcóxidos de silicio fue 80%TEOS, 20% MTES.

Teniendo en cuenta todas estas consideraciones se depositaron películas tanto sobre vidrio como sobre sustratos metálicos, preparadas a partir de soles con distintas relaciones molares alcóxido/etanol, observándose que el espesor de dichas películas aumentaba con la concentración del sol. Por otro lado, se estudió la adherencia de las películas sobre los sustratos, así como la presencia de grietas, no existiendo ningún problema de adhesión para las concentraciones de sol estudiadas.

Respecto a la presencia de grietas, se realizaron estudios de las muestras después del sinterizado mediante microscopía óptica y microscopía de fuerzas atómicas (AFM), observándose roturas en las películas para relaciones molares alcóxido/etanol superiores a 1/3. Así, en la Figura 19 se muestran micrografías de AFM en 2 y 3 dimensiones de una película de SiO<sub>2</sub> preparada a partir de un sol de relación molar alcóxido/etanol 1/1.75 y depositada sobre Kovar<sup>®</sup>, donde pueden observarse claramente

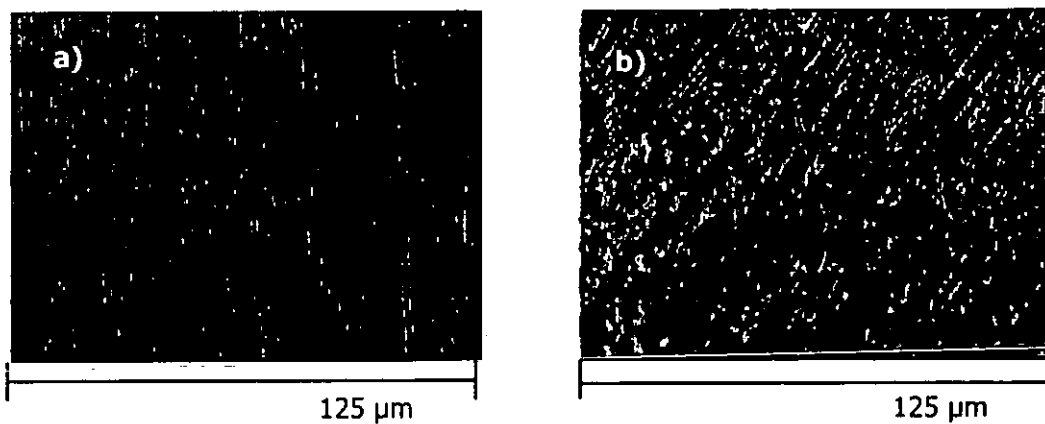
la formación de grietas en la película de  $\text{SiO}_2$ . Asimismo en los perfiles obtenidos de una de las grietas se ha podido comprobar que estas grietas no son superficiales, sino que se producen a lo ancho de toda la película, ya que la profundidad de las mismas coincide con los valores de espesor que se midieron para dichas películas ( $\sim 1 \mu\text{m}$ ), siendo su ancho de  $1\text{-}2 \mu\text{m}$  aproximadamente. Estas grietas se producen por las tensiones generadas durante el sinterizado de la película, cuando ésta tiene un espesor superior a un valor crítico<sup>137</sup>, siendo el valor crítico obtenido para películas preparadas a partir de estos soles de  $1.1 \mu\text{m}$ , cuando el sustrato utilizado es vidrio porta.



**Figura 19:** (a) Micrografías de AFM en 2 y 3 dimensiones de una película de  $\text{SiO}_2$  preparada a partir de un sol de relación molar alcóxido/etanol 1/1.75, depositada sobre Kovar<sup>®</sup>. (b) Detalle ampliado y perfiles obtenidos en dicha ampliación.

Sin embargo, cuando los sustratos utilizados fueron chapas metálicas, el valor crítico de espesor por encima del cual se obtenían películas agrietadas era de  $0.65 \mu\text{m}$ . Estas diferencias obtenidas para el valor crítico de espesor en función del sustrato

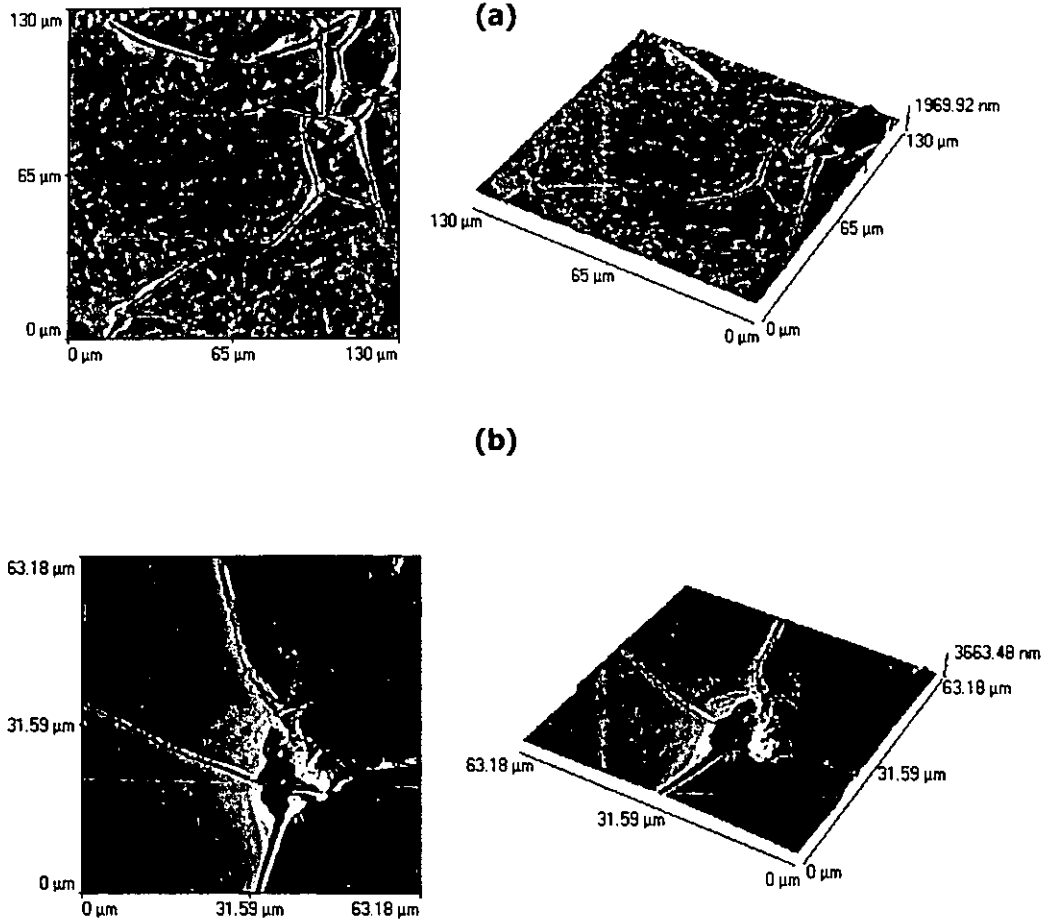
utilizado, son debidas a que en el caso de los substratos metálicos, además de las tensiones generadas en la película de  $\text{SiO}_2$  durante el sinterizado, juegan un importante papel las tensiones generadas entre la película y el substrato debido a las diferencias entre sus coeficientes de expansión térmica<sup>138</sup>. En la Figura 20 se muestran a modo de ejemplo fotografías tomadas con microscopio óptico de chapas de Kovar<sup>®</sup> recubiertas con una película de  $\text{SiO}_2$  cuyo espesor es inferior (fig. a) y superior (fig. b) al valor crítico. Cuando el espesor es inferior se puede apreciar un recubrimiento homogéneo mientras que cuando es superior se aprecia la presencia de grietas en toda la superficie fotografiada.



**Figura 20:** Fotografías de microscopio óptico correspondientes a substratos de Kovar<sup>®</sup> recubiertos por una capa de  $\text{SiO}_2$  de  $0.55 \mu\text{m}$  de espesor (a) y de  $0.8 \mu\text{m}$  de espesor.

Cuando se depositaron películas preparadas a partir de soles muy concentrados, además de las grietas mostradas anteriormente, se observó la presencia de otro tipo de defectos. Estos defectos eran producidos por la formación de partículas coloidales de sílice en el sol, que permanecían en suspensión y que quedaban adheridas al substrato durante la preparación de la película, dando lugar a puntos de rotura durante el sinterizado. La Figura 21 muestra micrografías obtenidas mediante AFM de estos defectos. En los sitios donde se acumulan estas partículas se producen puntos de rotura en forma de volcán, las cuales provocan el levantamiento de la película, así como la generación de grietas a su alrededor.

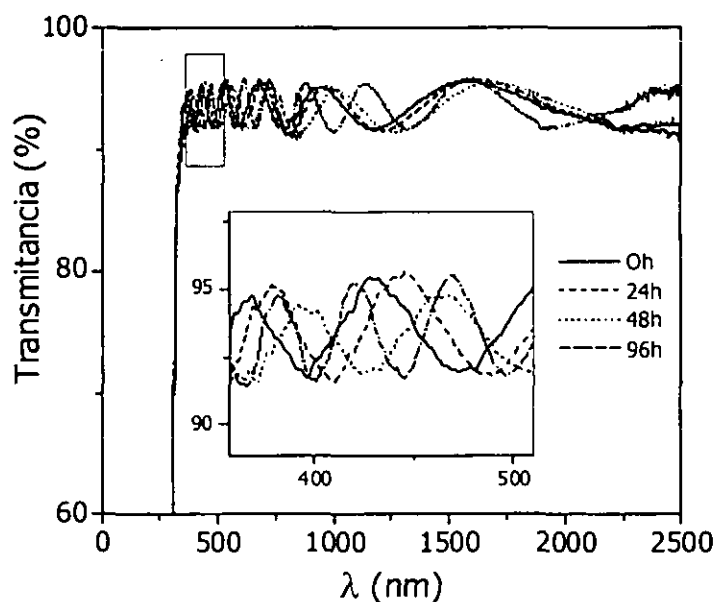




**Figura 21:** (a) Puntos de rotura de una película de  $\text{SiO}_2$  preparada a partir de un sol de relación molar alcóxido/etanol 1/1.75, depositada sobre Kovar<sup>®</sup> observados mediante micrografías de AFM en 2 y 3 dimensiones. (b) Detalle ampliado

Otro problema observado cuando se utilizaron soles muy concentrados para la preparación de las películas está relacionado con el envejecimiento del sol. Durante los procesos de hidrólisis y condensación de los alcóxidos presentes en las soluciones precursoras empleadas en la técnica sol-gel, no todos los radicales alquilo son hidrolizados de forma que a lo largo del tiempo dichos procesos pueden continuar. Esto hace que el sol evolucione con el tiempo y cambie sus propiedades reológicas, lo que influye en las propiedades de las películas preparadas a partir de él. Estos cambios con el tiempo dificultarían la reproducibilidad del proceso.

Este efecto fue evaluado analizando las propiedades ópticas de diferentes películas preparadas en las mismas condiciones de forma consecutiva durante varios días. Generalmente los cambios producidos en los soles se traducen en una variación del espesor o porosidad de las películas obtenidas, los cuales pueden ser fácilmente observables mediante la caracterización óptica ya que los máximos y mínimos de interferencia se desplazan hacia longitudes de onda mayores o menores según el espesor de la película aumente o disminuya. La Figura 22 muestra los espectros de transmitancia correspondientes a películas de  $\text{SiO}_2$  preparadas a partir de un sol con relación molar TEOS/etanol 1/1.75 y depositadas cuando el sol estaba recién preparado y a las 24, 48 y 96 horas de su preparación. Cabe destacar en estos espectros el gran número de máximos y mínimos de interferencia producidos por el elevado espesor de las películas. Por otro lado, en la zona ampliada se puede observar un claro desplazamiento de los máximos y mínimos hacia longitudes de onda mayores a medida que pasa más tiempo desde la preparación del sol.



**Figura 22:** Espectros de transmitancia correspondientes a películas de  $\text{SiO}_2$  preparadas a partir de un sol con relación molar TEOS/etanol 1/1.75 y depositadas a las 0h, 24h, 48h y 96h de la preparación del sol.

Estos desplazamientos se corresponden con variaciones en el espesor de las películas, que fueron medidos sobre substratos vidrio portaobjeto mediante el perfilómetro encontrándose los resultados recogidos en la Tabla 6. Estos valores corresponden a la media aritmética de 25 medidas. Como se puede observar, las variaciones de espesor con el tiempo son importantes, produciéndose un aumento de más de 0.5  $\mu\text{m}$ , cuando han transcurrido 4 días desde la preparación del sol precursor.

**Tabla 6:** Medidas de espesor de las películas de  $\text{SiO}_2$  preparadas a partir de un sol con relación molar TEOS/etanol 1/1.75 y depositadas a las 0h, 24h, 48h y 96h de la preparación del sol, manteniendo constantes el resto de las condiciones de preparación.

Tiempo desde la preparación del sol	Espesor ( $\mu\text{m}$ )
0 h	0.87
24 h	0.89
48 h	1
96 h	1.4

Con todas estas observaciones, se realizó la optimización de la composición del sol precursor, fijando la relación molar TEOS/etanol en 1/5, quedando las relaciones molares de todos los reactivos del sol tal y como se muestran a continuación, y realizándose la preparación en dos etapas, tal y como se indicó en la sección 2.1.1

Relaciones molares totales:

$\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}/\text{TEOS}/\text{H}_2\text{SO}_4$ : 5.1/5/1/0.0802

MTES: 20%

Relaciones molares en la 1ª etapa:

$\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}/\text{TEOS}/\text{H}_2\text{SO}_4$ : 1/5/1/2.10<sup>-4</sup>

En la 2ª etapa se añadía las cantidades necesarias de agua y catalizador hasta alcanzar las relaciones molares totales. El MTES era añadido al finalizar la 2ª etapa.

### 3.1.2 Estudio de los sustratos metálicos para su aplicación en células flexibles.

Como ya se indicó en la sección 1.3.2, la tecnología de células solares en lámina delgada, permite la preparación de dispositivos utilizando sustratos flexibles y ligeros, lo que amplía la aplicabilidad de dichas células, siendo una de las más interesantes, la aplicación en sistemas espaciales. La utilización de estos sustratos flexibles, proporciona ventajas como son un transporte de las células más fácil y un despliegue más sencillo de las mismas, una vez que están en órbita<sup>139</sup>. Además, ofrece una reducción de peso que se traduce en una mayor potencia específica. Uno de los principales obstáculos para desarrollar estas células de lámina delgada sobre sustratos flexibles es la elección de los materiales que pueden ser utilizados como sustratos, ya que tienen que ser compatibles con las técnicas de deposición habituales de las diferentes películas que forman parte de la célula solar. Por lo tanto, el estudio de materiales para su utilización como sustratos es un factor clave en la investigación y desarrollo de este tipo de dispositivos.

Las principales propiedades que deben tenerse en cuenta para la selección de materiales como sustratos para células flexibles son las siguientes:

- Estabilidad térmica ( baja desgasificación, interdifusión, expansión...).
- Bajo coste y fácil manejo.
- Estabilidad física y química durante la deposición del absorbente ( $\geq 500^{\circ}\text{C}$  y atmósfera de selenio).
- Rugosidad superficial y peso específico tan bajos como sea posible.
- Coeficientes de expansión térmica similares a los del molibdeno ( $\approx 5.8$  PPM/ $^{\circ}\text{C}$ ) y el absorbente CIGS ( $\approx 8$  PPM/ $^{\circ}\text{C}$ ).

Teniendo en cuenta estas propiedades, se puede entender que el vidrio sea un sustrato ideal para la preparación de células de CIGS, ya que presenta estabilidad físico-química en las condiciones de depósito del absorbente, además de tener un coeficiente de expansión térmica similar al del CIGS ( $9$  PPM/ $^{\circ}\text{C}$ ).

Se analizaron y estudiaron varios tipos de hojas metálicas (molibdeno, aleaciones de Ni/Fe, diferentes tipos de aceros, aluminio, titanio...) para su aplicación como sustratos de células solares flexibles.

El aluminio fue evaluado como uno de los materiales más interesantes dada su baja densidad ( $2.7 \text{ g/cm}^3$ ) y bajo coste, además de presentar la posibilidad de ser aislado eléctricamente mediante oxidación anódica, que es un proceso muy barato y difundido. Sin embargo, su elevado coeficiente de expansión térmica ( $23\text{-}24 \text{ PPM}/^\circ\text{C}$ ), muy superior al del molibdeno y al del CIGS, dio lugar a la formación de grietas y al desprendimiento de la película de molibdeno durante la deposición del absorbente<sup>140</sup>. Así, todas las pruebas realizadas sobre este material resultaron fallidas, por lo que el aluminio fue rechazado como material adecuado para la fabricación de células de CIGS flexibles<sup>141</sup>.

Respecto a las hojas de molibdeno, cabe destacar que este material posee un coeficiente de expansión térmica bajo ( $5.8 \text{ PPM}/^\circ\text{C}$ ) y además su utilización permitiría la fabricación de células sin la necesidad de depositar adicionalmente el contacto posterior de la célula, ya que el mismo sustrato actuaría como contacto eléctrico de la misma. Sin embargo, su alta densidad ( $10.2 \text{ g/cm}^3$ ) y sobre todo su alto coste (dos ordenes de magnitud más caro que el aluminio) llevó a rechazar también este material como sustrato adecuado.

Así, los materiales que resultaron ser más adecuados de entre los estudiados fueron varios tipos de acero, el titanio y las aleaciones de Ni/Fe. La Tabla 7 recoge la composición, densidad, coeficiente de expansión térmica, rugosidad media y rugosidad máxima de estos materiales junto con los del vidrio, sustrato habitual de las células de CIGS.

Las aleaciones de Ni/Fe presentan una alta resistencia a la corrosión, buenas propiedades mecánicas, y una gran variedad de coeficientes de expansión térmica dependiendo de la relación Ni/Fe. Kovar<sup>®</sup> es una aleación de este tipo que presenta un coeficiente de expansión térmica bajo ( $5.7 \text{ PPM}/^\circ\text{C}$ ), el cual resulta compatible con el del molibdeno y el CIGS, y que es utilizada habitualmente para sellar metales y vidrio, debido a que su coeficiente de expansión térmica es próximo al del vidrio borosilicato.

El titanio presenta un coeficiente de expansión térmica de 8.6 PPM/°C, también próximo al del CIGS, así como una baja densidad y buenas propiedades mecánicas.

**Tabla 7:** Composición, densidad, coeficiente de expansión térmica, rugosidad media y rugosidad máxima de vidrio porta y chapas metálicas

Material	Titanio	Kovar®	Acero ferrítico (AISI 430)	Vidrio porta
<b>Composición (% peso)</b>	≤ 0.20 F		≤ 79.81 Fe	72.20 SiO <sub>2</sub>
	≤ 0.12 O	54 Ni	16-18 Cr	14.30 Na <sub>2</sub> O
	≤ 0.08 C	29 Fe	≤ 0.12 C	6.40 CaO
	≤ 0.05 N	17 Co	≤ 1 Si	1.20 K <sub>2</sub> O
	≥ 99.50Ti		≤ 1 Mn	4.30 MgO
			≤ 0.04 P	1.20 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
			0.03 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
			0.3 SO <sub>3</sub>	
<b>Densidad (g/cm<sup>3</sup>)</b>	4.5	8.36-8.5	7.7	4.5
<b>Coeficiente expansión térmica (PPM/°C)</b>	8.6	5.7	10.5-11	≈9
<b>Rugosidad superficial media (nm)</b>	158	77	138	10
<b>Rugosidad superficial máx. (nm)</b>	1235	453	1070	15

Dentro de las chapas de acero, se estudiaron distintos tipos. El acero austenítico, el cual daba lugar a la aparición de grietas del contacto de molibdeno dado su elevado coeficiente de expansión térmica (17 PPM/°C)<sup>142</sup>. El acero ferrítico (AISI 430), el cual presenta un coeficiente de expansión térmica mucho más bajo (ver Tabla 7) que el acero austenítico, lo que permite una mejor adhesión de las películas depositadas. Este acero se caracteriza por su buena resistencia a la corrosión y a la oxidación a elevadas temperaturas<sup>143</sup>. También posee buenas propiedades mecánicas y físicas y dado que no contiene níquel ni molibdeno es más barato que otros aceros de la serie 300<sup>143</sup>. Aplicaciones típicas de este material son: accesorios de coches, utensilios

de cocina, fregaderos, lavadoras, y en general cualquier aplicación que requiera materiales resistentes a temperaturas inferiores a 750°C.

Finalmente, se puede concluir que tanto el titanio como el Kovar<sup>®</sup> y el acero ferrítico, son materiales que presentan un buen compromiso entre sus propiedades físico-químicas y su coste, siendo apropiados para su uso como sustratos para células de lámina delgada flexibles. Además, el acero ferrítico y Kovar<sup>®</sup> son materiales magnéticos, lo que resulta de interés práctico para procesos de pulverización catódica tipo magnetrón. El espesor de las hojas metálicas utilizadas se encuentra entre 50  $\mu\text{m}$  y 200  $\mu\text{m}$ , lo que permite un manejo sencillo sin la necesidad de utilizar un soporte o marco.

Como hemos dicho anteriormente, es necesario que la rugosidad superficial sea lo más baja posible, ya que cuanto mayor sea dicha rugosidad mayor será la probabilidad de producirse cortocircuitos entre los contactos frontal y posterior de la célula ó módulo. Esta rugosidad superficial de las hojas metálicas comerciales viene dada por la rugosidad de los rodillos utilizados durante el procesado y producción de las hojas. Como se puede ver en la Tabla 7, los valores medidos son bastante altos comparados con los del vidrio. Para disminuir esta rugosidad superficial y suavizar la superficie, se realizaron pulidos mecánicos previos al depósito de las películas bloqueantes por el método sol-gel, que como se verá en el ap. 3.1.7 también producen un efecto nivelador contrariamente a lo que ocurre con los depósitos realizados mediante técnicas de vacío (evaporación, CVD, pulverización catódica...) <sup>141</sup>.

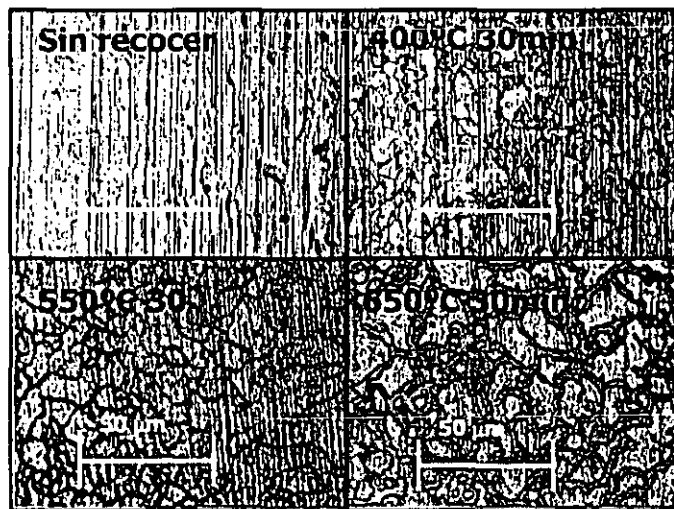
### 3.1.2.1 Adhesión de las películas sobre los sustratos metálicos en las condiciones térmicas de deposición del absorbente

Una vez seleccionados los materiales más adecuados para ser, utilizados como sustratos, resulta imprescindible comprobar la adherencia de las películas barrera de  $\text{SiO}_2$  depositadas por sol-gel sobre dichos sustratos, y sobre todo, comprobar la estabilidad del sistema sustrato- $\text{SiO}_2$  durante la deposición del absorbente CIGS.

Para ello, se depositó una película de  $\text{SiO}_2$  sobre cada uno de los tres sustratos (acero ferrítico, titanio y Kovar<sup>®</sup>) y se sinterizaron a una temperatura de 450°C durante

1 hora. Para los tres sustratos se obtuvo un recubrimiento homogéneo observándose una adherencia óptima después del sinterizado.

Una vez sinterizadas las muestras, se introdujeron en un horno durante 30 minutos a una temperatura de 550°C, que son las condiciones a las cuales se realiza la deposición del CIGS<sup>[21,144]</sup>. Después de este tratamiento, las películas depositadas sobre titanio y acero ferrítico mostraron una buena adherencia sobre los mismos, no observándose ningún cambio respecto a antes de realizarse este tratamiento. En cambio, en el caso del Kovar<sup>®</sup>, se produjo el despegue y levantamiento de la película de SiO<sub>2</sub>. A la vista de estos resultados, se realizó un estudio sobre el comportamiento de las chapas de Kovar<sup>®</sup> sin recubrir, calentando dicho sustrato a varias temperaturas. La Figura 23 muestra las fotografías obtenidas con el microscopio óptico de dichas chapas sometidas a tratamientos térmicos de 400°C, 550°C y 650°C, durante 30 minutos, y de una muestra antes de realizar los tratamientos, para su comparación.

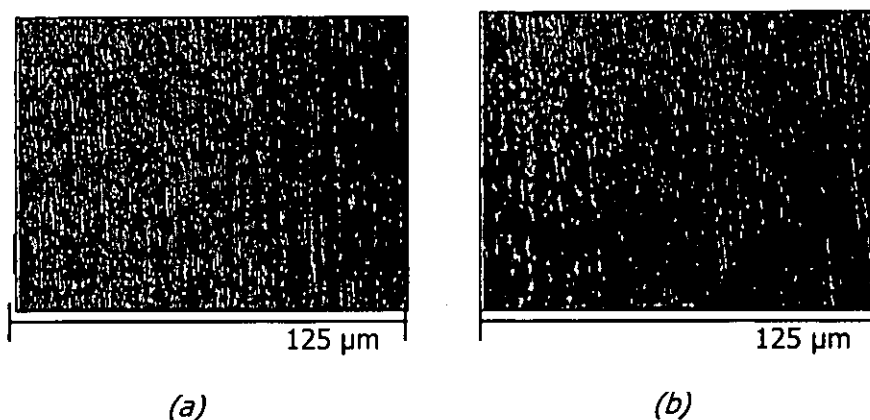


**Figura 23:** Fotografías obtenidas con un microscopio óptico de chapas de Kovar<sup>®</sup> sin recocer, y recocidas a varias temperaturas.

Como se puede observar en la primera fotografía, la chapa antes de ser calentada, presenta una morfología de líneas paralelas, producida por el proceso de fabricación y laminado de dichas hojas metálicas. Al tratar térmicamente este material

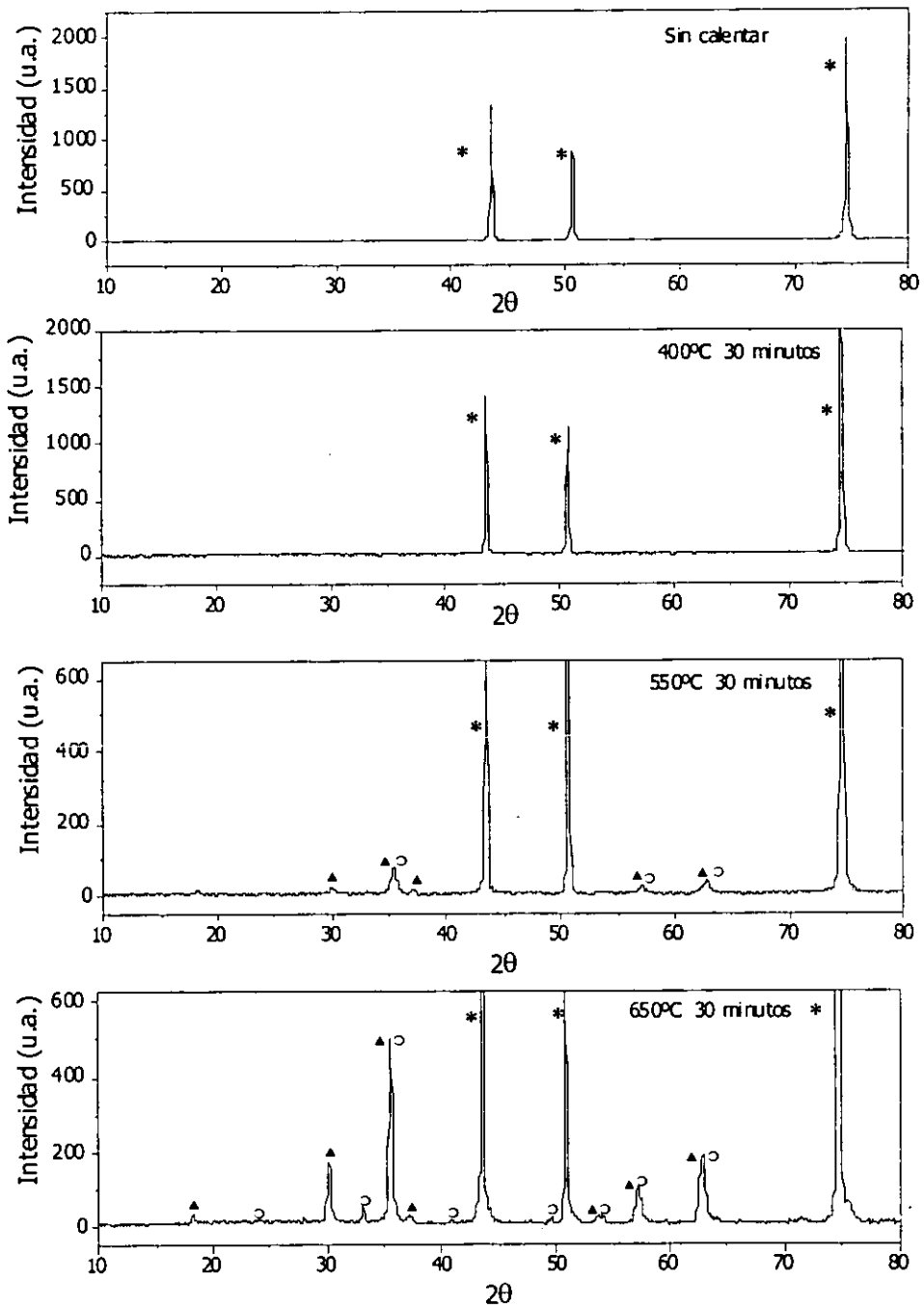


se producen cambios morfológicos, que ya son detectables cuando la temperatura utilizada es 400°C. Estos cambios consisten en la formación de grietas, que se hacen mayores a medida que aumenta la temperatura de recocido. Tal y como se muestra en la Figura 24, se produce el mismo efecto cuando la velocidad de calentamiento utilizada durante el tratamiento térmico es baja (5°C/min) como cuando es alta (30°C/min). Estos cambios en la microestructura de los substratos dan lugar a tensiones mecánicas que producen la rotura y despegue de la película de SiO<sub>2</sub> depositada por sol-gel.



**Figura 24:** Fotografías de microscopio óptico de Kovar<sup>®</sup> recocido a 550°C durante 30 minutos. (a) velocidad de calentamiento: 5°C/min, (b) velocidad de calentamiento 30°C/min.

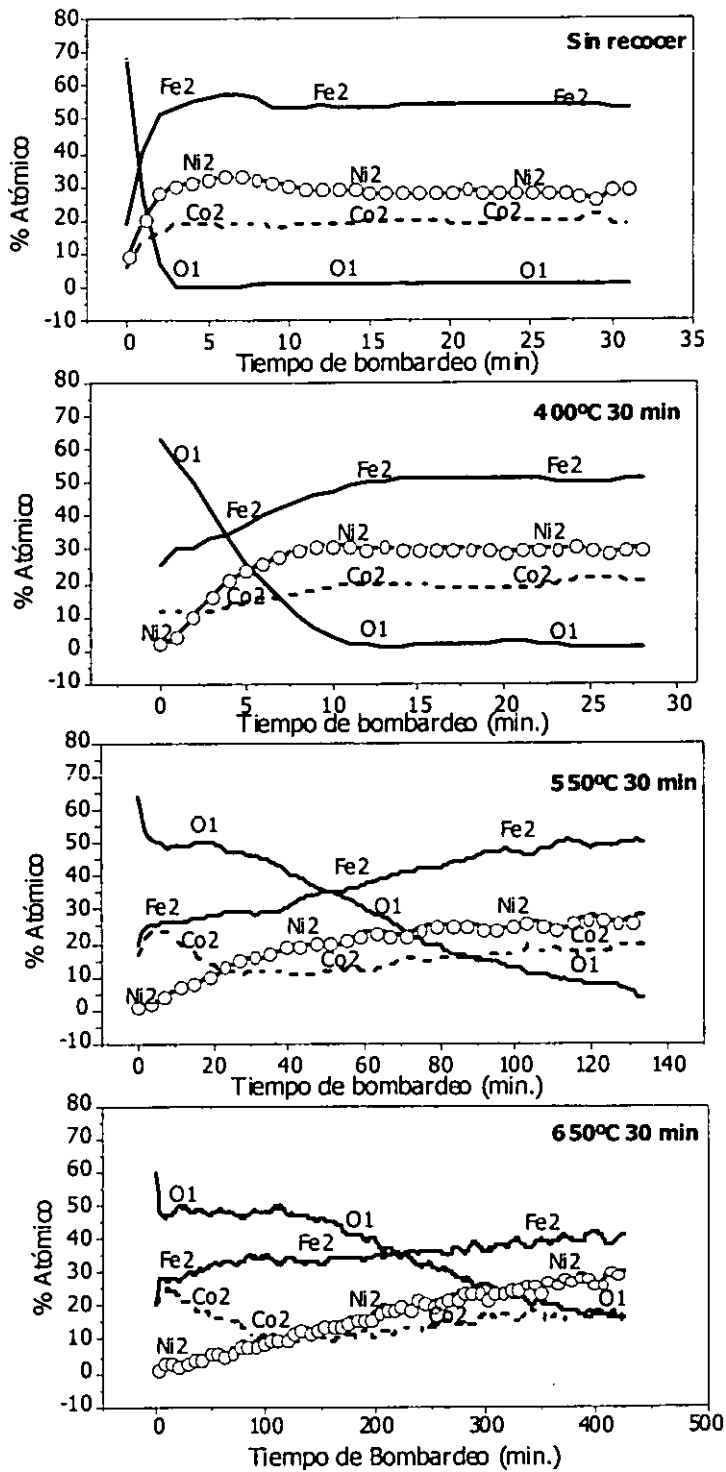
Con el fin de estudiar posibles cambios estructurales de estos substratos con los tratamientos térmicos se realizaron medidas de difracción de rayos X. La Figura 25 recoge el efecto que producen los tratamientos térmicos en los espectros de difracción de rayos X. La hoja de Kovar<sup>®</sup>, tal y como es suministrada por el fabricante, presenta tres picos bien definidos y muy intensos en torno a  $2\theta=43$ , 51 y 75 que corresponden a los planos (111), (200) y (220) respectivamente de la fase taenita de la aleación Fe/Ni (JCPDS N<sup>o</sup> 47-1417). Cuando el substrato era calentado a 400°C, no se producían cambios estructurales, observándose los mismos tres picos de la fase taenita que presentaba el material antes de ser calentado, a pesar de ya observarse a esta temperatura cambios morfológicos tal y como se mostraba en la Figura 23. Cabe destacar que cuando el sinterizado de la película de SiO<sub>2</sub> depositada sobre Kovar<sup>®</sup> se realizaba a esta temperatura, no se producía rotura ni despegue de la misma. Cuando la temperatura de calentamiento es de 550°C, en el espectro de difracción de rayos X aparecen unos picos a  $2\theta=30$ , 35, 37, 57 y 63, que indican la presencia de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> mayoritariamente (JCPDS N<sup>o</sup> 75-1609), y de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (JCPDS N<sup>o</sup> 33-0664).



**Figura 25:** Espectros de difracción de rayos X de chapas de Kovar<sup>®</sup> antes y después de ser calentadas a 400°C, 550°C y 650°C durante 30 minutos. \* Taenita (Fe-Ni) (JCPDS N° 47-1417), ▲ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (JCPDS N° 75-1609) ○ Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (JCPDS N° 33-0664)

Al aumentar la temperatura del tratamiento a 650°C, estos picos se hacen mucho más intensos, apareciendo otros nuevos que corresponden a otros planos cristalográficos de los óxidos de hierro mencionados. Concretamente, los picos obtenidos a esta temperatura son asignados a los planos (012), (104), (111), (113), (024), (116), (122) y (214) del  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y (011), (002), (112), (103), (022), (202), (204), (105), y (321) del  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Por lo tanto, se puede afirmar que los cambios morfológicos observados mediante microscopía óptica están relacionados con cambios estructurales de la aleación al ser calentada.

Además, con el fin de obtener alguna información referente al alcance de los cambios observados al calentar el sustrato de Kovar<sup>®</sup>, es decir, determinar si corresponden a variaciones superficiales o si por el contrario afectaban al interior de la chapa, se realizó un análisis destructivo de profundidad mediante XPS, de las chapas antes y después de ser calentadas bombardeando con iones argón (ver sección 2.5.7). En la Figura 26 se han presentado los porcentajes atómicos de los elementos que componen las muestras (Ni, Fe, Co y O) en función del tiempo de bombardeo y su evolución con la temperatura del tratamiento térmico. El perfil correspondiente al sustrato sin calentar presenta una composición constante transcurridos 2.5 minutos, que se mantiene durante todo el bombardeo, lo cual pone de manifiesto la uniformidad de la composición de sustrato. Los porcentajes atómicos obtenidos para el Fe, Ni y Co, son 54%, 29% y 17% respectivamente, valores que coinciden con los suministrados por el fabricante (Goodfellow). La presencia de oxígeno en la superficie de la chapa se debe probablemente a  $\text{CO}_2$  del aire y/o a una pequeña capa de óxido superficial. Para el sustrato calentado a 400°C durante 30 minutos, se observa un aumento de la concentración de oxígeno mientras que la relación Fe/Ni/Co permanece constante. Este aumento de la concentración de oxígeno en la superficie señala la formación de una capa superficial de óxido. El perfil correspondiente a la muestra calentada a 500°C, ya muestra cambios significativos en las relaciones atómicas de los elementos que componen la aleación. El oxígeno de la superficie se incorpora a la composición del interior de la chapa, acompañado por variaciones en porcentajes de Fe, Ni y Co. En concreto, se observa un enriquecimiento de cobalto en la superficie de la hoja metálica. Estos efectos, al igual que en los cambios estructurales, se acentúan al aumentar la temperatura del tratamiento térmico a 650°C.



**Figura 26:** Perfiles de profundidad obtenidos por XPS correspondientes a sustratos de Kovar® antes y después de ser calentados a distintas temperaturas.

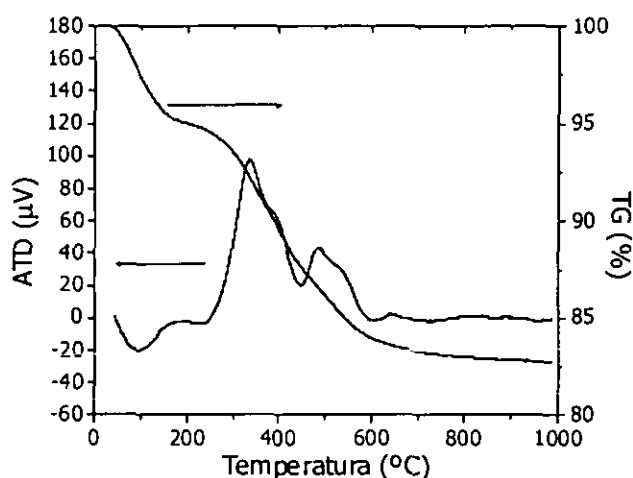
Considerando todos estos resultados, es posible explicar los problemas de adhesión que se producen cuando los substratos de Kovar<sup>®</sup> recubiertos con una película de SiO<sub>2</sub> depositada por sol-gel, son calentados a temperaturas superiores a 500°C. Las variaciones en composición y estructura que se producen en la aleación cuando es recocida a temperaturas mayores de 500°C aumentan las tensiones entre la capa barrera y el substrato, provocando el despegue de la película de SiO<sub>2</sub>. Anteriormente, ya había sido observada por otros autores la formación de grietas en películas de SiO<sub>2</sub> preparadas por sol gel y depositadas sobre substratos metálicos, desarrolladas a causa de transformaciones en el substrato durante el tratamiento térmico<sup>131</sup>. En ese caso, el substrato metálico utilizado era acero inoxidable AISI 316 y se producía la precipitación de cristales de carburo de cromo durante el tratamiento térmico, agrietando la película, si bien este hecho era evitado depositando la película sobre el substrato previamente recocido. Asimismo, cabe destacar, que también han sido observados por otros autores<sup>145</sup> problemas de adherencia de las capas barrera de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> depositado por pulverización catódica, especialmente las de mayor espesor, sobre Kovar<sup>®</sup> después de la deposición del absorbente.

Por otro lado, se ha comprobado experimentalmente que en el caso de las películas de SiO<sub>2</sub> por sol-gel, los problemas de adherencia sobre Kovar<sup>®</sup> pueden ser evitados depositando la película sobre el substrato de Kovar<sup>®</sup> previamente recocido a 500°C o depositando una película intermedia de SiO<sub>x</sub> mediante pulverización catódica que actúa como amortiguadora de las tensiones producidas<sup>141</sup>.

Para concluir se puede decir que los substratos con mejor compromiso entre sus propiedades fisico-químicas y su coste, para su aplicación como substratos para células flexibles de lámina delgada son titanio, acero ferrítico y Kovar<sup>®</sup>, presentando la capa barrera durante la deposición del CIGS, problemas de adherencia únicamente en el caso del Kovar<sup>®</sup>. Estos problemas pueden ser solucionados mediante el depósito de una película de SiO<sub>x</sub> mediante pulverización catódica o utilizando Kovar<sup>®</sup> previamente recocido a 500°C.

### 3.1.3 Evolución térmica. ATD-TG.

La formación del  $\text{SiO}_2$  se produce mediante la realización de un tratamiento térmico que conduce a la densificación del gel. Para estudiar la transición gel-óxido y los procesos que tienen lugar durante este tratamiento térmico, se llevaron a cabo medidas de ATD-TG. En la Figura 27 se presentan los diagramas de ATD-TG correspondientes al sol de sílice de composición molar  $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}/\text{alcóxido}/\text{H}_2\text{SO}_4$ : 5.1/5/1/0.08. Los alcóxidos utilizados en este caso fueron TEOS y MTES en una proporción 80%/20% respectivamente.



**Figura 27:** Diagramas de ATD-TG correspondientes al sol de sílice de composiciones molares  $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}/\text{alcóxido}/\text{H}_2\text{SO}_4$ : 5.1/5/1/0.08. Proporción de alcóxido: 80% TEOS, 20% MTES.

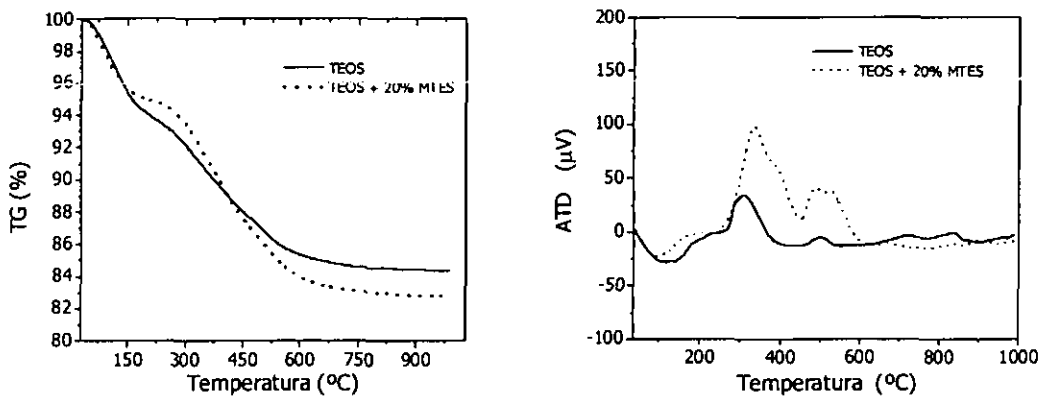
La curva ATD presenta tres picos bien diferenciados. El primero que aparece a unos  $100^\circ\text{C}$  aproximadamente, está asociado a un proceso endotérmico y es debido a la evaporación de agua. A unos  $330^\circ\text{C}$  aparece un pico exotérmico atribuido a la combustión de grupos OR ( $\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$ ) procedentes de restos de TEOS sin hidrolizar<sup>69</sup>. El pico exotérmico que se observa a aproximadamente  $500^\circ\text{C}$  es atribuido a la combustión de grupos  $-\text{CH}_3$  residuales procedentes del MTES<sup>156</sup>. En cuanto a la curva termogravimétrica, que representa la pérdida de peso en % siendo el 100% el peso del polvo a temperatura ambiente se pueden distinguir cuatro zonas. En la primera zona que va desde los  $30^\circ\text{C}$  (temperatura ambiente) hasta los  $150^\circ\text{C}$ , se produce una pérdida de peso del 25% respecto a la pérdida total, lo que corresponde a la evaporación de componentes volátiles del gel, es decir, etanol, agua y productos de hidrólisis. La 2ª

zona comprende el intervalo entre los 150°C-300°C. A partir de los 200°C empiezan a descomponerse los componentes que contienen carbono<sup>146</sup>, con lo cual esta pérdida de peso corresponde a esta descomposición de compuestos orgánicos. La tercera zona que va desde los 300°C hasta los 650°C aproximadamente, es donde se produce la mayor pérdida de peso (un 61% de la pérdida total) y está asociada a la combustión de los compuestos orgánicos del gel, procedentes tanto de restos del TEOS como del MTES (este último se descompone a temperaturas superiores que el primero). A partir de los 650°C no se observa pérdida de peso, lo que indica la eliminación total de los restos orgánicos presentes en el gel y la formación del SiO<sub>2</sub>. Por lo tanto, podemos decir que para tratamientos térmicos a temperaturas inferiores a 650°C todavía existen compuestos orgánicos presentes en el gel, mientras que para tratamientos térmicos realizados a temperaturas superiores a ésta se obtiene el óxido puramente inorgánico. En total, se produce una pérdida de peso del 17% que se verá traducido en una disminución del espesor de la película, durante la realización del tratamiento térmico.

### 3.1.3.1 Influencia de la composición del sol

La introducción del MTES en la composición del sol, juega un papel importante en las propiedades del material preparado. Los grupos metilo enlazados al silicio por un enlace covalente no hidrolizable actúan como modificadores de la red tridimensional, ya que en estas posiciones no se puede alargar la cadena polimérica. Estos enlaces C-Si no se ven afectados ni durante los procesos de hidrólisis y condensación ni durante el tratamiento térmico a temperaturas inferiores a 400°C, produciéndose su descomposición y eliminación a temperaturas entre 500°C y 600°C<sup>69</sup>. En el caso de partículas metálicas embebidas en matrices de sílice o sílice-titania, también se ha observado que la presencia de MTES acelera la formación de estas partículas metálicas, y que el tamaño y forma de dichas partículas se ve afectado por el contenido en MTES<sup>[147,148,149]</sup>.

La presencia de MTES también se observó que afectaba a la evolución térmica de los soles. La Figura 28 muestra la comparación de las medidas ATD-TG obtenidas para dos soles, siendo la única diferencia entre ellos, la presencia de un 20% de MTES en la composición del sol.



**Figura 28:** Comparación de las curvas ATD-TG obtenidas para dos soles preparados a partir de TEOS y de una mezcla de TEOS-MTES (80%-20%).

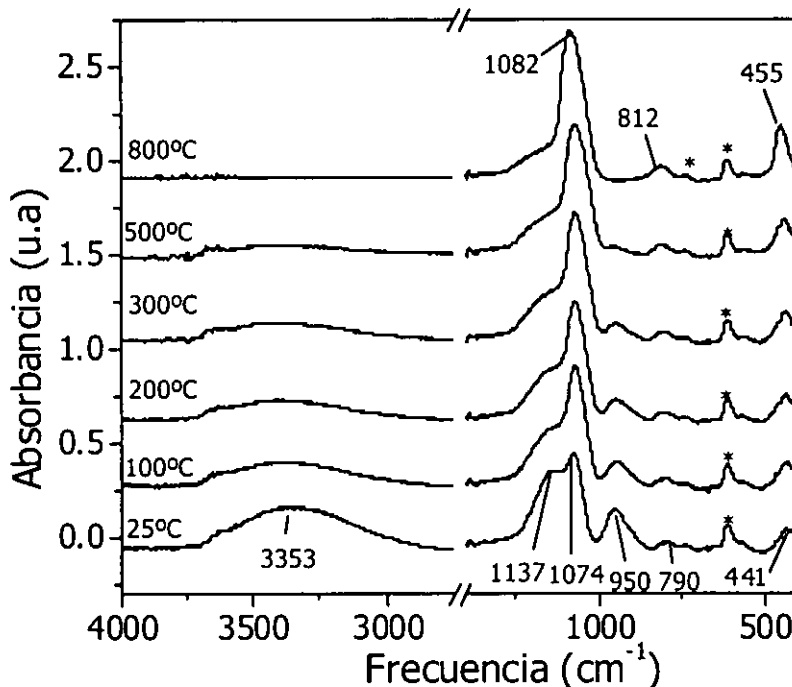
En las curvas de termogravimetría se puede observar que la pérdida de peso es mayor para la muestra que contiene MTES, siendo en este caso de un 17% mientras que cuando el alcóxido utilizado es sólo TEOS se produce una pérdida del 15%. Esto es debido al mayor contenido en materia orgánica en la muestra al añadir MTES. También cabe destacar que la presencia de MTES hace que esta pérdida de peso se realice de manera más escalonada, siendo su velocidad menor que cuando solo hay TEOS, sobre todo en el intervalo de temperatura 150°C-400°C, que es donde se empiezan a descomponer los residuos orgánicos presentes en la muestra. Esto es debido a que la combustión de los restos orgánicos procedentes del TEOS se produce a unos 300°C mientras que la de los grupos  $-CH_3$  se produce a unos 500°C<sup>[156,69]</sup>. Asimismo, se observa que la temperatura que hay que alcanzar en el tratamiento térmico para obtener películas de  $SiO_2$  inorgánicas, sin residuos orgánicos, a partir de soles preparados a partir de TEOS-MTES es un poco superior (650°C) que la necesaria cuando no hay MTES (600°C). En lo que respecta a las medidas de ATD, también se observan diferencias para las dos composiciones de soles. Para la muestra preparada a partir de TEOS, el pico endotérmico debido a la evaporación de agua es más evidente que en el caso de la muestra preparada con TEOS/MTES, hecho que ya se ha dado en los estudios realizados por otros autores<sup>156</sup>. Además, en presencia de MTES, se produce un aumento de la intensidad de los picos exotérmicos, observándose además un



desplazamiento del pico situado a unos 300°C hacia temperaturas mayores. Este desplazamiento también ha sido observado anteriormente<sup>156</sup>.

### 3.1.4 Evolución estructural: espectros de FTIR.

La evolución estructural con el tratamiento térmico, de las películas de SiO<sub>2</sub> utilizadas como capas barrera, fue estudiada mediante espectroscopía de infrarrojo de transformada de Fourier (FTIR). En la Figura 29 se muestran los espectros de absorción FTIR en el intervalo de 400 a 4000 cm<sup>-1</sup> para películas de SiO<sub>2</sub> depositadas sobre obleas de silicio pulido y sinterizadas en aire a 100°C, 200°C, 300°C, 500°C y 800°C durante 30 minutos. Las relaciones molares H<sub>2</sub>O/EtOH/alcóxido/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, del sol utilizado para la preparación de las películas fueron las siguientes: 5.1/5/1/0.08. A su vez la proporción de alcóxidos fue un 80%TEOS y un 20% MTES. La asignación de las bandas más importantes se recoge en la Tabla 8.



**Figura 29.** Espectro de absorción FTIR de películas de SiO<sub>2</sub> sinterizadas a distintas temperaturas. Composición del sol: TEOS/MTES 80/20.

Los picos marcados con un asterisco (\*) son debidos al sustrato de silicio. La banda ancha localizada a  $3300\text{ cm}^{-1}$  aproximadamente corresponde a la vibración de tensión de los grupos hidroxilos. El hecho de que sea una banda ancha sugiere que es debida a distintas contribuciones de grupos  $\text{OH}^-$  ya sea enlazados a distintos elementos o en estado libre. Esta banda se va haciendo más débil a medida que aumenta la temperatura del tratamiento térmico desapareciendo completamente para una temperatura de  $800^\circ\text{C}$ . Existen tres bandas características de las vibraciones del enlace  $\text{Si-O}^{157}$ : la de más baja frecuencia, alrededor de los  $450\text{ cm}^{-1}$ , es debida al movimiento de balanceo de los átomos de oxígeno perpendicular al plano  $\text{Si-O-Si}$ ; la banda que aparece a unos  $800\text{ cm}^{-1}$  es atribuida a la tensión simétrica de los átomos de oxígeno a lo largo del bisector del ángulo de enlace  $\text{Si-O-Si}$ ; y por último, la banda más aguda situada alrededor de  $1070\text{ cm}^{-1}$  es debida a la tensión asimétrica de los átomos de oxígeno en una dirección paralela a la de los átomos de silicio. El movimiento de los átomos de oxígeno asociado a las bandas que aparecen a  $450\text{ cm}^{-1}$  y  $800\text{ cm}^{-1}$  está acompañado por un leve movimiento del silicio, mientras que a  $1070\text{ cm}^{-1}$  este movimiento es más importante. Como se puede observar en la Figura 29, estas bandas se encuentran presentes en las películas de  $\text{SiO}_2$  preparadas por sol-gel y a medida que aumenta la temperatura del tratamiento térmico se hacen más agudas y mejor definidas, desplazándose a frecuencias mayores lo que indica la densificación del esqueleto del dióxido de silicio. La banda situada alrededor de  $1100\text{ cm}^{-1}$  se asigna a las vibraciones de tensión  $\text{Si-O-R}$ , de los grupos etoxi enlazados directamente al silicio<sup>155,156</sup> y su intensidad disminuye al aumentar la temperatura del tratamiento térmico, desapareciendo a una temperatura de  $800^\circ\text{C}$ . La presencia del hombro que se observa a unos  $1200\text{ cm}^{-1}$  y que no desaparece para ninguna de las temperaturas estudiadas es atribuido por algunos autores al modo óptico transversal de la vibración de tensión asimétrica<sup>[150,151]</sup> y por otros al modo óptico longitudinal de la vibración del  $\text{SiO}_2$  a alta frecuencia<sup>[158,152]</sup>. Por último, la banda situada a  $950\text{ cm}^{-1}$  es debida a las vibraciones de tensión de los grupos  $\text{Si-OH}$  o  $\text{SiO}^-$ <sup>[158]</sup> y disminuye su intensidad con la temperatura, desapareciendo completamente a una temperatura de  $500^\circ\text{C}$ .

**Tabla 8:** Frecuencias ( $\text{cm}^{-1}$ ) y asignaciones de las bandas de absorción del espectro de ftir obtenido para una película de  $\text{SiO}_2$  preparada a partir de un sol con relación TEOS/MTES= 80/20.

Frecuencia ( $\text{cm}^{-1}$ )	Asignación	Referencias
3353	Tensión O-H	153,154
1137	Vibración Si-O-R	155,156
1074	Tensión asimétrica Si-O	157
950	Tensión Si-OH	154,158,153
790	Tensión simétrica Si-O	157,153
441	Deformación O-Si-O	157,153

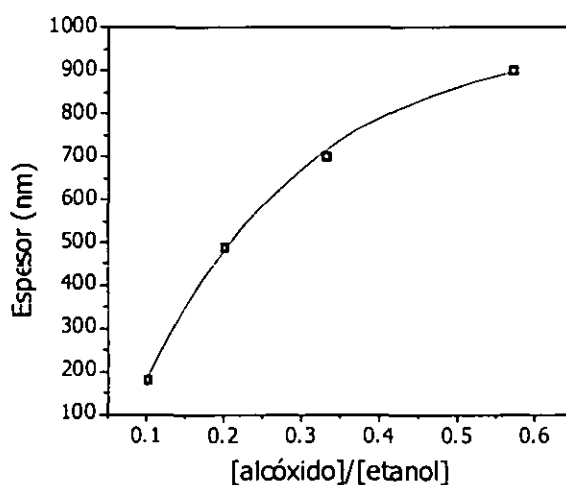
### 3.1.5 Medidas del espesor de las películas

El espesor de las películas depositadas a partir de un sol depende de dos grupos de factores: los factores relativos a las propiedades del sol y los relativos al proceso de deposición de la película. Dentro de los relativos al sol, la viscosidad determina el espesor de la película bajo unas condiciones de proceso dadas, y por tanto su variación con la concentración del sol y los factores ambientales, como es la temperatura, determina la variación de espesor en las películas. Respecto a los factores relativos al proceso de deposición de la película, éstos se refieren principalmente a la velocidad de extracción de la muestra y a los parámetros relativos al tratamiento térmico.

#### 3.1.5.1 Dependencia del espesor de las películas con las propiedades del sol.

La dependencia del espesor de las películas con las propiedades del sol fue evaluada mediante medidas perfilométricas, siendo los valores presentados aquí la media aritmética de varias medidas realizadas en diferentes puntos de la muestra. En la Figura 30 se presenta la influencia de la relación molar [alcóxido]/[etanol] del sol precursor en el espesor de las películas de  $\text{SiO}_2$  depositadas sobre vidrio portaobjeto a una velocidad de extracción de 16  $\text{cm}/\text{min}$ . y sinterizadas a  $450^\circ\text{C}$ . Tal y como se dijo

en el apartado 3.1.1, se produce un aumento del espesor de la película con la concentración del sol precursor, ya que al aumentar la concentración se produce un mayor grado de polimerización que determina un aumento en la viscosidad y por tanto, da lugar a películas de espesores mayores. Así, se pueden obtener películas con un rango de espesores entre 150-900 nm, variando únicamente la concentración del sol, manteniendo una velocidad de extracción de 16 cm/min. Como se puede apreciar la dependencia del espesor con la concentración es de naturaleza no-lineal, de acuerdo con lo observado por otros autores<sup>128,159</sup>.

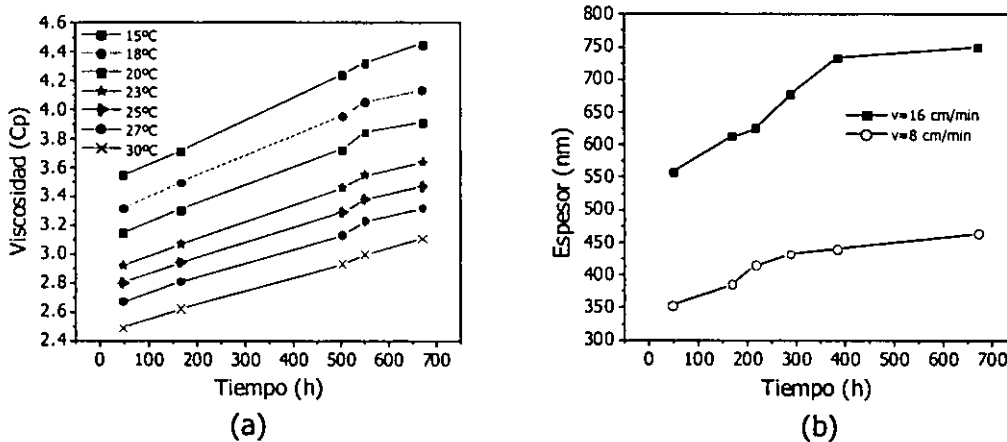


**Figura 30:** Influencia de la relación molar  $[\text{alcóxido}]/[\text{etanol}]$  del sol precursor en el espesor de las películas de  $\text{SiO}_2$ , depositadas sobre vidrio portaobjeto, manteniendo el resto de las condiciones de preparación constantes.

Los principales parámetros que pueden cambiar la viscosidad de un sol son la temperatura y el envejecimiento del sol. El efecto del envejecimiento es debido a que las reacciones de hidrólisis y polimerización continúan en el tiempo, aumentándose las conexiones en la red polimérica y la aglomeración de especies que inmovilizan líquido entre sus poros y huecos<sup>160</sup>. Dentro de la técnica sol-gel, el control de la viscosidad es de suma importancia en algunas aplicaciones, como por ejemplo, la preparación de

fibras donde la formación de las mismas solo es posible para unos valores determinados de viscosidad del sol<sup>161</sup>.

En la Figura 31 (a) se ha representado la variación de la viscosidad del sol con el envejecimiento del mismo para diferentes temperaturas. Como se puede observar, se produce un apreciable aumento de la viscosidad con el tiempo, siendo de alrededor de 1Cp en casi 1 mes. A pesar de este aumento, no se observó la gelación del sol después de seis meses de su preparación. Asimismo, también se puede observar que la temperatura del sol afecta a la viscosidad, de manera que ésta aumenta cuando disminuye la temperatura. La variación de la viscosidad de los soles con el envejecimiento, da lugar a variaciones en el espesor de las películas preparadas a partir de los mismos. En la Figura 31 (b) se muestran estas variaciones del espesor de las películas con el envejecimiento del sol para dos velocidades de extracción. Como era de esperar, el espesor de las películas aumenta con el envejecimiento del sol dado el aumento de viscosidad que se produce. Para una velocidad de extracción de 16 cm/min, se produce un aumento en el espesor de unos 200 nm cuando han transcurrido 28 días desde la preparación del sol.



**Figura 31:** Variación de la viscosidad del sol con el envejecimiento del mismo para distintas temperaturas (a) Variación del espesor de la película con el envejecimiento del sol para dos velocidades de extracción (b)

En el caso de recubrimientos para su aplicación óptica como es el caso de las películas AR, es imprescindible un control del espesor de las mismas ya que

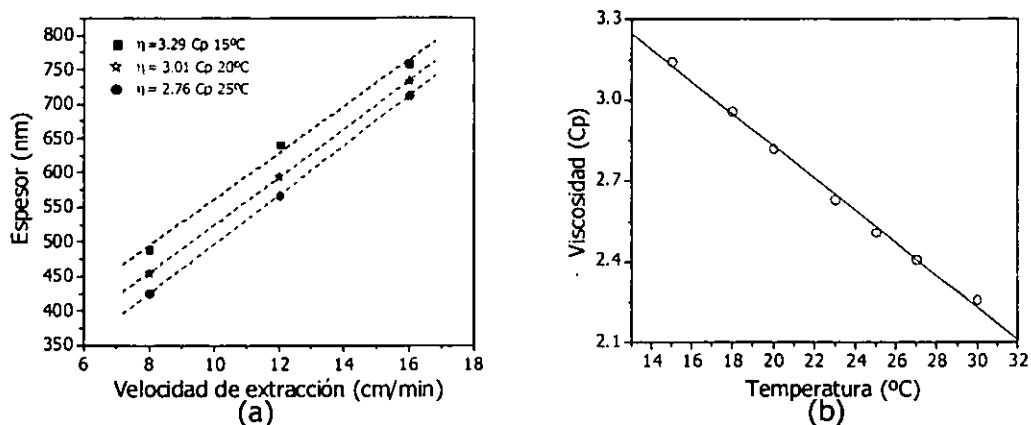
dependiendo de éste las interferencias se producen a unas longitudes de onda determinadas. En este caso de películas protectoras, el control del aumento del espesor de las películas no es tan importante, siempre y cuando no se alcance el valor de espesor crítico, por encima del cual se produce la aparición de grietas y la ruptura de la película. Por lo tanto, es necesario el control de la viscosidad del sol, para que no se lleguen a estos valores de espesor crítico, y se ha comprobado que añadiendo etanol para disminuirla en el caso que fuera necesario, se pueden obtener películas de calidad adecuada. Además, se han encontrado referencias en la bibliografía que indican que a pesar del aumento de espesor que se produce, la calidad y adherencia de películas preparadas por sol-gel y depositadas sobre metales mejoran con el envejecimiento del sol<sup>172</sup>.

### 3.1.5.2 Dependencia del espesor de las películas con las variables del proceso.

Dentro de las variables del método de inmersión, la velocidad de extracción presenta un efecto claro en el espesor de las películas. La Figura 32 (a) muestra los valores de espesor medidos para películas depositadas a unas velocidades de extracción de 8, 12 y 16 cm/min, estando el sol termostatzado a diferentes temperaturas. Lo primero que se observa es una dependencia lineal entre el espesor de la película y la velocidad de extracción para todas las temperaturas del sol precursor. Este resultado está en concordancia con los resultados obtenidos por I. Strawbridge et al.<sup>162</sup> que encontraron una dependencia lineal para velocidades de extracción entre 5 y 15 cm/min y para un intervalo de viscosidades del sol entre 2.7 y 3.4 Cp.

Por otro lado, y tal y como se mostró también en la Figura 31, se puede observar el importante efecto que produce la temperatura del sol, en la viscosidad del mismo, y por lo tanto en el espesor de las películas, para las distintas velocidades de extracción utilizadas. En la Figura 32 (b) se muestra la variación de la viscosidad del sol con la temperatura, presentando una dependencia lineal en el rango de temperaturas estudiado. Una diferencia de temperatura de 5°C da lugar a una variación en la viscosidad de aproximadamente 0.25 Cp. Esta variación de viscosidad corresponde a una variación en el espesor de las películas de un 7%. Por lo tanto, en la preparación de

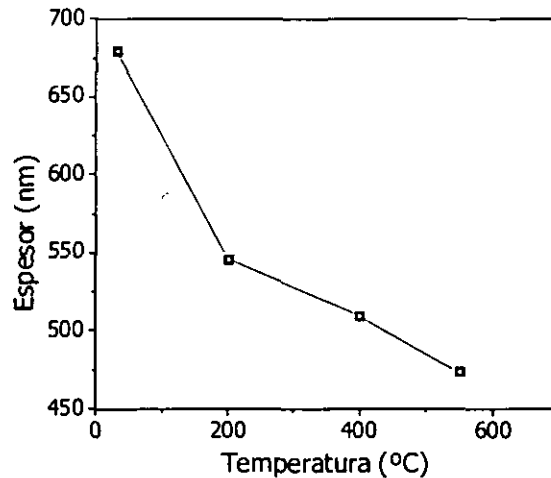
este tipo de recubrimientos, es necesaria la termostatación de los soles para tener un control exhaustivo del espesor de la película.



**Figura 32:** Efecto de la velocidad de extracción en el espesor de las películas de  $\text{SiO}_2$ , preparadas a partir de soles a tres temperaturas diferentes (a) Variación de la viscosidad de un sol con la temperatura (b).

Durante el tratamiento térmico que se realiza una vez depositada la película, también se produce una variación en el espesor con la temperatura de sinterizado. Esta variación de espesor se corresponde con los procesos que tienen lugar durante el sinterizado y densificación de la película como son la evaporación del disolvente y de agua, la combustión de los restos orgánicos hidrolizados y sin hidrolizar, la eliminación de los poros que deja la combustión de los restos orgánicos y la formación del óxido inorgánico. En la Figura 33 se presenta el efecto de la temperatura del tratamiento térmico en el espesor de la película. No se pudo estudiar el efecto para temperaturas superiores a 550°C, ya que las medidas de espesor se realizaron en muestras depositadas sobre vidrio portaobjeto, y este substrato se degrada a temperaturas superiores a ésta. Como se puede observar la mayor disminución de espesor se produce al principio del tratamiento, para temperaturas inferiores a 200°C, que es cuando se evapora el disolvente y el agua y empiezan a descomponerse los resto orgánicos. En todo el rango de temperaturas estudiado (hasta 550°C) se produce una disminución de espesor, estando estos resultados de acuerdo con las medidas de termogravimetría (ap. 3.1.3) que mostraban que hasta los 650°C se producía pérdida de peso, con lo cual

hasta esta temperatura no se produce la completa eliminación de los restos orgánicos. En total, hasta los 550°C, se produce una disminución de espesor del 30% respecto al espesor de la película después de ser depositada a temperatura ambiente.



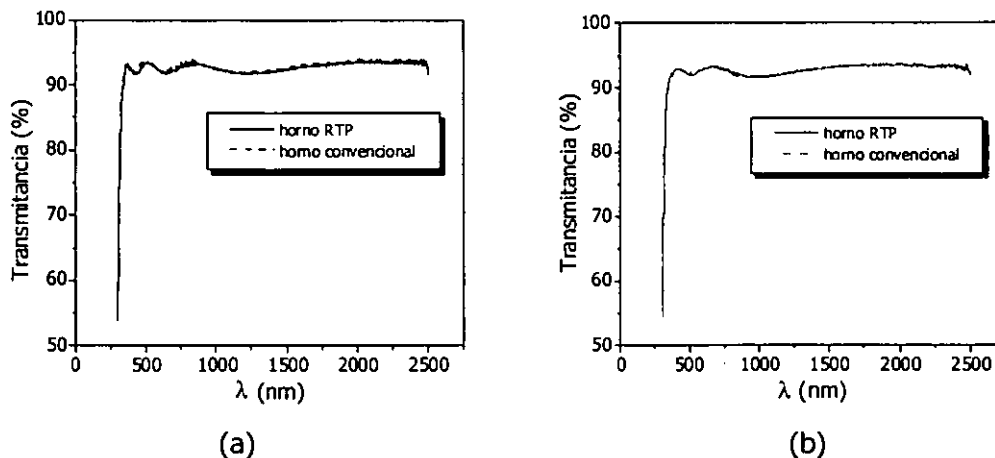
**Figura 33.** Variación del espesor de la película con la temperatura del tratamiento térmico para una muestra depositada sobre vidrio portaobjeto.

Otra manera de controlar variaciones de espesor en las películas depositadas es mediante la caracterización óptica, ya que un cambio en el espesor de la película desplaza los máximos y mínimos de interferencia a longitudes de onda mayores, si aumenta el espesor, o a longitudes de onda menores, si disminuye el espesor. Asimismo, la variación de la porosidad de la película depositada produce una variación del índice de refracción, lo que se reflejará en las propiedades ópticas. Un aumento de la porosidad produce una disminución del índice de refracción efectivo, por lo que la reflectancia disminuye o la transmitancia aumenta y viceversa.

Mediante la caracterización óptica, se ha estudiado la influencia de la velocidad de calentamiento y de la atmósfera de sinterizado en el espesor de las películas. La Figura 34 recoge los espectros de transmitancia obtenidos para películas preparadas en las mismas condiciones, variando únicamente la velocidad de calentamiento durante el tratamiento térmico, habiéndose utilizado para el mismo, un horno convencional con

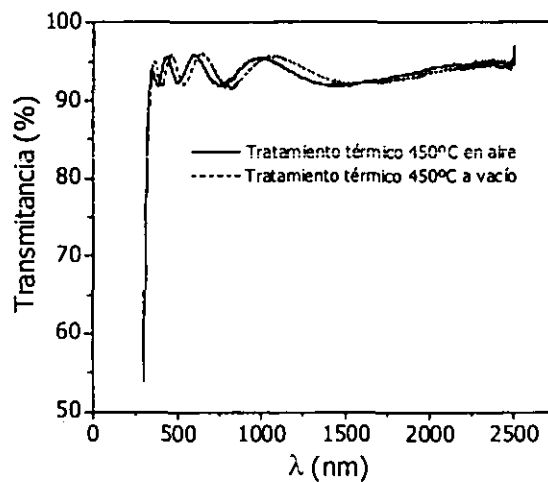


una velocidad de calentamiento de 5°C/min y un horno RTP con una velocidad de calentamiento de 30°C/min. Asimismo, se presentan para su comparación los espectros obtenidos cuando las películas fueron preparadas a partir de dos soles de composición diferentes. Como se puede observar, para las películas preparadas a partir de las dos composiciones de soles (a) y (b), los espectros de transmitancia correspondientes a las películas sinterizadas a las dos velocidades de calentamiento son prácticamente iguales. Esto nos indica que la velocidad de calentamiento no produce variaciones en el espesor de las películas de SiO<sub>2</sub>, siendo este hecho comprobado mediante medidas perfilométricas, de acuerdo con los resultados obtenidos por otros autores<sup>131</sup>. La utilización de altas velocidades de calentamiento, resulta de especial interés de cara a la preparación industrial de las películas, ya que reduce considerablemente el tiempo de proceso. Por otro lado, se ha comprobado que velocidades de calentamiento más altas, dan lugar a películas de SiO<sub>2</sub> más densas y protectoras. Respecto a la comparación de los espectros obtenidos cuando el sol precursor contiene TEOS y MTES o solo TEOS como fuentes de silicio, se observa que cuando se usa TEOS y MTES hay un mayor número de máximos y mínimos en el espectro, que es debido a que estas películas tienen espesores más altos. Los valores medidos mediante perfilometría han sido de 0.5 μm para el sol de TEOS y MTES y de 0.38 μm para el sol de TEOS.



**Figura 34:** Efecto de la velocidad de calentamiento del tratamiento térmico en los espectros de transmitancia de películas de SiO<sub>2</sub> depositadas sobre vidrio portaobjeto en las mismas condiciones de preparación. (a) Películas preparadas a partir de un sol que contiene TEOS y MTES como fuentes de silicio (b) Películas preparadas a partir de un sol que solo contiene TEOS como fuente de silicio.

El efecto de la atmósfera de sinterizado también ha sido estudiado mediante medidas de transmitancia de las películas. Para ello se prepararon películas sobre vidrio portaobjeto, utilizando las mismas condiciones de sol precursor, velocidad de extracción,  $T^a$  de sinterizado y velocidad de calentamiento, pero la atmósfera de sinterizado fue aire en unos casos y vacío en otros. Los espectros obtenidos se encuentran recogidos en la Figura 35. Los máximos y mínimos del espectro correspondiente a la película sinterizada a vacío, se encuentran desplazados hacia longitudes de onda mayores respecto a la película sinterizada en aire. Esto nos indica que para iguales condiciones de preparación, el tratamiento a vacío da lugar a películas de espesores mayores. Este hecho puede ser explicado por la peor combustión de residuos orgánicos que tiene lugar en tratamientos a vacío con lo cual, la reducción de espesor de la película durante el tratamiento térmico es más lenta.



**Figura 35:** Efecto de la atmósfera de sinterizado en los espectros de transmitancia de películas de  $\text{SiO}_2$  depositadas sobre vidrio porta.

Para concluir, se puede decir que el espesor de las películas de  $\text{SiO}_2$  puede ser fácilmente controlado mediante la concentración y viscosidad del sol, y la velocidad de extracción de la muestra. Por otro lado es necesario mantener constante la temperatura del sol, así como las condiciones de sinterizado para obtener una buena reproducibilidad de las películas, siendo posible la utilización de altas velocidades de calentamiento no

afectando a las propiedades de la película y reduciendo el tiempo de preparación de las películas.

### 3.1.6 Composición de las películas

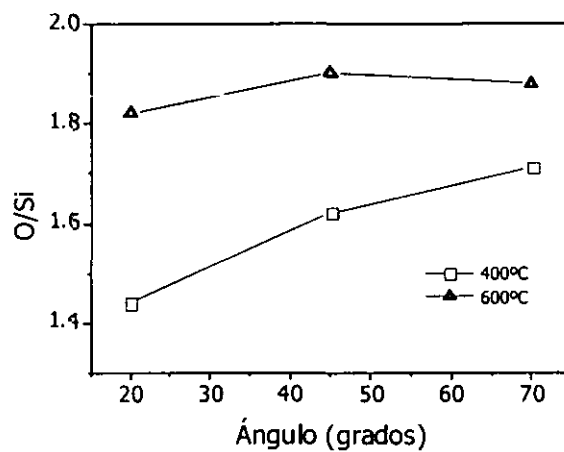
La composición de las películas de  $\text{SiO}_2$  se estudió mediante espectroscopía de rayos X (XPS), aplicando la tecnología de ángulo resuelto para la parte más superficial y mediante bombardeo destructivo con iones argón para el interior de las láminas. Las películas estudiadas estaban depositadas sobre sustratos metálicos para poder distinguir bien la interfase sustrato/película, ya que en el caso de las películas depositadas sobre vidrio porta, sería más complicado distinguir la sílice de la película de la sílice del sustrato.

La Tabla 9 presenta los porcentajes atómicos totales obtenidos para los distintos elementos en función del ángulo de salida de los electrones, para una película depositada sobre titanio y sinterizada a  $400^\circ\text{C}$ . Los porcentajes obtenidos a  $20^\circ$  nos dan información de la superficie de la película, mientras que a  $70^\circ$  se obtiene una información mas bien del seno de la película y no tanto de la superficie. Con este método se hace una primera aproximación de la composición de la muestra hasta profundidades del orden de los  $50 \text{ \AA}$ , sin ninguna alteración, ya que es un método no destructivo. No se aprecian diferencias en los porcentajes de películas depositadas sobre otros sustratos metálicos con respecto a los de la Tabla 9.

**Tabla 9:** Porcentajes atómicos totales de los elementos presentes en una película de  $\text{SiO}_2$  depositada sobre titanio y sinterizada a  $400^\circ\text{C}$  en función del ángulo de salida de los electrones

	<b>20°</b>	<b>40°</b>	<b>70°</b>
<b>% Si</b>	17.2	25.6	27.6
<b>% C</b>	57.9	32.9	25.3
<b>% O</b>	24.9	41.5	47.1

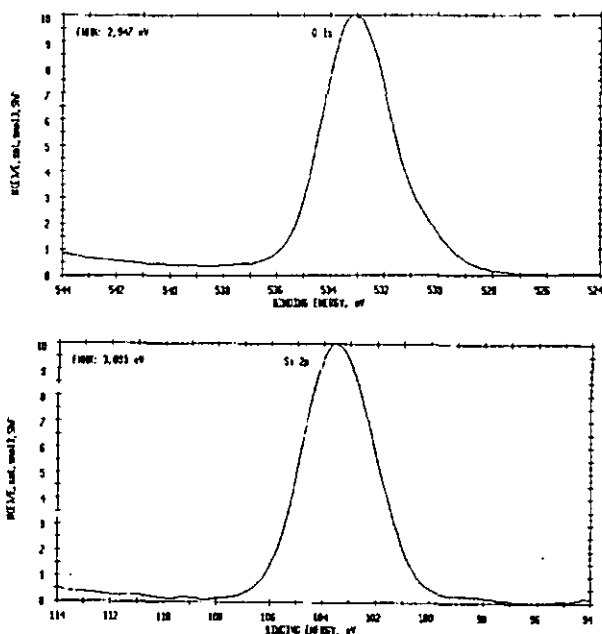
Lo primero que se puede observar es que las películas están compuestas por silicio, carbono y oxígeno. La presencia de carbono era debida principalmente a contaminación superficial, quedando este hecho demostrado por la disminución que se producía al aumentar el ángulo de salida de los electrones. Respecto a la relación O/Si, en la Figura 36 se ha representado su variación con el ángulo de salida de los electrones para películas sinterizadas a 400°C y a 600°C. Lo primero que se observa es que la relación O/Si, aumenta con el ángulo, dada la disminución del porcentaje de carbono. Respecto a la comparación de las temperaturas de sinterizado, se observa que la estequiometría del óxido es mejor cuando el tratamiento se realiza a 600°C. Este efecto ya ha sido observado anteriormente por otros autores, y se produce porque al aumentar la temperatura de sinterizado se eliminan los restos orgánicos que quedaban y se reconstruye la red SiO<sub>2</sub> de forma más completa<sup>163</sup>. Estos resultados están de acuerdo con las medidas de TG presentadas en el ap. 3.1.3.



**Figura 36:** Efecto de la temperatura de sinterizado en la relación O/Si en función del ángulo de salida de los electrones.

En cuanto al análisis de profundidad, para temperaturas de sinterizado de 400°C, también fue observada en el interior de las películas la presencia de picos de carbono que eran debidos a residuos orgánicos. Estos picos desaparecían cuando el tratamiento térmico se realizaba a 600°C.

Los picos correspondientes al oxígeno y al silicio (O 1s y Si 2p) eran para todas las películas muy afilados y simétricos, presentado una única contribución y estando sus máximos situados a  $\sim 533$  eV y  $\sim 103.7$  eV respectivamente. Estas posiciones corresponden al  $\text{SiO}_2$ <sup>164</sup>.



**Figura 37:** Espectro y deconvolución de los picos O 1s y Si 2p de una película de  $\text{SiO}_2$

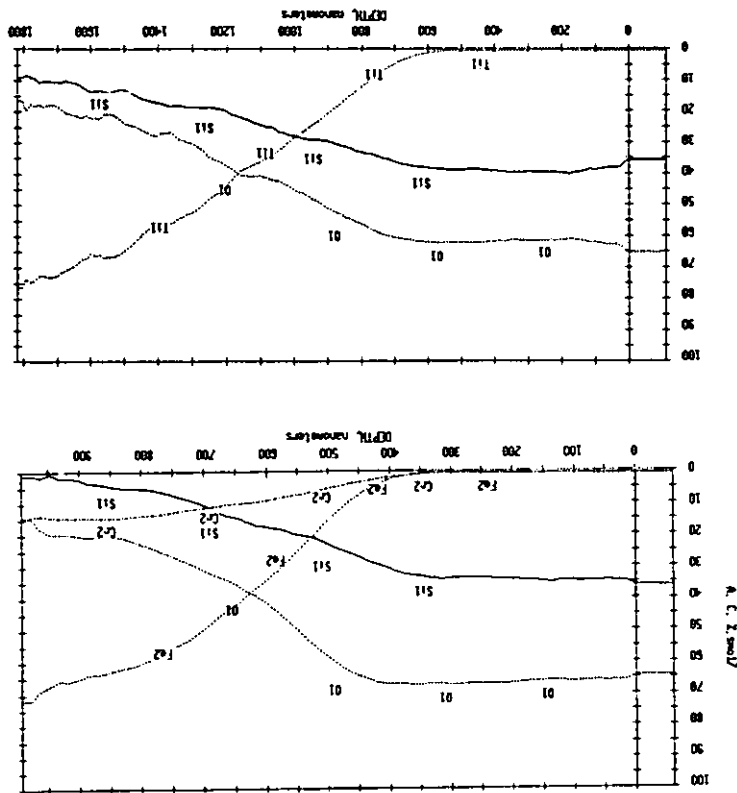
En la Figura 37 se presenta el espectro y deconvolución de estos dos picos. A medida que nos acercábamos al sustrato, se observó la aparición de picos a baja energía de enlace, que fueron asociados a efectos de carga diferencial provocados al coexistir fases aislantes (la película) y conductoras (el sustrato metálico).

Finalmente, en la Figura 38 se muestran los perfiles de profundidad obtenidos para bicapas de  $\text{SiO}_2$  depositadas sobre titanio y sobre acero ferrítico. Como se puede observar las películas presentan una composición muy uniforme a lo largo de todo el recubrimiento, no apreciándose ninguna discontinuidad entre las dos capas de  $\text{SiO}_2$ , y habiéndose obtenido una relación O/Si entre 1.8 y 2, para todas las muestras analizadas. El sustrato es cubierto completamente por las películas, siendo éstas muy densas sin poros, ya que la señal de los componentes del sustrato no se detectan hasta la interfase.

La evaluación de la capacidad niveladora de las películas de  $\text{SiO}_2$  depositadas por sol gel, fue realizada mediante barridos realizados por un perfilómetro y análisis de área de imágenes topográficas obtenidas por AFM. La disminución de la rugosidad superficial de los substratos producida por las películas preparadas por sol-gel, ya ha sido observada anteriormente<sup>[86,138,165]</sup> siendo de gran importancia ya que este efecto no se produce cuando estas películas son depositadas por otros métodos como pulverización catódica<sup>[141,166]</sup>. En el caso concreto de las células solares sobre substratos flexibles, el suavizado de la superficie de los substratos metálicos es necesario para disminuir la probabilidad de formación de cortocircuitos entre los contactos frontal y

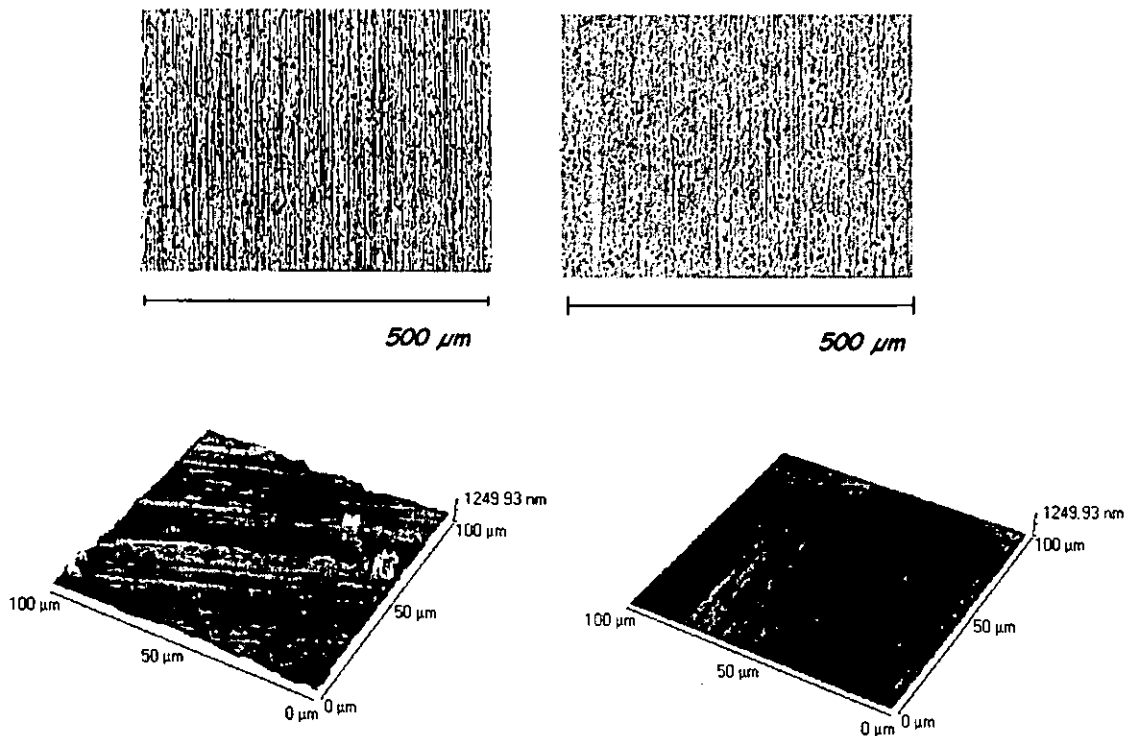
### 3.1.7 Evaluación de la capacidad niveladora de las películas

**Figura 38:** Perfiles de profundidad de substratos de acero ferrítico y titanio recubiertos con una bicapa de  $\text{SiO}_2$  depositada por sol-gel.



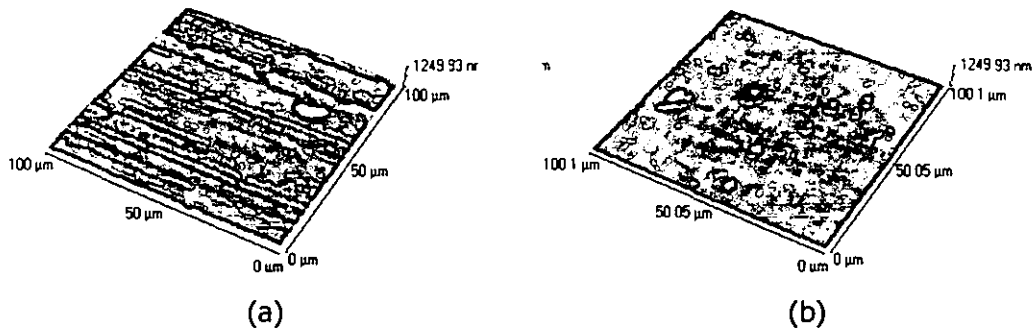
posterior y entre el sustrato aislado y el contacto posterior, especialmente en la fabricación de módulos integrados de grandes áreas<sup>142</sup>.

El nivelado de la superficie de los sustratos metálicos se estudió tanto en sustratos pulidos mecánicamente como no pulidos. En la Figura 39 se presenta el efecto del pulido mecánico sobre sustratos de Kovar<sup>®</sup> mediante micrografías obtenidas por microscopía óptica y microscopía de fuerzas atómicas. Como se puede observar, mediante este pulido se consigue eliminar la estructura producida por el proceso de laminado de la aleación, aunque permanecen unas irregularidades en forma de agujeros. Las medidas de rugosidad media obtenidas en las micrografías de 2d de AFM, indican una disminución de la rugosidad superficial del kovar de un orden de magnitud, tal y como se muestra en la Tabla 10.



**Figura 39:** Micrografías obtenidas mediante microscopía óptica y microscopía de fuerzas atómicas (AFM) del efecto del pulido mecánico en la superficie de Kovar<sup>®</sup>.

El efecto de nivelado producido por la deposición de una película de  $\text{SiO}_2$  de 0.5  $\mu\text{m}$  de espesor sobre sustratos de Kovar pulido y sin pulir se presenta en la Figura 40, encontrándose recogidos los valores de rugosidad media medidos en la Tabla 10.



**Figura 40.** Micrografías de AFM correspondientes a una película de  $\text{SiO}_2$  depositada sobre Kovar sin pulir (a) y Kovar pulido mecánicamente (b).

**Tabla 10:** Valores de rugosidad media obtenidos mediante análisis de superficie de micrografías de AFM de  $100 \times 100 \mu\text{m}$

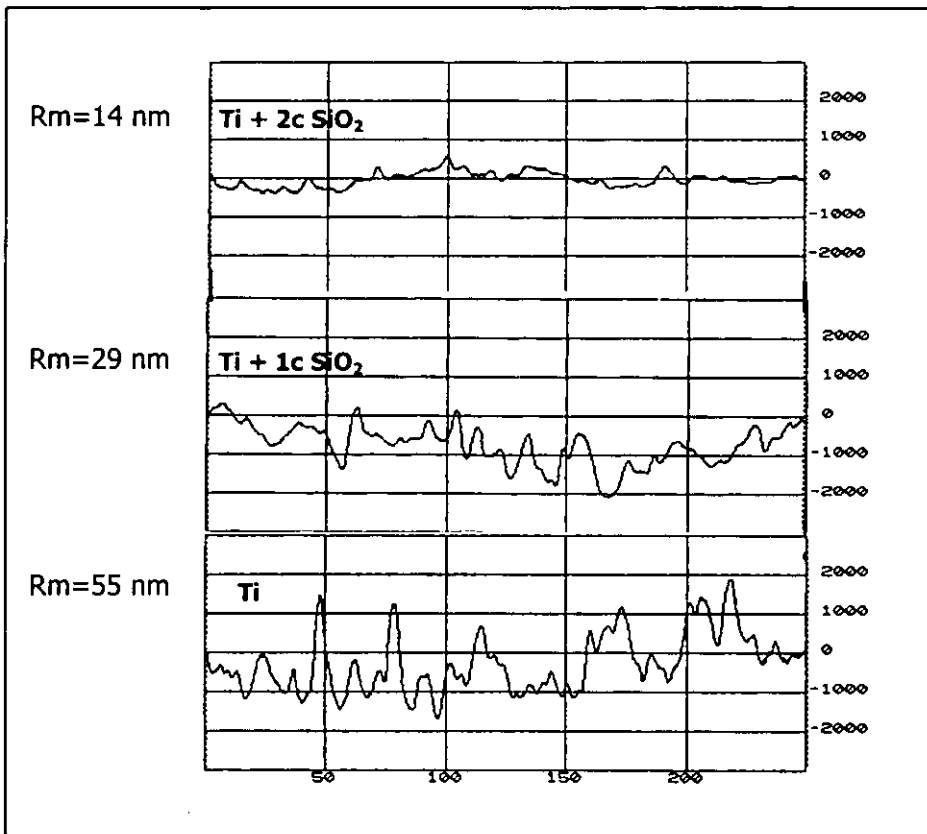
	<b><math>R_m</math> (nm)</b>
Kovar <sup>®</sup> sin pulir	71.40
Kovar <sup>®</sup> pulido	6.73
Kovar <sup>®</sup> sin pulir + $\text{SiO}_2$	36.80
Kovar <sup>®</sup> pulido + $\text{SiO}_2$	2.24

Como se puede observar, la película de  $\text{SiO}_2$  depositada por sol-gel produce un efecto de nivelado superficial, reduciendo la rugosidad media a la mitad, tanto sobre el kovar<sup>®</sup> sin pulir como pulido mecánicamente, aunque los agujeros permanecen en algunas zonas. De esta manera, se alcanzan valores de rugosidad muy bajos mediante la combinación del pulido mecánico con la deposición de películas mediante sol-gel.

El suavizado de la superficie fue evaluado también sobre otros sustratos metálicos como es el caso del titanio. En la Figura 41 se han recogido los perfiles obtenidos para un sustrato de titanio antes y después del depósito de 1 y 2 películas



de  $\text{SiO}_2$ . El espesor de una capa de  $\text{SiO}_2$  era de  $0.5 \mu\text{m}$  mientras que en el caso de la bicapa era de  $0.85 \mu\text{m}$ .

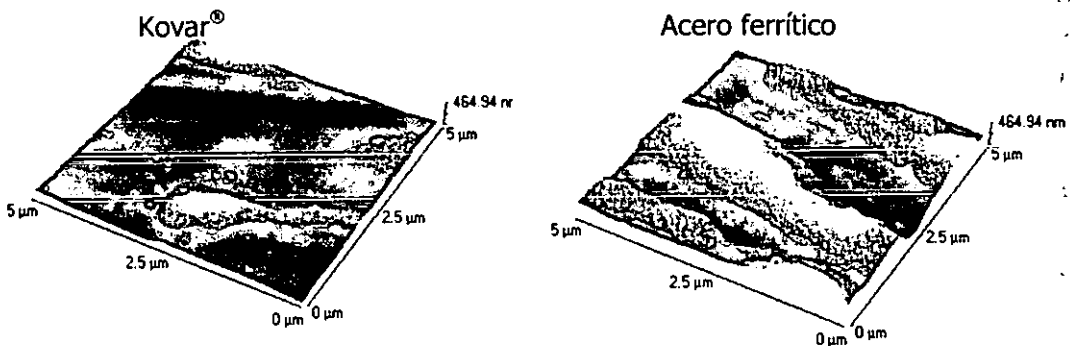


**Figura 41.** Nivelado de la superficie obtenido por 1 y 2 capas de  $\text{SiO}_2$  depositadas por sol-gel sobre titanio.

Se puede apreciar claramente, un cambio en el perfil superficial del sustrato, con el depósito de las películas de  $\text{SiO}_2$ , produciéndose un llenado de las depresiones superficiales, dando lugar a un perfil suavizado y más homogéneo. Esto se traduce en una disminución de la rugosidad media superficial, obteniéndose unos valores de 55 nm para el sustrato desnudo, 29 nm cuando el sustrato es recubierto con una película de  $\text{SiO}_2$  y 14 nm cuando se recubre con una bicapa de  $\text{SiO}_2$ . Así, al igual que en el caso del Kovar<sup>®</sup>, se produce una disminución de la rugosidad a la mitad mediante el depósito de

una capa, aumentando este efecto nivelador con el nº de películas o lo que es lo mismo, con el espesor de la película.

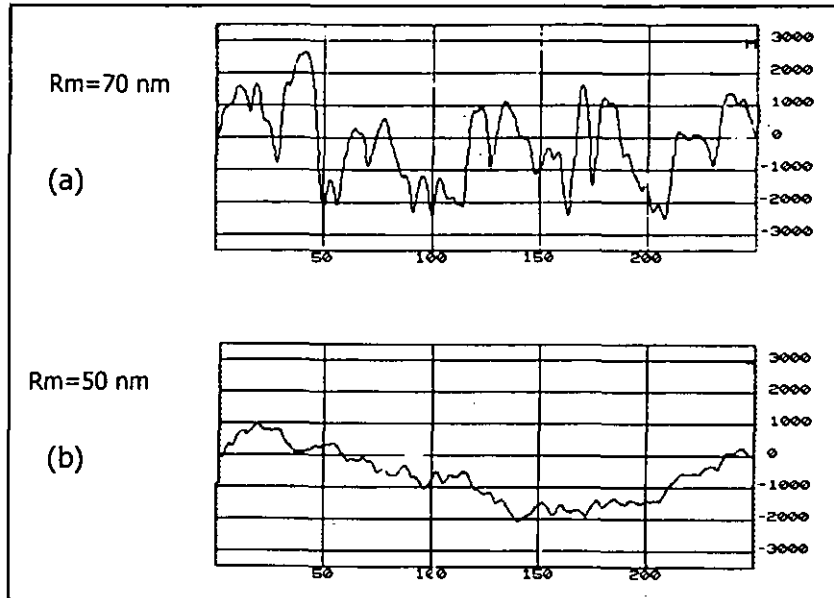
El efecto nivelador conseguido por las películas de sol-gel, dependerá de la rugosidad inicial de sustrato metálico. Así, en la Figura 42 se presentan a modo de ejemplo micrografías en 3 dimensiones obtenidas por AFM de la superficie de una chapa de Kovar® y de acero ferrítico. Como se puede observar el acero ferrítico es más rugoso que el kovar®, habiéndose obtenido unos valores de rugosidad media para estos barridos de 5 µm de 68.10 nm para el acero y de 20.5 nm para el kovar®. Por lo tanto, para obtener unos valores de rugosidad media como los del Kovar®, será necesaria la deposición de un mayor nº de capas de SiO<sub>2</sub> o de mayor espesor. Este efecto de la mayor rugosidad inicial también afectará al aislamiento eléctrico del sustrato, que será más difícil para sustratos de más rugosos, tal y como se muestra en el apartado 3.1.9.



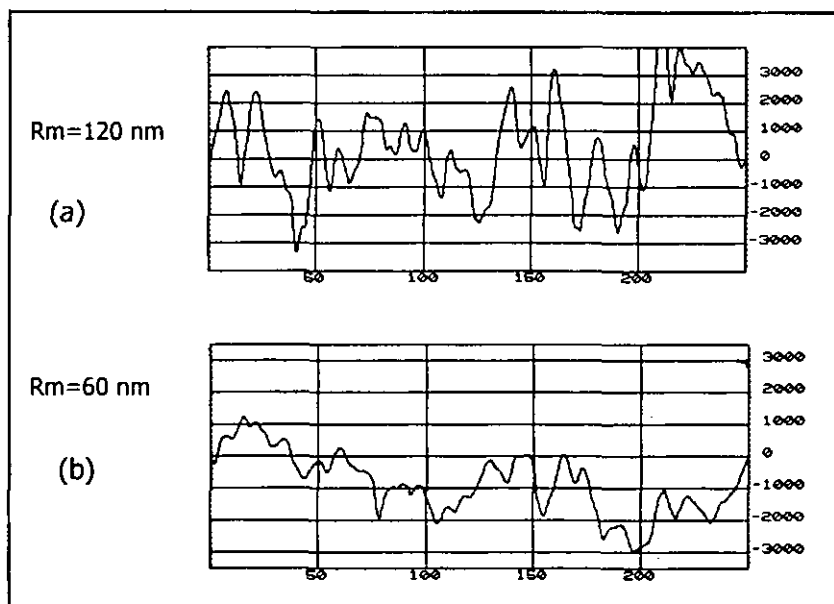
**Figura 42:** Micrografías de AFM en 3d de Kovar® y acero ferrítico.

Tal y como se presenta en el apartado 3.1.9, el mejor aislamiento eléctrico de los sustratos metálicos se consigue mediante la combinación de películas depositadas por sol-gel y por otras técnicas como pulverización catódica o depósito por cañón de electrones. Las películas depositadas por estas técnicas de vacío, conforman la superficie del sustrato, de manera que no aplanan su superficie, incluso aumentando su rugosidad si el depósito es rugoso. De esta manera, resulta interesante comprobar si las películas depositadas por sol-gel también suavizan la superficie de sustratos recubiertos por películas aislantes depositadas por técnicas de vacío. En la Figura 43 y Figura 44 se muestran los perfiles correspondientes a chapas de Kovar® y acero ferrítico recubiertas con una película de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 3 µm de espesor, antes y después de depositar

una película de  $\text{SiO}_2$  por sol-gel de  $0.5 \mu\text{m}$  de espesor. A la izquierda de los perfiles se encuentran los valores de rugosidad media obtenidos para estos barridos perfilométricos, siendo estos valores la media aritmética de varias medidas.



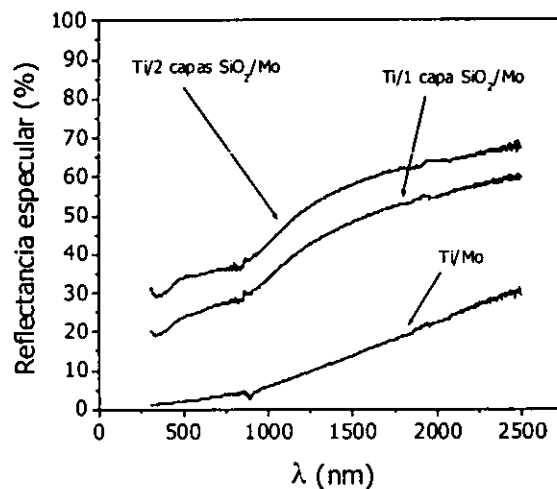
**Figura 43:** Barridos perfilométricos correspondientes a una chapa de Kovar<sup>®</sup> recubierta con una película de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de  $3 \mu\text{m}$  de espesor depositada por pulverización catódica (a) y la misma muestra después de depositar una película de  $\text{SiO}_2$  por sol-gel de  $0.5 \mu\text{m}$  de espesor.



**Figura 44:** Barridos perfilométricos correspondientes a una chapa de acero ferrítico recubierta con una película de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de  $3 \mu\text{m}$  de espesor depositada por pulverización catódica (a) y la misma muestra después de depositar una película de  $\text{SiO}_2$  por sol-gel de  $0.5 \mu\text{m}$  de espesor.

Es importante destacar que las películas de sol-gel también suavizan y homogeneizan la superficie de las películas aislantes depositadas por pulverización catódica, reduciendo su rugosidad. Las distancias pico-valle del recubrimiento se reducen considerablemente, combinando de esta manera las ventajas producidas por las técnicas de vacío (sin limitación de espesor) con las ventajas de la técnica sol-gel (nivelado de la superficie).

El efecto nivelador de las películas depositadas por sol-gel, también puede ser evaluado mediante medidas ópticas. En este caso, se midió la reflectancia especular de películas de molibdeno depositadas por pulverización catódica, sobre substratos de titanio desnudos y sobre substratos de titanio nivelados superficialmente con una y dos capas de  $\text{SiO}_2$ . Los espectros obtenidos se han recogido en la Figura 45.

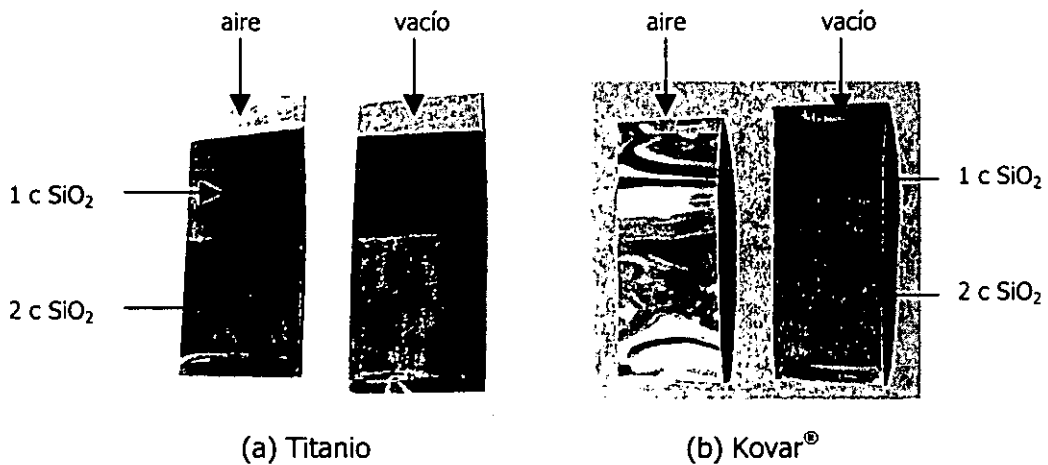


**Figura 45:** Espectros de reflectancia especular de películas de molibdeno depositadas directamente sobre titanio, y sobre titanio recubierto con una y dos capas de  $\text{SiO}_2$  depositado por sol-gel.

Como se puede observar, se produce un aumento importante de la reflectancia especular cuando el substrato metálico es recubierto por películas de  $\text{SiO}_2$ . Además este aumento se produce en todo el rango de longitudes de onda. Así, la reflectancia especular pasa de un 6% a un 34% cuando se deposita una película de  $\text{SiO}_2$  y al 43%

cuando se ha depositado una bicapa de  $\text{SiO}_2$ , para una longitud de onda de 1000 nm. El depósito de una segunda película de  $\text{SiO}_2$  produce una mejora en la especularidad del sustrato respecto al depósito de una sola capa y por tanto el efecto nivelador aumenta con el nº de películas de  $\text{SiO}_2$  depositadas (tal y como se ha mostrado en la Figura 41), aunque el depósito de multicapas da lugar a otros problemas tales como el aumento de defectos en las películas y la generación de tensiones entre las distintas películas que producen la aparición de grietas en algunas zonas del recubrimiento. Además, se ha comprobado que estas tensiones son mayores cuando las películas de  $\text{SiO}_2$  son sinterizadas a vacío. En la Figura 46 se muestran fotografías correspondientes a películas de molibdeno depositadas sobre sustratos de Kovar<sup>®</sup> y titanio nivelados por 1 y 2 capas de  $\text{SiO}_2$ . Para sustratos de Kovar<sup>®</sup> con dos capas de  $\text{SiO}_2$  sinterizadas a vacío, se observó la ruptura completa de la película de molibdeno.

El efecto nivelador de las películas depositadas por sol-gel, que produce un aumento de la especularidad de sustratos metálicos, ha sido aprovechado anteriormente por otros autores para la preparación de espejos solares en sistemas de concentración para aplicaciones solares térmicas<sup>[95,167]</sup>.



**Figura 46:** Fotografías correspondientes a sustratos de titanio (a) y Kovar<sup>®</sup> (b) nivelados con una y dos capas de  $\text{SiO}_2$  sinterizadas en aire y vacío, y recubiertos con una película de molibdeno.

Así pues, se puede concluir que se ha comprobado tanto por medidas ópticas como por microscopía de fuerzas atómicas y medidas perfilométricas, el efecto nivelador

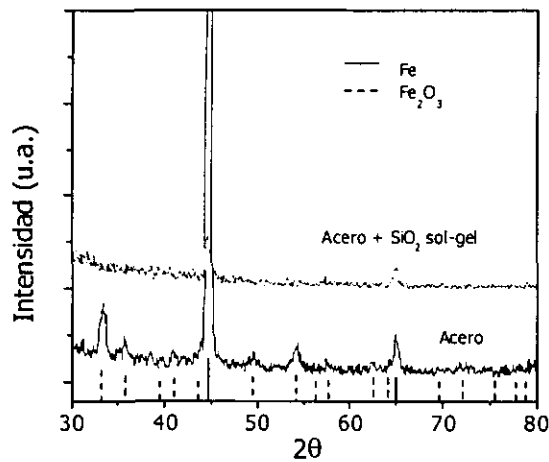
que realizan las películas de SiO<sub>2</sub> depositadas por sol-gel. Este efecto tiene lugar en todos los sustratos metálicos estudiados, así como en películas depositadas por técnicas de vacío. El suavizado aumenta con el espesor o nº de capas depositadas por sol-gel, pero al aumentar el nº de películas, se produce un aumento de las tensiones que provoca la aparición de grietas en las películas depositadas encima, siendo este efecto más destacable cuando las películas se sinterizan a vacío. La utilización de sustratos pulidos junto con la deposición de películas por sol-gel, da lugar a unos valores de rugosidad muy bajos.

### **3.1.8 Evaluación de la capacidad protectora y estabilidad química de las películas**

La capacidad protectora y estabilidad de las películas de SiO<sub>2</sub> preparadas por sol-gel fueron evaluadas utilizando diferentes técnicas como son la difracción de rayos X y la microscopía electrónica de barrido, y mediante ensayos de oxidación estática.

#### **3.1.8.1 Difracción de Rayos X**

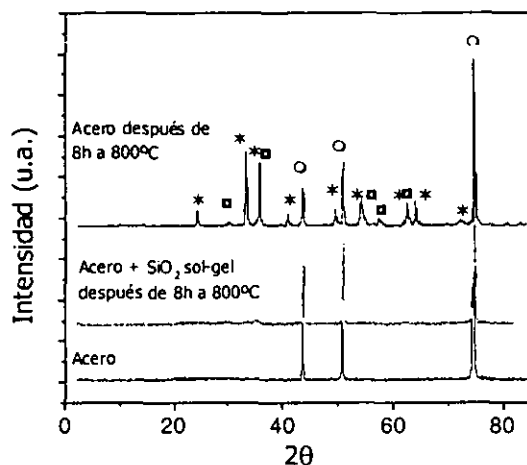
La resistencia a la oxidación de los metales recubiertos con películas de SiO<sub>2</sub> depositadas por sol-gel, puede ser evaluada mediante el análisis por difracción de rayos X. Este método es utilizado por un gran número de autores para la caracterización de películas protectoras y anticorrosivas sobre metales<sup>[90,131,168,172]</sup>. La Figura 47 muestra los espectros de difracción de rayos X de un sustrato de acero ferrítico sin recubrir y recubierto con una película de SiO<sub>2</sub>, después de ser recocidos a 600°C durante 15 minutos. El espectro correspondiente al acero con la película de sol-gel presenta dos únicos picos que corresponden al hierro del acero, mientras que el espectro correspondiente al acero sin película de SiO<sub>2</sub>, presenta otros picos además de los del hierro, que han sido identificados como Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (JCPDS 33-0664).



**Figura 47:** Espectros de difracción de rayos X de una muestra de acero ferrítico sin recubrir y una recubierta con una película de SiO<sub>2</sub> después de ser recocidas a 600°C durante 15 minutos.

Además de este ensayo a 600°C, se realizó otro más agresivo a 800°C durante 8 horas, encontrándose recogidos en la Figura 48 los espectros correspondientes al sustrato sin película protectora antes y después del tratamiento, y con película protectora después del tratamiento.

El espectro del sustrato sin SiO<sub>2</sub> después del recocido a 800°C durante 8 horas, presenta una gran cantidad de picos que han sido identificados con los óxidos Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (JCPDS 33-0664) y FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (JCPDS 24-0512), además de los correspondientes al hierro del sustrato. Sin embargo, el espectro del acero recubierto con la película de SiO<sub>2</sub> y recocido a los 800°C durante 8 horas, solo presenta los tres picos correspondientes al acero. A la vista de estos resultados, se puede decir que estas películas de SiO<sub>2</sub> preparadas por sol-gel, protegen de manera muy efectiva a los sustratos metálicos contra la oxidación a temperaturas iguales o menores de 800°C, actuando como barreras que no permiten la difusión de oxígeno a través de ellas. Por otro lado, también se ha visto que para temperaturas de 800°C no se producen cambios estructurales en la película de SiO<sub>2</sub>, no observándose la presencia de picos correspondientes a fases cristalinas del SiO<sub>2</sub>, como puede ser el cuarzo, permaneciendo estable a estas temperaturas.

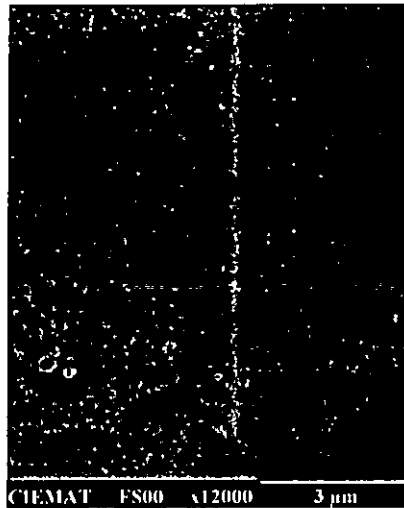


**Figura 48:** Espectros de difracción de rayos X correspondientes a una chapa de acero ferrítico antes y después de ser tratada a 800°C durante 8 horas y a una chapa recubierta con SiO<sub>2</sub> depositado por sol-gel después del mismo tratamiento. (○ Fe, \* Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ◻ FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)

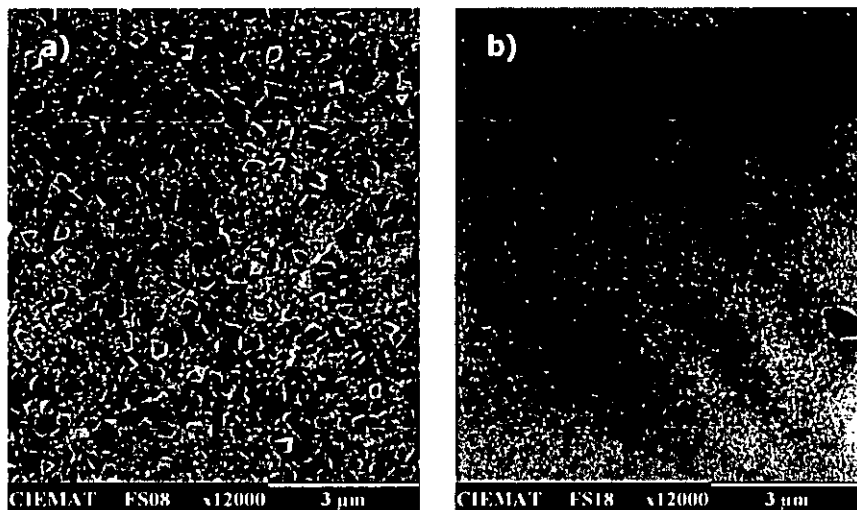
### 3.1.8.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

El efecto de los ensayos de oxidación en la morfología de las muestras fue examinado mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). En la Figura 49 se muestra la micrografía de la superficie de una chapa de acero. La textura que presenta es bastante lisa, sin una morfología clara, con la presencia de algunas heterogeneidades que pueden ser causadas por el proceso de laminado o corte de la chapa. En la Figura 50 se han recogido las micrografías obtenidas después de recocer a 800°C durante 1 hora una chapa de acero ferrítico recubierta con la película de SiO<sub>2</sub> y una sin recubrir. Como se puede observar, la superficie del substrato sin recubrir se encuentra completamente cubierta con microestructura granular, que de acuerdo con el análisis por difracción de rayos X corresponde a la formación de pequeños cristales de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Por el contrario el substrato que está recubierto con la película de SiO<sub>2</sub>, no presenta morfología alguna, resultando en una superficie densa y homogénea, muy parecida a la que presenta el acero antes del recocido, en la que no se detectan tampoco grietas.





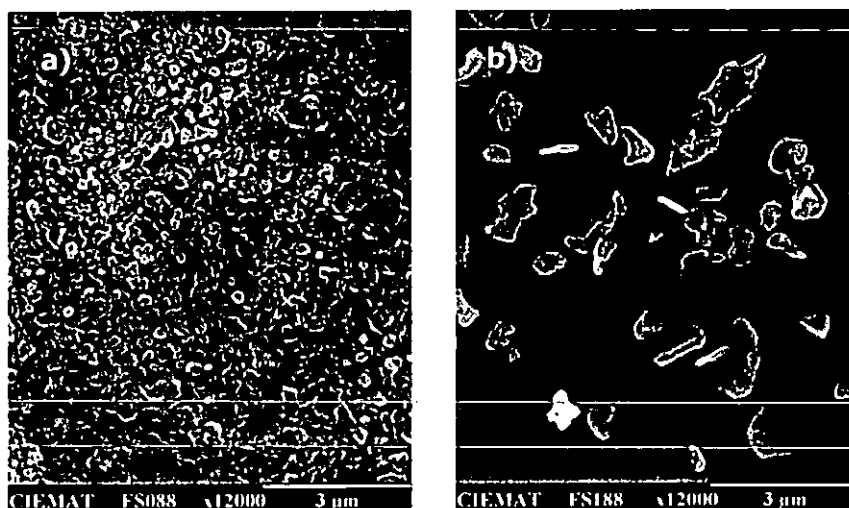
**Figura 49:** Micrografía SEM de la superficie de una chapa de acero ferrítico



**Figura 50:** Micrografías SEM de una chapa de acero ferrítico (a) y de una chapa de acero ferrítico recubierta con una película de  $\text{SiO}_2$  (b), después de ser recocidas a  $800^\circ\text{C}$  durante 1 hora.

Cuando el tiempo de recocido a  $800^\circ\text{C}$  fue de 8 horas, se obtuvieron las micrografías que se encuentran recogidas en la Figura 51. La superficie del acero presenta un mayor número de aglomerados que corresponde a la formación de una mayor cantidad de óxidos y/o al crecimiento de los cristales. Respecto a la muestra con

$\text{SiO}_2$ , si que tiene lugar la aparición de algunos granos, aunque se encuentran distribuidos de una manera heterogénea, sin cubrir la superficie. Esto nos lleva a pensar que después de 8 horas a  $800^\circ\text{C}$ , pueda tener lugar la aparición de microgrietas en la película de  $\text{SiO}_2$  debido a los desajustes entre los coeficientes de dilatación del acero y la película, que puede dar lugar a la aparición de tensiones durante el enfriamiento de la muestra<sup>172</sup>. Estas microgrietas pueden permitir la entrada de oxígeno produciéndose el crecimiento localizado de óxidos en esos puntos. Al encontrarse estos agregados a otra altura, no es posible enfocar la película de  $\text{SiO}_2$  en la micrografía.



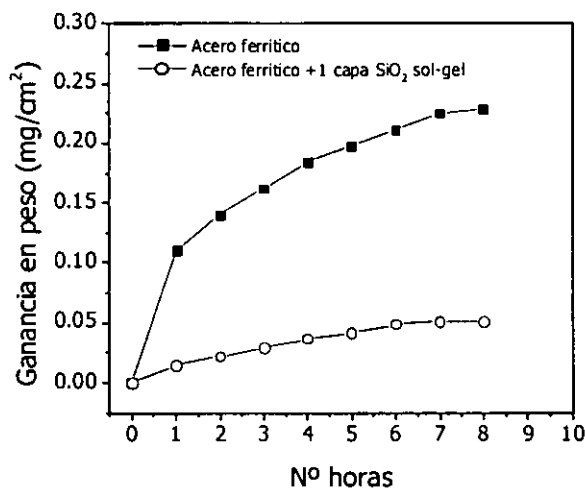
**Figura 51:** Micrografías SEM de una chapa de acero ferrítico (a) y de una chapa de acero ferrítico recubierta con una película de  $\text{SiO}_2$  (b), después de ser recocidas a  $800^\circ\text{C}$  durante 8 horas.

### 3.1.8.3 Ensayos de oxidación estática (ganancia de peso)

La resistencia química de metales y aleaciones metálicas es evaluada habitualmente empleando el ensayo normalizado ASTM G54 (1977) 940-944, de oxidación estática. Este ensayo consiste en la realización de tratamientos térmicos en aire a varias temperaturas y de varios tiempos de duración. La cantidad de óxido producido durante el tratamiento se determina calculando el cambio de peso por unidad de área. En nuestro caso, este ensayo se ha utilizado para evaluar la eficiencia de las películas de  $\text{SiO}_2$  como barreras protectoras, comparando la ganancia de peso producida

por unidad de área en sustratos metálicos recubiertos y sin recubrir. Todos los ensayos se realizaron por duplicado.

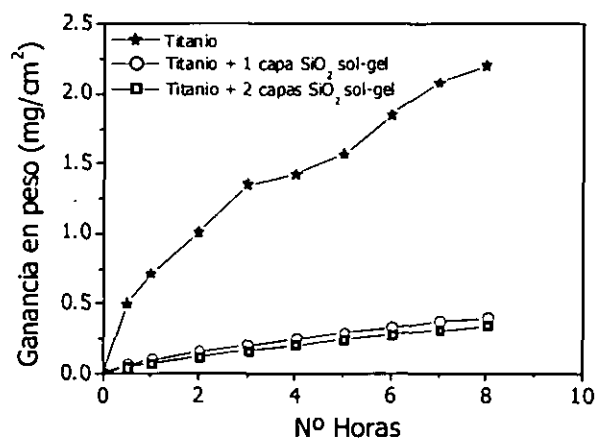
El cambio de peso por unidad de área medido para un sustrato de acero ferrítico con y sin la película de  $\text{SiO}_2$ , en función del tiempo del tratamiento térmico se encuentra representado en la Figura 52. Los resultados indican diferencias mayores de un orden de magnitud entre el acero desnudo y el acero recubierto con una película de  $\text{SiO}_2$  depositada por sol-gel. Estas diferencias se hacen más notables al aumentar el tiempo del tratamiento térmico.



**Figura 52:** Ensayo de oxidación estática a  $800^\circ\text{C}$  de acero ferrítico. Variación de la ganancia en peso por unidad de área vs tiempo de tratamiento térmico

En la Figura 53 se han representado las variaciones de peso por unidad de área vs tiempo del tratamiento térmico, cuando el sustrato metálico utilizado fue titanio. Asimismo, las variaciones obtenidas cuando se utiliza una bicapa de  $\text{SiO}_2$ , también han sido representadas. Cuando el sustrato es titanio el efecto observado es el mismo que en el caso del acero ferrítico. Diferencias mayores de un orden de magnitud son medidas entre los pares correspondientes. Otros autores han obtenido resultados similares con películas de  $\text{SiO}_2$  depositadas por sol-gel sobre aceros inoxidable después de 24 horas de ensayo, a  $650^\circ\text{C}$  y  $950^\circ\text{C}$ <sup>169</sup>. En cuanto al efecto de utilizar bicapas, se

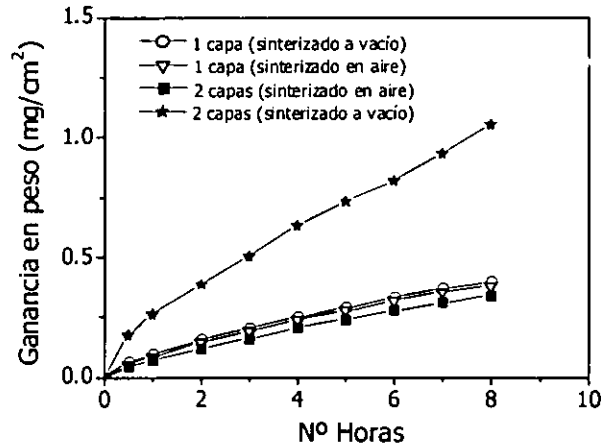
observó una ligera mejora durante las 8 horas del ensayo, aunque no es muy destacable. Esto puede ser debido a la presencia de algunas grietas producidas por las tensiones generadas entre el sustrato y las dos películas.



**Figura 53:** Ensayo de oxidación estática a 800°C de titanio. Efecto del nº de capas de SiO<sub>2</sub>.

El efecto de la atmósfera de sinterizado en la capacidad protectora de las películas, cuando se utilizan monocapas y bicapas de SiO<sub>2</sub> también fue evaluado, utilizando titanio como sustrato. Los resultados obtenidos se encuentran representados en la Figura 54. Cuando el sinterizado de la película se realiza a vacío, y el depósito es una monocapa, no se observa prácticamente ninguna diferencia entre la capacidad de proteger el sustrato de la oxidación frente al sinterizado en aire. Cuando se analiza el caso de las bicapas, se obtiene una gran diferencia entre las películas sinterizadas en aire o vacío. En el caso en que se utiliza aire, se obtiene una ligera mejora (es el caso mostrado anteriormente en la Figura 53). Sin embargo cuando la bicapa se ha sinterizado a vacío, no solo no se obtiene ninguna mejora, sino que se produce una disminución de la acción protectora de las películas. A pesar de esta disminución, sigue observándose una protección del sustrato frente a la oxidación, respecto al metal sin película. Esto es debido a una mayor cantidad de tensiones generadas cuando el sinterizado se realiza a vacío, habiéndose observado ya anteriormente, tal y como se mostró en el apartado 3.1.7. Un efecto similar fue observado por otros autores, en cuanto al efecto protector sobre sustratos de níquel, aumentando este efecto con el aumento de nº de capas, o lo que es lo mismo con el espesor de la película protectora,

hasta un punto en el cual se producía la aparición de grietas, que disminuía considerablemente la acción protectora de las películas<sup>172</sup>.



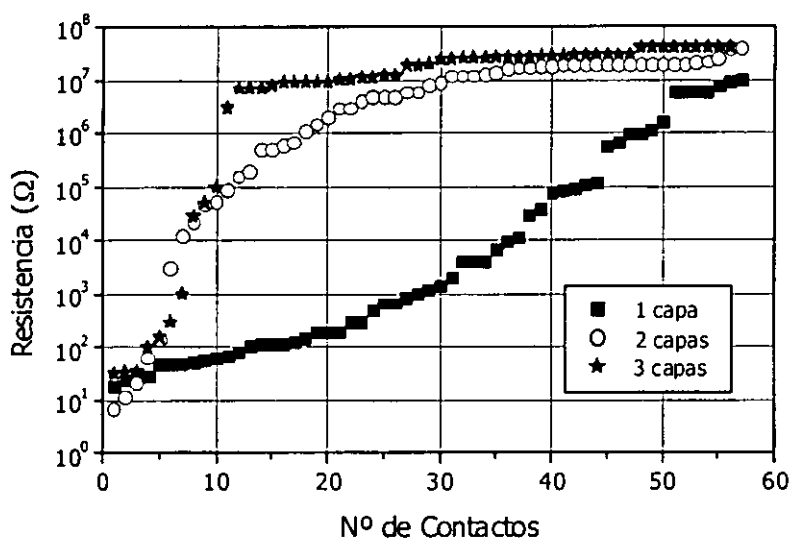
**Figura 54:** Ensayo de oxidación estática a 800°C de titanio. Efecto de la atmósfera de sinterizado

Así pues, teniendo en cuenta los resultados obtenidos mediante estos ensayos, se puede concluir que además de nivelar la superficie del sustrato metálico, estas películas de SiO<sub>2</sub> preparadas por el proceso sol-gel actúan como una efectiva barrera frente a la difusión de oxígeno, protegiendo a los sustratos metálicos frente a la oxidación. La protección puede mejorarse ligeramente con el uso de bicapas, siempre que se sintericen en aire, ya que el sinterizado en vacío ocasiona la aparición de grietas que disminuyen la capacidad protectora de las películas. Esta resistencia a la oxidación, amplía la aplicabilidad de este tipo de películas no sólo para la fabricación de células solares sobre sustratos flexibles, sino como películas anticorrosivas sobre metales, en general.

### 3.1.9 Propiedades aislantes

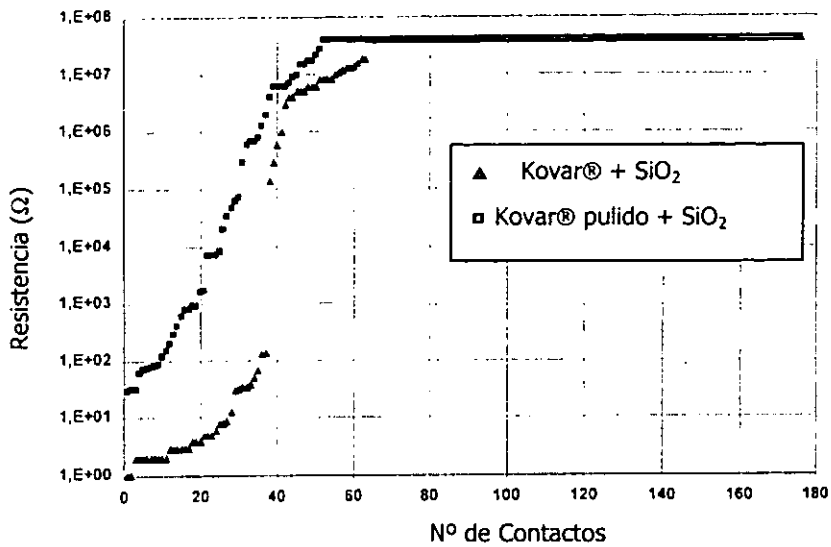
Una de las funciones que tienen que desempeñar las capas bloqueantes de SiO<sub>2</sub> para su aplicación en la fabricación de módulos fotovoltaicos de lámina delgada integrados, es la de suministrar aislamiento eléctrico entre el sustrato metálico y las distintas células interconectadas. Para evitar cortocircuitos y derivaciones entre las

células que forman el módulo integrado, la capa barrera debe garantizar un buen aislamiento eléctrico y una buena adhesión durante todo el proceso de preparación del módulo. Las muestras que se utilizaron para evaluar la capacidad de las películas de  $\text{SiO}_2$  sobre los metales fueron preparadas sobre sustratos de  $10 \times 10 \text{ cm}^2$  que era la medida utilizada para la preparación de los módulos. Las propiedades aislantes fueron evaluadas mediante medidas de resistencia. Para la realización de estas medidas se depositaron mediante pulverización catódica alrededor de 90 contactos de oro de dimensiones  $2 \times 2 \text{ mm}^2$ , con la ayuda de una máscara, y se midió la resistencia entre los distintos contactos conectando un polímetro. De esta manera se pudo obtener una información estadística sobre la calidad aislante de las películas. Estas medidas fueron realizadas en el instituto ZSW (Zentrum für Sonnenenergie und Wassertoff-Forschung). La Figura 55 muestra los diagramas característicos obtenidos en este tipo de medidas. En este caso concreto, se utilizaron sustratos de titanio y se estudió la capacidad aislante de una, dos y tres capas de  $\text{SiO}_2$  depositadas por sol-gel. El espesor de una capa fue de unos 300 nm, para las dos capas el espesor total fue unos 600 nm y cuando se depositaron tres capas se midió un espesor de unos 800 nm. Las medidas realizadas indicaban que el aislamiento del metal mejoraba a medida que aumentaba el número de capas, es decir el espesor total de la capa barrera. Dada la elevada rugosidad de los sustratos metálicos y teniendo en cuenta que las películas depositadas por sol-gel no reproducen la topografía del sustrato sino que nivelan la superficie llenando los huecos que presenta la superficie (sección 3.1.6), es necesario depositar películas de un espesor que cubra completamente la rugosidad del metal para obtener un aislamiento eléctrico óptimo. En el caso de los sustratos metálicos estudiados aquí, este espesor mínimo tendría que ser de unas  $2 \mu\text{m}$ , y dadas las limitaciones del proceso sol-gel para la obtención de películas de gran espesor<sup>[170,171,172]</sup>, no es posible aislar completamente los sustratos metálicos con estas películas. En la Figura 55 se observa que aunque se mejora el aislamiento al aumentar el espesor, obteniéndose un mayor nº de contactos con resistencias de  $10^7 \Omega$  o superiores, 10 de los 60 contactos depositados en este caso dan valores bajos de resistencia.



**Figura 55:** Influencia del n° de capas de SiO<sub>2</sub> depositadas en las medidas de resistencia. Substrato: titanio.

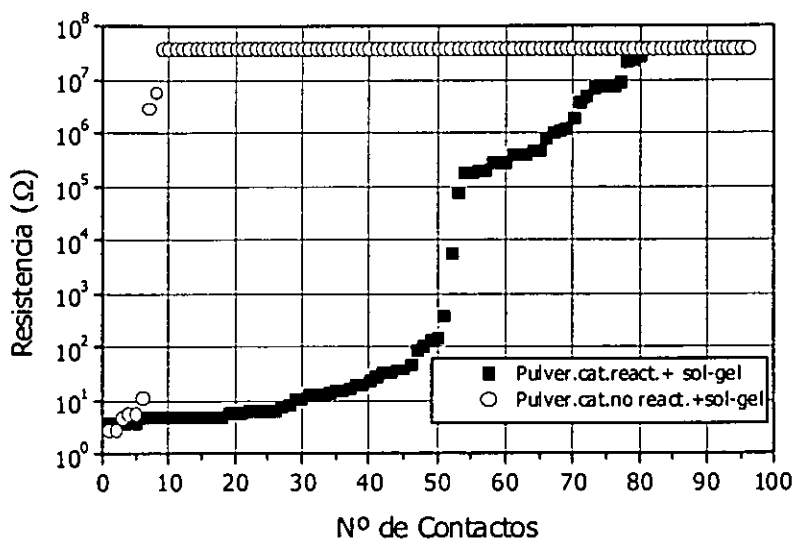
Para mejorar el aislamiento eléctrico de los substratos metálicos se pensó en dos posibles soluciones: Una consistía en mejorar la superficie de los substratos metálicos mediante un pulido mecánico que suavizara la superficie, y otra consistía en combinar la técnica sol-gel con otras técnicas como la pulverización catódica para la preparación de las películas bloqueantes de SiO<sub>2</sub>. Respecto al suavizado de la superficie se realizó un pulido mecánico con polvo de diamante sobre chapas de Kovar® de manera que se disminuyó la rugosidad media desde 70 nm hasta 10 nm aproximadamente. La Figura 56 presenta las medidas de resistencia que se obtuvieron para un substrato de Kovar® pulido y sin pulir con una película de SiO<sub>2</sub> preparada por sol-gel de un espesor de alrededor de 400 nm. Como se puede observar, una disminución en la rugosidad de la superficie del substrato mejora el aislamiento eléctrico del metal si bien no es suficiente para la obtención de un aislamiento completo del substrato metálico. También cabe destacar que el pulido mecánico de la superficie se realizó de manera manual sobre substratos de 10x10cm<sup>2</sup> lo que llevó a un pulido muy poco homogéneo. Con la utilización de substratos pulidos industrialmente se esperaría una importante mejora en el aislamiento de los mismos mediante estas películas de SiO<sub>2</sub>.



**Figura 56:** Efecto del pulido de la superficie del sustrato en las propiedades aislantes de las películas de SiO<sub>2</sub>.

La combinación de películas depositadas por sol-gel y por otras técnicas como pulverización catódica o depósito por cañón de electrones, nos permite aprovechar las ventajas que presentan ambos métodos. Por un lado las técnicas de vacío no presentan limitaciones de espesor y conforman la superficie del sustrato, y por otro lado la técnica sol-gel nivela la superficie metálica y da lugar a películas más estequiométricas. Así, se realizaron combinaciones de películas de SiO<sub>2</sub> depositadas por pulverización catódica y sol-gel, no observándose ningún problema de adherencia de las películas de sol-gel sobre las depositadas por pulverización catódica. En general, se vio que el aislamiento eléctrico de los metales mejoraba con la combinación de estas técnicas, siendo mejor que el uso de cada una de las técnicas por separado, si bien las condiciones utilizadas para la preparación de las películas por pulverización catódica presentaban una gran influencia.

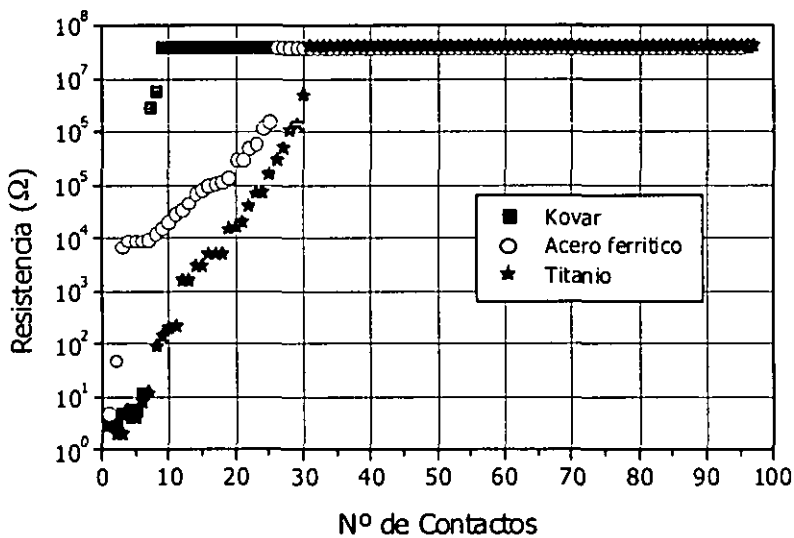




**Figura 57:** Influencia de las condiciones de depósito mediante pulverización catódica en las medidas de resistencia. Substrato: Kovar®

La Figura 57 recoge las medidas de resistencia para dos muestras preparadas sobre kovar® combinando una película de SiO<sub>2</sub> depositada por pulverización catódica con una depositada por sol-gel, siendo la secuencia utilizada Kovar®/SiO<sub>2</sub> pulv. catódica/ SiO<sub>2</sub> sol-gel. Las condiciones de depósito de la película sol-gel son las mismas en ambas muestras y las de la película preparada por pulverización catódica se diferencian en que una es preparada por pulverización catódica reactiva, introduciendo oxígeno mientras se realiza el depósito, manteniendo el resto de las variables iguales para las dos muestras. Se puede observar en la figura, que la combinación de pulverización catódica no reactiva y sol-gel daba lugar a unas propiedades aislantes excelentes, donde solo 8 contactos de 95 presentaban valores de resistencia inferiores a 10<sup>7</sup> Ω. Sin embargo, en la muestra en que se utilizó la pulverización catódica reactiva se obtuvieron resultados mucho peores, contrariamente a lo que se esperaba, ya que con la introducción de oxígeno durante el depósito se pretendía mejorar la estequiometría de la película y por tanto su capacidad aislante. Los resultados obtenidos pueden ser explicados como una consecuencia de que la introducción de oxígeno en la cámara produzca la oxidación del blanco y por tanto dé lugar a un menor rendimiento originando velocidades de depósito inferiores, formándose películas más delgadas que en el caso en que no se introduce oxígeno.

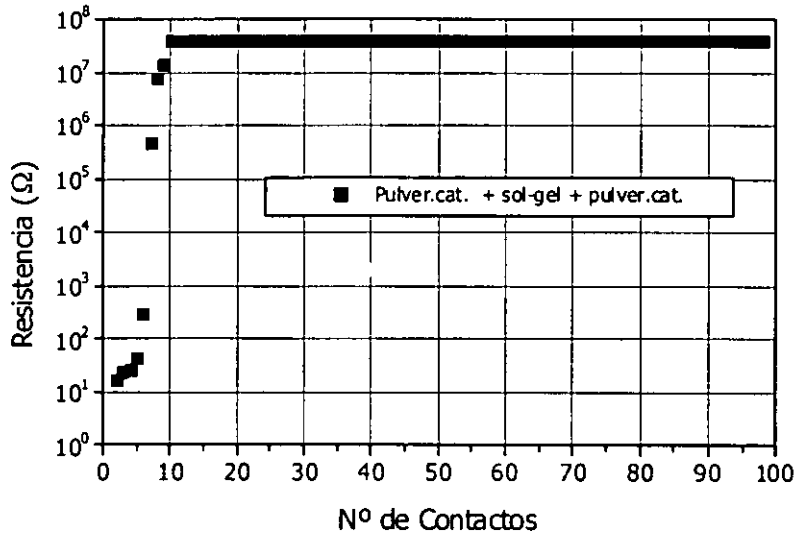
La influencia del sustrato metálico utilizado se recoge en la Figura 58, donde se comparan tres muestras preparadas en las mismas condiciones sobre Kovar®, titanio y acero ferrítico. Las muestras están formadas por dos capas de  $\text{SiO}_2$ , preparadas por pulverización catódica y por sol-gel, respectivamente. Como se puede ver, el aislamiento eléctrico es mucho mejor en el caso del kovar®, seguido por el acero ferrítico y por el titanio. Estos resultados están en concordancia con los valores de rugosidad media medidos para los tres sustratos, siendo estos valores 158 nm, 138 nm y 77 nm para las chapas de titanio, acero ferrítico y Kovar®, respectivamente. Por lo tanto estos valores de rugosidad sugieren que para cubrir las irregularidades de la superficie del acero ferrítico se necesita una película de mayor espesor que para el kovar®, y para las chapas de titanio un espesor aun mayor. Por tanto, una menor rugosidad del sustrato va ligada a un mejor aislamiento o una mayor facilidad de aislamiento.



**Figura 58:** Efecto del sustrato utilizado en las medidas eléctricas del sistema sustrato metálico/ $\text{SiO}_2$ .

La Figura 59 presenta los resultados obtenidos con una multicapa de  $\text{SiO}_2$  que consiste en una película depositada por pulverización catódica, otra preparada por sol-gel y otra por pulverización catódica, sobre acero ferrítico. Como se puede ver, se obtuvieron muy buenos resultados con la combinación de los dos métodos de

preparación de las películas, obteniéndose en este caso valores de resistencia inferiores a  $10^7 \Omega$  para 7 contactos de 100. Asimismo, Se obtuvo un aislamiento perfecto en los tres substratos utilizados con una bicapa de  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  siendo la primera capa de  $3 \mu\text{m}$  de espesor y depositada por pulverización catódica y la segunda de  $0.5 \mu\text{m}$  y depositada por inmersión, utilizando la técnica sol-gel.



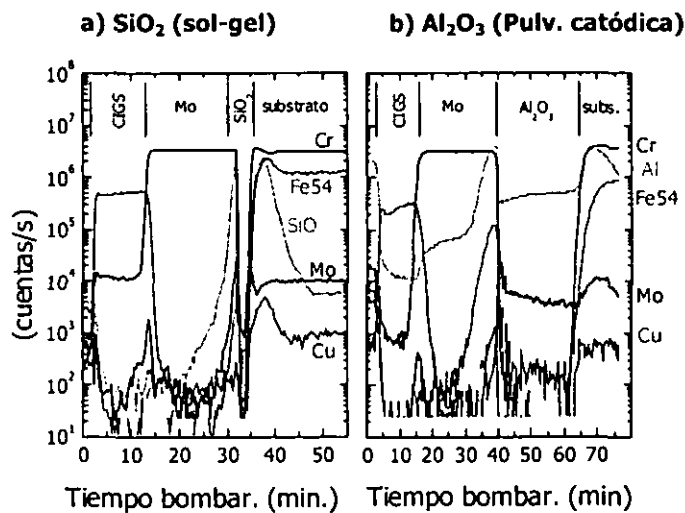
**Figura 59:** Combinación de métodos de preparación de las capas de  $\text{SiO}_2$ . Secuencia: Acero ferrítico / $\text{SiO}_2$  (pulver.cat.)/ $\text{SiO}_2$  (sol-gel)/ $\text{SiO}_2$  (pulver. cat.)

Se puede concluir por tanto que el depósito de  $\text{SiO}_2$  por sol-gel resulta insuficiente para obtener un aislamiento eléctrico completo de los substratos metálicos estudiados, obteniéndose muy buenos resultados de la combinación de esta técnica con el depósito por pulverización catódica. Asimismo, la utilización de substratos pulidos con un mejor acabado superficial reduciría el espesor mínimo necesario para la película bloqueante y garantizará un buen aislamiento eléctrico.

### 3.1.10 Estudio de difusión de especies desde el sustrato hacia la célula (análisis SIMS).

La difusión de especies desde el sustrato metálico hacia el interior de la célula solar produce la degradación de las propiedades de las películas que componen la célula, dando lugar a eficiencias menores<sup>145</sup>. Por lo tanto, es necesario que las películas bloqueantes y aislantes actúen también como barreras que eviten la difusión de impurezas desde el sustrato hacia la célula<sup>142</sup>.

Con el fin de evaluar la capacidad de las películas de  $\text{SiO}_2$  depositadas por sol-gel como barreras difusoras en las células solares de lámina delgadas, se realizaron medidas de profundidad por espectrometría de masas de iones secundarios (SIMS), de células solares ZnO/CdS/CIGS/Mo/capa barrera/sustrato metálico. Esta técnica es la más sensible de las técnicas de análisis superficial, detectando concentraciones muy bajas de los elementos. La Figura 60 (a) muestra el perfil correspondiente a la célula ZnO/CdS/CIGS/Mo preparada sobre acero ferrítico con una película de  $\text{SiO}_2$  depositada por sol-gel y para su comparación, el perfil obtenido cuando la película barrera depositada es  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de  $1\ \mu\text{m}$  de espesor, depositada por pulverización catódica.



**Figura 60:** Estudios de profundidad obtenidos por espectrometría de masas de iones secundarios (SIMS), de células solares ZnO/CdS/CIGS/Mo preparadas sobre acero ferrítico con una capa barrera de  $\text{SiO}_2$  depositada por sol-gel de espesor  $0.55\ \mu\text{m}$  a) y con una capa barrera de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  depositada por pulverización catódica de  $1\ \mu\text{m}$  de espesor b)

En los perfiles se observa que la difusión de Fe y Cr del acero ferrítico es ligeramente menor en el caso en que se utiliza la película de sol-gel como capa barrera. En la Tabla 11 se han recogido las concentraciones de Fe y Cr medidas dentro del absorbente CIGS para células preparadas sobre acero ferrítico con diferentes capas barrera. Cabe destacar que a pesar de ser de la mitad de espesor, la película depositada por sol-gel reduce la difusión de elementos metálicos dentro del absorbente más que las películas de  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  depositadas por pulverización catódica. La investigación desarrollada por otros autores para películas barrera de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  depositadas por pulverización catódica, muestra que la difusión disminuye a medida que se aumenta el espesor de la capa barrera, observándose una correlación entre el espesor de la capa barrera y la eficiencia de la célula solar, y obteniéndose las mismas concentraciones que en el caso de la película de  $\text{SiO}_2$  depositada por sol-gel, cuando se utilizan espesores de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  superiores a  $2 \mu\text{m}$ <sup>145</sup>.

**Tabla 11:** Comparación de las concentraciones de elementos del sustrato en el interior del absorbente de células solares preparadas utilizando diferentes capas barrera.

Capa Barrera	Fe	Cr
1 $\mu\text{m}$ $\text{SiO}_2$ (pulv. catódica)	< 50 ppm	> 50 ppm
0.55 $\mu\text{m}$ $\text{SiO}_2$ (sol-gel)	< 12 ppm	< 4 ppm
1 $\mu\text{m}$ $\text{Al}_2\text{O}_3$ (pulv. catódica)	< 14 ppm	< 12 ppm

También se realizaron estudios de difusión de células preparadas sobre titanio y sobre Kovar<sup>®</sup>. Sobre estos sustratos, la película de  $\text{SiO}_2$  preparada por sol-gel no era tan efectiva como en el caso del acero ferrítico, aunque se observó que la difusión del titanio, y del hierro y el níquel en el caso del Kovar<sup>®</sup>, era muy pequeña comparada con el Fe y Cr del acero, no siendo imprescindible la utilización de barreras antidifusoras para estos sustratos. Así, la reducción que se produce en la eficiencia de células solares preparadas sobre titanio principalmente y en menor medida sobre Kovar<sup>®</sup>

cuando no se utiliza capa barrera, es pequeña comparada con la observada cuando es utilizado acero ferrítico como sustrato.

### 3.1.11 Células solares

El estudio de la aplicabilidad de las películas de  $\text{SiO}_2$  depositadas y estudiadas durante la realización de esta tesis doctoral, se realizó mediante la preparación de células solares sobre los tres sustratos metálicos seleccionados (acero ferrítico, titanio y Kovar<sup>®</sup>) recubiertos con películas de  $\text{SiO}_2$  preparadas por sol-gel. La preparación de las células se llevó a cabo en colaboración con el "Institut für Physikalische Elektronik" (IPE) de la universidad de Stuttgart, Alemania. Los contactos de molibdeno fueron depositados por evaporación con cañón de electrones, mientras que el absorbente CIGS fue depositado por coevaporación de los elementos que forman el absorbente mediante un proceso bicapa<sup>173</sup> o bien por un proceso en tres etapas<sup>174</sup>, alcanzándose unas temperaturas durante la deposición de alrededor de 550°C. La capa ventana de CdS fue depositada por el método de baño químico (CBD) y el óxido conductor transparente de ZnO fue depositado por pulverización catódica magnetrón. El área de las células en todos los casos fue de 0.5 cm<sup>2</sup>.

La fabricación de las células se llevó a cabo tanto en sustratos cubiertos con una monocapa de  $\text{SiO}_2$ , como de bicapas de  $\text{SiO}_2$ . Además, en el caso de los sustratos de Kovar<sup>®</sup> se depositó una capa intermedia de  $\text{SiO}_x$  por pulverización catódica, para evitar el despegue de la película depositada por sol-gel, durante la deposición del absorbente. Cuando se utilizan bicapas de  $\text{SiO}_2$  depositadas por sol-gel, el efecto nivelador y protector del sustrato metálico es mayor, tal y como se ha mostrado en los apartados 3.1.7 y 3.1.8. Como contrapartida, también se produce una mayor concentración de defectos y tensiones entre las películas, que provoca el agrietamiento y ruptura de algunas capas. Así, en las células preparadas sobre una bicapa de  $\text{SiO}_2$  sinterizada a vacío, se produjo el despegue completo del contacto de molibdeno, y en las preparadas sobre bicapas sinterizadas en aire, se produjo el levantamiento del molibdeno y el absorbente en algunos puntos durante la deposición del CIGS, de manera que las células se cortocircuitaron cuando se depositó el ZnO. Estos efectos que se produjeron cuando se utilizaron bicapas de  $\text{SiO}_2$  depositadas por sol-gel, tuvieron lugar para los tres sustratos metálicos probados. De esta manera, solo fue posible la

preparación de las células completas en los substratos recubiertos con una monocapa de  $\text{SiO}_2$  depositada por sol-gel, encontrándose recogidos en la Tabla 12 los parámetros característicos de los dispositivos fabricados sobre los tres substratos metálicos. Estos parámetros se midieron en condiciones de iluminación AM1.5.

**Tabla 12.** Parámetros característicos de células solares de CIGS preparadas sobre substratos metálicos recubiertos con una película de  $\text{SiO}_2$  preparada por sol-gel. Iluminación: AM1.5

Substrato	Area ( $\text{cm}^2$ )	$\eta$ (%)	$V_{oc}$ (mV)	FF (%)	$j_{sc}$ ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )
Ti	0.5	12.5	611	67.5	30.2
Kovar®	0.5	11.5	585	65.3	31.5
Acero ferr.	0.5	11.3	559	66.7	30.1

En todos los casos, las eficiencias obtenidas superan el 11%, obteniéndose la mejor eficiencia (12.5%) cuando el substrato utilizado era titanio. Esto puede ser debido a que este substrato no difunde en el interior del absorbente. No se han encontrado en la bibliografía eficiencias mayores a las obtenidas aquí para dispositivos preparados sobre titanio.

En la Tabla 13, se han recogido para su comparación, los parámetros característicos de células preparadas sobre acero ferrítico en las mismas condiciones, utilizando diferentes capas barrera. Como se puede observar, la eficiencia obtenida cuando se utiliza la película de  $\text{SiO}_2$  depositada por sol-gel es mayor que cuando se utiliza la depositada por pulverización catódica. Sin embargo, se obtienen mejores eficiencias cuando la capa barrera utilizada es  $\text{Al}_2\text{O}_3$  depositado por pulverización catódica. Este resultado sorprende un poco, ya que como se vió en el apartado 3.1.10, la película de  $\text{SiO}_2$  depositada por sol-gel reducía la difusión de Fe y Cr de manera más efectiva que la película de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Observando la tabla se ve que la menor eficiencia se debe a un potencial de circuito abierto  $V_{oc}$  y un factor de forma más bajo. Estos valores más bajos pueden deberse a un deterioro de los materiales que componen la célula, producido por la combustión de restos orgánicos durante la deposición del absorbente. Esto se explica con el hecho de que las películas de  $\text{SiO}_2$  utilizadas en la preparación de estos dispositivos fueron sinterizadas a  $450^\circ\text{C}$ , y como hemos visto a lo largo de los

resultados presentados en esta tesis, a esta temperatura no se produce la eliminación completa de los residuos orgánicos de los alcóxidos. Por lo tanto, durante la deposición del absorbente (550°C) puede tener lugar la combustión de residuos que no se habían eliminado durante el sinterizado, influyendo en el comportamiento posterior de la célula. En la actualidad, y para comprobar este hecho, se está procediendo a la preparación de células sobre aceros con capas barrera de SiO<sub>2</sub> preparadas por sol-gel y sinterizadas a temperaturas superiores a 600°C (600°C-800°C).

**Tabla 13:** Comparación de los parámetros característicos de células solares de CIGS preparadas sobre acero ferrítico utilizando diferentes películas barrera. Iluminación: AM1.5, Área: 0.5 cm<sup>2</sup>

Capa barrera	$\eta$ (%)	V <sub>oc</sub> (mV)	FF (%)	J <sub>sc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )
1 μm SiO <sub>2</sub> (pulv. catódica)	10.9	608	61.9	28.8
0.55 μm SiO <sub>2</sub> (sol-gel)	11.3	559	66.7	30.1
1 μm Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (pulv. catódica)	13.5	641	70.5	29.9



## 3.2 Películas de óxido de titanio como capas antirreflecentes.

### 3.2.1 Películas obtenidas a partir de soles con catálisis ácida

#### 3.2.1.1 Composición de los soles.

Los soles se prepararon a partir de una mezcla de tetrabutílorotitanato (TbuTi) como precursor, agua destilada, ácido clorhídrico como catalizador y etanol como disolvente. Las relaciones molares de TbuTi/H<sub>2</sub>O/HCl fueron optimizadas a 1:0.5:1, mientras que la relación molar [TbuTi]/[etanol] se varió para estudiar el efecto de la concentración en las distintas propiedades de las películas. En la Tabla 14 se recogen los valores utilizados. El orden en el que se realizó la mezcla fue el siguiente: agua, etanol, HCl y TbuTi.

A partir de ahora nos referiremos a los distintos soles por el número que se les asigna en esta tabla.

**Tabla 14:** Relaciones molares utilizadas en la preparación de los soles para el depósito de películas de TiO<sub>2</sub>.

Soles	[TbuTi]/[etanol]
Nº 1	0.07
Nº 2	0.06
Nº 3	0.05
Nº4	0.04
Nº5	0.03

En todos los casos, se obtuvieron soles transparentes y de color amarillo, siendo este color mas fuerte a medida que aumentaba la relación [TbuTi]/[etanol].

### 3.2.1.2 Estabilidad de los soles

La estabilidad de los soles con el tiempo es un factor clave para la aplicación de este método de deposición en la industria. Para estudiar dicha estabilidad, se realizaron medidas de viscosidad de los soles 24 horas después de su preparación. Los valores obtenidos son mostrados en la Tabla 15, y están comprendidos entre 1.95 y 1.5 Cp, dependiendo de la relación molar  $[\text{TbuTi}]/[\text{etanol}]$  y por tanto de la concentración. Los soles se almacenaron a temperatura ambiente en recipientes cerrados y su viscosidad fue medida 30 días después de su preparación. Los valores de viscosidad obtenidos no presentaban variaciones respecto a los obtenidos 24 horas después de la preparación del sol en ninguno de los casos, no observándose la gelificación del sol ni siquiera 6 meses después de su preparación.

**Tabla 15:** Valores de viscosidad de los soles para las distintas concentraciones medidos 24 horas después de su preparación.

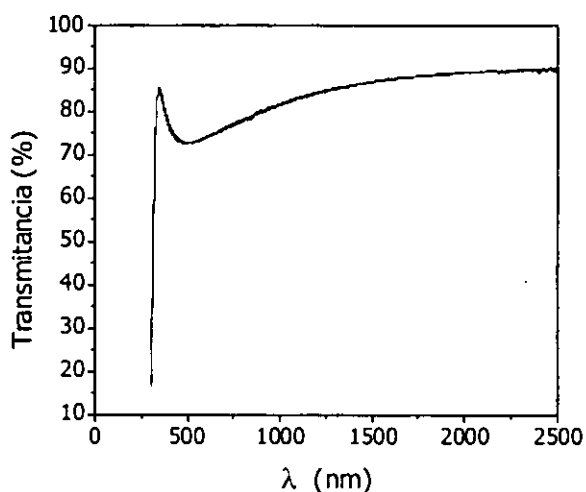
$[\text{TbuTi}]/[\text{etanol}]$	Viscosidad (Cp)
0.07	1.95
0.06	1.84
0.05	1.78
0.04	1.60
0.03	1.52

Los parámetros que pueden provocar cambios en la viscosidad de los soles son el envejecimiento del sol, el cambio de concentración causado por la evaporación del disolvente y la temperatura. El envejecimiento del sol afecta a la viscosidad en la medida en que las reacciones de condensación prosiguen una vez preparado el sol, lo que da lugar a estructuras agregadas que inmovilizan líquido dentro causando un aumento en la viscosidad. Respecto a la evaporación del disolvente y la temperatura, son factores que pueden descartarse, dado que los soles fueron almacenados en recipientes cerrados y que las medidas de viscosidad se realizan a temperatura constante siguiendo el procedimiento explicado en la sección 2.5.1, con lo cual cualquier cambio que se

observara en la viscosidad correspondería al envejecimiento del sol. Los resultados obtenidos indican que después de producirse la rápida hidrólisis del TbuTi, los soles presentan una gran estabilidad en el tiempo. Estos resultados están de acuerdo con los obtenidos por Minami e Ishino<sup>175</sup> que estudiaron la hidrólisis del TbuTi en una solución de butanol en un rango de temperaturas de 20-80°C. Estos autores observaron que la adición de agua producía un cambio instantáneo en la viscosidad seguido por una pequeña variación de la misma en las horas siguientes hasta alcanzar un valor constante transcurridas 7-8 horas. Por lo tanto, el efecto del envejecimiento de estos soles es insignificante, lo que permite una gran reproducibilidad de las películas y una óptima aplicabilidad en la industria.

### 3.2.1.3 Reproducibilidad del método de inmersión.

Una vez que se comprobó que este tipo de soles presentaban una elevada estabilidad temporal, se procedió a evaluar la reproducibilidad del proceso de preparación de las películas. Para ello, se analizaron los espectros de transmisión de cinco muestras preparadas diariamente sobre sustratos idénticos y utilizando las mismas condiciones de depósito y tratamiento térmico a lo largo de una semana. En La Figura 61 se han recogido los espectros de transmisión de 5 muestras preparadas a partir del gel nº4 a una velocidad de extracción de 10 cm/min. y sinterizadas a 450°C durante 1 hora.



**Figura 61:** Espectros de transmisión de 5 muestras preparadas en las mismas condiciones durante una semana, a partir del sol nº 4

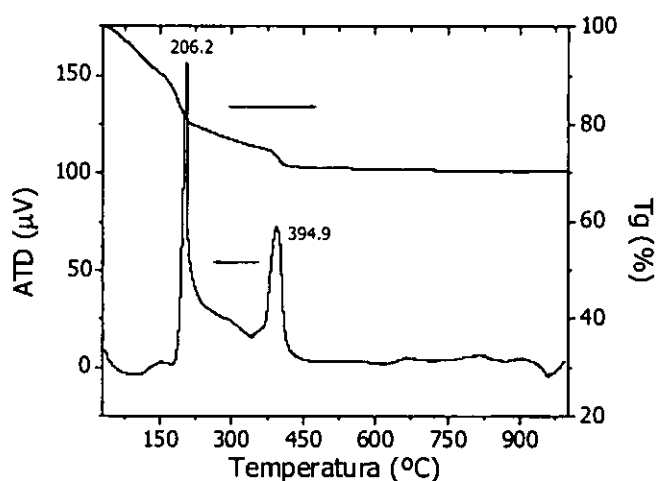
En esta gráfica se puede observar que no se produce variación alguna en los espectros de las películas. Esto indica que no hay ninguna diferencia de espesor ni de índice de refracción entre las películas ya que la posición y magnitud del máximo de transmitancia dependen del espesor óptico y el índice de refracción, respectivamente<sup>176</sup>.

Por lo tanto, podemos concluir que la reproducibilidad del método de inmersión para la preparación de películas AR es excelente.

#### 3.2.1.4 Evolución térmica. ATD -TG

La transición gel-óxido de estos geles, al igual que en los de silicio, se estudió por termogravimetría y análisis térmico diferencial. La Figura 62 muestra las curvas de TG y ATD obtenidas para el sol preparado a partir de la relación molar  $[TbuTi]/[etanol]= 0.04$ . La curva de termogravimetría que representa la pérdida de peso, viene expresada en % considerando el 100% el peso del sol a temperatura ambiente. Esta curva puede dividirse claramente en cuatro zonas: La primera zona va desde los 30°C (temperatura ambiente) hasta los 130°C, la segunda desde 130°C hasta 208°C, la tercera desde 208°C hasta 415°C, y la última desde 415°C en adelante. En la primera zona, se produce una pérdida de peso del 8% y se atribuye a la deshidratación y evaporación del etanol presente en el gel. En la segunda zona se produce la mayor pérdida de peso (11.5%), siendo la velocidad por °C también la más alta, tal y como muestra la pendiente correspondiente a esta zona. Esta pérdida se asocia a la combustión de compuestos orgánicos del gel, y por tanto a la pérdida de carbono, oxígeno e hidrógeno. La zona entre 208°C y 415°C presenta una pérdida de peso del 8% y se atribuye a la evaporación de agua físicamente absorbida y a la descomposición térmica de restos orgánicos remanentes<sup>177</sup>. A partir de 415°C no se produce pérdida de peso alguna, lo que indica que se ha eliminado en su totalidad la parte orgánica presente en el gel y que se ha producido la formación del óxido de titanio (TiO<sub>2</sub>). Por lo tanto, no sería necesario realizar el tratamiento térmico de las películas para la obtención del óxido a temperaturas superiores a esta, aunque como se verá en el apartado 3.2.1.6 si que es necesario para la obtención de películas de TiO<sub>2</sub> cristalinas. En total se ha producido una pérdida de peso del 30%. Respecto a la curva correspondiente al ATD, se observa un pico endotérmico pequeño y ancho a 90°C, en la 1ª zona de pérdida de peso y se atribuye a la evaporación y deshidratación del gel. Los picos exotérmicos a 206°C y 395°C que corresponden a pérdidas de peso son atribuidos

a la descomposición térmica de los compuestos orgánicos, siendo el último también relacionado con la formación de la fase anatasa. Estos picos son también observados por otros autores en geles de  $\text{TiO}_2$ <sup>178,179</sup>, aunque sus posiciones e intensidades dependen del proceso de preparación del gel y su composición.



**Figura 62:** Diagramas de ATD-TG correspondientes al sol n°4.

### 3.2.1.5 Espesor de las películas

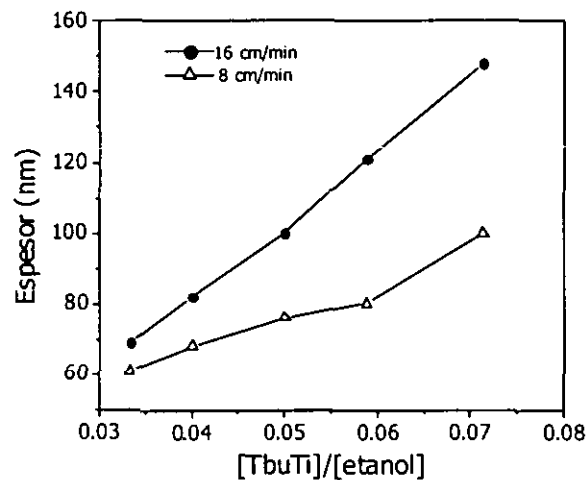
El espesor de las películas de  $\text{TiO}_2$  fue obtenido mediante medidas ópticas por el procedimiento indicado en el apartado 2.5.6.2. Al igual que en el caso de las películas de  $\text{SiO}_2$  (apartado 3.1.5) se estudió la influencia de parámetros tales como la concentración del sol y la velocidad de extracción en el espesor de las películas de  $\text{TiO}_2$ . El espesor de la película es junto con el índice de refracción los dos parámetros clave, en función de los cuales se produce una interferencia destructiva entre las ondas reflejadas, y se obtiene por tanto un efecto antireflectante para una longitud de onda dada. Por tanto, resulta de especial interés en estas aplicaciones, las variaciones que se produzcan en el espesor de las películas con las variables del proceso. Según las condiciones establecidas en las ecuaciones [23] y [24], los valores óptimos de índice de refracción y espesor para minimizar la reflectancia de sustratos de silicio son  $n \approx 2.0$  y  $d \approx 72$  nm, respectivamente, para una longitud de onda de 600 nm, que es la longitud de onda que se suele tomar

como referencia para las células solares de silicio. Si se tiene en cuenta la película pasivante de  $\text{SiO}_2$ , el valor del espesor óptimo es menor<sup>[180,185]</sup>.

Tal y como se ha mostrado en el apartado 3.2.1.2, la gran estabilidad de estos soles hace que la influencia del envejecimiento del sol en el espesor de las películas sea nula, lo cual permite una gran reproducibilidad de las películas.

### 3.2.1.5.1 Influencia de la concentración del sol

Uno de los parámetros que afectan al espesor de las películas es el contenido de alcóxido en el sol. La variación del espesor de las películas con la relación  $[\text{TbuTi}]/[\text{etanol}]$  del sol precursor se ha representado en la Figura 63, para dos velocidades de extracción diferentes.



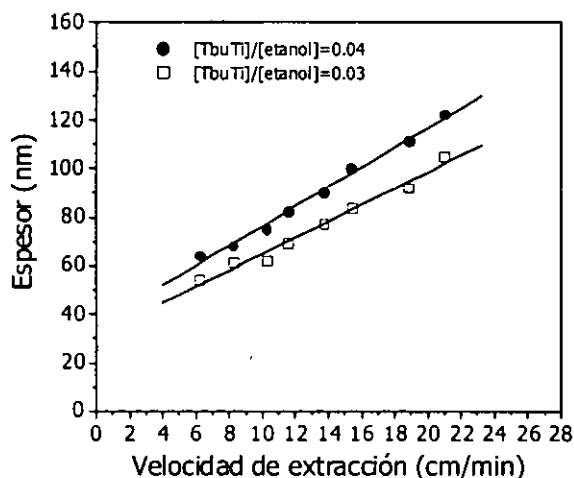
**Figura 63:** Influencia de la concentración del sol en el espesor de películas de  $\text{TiO}_2$  depositadas sobre vidrio porta, preparadas a partir de dos soles con catálisis ácida, para dos velocidades de extracción.

La dependencia del espesor de las películas con la concentración del sol precursor parece tener una dependencia no-lineal, de acuerdo con los resultados observados por otros autores para películas depositadas por sol-gel<sup>[128,159]</sup>. Esto se atribuye a la formación de partículas poliméricas de mayor tamaño a medida que aumenta el contenido de alcóxido en el sol. Así, para las películas preparadas a partir de soles con bajo contenido en alcóxido, si que se observa una dependencia lineal, como en las

soluciones ideales. Los espesores próximos al valor óptimo para su aplicación como películas antireflectantes a estas velocidades de extracción intermedias, se obtuvieron para las relaciones molares  $[TbuTi]/[etanol]$  entre 0.04 y 0.03.

### 3.2.1.5.2 Influencia de la velocidad de extracción

Una vez acotadas las concentraciones del sol óptimas para la preparación de las películas, se investigó la influencia de la velocidad de extracción para una concentración dada. Así, en la Figura 64 se ha representado el espesor de las películas en función de la velocidad de extracción, para las dos concentraciones óptimas del sol precursor.



**Figura 64:** Variación del espesor con la velocidad de extracción de películas de  $TiO_2$  depositadas sobre vidrio porta, preparados a partir de dos soles con catálisis ácida con relaciones  $[TbuTi]/[etanol]=0.04$  y  $0.03$ .

Los espesores medidos presentan una dependencia lineal con la velocidad de extracción para las dos concentraciones estudiadas. Este resultado está de acuerdo con los observados por otros autores<sup>[63,181]</sup>, pero en desacuerdo con lo obtenido por B.E. Yoldas y colaboradores<sup>61</sup>, que encontraron una dependencia lineal del espesor con la raíz cuadrada de la velocidad de extracción. Sin embargo, estos autores trabajaron con velocidad de extracción entre 10 y 1000 cm/min, que es un rango considerablemente superior al que se ha usado aquí, con lo cual no podría ser comparable.

De las medidas de espesor obtenidas, se puede concluir que una concentración  $[\text{TbuTi}]/[\text{etanol}]=0.04$  con una velocidad de extracción de 10 cm/min y una concentración  $[\text{TbuTi}]/[\text{etanol}]=0.03$  con una velocidad de extracción de 14 cm/min, son condiciones óptimas para la obtención de películas de  $\text{TiO}_2$  con un espesor adecuado para ser utilizadas como antireflectantes sobre silicio.

### 3.2.1.6 Propiedades estructurales

La evolución estructural con el tratamiento térmico, tanto de los soles como de las películas preparadas a partir de dichos soles, fue investigada mediante la técnica de difracción de rayos X. Debido al pequeño espesor de las películas, se utilizó la técnica de difracción de rayos X con ángulo de incidencia rasante (GAXRD) para la caracterización de las mismas.

Los compuestos de  $\text{TiO}_2$  presentan el fenómeno de polimorfismo en, existiendo tres formas cristalinas mayoritarias en las películas de  $\text{TiO}_2$ : rutilo (tetragonal con parámetros de red  $a=0.4594$  nm,  $c=0.2958$  nm); anatasa (tetragonal  $a=0.3785$  nm,  $c=0.9514$  nm) y brukita (ortorómbica con  $a=0.9184$  nm,  $b=0.5447$  nm,  $c=0.5145$  nm). La formación de una u otra fase cristalina es muy sensible a la técnica de preparación y dentro de cada técnica, a las distintas condiciones de preparación. Por otro lado, la estructura cristalina influye en gran medida en las propiedades físicas y químicas de la película. Así, por ejemplo, las películas de anatasa presentan un mayor gap de absorción óptico y una mayor movilidad de portadores de carga que las películas de rutilo<sup>182</sup>.

Dentro del procedimiento sol-gel, la composición del sol juega también un importante papel en la cristalización de las películas así como en la obtención de una fase cristalina u otra. Por ejemplo, se han encontrado trabajos en la bibliografía que muestran que la adición de 2-etoxietanol ó alcohol isopropílico al etanol, promueve la cristalización de las películas de  $\text{TiO}_2$ <sup>183</sup>, o que la utilización de polietilenglicol (PEG) da lugar a la formación de películas de anatasa con orientación preferencial<sup>184</sup>

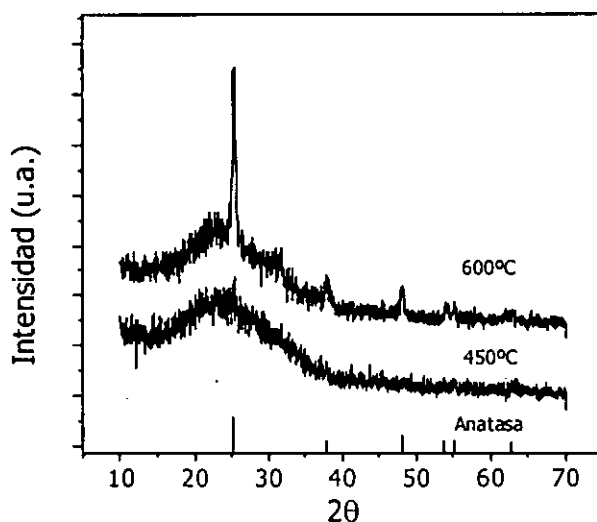
En nuestro caso particular, se estudió la evolución de las propiedades estructurales con la temperatura del tratamiento térmico, tanto de muestras en polvo como de películas depositadas sobre portas de vidrio y sobre obleas de silicio monocristalino pulido. Las muestras en polvo fueron obtenidas llenando una placa Petri



de vidrio con el sol correspondiente, que permaneció 24 horas en una cámara termostática a 60°C, siendo posteriormente pulverizado en un mortero de ágata. Asimismo, se investigó el efecto de la concentración del sol en la estructura de las películas.

De forma general, se observó que la temperatura necesaria para obtener películas cristalinas dependía del sustrato sobre el cual se depositara, no siendo tampoco la misma para las muestras en polvo que para las muestras en película. En cuanto a la concentración del sol, las películas de espesores similares obtenidas a partir de soles más concentrados daban lugar a picos más intensos en los espectros de difracción, lo que indicaba una mayor cristalinidad.

En la Figura 65 se han recogido a modo de ejemplo los espectros de rayos X de películas de  $\text{TiO}_2$  preparadas a partir del sol nº4 a la misma velocidad de extracción, sobre sustratos de vidrio portaobjeto, siendo la única diferencia entre ellas la temperatura del tratamiento térmico. No se pudieron hacer estudios a temperaturas superiores a 600°C sobre estos sustratos, dada la degradación del vidrio a estas temperaturas.

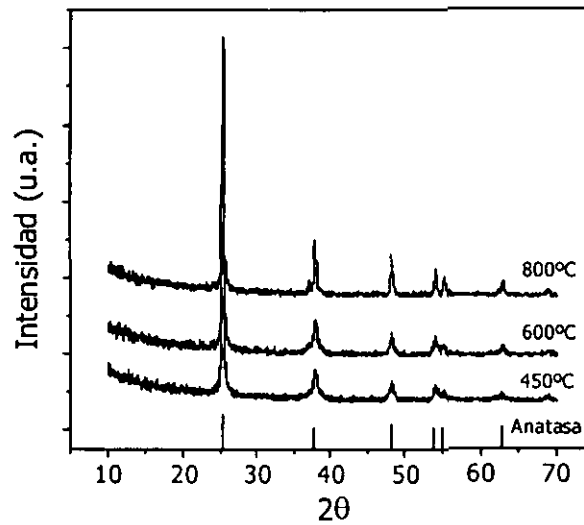


**Figura 65:** Difractogramas correspondientes a películas de  $\text{TiO}_2$  preparadas a partir del sol nº 4 sobre sustratos de vidrio portaobjeto y sinterizadas a 450°C y 600°C.

Como se puede observar, cuando la película es sinterizada a una temperatura de 450°C, no se aprecia la presencia de ningún pico definido, salvo el halo correspondiente a la naturaleza amorfa del sustrato de vidrio, lo que pone de manifiesto que las películas de TiO<sub>2</sub> depositadas sobre vidrio y sinterizadas a 450°C son amorfas, no presentando estructura cristalina alguna. Cuando la película era sinterizada durante 5 minutos a 600°C, su difractoograma presentaba 5 picos bien definidos a  $2\theta=25^\circ, 37^\circ, 48^\circ, 53^\circ$  y  $55^\circ$  que corresponden a los planos hkl (101), (004), (200), (105) y (211) respectivamente, de la fase anatasa (JCPDS N°: 21-1272).

Para su comparación, en la Figura 66 se han representado los difractoogramas obtenidos para las mismas películas, pero depositadas sobre obleas de silicio monocristalino pulido, sinterizadas a 450°C, 600°C y 800°C. En ella se puede observar que para el tratamiento térmico a 450°C ya se obtienen los picos correspondientes a la fase anatasa, de manera contraria a lo que ocurría para el sustrato de vidrio. Asimismo se puede observar que a medida que aumenta la temperatura del sinterizado, también aumenta la intensidad de los picos, lo que indica un aumento en la cristalinidad de las películas. Cabe destacar, igualmente, que para todas las temperaturas estudiadas, se identifica anatasa como fase única, no observándose ninguna traza de rutilo ni brokita. Este efecto del sustrato en la cristalinidad de las películas de TiO<sub>2</sub> depositadas por sol-gel ya fue observado por M.M. Rahman y colaboradores<sup>200</sup>, quienes comprobaron que películas de TiO<sub>2</sub> depositadas sobre silicio monocristalino cristalizaban como anatasa a 500°C, mientras que cuando se depositaban sobre sustratos de sílice amorfo la cristalización se producía a 600°C.

Este efecto puede ser debido a dos causas, principalmente: por un lado, la difusión de especies (Na y Ca) del sustrato de vidrio hacia el interior de la película, lo cual puede disminuir la cristalinidad de la película, siendo necesaria una mayor temperatura de sinterizado<sup>185</sup>. De hecho, R.I. Viitala y colaboradores han observado experimentalmente que la introducción de dopantes como calcio y fósforo en películas de TiO<sub>2</sub> depositadas por sol-gel disminuía la cristalinidad de las mismas<sup>186</sup>. Por otro lado, la utilización de un sustrato cristalino podría afectar a la orientación de las moléculas poliméricas y promover su alineación y un mayor empaquetamiento, reordenándose y facilitando la cristalización de la película<sup>201</sup>.



**Figura 66:** Difractogramas correspondientes a películas de  $\text{TiO}_2$  preparadas a partir del sol nº 4 sobre substratos de silicio monocristalino pulido y sinterizadas a 450°C, 600°C y 800°C.

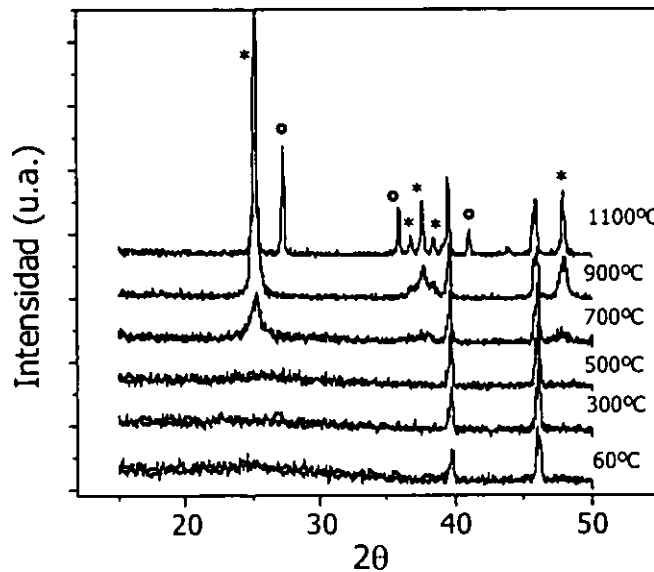
A partir de los espectros de rayos X es posible estimar el tamaño de los microcristales de una muestra policristalina utilizando la fórmula de Scherrer<sup>114</sup> siempre y cuando el tamaño de los mismos sea inferior a 2000Å. Para ello se eligió el pico más intenso que es el que aparece a  $2\theta \sim 25^\circ$ , y que corresponde al plano (101) de la fase anatasa. La anchura a mitad de altura de dicho pico se obtuvo mediante su ajuste a una curva lorentziana, y los resultados obtenidos para las películas depositadas sobre silicio monocristalino pulido se han recogido en la Tabla 16.

**Tabla 16:** Tamaño de cristal de películas de  $\text{TiO}_2$  depositadas sobre substratos de silicio monocristalino pulido y sinterizadas a diferentes temperaturas.

Temperatura sinterizado (°C)	Tamaño de cristal (Å)
450	158
600	178
800	262

Según se puede ver en la Tabla 16, el tamaño de los microcristales de las películas de  $\text{TiO}_2$  aumenta a medida que aumenta la temperatura del tratamiento térmico, siendo el valor calculado para  $450^\circ\text{C}$  de  $158 \text{ \AA}$  mientras que para  $600^\circ\text{C}$  se obtiene un valor de  $262 \text{ \AA}$ . Por lo tanto, al aumentar la temperatura del tratamiento térmico, no sólo se aumenta la cristalinidad de las películas sino que además se forman microcristales de mayor tamaño.

Con el fin de obtener más información sobre la evolución de las propiedades estructurales del sol con la temperatura se registraron los espectros de rayos X de muestras de polvo obtenido a partir del sol, haciéndose las medidas in situ cuando dichas muestras eran calentadas durante 15 minutos a  $300^\circ\text{C}$ ,  $500^\circ\text{C}$ ,  $700^\circ\text{C}$ ,  $900^\circ\text{C}$  y  $1100^\circ\text{C}$ . Dichos espectros para el sol n°1, están representados en la Figura 67.



**Figura 67:** Difractogramas obtenidos a partir de muestras de polvo del sol n°1, al ser calentadas a temperaturas entre  $300^\circ\text{C}$ - $1100^\circ\text{C}$ . \* Anatasa (JCPDS N° 21-1272), • Rutilo (JCPDS N° 34-0180).

Lo primero que se observa es que para temperaturas iguales o inferiores a 500°C no se produce la cristalización de las muestras, correspondiendo los dos picos que aparecen a  $2\theta \sim 39^\circ$  y  $46^\circ$  en todos los espectros al portamuestras sobre el que se coloca el polvo para la realización de las medidas. En el espectro obtenido a 700°C ya se aprecia claramente el pico correspondiente al plano (101) de la fase anatasa, el cual aumenta en intensidad cuando la temperatura del tratamiento es 900°C, apareciendo además otros picos correspondientes a otros planos de la fase anatasa. Finalmente cuando la temperatura es de 1100°C, se observa como también aparecen picos correspondientes a la fase cristalina rutilo, coexistiendo ambas estructuras. En la Tabla 17 se han recogido los planos (hkl) de anatasa y rutilo a los que corresponden los picos observados en el espectro de difracción de esta muestra calentada a 1100°C.

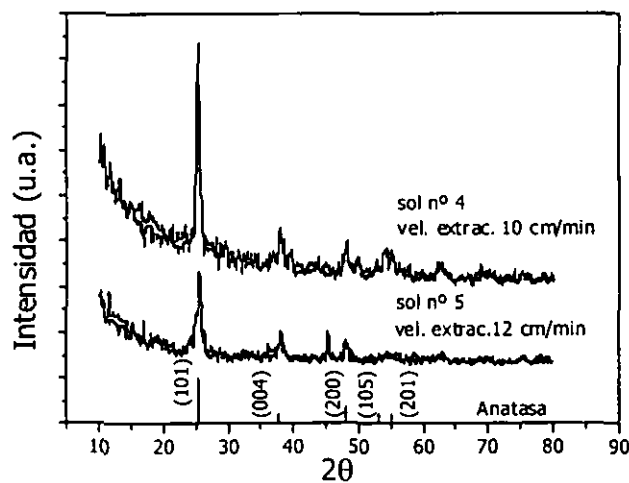
**Tabla 17:** Fases cristalinas y planos (hkl) que se corresponden con los picos observados en el difractograma obtenido para una muestra en polvo de  $\text{TiO}_2$ , calentada a 1100°C, y que se presenta en la Figura 67.

$2\theta$	Fase cristalina	Plano hkl
25.24	Anatasa	101
27.32	Rutilo	110
35.84	Rutilo	101
36.8	Anatasa	103
37.56	Anatasa	004
38.36	Anatasa	112
41	Rutilo	111
47.92	Anatasa	200

Como se comentó anteriormente, las muestras en polvo cristalizan a temperaturas superiores que las películas de  $\text{TiO}_2$ . Esta diferencia puede ser atribuida a las variaciones que se producen en el proceso de preparación de películas respecto a las muestras en polvo. El hecho de que en las películas la gelación se solape con el secado hace que se

obtengan estructuras más compactas. Además, la reducción de volumen que se produce en las películas durante el secado y el tratamiento térmico, está forzada a realizarse en una única dirección ya que están depositadas sobre un sustrato, traduciéndose esta reducción de volumen en una reducción de espesor, mientras que en las muestras en polvo, esta reducción de volumen puede realizarse en todas las direcciones. Por tanto, en el caso de las películas se facilita la reordenación del esqueleto, y se favorece la cristalización. Estos resultados están de acuerdo con los resultados experimentales obtenidos por Brinker y Mukherjee<sup>187</sup> que indicaban que las películas densificaban más rápidamente que los geles preparados a partir del mismo sol.

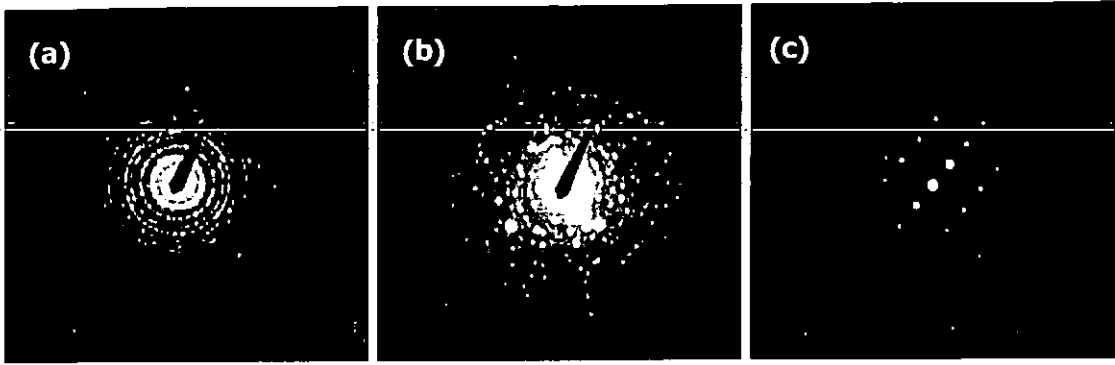
Con el fin de comprobar si se producía alguna variación en la estructura de las películas con la concentración del sol, se registraron los espectros de difracción de dos películas de  $\text{TiO}_2$  de espesores similares obtenidas a partir de soles de distinta concentración. En la Figura 68 se presentan a modo de ejemplo los espectros de una película de espesor 77 nm preparada a partir del sol nº 5 y de una película de espesor 75 nm preparada a partir del sol nº 4. El primer sol es menos concentrado que el segundo, y ambas películas fueron sometidas al mismo tratamiento térmico (600°C).



**Figura 68:** Espectros de difracción de rayos X de dos películas de espesores similares obtenidas a partir de soles de distinta concentración.

Como se puede observar en la figura, para ambas muestras se obtienen picos correspondientes a la fase anatasa, no apareciendo ninguna otra fase en ninguno de los dos casos. Por otro lado el espectro correspondiente a la película preparada con el sol más concentrado, presenta picos más intensos, a pesar de tener un espesor ligeramente inferior al de la otra película, lo que indica una mayor cristalinidad de la muestra. Asimismo, el tamaño de microcristal calculado mediante la ecuación de Scherrer, nos da unos valores de 152 Å para la película preparada a partir de sol nº4 y de 119 Å para la película preparada a partir del sol nº5. Por tanto, se puede concluir que la cristalinidad y el tamaño de cristal aumenta con el contenido de alcóxido en la composición del sol.

El efecto de la temperatura de sinterizado en la cristalinidad de las películas también se estudió mediante difracción de electrones. Las muestras se prepararon siguiendo el procedimiento descrito en la sección 2.3. En la Figura 69 se presentan los diagramas de difracción de electrones obtenidos para tres muestras preparadas a partir del sol nº4 y sinterizadas a 450°C, 600°C y 800°C. Como se puede observar la muestra sinterizada a 450°C ya es policristalina, y además de alta cristalinidad, ya que los anillos obtenidos están formados por una gran cantidad de puntos brillantes. A medida que aumenta la temperatura de sinterizado, la cristalinidad aumenta, tal y como se observó mediante difracción de rayos X, mostrándose en la figura el diagrama de difracción de un monocristal para una temperatura de sinterizado de 800°C. A partir de la medida del radio de los anillos y la distancia de los puntos de difracción al haz transmitido se pueden calcular las distancias interplanares correspondientes e identificar la fase o fases cristalinas que están presentes en la muestra. Así, para las tres muestras se ha identificado la fase anatasa como fase única, siendo los planos hkl obtenidos de la medida de los radios para las muestras (a) y (b) los siguientes: (101), (103), (004), (112), (200), (105), (211), (213), (204) y (215). Respecto a los planos obtenidos en el monocristal, se han identificado los planos (101), (211), (200) y (112).



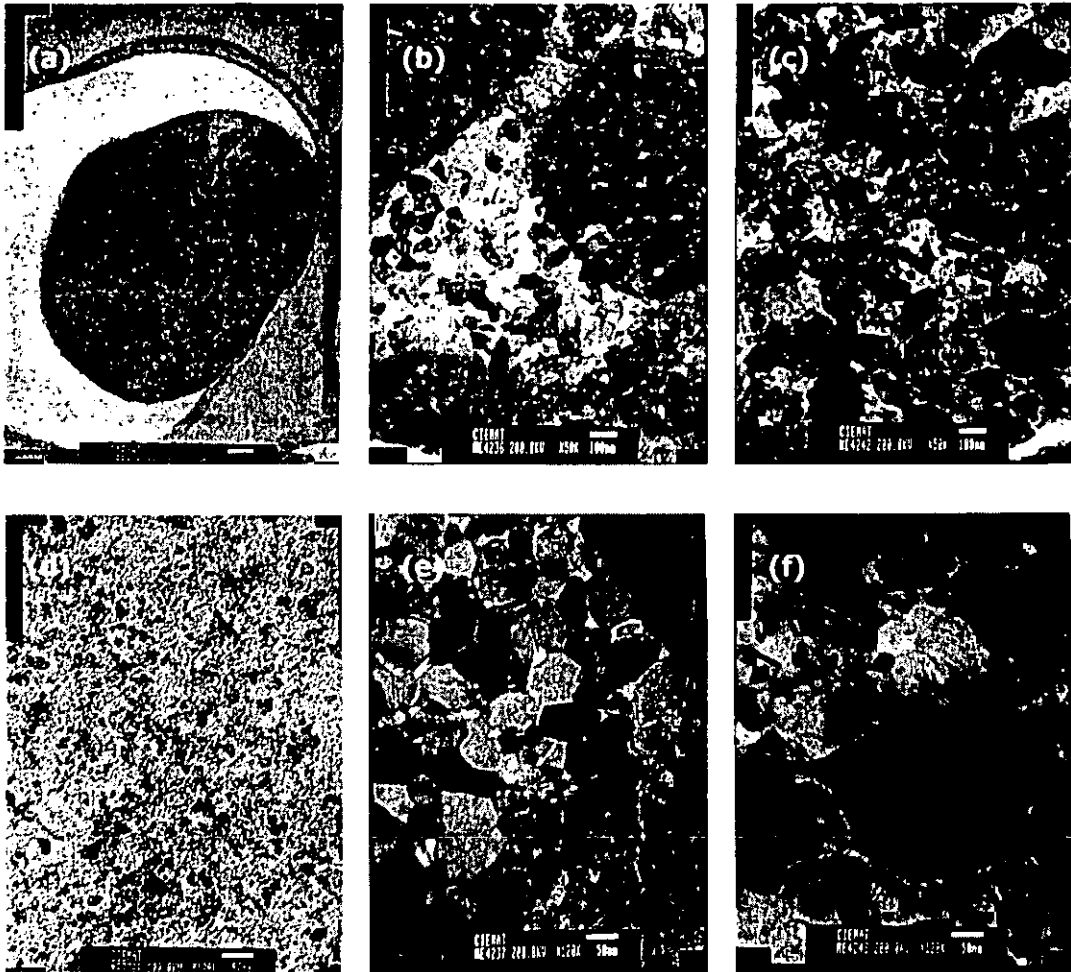
**Figura 69:** Diagramas de difracción de electrones de tres muestras de  $\text{TiO}_2$  preparadas a partir del sol n° 4 y sinterizadas en aire a  $450^\circ\text{C}$  durante 30 min. (a),  $600^\circ\text{C}$  durante 30 min. (b) y  $800^\circ\text{C}$  durante 15 min. (c)

A partir de los estudios estructurales de difracción de rayos X se puede concluir que la temperatura de cristalización de las películas de  $\text{TiO}_2$  depende del sustrato sobre el que se depositan. Así, sobre utiliza silicio monocristalino pulido, son más bajas estas temperaturas, además de obtenerse películas más cristalinas. La fase cristalina obtenida en todos los casos fue anatasa, no observándose transformación alguna a rutilo para temperaturas de tratamiento térmico iguales o inferiores a  $800^\circ\text{C}$ . Además, el tamaño de microcristal aumenta con la temperatura de sinterizado. Las muestras en polvo cristalizan a temperaturas superiores a las películas, observándose la aparición de rutilo para temperaturas de  $1100^\circ\text{C}$ , coexistiendo con la fase anatasa. La concentración del sol a partir del cual se forma la película afecta a las propiedades estructurales de la misma, viéndose aumentada la cristalinidad y el tamaño de microcristal con la concentración del sol.

### 3.2.1.7 Propiedades morfológicas

Las propiedades morfológicas de las películas de  $\text{TiO}_2$  obtenidas a partir de soles catalizados con HCl han sido estudiadas mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM). La utilización de la microscopía electrónica de barrido (SEM) no fue posible ya que se encontraron grandes dificultades para enfocar las micrografías.





**Figura 70:** Micrografías TEM de tres muestras de  $\text{TiO}_2$  preparadas a partir del sol n°4, y sinterizadas en aire a  $450^\circ\text{C}$  (a y d),  $600^\circ\text{C}$  (b y e) y  $800^\circ\text{C}$  (c y f), a 50000 aumentos (a, b y c) y a 120000 aumentos (d, e y f)

En la Figura 70 se han recogido las micrografías TEM de muestras de  $\text{TiO}_2$  preparadas a partir del sol n° 4 y sinterizadas a  $450^\circ\text{C}$ ,  $600^\circ\text{C}$  y  $800^\circ\text{C}$  y obtenidas a dos aumentos diferentes (50000 y 120000). Micrografías realizadas en distintas zonas de la muestra presentaban el mismo aspecto que las mostradas aquí, poniendo de manifiesto la uniformidad de las muestras. En la micrografía (a) se muestra un trozo de película depositada en uno de los agujeros de la película de celulosa que se deposita sobre la rejilla de níquel. Como se puede observar dicha película está formada por pequeños cristalitas de forma irregular. En la micrografía (d) obtenida a más aumentos se puede apreciar que es una película homogénea y uniforme. A medida que aumenta la

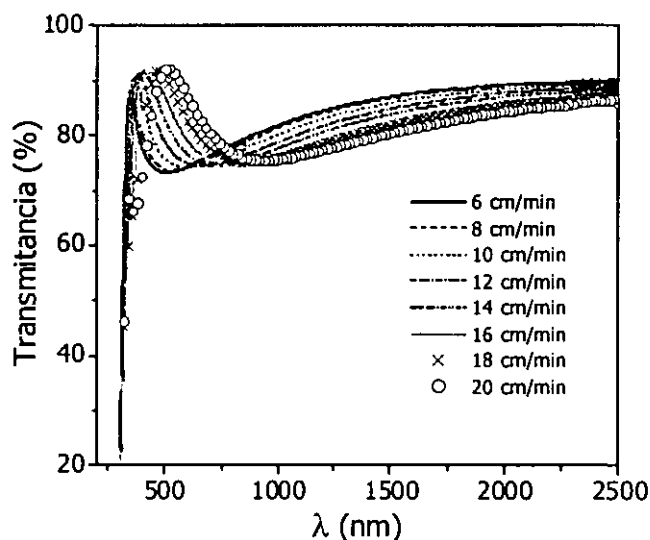
temperatura de sinterizado, se produce un gran aumento del tamaño de los cristalitas. Así, a partir de las micrografías se ha determinado un tamaño medio de cristallito de 13 nm para las muestras sinterizadas a 450°C. Cuando la temperatura de sinterizado es 600°C, se observan cristallitos entre 50 y 90 nm y cuando el sinterizado se realiza a 800°C, este rango va desde los 160 nm hasta los 350 nm. Estos resultados confirman los resultados obtenidos mediante la aplicación de la fórmula de Scherrer a los espectros de difracción de rayos X (ver Tabla 16), que indicaban un aumento del tamaño de cristal con la temperatura de sinterizado. Sin embargo el tamaño medio de cristal obtenido por ambos métodos difiere considerablemente, sobre todo al aumentar la temperatura de sinterizado. Otros autores también han observado discrepancias entre las determinaciones de tamaño de cristal por difracción de rayos X y por TEM, justificándolo como una cristalización incompleta en la superficie<sup>188</sup>. También hay que considerar que la fórmula de Scherrer solo nos permite realizar una estimación y además su uso está limitado a un diámetro de cristal inferior a 200 nm, tamaño que es superado a una temperatura de sinterizado de 800°C tal y como se observa en la micrografía TEM. Por lo tanto, aunque para temperaturas de sinterizado de 450°C ya se obtiene el TiO<sub>2</sub> puramente inorgánico tal y como lo indican las medidas TG-DTA y además cristalizado como anatasa (apartado 3.2.1.6), mediante el aumento de la temperatura de sinterizado se puede variar el tamaño de cristallito de las películas. Así, un aumento de 150°C en la temperatura de sinterizado cuadruplica el tamaño medio de los cristales. No se han encontrado en la bibliografía estudios del efecto de la temperatura de sinterizado en el tamaño de cristal de las películas, aunque si existen trabajos en los que se ha determinado el efecto de la adición de aditivos y de la concentración del alcóxido en el sol precursor en el tamaño medio de cristal a través de micrografías TEM, obteniéndose valores medios de 20 a 175 nm, según las condiciones<sup>[178,189,202]</sup>.

### 3.2.1.8 Propiedades ópticas

Los observables experimentales que se utilizaron para caracterizar ópticamente las películas de TiO<sub>2</sub> fueron los espectros de transmitancia y reflectancia especular de láminas depositadas sobre vidrio, medidos en un intervalo de longitudes de onda de 300-2500 nm. A partir de estos espectros se determinó el índice de refracción de las películas según el procedimiento indicado en el apartado 2.5.6.2. Ya que tanto el espectro de

transmitancia como el de reflectancia se ven afectados por las interferencias producidas en el sistema óptico aire/película/substrato, en las que influye no sólo el espesor de la película sino la relación entre los índices de refracción de dicha lámina y substrato, no se pueden evaluar las propiedades antireflectantes de las películas en estos espectros de reflectancia obtenidos para muestras depositadas sobre vidrio. Así, para analizar dichas propiedades antireflectantes, se realizaron medidas de reflectancia hemisférica en películas depositadas sobre silicio.

En la Figura 71 se muestran los espectros de transmitancia de varias láminas de  $\text{TiO}_2$  preparadas a partir del sol de relación molar  $[\text{TbuTi}]/[\text{etanol}]=0.04$ , y depositadas sobre vidrio porta a diferentes velocidades de extracción.



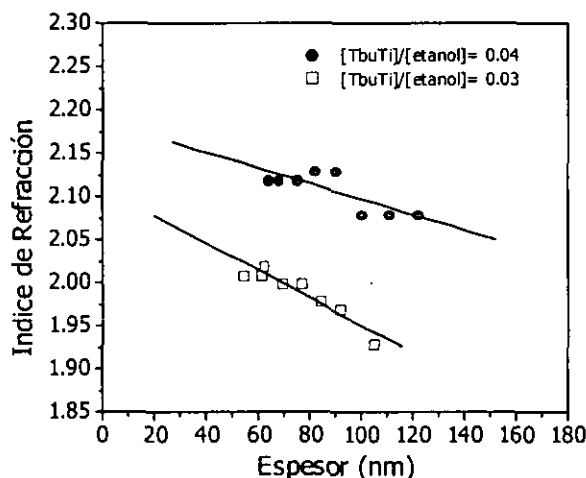
**Figura 71:** Espectros de transmitancia de varias láminas de  $\text{TiO}_2$  preparadas a partir del sol de relación molar  $[\text{TbuTi}]/[\text{etanol}]=0.04$ , y depositadas sobre vidrio a diferentes velocidades de extracción.  $T^a$  de sinterizado:  $450^\circ\text{C}$

De forma general se puede decir que el máximo de transmitancia se desplaza a longitudes de onda mayores a medida que aumenta la velocidad de extracción. Este desplazamiento indica un aumento en el espesor de las películas con la velocidad de extracción, como era de esperar. Asimismo, se observan algunas diferencias en la

magnitud del máximo, lo que expresa variaciones en el índice de refracción de las películas. Estos espectros, junto con los de reflectancia especular fueron utilizados para el cálculo del espesor e índice de refracción de las películas.

Como se ha mencionado anteriormente, el índice de refracción es, además del espesor de las películas, el parámetro que determina las propiedades antireflectantes de las películas. Los valores de índice de refracción de las películas son generalmente menores que los obtenidos para el monocristal del mismo material<sup>190</sup>. Además, dentro de las películas, el método de deposición, así como las condiciones de depósito tienen también un importante efecto en el índice de refracción. Este efecto es debido a la relación existente entre la densidad de la película y el índice de refracción, de manera que  $n$  disminuye con la densidad o lo que es lo mismo, con el aumento de la porosidad de las películas<sup>14</sup>.

En la Figura 72 se muestra el efecto del espesor de la película en el índice de refracción (a  $\lambda=600\text{nm}$ ), para películas preparadas a partir de las relaciones  $[\text{TbuTi}]/[\text{etanol}]$  0.04 y 0.03.



**Figura 72:** Efecto del espesor de la lámina en el índice de refracción de películas de  $\text{TiO}_2$  depositadas sobre vidrio porta, a partir de soles con catálisis ácida, para dos concentraciones diferentes.  $T^{\text{a}}$  de sinterizado:  $450^{\circ}\text{C}$

De forma general, se observa que las películas más delgadas presentan índices de refracción mayores. En el método de inmersión, cuando la película de líquido se adhiere

al sustrato durante la extracción de la muestra, se produce la alineación y orientación de las partículas poliméricas para minimizar la resistencia a fluir, de manera que cuando el movimiento para, las partículas tienden a desorientarse lo más posible. Cuando más delgada es la película de líquido formada, mayor es el solapamiento entre los procesos de deposición y secado de la película<sup>47</sup> y por tanto las partículas quedan "congeladas" en el medio, no dando tiempo a que se desorienten. Además, el menor espesor de las películas limita geoméricamente el espacio, dificultando la desorientación. Estas razones justifican el mayor empaquetamiento de especies que tiene lugar en las películas de menor espesor, y que consecuentemente lleva a un mayor índice de refracción. Este efecto ya había sido observado anteriormente por Yoldas<sup>201</sup>, haciéndose extensivo a películas de otras composiciones, como SiO<sub>2</sub> o Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> depositadas a partir de soluciones poliméricas.

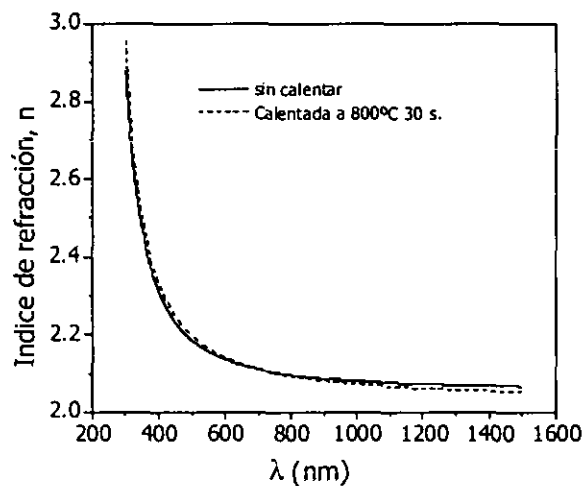
Los índices de refracción obtenidos para todas las muestras, a una longitud de onda de 600 nm, se encuentran en el intervalo 1.93-2.12. Estos valores están de acuerdo con los obtenidos por otros autores para películas de TiO<sub>2</sub> preparadas por sol-gel<sup>[186,191]</sup>. También se observa en la figura, que para espesores similares, las películas preparadas a partir del sol más concentrado presentan índices de refracción mayores, lo que nos indica que son menos porosas. Ya que el índice de refracción está directamente correlacionado con la porosidad, se puede hacer una estimación de la porosidad de las películas, utilizando la siguiente ecuación<sup>73</sup>:

$$Porosidad = 1 - \frac{n^2 - 1}{n_0^2 - 1} \quad [44]$$

donde  $n$  es el índice de refracción de la película porosa y  $n_0$  es el índice de refracción de la anatasa sin poros (2.52), encontrado en la literatura<sup>192</sup>.

La porosidad calculada mediante esta ecuación está en un 35% para un  $n=2.12$  y un 49% para un  $n=1.93$ . Aunque estos valores de porosidad son una estimación ya que se considera que las películas son cristalinas según la fase anatasa, y tal y como se mostró en el apartado 3.2.1.6 las películas depositadas sobre vidrio a 450°C eran amorfas, son de utilidad para comparar con los resultados obtenidos por otros autores, y entre varias películas sinterizadas en las mismas condiciones. Por otro lado la difusión de sodio y calcio del sustrato de vidrio en el interior de la película de TiO<sub>2</sub> durante el sinterizado de la muestra, puede dar lugar a una disminución en el índice de refracción de las películas<sup>201</sup>. De ahí, que se estimen unos valores de porosidad bastante altos.

Una vez deposita la película AR y el contacto superior de la célula, en el proceso industrial de preparación de células de silicio tiene lugar el calentamiento de la célula a 800-850°C durante unos segundos para que se produzca la aleación entre el contacto y la película y minimizar de esta forma las pérdidas óhmicas. Por tanto, resulta interesante comprobar si se producen variaciones en las propiedades ópticas de las películas de  $\text{TiO}_2$  después de calentarlas a estas temperaturas durante unos segundos. En la Figura 73 se muestra el efecto del calentamiento a 850°C durante 30 s. en el índice de refracción de una película de  $\text{TiO}_2$ , en función de la longitud de onda. Como se puede observar no se producen cambios significativos en el índice de refracción, apreciándose una pequeña disminución para longitudes de onda por encima de los 1000 nm. Dado que el rango activo de longitudes de onda de las células solares de silicio se encuentra entre 320 y 1120 nm, esta pequeña variación no resulta importante.

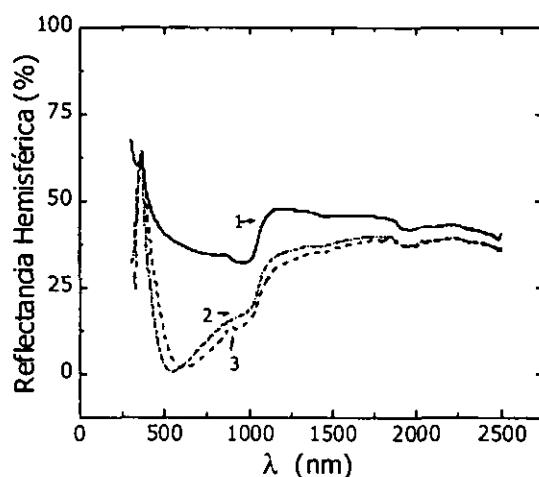


**Figura 73:** Efecto del calentamiento a 850°C durante 30 s. en el índice de refracción de una película de  $\text{TiO}_2$ .

Las propiedades AR de las películas fueron evaluadas mediante espectros de reflectancia hemisférica de láminas depositadas sobre silicio monocristalino pulido. En la Figura 74 se muestran los espectros de reflectancia hemisférica de un sustrato de silicio monocristalino pulido antes y después de ser recubierto con una película de  $\text{TiO}_2$  depositada a partir de dos soles distintos a diferentes velocidades de extracción. Las

concentraciones y velocidades de extracción utilizadas corresponden a las condiciones óptimas para la obtención de películas de  $\text{TiO}_2$  con un espesor adecuado para obtener el mínimo de reflectancia a aproximadamente 600 nm, tal y como se vio en el apartado 3.2.1.5.2.

Se puede apreciar claramente una gran reducción de la reflectancia del sustrato de silicio en todo el rango de longitudes de onda, observándose concretamente una disminución del 37% al 1.5% a 600 nm. El desplazamiento del mínimo de reflectancia que se obtiene entre los espectros (2) y (3) correspondientes al sustrato con la película AR, es debido a la diferencia de espesor entre las películas de  $\text{TiO}_2$  y la variación en la intensidad del mínimo está determinada por la diferencia entre sus índices de refracción.



**Figura 74:** Espectros de reflectancia hemisférica de: un sustrato de silicio monocristalino pulido (1); una película de  $\text{TiO}_2$  depositada sobre silicio pulido a una velocidad de extracción de 10 cm/min a partir de una solución de relación molar  $[\text{TbuTi}]/[\text{etanol}]=0.04$  (2); una película de  $\text{TiO}_2$  depositada sobre silicio pulido a una velocidad de extracción de 14 cm/min a partir de una solución de relación molar  $[\text{TbuTi}]/[\text{etanol}]=0.03$  (3)

Con el fin de comprobar la efectividad de las películas como antireflectantes de células solares, se realizaron cálculos de la reflectancia solar, promediando los datos de reflectancia medidos sobre la irradiancia espectral AM1.5,  $E(\lambda)^{193}$ , según la ecuación:

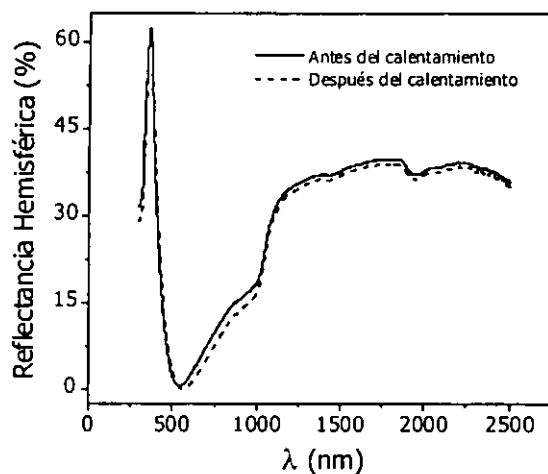
$$R_s = \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} E(\lambda) \cdot R_h(\lambda) d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} E(\lambda) d\lambda} \quad [45]$$

La radiación solar no es uniforme a lo largo de toda la superficie terrestre, por lo que es necesario utilizar una irradiancia solar patrón que se ajuste a las condiciones de la zona terrestre requerida. Para aplicaciones terrestres de células solares se utiliza generalmente el espectro para masa de aire 1.5 (AM 1.5).

Los límites de integración que se utilizaron para obtener la reflectancia solar fueron los correspondientes al rango activo del silicio, es decir desde 320 nm hasta 1120 nm. Los valores calculados a partir de la ecuación [45] representan la fracción de fotones procedentes del sol que son reflejados por la célula, y ya que el silicio es opaco en el rango de longitudes de onda utilizado, uno menos la reflectancia solar ( $1-R_s$ ) nos dará la fracción de fotones absorbidos por la célula, y que pueden generar pares electrón-hueco. Para el silicio monocristalino pulido el valor de  $R_s$  calculado fue 0.387 mientras que los valores obtenidos para las muestras de las películas de  $\text{TiO}_2$  correspondientes a los espectros (2) y (3) de la Figura 74 fueron 0.120 y 0.132, respectivamente. La absorción correspondiente, aumentó por tanto desde 0.613 a 0.88 y 0.868, suponiendo una mejora de al menos un 41%.

Al igual que para el índice de refracción, se estudió el efecto del calentamiento a 850°C durante unos segundos en la reflectancia hemisférica de una película de  $\text{TiO}_2$  depositada sobre silicio monocristalino pulido. Los espectros correspondientes se encuentran recogidos en la Figura 75. Como se puede observar, este tratamiento apenas produce variaciones en el espectro de reflectancia de la película.



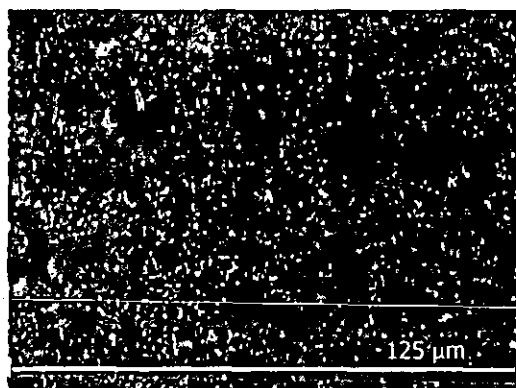


**Figura 75:** Efecto del calentamiento a 850°C durante 30 s. en el espectro de la reflectancia hemisférica de una película de  $\text{TiO}_2$  depositada sobre silicio monocristalino pulido.

Del estudio de las propiedades ópticas de las películas de  $\text{TiO}_2$  preparadas a partir de soles poliméricos catalizados con HCl, se puede concluir que los índices de refracción se encuentran en el intervalo 1.93-2.12, siendo éstos, valores óptimos para su utilización como películas antireflectantes de células solares de silicio. Asimismo, se observó que el espesor de las películas y la concentración del sol, afectaban a los índices de refracción de las películas. Respecto a la efectividad de las láminas como antireflectantes, se comprobó que los substratos de silicio monocristalino pulido experimentaban una gran disminución de la reflexión tras la aplicación de las películas de  $\text{TiO}_2$ , y se calculó la reflectancia solar, así como la fracción de fotones procedentes del sol que son absorbidos por la muestra, obteniéndose una mejora de al menos un 41% después de la deposición de las películas antireflectantes.

### 3.2.1.9 Aplicabilidad de las películas como AR sobre células solares texturizadas de silicio monocristalino

Una vez comprobada la estabilidad del sol y reproducibilidad del método de inmersión, estudiadas las propiedades estructurales y ópticas de las películas, optimizados los parámetros para obtener los espesores adecuados y comprobadas las propiedades AR sobre silicio, se procedió a depositar las películas sobre células solares texturizadas de silicio monocristalino, con el fin de estudiar la posible aplicación de las películas como AR de estas células. En la Figura 76 se presenta una fotografía de microscopio óptico correspondiente a una película de  $\text{TiO}_2$  preparada a partir de soles con catálisis ácida, depositada sobre una célula solar texturizada de silicio monocristalino. En dicha fotografía se puede distinguir una especie de nube blanca heterogénea que corresponde a la película de  $\text{TiO}_2$  que no se ha adherido correctamente sobre la superficie de la célula. Esta falta de adherencia que da lugar a la ruptura de la película anulando el efecto antireflectante de la misma, se atribuyó al texturizado superficial de la célula. Tal y como se mostró en las micrografías de AFM recogidas en la Figura 14, el texturizado consiste en pirámides de unas  $5 \mu\text{m}$  de altura, y teniendo en cuenta que el espesor de la película AR es de unos  $70 \text{ nm}$ , resulta difícil conseguir un recubrimiento homogéneo que cubra la superficie de la célula sin romperse.

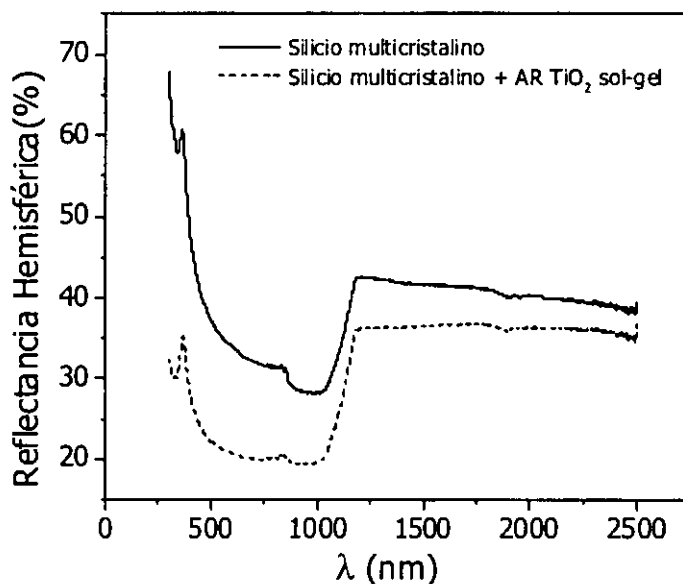


**Figura 76:** Fotografía de microscopio óptico correspondiente a una película de  $\text{TiO}_2$  preparada a partir de soles con catálisis ácida, depositada sobre una célula solar texturizada de silicio monocristalino

Dado que la aplicación de estas películas como antireflectantes de silicio texturizado monocristalino, no puede llevarse a cabo por problemas de adherencia sobre la superficie texturizada, se probó si resultarían válidas para su utilización como

antireflectantes de células solares de silicio multicristalino. La utilización de estas células permite reducir costes ya que el material multicristalino es más barato que el monocristalino y en estos casos, las pérdidas por reflexión son minimizadas únicamente por la deposición de películas antireflectantes, ya que el proceso de texturización no es aplicable al no presentar este material una orientación preferencial. En la Figura 77 se muestran los espectros de reflectancia hemisférica de una oblea de silicio multicristalino antes y después de depositar por sol-gel una película de  $\text{TiO}_2$  preparada a partir de un sol catalizado con HCl. Sobre estos substratos la película de  $\text{TiO}_2$  no presentaba ningún problema de adherencia, obteniéndose un recubrimiento homogéneo y uniforme de la superficie de la oblea. Como se puede observar, la reflectancia disminuye notablemente en todo el intervalo de longitudes de onda. Así, por ejemplo a 600nm la reflectancia es reducida del 34% al 22%.

Por tanto, se puede concluir, que aunque este tipo de películas no puede ser aplicado como antireflectantes para células de silicio monocristalino texturizadas por problemas de adherencia sobre la superficie, si que pueden ser utilizadas en el caso de células solares de silicio multicristalino.



**Figura 77:** Espectros de reflectancia hemisférica de una oblea de silicio multicristalino antes y después de depositar una película de  $\text{TiO}_2$  por sol-gel.

### 3.2.2 Películas obtenidas a partir de soles con catálisis básica

Una vez observados los problemas de adherencia que presentaban las películas preparadas a partir de soles precursores catalizados con ácidos sobre la superficie texturizada, se llevó a cabo la preparación de soles con catálisis básica, que dan lugar a estructuras más porosas.

#### 3.2.2.1 Composición de los soles precursores

Se prepararon soles utilizando  $\text{NH}_4\text{OH}$  como catalizador, y aunque en los primeros momentos era posible la preparación de películas porosas homogéneas a partir de ellos, a los pocos minutos tenía lugar la precipitación incontrolada de partículas de  $\text{TiO}_2$ , haciendo imposible la preparación de películas a partir de los mismos.

Dada la inestabilidad de estos soles precursores, se optó por la utilización de aminoderivados como catalizadores. Se ha encontrado en la bibliografía alguna referencia que indicaba que la adición de etanolaminas como la dietanolamina retardaba la precipitación de óxidos e hidróxidos en soluciones alcohólicas de alcóxidos de circonio, aluminio y titanio<sup>[194,202]</sup>. Dado el fuerte carácter dativo que presentan estos compuestos por la presencia del átomo de nitrógeno, estabilizan los iones metálicos del alcóxido en la solución alcohólica, no solo evitando la precipitación incluso en presencia de exceso de agua, sino también redisolviendo los precipitados que hayan podido formarse antes de su adición.

Por otro lado, estos compuestos pueden reaccionar con los alcóxidos tanto a través del grupo OH como del grupo amino mediante reacciones de sustitución, dando lugar a derivados cíclicos que resultan en estructuras más ramificadas que en el caso de los soles catalizados mediante  $\text{HCl}$ <sup>56</sup>.

La preparación de los soles se realizó mezclando tetrabutilortotitanato (TbuTi) como precursor, agua destilada, etanol y 2-(2-aminoetilamino)-etanol. Las relaciones molares TbuTi/ $\text{H}_2\text{O}$ /EtOH/amina fueron optimizadas a 1/3.1/78/2.2, obteniendo una solución con un contenido equivalente de  $\text{TiO}_2$  de 15.5 gr/l. Esta mezcla dio lugar a soluciones transparentes de un ligero tono amarillento.

También se prepararon soles añadiendo al anterior, polietilenglicol (PEG) como aditivo. Este compuesto es utilizado habitualmente en la tecnología sol-gel para la obtención de películas macroporosas<sup>[179,195]</sup>. Aunque los soles preparados con PEG eran transparentes y estables, las películas preparadas a partir de ellos no eran uniformes.

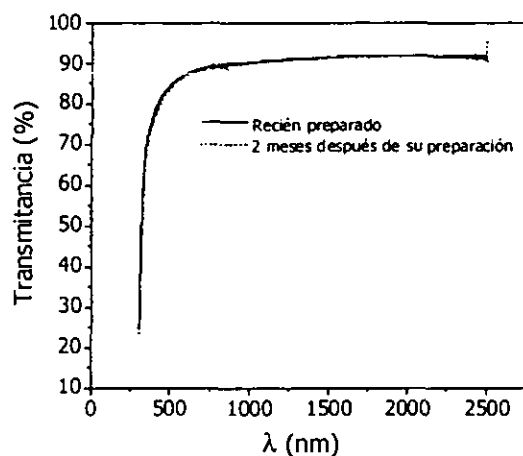
Tetraetilortotitanato y tetrapropilortotitanato fueron utilizados en algunas ocasiones como precursores, utilizando las mismas relaciones molares utilizadas en el caso del TBUtI.

### 3.2.2.2 Estabilidad de los soles y reproducibilidad del proceso

El hecho de que las reacciones de condensación puedan continuar una vez preparado el sol de forma que el sol evolucione con el tiempo, aumentando su viscosidad o precipitando el óxido metálico, es una cuestión fundamental en el empleo industrial de la técnica sol-gel. Para asegurar la reproducibilidad y economía del proceso industrial las soluciones precursoras deben ser estables durante un tiempo relativamente largo.

La estabilidad de los soles de titanio con 2-(2-aminoetilamino)-etanol se evaluó mediante medidas ópticas y de viscosidad. La viscosidad del sol recién preparado tenía un valor de 1.62 Cp a 25°C, y a lo largo de un mes sólo se observaron variaciones que entraban dentro del error de la medida.

Mediante las medidas ópticas se analizó tanto la estabilidad del sol precursor como la reproducibilidad del método de preparación de las películas. Para ello, se depositó una película de TiO<sub>2</sub> sobre un substrato porta a partir de un sol precursor recién preparado. EL sol fue almacenado en un recipiente cerrado y dos meses después de su preparación fue utilizado para depositar una película en las mismas condiciones de velocidad de extracción y sinterizado que la anterior. En la Figura 78 se presentan los espectros de transmitancia obtenidos para ambas muestras. Como se puede observar no se produce apenas variación en la transmitancia, indicando una gran estabilidad del sol precursor. Además la similitud entre ambos espectros pone de manifiesto la gran reproducibilidad del proceso de preparación de las películas.



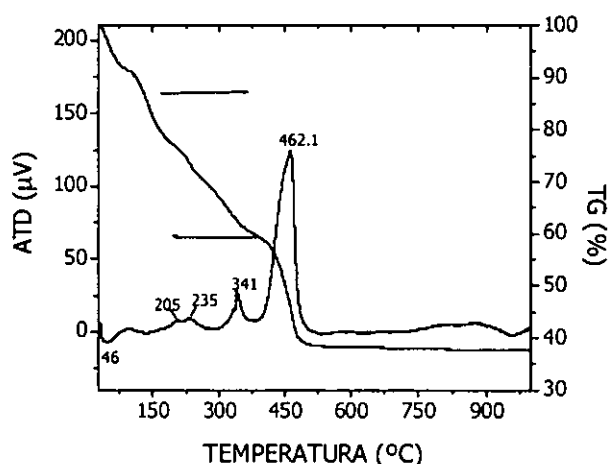
**Figura 78:** Espectros de transmittancia de 2 películas de  $TiO_2$  depositadas sobre vidrio porta y preparadas en las mismas condiciones, a partir de un sol recién preparado y dos meses después de su preparación.

Teniendo en cuenta estos resultados, se puede concluir que estos soles son lo suficientemente estables para ser aplicados industrialmente. De igual modo el método de preparación de las películas presenta una gran reproducibilidad lo que también resulta de especial interés para su aplicación en la industria.

### 3.2.2.3 Evolución térmica. ATD -TG

La evolución térmica y la transición gel-óxido que tiene lugar durante el sinterizado de las muestras se estudió mediante termogravimetría y análisis térmico diferencial de muestras en polvo. En esta transición tienen lugar dos procesos diferentes: por un lado la pirólisis de agua y componentes orgánicos y por otro lado la formación del óxido y su cristalización. En la Figura 79 se presentan las curvas ATD-TG obtenidas. La curva termogravimétrica puede ser dividida en 4 partes. La primera parte comprende el rango de temperaturas desde la temperatura ambiente hasta los  $90^{\circ}C$ , y esta pérdida de peso se atribuye a la deshidratación y evaporación del etanol presente en el gel, correspondiendo a una pérdida de peso del 8.4 %. Este porcentaje es prácticamente el mismo que se obtiene en esta zona en los soles preparados con HCl (ver apartado

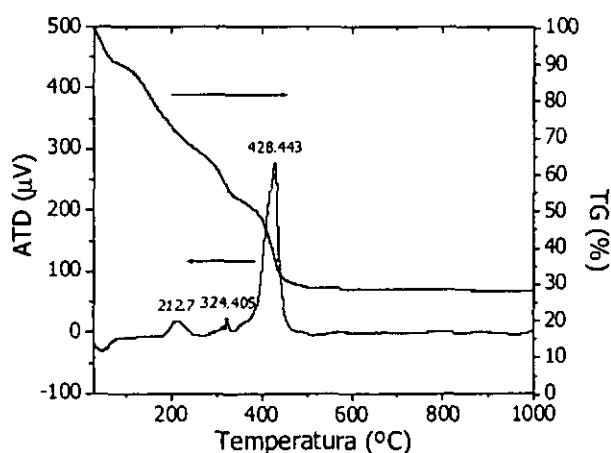
3.2.1.4). En la curva ATD se observa un pequeño pico endotérmico a 46°C que corresponde a estos procesos. La segunda parte de la curva termogravimétrica está comprendida entre los 90°C y los 350°C, y la pérdida de peso observada es del 30%. En este rango de temperaturas se observa la presencia de tres picos exotérmicos a 205°C, 235°C y 341°C, que son debidos a la combustión de compuestos orgánicos y a la destrucción de los enlaces del alcóxido de titanio (Ti-O-C)<sup>196</sup>. La tercera parte que va desde los 350°C a los 500°C corresponde a una pérdida de peso de 23%, siendo la velocidad por °C la más alta, tal y como se puede apreciar en la pendiente de la curva en esta zona. La pérdida de peso en esta zona se atribuye a la combustión de compuestos orgánicos que se descomponen a temperaturas más altas, como pueden ser los grupos amina del 2-(2-aminoetilamino)-etanol. El pico estrecho exotérmico que se observa a 462°C se atribuye a la descomposición de estos restos orgánicos y a la cristalización del óxido de titanio a la fase anatasa. Finalmente, la última zona que va desde los 500°C en adelante, es una zona plana, en la que no se produce pérdida de peso. Esto nos indica que para temperaturas por encima de 500°C ya no hay restos orgánicos presentes en el gel obteniéndose el TiO<sub>2</sub> puramente inorgánico, siendo suficiente por lo tanto el sinterizado de las películas a esta temperatura. Alrededor de los 800°C se observa la presencia de un pico exotérmico ancho que no está acompañado por ninguna pérdida de peso y que se atribuye a la cristalización del TiO<sub>2</sub> en fase rutilo. En total se produce una pérdida de peso del 61%.



**Figura 79:** Diagramas de ATD-TG correspondientes a un sol preparado con 2-(2-aminoetilamino)-etanol.

Si comparamos estos resultados con los obtenidos cuando el sol es catalizado con HCl, observamos que en este caso es necesaria una temperatura superior para la formación del  $\text{TiO}_2$  puramente inorgánico. Asimismo, la pérdida de peso es el doble que en los soles de HCl. Esto es debido a la presencia de una mayor cantidad de compuestos orgánicos, ya que además del alcóxido tenemos el 2-(2-aminoetilamino)-etanol, que además afecta a la temperatura de formación del  $\text{TiO}_2$  ya que los grupos amino se descomponen más tarde. Además, se produce un desplazamiento del pico asociado a la cristalización en fase anatasa a temperaturas superiores, hecho que está de acuerdo con los resultados obtenidos mediante difracción de rayos X que serán mostrados en el apartado 3.2.2.6.

La adición de compuestos como puede ser el polietilenglicol (PEG) en la composición del sol precursor influye en la evolución térmica del sistema, tal y como se muestra en la Figura 80. Aunque las zonas y los picos observados son prácticamente los mismos, se obtiene una pérdida de peso superior (un 71%) debido a la descomposición del PEG y la temperatura a partir de la cual ya no se produce pérdida de peso aumenta ligeramente, siendo ahora de  $520^\circ\text{C}$ . Sin embargo, el pico que se atribuye a la formación de la fase anatasa, es desplazado a temperaturas inferiores, lo cual podría indicar que la adición de PEG en el sol precursor facilita la cristalización del óxido. Se han encontrado referencias en la bibliografía que indican que la adición de ciertos aditivos disminuye la temperatura de cristalización del  $\text{TiO}_2$  [53,178,197].



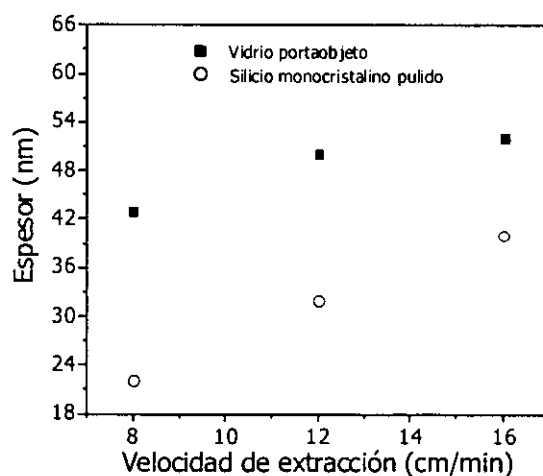
**Figura 80:** Diagramas de ATD-TG correspondientes a un sol preparado con 2-(2-aminoetilamino)-etanol y polietilenglicol (PEG).



### 3.2.2.4 Espesor de las películas

Dado que las películas AR de  $\text{TiO}_2$  obtenidas mediante soles catalizados básicamente son muy finas, resultó muy difícil obtener resultados de espesor de las mismas mediante medidas ópticas, al no observarse interferencias en la transmitancia, con lo cual este método solo pudo ser utilizado en algunas ocasiones. Así, se optó por realizar estas medidas de espesor mediante interferometría de rayos X, utilizando el procedimiento explicado en la sección 2.5.8.

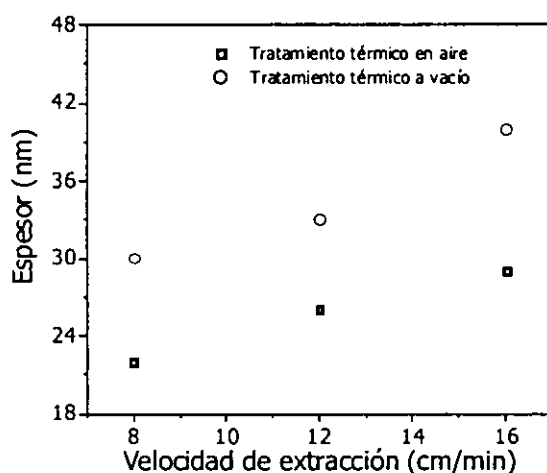
De forma general, se observaron diferencias de espesor entre las muestras depositadas sobre vidrio portaobjeto y las depositadas sobre obleas de silicio monocristalino pulido, obteniéndose siempre espesores menores cuando el sustrato utilizado fue silicio monocristalino pulido. Este efecto del sustrato en el espesor de la película de  $\text{TiO}_2$  se ha observado tanto para tratamientos térmicos en aire como en vacío, para distintas temperaturas de sinterizado ( $400^\circ\text{C}$  y  $500^\circ\text{C}$ ) y para películas preparadas a partir de distintos alcóxidos de titanio (tetrabutilortotitanato, tetraisopropilortotitanato y tetraetilortotitanato). En la Figura 81 se han recogido a modo de ejemplo, los espesores calculados para películas preparadas a partir de tetrabutilortotitanato y sinterizadas a  $400^\circ\text{C}$  en aire, en función de la velocidad de extracción, para los dos tipos de sustrato (vidrio portaobjeto y silicio monocristalino pulido).



**Figura 81:** Efecto del sustrato utilizado en el espesor de películas de  $\text{TiO}_2$  preparadas a partir de tetrabutilortotitanato, sinterizadas en aire a  $400^\circ\text{C}$  para distintas velocidades de extracción.

Esta influencia del sustrato en el espesor de las películas de  $\text{TiO}_2$  preparadas por sol-gel ya había sido observada anteriormente<sup>201</sup> y se explica como un mayor empaquetamiento de las especies promovido por la superficie pulida del silicio, lo que da lugar a películas más delgadas.

Por otro lado, también se ha observado de forma general, que para iguales condiciones de preparación de las películas e igual temperatura de sinterizado, se obtienen espesores mayores cuando el sinterizado se realiza a vacío. Así a modo de ejemplo, en la Figura 82 se han recogido los espesores calculados para películas depositadas sobre silicio monocristalino pulido, preparadas a partir de tetraetilortotitanato y sinterizadas a  $400^\circ\text{C}$  tanto a vacío como en aire, en función de la velocidad de extracción. Esta influencia de la atmósfera de sinterizado en el espesor de las películas se explica con los resultados de XPS que se muestran posteriormente (sección 3.2.2.5). A partir de las medidas de composición se ha comprobado que cuando el sinterizado de las películas de  $\text{TiO}_2$  se realiza a vacío se produce una combustión más lenta de las especies carbonadas y nitrogenadas procedentes del alcóxido y del 2-(2-aminoetilamino)-etanol y por lo tanto la eliminación de estos restos y la densificación del  $\text{TiO}_2$  es más difícil que cuando el tratamiento se realiza en aire, lo que conduce a un mayor espesor de las películas.



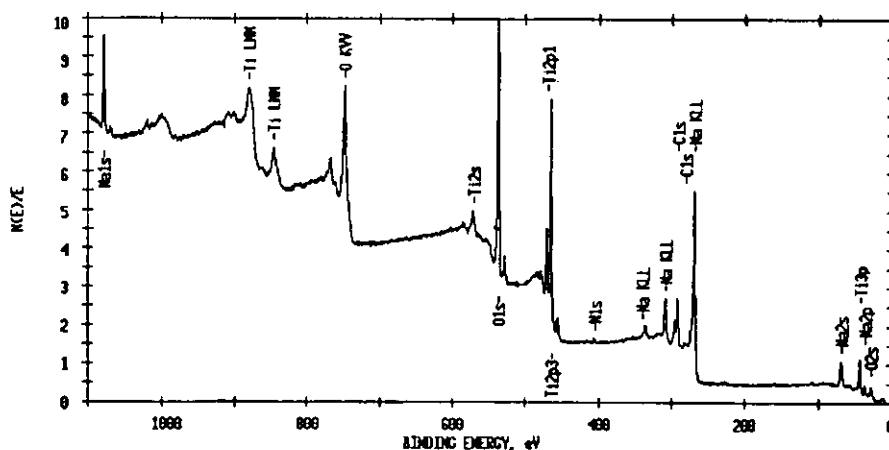
**Figura 82:** Efecto de la atmósfera de sinterizado en el espesor de las películas de  $\text{TiO}_2$  depositadas sobre silicio monocristalino pulido, preparadas a partir de tetraetilortotitanato, y sinterizadas a  $400^\circ\text{C}$  para distintas velocidades de extracción.

### 3.2.2.5 Composición de las películas (análisis mediante XPS)

La composición de las películas de  $\text{TiO}_2$  preparadas a partir de soles catalizados básicamente se investigó mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), aplicando la técnica de ángulo resuelto para la parte más superficial y el bombardeo destructivo con iones argón para el interior de las mismas. (ver sección 2.5.7). Las muestras analizadas fueron depositadas sobre portas de vidrio, preparadas en las mismas condiciones de depósito, pero tratadas térmicamente a distintas temperaturas y distintas atmósferas con el fin de estudiar la influencia de estos parámetros en la composición de las películas. La composición cuantitativa de las muestras se obtuvo a partir de las áreas de los picos característicos correspondientes a cada uno de los elementos Ti, O y C mediante los métodos de ajuste indicados en la sección 2.5.7. Para el análisis de carbono se tomó como pico característico el de los electrones 1s, para el oxígeno y el nitrógeno se tomaron también los de los electrones 1s y para el titanio el de los electrones del nivel  $2p_{3/2}$ .

#### Tratamiento térmico 400°C en aire

La Figura 83 muestra el espectro de XPS obtenido para una muestra tratada térmicamente a 400°C en aire, con un ángulo de salida de los electrones de 70°. Para los tres ángulos de estudio (20°-45°-70°) se obtuvieron espectros similares, que indican que las láminas están compuestas principalmente por sodio, oxígeno, titanio, carbono y pequeñas cantidades de nitrógeno.



**Figura 83:** Espectro de XPS de una lámina delgada de  $\text{TiO}_2$  preparada a partir de un sol con catálisis básica. Tratamiento térmico a 400°C en aire.

La presencia de sodio en las películas es debida a la difusión de este elemento desde el substrato hacia el interior de las mismas y este hecho se confirmó con las medidas de ángulo resulto. La Tabla 18 presenta los porcentajes atómicos totales obtenidos para los distintos elementos en función del ángulo de salida de los electrones. Los porcentajes obtenidos a 20° corresponden principalmente de las primeras capas atómicas y proporcionan información sobre la composición superficial. A medida que se aumenta el ángulo de salida de los electrones, se obtiene información de las capas más internas de la película, y así a los 70°, los electrones provienen de una profundidad tres veces mayor que los de 20° y se obtiene una información mas bien del seno de la película y no tanto de la superficie. Respecto al sodio podemos observar que su porcentaje atómico aumenta a medida que aumenta el ángulo de salida de los electrones, lo cual indica que no se debe a un proceso de contaminación superficial sino que es mayor su concentración a medida que nos acercamos al substrato. La difusión de sodio procedente del substrato en películas de TiO<sub>2</sub> preparadas por sol-gel ha sido también observada por algunos autores<sup>(179, 201)</sup>.

**Tabla 18:** Porcentajes atómicos totales de los elementos presentes en la película de TiO<sub>2</sub> sinterizada a 400°C en aire en función del ángulo de salida de los electrones.

	20°	40°	70°
% Na	3.97	4.95	6.49
% Ti	9.59	13.98	16.40
% C	53.06	38.04	29.49
% N	-	1.40	1.49
% O	33.37	41.62	46.13

Respecto al nitrógeno, aunque en un principio se pensó que podía proceder de contaminación producida por el cambio de la botella de argón, luego se optó por asociarlo con restos de 2-(2-aminoetilamino)-etanol que se añadió en el sol para la preparación de las películas. Además, aunque en muy pequeña cantidad, su porcentaje aumentaba con el ángulo de salida de los electrones.

La presencia de carbono en la película se asoció a contaminación superficial del dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) de la atmósfera si bien también se asoció a restos orgánicos residuales provenientes del sol, como se mostrará mas adelante.

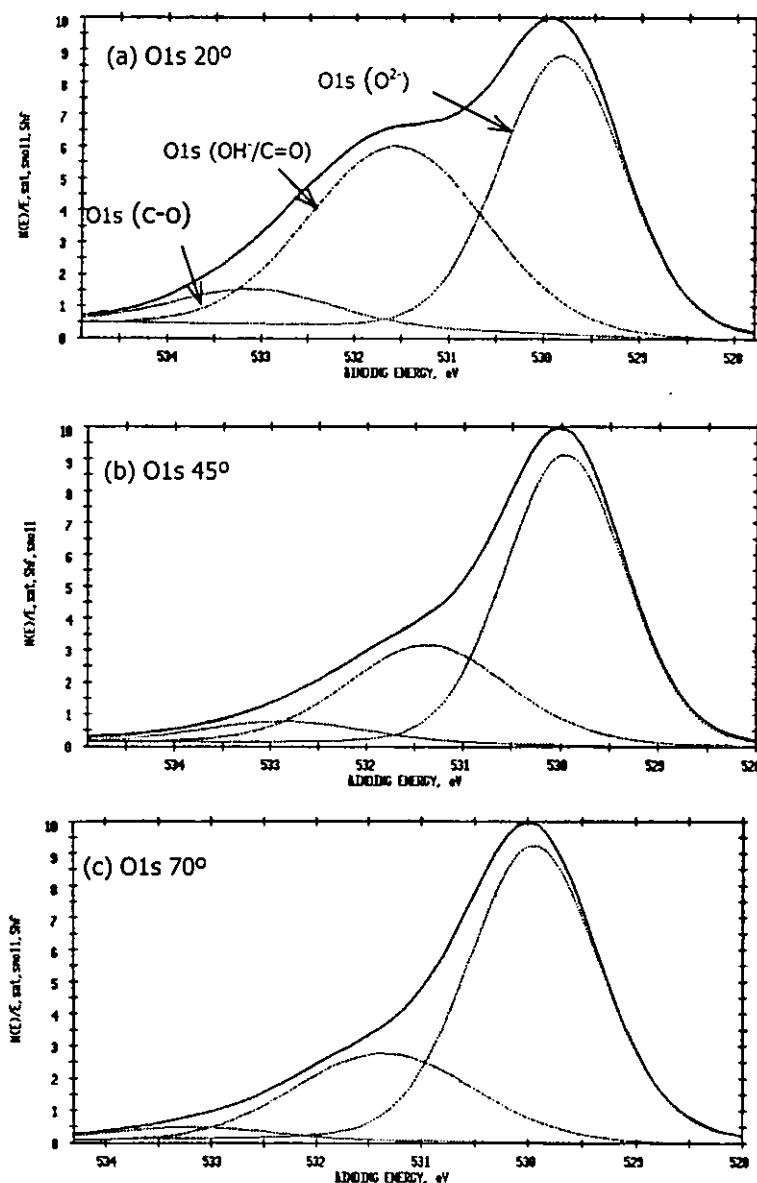
En cuanto al oxígeno, se observó que en su mayoría se encontraba formando parte de la composición de las películas, aumentando su porcentaje atómico a medida que aumentaba el ángulo de salida de los electrones, si bien había también una cierta cantidad que se debía a los productos de contaminación superficial y a residuos orgánicos provenientes del sol. El titanio, como se esperaba, también aumentaba su porcentaje atómico a medida que se profundizaba en el interior de la lámina.

Con el fin de obtener información sobre la naturaleza de las especies oxigenadas presentes en las películas, se deconvolucionó el pico O 1s utilizando tres componentes [111,112]: Una correspondiente a especies de tipo C-O/ $\text{H}_2\text{O}$  cuyo máximo está alrededor de 533 eV, otra correspondiente a las especies OH/C=O con el máximo a 532 eV aproximadamente y otra correspondiente al ion  $\text{O}^{2-}$  que aparece a unos 530 eV<sup>[106,107]</sup>. En la Tabla 19 se presentan los resultados de la deconvolución del pico O 1s para los tres ángulos de salida de los electrones. El porcentaje de cada componente se calculó a partir del área de cada pico en relación con la contribución total de los tres picos. Las contribuciones de las especies oxigenadas con enlaces tipo C-O, y OH/C=O disminuye a medida que aumenta el ángulo de salida, lo que indica que, en general, son debidas a contaminación superficial y se refieren principalmente al  $\text{CO}_2$  de la atmósfera. En el caso particular de las especies OH/C=O, no es posible distinguir los productos de contaminación de los grupos hidroxilo de la 2-(2-aminoetilamino)-etanol. Respecto a la contribución de la componente correspondiente a la especie  $\text{O}^{2-}$ , se observa que aumenta al hacerlo el ángulo de salida lo que indica que este ion está formando parte de la composición de las películas, atribuyéndose al dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ). Así, para un ángulo de salida de  $70^\circ$ , un 70% del oxígeno presente en la película se encuentra en forma de  $\text{TiO}_2$ .

**Tabla 19:** Resultados de XPS de la deconvolución del pico del oxígeno 1s. El % representa la relación  $A_i/\sum A_i$ , siendo  $A_i$  el área de cada pico

		20°	45°	70°
<b>O 1s(C-O)</b>	<b>Eb (eV)</b>	533.10	532.87	533.16
	<b>%</b>	8	7	4
<b>O 1s (OH<sup>-</sup>/C=O)</b>	<b>Eb (eV)</b>	531.55	531.37	531.36
	<b>%</b>	43	30	26
<b>O 1s (TiO<sub>2</sub>)</b>	<b>Eb (eV)</b>	529.82	529.96	529.95
	<b>%</b>	48	63	70

En la Figura 84 donde se muestra el espectro y deconvolución del pico 1s del oxígeno para los distintos ángulos de salida de los electrones, se aprecian claramente las distintas contribuciones. Para los tres ángulos se obtiene que la componente mayoritaria es la correspondiente al TiO<sub>2</sub>. Para el ángulo de 20° se observa un hombro a mayores energías de enlace que corresponde a la contaminación superficial, y a medida que aumenta el ángulo de salida de los electrones se va haciendo más pequeño, obteniendo un pico general del oxígeno más simétrico.



**Figura 84:** Espectro y deconvolución del pico O 1s para los distintos ángulos de salida de los electrones: 20° (a), 45° (b) y 70° (c).

De igual modo que en el caso del pico del oxígeno, se realizó la deconvolución del pico del carbono 1s, con los valores tabulados en los manuales. Las tres componentes que se obtuvieron correspondían a las especies de tipo C=O/N-C=O, C-O, y C-C/C-H/C-N y los máximos se encontraban alrededor de los 289 eV, 286 eV y 285 eV, respectivamente. Los resultados y los espectros obtenidos con la deconvolución del pico C 1s se recogen en la Tabla 20 y la Figura 85, respectivamente.

**Tabla 20:** Resultados de XPS de la deconvolución del pico del carbono 1s. El % representa la relación  $A/\sum A_i$ , siendo  $A_i$  el área de cada pico

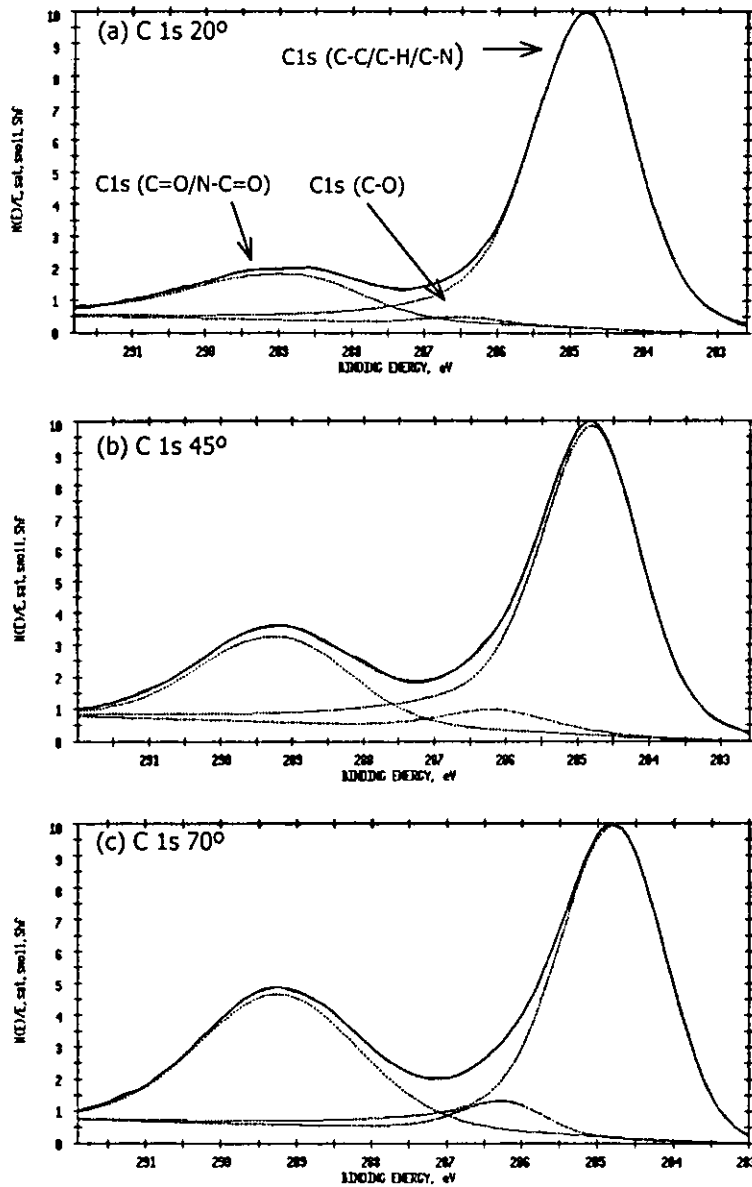
		20°	45°	70°
<b>C 1s(C=O/N-C=O)</b>	<b>Eb (eV)</b>	289.81	289.18	289.23
	<b>%</b>	19	25	37
<b>C 1s (C-O)</b>	<b>Eb (eV)</b>	286.50	286.15	286.23
	<b>%</b>	1.37	5	5.36
<b>C 1s (C-C/C-H/C-N)</b>	<b>Eb (eV)</b>	284.80	284.80	284.78
	<b>%</b>	80	70	58

Como se puede ver, mientras que la contribución de las especies con enlaces tipo C-C/C-H/C-N disminuye a medida que aumenta el ángulo de salida de los electrones, se observa un incremento de las contribuciones de las especies de tipo C=O/N-C=O y C-O con el aumento del ángulo. En los espectros (Figura 85) se aprecia claramente el hombro que aparece a mayores energías de enlace y que se hace más acusado al aumentar el ángulo de salida de los electrones. Estas especies que forman parte de la composición de las películas son atribuidas a la presencia de grupos orgánicos residuales tanto de la amina utilizada en el sol como de restos de alcóxido sin hidrolizar. Este hombro en el espectro del pico C 1s ya había sido observado por otros autores, en la caracterización de otros compuestos preparados por sol-gel y tratados térmicamente a 400°C<sup>198</sup>. Además, se observó que este hombro desaparecía al aumentar la temperatura del tratamiento térmico, indicando la eliminación de estos residuos orgánicos.

Con la deconvolución del pico C 1s, se comprobó la presencia de especies carbonadas formando parte de la película, contrariamente a lo que parecían indicar los porcentajes atómicos totales de los elementos en función del ángulo de salida de los electrones (Tabla 18), los cuales indicaban una disminución del porcentaje de carbono con el aumento del ángulo, dando a entender que se debía únicamente a contaminación superficial.

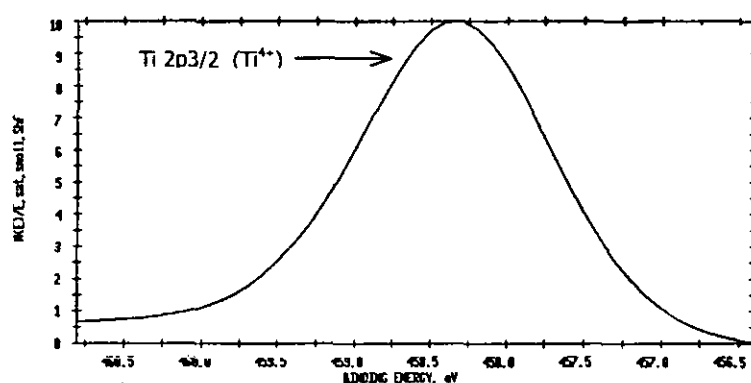


Por otro lado, estos resultados que demuestran la presencia de restos orgánicos para muestras sinterizadas a 400°C están de acuerdo con las medidas de termogravimetría y análisis térmico diferencial (ver sección 3.2.2.3) que indicaban la presencia de compuestos orgánicos en el sol por debajo de 500°C.



**Figura 85.** Espectro y deconvolución del pico C 1s para los distintos ángulos de salida de los electrones: 20° (a), 45° (b) y 70° (c).

Respecto al pico de titanio, se obtuvo un pico muy intenso y simétrico que al ser deconvolucionado presentaba una única contribución. La Figura 86 presenta el espectro y deconvolución del pico Ti  $2p_{3/2}$  para un ángulo de salida de los electrones de  $20^\circ$ . El pico obtenido para ángulos de salida de los electrones de  $20^\circ$ ,  $45^\circ$  y  $70^\circ$  presenta su máximo a 458 eV, 458.44 eV y 458.55 eV, respectivamente, que corresponde a especies en las que el titanio se encuentra en estado de oxidación  $4+$ , como es el  $\text{TiO}_2$ . Es importante destacar que para todos los ángulos de salida de los electrones, el titanio se encuentra en su totalidad en forma de dióxido de titanio, no observándose especies en las que el titanio se encuentre en estado de oxidación inferior a  $4+$ .

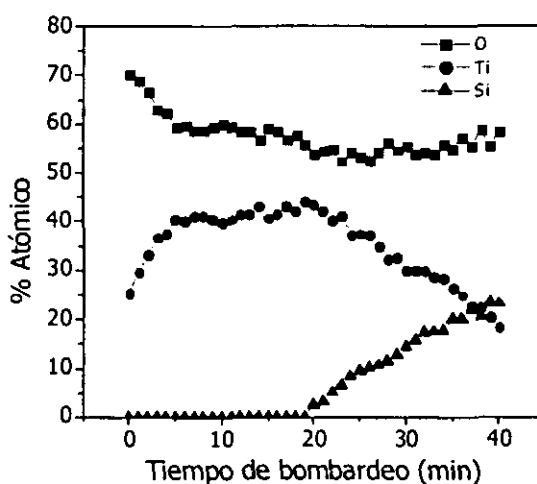


**Figura 86:** Espectro y deconvolución del pico Ti  $2p_{3/2}$  para un ángulo de salida de los electrones de  $20^\circ$ .

Las especies nitrogenadas que se identificaron al deconvolucionar el pico N  $1s$ , fueron especies con enlaces  $\text{NH}_2$  y C-N, que coinciden con los grupos presentes en el compuesto 2-(2-aminoetilamino)-etanol.

Con el fin de obtener alguna información sobre la composición en el interior de las películas delgadas de  $\text{TiO}_2$  se hizo un análisis destructivo de profundidad bombardeando con iones argón (ver sección 2.5.7). En la Figura 87 se ha representado la variación del porcentaje atómico del O, Ti y Si con el tiempo de bombardeo. Lo primero que se observa es que después de 5 minutos de bombardeo, la película alcanza una composición constante, lo cual pone de manifiesto la uniformidad de dicha película. El enriquecimiento en oxígeno que se produce en los primeros minutos del bombardeo, puede deberse a la eliminación de las especies contaminantes procedentes de la atmósfera y del sol ( $\text{CO}_2$ ,

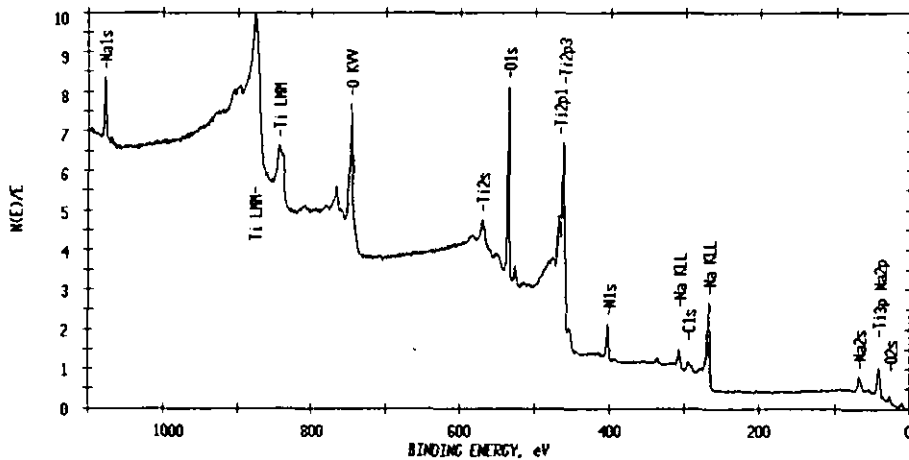
OH, etc) o a una eliminación preferencial de este elemento. En este estudio de profundidad no fue posible relacionar el tiempo de bombardeo con el espesor de la lámina, ya que para ello habría sido necesario una calibración con un patrón interno de espesor muy definido y lo más parecido posible a la muestra de  $\text{TiO}_2$ .



**Figura 87:** Perfil de profundidad del porcentaje atómico del O, Ti y Si de una película delgada de  $\text{TiO}_2$  sinterizada a  $400^\circ\text{C}$  en aire.

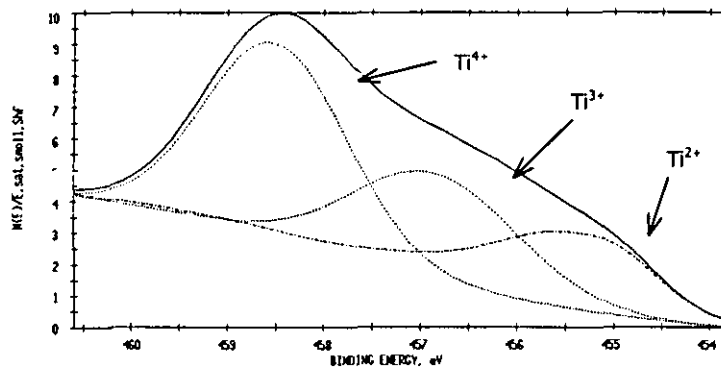
En cuanto al nitrógeno, se observó que a medida que profundizábamos en la muestra, aumentaba el porcentaje atómico de este elemento, pasando del 1% que había en superficie, al 15% después de bombardear 8 minutos y al 17%, 24 minutos después. Este hecho confirmó que este elemento no provenía de contaminación procedente del cambio de la botella de Argón, sino que se encontraba formando parte de la composición de la lámina. Respecto al tipo de compuestos en los que se encontraba formando parte, la deconvolución del pico  $\text{N}1s$  indicaba una componente mayoritaria en forma de nitruros y una minoritaria correspondiente a grupos N-H, si bien no se puede decir si estas formas químicas son intrínsecas o se han producido por efecto del bombardeo. En el caso del carbono, no se observó un aumento de su porcentaje atómico al aumentar la profundidad, aunque tampoco desaparecía este elemento. La Figura 88 corresponde al espectro de XPS obtenido después de los 8 min de decaído iónico, donde se observan

los picos correspondientes al N1s y al C1s, además de los del sodio proveniente del substrato y del titanio y oxígeno presentes en la película.



**Figura 88:** Espectro de XPS de una lámina delgada de  $\text{TiO}_2$  tratada térmicamente a  $400^\circ\text{C}$  en aire, después de 8 min. de decapado iónico con  $\text{Ar}^+$ .

El pico  $\text{Ti } 2p_{3/2}$  obtenido después del bombardeo iónico fue deconvolucionado tal y como se muestra en la Figura 89. Como se puede ver, el pico es ancho y más asimétrico que el obtenido antes del decapado iónico (Figura 86), lo que indica la presencia de otras especies. La deconvolución revelaba que el espectro corresponde a especies de  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Ti}^{3+}$  y  $\text{Ti}^{2+}$ , cuyos picos se encuentran a energías de enlace de 458.30 eV, 456.61 eV y 455.10 eV respectivamente, coincidiendo con los valores obtenidos por otros autores para estas especies<sup>(199,200)</sup>. La presencia de las especies en estado de oxidación (III) y (II) se puede atribuir al efecto del bombardeo iónico que da lugar a la reducción parcial del  $\text{TiO}_2$  a  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}$ . La reducción de los metales de transición a estados de oxidación inferiores por efecto del bombardeo iónico ya ha sido observado en numerosas ocasiones<sup>[107,110]</sup>, concretamente en el caso de películas delgadas de  $\text{TiO}_2$  preparadas por sol-gel<sup>200</sup>. Así, el análisis tras 8 minutos de decapado sobre la muestra, muestra que un 45% del titanio se encuentra como  $\text{TiO}_2$ , un 30% como  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  y un 25% como  $\text{TiO}$ , mientras que en el análisis con ángulo resuelto (Figura 86), se obtiene que el titanio se encuentra en su totalidad formando  $\text{TiO}_2$ .



**Figura 89:** Espectro y deconvolución del pico  $Ti\ 2p_{3/2}$  después de 8 min. de bombardeo con  $Ar^+$ .

Por esta razón, el análisis en profundidad mediante decapado iónico para este tipo de películas, no pareció ser una herramienta muy útil para determinar el estado en que se encuentran los distintos elementos que forman parte de la composición de la película, dado el efecto producido por el bombardeo iónico con argón.

### Tratamiento térmico 400°C en vacío

Se analizaron también por XPS películas de  $TiO_2$  sinterizadas a 400°C pero en vacío, para evaluar el efecto de la atmósfera del tratamiento en la composición de las mismas. Los porcentajes atómicos totales de los elementos presentes en la película se muestran en la Tabla 21 para los tres ángulos de salida de los electrones. Comparando estos resultados con los obtenidos cuando el tratamiento térmico fue realizado en aire, se observa en primer lugar una menor difusión de sodio desde el sustrato hacia la superficie de la película de  $TiO_2$ . Así, en el tratamiento en vacío se obtuvo que la cantidad de sodio difundido era la mitad que en el sinterizado al aire, para los ángulos de 70°, 45° y la tercera parte para los 20°.

**Tabla 21:** Porcentajes atómicos totales de los elementos presentes en la película de  $\text{TiO}_2$  sinterizada a  $400^\circ\text{C}$  en vacío en función del ángulo de salida de los electrones.

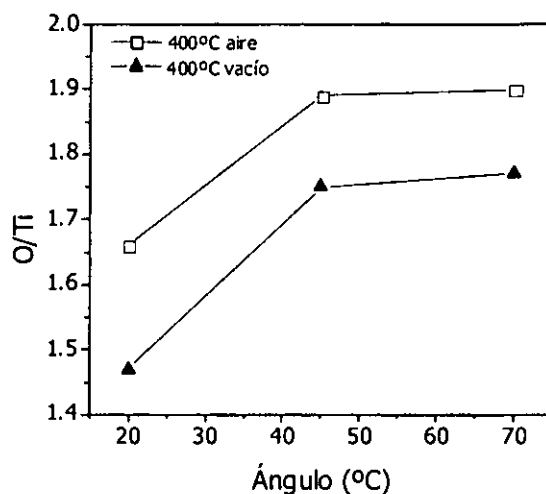
	20°	40°	70°
% Na	1.30	2.38	3.37
% Ti	4.50	10.73	12.61
% C	69.62	50.45	43.55
% N	3.18	3.94	4.31
% O	21.38	32.49	36.15

Otro de los efectos que se observa tras el tratamiento térmico a vacío es el mayor contenido en carbono y en nitrógeno tanto en superficie como en el interior de la película, en comparación con el sinterizado en aire. En cuanto a las variaciones de los porcentajes atómicos con el ángulo de salida de los electrones se observa que siguen la misma tendencia que en el caso de tratamiento en aire, es decir, el sodio, el oxígeno, el titanio y el nitrógeno aumentaban su porcentaje a medida que aumenta el ángulo, y en cambio el carbono lo disminuye.

Respecto a las contribuciones que se obtuvieron al deconvolucionar los picos O 1s, C 1s, N 1s y Ti  $2p_{3/2}$ , se encontraron las mismas componentes y las mismas tendencias que en el caso de las láminas sinterizadas en aire. Para el oxígeno, se observó que disminuían las especies con enlaces C-O y OH-/C=O atribuidas a contaminación superficial, a medida que aumentaba el ángulo de salida, y en cambio aumentaba la contribución de las especies  $\text{O}^{2-}$ . En el caso del carbono, un aumento de las contribuciones de las especies de tipo C=O/N-C=O y C-O, atribuidas a grupos orgánicos residuales, fue observado al analizar las capas más internas de la película. Las especies nitrogenadas correspondían a enlaces  $\text{NH}_2$  y C-N, y por último, las especies de titanio, correspondieron en su totalidad al  $\text{TiO}_2$ , para los tres ángulos de salida, de igual forma que ocurría en las láminas sinterizadas en aire.

En la Figura 90 se ha representado la relación O/Ti en función del ángulo de salida de los electrones para las dos atmósferas utilizadas en el tratamiento térmico a  $400^\circ\text{C}$ . El porcentaje de oxígeno que se ha utilizado corresponde única y exclusivamente

al de la componente  $O^{2-}$ , es decir, a la cantidad de oxígeno que se encuentra en forma de  $TiO_2$  en la película, descontando las componentes debidas a las especies C-O y  $OH^-/C=O$ .



**Figura 90:** Influencia de la atmósfera de sinterizado sobre la relación O/Ti en función del ángulo de salida de los electrones.

Se puede observar que en la superficie de la película el  $TiO_2$  es deficiente en oxígeno para los dos casos. Esta deficiencia viene dada por la gran cantidad de oxígeno que se encuentra en superficie constituyendo especies contaminantes y de restos de alcóxido sin hidrolizar que hacen que el porcentaje de oxígeno que se encuentra en forma de óxido sea más pequeño. Así, para el ángulo de salida de los electrones de  $20^\circ$ , un 51% del oxígeno total proviene de contaminación superficial cuando el sinterizado se hace en aire y un 70% cuando el sinterizado se hace en vacío. Para los ángulos de  $45^\circ$  y  $70^\circ$ , se observa que la relación estequiométrica entre el O y Ti se mantiene prácticamente constante, y por otro lado, parece que el tratamiento en aire favorezca la obtención del óxido con una estequiometría más próxima a la teórica que cuando se realiza el sinterizado en vacío. Esto puede ser debido a la incorporación de  $O_2$  procedente de la atmósfera como consecuencia del calentamiento.

En cuanto a los estudios de profundidad mediante decapado iónico, se observó el mismo efecto de reducción de las especies de titanio  $Ti^{4+}$  a especies  $Ti^{3+}$  y  $Ti^{2+}$ , que tenía lugar en las muestras sinterizadas en aire. Lo único que cabe destacar de este estudio es

que los porcentajes de carbono y nitrógeno presentes en el interior de la película eran mayores que los obtenidos en el tratamiento térmico al aire.

Se puede concluir por tanto, que el sinterizado a 400°C en aire elimina de una manera más efectiva los residuos tanto provenientes del alcóxido como de la amina, obteniéndose además un dióxido de titanio más estequiométrico que cuando se realiza el tratamiento térmico a vacío. Este hecho ya había sido observado anteriormente por otros autores para películas de TiO<sub>2</sub> preparadas por sol-gel y sinterizadas a vacío, obteniéndose un mayor contenido en carbono que cuando se sinterizaban en aire<sup>201</sup>. Asimismo, en la preparación de vidrios por sol-gel, también se observó una combustión más lenta de los grupos OR residuales cuando el tratamiento térmico se realizaba en ausencia de oxígeno<sup>35</sup>.

#### **Tratamiento térmico a 600°C en aire**

Cuando el sinterizado de las películas de TiO<sub>2</sub> se realizó en aire a 600°C, se obtuvieron los datos de composición de las películas que se recogen en la Tabla 22, para los tres ángulos de salida de los electrones. Como se puede ver en los valores de la tabla, cuando la temperatura del tratamiento térmico es de 600°C, no sólo se observa la difusión de sodio procedente del substrato, sino que además, también se produce la difusión de calcio, la cual no tenía lugar a 400°C. Esta difusión de calcio del substrato es un hecho que también ha sido observado anteriormente por otros autores<sup>179</sup>. Otro hecho que cabe destacar de las medidas de composición es la ausencia de nitrógeno para los tres ángulos de estudio, lo que indica que se producía la eliminación total de los restos correspondientes al 2-(2-aminoetilamino)-etanol. Respecto al carbono, podemos ver que el porcentaje de este elemento es ligeramente superior al que se obtenía en el tratamiento térmico en aire a 400°C. Por otro lado, las variaciones de los porcentajes atómicos de todos los elementos presentes en la película con el ángulo de salida de los electrones, siguen la misma tendencia que en el caso del tratamiento térmico a 400°C tanto en aire como en vacío.

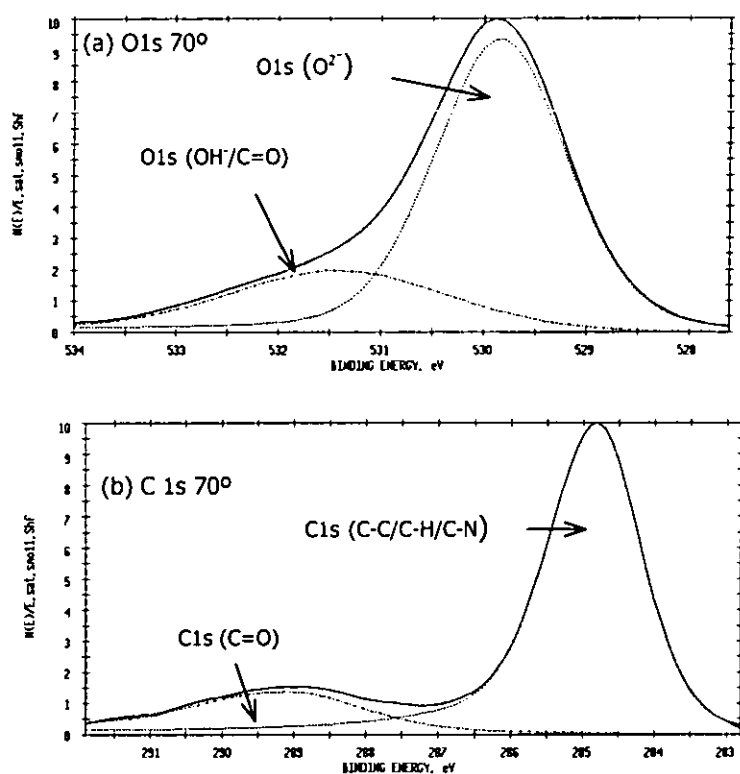


**Tabla 22:** Porcentajes atómicos totales de los elementos presentes en la película de  $\text{TiO}_2$  sinterizada a  $600^\circ\text{C}$  en aire, en función del ángulo de salida de los electrones.

	20°	40°	70°
% Na	2.49	4.24	5.10
% Ca	0.86	1.51	1.65
% Ti	6.77	13.10	14.95
% C	63.35	41.86	34.79
% O	26.52	39.29	43.15

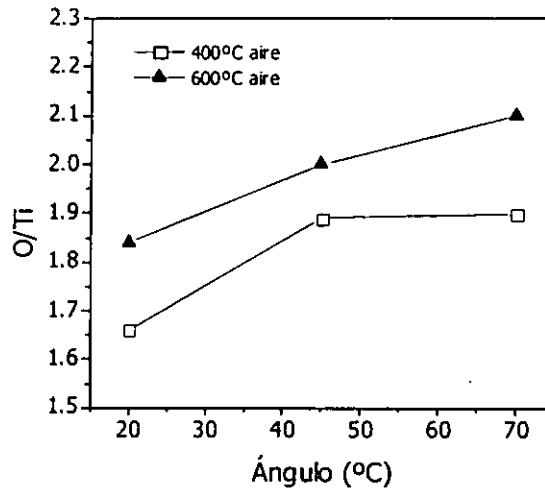
Análogamente a los casos anteriores, se realizó la deconvolución de los picos de C, O y Ti. Los resultados de la deconvolución de los picos C 1s y O 1s mostraron que no hay especies C-O, no observándose el pico correspondiente para ninguno de los tres ángulos de salida de los electrones. Por tanto en el caso del carbono, la deconvolución del pico mostraba solamente dos componentes: la correspondiente a las especies C-C/C-H y la correspondiente a las especies C=O. Igualmente en el pico de oxígeno se identificaron dos componentes correspondientes a las especies OH/C=O y  $\text{O}^{2-}$ . Las especies C-O, corresponderían a restos de alcóxido sin hidrolizar. La Figura 91 muestra a modo de ejemplo la deconvolución de los picos O 1s (a) y C1s (b) para una muestra sinterizada a  $600^\circ\text{C}$  en aire, cuando el ángulo es  $70^\circ$ .

La deconvolución del pico Ti  $2p_{3/2}$  presentaba una única componente correspondiente al  $\text{TiO}_2$ , para los tres ángulos de salida de electrones, al igual que ocurría con el sinterizado de la película a  $400^\circ\text{C}$  en aire y vacío.



**Figura 91.** Deconvolución de los picos O 1s (a) y C 1s (b) para una muestra sinterizada a 600°C en aire cuando el ángulo es de 70°.

Para evaluar el efecto de la temperatura de sinterizado en la estequiometría de la película, se ha representado en la Figura 92 la relación O/Ti considerando únicamente el oxígeno que forma parte de la película como  $\text{TiO}_2$ , en función del ángulo de salida de los electrones para las dos temperaturas de sinterizado estudiadas. Se puede observar que cuando el tratamiento térmico se realiza a 600°C también se obtiene una deficiencia en oxígeno en la superficie, aunque en menor medida que en el caso del sinterizado a 400°C. Esto es debido a que al realizar el tratamiento a 600°C se produce la eliminación de los restos de alcóxido sin hidrolizar y por tanto de los grupos C-O (ver Figura 91), aumentado de esta manera el porcentaje de oxígeno que se encuentra en forma de  $\text{TiO}_2$ . Por otro lado, de forma general se observa que al aumentar la temperatura de tratamiento térmico se mejora la estequiometría del óxido, obteniéndose incluso un exceso de oxígeno para un ángulo de 70°.



**Figura 92:** Influencia de la temperatura de sinterizado sobre la relación O/Ti en función del ángulo de salida de los electrones

El estudio de profundidad mediante bombardeo con iones argón confirmaban los resultados obtenidos mediante ángulo rasante ya que no se encontraron carbono ni nitrógeno en el interior de la película, lo que indicaba que el sinterizado en aire a 600°C eliminaba completamente los residuos provenientes del sol.

#### **Tratamiento térmico a 600°C a vacío.**

La Tabla 23 recoge los porcentajes atómicos totales de los elementos presentes en la película de TiO<sub>2</sub> sinterizada a 600°C en vacío, para los tres ángulos de salida de los electrones. Como se puede observar el tratamiento térmico en vacío también da lugar a la difusión de sodio y calcio del sustrato. Asimismo, no se ha detectado nitrógeno para ninguno de los tres ángulos. Respecto al carbono, su porcentaje es menor que en caso del tratamiento a vacío a 400°C y a su vez menor que en el caso del tratamiento en aire a 600°C (ver Tabla 21 y Tabla 22). En el caso de los tratamientos a 400°C en aire y vacío, se observó un mayor contenido en carbono para el tratamiento en vacío que se explicó como una peor eliminación de los residuos orgánicos del sol, que se confirmaba con los resultados obtenidos del análisis en profundidad. El resultado aparentemente contradictorio obtenido para el tratamiento a 600°C en vacío puede ser consecuencia de dos fenómenos. Por un lado, el menor contenido de carbono respecto al tratamiento a 400°C se justifica con la eliminación de residuos orgánicos que no se producían a esta

temperatura, disminuyendo en general el contenido en carbono tanto en la superficie como en el interior de la lámina. Por otro lado, la ausencia de aire durante el tratamiento térmico evitaría la posible reacción del  $\text{CO}_2$  de la atmósfera con la superficie de la película, no produciéndose la incorporación de estas especies carbonadas procedentes de contaminación superficial.

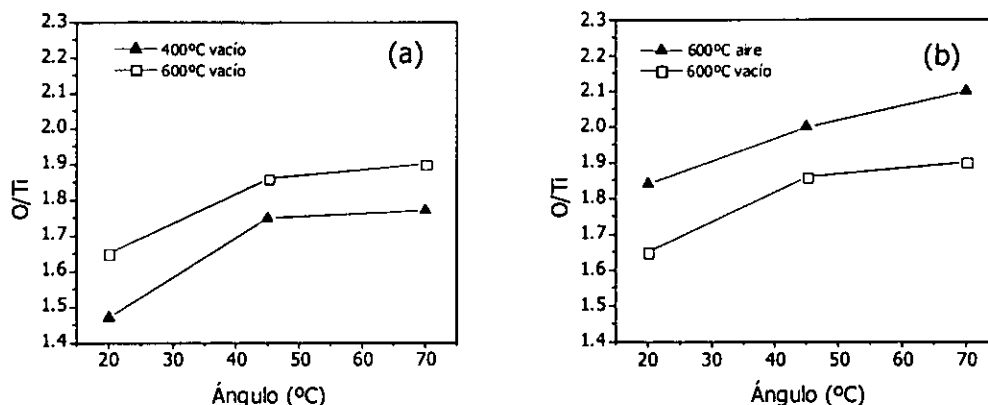
**Tabla 23:** Porcentajes atómicos totales de los elementos presentes en la película de  $\text{TiO}_2$  sinterizada a  $600^\circ\text{C}$  a vacío, en función del ángulo de salida de los electrones.

	20°	40°	70°
% Na	2.90	5.40	6.80
% Ca	0.70	0.80	0.90
% Ti	9.30	16.40	18.50
% C	57.70	31.70	24.80
% O	29.50	46.30	48.90

Respecto a las contribuciones de las distintas especies, al deconvolucionar el pico O 1s se obtuvo una componente mayoritaria de especies  $\text{O}^{2-}$  y una minoritaria de especies  $\text{OH}^-/\text{C}=\text{O}$ , no encontrándose contribución correspondiente al enlace C-O, al igual que ocurría con el tratamiento térmico a  $600^\circ\text{C}$  en aire. En cuanto a las especies carbonadas, si que aparecía una pequeña contribución de especies C-O, aunque eran aproximadamente el 4% del porcentaje total de carbono para todos los ángulos de salida de electrones. El resto del carbono se encontraba en forma C-C/C-H o C=O. Una vez más, el titanio se encontraba en su totalidad como  $\text{TiO}_2$ .

Finalmente, en la Figura 93 se ha representado la variación de la relación O/Ti con la temperatura en el tratamiento térmico en vacío (a), y con la atmósfera de tratamiento para una temperatura de  $600^\circ\text{C}$  (b), en función del ángulo de salida de los electrones. En ella se puede ver que en el tratamiento térmico a vacío, al igual que ocurría cuando se realizaba el sinterizado en aire, al aumentar la temperatura del tratamiento se mejora la estequiometría de la película, y que la relación se mantiene

prácticamente constante para los ángulos de 45° y 70°. Respecto a la atmósfera del tratamiento (b), al igual que ocurría para los 400°C, el tratamiento en aire da lugar a relaciones O/Ti más próximas a 2 que el tratamiento a vacío. Es importante destacar que en todos los casos, se obtuvieron películas deficientes en oxígeno en la superficie.



**Figura 93:** Influencia de la temperatura (a) y de la atmósfera de sinterizado (b) sobre la relación O/Ti en función del ángulo de salida de los electrones.

El bombardeo iónico de la película con argón, provocó los mismo efectos que los tres casos anteriores, con la reducción del TiO<sub>2</sub> a estados de oxidación inferiores. También se detectó algo de carbono aunque en pequeñas proporciones (≈ 2%).

De los estudios de composición realizados en las películas de TiO<sub>2</sub> depositadas sobre portas de vidrio y tratadas térmicamente a 400°C y 600°C en aire y vacío, se puede concluir que los tratamientos térmicos a 400°C resultan insuficientes para la obtención de películas puramente inorgánicas de TiO<sub>2</sub>, ya que a estas temperaturas no se produce la eliminación total de los residuos orgánicos ni de las especies nitrogenadas que provienen del sol. Estos resultados están de acuerdo con los obtenidos mediante TG-ATD que indicaban que la eliminación total de la materia orgánica se producía a temperaturas superiores a los 500°C (sección 3.2.1.4). Además se ha demostrado que el tratamiento a vacío retrasa esta descomposición y eliminación de los residuos. Cuando el tratamiento térmico se realiza a 600°C en aire, se produce la eliminación total de dichos residuos. En todas las muestras analizadas el titanio se encontraba en su totalidad en forma de dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>), no observándose especies intermedias de ningún tipo.

La difusión de sodio y calcio desde el sustrato hacia el interior de la película de  $\text{TiO}_2$  ha sido comprobada para las dos temperaturas y atmósferas estudiadas, siendo más acusada al aumentar la temperatura del tratamiento. Esta incorporación de especies en la composición de las películas de  $\text{TiO}_2$ , puede afectar a las propiedades ópticas y estructurales de las películas, dando lugar a resultados diferentes que cuando se realizan los depósitos sobre otros sustratos (p. ej. silicio cristalino).

En cuanto a la estequiometría de las películas, se observó que al aumentar la temperatura del tratamiento se mejoraba la estequiometría, siendo más próxima a la teórica cuando el tratamiento se realizaba en aire.

El estudio destructivo de profundidad mediante bombardeo con iones argón, no fue una herramienta útil para identificar las componentes de los elementos que formaban parte de la composición de la película, ya que este ataque provocaba la reducción del Ti (IV) a estados de oxidación inferiores, formándose nuevas especies que no eran intrínsecas a la composición de la película. A pesar de que no fue posible obtener información de las distintas especies, este estudio fue al menos válido para comprobar la presencia o no de compuestos nitrogenados y carbonados en el interior de la película, y diferenciarlos de los que correspondían a la contaminación de la superficie de la misma.

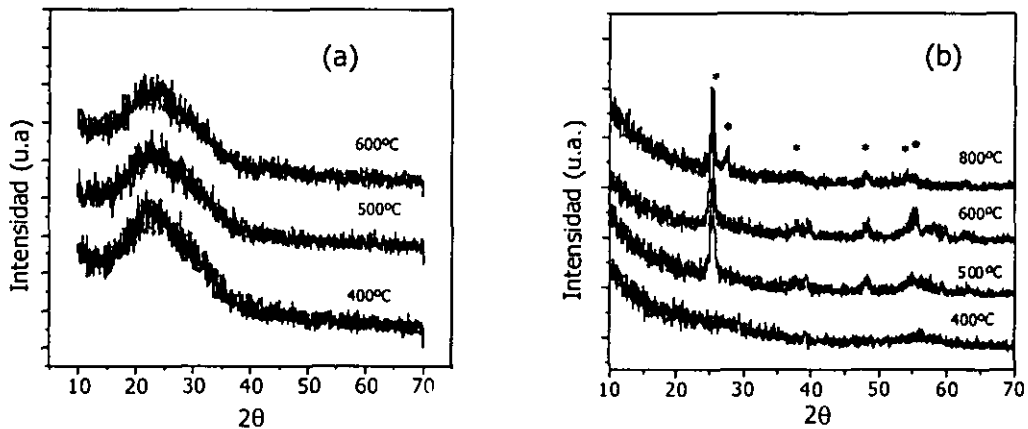
### 3.2.2.6 Propiedades estructurales

La estructura de las películas de  $\text{TiO}_2$  preparadas a partir de soles catalizados básicamente se investigó mediante difracción de rayos X aplicando la técnica de ángulo rasante (GAXRD) y mediante difracción de electrones (ED) utilizando el microscopio TEM. Mediante difracción de rayos X también se registraron espectros de muestras en polvo.

De forma general, se observó un importante efecto del sustrato en la temperatura de cristalización de las películas, al igual que ocurría con las láminas de  $\text{TiO}_2$  preparadas a partir de soles catalizados con HCl (ver sección 3.2.1.6). Además se observó que la atmósfera de sinterizado también influía en las propiedades estructurales de las películas, y que para estos soles se producía la transformación de anatasa en rutilo.

En la Figura 94 se ha representado el efecto de la temperatura del tratamiento térmico sobre los espectros de difracción de rayos X de películas de  $\text{TiO}_2$  obtenidas a

partir de un sol catalizado básicamente, depositadas sobre vidrios portaobjeto (a) y sobre obleas de silicio monocristalino pulido (b), siendo aire la atmósfera del tratamiento térmico.



**Figura 94:** Efecto de la temperatura del tratamiento térmico en los espectros de difracción de rayos X de películas de  $\text{TiO}_2$  obtenidas a partir de un sol catalizado básicamente, depositadas sobre vidrios portaobjeto (a) y sobre obleas de silicio monocristalino pulido (b). Atmósfera de sinterizado: aire, \* Anatasa (JCPDS N° 21-1272), • Rutilo (JCPDS N° 34-0180)

Como se puede observar cuando el substrato utilizado es vidrio porta, las películas de  $\text{TiO}_2$  son amorfas, incluso cuando el tratamiento térmico se realiza a 600°C. Sin embargo, cuando el substrato utilizado es silicio monocristalino pulido, para una temperatura de sinterizado de 500°C ya se observa la cristalización de las películas en forma de anatasa, produciéndose además una transformación de parte de esta fase en rutilo cuando las muestras son sinterizadas a 800°C. Si comparamos estos resultados con los obtenidos con la catálisis ácida (ver Figura 65 y Figura 66) se puede observar que para obtener estructuras cristalinas en el caso de las películas preparadas a partir de soles de catálisis básica, son necesarias temperaturas de sinterizado superiores que en el caso de películas preparadas a partir de soles catalizados con HCl. Estos resultados están de acuerdo con los estudios de las transiciones gel-óxido de los soles realizados mediante ATD-TG (apartados 3.2.1.4 y 3.2.2.3), que mostraban que para la formación del  $\text{TiO}_2$  a partir de soles catalizados con HCl eran suficientes temperaturas de 415°C mientras que

en los soles preparados a partir de 2-(2-aminoetilamino)-etanol, la temperatura necesaria era de 500°C. Asimismo, cabe destacar que a pesar de necesitarse temperaturas superiores, en el primer caso se obtenía anatasa como fase única cuando las películas depositadas sobre silicio eran sinterizadas a 800°C, mientras que en este caso a esta temperatura parte de anatasa se transforma a rutilo, coexistiendo ambas estructuras cristalinas. Este hecho sugiere que el compuesto 2-(2-aminoetilamino)-etanol favorece la transformación anatasa-rutilo o por el contrario el HCl dificulta dicha transición. Un hecho similar ha sido observado anteriormente por otros autores en películas de TiO<sub>2</sub> preparadas a partir de soles con dietanolamina y con HCl, sugiriendo una tendencia del ion cloruro a inhibir la transición anatasa-rutilo<sup>202</sup>.

En cuanto al efecto producido por el sustrato se observa la misma tendencia que para la catálisis ácida, habiéndose confirmado mediante XPS la difusión de sodio y calcio del vidrio portaobjeto en el interior de la película de TiO<sub>2</sub>, tal y como se muestra en la sección 3.2.2.5. Por otro lado, también se ha comprobado mediante medidas de espesor de las películas depositadas sobre vidrio portaobjeto y sobre silicio (sección 3.2.2.4), que tiene lugar un mayor empaquetamiento de las láminas cuando se depositan sobre silicio monocristalino pulido, dando lugar a películas más delgadas. Estos dos hechos demuestran y justifican esta influencia del sustrato en las propiedades estructurales de las películas de TiO<sub>2</sub>, estando de acuerdo con las temperaturas de cristalización menores observadas para las muestras depositadas sobre silicio monocristalino pulido.

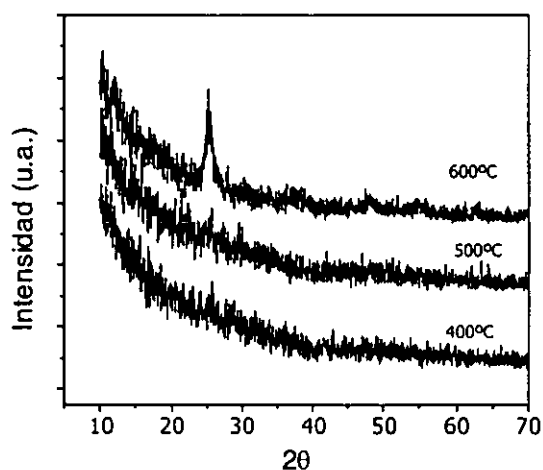
Al igual que en el caso de las películas preparadas a partir de soles de catálisis ácida, se estimó el tamaño de los microcristales mediante la fórmula de Scherrer<sup>114</sup>, habiéndose recogido los resultados obtenidos para las películas depositadas sobre silicio monocristalino pulido en la Tabla 24. Al igual que ocurría en las películas preparadas a partir de soles con catálisis ácida, se observa un aumento del tamaño de cristal con la temperatura de sinterizado, aunque este aumento es menor que el caso de las películas catalizadas con HCl.



**Tabla 24:** Efecto de la temperatura de sinterizado en el tamaño de cristal de anatasa de películas de  $\text{TiO}_2$  depositadas sobre substratos de silicio monocristalino pulido, preparadas a partir de soles catalizados básicamente.

Temperatura sinterizado ( $^{\circ}\text{C}$ )	Tamaño de cristal ( $\text{\AA}$ )
500	111
600	121
800	157

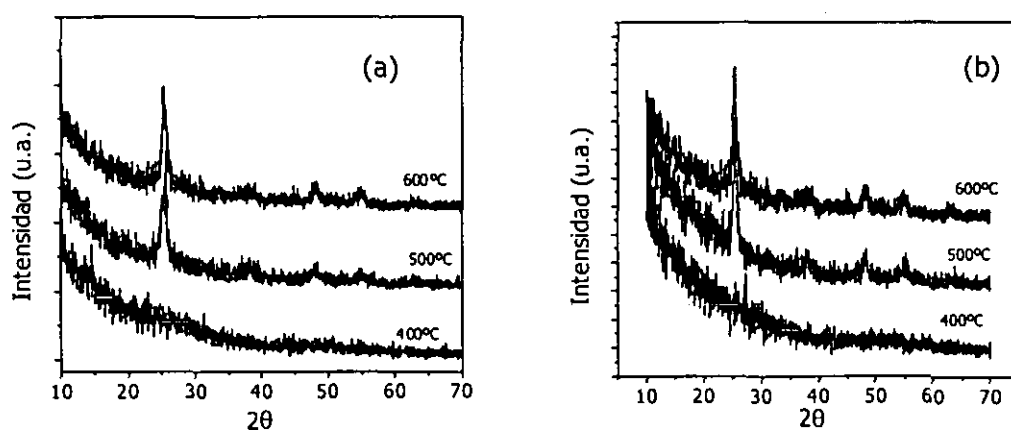
Con el fin de comprobar si la atmósfera de sinterizado producía algún efecto sobre las propiedades estructurales de las películas, se registraron los espectros de difracción de películas depositadas sobre silicio monocristalino pulido, en las mismas condiciones que las películas correspondientes a los difractogramas mostrados en la Figura 94, siendo la única diferencia que el tratamiento térmico se realizó a vacío en vez de en aire. En la Figura 95 se presenta la evolución de dichos espectros con la temperatura de sinterizado.



**Figura 95:** Espectros de difracción de rayos X de películas de  $\text{TiO}_2$  obtenidas a partir de un sol catalizado básicamente, depositadas sobre silicio monocristalino pulido, y sinterizadas a vacío a  $400^{\circ}\text{C}$ ,  $500^{\circ}\text{C}$  y  $600^{\circ}\text{C}$ .

Cuando el tratamiento se realiza a vacío no se produce la formación de la fase cristalina anatasa para temperaturas de tratamiento inferiores a 600°C. Si comparamos estos resultados con los de la Figura 94, se puede concluir que cuando el tratamiento térmico se realiza a vacío, la temperatura de sinterizado necesaria para que se produzca la cristalización de las películas es superior que cuando el tratamiento térmico se lleva a cabo en aire. Este hecho puede ser explicado mediante los datos obtenidos por XPS (ver sección 3.2) que indicaban una peor eliminación de los residuos orgánicos tanto del alcóxido como de la amina, así como la obtención de un dióxido de titanio menos estequiométrico, cuando el tratamiento térmico se realizaba en vacío en vez de en aire, lo que implica que la cristalización del TiO<sub>2</sub> de la película es más difícil.

Con el fin de evaluar el efecto del alcóxido utilizado como fuente de titanio, en las propiedades estructurales de las películas de TiO<sub>2</sub> hidrolizadas básicamente, se prepararon soles a partir de tetraetilortotitanato y tetraisopropilortotitanato, en las mismas relaciones molares etanol/alcóxido/amina/H<sub>2</sub>O que en el caso del tetrabutilortotitanato. Los difractogramas de las películas preparadas con estos soles en función de la temperatura del tratamiento térmico, se presentan en la Figura 96.



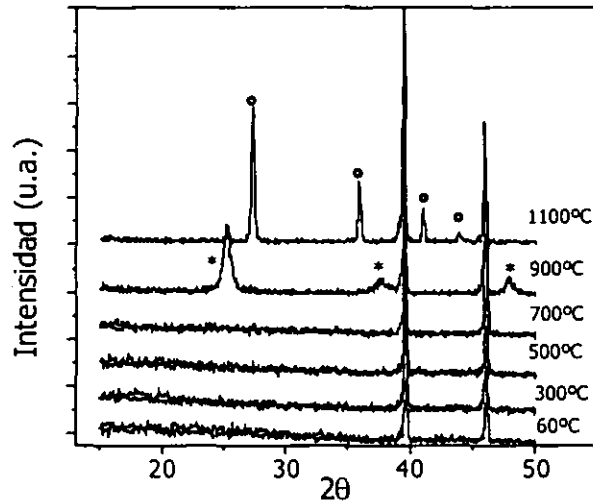
**Figura 96:** Espectros de difracción de rayos X de películas de TiO<sub>2</sub> depositadas sobre silicio monocristalino pulido, y sinterizadas en aire a 400°C, 500°C y 600°C, obtenidas a partir de un sol catalizado básicamente, siendo el alcóxido utilizado tetraetilortotitanato (a) y tetraisopropilortotitanato (b)

Como se puede observar, la temperatura de cristalización para las películas preparadas con los tres alcóxidos de titanio es la misma, obteniéndose la fase anatasa en los tres casos, a 500°C. Este hecho nos lleva a concluir que las propiedades estructurales de las películas de TiO<sub>2</sub> no dependen del alcóxido precursor utilizado o al menos de los precursores más convencionales.

Finalmente, y tal como se hizo para el sol de catálisis ácida, se registraron los espectros de rayos X de muestras en polvo obtenidas a partir del sol, calentando in situ durante 15 minutos a 300°C, 500°C, 700°C y 1100°C. Dichos espectros se encuentran recogidos en la Figura 97. Los dos picos que aparecen para todas las temperaturas a  $2\theta \sim 39^\circ$  y  $46^\circ$  corresponden al portamuestras sobre el que se colocó el polvo para la realización de las medidas. Para temperaturas inferiores a 900°C no se observa la presencia de otros picos que indiquen la cristalización del TiO<sub>2</sub>, siendo a esta temperatura a la que se produce la formación de la fase cristalina anatasa. Los tres picos que se distinguen a  $2\theta \sim 25, 38$  y  $48$  corresponden a los planos hkl (101), (004) y (200) respectivamente. Un hecho que cabe destacar, es que al alcanzar una temperatura de 1100°C se produce una transformación total de la fase anatasa a la fase rutilo, desapareciendo los picos correspondientes a esta primera fase y apareciendo otros nuevos que corresponden a la segunda. Los cuatro picos situados a  $2\theta \sim 27, 36, 41$  y  $44$  se han identificado con los planos (110), (101), (111) y (210), respectivamente, de dicha fase cristalina. Al igual que ocurrió para las muestras en polvo del sol preparado con HCl, se produce una cristalización más tardía en las muestras en polvo que en las películas, debido a que en las películas la gelación se solapa con el secado haciendo que se obtengan estructuras más compactas.

Si comparamos estos resultados con los obtenidos para las muestras en polvo de soles catalizados con HCl (ver Figura 67), encontramos dos diferencias principales. Por un lado la cristalización del TiO<sub>2</sub> se produce a temperaturas superiores (900°C) que para los soles preparados con HCl (700°C). Por otro lado, mientras que en el difractograma correspondiente a una temperatura de 1100°C de la Figura 67, obtenemos picos que corresponden tanto a anatasa como a rutilo, en el de la Figura 97 se identifica rutilo como fase única. Estas dos diferencias ya habían sido observadas en los espectros de las películas, siendo confirmadas ahora por las muestras en polvo indicando que mientras en los soles catalizados con HCl, se obtiene TiO<sub>2</sub> cristalino a temperaturas de sinterizado inferiores, el ion cloruro dificulta la transformación anatasa-rutilo. Esta diferencia en la

temperatura de cristalización puede ser explicada mediante las diferencias que se observaban en los diagramas de ATD-TG, los cuales mostraban una temperatura de formación del  $\text{TiO}_2$  puramente inorgánico de  $415^\circ\text{C}$  para el sol de HCl, mientras que para el sol preparado con la amina esta temperatura era  $500^\circ\text{C}$ .



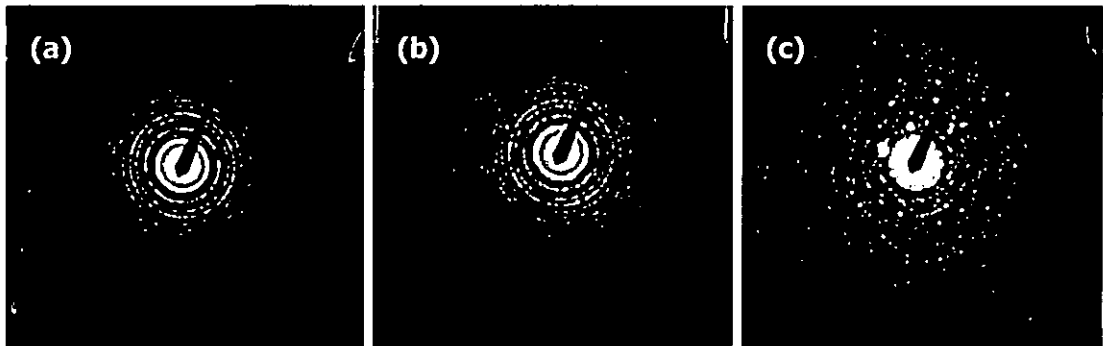
**Figura 97:** Difractogramas obtenidos a partir de muestras en polvo de sol de  $\text{TiO}_2$  preparado con 2-(2-aminoetilamino)-etanol, al ser calentadas a temperaturas entre  $300^\circ\text{C}$ - $1100^\circ\text{C}$ .

\* Anatasa (JCPDS N° 21-1272), • Rutilo (JCPDS N° 34-0180).

El estudio del efecto de la temperatura y la atmósfera de sinterizado en la cristalinidad de las películas, también se llevó a cabo mediante difracción de electrones. Las muestras se prepararon siguiendo el procedimiento descrito en la sección 2.3. La difracción de electrones nos permite acceder al estudio de alteraciones estructurales que no pueden ser detectadas por difracción de rayos X. De esta manera, agregados cristalinos de muy pequeño tamaño pueden parecer amorfos mediante difracción de rayos X, mientras que con difracción de electrones se identifican como policristalinos.

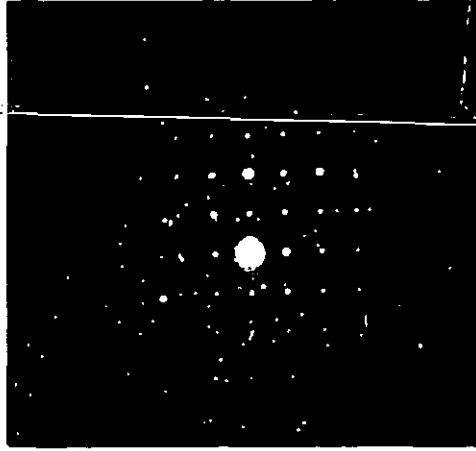
En la Figura 98 se han recogido los diagramas de difracción de electrones de tres muestras sinterizadas en aire a  $500^\circ\text{C}$ ,  $600^\circ\text{C}$  y  $800^\circ\text{C}$ . La presencia de anillos bien definidos en la muestra sinterizada a  $500^\circ\text{C}$  revela que las películas son policristalinas cuando son sinterizadas a esta temperatura. Además se observa la presencia de puntos brillantes que se hacen más definidos a medida que aumenta la temperatura de

sinterizado, indicando un aumento de la cristalinidad de los depósitos con este parámetro. Estos resultados están de acuerdo con los obtenidos mediante difracción de rayos X, que mostraban un aumento de la intensidad de los picos con la temperatura de sinterizado, indicando un aumento de la cristalinidad. Midiendo el radio de los anillos de difracción se pueden calcular las distancias interplanares correspondientes y a partir de ellas identificar la fase o fases cristalinas que están presentes en la muestra.



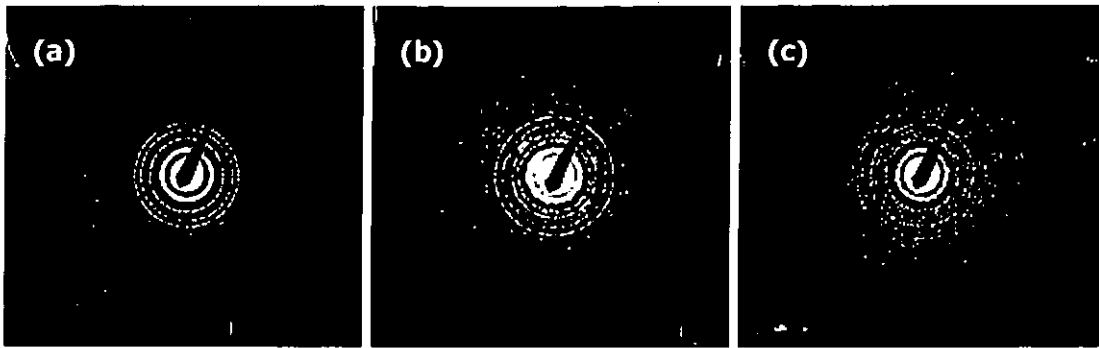
**Figura 98:** Diagramas de difracción de electrones de tres muestras de  $\text{TiO}_2$  sinterizadas en aire a  $500^\circ\text{C}$  durante 30 min. (a),  $600^\circ\text{C}$  durante 30 min. (b) y  $800^\circ\text{C}$  durante 15 min. (c)

En este caso, los anillos y puntos correspondientes a las muestras sinterizadas a  $500^\circ\text{C}$  y  $600^\circ\text{C}$ , han sido asignados a los planos (101), (103), (200), (211), (204) (220), (301) y (312) de la fase anatasa. Estos planos también eran identificados mediante difracción de electrones por otros autores en películas de  $\text{TiO}_2$ <sup>[202,203]</sup>. Cuando se utilizaron temperaturas de sinterizado de  $800^\circ\text{C}$  se detectaron tanto la fase anatasa como la fase rutilo. Así, en la Figura 99 se presenta el diagrama de electrones correspondiente a un monocristal de rutilo, siendo identificados algunos de los puntos con los planos (110), (210), (220), (211), (310), y (301).



**Figura 99:** Diagrama de difracción de electrones correspondiente a un monocristal de rutilo obtenido cuando la muestra es sinterizada a 800°C durante 15 min

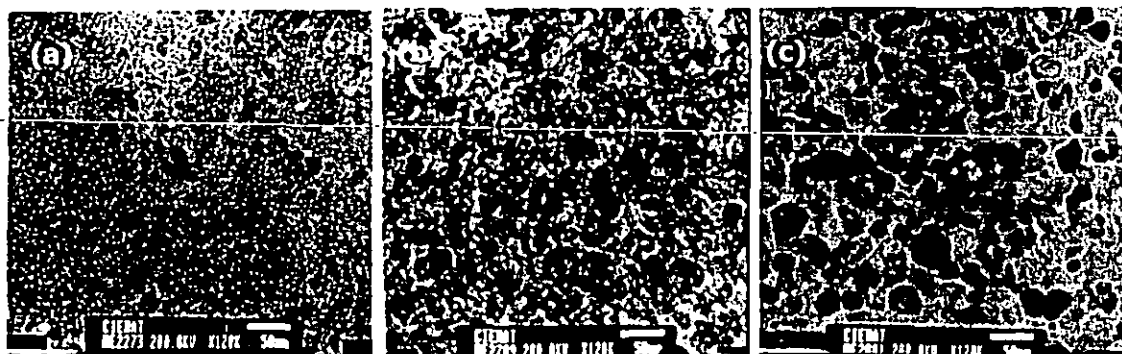
Cuando el tratamiento térmico se realizó a vacío, se obtuvieron los diagramas de difracción recogidos en la Figura 100 para las tres temperaturas de sinterizado. Para una temperatura de 500°C se obtuvo otro tipo de diagramas además del mostrado en la figura, que consistía en un halo difuso, lo que ponía de manifiesto una estructura amorfa en esa zona. En estos diagramas, al igual que en el caso del sinterizado en aire, se observa un aumento de la cristalinidad con la temperatura del sinterizado, manifestado por la aparición de puntos brillantes. Los planos asignados a los distintos anillos fueron los mismos que se asignaron cuando el tratamiento fue realizado en aire. Si comparamos estos diagramas con los de la Figura 98, se observa que las muestras sinterizadas a vacío presentan una menor cristalinidad que las sinterizadas en aire, ya que se obtienen una menor cantidad de puntos definidos. Este hecho confirma los resultados obtenidos mediante las medidas de difracción de rayos X de ángulo rasante.



**Figura 100:** : Diagramas de difracción de electrones de tres muestras de  $\text{TiO}_2$  sinterizadas a vacío a  $500^\circ\text{C}$  durante 30 min. (a),  $600^\circ\text{C}$  durante 30 min. (b) y  $800^\circ\text{C}$  durante 15 min. (c)

### 3.2.2.7 Propiedades morfológicas

La morfología de las películas de  $\text{TiO}_2$  se estudió mediante las microscopías electrónicas de barrido (SEM) y de transmisión (TEM). En concreto, se analizó el efecto de la temperatura y atmósfera de sinterizado. En la Figura 101 se han recogido las micrografías TEM de tres muestras sinterizadas en aire a  $500^\circ\text{C}$ ,  $600^\circ\text{C}$  y  $800^\circ\text{C}$ . Lo primero que se observa es que las muestras están formadas por cristalitas de forma irregular, presentando una superficie homogénea. Estos cristalitas son mayores a medida que se va aumentando la temperatura de sinterizado, tal y como ocurría con las películas preparadas a partir de soles catalizados con HCl. La muestra sinterizada a  $800^\circ\text{C}$  presentaba dos zonas diferenciadas: una de cristales más pequeños (Figura 101 (c)) y otra de cristales considerablemente mayores (Figura 102). El tamaño medio de cristal determinado a partir de las micrografías de TEM de estas figuras se encuentra recogido en la Tabla 25. Si comparamos estos tamaños con los obtenidos para las muestras preparadas a partir de soles de catálisis ácida (apartado 3.2.1.7) se observa que aunque la tendencia es la misma, en este caso se obtiene un aumento de tamaño de cristal con la temperatura menos acusado.



**Figura 101:** Micrografías TEM de tres muestras de  $\text{TiO}_2$  sinterizadas en aire a  $500^\circ\text{C}$  durante 30 min (a), a  $600^\circ\text{C}$  durante 30 min. (b) y a  $800^\circ\text{C}$  durante 15 min (c).  $\times 120000$  aumentos

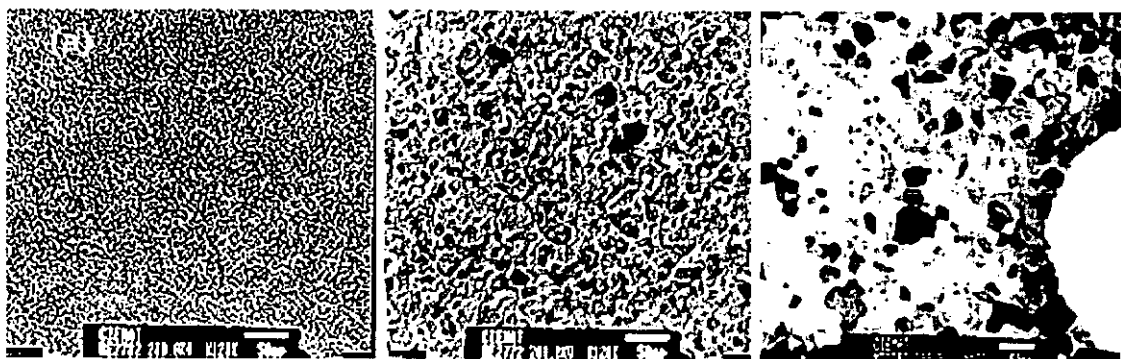


**Figura 102:** Micrografía TEM correspondiente a otra zona de la muestra sinterizada a  $800^\circ\text{C}$  en aire.

El efecto de la temperatura de sinterizado también fue estudiado para muestras sinterizadas a vacío, mostrándose las micrografías obtenidas en la Figura 103. Como se puede observar, la muestra sinterizada a  $500^\circ\text{C}$  no presenta ninguna morfología definida, no distinguiéndose ningún tipo de cristalito o partícula. Esto puede ser debido a que corresponda a una zona en la que el  $\text{TiO}_2$  no se encuentre cristalizado, ya que tal y como se explicó en el apartado 3.2.2.6, cuando el sinterizado se realizaba a vacío y a  $500^\circ\text{C}$ , se obtenían halos amorfos en varios sitios indicando la ausencia de cristalización en estas



zonas. Al aumentar la temperatura de sinterizado, ya se empiezan a detectar cristalitas, que aumentan de tamaño con la temperatura. El tamaño medio de cristal medido a partir de dichas micrografías se encuentra recogido en la Tabla 25. Si comparamos estos resultados con los obtenidos cuando el tratamiento térmico se realiza al aire, se observa que la aparición de cristales se da a temperaturas superiores cuando la muestra se sinteriza a vacío y que para una misma temperatura, se obtienen tamaños de cristal menores en los tratamientos a vacío. Estos resultados confirman los resultados obtenidos mediante difracción de rayos X y de electrones. Asimismo, los resultados de composición obtenidos mediante XPS (apartado 3.2.2.5) indicaban que las películas sinterizadas a vacío, necesitaban temperaturas superiores a las sinterizadas en aire para eliminar los restos orgánicos procedentes del alcóxido y del aminoderivado, pudiendo afectar este hecho a la morfología de las muestras y a la aparición de los cristalitas.

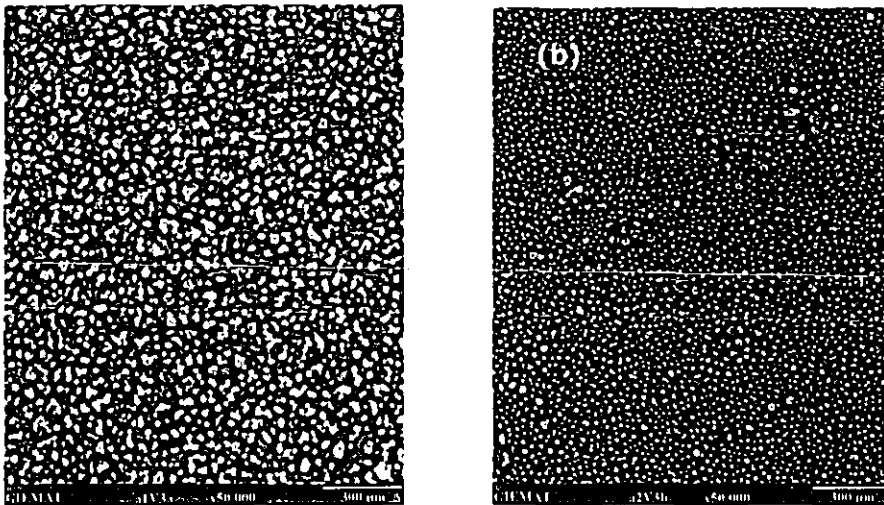


**Figura 103:** Micrografías TEM de tres muestras de  $\text{TiO}_2$  sinterizadas a vacío a  $500^\circ\text{C}$  durante 30 min (a), a  $600^\circ\text{C}$  durante 30 min. (b) y a  $800^\circ\text{C}$  durante 15 min (c). ).  $\times 120000$  aumentos

**Tabla 25:** Tamaño medio de cristal determinado a través de las micrografías TEM de muestras de  $\text{TiO}_2$  sinterizadas al aire y a vacío, a diferentes temperaturas.

Tª Sinterizado ( $^\circ\text{C}$ )	Tamaño medio cristal (nm)	
	Atmósfera sinterizado: aire	Atmósfera sinterizado: vacío
500	13	-
600	27	15
800	38 125	30

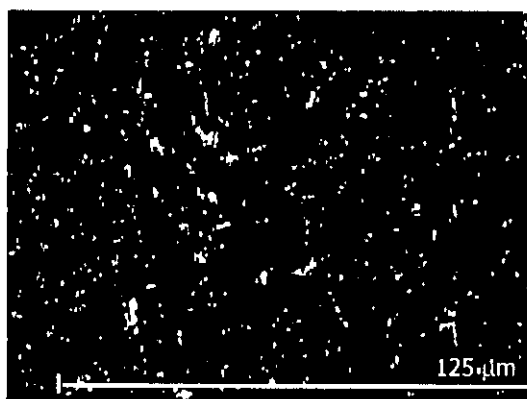
Aunque los resultados obtenidos mediante TEM no se pueden relacionar directamente con los de SEM ya que los substratos y las técnicas son diferentes, se han encontrado paralelismos entre ambas técnicas cuando se analizó el efecto de la atmósfera de sinterizado en la morfología de las películas. Así, en la Figura 104 se presentan las micrografías SEM de dos películas depositadas sobre vidrio porta y sinterizadas a 400°C en aire y vacío. Cabe destacar la homogeneidad de la morfología que se observa para ambas atmósferas de sinterizado. Cuando el sinterizado se realiza en aire, se obtienen unos aglomerados irregulares mientras que cuando la atmósfera utilizada es vacío, se observan unos granos redondos de un tamaño bastante inferior.



**Figura 104:** micrografías SEM de dos películas de  $\text{TiO}_2$  depositadas sobre vidrio porta y sinterizadas a 400°C en aire (a) y a vacío (b)

Se puede concluir de estos resultados por tanto, que la morfología de las películas de  $\text{TiO}_2$  presenta una fuerte dependencia del proceso de sinterizado, tanto de la temperatura como de la atmósfera utilizada. Este hecho puede resultar interesante para la posterior aplicación de las películas como AR de células solares ya que su morfología tiene que ser tal que permita una buena aleación con los metales del contacto frontal para evitar pérdidas óhmicas pero que evite la penetración de dichos contactos en el interior de la unión p-n, lo que cortocircuitaría la célula.

Finalmente, la adherencia de estas películas sobre las células texturizadas de silicio monocristalino fue analizada mediante microscopía óptica. En la Figura 105 se presenta la fotografía obtenida de la superficie de la célula recubierta con una película de  $\text{TiO}_2$  preparada a partir de un sol con 2-(2-aminoetilamino)-etanol. Se puede observar la estructura debida al texturizado de la superficie, pero si comparamos con la fotografía obtenida cuando la película estaba preparada a partir del sol catalizado con HCl (Figura 76), se aprecia que en este caso la película de  $\text{TiO}_2$  se ha adherido uniformemente sobre la superficie texturizada. Cuando se recubría la célula con la película de catálisis básica, se obtenía una superficie azulada, mientras que cuando se recubría con la película preparada a partir de la catálisis de HCl, la superficie de la célula presentaba una coloración blanquecina. Películas preparadas a partir de un sol con 2-(2-aminoetilamino)-etanol pero utilizando tetraetilortotitanato y tetrapropilortotitanato como alcóxidos, si que sufrieron problemas de adherencia sobre las células texturizadas. Dado que el principal inconveniente que presentaban las películas de  $\text{TiO}_2$  preparadas a partir de soles precursores con HCl era la adherencia sobre las células texturizadas, y comprobada la adherencia de las preparadas con 2-(2-aminoetilamino)-etanol, se procede a continuación al estudio de las propiedades ópticas.

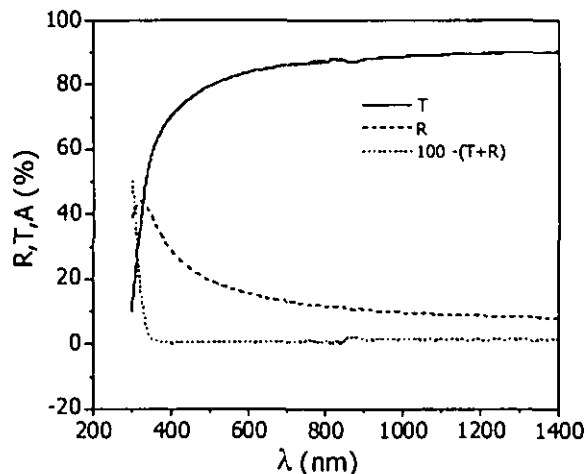


**Figura 105:** Fotografía de microscopio óptico correspondiente a una película de  $\text{TiO}_2$  preparada a partir de soles con catálisis básica, depositada sobre una célula solar texturizada de silicio monocristalino.

### 3.2.2.8 Propiedades ópticas

Las propiedades ópticas de las películas de  $\text{TiO}_2$  fueron analizadas mediante los espectros de transmitancia y reflectancia especular de películas depositadas sobre vidrio, determinándose el índice de refracción y la energía del gap ( $E_g$ ) de las mismas según los procedimientos indicados en los apartados 2.5.6.2 y 2.5.6.3. Las propiedades antireflectantes de las películas fueron evaluadas a partir de los espectros de reflectancia hemisférica obtenidos para películas depositadas sobre células solares texturizadas de silicio monocristalino comerciales. Además, se analizó el efecto de algunos parámetros de preparación de las películas sobre dichas propiedades antireflectantes.

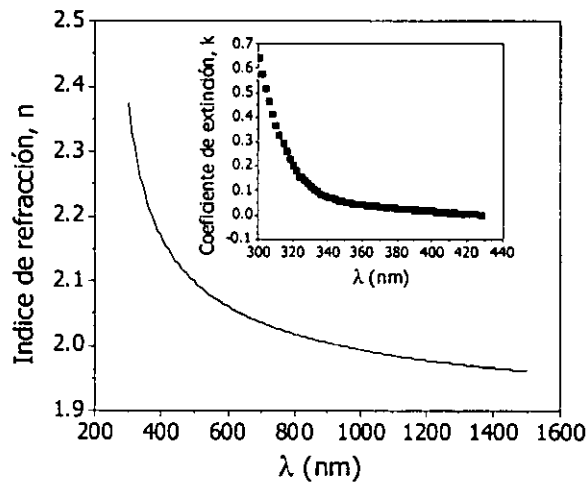
Las películas antireflectantes no sólo tienen que reflejar la menor cantidad posible de radiación solar, sino que además sería conveniente que toda la radiación solar que no se refleje, sea transmitida. Es decir, que no se produzca la absorción de energía por la capa antireflectante, ya que significaría pérdidas para la célula solar. En la Figura 106 se muestran los espectros de transmitancia y reflectancia, y la absorbancia calculada a partir de ellos de una película de  $\text{TiO}_2$  depositada sobre vidrio portaobjeto. En dichos espectros se observa que  $100-(T+R)$ , es decir la absorbancia es prácticamente cero para todo el intervalo de longitudes de onda en el que el silicio es activo (320 - 1200 nm).



**Figura 106:** Espectros de reflectancia hemisférica, transmitancia y absorción de una película de  $\text{TiO}_2$  depositada sobre vidrio portaobjeto.

Este resultado nos indica que la utilización de estos recubrimientos como AR sobre células solares de silicio no darían lugar a pérdidas por absorción en dichas películas.

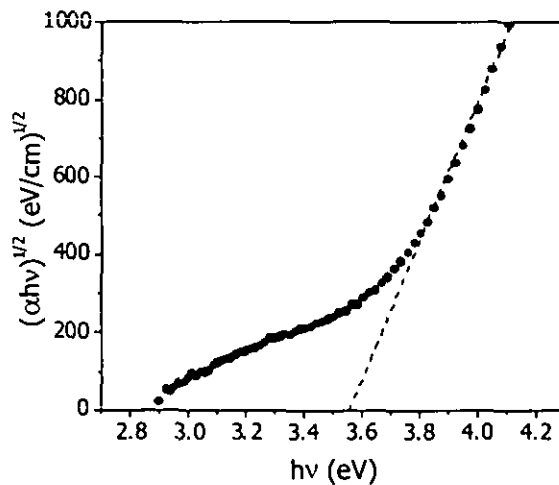
Dado el pequeño espesor de las películas de  $\text{TiO}_2$  preparadas a partir de soles catalizados básicamente que no aparecían máximos y mínimos de interferencia en los espectros de transmitancia y reflectancia (ver Figura 106), con lo que sólo fue posible el cálculo del índice de refracción en algunos casos. En la Figura 107 se muestra a modo de ejemplo la variación del índice de refracción con la longitud de onda para una película de  $\text{TiO}_2$  sinterizada en aire a  $500^\circ\text{C}$ . En general, todas las películas en las que ha podido ser calculado  $n$ , presentan valores de  $n$  semejantes. Estos valores son ligeramente inferiores a los obtenidos para las películas preparadas a partir del sol catalizado con  $\text{HCl}$ , justificándose este hecho con una menor densidad de las películas. En este caso concreto el valor de  $n$  a  $600\text{ nm}$  es de  $2.06$ . No se han observado diferencias importantes entre los valores de  $n$  obtenidos para las películas preparadas con diferentes alcóxidos de titanio, no pudiendo establecerse ninguna relación entre ellos. En la Figura 107 se presentan los valores del coeficiente de extinción ( $k$ ) en función de la longitud de onda, obtenidos para la misma película para la que se han recogido los valores de  $n$ .



**Figura 107:** Índice de refracción y coeficiente de extinción de una película AR de  $\text{TiO}_2$  depositada por sol-gel sobre substrato vidrio porta.

Como se observa en la figura,  $k$  es prácticamente cero para  $\lambda > 380\text{nm}$ , lo que está de acuerdo con los resultados de la Figura 106 que indicaban absorción nula a partir de estas longitudes de onda, y con el hecho de que la película de  $\text{TiO}_2$  es transparente en la región del visible<sup>204</sup>. Los valores de  $k$  obtenidos están de acuerdo con los obtenidos por otros autores para películas de  $\text{TiO}_2$  preparadas tanto por sol-gel como por otros métodos<sup>[204,52,205,206]</sup>.

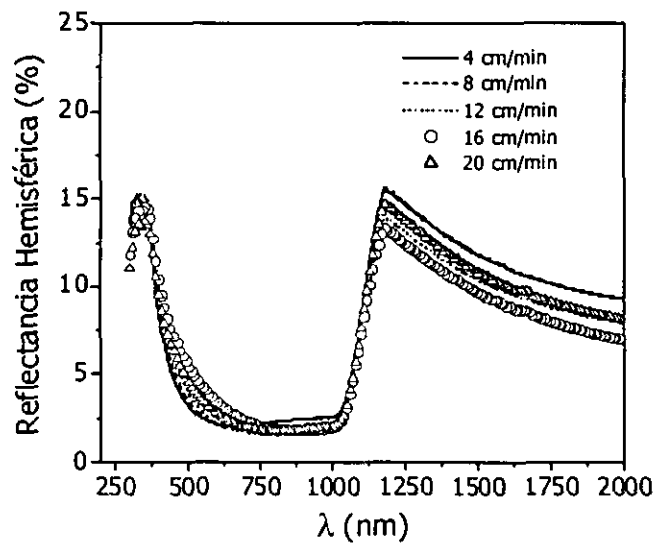
A partir del coeficiente de absorción se ha calculado el valor de la energía del gap ( $E_g$ ) tal y como se explicó en el apartado 2.5.6.3. La Figura 108 muestra a modo de ejemplo la representación de  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  vs.  $h\nu$  para una película de  $\text{TiO}_2$  sinterizada a  $500^\circ\text{C}$ . La extrapolación de la parte lineal de esta representación nos da una estimación del valor de  $E_g$  para una transición indirecta permitida, que es la transición característica del  $\text{TiO}_2$ <sup>182</sup>. El valor obtenido en este caso es  $3.55\text{ eV}$  que es mayor que los obtenidos para películas de anatasa preparadas por otros métodos<sup>[182,207]</sup>, aunque está de acuerdo con el valor obtenido por otros autores que prepararon películas de  $\text{TiO}_2$  por sol-gel<sup>52</sup>.



**Figura 108:** Representación de  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  vs.  $h\nu$  para una película de  $\text{TiO}_2$  preparada a partir de un sol de catálisis básica depositada sobre vidrio porta y sinterizada en aire a  $500^\circ\text{C}$ .

La capacidad de las películas de  $\text{TiO}_2$  para ser utilizadas como AR de células solares texturizadas de silicio monocristalino fue estudiada mediante los espectros de reflectancia hemisférica de células solares comerciales sin capa AR, sobre las que se

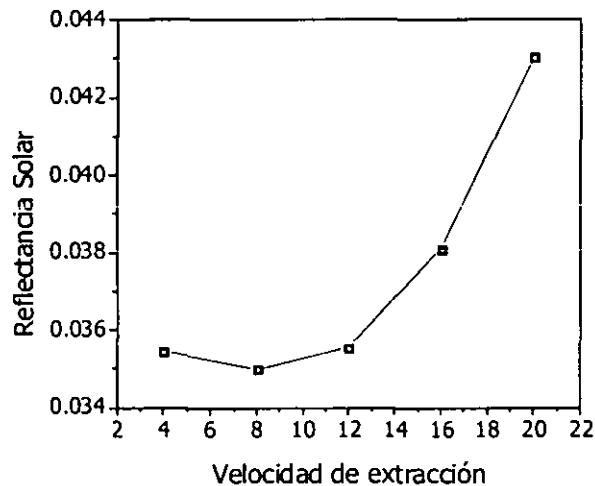
depositó la película de  $\text{TiO}_2$  por sol-gel. En la Figura 109 se han recogido los espectros de reflectancia hemisférica medidos para películas de  $\text{TiO}_2$  depositadas sobre células texturizadas de silicio monocristalino obtenidas a diferentes velocidades de extracción y sinterizadas a  $500^\circ\text{C}$  en aire. En esta gráfica se observa cómo el mínimo de reflectancia es desplazado hacia longitudes de onda mayores con el aumento de la velocidad de extracción. Este desplazamiento es debido al aumento de espesor de las películas de  $\text{TiO}_2$  con la velocidad de extracción. De esta manera, la posición del mínimo de reflectancia puede ser fácilmente situada a la longitud de onda adecuada mediante la variación de la velocidad de extracción.



**Figura 109:** Espectros de reflectancia hemisférica de películas de  $\text{TiO}_2$  obtenidas a varia velocidades de extracción y depositadas sobre células texturizadas de silicio monocristalino.  $T^a$  de sinterizado:  $400^\circ\text{C}$

La reflectancia solar AM1.5 para un intervalo de longitudes de onda desde 320 nm hasta 1120 nm, que es el intervalo de operación de las células solares de silicio, fue calculada mediante la ecuación [45] a partir de los espectros de reflectancia hemisférica mostrados en la Figura 109. Los resultados obtenidos se encuentran representados en la Figura 110 en función de la velocidad de extracción utilizada para la preparación de las películas. Para todas las velocidades de extracción utilizadas se obtienen valores inferiores

a 0.044, siendo la reflectancia solar calculada para la célula sin capa antireflectante de 0.090. La menor reflectancia solar se obtiene para la película depositada a 8 cm/min, es decir, que esta película es la que permite que la célula absorba una mayor cantidad de fotones solares. Los valores de espesor de estas películas obtenidos por interferometría de rayos X fueron 42, 50 y 52 nm para unas velocidades de extracción de 8, 12 y 16 cm/min, lo cual pone de manifiesto que variaciones muy pequeñas en el espesor de las películas tienen un importante efecto en las propiedades antireflectantes. Ese hecho corrobora la importancia de ajustar el espesor de la película AR para optimizar sus propiedades. Por tanto, se obtiene experimentalmente que el espesor óptimo de la película de  $\text{TiO}_2$  para ser utilizada como AR de células texturizadas de silicio monocristalino con película pasivante de  $\text{SiO}_2$ , es de alrededor de 40 nm

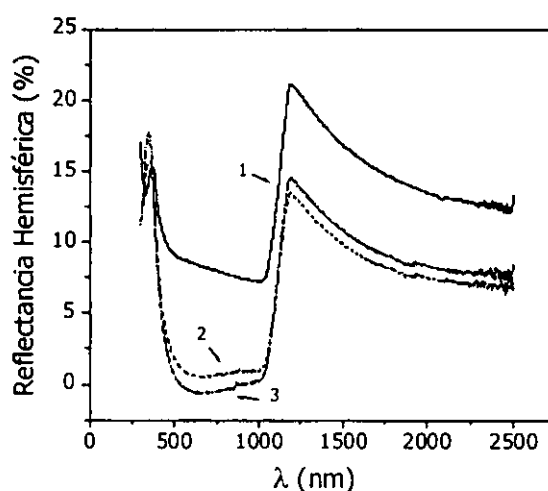


**Figura 110.** Reflectancia solar calculada a partir de los espectros de reflectancia hemisférica en función de la velocidad de extracción utilizada para la preparación de las películas de  $\text{TiO}_2$ .

La atmósfera del sinterizado de las películas influye tanto en su composición como en sus propiedades estructurales y morfológicas, tal y como se mostró en los apartados 3.2.2.5, 3.2.2.6 y 3.2.2.7. Yoldas<sup>208</sup> observó que las películas de  $\text{TiO}_2$  sinterizadas a vacío tenían índices de refracción mayores que las preparadas en las mismas condiciones pero sinterizadas en aire. Este resultado fue justificado por un aumento de la densificación de

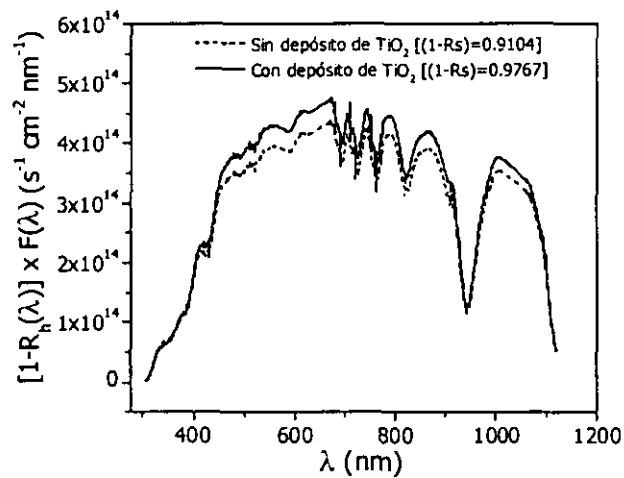


la película, ya que en ausencia de oxígeno los enlaces terminales de la red se ven forzados a compartir el oxígeno, creándose una red de óxido más apretada. En nuestro caso, dada la dificultad encontrada para calcular el índice de refracción de algunas películas no ha podido ser comprobado este hecho, aunque si se han recogido los espectros de reflectancia hemisférica de películas preparadas en las mismas condiciones pero sinterizadas en aire y vacío depositadas sobre las células texturizadas de silicio monocristalino, para comprobar el efecto de la atmósfera de sinterizado en las propiedades AR. Dichos espectros se muestran en la Figura 111 junto con el espectro obtenido para la célula solar texturizada sin capa AR, para su comparación. Como se puede observar, la utilización de vacío durante el proceso de sinterizado de las películas mejora considerablemente las propiedades antirreflectantes de estas películas para células solares de silicio monocristalino texturizado. Teniendo en cuenta los resultados obtenidos por Yoldas, esto puede ser debido a un mejor ajuste entre los índices de refracción de la película y el sustrato.



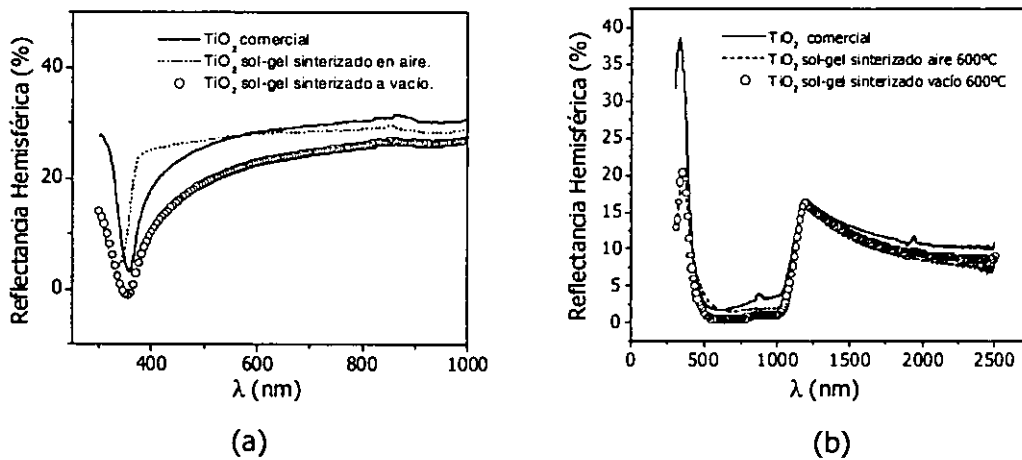
**Figura 111:** Espectros de reflectancia hemisférica de: célula de silicio monocristalino texturizada sin AR (1); célula de silicio monocristalino texturizada con película AR de  $\text{TiO}_2$  depositada por sol-gel y sinterizada en aire (2); célula de silicio monocristalino texturizada con película AR de  $\text{TiO}_2$  depositada por sol-gel y sinterizada a vacío (3).

Para determinar la efectividad de las películas como antireflectantes se calculó la absorbancia solar ( $1-R_s$ ) que representa la fracción de fotones que son absorbidos por la célula, para generar pares electrón-hueco y se representó el producto de la distribución espectral AM1.5 y la absorbancia solar en función de la longitud de onda antes y después de la deposición de la película de  $TiO_2$ . En la Figura 112 se muestra esta representación para el caso particular de una película de  $TiO_2$  sinterizada a  $600^\circ C$  en aire. El valor de absorbancia solar calculado para una oblea de silicio monocristalino texturizada es de 0.869, y este valor se incrementa a 0.910 después del proceso de difusión mediante el que se realiza la unión p-n y durante el cual se forma la película pasivante de  $SiO_2$ , que también actúa como antireflectante. En la representación de la Figura 112 se observa que el aumento en la fracción de fotones absorbidos por la célula después de la deposición de la película de  $TiO_2$  se produce en todo el intervalo de longitudes de onda de interés, siendo más destacado entre 430 nm y 900 nm. El valor de absorbancia solar se aumenta de 0.910 a 0.977 después de la deposición de la película, lo que significa un aumento del 7%.



**Figura 112:** Producto de la irradiancia espectral de fotones AM1.5 y la fracción de fotones absorbidos por la célula en función de la longitud de onda, antes y después de depositar la película AR de  $TiO_2$  por sol-gel.

Una vez comprobada la efectividad de las películas de  $\text{TiO}_2$  preparadas por sol-gel como antireflectantes de células solares de silicio monocristalino pulido, se realizó la comparación de estas películas con la película AR utilizada por el fabricante en la preparación de las células comerciales. Esta película era depositada mediante CVD. En la Figura 113 se han recogido los espectros de reflectancia hemisférica obtenidos cuando la película AR comercial es depositada tanto sobre una oblea de silicio monocristalino pulido como sobre la célula texturizada de silicio monocristalino, junto con los obtenidos para películas preparadas por sol-gel y sinterizadas en aire y vacío, a una temperatura de  $600^\circ\text{C}$ .



**Figura 113:** Comparación de las propiedades antireflectantes de las películas de  $\text{TiO}_2$  preparadas por sol-gel y la película de  $\text{TiO}_2$  utilizada en la célula solar comercial. (a) sustrato: silicio monocristalino pulido; (b) sustrato: célula texturizada silicio monocristalino

Cuando el sustrato utilizado es silicio pulido, la película de  $\text{TiO}_2$  comercial presenta un mínimo a alrededor de  $360\text{ nm}$ , mientras que la película preparada por sol-gel y sinterizada al aire, muestra un mínimo de igual intensidad pero desplazado hacia longitudes de onda menores, indicando un menor espesor de la película. Cuando la película preparada por sol-gel es sinterizada a vacío, se obtiene un mínimo ligeramente desplazado a longitudes de onda menores respecto a la comercial, pero de intensidad considerablemente mayor, es decir sus propiedades antireflectantes sobre silicio pulido son mejores que la película de  $\text{TiO}_2$  utilizada comercialmente como antireflectante de las células. Al comparar los espectros de reflectancia obtenidos cuando las películas son

depositadas sobre la célula texturizada, se observa que las películas de  $\text{TiO}_2$  preparadas por sol-gel, presentan mejores propiedades AR que la película de  $\text{TiO}_2$  depositada por CVD, tanto cuando son sinterizadas en aire como a vacío, siendo más destacables los resultados cuando el sinterizado es a vacío. Además, esta menor reflectancia se produce en todo el intervalo de longitudes de onda medido.

Antes de la preparación de las células solares, es posible predecir el comportamiento de las películas en las células mediante el cálculo de la densidad de corriente de cortocircuito teórica que puede ser obtenida de la célula. Esta densidad de corriente viene dada por la ecuación<sup>209</sup>:

$$j_{sc} = \frac{e}{hc} \int_{\lambda} QE(\lambda) \cdot F(\lambda) \lambda d\lambda \quad [46]$$

donde  $e$  es la carga del electrón,  $QE(\lambda)$  es la eficiencia cuántica externa de la célula,  $F(\lambda)$  es el flujo de fotones del espectro solar AM1.5,  $h$  es la constante de Planck y  $c$  la velocidad de la luz.

A partir de la medida de la respuesta espectral de la célula ( $SR(\lambda)$ ), se obtiene la eficiencia cuántica externa, ya que están relacionadas mediante la ecuación:

$$QE(\lambda) = \frac{SR(\lambda) \cdot h \cdot c}{e \cdot \lambda} \quad [47]$$

A su vez la eficiencia cuántica externa está relacionada con la eficiencia cuántica interna ( $IQE(\lambda)$ ) mediante la ecuación:

$$QE(\lambda) = IQE(\lambda) \cdot (1 - R(\lambda)) \quad [48]$$

Siendo  $R(\lambda)$  la reflectancia hemisférica de la célula.

Por tanto la densidad de corriente de cortocircuito viene dada por la siguiente relación:

$$j_{sc} = \frac{e}{hc} \int_{\lambda} F(\lambda) \cdot IQE(\lambda) \lambda [1 - R(\lambda)] d\lambda \quad [49]$$

de manera que mediante la medida de la reflectancia y el cálculo de eficiencia cuántica interna a partir de la respuesta espectral de una célula, se puede obtener la densidad de corriente de cortocircuito teórica que se obtendría con la utilización de las películas AR.

En la Tabla 26 se han recogido las densidades de corriente de cortocircuito que se han calculado a partir de los espectros de reflectancia y de la respuesta espectral, para una célula comercial sin AR, para una célula comercial con AR depositada por CVD y para dos células comerciales con AR preparado por sol-gel y sinterizado a 525°C en aire y vacío. Los resultados obtenidos indican que se obtiene una mejora en la corriente de cortocircuito de la célula cuando se añade una película antireflectante. Esta mejora es del 5.5% para la deposición de la película de TiO<sub>2</sub> por CVD, siendo superior en el caso de las películas obtenidas por sol-gel. Así, para la película de TiO<sub>2</sub> depositada por sol-gel y sinterizada al aire, se obtiene un aumento del 7.7% en la densidad de corriente de cortocircuito, mientras que cuando el sinterizado se realizaba a vacío, el aumento producido era de 8.9%. Por lo tanto, tal y como se mostró en los espectros de reflectancia hemisférica, las películas de TiO<sub>2</sub> preparadas en el desarrollo de esta tesis, no sólo son válidas para su aplicación como antireflectantes de las células texturizadas de silicio monocristalino, sino que dan lugar a un incremento de la densidad de corriente de cortocircuito mayor que la película de TiO<sub>2</sub> que se utiliza actualmente en el proceso de fabricación de dichas células, lo cual se traduciría en un aumento de la eficiencia de las células.

**Tabla 26:** Densidades de corriente de cortocircuito ( $j_{sc}$ ) calculadas para las células comerciales sin AR y con AR depositado por CVD y por sol-gel.

	<b>Jsc (mA/cm<sup>2</sup>)</b>
<b>Célula sin AR</b>	28.89
<b>Célula con AR comercial</b>	30.48
<b>Célula con AR sol-gel sinteriz. aire</b>	31.12
<b>Célula con AR sol-gel sinteriz. vacío</b>	31.45

### 3.2.2.9 Células solares

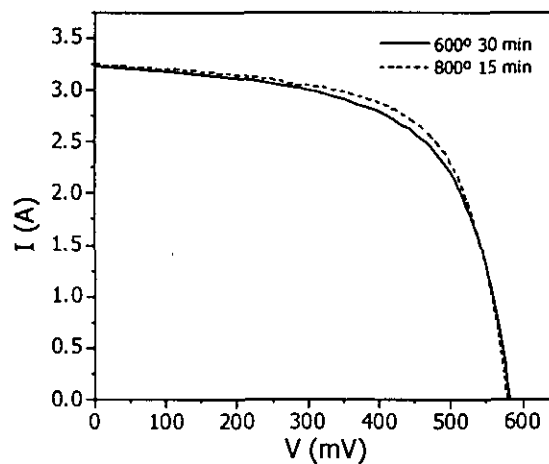
Finalmente, se llevó a cabo la preparación de células solares con películas antireflectantes de  $\text{TiO}_2$  depositadas por sol-gel. Para ello se depositaron las películas sobre las células texturizadas de silicio monocristalino comerciales, depositándose posteriormente los contactos eléctricos posteriores y frontales mediante el proceso utilizado habitualmente en la cadena de fabricación de las células (serigrafía). El área de dichas células era de  $105 \text{ cm}^2$ . Se hicieron series de 7 células preparadas en las mismas condiciones, obteniéndose los mismos resultados para las 7 células. Este hecho pone de manifiesto la extraordinaria reproducibilidad del proceso sol-gel, lo que lo hace favorable para las aplicaciones industriales. Se realizaron tres series de películas preparadas a partir del mismo sol y a la misma velocidad de extracción, variando las condiciones del sinterizado. Así, la serie 1 fue sinterizada a  $600^\circ\text{C}$  a vacío, la serie 2 a  $600^\circ\text{C}$  pero en aire y la serie 3 a vacío a  $800^\circ\text{C}$ . En la Tabla 27 se han recogido los parámetros característicos de una célula de cada serie. Estos parámetros fueron medidos con los simuladores utilizados en la fábrica para la clasificación de las distintas células. Asimismo, las curvas I-V correspondientes a las células de la serie 1 y serie 3 se han representado en la Figura 114.

**Tabla 27:** *parámetros característicos de células texturizadas de silicio monocristalino, preparadas con películas antireflectantes depositadas por sol-gel.*

Célula	Jsc (A)	Voc (mV)	Factor de Forma	Eficiencia (%)
<b>SERIE 1</b>	3.221	582	61.9	11.6
<b>SERIE 2</b>	3.221	581	67.2	12.6
<b>SERIE 3</b>	3.244	579	64.5	12.1

No se han encontrado diferencias importantes en las corrientes de cortocircuito de las tres series, y los valores de eficiencia obtenidos son menores que los obtenidos cuando se utiliza el AR del proceso de fabricación (aprox. 14.5%). Estas menores eficiencias son debidas sobre todo a un factor de forma bajo. Así, cabe destacar que las células de la serie 1 presentan una eficiencia menor que las de la serie 2, cuando se ha comprobado y demostrado que las propiedades antireflectantes de las películas sinterizadas a vacío eran mejores que las sinterizadas en aire. El bajo factor de forma que se confirma con la forma de la curva I-V (alta resistencia en serie), es típico de un

proceso de deposición de los contactos eléctricos por serigrafía no optimizado. En este proceso, los metales deben atravesar la capa antireflectante ayudados por pequeñas bolitas de óxido metálico, denominadas fritas, que forman eutéctico con dicha capa y permiten que el metal haga contacto con el silicio. Este contacto debe ser lo más óhmico posible pero sin cortocircuitar la unión p-n. Si la película AR no actúa como barrera que frene el paso de las fritas lo suficiente, en algunos puntos los metales pueden perforar la unión cortocircuitando la célula en esos puntos. Por lo tanto, este proceso tiene que ser optimizado al cambiar la película antireflectante ya que las propiedades morfológicas y estructurales de esta película determinan las condiciones en las que se tiene que realizar la deposición óptima de los contactos. Así, tal y como se ha presentado en los apartados 3.2.2.6 y 3.2.2.7, las películas sinterizadas a vacío presentan un tamaño de cristalito menor y una morfología más porosa que las sinterizadas en aire, lo que da lugar a un factor de forma menor para las películas de la serie 1 y por tanto, a una menor eficiencia.



**Figura 114:** Curvas características I-V de células texturizadas de silicio monocristalino con películas antireflectantes depositadas por sol-gel.

Si comparamos los resultados obtenidos para las películas sinterizadas a vacío a distintas temperaturas (serie 1 y serie 3), nos encontramos con que las células con capas AR sinterizadas a mayor temperatura tienen eficiencias mayores, con un factor de forma superior, y tal y como se muestra en las curva I-V (Figura 114), una menor resistencia en

serie. Este hecho también se explica por los resultados obtenidos mediante microscopía electrónica de transmisión y difracción de electrones, que indicaban una mayor cristalinidad y un mayor tamaño de cristal para las películas sinterizadas a 800°C. Esto da lugar a películas menos porosas que actúan como una barrera más resistente frente a la penetración de los metales en la unión p-n de la célula, evitando la formación de cortocircuitos.

De los resultados obtenidos en este apartado se puede concluir que las eficiencias obtenidas en los dispositivos preparados con películas antireflectantes depositadas por sol-gel no son tan altas como se esperaría dadas las propiedades antireflectantes de dichas películas. Estas menores eficiencias son producidas por un factor de forma bajo, es decir, una resistencia en serie alta, como consecuencia de un proceso de deposición de los contactos eléctricos por serigrafía no optimizado para estas películas AR. Por lo tanto, se obtendrían mejores resultados en los dispositivos en los que se optimizara la deposición de los contactos metálicos. Por otro lado, se ha puesto de manifiesto que no sólo son importantes las propiedades antireflectantes de las películas, sino que sus propiedades morfológicas y estructurales también juegan un importante papel para su utilización en dispositivos comerciales, pudiéndose variar dichas propiedades con las condiciones de preparación. Finalmente, cabe destacar la gran reproducibilidad obtenida, presentando al método sol-gel como un atractivo competidor de los métodos convencionales de vacío para la producción industrial de películas antireflectantes para células texturizadas de silicio monocristalino, y en general, para cualquier tipo de células de silicio.



## **4 CONCLUSIONES**

- Se ha llevado a cabo la preparación y estudio de dos tipos de materiales por el método sol-gel para su aplicación en dispositivos fotovoltaicos y se ha demostrado su aplicabilidad en dichos dispositivos. En concreto se ha realizado la preparación y caracterización de películas antireflectantes de  $\text{TiO}_2$  para células de silicio monocristalino texturizadas, y la preparación y caracterización de películas barrera de  $\text{SiO}_2$  para su aplicación en células de lámina delgada sobre sustratos flexibles.
- Los resultados obtenidos presentan al método sol-gel como un atractivo competidor de los métodos de vacío para la producción industrial de películas.

### **Películas de $\text{SiO}_2$**

- Se ha optimizado la composición del sol precursor de manera que se obtengan películas de espesores altos, homogéneas y adherentes, sin la presencia de grietas. Se ha encontrado que es necesario realizar tratamientos térmicos con temperaturas superiores a  $650^\circ\text{C}$  para la eliminación total de los restos orgánicos y la obtención del óxido inorgánico puro.
- Se ha realizado el estudio de varios materiales metálicos (titanio, acero ferrítico y Kovar<sup>®</sup>) para su utilización como sustratos de células solares flexibles de lámina delgada y se ha comprobado la estabilidad del sistema sustrato- $\text{SiO}_2$  durante la deposición del absorbente. Los problemas de adhesión observados cuando se utiliza Kovar<sup>®</sup> como sustrato han sido explicados por las variaciones en composición y estructura que se producen en este material a temperaturas superiores de  $500^\circ\text{C}$ .
- El espesor de las películas de  $\text{SiO}_2$  puede ser fácilmente controlado mediante la concentración y viscosidad del sol precursor y la velocidad de extracción. Por otro lado, es necesario mantener constante la temperatura del sol así como las condiciones de sinterizado para obtener una buena reproducibilidad. Es posible la utilización de altas velocidades de calentamiento, lo cual no afecta ni al espesor y ni a la densidad de las películas y sin embargo reduce el tiempo de preparación de las mismas.
- Las películas de  $\text{SiO}_2$  obtenidas por sol-gel producen un importante suavizado y nivelado de la superficie tanto de los sustratos metálicos como de películas depositadas por técnicas de vacío, disminuyendo su rugosidad superficial. Este efecto aumenta con el espesor de las películas o con el nº de capas depositadas.

- Se ha comprobado la capacidad protectora de las películas sobre los sustratos metálicos actuando como una efectiva barrera frente a la difusión de oxígeno y protegiendo de esta manera a los metales frente a la oxidación.
- No ha sido posible obtener un aislamiento eléctrico completo de los sustratos metálicos estudiados mediante la deposición de películas de SiO<sub>2</sub> por sol-gel, si bien se han obtenido muy buenos resultados de aislamiento al combinar películas preparadas por este método y por pulverización catódica.
- Las células solares preparadas sobre los tres sustratos metálicos seleccionados recubiertos con películas de SiO<sub>2</sub> depositadas por sol-gel, presentan eficiencias por encima del 11%. La mejor eficiencia se obtiene para sustratos de titanio (12.5%) no habiéndose encontrado en la bibliografía eficiencias mayores a éstas para dispositivos preparados sobre titanio. La utilización de bicapas de SiO<sub>2</sub> depositadas por sol-gel, da lugar a la aparición de grietas en las distintas películas que forman la célula solar, produciendo cortocircuitos en la misma.
- La difusión de elementos del sustrato metálico en la célula solar se reduce considerablemente mediante la deposición de las películas de SiO<sub>2</sub> por sol-gel, siendo esta reducción mayor que la obtenida con películas depositadas por pulverización catódica del doble de espesor.

### **Películas antireflectantes de TiO<sub>2</sub>**

Las películas antireflectantes de TiO<sub>2</sub> se han preparado a partir de soles precursores con catálisis ácida y con catálisis básica.

- Los soles precursores presentan una gran estabilidad temporal lo que permite una gran reproducibilidad de las películas de TiO<sub>2</sub>. Asimismo se ha comprobado la excelente reproducibilidad del proceso de preparación de dichas películas, lo que resulta de especial interés para su aplicación en procesos industriales.
- La evolución térmica de los soles precursores indica que son necesarias temperaturas más altas para la obtención del TiO<sub>2</sub> puro en el caso de los soles catalizados con una base.

- Se ha observado que el espesor de las películas varía con la concentración del sol y con la velocidad de extracción. Asimismo, se ha observado la influencia del sustrato utilizado y de la atmósfera del sinterizado en el espesor de las películas preparadas a partir de soles con catálisis básica.
- En general, las propiedades estructurales de las películas se ven afectadas por el sustrato utilizado y por la atmósfera en la que el tratamiento térmico se lleva a cabo. Asimismo, se ha visto que la cristalinidad y el tamaño de cristal aumentan con la temperatura del sinterizado. Las películas de  $\text{TiO}_2$  preparadas a partir de soles con catálisis ácida cristalizan a temperaturas inferiores que las películas preparadas a partir de soles con catálisis básica. Por el contrario, la transición de la fase anatasa a la fase rutilo se ve dificultada en las películas preparadas a partir de soles catalizadas con un ácido.
- Las películas de  $\text{TiO}_2$  preparadas a partir de soles con catálisis ácida presentan unas propiedades ópticas adecuadas para ser utilizadas como capas antireflectantes de células solares texturizadas de silicio monocristalino. Así, se obtiene una mejora del 41% en la absorción de sustratos de silicio pulido con la deposición de estas películas. Sin embargo presentan problemas de adherencia sobre la superficie texturizada de las células de silicio monocristalino, no pudiendo ser aplicadas como capas antireflectantes en este tipo de células.
- La utilización de vacío durante el tratamiento térmico de las películas preparadas a partir de soles con catálisis básica dificulta la eliminación de los residuos orgánicos, y por tanto la formación del  $\text{TiO}_2$ . Esto hace que la temperatura de cristalización sea mayor que cuando el tratamiento térmico se realiza en aire. Asimismo, la morfología y las propiedades antireflectantes de estas películas se ven afectadas por la atmósfera utilizada durante el tratamiento térmico.
- Las películas de  $\text{TiO}_2$  preparadas a partir de soles con catálisis básica no presentan problemas de adherencia sobre la superficie texturizada de las células de silicio monocristalino. Además sus propiedades antireflectantes son mejores que las de la película de  $\text{TiO}_2$  preparada por CVD y utilizada comercialmente como antireflectante de las células. Sin embargo, los dispositivos preparados con las capas antireflectantes depositadas por sol-gel presentan eficiencias inferiores a lo esperado según sus propiedades ópticas. Esto es debido a que el proceso de deposición de los contactos

eléctricos no está optimizado para estas películas. Este hecho pone de manifiesto que no sólo son importantes las propiedades antireflectantes de las películas, sino que sus propiedades morfológicas y estructurales también juegan un importante papel para su utilización en dispositivos comerciales, pudiéndose variar dichas propiedades con las condiciones de preparación.

## **5 REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS**

- 
- <sup>1</sup> E. Becquerel C.R.Acad. Sci. 9 (1839) 561
- <sup>2</sup> D. M Chapin, C.S. Fuller and G. L. Pearson, J. Appl. Phys. 25 (1954) 676
- <sup>3</sup> D.C. Reynolds, G. Leies, L.L. Antes and R.E. Marburger, Phys. Rev. 96 (1954) 533
- <sup>4</sup> E. Lorenzo, *Solar Electricity, Engineering of Photovoltaic systems*, Progensa, (1994)
- <sup>5</sup> S.T. Wenham, M.A Green, M.E Wat, *Applied Photovoltaics*, ISBN 0867589094
- <sup>6</sup> M. Born, E. Wolf, *Principles of Optics*, Pergamon, Oxford, 1975
- <sup>7</sup> T. Markvart (ed.), *Solar Electricity*, John Wiley & sons, (1995)
- <sup>8</sup> CIEMAT (eds), *Fundamentos, Dimensionado y Aplicaciones de la energía Solar Fotovoltaica*, Serie Ponencias, 2001.
- <sup>9</sup> D.C. Wong, A. Waugh, Mat. Res. Symp. Proc. Vol 426, (1996) 503
- <sup>10</sup> T.H. Elmer, F.W. Martin, Ceramic Bulletin 58 (11) (1979) 1092
- <sup>11</sup> B.E. Yoldas, D.P. Partlow, Applied Optics, 23 (1984)
- <sup>12</sup> N. Martín Chivelet, "Estudio de la influencia de la reflexión, el ángulo de incidencia y la distribución espectral de la radiación solar en los generadores fotovoltaicos", Tesis Doctoral. Escuela Técnica superior de Telecomunicación, Universidad Politécnica de Madrid, 1999.
- <sup>13</sup> P. Nubile, Thin Solid Films, 342 (1999) 257
- <sup>14</sup> O.S. Heavens, *Optical Properties of Thin Films*, Dover Ed. London, 1991
- <sup>15</sup> A. Morales, Bol. Soc. Esp. Cerámica y vidrio 35(6) (1996) 403
- <sup>16</sup> M. Powalla and B. Dimmler. 17<sup>th</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conference, Munich, 2001
- <sup>17</sup> H.W. Schock and F. Pfisterer, Proc. of 16<sup>th</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conference, Glasgow, (2000) 269
- <sup>18</sup> M.A. Contreras, B. Egaas, K. Ramanathan, J. Hiltner, A. Swartzlander, F. Hason and R. Noufi, Progr. Photovolt: Res. Appl. 7 (1999) 311
- <sup>19</sup> R. Bayón. "Materiales policristalinos depositados por baño químico alternativos al sulfuro de cadmio para su aplicación en células solares de lámina delgada" Tesis Doctoral, UAM, 2000.

- 
- <sup>20</sup> A.N. Tiwari, A. Romeo, D. Baetzner and H. Zogg. *Progr. Photovolt: Res. Appl.* 9 (2001) 211
- <sup>21</sup> M. Hartmann, M. Schmidt, A. Jasenek, H.W. Shock, F. Kessler, K. Herz and M. Powalla, *Proc of the 28<sup>th</sup> IEEE Phot. Spec. Conf.* (2000) 638
- <sup>22</sup> M. Yamaguchi. *J. Appl. Phys.* 78 (1995) 1476
- <sup>23</sup> A. Jasenek and U. Rau. *J. Appl. Phys.* 90 (2001) 650
- <sup>24</sup> D. Rudmann, F.J. Haug, M. Krejci, H. Zogg and A.N. Tiwari. *Proc. of the 16<sup>th</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conference, Glasgow,(2000)* 298
- <sup>25</sup> J.R. Tuttle, A.Szalaj and J. Keane, *Proc of the 28<sup>th</sup> IEEE Phot. Spec. Conf.* (2000) 1042
- <sup>26</sup> N.G. Dhere, S.R. Ghongadi and M.B. Pandit *proc of the 17<sup>th</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conference, Munich( 2001)*
- <sup>27</sup> N.G. Dhere, S.R. Ghongadi, M.B. Pandit, A.H. Jahagirdar, D. Scheiman, *Prog. Photovolt: Res. Appl.* 10 (2002) 407
- <sup>28</sup> M. Shane and M.L. Mecartney, *J. Mat. Sci.* 25 (1990) 1537
- <sup>29</sup> P.P. Trzaskoma-Paulette and A. Nazeri, *J. Electrochem.Soc.* 144,4 (1997) 1307
- <sup>30</sup> R.M. Burns and W.W. Bradley, *Protective Coatings for metals* pp 592-595, Reinhold Publising Corp. New York (1955)
- <sup>31</sup> E. Lang,(ed.) *Coatings for High Temperature Applications*, Applied Science, London, 1983
- <sup>32</sup> Ebelmen: *Ann.* 57 (1846) 319
- <sup>33</sup> J. Livage, M. Henry, C. Sanchez, *Prog. Solid St. Chem.* 18 (1988) 259
- <sup>34</sup> K. Kamiya, S. Sakka, Y. Tatemichi.*J. Mater Sci.* 15, (1980) 1765
- <sup>35</sup> M. A. Villegas Broncano. "Preparación y estudio de vidrios obtenidos por el procedimiento sol-gel". Tesis Doctoral. 1987, UAM.
- <sup>36</sup> E.J. A. Pope, J.D. Mackenzie, *J. Non-Cryst. Solids*, 106 (1988) 236
- <sup>37</sup> Y. Mita, T. Yoshida, T. Yagami, S. Shionoya, *J. Appl. Phys.* 71(2) (1992) 938
- <sup>38</sup> M. Yamane, J.B. Caldwell, D.T. Moore, *J. Non-Cryst. Solids* 85 (1986) 244
- <sup>39</sup> D.R. Uhlmann, D.R. Ulrich (eds.) *Ultrastructure Processing of Advanced Materials*, Willey and sons, New York, 1992. pp. 509-517



- 
- <sup>40</sup> M. Yamane, A. Yasumori, M. Iwasahi, K. Hayashe, *Sol-gel Optics*, *Proced. SPIE* 1328 (1990) 133.
- <sup>41</sup> G.W. Scherer, J.C. Luong, *J. Non-Cryst. Solids* 63 (1984) 163
- <sup>42</sup> L.L. Hench, *J. Non-Cryst. Solids* 82 (1986) 1
- <sup>43</sup> K. Susa y col. *Electronics Lett.* 18 (1982)499
- <sup>44</sup> V. Baran, K. Stamberg, M. Tympl, J. Kinzelova, *J. Nucl. Matl.* 58 (1975) 59
- <sup>45</sup> A. Ueno, H. Susuki, Y. Kotera, *J. Chem. Soc. Farady Trans.* 79 (1983) 127
- <sup>46</sup> L.C. Klein (ed). *Sol-Gel Technology For Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics Ans Specilty Shapes*, Noyes pulications, New Jersey (1988).
- <sup>47</sup> C.J. Brinker, G.W. Scherer, *Sol-gel Science*, Academic Press, San Diego (1990)
- <sup>48</sup> W. Geffchen, E. Berger, Deutsches Reichspatent n° 736411 (6-Mayo 1939).
- <sup>49</sup> C. Sanchez, J. Livage, M. Henry, F. Babonneau, *J. of Non-Cryst. Solids* 100 (1988) 65
- <sup>50</sup> R.A. Assink, B.D. Kay, *J. Non-Cryst. Solids* 99 (1988)359
- <sup>51</sup> D.R. Uhlmann, D.R. Ulrich (eds.) *Ultrastructure Processing of Advanced Materials*, Willey and sons, New York, 1992. Pag. 77
- <sup>52</sup> P. Chrysicopoulou, D. Davazoglou, C. Trapalis, G. Kordas, *Thin Solid Films* 323 (1998) 188
- <sup>53</sup> O. Harizanov, A. Harizanova, *Solar Energy Materials & Solarr Cells* 63 (2000) 185-195
- <sup>54</sup> Q. Fan, B. McQuillin, A.K. Ray, M.L. Turner, A.B. Seddon, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 33 (2000) 2683
- <sup>55</sup> M. Kallala, C. Sanchez, B. Cabane, *J. of Non-Cryst. Solids* 147&148 (1992) 189
- <sup>56</sup> D.C. Bradley, R.C. Mehrotra, D.P. Gaur, *Metal Alkoxides*, Academic Press, N.Y. (1978).
- <sup>57</sup> B.E. Yoldas, *J. of Materials Science* 21 (1986) 1087
- <sup>58</sup> J.D. Wright and N.A.J.M Sommerdijk, "*Sol-Gel Materials, Chemistry and Applications*" Gordon and Breach Science Publishers, pág. 20 (2001)
- <sup>59</sup> M. Langlet, C. Vautey, N. Mazeas, *Thin Solid Films* (1997) 25
- <sup>60</sup> L.E. Scriven, *Mater. Res. Soc. Symp.* 121 (1988) 717
- <sup>61</sup> B.E. Yoldas, T.W. O'Keeffe, *Appl. Optics* 18 (1979) 3133

- 
- <sup>62</sup> K. Cathro, D. Constable, T. Solaga, *Solar Energy*, 32 (1984) 573
- <sup>63</sup> D.W. Hewak, J.W.Y. Lit, *Can. J. Phys.* 66 (1988) 861
- <sup>64</sup> G. San Vicente, A. Morales, M.T. Gutierrez, *Thin Solid Films* 391 (2001) 133
- <sup>65</sup> H. Dislich, E. Hussmann, *Thin Solid Films*, 77 (1981) 129
- <sup>66</sup> B. Higgins, *Phys. Fluids*, 29 (1986) 3522
- <sup>67</sup> D. Chen, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 68 (2001) 313 y referencias en él incluidas
- <sup>68</sup> P. Hinz, H. Dislich, *J. Non-Cryst. Solids* 82 (1986) 411
- <sup>69</sup> P. Innocenzi, M.O. Abdirashid, M. Gugliemi, *J. Sol-gel Sc. & Tech. Vol. 3*, (1994) 47
- <sup>70</sup> D.Kundu, I. Honma, T. Osawa, H. Komiyama *J. A. Ceram. Soc.* 77 (1994) 1110
- <sup>71</sup> B.E. Yoldas, *J. Non-Cryst. Solids* 38&39 (1980) 81
- <sup>72</sup> R.B. Petit, C.J. Brinker, C.S.Ashley, *Solar Cells* 15 (1985) 267
- <sup>73</sup> B.E. Yoldas, D.P. Partlow. *Thin Solid Films*, 129 (1985) 1
- <sup>74</sup> N.J. Arfsten, *J. Non-Cryst. Solids*, 63 (1984) 243
- <sup>75</sup> T.M. Racheva, G.W. Critchlow, *Thin Solid Films* 292 (1997) 299
- <sup>76</sup> Y. Djaoued, V.Hong Phong, S. Badilescu, P.V. Ashrit, F.E: Girouard, V-V. Truong, *Thin Solid Films* 293 (1997) 108
- <sup>77</sup> G. Yi, Z. Wu, M. Sayer. *Journal Applied Physics* 64 (1988) 2717
- <sup>78</sup> C.D.E. Lakeman, J.F. Campion, D.A. Payne, *Ceramic Transactions* 25 (1992) 413
- <sup>79</sup> K.D. Budd, S.K. Dey, D.A. Payne, *Brit. Ceram. Proc.* 36 (1985) 107
- <sup>80</sup> B.A. Tuttle, *MRS Bulletin* (1987) 40
- <sup>81</sup> H. Unuma, K. Tonooka, Y. Suzuki, T. Furusaki,, K. Kodaira, T. Matsushita, *J. Mat. Sci. Lett.* 5 (1986) 1248
- <sup>82</sup> H. Lisong, S. Sakka, *J. Non-Cryst. Solids* 112 (1989) 424
- <sup>83</sup> D.P. Partlow, S.R. Gurkovich, K.C. Tadford, L.J. Denes, *J. Appl. Phys.*70 (1991) 443
- <sup>84</sup> B. Fabes. *J. Non-Cryst. Solids* 82 (1986) 349

- 
- <sup>85</sup> M. Atik, P. De Lima Neto, M.A. Aegerter, L.A. Avaca, *J. Appl. Electrochem.* 25 (1995) 142
- <sup>86</sup> C. Guillén, M.A. Martínez, G. San Vicente, A. Morales, J. Herrero, *Surface and Coatings Technology* 138 (2001) 205
- <sup>87</sup> B.A. Pint, *MRS Bull.* XIX (1994) 26
- <sup>88</sup> M. Simoes, O.B.G. Assis, L.A. Avaca, *J. Non-Cryst. Solids* 273 (2000) 159
- <sup>89</sup> O. De Santis, L. Gómez, N. Pellegrini, A. Durán, *Surface and Coatings Technology* 70 (1995) 251
- <sup>90</sup> K. Miyazawa, K. Suzuki, M.Y. Wey, *J. Am. Ceram. Soc.* 78 (1995) 347
- <sup>91</sup> S. Sakka, *J. Non-Cryst. Solids* 73 (1985) 651
- <sup>92</sup> L.C. Klein (ed) *Sol-gel Optics: Processing and Applications*, (1994) Kluwer Academic Publishers, Capítulo 16: *Catalyst Doped Sol-Gel Materials*, T.López y R. Gomez
- <sup>93</sup> B.E. Yoldas, *J. Non-Cryst. Solids*, 63 (1984) 145
- <sup>94</sup> H. Schmidt, *J. Non-Cryst. Solids*, 100 (1988) 51
- <sup>95</sup> A. Morales Sabio, "Desarrollo y Caracterización de materiales para aplicaciones solares térmicas" Tesis Doctoral, (2002) UAM.
- <sup>96</sup> J. Aranda, J.L. Morenza, J. Esteve and J.M. Codina, *Thin Solid Films* 120 (1984) 23
- <sup>97</sup> M.C. Gupta, *Appl. Opt.* 27 (1988) 954
- <sup>98</sup> S.G. Tomlin, *Br. J. Appl. Phys.* 1 (1968) 1667
- <sup>99</sup> R.T. Phillips, *J. Phys.D* 16 (1983) 489
- <sup>100</sup> D.A. Minkov, *J. Phys. D* 22 (1989) 199
- <sup>101</sup> J.L. Hernández-Rojas, M.L. Lucía, I. Mártel, G. González-Díaz, J. Santamaría and F. Sanchez-Quesada, *Appl. Opt.* 31 (10) (1992) 1606 y referencias en él incluidas.
- <sup>102</sup> J.J. Gandía. *Informe Técnico CIEMAT-IER/23-07/1992*
- <sup>103</sup> K.V. Shalimova, *Física de los semiconductores*, Ed. Mir, Moscú (1975) pag. 264 y ss.
- <sup>104</sup> G.A. N. Connel and A. Lewis, *Phys. Stat. Sol (b)* 60 (1973) 291 y referencias en él incluidas.
- <sup>105</sup> J.F. Watts, *An Introduction to Surface Analysis by Electron Spectroscopy*, Royal Microscopical Society Microscopy Handbooks vol. 22, Oxford University Press, 1990.

- 
- <sup>106</sup> J.F. Moulder, W.F. Sticke, P.E. Sobol and K.D. Bomben, Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy, Physical Electronics Division, Perkin Elmer Corporation, Eden Prairie, Minnesota 1992.
- <sup>107</sup> D. Briggs and M.P. Seah, Practical Surface Analysis (Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy), 2<sup>nd</sup> Edition, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, U.K. 1990
- <sup>108</sup> M. Tarnag and G.K. Wehner, J. Appl. Phys. 42 (1971) 2449
- <sup>109</sup> H.H. Anderson, Appl. Phys. 18 (1979) 131
- <sup>110</sup> H.J. Mathieu and D. Landolt, Appl. Surf. Sci. 10 (1982) 100
- <sup>111</sup> D.A. Shirley, Phys. Rev. B 5 (1972) 4709.
- <sup>112</sup> R.I. Jenrich and P.F. Sampson, Technometrics 10 (1968) 1.
- <sup>113</sup> R. P. Goehner, X-Ray Powder Diffraction, Metals Handbook ,9<sup>th</sup> Edidition, vol 10. 1986.
- <sup>114</sup> A. R. West, Solid State Chemistry and Its Applications, Wiley, 1978, p. 174.
- <sup>115</sup> A. D. Romig, Jr. Analytical Transmission Electron Microscopy, Metals Handbook 9<sup>th</sup> Edition, vol. 10 Metals Characterization, American Society for Metals, Ohio 1986.
- <sup>116</sup> M.G. Hocking, V. Vasantasree, P.S. Sidky, *Metallic & Ceramic Coatings: Production, High Temperature Properties & Applications*, (Longman, London, 1989)
- <sup>117</sup> M. Mennig, C. Schelle, A. Durán, J.J. Damborenea, M. Guglielmi, G. Bursatin, J. Sol-Gel Sci. Technol. 13 (1998) 717
- <sup>118</sup> M.G. Hooching, V. Vasantsnee, P.S. Sicky (Eds.) *Metallic and Ceramic Coatings*, Longman, London (1989)
- <sup>119</sup> C.E. Morosanu, *Thin Films by Chemical Vapour Deposition*, Elsevier, Amsterdam (1990)
- <sup>120</sup> K.M. Strafford, P.K. Datta, J.S. Gray (eds). *Surface Engineering Practice*, Ellis Horwood, Ltd. New York (1990) pp. 33
- <sup>121</sup> W. Boysen, A. Frattini, N. Pellegrini, O. De Sanctis, *Surface and Coatings Technology* 122 (1999) 14
- <sup>122</sup> A. Morales, A. Durán, 7<sup>th</sup> Int. Symp. On Solar Thermal Concentrating Technologies, Moscú (1994)
- <sup>123</sup> B.E. Yoldas, J. Am. Ceram. Soc. 49,5 (1982) 387
- <sup>124</sup> J.R.Martínez, F. Ruiz, Y.V. Vorobiev, F- Pérez-Róbles, J. González-Hernández, J. Chem Phys. 109 (1998) 7511
- <sup>125</sup> C.J. Brinker, G.W. Scherer, J. Non-Cryst. Solids 70 (1985) 301

- 
- <sup>126</sup> J.J. Pérez-Bueno, R. Ramírez-Bon, Y.V. Vorobiev, F. Espinoza-Beltrán, J. González-Hernández, *Thin Solid Films* 379 (2000) 57
- <sup>127</sup> C.J. Brinker, W.L. Warren, M.N. Logan, C.S. Ashley, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 284 (1993) 469
- <sup>128</sup> K.A. Vorotilov, E.V. Orlova, V.I. Petrovsky, *Thin Solid Films* 209 (1992) 188
- <sup>129</sup> A. Morales, A. Durán, *Recubrimientos protectores sobre reflectores de plata producidos por sol-gel*, Patente España: PCT/ES95/00155 (1995); Patente europea 95942212.2-2111; Patente USA 08/894757
- <sup>130</sup> G.P. Thim, M.A.S. Oliveira, E.D.A. Oliveira, F.C.L. Melo, *J Non-Cryst. Solids* 273 (2000) 124
- <sup>131</sup> D. De Sanctis, L. Gómez, N. Pellegrini, C. Parodi, A. Marajofsky, A. Durán, *J. Non-Cryst. Solids* 121 (1990) 338
- <sup>132</sup> Z. Jiwei, Y. Xi, Z. Liangying, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 33 (2000) 3013
- <sup>133</sup> T. Yoko, L. Hu, H. Kozuka, S. Sakka, *Thin Solid Films* 283 (1996) 188
- <sup>134</sup> M. Mennig, G. Jonschker, H. Schmidt, *SPIE vol 1758 Sol-Gel Optics II* (1992) 125
- <sup>135</sup> H. Schmidt, *SPIE vol 1758 Sol-Gel Optics II* (1992) 396
- <sup>136</sup> M. Yamane, S. Shibata, A. Yasumori, T. Yano, S. Uchihiro, *J. Sol-Gel Sci. and Tech.* 2 (1994) 457
- <sup>137</sup> M.S. Hu, M.D. Thouless, A.G. Evans, *Acta Metall.* 36 (1988) 1301
- <sup>138</sup> G. San Vicente, J. Herrero, J.J. Gandía, C. Maffiotte, A. Morales, *Proc. of the International Conference of Advanced Materials Processing Technologies (AMPT '01), Leganés (Madrid), vol. 3* (2001) 1939.
- <sup>139</sup> J.D. Harris, D.G. Hehemann, J.E. Cowen, A.F. Hepp, R.P. Raffaele, J.A. Hollingsworth, *Proc. of 28<sup>th</sup> IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Anchorage(2000)* 563
- <sup>140</sup> M.A. Martínez, C. Guillén, A. Morales, J. Herrero, *Surface and Coatings Technology* 148 (2001) 61
- <sup>141</sup> F. Kessler, K. Herz, M. Hartmann, H-W. Schock, M. Bodegard, L. Stolt, D. Rudmann, A.N. Tiwari, J. Herrero, G. San Vicente, P. Pertl, A. Plessing, G. Steiniger, P. Lechner, *Final Report Publishable, Contract JOR3-CT98-0304.* (1998-2001).
- <sup>142</sup> F. Kessler, K. Herz, M. Powalla, M. Hartmann, M. Schmidt, A. Jasenek, H.W. Schock, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* Vol 668 (2001) H3.6.1
- <sup>143</sup> [http://www.askzn.co.za/tech/tech\\_grade\\_430.htm](http://www.askzn.co.za/tech/tech_grade_430.htm)
- <sup>144</sup> G. San Vicente, J. Herrero, A. Morales, C. Maffiotte, M.T. Gutierrez, M. Hartmann, A. Jasenek, H.W. Schock, *Proc of the 17<sup>th</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conference, Munich (2001)*1098

- 
- <sup>145</sup> K. Herz, A. Eicke, F. Kessler, R. Wächter, M. Powalla, E-MRS Spring Meeting, Strasbourg, 2002. (próxima publicación en *Thin Solid Films*) y referencias en el incluidas
- <sup>146</sup> I.M. Lozovskaya, M. Y. Morozova and N.V. Popovich, *Glass and Ceramics* 52 (7-8) (1995) 221
- <sup>147</sup> P. Innocenzi, *SPIE Vol. 2288 Sol-Gel Optics III* (1994) 87
- <sup>148</sup> P. Innocenzi, H. Kozuka, S. Sakka, *J. Sol-gel Sci. and Tech.* 1 (1994) 305
- <sup>149</sup> M.A. Villegas, M.A. García, J. Llopis, J.M. Fernández Navarro, *J. Sol-gel Sci. and Tech.* 11 (1998) 251
- <sup>150</sup> E.I. Kamitsos, A. P. Patsis, G. Kordas, *Phys. Rev. B* 48 (1993) 12499
- <sup>151</sup> E.I. Kamitsos, *Phys. Rev.* B53 (1996) 14659
- <sup>152</sup> R.M. Almeida, *Phys. Rev.* B53 (1996) 14656
- <sup>153</sup> J.R. Martínez, F. Ruiz, Y.V. Vorobiev, F. Pérez-Robles and J. González-Hernández, *J. Chem. Phys.* 109 (17) (1998) 7511
- <sup>154</sup> R.M. Almeida, C.G. Pantano, *J. Appl. Phys.* 68 (8) (1990) 4225
- <sup>155</sup> L. Smith, *Spectrochim. Acta* 16 (1960) 87
- <sup>156</sup> G. Brusatin, M. Guglielmi, P. Innocenzi, A. Martucci, G. Battaglin, S. Pelli, G. Righini, *J. Non-Cryst. Solids* 220 (1997) 202
- <sup>157</sup> F.L. Galeener, *Phys. Rev. B* 19 (1979) 4292
- <sup>158</sup> R.M. Almeida, T.A. Guiton and C.G. Pantano, *J. Non-Cryst. Solids* 121 (1990) 193
- <sup>159</sup> T. Schuler, M.A. Aegerter, *Thin Solid Films* 351 (1999) 125
- <sup>160</sup> M.D. Sacks, R-S Sheu, *J. of Non Cryst. Solids* 92 (1987) 383.
- <sup>161</sup> S. Sakka, K. Kamiya, *J. Non-Cryst. Solids* 48 (1982) 31
- <sup>162</sup> I. Strawbridge, P.F. James, *J. Non-Cryst. Solids* 86 (1986) 381
- <sup>163</sup> S.Santucci, S. Di Nardo, L. Lozzi, M. Passacantando, P. Picozzi, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* 76 (1995) 623
- <sup>164</sup> L. Armelao, P. Colombo, G. Granozzi, M. Guglielmi, *J Non Cryst. Solids* 139 (1992) 198
- <sup>165</sup> M. Anast, A. Jamting, J.M. Bell, B. Ben-Nissan, *Thin Solid Films* 253 (1994) 303

- 
- <sup>166</sup> f. Kessler, K. Herz, E. Grob, M. Powalla, K.M. Baumgärtner, A. Schulz, J. Herrero, Proceedings of the 16<sup>th</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conference (2000) 317
- <sup>167</sup> C.S. Ashley, S.T. Reed, A.R. Mahoney, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* Vol 121 (1988) 635
- <sup>168</sup> M. Guglielmi, D. Festa, P. Innocenzi, L. Mancinelli Degli Esposti, N. Maliavski, E. Tchekounova, *Ceramica Acta* 3 (1995) 31
- <sup>169</sup> O. De Sanctis, L. Gómez, N. Pellegrini y A. Durán. Patente nº ES 2 063 696
- <sup>170</sup> M. Guglielmi. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 8 (1997) 443
- <sup>171</sup> B.E. Yoldas. *SPIE vol. 1328 Sol-Gel Optics* (1990) 296
- <sup>172</sup> P. Innocenzi, M. Guglielmi, M. Gobbin, P. Colombo. *J. Europ. Ceram. Soc.* 10 (1992)431
- <sup>173</sup> L. Stolt, J. Hedstrom, J. Kessler, M. Ruckh, K.O. Velthaus, H.W. Shock, *Appl. Phys. Lett.* 62 (1993) 597
- <sup>174</sup> M.A. Contreras, J. Tuttle, et al. Proc. 1<sup>st</sup> World Conf. on Photovolt. Energy Conv. (IEEE, New York, 1994) 168
- <sup>175</sup> S. Minami and T. Ishino, *Technol. Rept. Osaka Univ.*, 3 (1953) 357
- <sup>176</sup> P. Nostell, A. Roos, B. Karlsson, *Thin Solid Films* 351 (1999) 170
- <sup>177</sup> W. Que, Y. Zhou, Y.L. Lam, Y.C. Chan, C.H. Kam, *Thin Solid Films* 358 (2000) 16.
- <sup>178</sup> T. Nishide, F. Mizukami, *Thin Solid Films*, 353 (1999) 67.
- <sup>179</sup> J. Yu, X. Zhao, Q. Zhao, *Thin Solid Films* 379 (2000) 7.
- <sup>180</sup> E. Vázquez, M. Fried, T. Lohner, M. Adam, T. Mohácsy, I. Bársony, Proceedings of the 13<sup>th</sup> European Photovoltaic solar energy conference, Niza, Francia (1995) 37
- <sup>181</sup> N.D.S. Mohallem, M.A. Aegerter, *J. Non-Cryst. Solids* 100 (1998) 526
- <sup>182</sup> H. Tang, K. Prasad, R. Sanjinés, P.E. Schmid, F. Lévy, *J. Appl. Phys.* 75 (1994) 2042
- <sup>183</sup> L.Hu, T. Yoko, H. Kozuka, S. Sakka, *Thin Solid Films* 219 (1992) 18
- <sup>184</sup> K. Kato, K. Niihara, *Thin Solid Films* 298 (1997) 76
- <sup>185</sup> M. Lemiti, J.P. Boyeaux, M. Vernay, H. El Omari, E. Fourmond, A. Laugier, Proceedings of the 2<sup>nd</sup> World Conference and Exhibition on Photovoltaic Solar Energy Conversion, Viena, Austria (1998) 1471
- <sup>186</sup> R.I. Viitala, M. Langlet, J. Simola, M. Lindén, J.B. Rosenholm, *Thin Solid Films* 368 (2000) 35

- 
- <sup>187</sup> C.J. Brinker, S.P. Mukherjee, *Thin Solid Films* 77 (1981) 53
- <sup>188</sup> M. Koelsch, S. Cassaignon, J.F. Guillemoles, J.P. Jolivet, *Thin Solid Films* 403-404 (2002) 312
- <sup>189</sup> T.N.M. Bernardis, B.G. Huls, M.J. Van Bommel, *J. Sol-gel Sci. Techn.* 10 (1997) 193
- <sup>190</sup> M. Ohring, "*The Materials Science of Thin Films*", Boston, Academic Press Inc, (1992). Capitulo 11: Optical Properties of Thin Films.
- <sup>191</sup> L. Hu, T. Yoko, H. Kozuka, S. Sakka, *Thin Solid Films* 219 (1992) 18
- <sup>192</sup> W.D. Kingery, H.K. Bowen, D.R. Uhlmann, "*Introduction to Ceramics*", Wiley, New York (1976) p 669.
- <sup>193</sup> Standard Tables for Terrestrial Solar Spectral Irradiance at Air Mass 1.5 for 37° Tilted Surface, ASTM Standards E 892-87.
- <sup>194</sup> Y. Takahashi, K. Niwa, M. Matsuki, K. Kobayashi, *J. Ceram. Soc. Jpn.* 95 (1987) 942
- <sup>195</sup> K. Kajihara, K. Nakanishi, K. Tanaka, K. Hirao, N. Soga, *J. Am. Ceram. Soc.* 81 [10] (1998) 2670
- <sup>196</sup> M. Yoshida, P.N. Prasad, *Chem. Mater.* 8 (1996) 235
- <sup>197</sup> T. Nishide, F. Mizukami, *Thin Solid Films* 298 (1997) 89
- <sup>198</sup> A.R. Phani, M. Passacantando, S. Santucci, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 63 (2002) 383
- <sup>199</sup> P. Madhu Kumar, S. Badrinarayanan, M. Sastry, *Thin Solid Films* 358 (2000) 122
- <sup>200</sup> M.M. Rahman, J.M. Krishna, T. Soga, T. Jimbo, M. Umeno, *J. Phys. Chem. Solids* 60 (1999) 201
- <sup>201</sup> B.E. Yoldas, *Applied Optics*, 21 (16) (1982) 2960
- <sup>202</sup> Y. Takahashi, Y. Matsuoka, *J. Mat. Sci.* 23 (1988) 2259
- <sup>203</sup> Y. Leprince-Wang, K. Yu-Zhang, *Surface and Coatings Technology* 140 (2001) 155
- <sup>204</sup> Z. Wang, U. Helmersson, P-O Käll, *Thin Solid Films* 405 (2002) 50
- <sup>205</sup> B.S. Richards, J.E. Cotter, C.B. Honsberg, S.R.m Wenham, *Proc. of the 28<sup>th</sup> IEEE Phot. Spec. Conf.* (2000), 375
- <sup>206</sup> T. Harada, Y. Yamada, H. Uyama, T. Murata, H. Nozoye, *Thin Solid Films* 392 (2001) 191
- <sup>207</sup> N. Martin, C. Rousselot, C. Savall, F. Palmino, *Thin Solid Films* 287 (1996) 154
- <sup>208</sup> B. E. Yoldas, Patente USA nº 4346131, (1982)



---

<sup>209</sup> H. Nagel, A. Metz, A.G. Aberle, R. Hezel, Proc. of the 2<sup>nd</sup> World Conference and Exhibition on Photovoltaic Solar Energy Conversion, Viena (1998), 2400

**PUBLICACIONES**

## Leveling effect of sol–gel SiO<sub>2</sub> coatings onto metallic foil substrates

C. Guillén\*, M.A. Martínez, G. San Vicente, A. Morales, J. Herrero

*Departamento de Energías Renovables (CIEMAT), Avda. Complutense 22, E-28040 Madrid, Spain*

Received 19 May 2000; received in revised form 27 October 2000; accepted 27 October 2000

### Abstract

The leveling capability of sol–gel SiO<sub>2</sub> layers onto titanium and Kovar (Fe54 Ni29 Co17) foil substrates has been analyzed by atomic force microscopy (AFM) and profilometer roughness measurements as a function of the sol–gel preparation parameters. SiO<sub>2</sub> coatings have been prepared by immersion of metallic foils in a solution where the [alkoxide]/[EtOH] ratio was between 0.05 to 0.7, and subsequent withdrawal of the samples at a constant rate between 8 and 49 cm/min. By increasing the [alkoxide]/[EtOH] ratio and/or the withdrawal velocity, the SiO<sub>2</sub> layer thickness and leveling capability increase but its mechanical integrity decreases. By increasing SiO<sub>2</sub> film thickness, better coverage of large-scale heterogeneities but poorer coverage of short-scale features have been observed. A compact (cracks and striations free) coverage which minimizes the roughness sample surface at short and large scales has been obtained by applying successive SiO<sub>2</sub> layers with various thicknesses. © 2001 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

**Keywords:** Profilometry; Sol–gel; Silicon oxide; Metallic foils

### 1. Introduction

SiO<sub>2</sub> thin films have shown many interesting physico-chemical properties that make them suitable for various applications. Due to their good transmittance in the visible region and chemical stability, SiO<sub>2</sub> layers have been used as antireflective and protective optical coatings [1–4]. Besides, their dielectric properties make SiO<sub>2</sub> films interesting for different micro-electronic structures, as diffusion barriers and/or insulating layers with additional planarization ability [5,6]. Recently, new applications of SiO<sub>2</sub> thin films have been developed to improve photovoltaic devices, as encapsulant coatings and diffusion barriers in the cells [7–9].

In a conventional thin film photovoltaic module the active materials are embedded between two glass sheets that are the substrate and the protecting encapsulation

of the cells. Lightweight modules on flexible substrates can open a lot of new application fields (satellites, airships, automobiles, building structures, etc.) and novel production methods (continuous roll-to-roll manufacturing processes) for large area production and high throughputs. With a view to cost reduction, the most promising flexible substrate materials are metallic foils. Apart from availability and price, the main criteria for metallic foils as solar cell substrates are: temperature behavior (degassing, expansion, melting point), chemical and physical stability during the device fabrication processes and surface roughness. According to these requirements, different foils such as titanium, stainless steel and Kovar alloy have been chosen as suitable flexible substrates [10]. They need additional diffusion barriers and leveling layers in order to protect the electrical back contact in the cells and to achieve substrate planarity. Smooth substrate surfaces are required to ensure good active layer coverage, in order to avoid defects and heterogeneities that result in impairment of device reliability and efficiency reduction. SiO<sub>2</sub>

\* Corresponding author. Tel.: +34-91-346-6669; fax: +34-91-346-6037.

E-mail address: guillen@ciemat.es (C. Guillén).

layers prepared onto the metallic foil by sol-gel can provide the necessary protecting and leveling barrier by a scalable and low cost procedure.

Sol-gel technology can produce vitreous and ceramic coatings with various compositions and over different substrates at a low cost. Sol-gel  $\text{SiO}_2$  coatings are obtained by spinning, dipping or spraying a solution prepared dissolving a precursor alkoxide in alcohol, catalyzed in an acid and hydrolyzed with water [2–5]. After the deposition process, a densification of the layers is obtained by heating at moderate temperatures (approx.  $400^\circ\text{C}$ ) in an inert atmosphere or directly in air. The resulting sol-gel  $\text{SiO}_2$  coatings have shown excellent mechanical and chemical stability, with optical and electrical properties that can be controlled by the preparation parameters [2–5].

The objective of this work is to analyze the leveling capability of sol-gel  $\text{SiO}_2$  layers onto metallic foil substrates for flexible thin film solar cells. For this purpose, titanium and Kovar (Fe54 Ni29 Co17) foils have been selected and covered with successive  $\text{SiO}_2$  layers of various thickness which have been deposited by a sol-gel process [3,4]. The roughness, topography and morphology of these samples have been analyzed as a function of the sol-gel preparation parameters.

## 2. Experimental procedure

In dip-coating operations, a substrate is immersed in a solution and withdrawn at a certain speed. In this process, a liquid layer remains on the substrate with a thickness that is determined by different parameters (mainly liquid viscosity and withdrawal velocity). With sol-gel solutions, the liquid begins to transform as soon as it is in contact with the processing atmosphere. The solvent begins to evaporate and water from the environment diffuses into the liquid, which becomes increasingly concentrated in oxide precursors and water. Chemical reactions become faster and gelation occurs. During subsequent drying and heating, the elimination of solvent and water and the polycondensation reactions go on and the layer transforms into an oxide coating. In this way, commercially available titanium and Kovar foils have been coated with sol-gel derived  $\text{SiO}_2$  layers by dipping in solutions where the silicon precursor alkoxide was a mixture of tetraethoxysilane [ $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  or TEOS] and methyltriethoxysilane [ $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$  or MTES], with ethanol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  or EtOH), and water at pH 1.8 and viscosity  $\eta = 3\text{--}4$  cP.

The introduction in the sol-gel solution of an organic modified alkoxide precursor such as methyltriethoxysilane has been used to introduce organic in the material with a low temperature chemical route. The methyl groups bonded to silicon with a non-hydrolyza-

ble covalent bond act as a network modifier lowering the degree of cross-linking by preventing the formation of oxygen bridges to the silicon atoms [11]. During the process of hydrolysis and condensation, the silicon-carbon bond is not affected; this bond can be broken only above approximately  $500^\circ\text{C}$  by reaction with oxygen or above  $700^\circ\text{C}$  by thermal cracking. It has been proved [11–13] that incorporation of methyl groups reduces internal mechanical stresses in the sol-gel films allowing  $\text{SiO}_2$  films to be obtained which are free of cracks and thicker than those resulting from alkoxide solutions containing only TEOS precursor.

In this study, the  $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{alkoxide}]$  ratio in solution was maintained at 5, while the  $[\text{alkoxide}]/[\text{EtOH}]$  ratio was varied from 0.05 to 0.7, in order to study the evolution of  $\text{SiO}_2$  film characteristics with this preparation parameter. The withdrawal of the samples from the sol-gel solution was performed at a constant rate between 8 and 49 cm/min. Sintering of the sol-gel layers was obtained by heat treating in air at  $400^\circ\text{C}$  for 1 h.

Sol-gel film thickness and sample surface roughness were determined from one-dimensional scans by means of a Dektak 3030 profilometer and from two-dimensional scans by means of a Topometrix TMX2000 Atomic Force Microscopy system. AFM was also used to obtain topographic images at scales below  $130 \times 130 \mu\text{m}^2$ .

## 3. Results and discussion

Sol-gel  $\text{SiO}_2$  film thickness was measured on witness glass substrates coated with an evaporated Al grid. After  $\text{SiO}_2$  layer sintering, immersion of these samples in  $\text{HNO}_3$  solution dissolves the aluminum grid, peeling off the  $\text{SiO}_2$  deposited onto the grid but maintaining the rest. This provides well-defined steps between the free substrate and the  $\text{SiO}_2$  coating that allow reliable thickness determination from profilometric measurements. The reported values represent the average thickness obtained on various measurements made on different points of each sample and on different samples prepared in the same conditions. The deviations in the different sets of measurements were approximately 10% of the average value. Sol-gel  $\text{SiO}_2$  film thickness was found to be dependent on the  $[\text{alkoxide}]/[\text{EtOH}]$  ratio in the sol and on the sample withdrawal velocity. Fig. 1 shows that  $\text{SiO}_2$  layers with thickness increasing above  $1 \mu\text{m}$  could be obtained by increasing the  $[\text{alkoxide}]/[\text{EtOH}]$  precursors ratio up to 0.7, maintaining the withdrawal velocity at 16 cm/min. The increase in alkoxide concentration leads to a higher degree of polymerization in solution and results in thicker films. In general, the dependence of  $\text{SiO}_2$  thickness on the

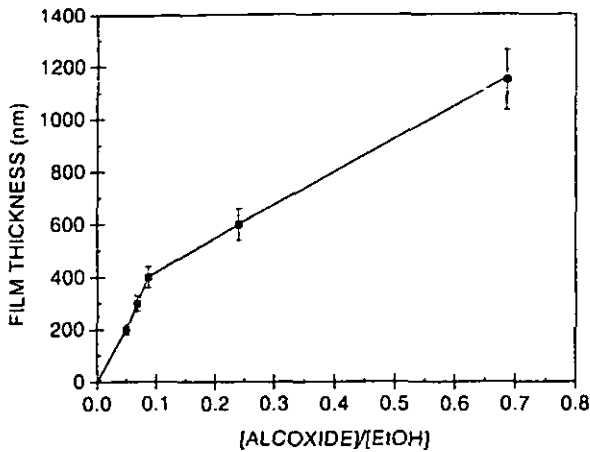


Fig. 1. Evolution of SiO<sub>2</sub> film thickness onto glass substrates as a function of the [alkoxide]/[EtOH] ratio in the sol-gel solution for a sample withdrawal velocity of 16 cm/min.

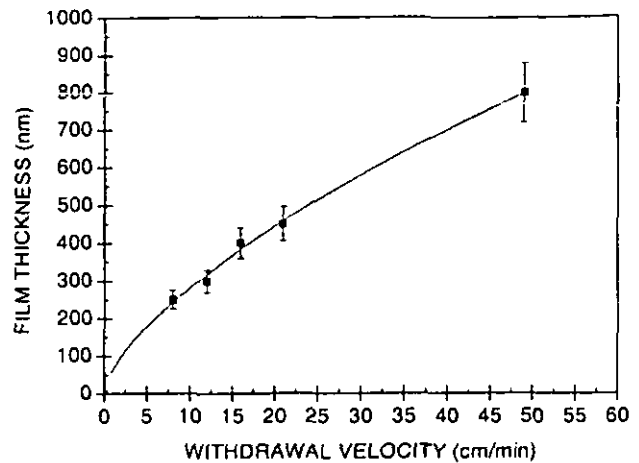


Fig. 2. Evolution of SiO<sub>2</sub> film thickness onto glass substrates as a function of the sample withdrawal velocity, for [alkoxide]/[EtOH] = 0.09 in the sol-gel solution.

precursor's ratio in the sol shows a non-linear nature as has been observed in previous works [14,15] and attributed to the acceleration of polycondensation processes at high alkoxide concentrations and the formation of large-scale polymeric network particles. However, at low alkoxide concentrations the dependence can be considered linear as for ideal solutions. Alternatively, Fig. 2 indicates that, whilst maintaining a constant [alkoxide]/[EtOH] ratio in the sol-gel system, the SiO<sub>2</sub> film thickness could be increased by increasing the sample withdrawal velocity. The relationship between film thickness,  $t$ , and withdrawal velocity,  $v$ , for sol-gel coatings obtained by dipping has been estimated by other workers from different approximations [16–18], resulting in a dependence  $t \propto v^x$  with  $x = 1/2$  or  $2/3$ . In the present work the fit of experimental results, as shown also in Fig. 2, gives a value of  $x = 0.66 \pm 0.02$  which is in accordance to the findings obtained by other authors [17,18].

The films prepared onto Ti or Kovar foils from sols with an [alkoxide]/[EtOH] ratio as high as 0.7 cracked during sintering process at 400°C. Such film cracking is illustrated in the AFM image of Fig. 3 and is attributed to mechanical tensions produced during the sol-gel sintering step with the highest alkoxide concentrations. The films prepared from a solution with [alkoxide]/[EtOH] ratios above 0.3 and withdrawal velocities above 25 cm/min have shown striations. By increasing the withdrawal velocity during the deposition process, the evaporation rate is increased with respect to the condensation rate, which causes the aggregation of molecular species. Thus, in order to obtain compact (crack and striations free) layers, the [alkoxide]/[EtOH] ratio and/or the withdrawal velocity should be restricted to low values, which limit the thickness of one layer of silicon dioxide below 1  $\mu\text{m}$ .

Roughness values as measured by 500  $\mu\text{m}$  pro-

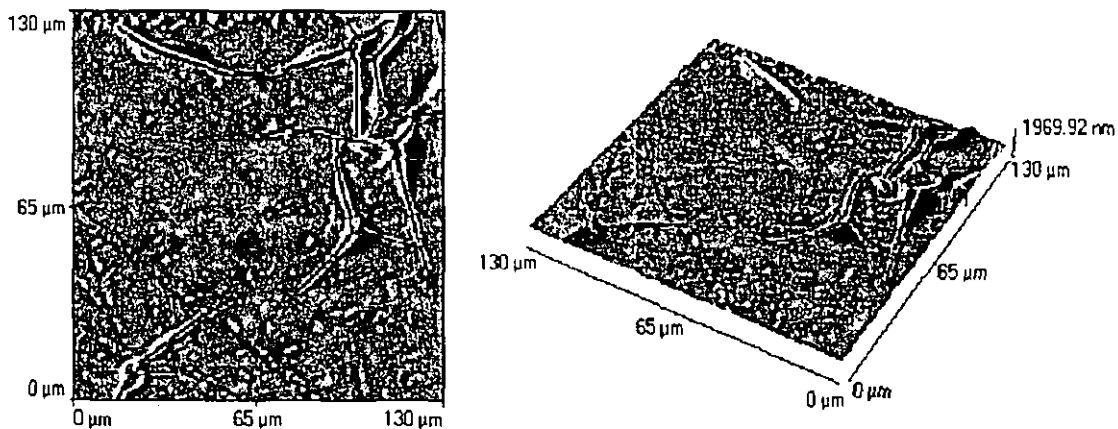


Fig. 3. AFM image corresponding with Kovar foil covered with a 1.1- $\mu\text{m}$ -thick SiO<sub>2</sub> layer prepared from [TEOS]/[EtOH] = 0.7 and withdrawal velocity  $v = 16$  cm/min.

filometer scans on the Ti and Kovar foils, uncoated and after sol-gel  $\text{SiO}_2$  deposition, are represented in Fig. 4 as a function of the sample withdrawal velocity for a solution with  $[\text{alkoxide}]/[\text{EtOH}] = 0.09$ . It was verified that sol-gel  $\text{SiO}_2$  layers level the metallic foil surface, with both the roughness average,  $R_a$ , and the peak to valley roughness,  $R_t$ , decreasing as the  $\text{SiO}_2$  film thickness increases. With the aim of obtaining a better coverage and flattening of foil substrates, thicker layers were prepared by multiple sol-gel deposition and sintering steps. It was observed that mechanical stresses are accumulated with each heat treatment process so that the total number of repeated deposition-sintering cycles was limited for the production of crack free coatings and was dependent on the thickness of each  $\text{SiO}_2$  layer. It was possible to deposit up to four films with  $0.4 \mu\text{m}$  thickness, but only one application with  $1 \mu\text{m}$  thickness without cracking. This effect may be associated with the increase in the elastic energy released by cracking in thicker  $\text{SiO}_2$  layers [14].

Foil surface leveling at low scale ( $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ ) was improved by adding successive sol-gel  $\text{SiO}_2$  layers, as is illustrated in Fig. 5 for titanium substrates. Fig. 6 shows the  $50 \mu\text{m}$  profilometer scans on Ti and Kovar foils before and after successive  $0.4\text{-}\mu\text{m}$ -thick  $\text{SiO}_2$  coatings from a sol-gel solution with  $[\text{alkoxide}]/[\text{EtOH}] = 0.09$  and withdrawal velocity  $16 \text{ cm/min}$ . At such  $50 \mu\text{m}$  scale, a minimum roughness average value of  $15 \text{ nm}$ , which can be considered optimum, was achieved after depositing four successive  $0.4\text{-}\mu\text{m}$ -thick  $\text{SiO}_2$  layers onto titanium and onto Kovar samples. Topography data at a larger scale are in Fig. 7, which shows the  $500 \mu\text{m}$  profilometer scans for the same samples of Fig. 6 and indicates that large-scale surface leveling improves also with the application of successive  $0.4\text{-}\mu\text{m}$ -thick  $\text{SiO}_2$  coatings.

It was observed that for the same  $[\text{alkoxide}]/[\text{EtOH}]$

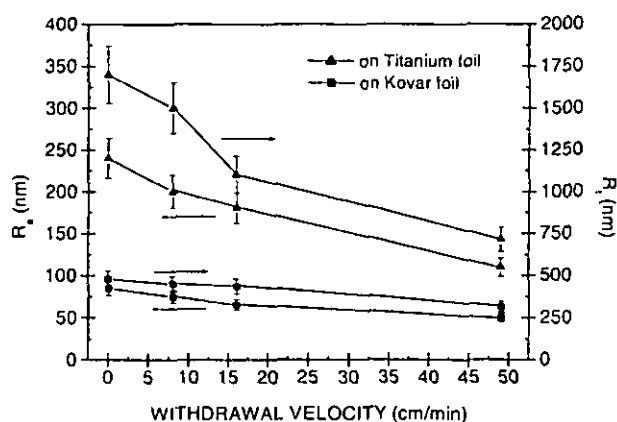


Fig. 4. Roughness average,  $R_a$ , and peak to valley roughness,  $R_t$ , values determined from  $500\text{-}\mu\text{m}$  profilometer scans onto sol-gel coated Kovar and Ti samples, represented as a function of the withdrawal velocity, for  $[\text{alkoxide}]/[\text{EtOH}] = 0.09$  in the solution.

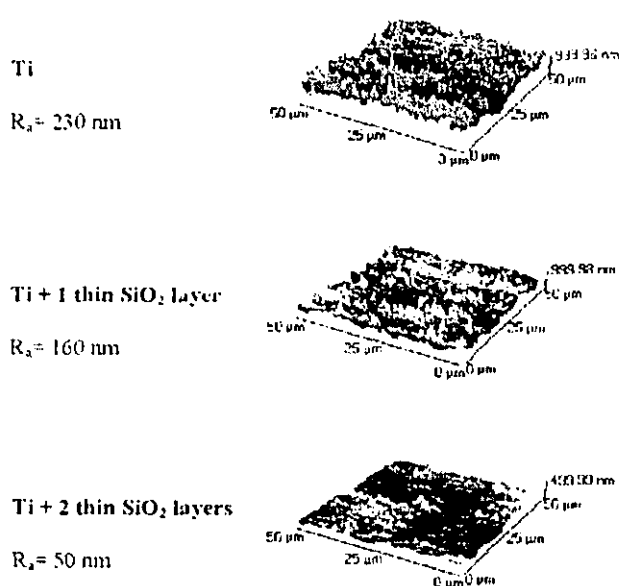


Fig. 5. AFM images ( $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ ) corresponding with titanium foil before and after successive  $0.4\text{-}\mu\text{m}$ -thick  $\text{SiO}_2$  coatings prepared from  $[\text{TEOS}]/[\text{EtOH}] = 0.09$  with a withdrawal velocity  $v = 16 \text{ cm/min}$ .

ratio in the solution, increases in sample withdrawal velocity during application led to thicker films that showed better coverage of large-scale heterogeneities but worse coverage of small-scale features. This can be attributed to the increase in solvent evaporation and polycondensation rates as the sample withdrawal velocity increases, giving thicker but also more porous layers. In this way, by application of successive  $\text{SiO}_2$  coatings prepared from the same sol-gel solution at various withdrawal velocities, it is possible to optimize both large-scale and small-scale leveling. This is illustrated in Fig. 8 which shows the  $500\text{-}\mu\text{m}$  profilometer scans on Ti and Kovar foils after successive  $0.8\text{-}$  and  $0.4\text{-}\mu\text{m}$ -thick  $\text{SiO}_2$  coatings prepared at a withdrawal velocity of  $49$  and  $16 \text{ cm/min}$  respectively, from a sol-gel solution with  $[\text{alkoxide}]/[\text{EtOH}] = 0.09$ . Optimum surface leveling at both large and small scale was achieved on titanium and Kovar foils by depositing one thick ( $\approx 0.8 \mu\text{m}$ ) and two thin ( $\approx 0.4 \mu\text{m}$ )  $\text{SiO}_2$  coatings.

#### 4. Conclusions

The leveling capability of sol-gel  $\text{SiO}_2$  layers onto titanium and Kovar foil substrates has been investigated and found to be dependent on the preparation parameters. By increasing the  $[\text{alkoxide}]/[\text{EtOH}]$  ratio in the sol, the  $\text{SiO}_2$  layer thickness and leveling capability increase but also the film cracking probability arises. Alternatively, increasing the sample withdrawal velocity during application resulted in thicker films that

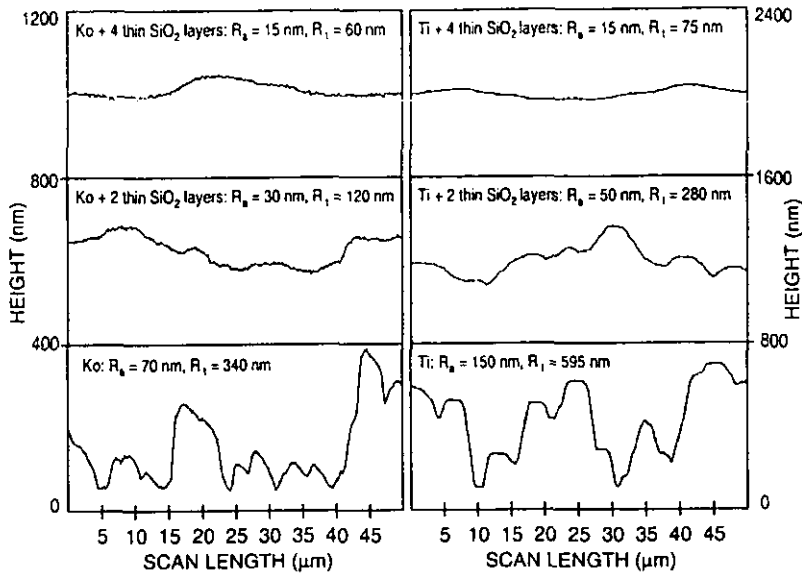


Fig. 6. Profilometric measurements on 50  $\mu\text{m}$  scans giving the surface roughness of Ti and Kovar foils before and after successive 0.4- $\mu\text{m}$ -thick  $\text{SiO}_2$  coatings prepared from  $[\text{TEOS}]/[\text{EtOH}] = 0.09$  with  $v = 16$  cm/min.

show better coverage of large-scale heterogeneities but worse coverage of small-scale features.

It has been found to be possible to optimize both large-scale and small-scale leveling by the application of successive  $\text{SiO}_2$  coatings prepared from the same sol-gel solution at various withdrawal velocities. Optimum surface leveling has been achieved onto titanium and Kovar foils by depositing one thick ( $\approx 0.8 \mu\text{m}$ ) and two thin ( $\approx 0.4 \mu\text{m}$ )  $\text{SiO}_2$  coatings.

#### Acknowledgements

This work has been supported by the European Commission in the framework of the JOULE III Programme, JOR3-CT98-0304, by the Spanish CICYT Project TIC98-1685-CE, and the Spanish Ministry of Industry and Energy through the 'Desarrollo de materiales y dispositivos fotovoltaicos' Project.

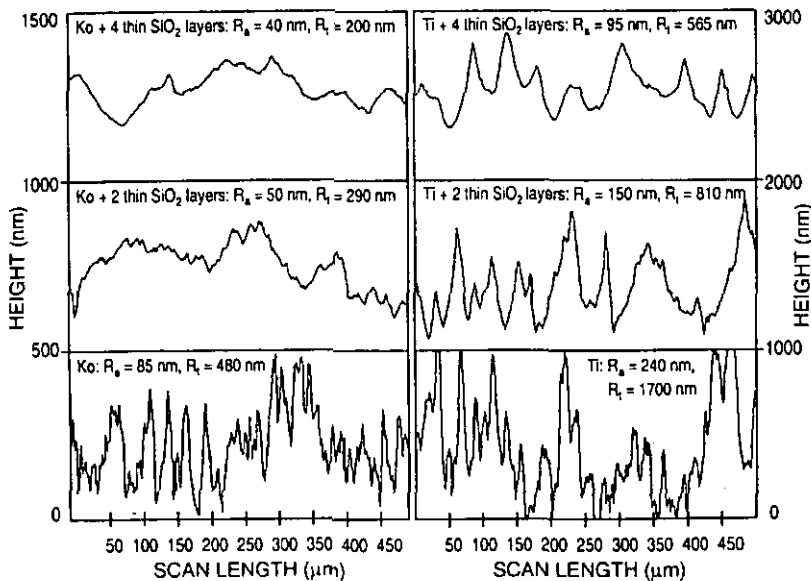


Fig. 7. Profilometric measurements on 500  $\mu\text{m}$  scans giving the surface roughness of Ti and Kovar foils before and after successive 0.4- $\mu\text{m}$ -thick  $\text{SiO}_2$  coatings prepared from  $[\text{TEOS}]/[\text{EtOH}] = 0.09$  with  $v = 16$  cm/min.

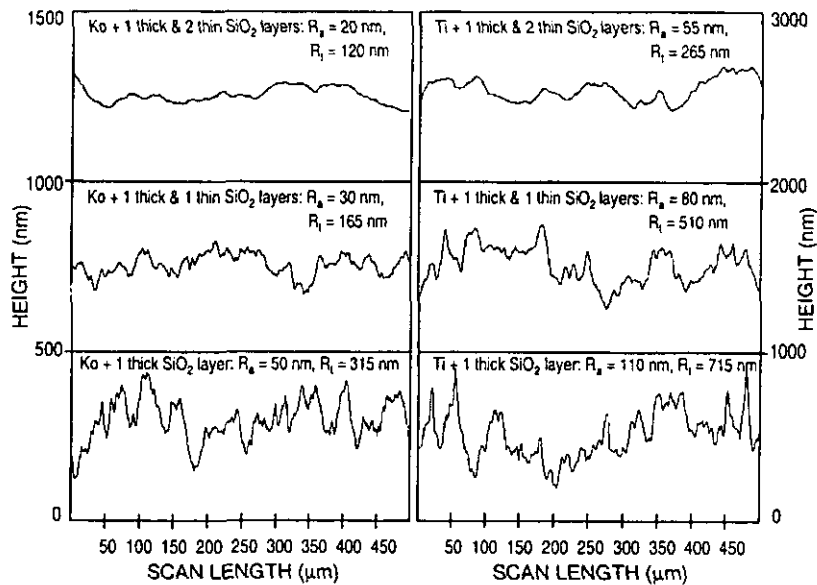


Fig. 8. Profilometric measurements on 500  $\mu\text{m}$  scans giving the surface roughness of Ti and Kovar foils before and after successive  $\text{SiO}_2$  coatings with 0.8  $\mu\text{m}$  (thick) and 0.4  $\mu\text{m}$  (thin) thickness prepared from  $[\text{TEOS}]/[\text{EtOH}] = 0.09$  with  $v = 49$  and 16 cm/min, respectively.

## References

- [1] W.F. Wu, B.S. Chiou, *Appl. Surf. Sci.* 115 (1997) 96.
- [2] M.S.W. Vong, P.A. Sermon, *Thin Solid Films* 293 (1997) 185.
- [3] A. Morales, A. Durán, *J. Sol-gel Sci. Technol.* 8 (1997) 451.
- [4] C. Guillén, J.J. Gandía, A. Morales, J. Herrero, *Surf. Coat. Technol.* 115 (1999) 45.
- [5] M.H. Jo, J.K. Hong, H.H. Park, J.J. Kim, S.H. Hyun, S.Y. Choi, *Thin Solid Films* 308/309 (1997) 490.
- [6] D.L. Simpson, R.T. Crowell, A. Reisman, D. Temple, C.K. Williams, *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999) 3860.
- [7] J.R. Tuttle, T.A. Berens, J. Keane et al., *Proceedings of the 25th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, Washington, (1996) 797.
- [8] S.S. Hegedus, S. Albright, F. Jeffrey, T.J. McMahon, S. Wiedeman, *Prog. Photovolt.* 5 (1997) 365.
- [9] S. Reber, J. Aschaber, A. Hurrle, *Proceedings of the 2nd World Conference on Photovoltaic Solar Energy Conversion*, Vienna, (1998) 1798.
- [10] M.A. Martínez, C. Guillén, A. Morales, J. Herrero, *Proceedings of the 16th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, Glasgow (2000) in press.
- [11] M. Mennig, G. Jonschker, H. Schmidt, *Sol-gel optics II*, Proc. SPIE 1758 (1992) 125.
- [12] P. Innocenzi, M.O. Abdirashid, M. Guglielmi, *J. Sol-gel Sci. Technol.* 3 (1994) 47.
- [13] P. Innocenzi, *Thin Solid Films* 279 (1996) 23.
- [14] K.A. Vorotilov, E.V. Orlova, V.I. Petrovsky, *Thin Solid Films* 209 (1992) 188.
- [15] T. Schuler, M.A. Aegerter, *Thin Solid Films* 351 (1999) 125.
- [16] M. Guglielmi, S. Zenezini, *J. Non-Cryst. Solids* 121 (1990) 303.
- [17] S.S. Park, J.D. Mackenzie, *Thin Solid Films* 258 (1995) 268.
- [18] H. Kumazawa, K. Masuda, *Thin Solid Films* 353 (1999) 144.



## Preparation and characterization of sol-gel TiO<sub>2</sub> antireflective coatings for silicon

G. San Vicente\*, A. Morales, M.T. Gutierrez

*Departamento de Energías Renovables (CIEMAT), Avda. Complutense 22, E-28040 Madrid, Spain*

Accepted 19 March 2001

### Abstract

Sol-gel polymeric TiO<sub>2</sub> films have been obtained by dip coating. These films showed antireflective properties on silicon substrates as well as suitable adherent properties. The film thickness varied from 55 to 122 nm, and the refractive index presented values between 1.95 and 2.10. Both these parameters can be easily tailored by varying the withdrawal rate and the [TbTi]/[Ethanol] ratio in the solution. The structural properties of the films showed that amorphous films are obtained by sintering at 450°C, meanwhile, the nanocrystalline titania anatase phase is formed after heating the films at 850°C for 5 s. By using these films, the hemispherical reflectance of polished silicon wafers is reduced in all the wavelength range and particularly, it is decreased from 37 to 1.5% at approximately 600 nm. At the same time, the solar averaged reflectance of the uncoated silicon is reduced from 0.38 to 0.12 after the sol-gel TiO<sub>2</sub> coating. © 2001 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

*Keywords:* Titanium dioxide; Sol-gel; Coatings; Antireflective

### 1. Introduction

The sol-gel technique is a process employed in the production of vitreous and ceramic materials that was first developed in Germany in 1939 [1]. During the last 30 years the interest for this technique has increased since it produces materials with excellent properties. The main applications of the sol-gel technique are: protective coatings [2–4]; sensors [5]; inorganic membranes [6]; aerogels [7]; fibers [8]; and antireflective films [9–11]. There are two basic possibilities to form a gellable sol: particulate gels and polymeric gels.

The film deposition on the substrate can be performed by dip coating, spin coating or spray deposition, the former being the most widely used. It consists of immersing the substrate and then withdrawing the sample at a constant rate from a container with the sol-gel

solution. This method produces samples with good homogeneity and reproducibility and allows us to coat substrates of any size. The main factors that control the sol-gel process are pH, catalyst, alkoxide/water ratio, temperature, and dilution.

Nowadays, antireflective films (AR) are one of the most studied parts of a solar cell since these films improve the efficiency of photovoltaic devices. When the incident radiation crosses the interface between two materials, reflectance losses are produced due to the different refractive index of both of them. This implies that a good antireflective layer must present a refractive index with a selected value between the refractive indices of both materials. Typical material refractive index varies from 1.5 (silicon dioxide) to higher than 4 (germanium). The most widely used methods for producing these coatings are: CVD [12]; reactive sputtering [13]; and ion beam techniques [14]. Nevertheless, the interest in sol-gel technology as a method for producing these coatings has been increased recently as it presents many advantages: the

\* Corresponding author. Tel.: +34-91-3466675; fax: +34-91-3466037.

E-mail address: gema.sanvicente@ciemat.es (G. San Vicente).

use of very simple equipment with neither vacuum nor high temperatures; the high homogeneity of the final films; and the possibility of using a great variety of substrates and sizes [15,16]. In addition, it allows us to obtain many kinds of coatings by controlling the parameters of the process.

Using a single coating with both the right thickness and refractive index, the reflectance at a specific wavelength can be reduced to a value near zero. In air, at normal incidence, the reflectance is minimised for a particular wavelength,  $\lambda_0$ , when the refractive index and thickness satisfy these conditions:

$$n_c = (n_1 n_2)^{1/2} \quad (1)$$

$$t_c = \lambda_0 / 4n_c, \quad (2)$$

where  $n_c$ ,  $n_1$  and  $n_2$  are the refractive indices of the coating, the environmental medium and the substrate, respectively.

According to these relations, the optimum refractive index and thickness for minimising the reflectance of silicon substrates are  $n_c \approx 2.0$  and  $t_c \approx 72$  nm, respectively, for  $\lambda_0 \approx 600$  nm (reference wavelength for silicon solar cells). As the refractive index of  $\text{TiO}_2$  is close to 2, it is a good material for being used as an antireflective coating for silicon solar cells.

Therefore, the aim of this work is to prepare sol-gel  $\text{TiO}_2$  thin films in order to assess this process as a method for preparing antireflective coatings for crystalline silicon solar cells. The solution parameters have been varied in order to optimise the thickness and the refractive index of the  $\text{TiO}_2$  coating leading to the lowest reflectance losses. The optical, structural and chemical properties of the films have been studied.

## 2. Experimental procedure

$\text{TiO}_2$  thin films were obtained by the dip-coating method using polymeric solutions. These solutions were prepared by the hydrolysis and polycondensation of titanium tetrabutoxide (TbuTi) with water and using anhydrous ethanol as a solvent. HCl was added as the catalyst and the mixture was vigorously stirred at room temperature. The molar ratio of TbuTi/ $\text{H}_2\text{O}$  was optimized at 1:0.5 while the [TbuTi]/[Ethanol] ratio was varied between 0.07 and 0.03. In all cases, the resultant solutions were yellow and transparent.

The viscosity of the solutions was measured using a rotational viscometer (BROOKFIELD LVDVI+).

The films were deposited on commercial-quality microscope glass substrates ( $76 \times 26$  mm<sup>2</sup>) and polished silicon wafers (2.5 cm diameter). Before being coated, both kinds of substrate were ultrasonically cleaned in soapy water and rinsed with both distilled water and

ethanol. Twenty-four hours after the solution preparation, the substrates were dipped in the solution and withdrawn at a constant rate varying from 6 to 21 cm/min. One side of these substrates was covered with removable tape in order to avoid the deposit on it.

Coated samples were immediately sintered in air for 1 h at 450°C. Some samples were also heated up to 850°C, in order to study the crystallinity.

Transmittance and reflectance spectra were measured at room temperature by using unpolarized light at normal incidence in a spectral range from 300 to 2500 nm. For this study, a Perkin-Elmer LAMDA 9 double beam spectrometer with an integrating sphere to measure total and diffuse reflectance and total scattered transmittance was used.

Optical film thicknesses and refractive indices of sintered films deposited on glass substrates were calculated with an iterative method, using transmittance and near-normal specular reflectance spectra [17]. The crystallization behaviour of the  $\text{TiO}_2$  films deposited on silicon substrates was studied by grazing angle X-ray diffraction (GAXRD), using a PHILIPS X'PERT-MPD diffractometer.

## 3. Results and discussion

It is of technical importance to obtain precursor solutions with long term stability, since the gel viscosity affects clearly the film thickness in sol-gel processes [18]. For this reason, the viscosity of the solutions was measured in order to estimate the stability of them. The values for the solutions 24 h after their preparation varied between 1.95 and 1.5 Cp depending on the [TbuTi]/[Ethanol] ratio. These solutions were stored at room temperature in closed beakers and a month later the viscosity did not show any change. Furthermore, several months after the solution preparation no gellation was observed in them. These facts imply suitable film reproducibility since after the quick hydrolysis of TbuTi, the solutions are long termed stable.

The tape test was used to evaluate adhesion of the films to the substrate and the results showed suitable adherent properties for all the films.

In order to obtain films with good antireflective properties, it is necessary to adjust the thickness and the refractive index. One of the parameters that affect the film thickness is the alkoxide content in the solution. The variation of film thickness with the [TbuTi]/[Ethanol] ratio in the solution for two different withdrawal rates has been plotted in Fig. 1. It can be clearly observed a non-linear dependence of film thickness with the [TbuTi]/[Ethanol] ratio, in accordance with the results observed by other authors using the sol-gel process [19,20]. This behaviour can be attributed to the formation of large-scale polymeric network particles as the alkoxide content is increased.

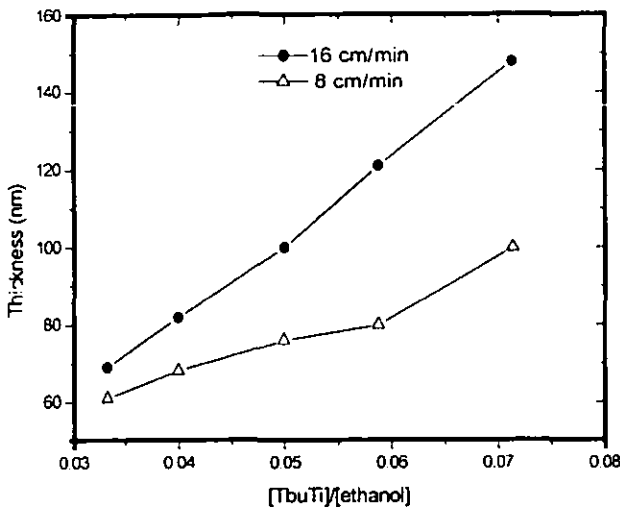


Fig. 1. Thickness of sol-gel TiO<sub>2</sub> film deposited on glass microscope slides as a function of [TbuTi]/[ethanol] ratio, for two withdrawal rates: ● 16 cm/min; △ 8 cm/min.

Moreover, this non-linear dependence is more remarkable at higher withdrawal rates. It is worth noting that the films prepared from solutions with low alkoxide content show a linear dependence as on ideal solutions.

Layer thicknesses close to the optimum value were obtained at [TbuTi]/[Ethanol] ratios between 0.04 and 0.03 for antireflective film applications. Furthermore, the layer thickness can be varied with the withdrawal rate, while maintaining the [TbuTi]/[Ethanol] ratio constant. In Fig. 2, layer thickness has been plotted as a function of the withdrawal rate for two different [TbuTi]/[ethanol] ratios, giving a linear dependence. These results are in accordance with the results observed by other authors [21,22], but in disagreement with some others who found that thickness is linearly related to the square root of the withdrawal rate [23]. However, their withdrawal rates varied from 10 to 1000 cm/min, which are considerably larger than that used here.

Thicknesses obtained at both [TbuTi]/[ethanol] of 0.04, using a withdrawal rate of 10 cm/min and [TbuTi]/[ethanol] ratio of 0.03, with withdrawal rate = 14 cm/min are adequate for antireflective applications on silicon wafers.

As was mentioned previously, the refractive index is the other parameter that influences antireflective properties. It is well known that the optical characteristics of thin film materials are generally different from those of the bulk materials. These differences depend very much on the conditions in which the deposition is carried out because the refractive index is related to its density (which can be lowered by introducing porosity). Tailoring this parameter the refraction index of the films can be adjusted. Fig. 3 shows the effect of film thickness on the refractive index, for both 0.04 and 0.03

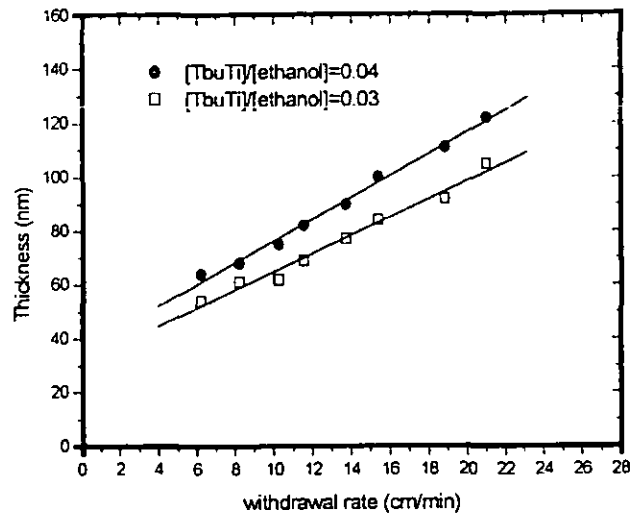


Fig. 2. Thickness of sol-gel TiO<sub>2</sub> film deposited on glass microscope slides as a function of the withdrawal rate, for two different [TbuTi]/[ethanol] ratios: ● [TbuTi]/[ethanol] = 0.04; □ [TbuTi]/[ethanol] = 0.03.

[TbuTi]/[ethanol] ratios. Higher refractive indices are observed on thinner films. The disorientation of species in the liquid is more difficult for thinner films, due to geometrical constraints and the fast drying time. It carries out greater packing of species and consequently a higher refraction index. This effect has been already observed by Yoldas [24] and thus, extended to other thin films deposited from polymerised solutions.

The refractive indices obtained at  $\lambda_0 = 600$  nm are in the 1.93–2.12 range. These values are in good agreement with other works concerning sol-gel derived TiO<sub>2</sub> thin films [25,26]. It was also observed that for similar

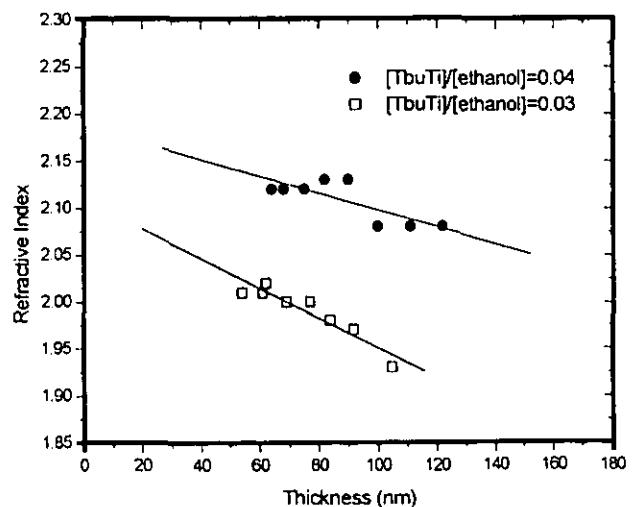


Fig. 3. Effect of film thickness on the refractive index of sol-gel TiO<sub>2</sub> films deposited on glass microscope slides, for two different concentrations: ● [TbuTi]/[ethanol] = 0.04; □ [TbuTi]/[ethanol] = 0.03.

thicknesses, the films prepared from the solution with the highest TbuTi content ( $[\text{TbuTi}]/[\text{ethanol}] = 0.04$ ) show higher refractive indices. The refractive index is directly correlated with the porosity. If the film is assumed to be composed of pure anatase, the porosity can be estimated using the following equation [27]:

$$\text{Porosity} = 1 - (n^2 - 1)/(n_0^2 - 1) \quad (3)$$

where  $n$  is the refractive index of the porous coating film and  $n_0$  is the refractive index of dense anatase (2.52), found in the literature [28].

The calculated porosity was estimated to be between 35 and 49% to  $n = 2.12$  and 1.93, respectively, for the  $\text{TiO}_2$  films studied here. However, these porosity values are only useful for comparing with those obtained by other authors, because of the use of the refractive index of pure anatase noted as  $n_0$  is an oversimplification, since amorphous films are obtained when sintering at  $450^\circ\text{C}$ .

Due to the low film thicknesses GAXRD was used to study the films crystallinity.

Films sintered at  $450^\circ\text{C}$  for 1 h showed no crystalline phase. After being sintered at  $450^\circ\text{C}$ , some samples were introduced in an oven at  $850^\circ\text{C}$ , for 5 s. As is shown in Fig. 4, peaks corresponding to the anatase phase appeared (JCPDS No.21-1272) and no trace of the rutile phase was observed after this heat treatment. As it can be also observed the spectrum corresponding to films prepared from the solution with the highest TbuTi content ( $[\text{TbuTi}]/[\text{ethanol}] = 0.04$ ) shows higher peak intensities pointing out a higher crystallinity of the sample. The average crystallite size has been obtained with Scherrer relation, using the full-width-at-half-maximum (FWHM) values of the (101) line.

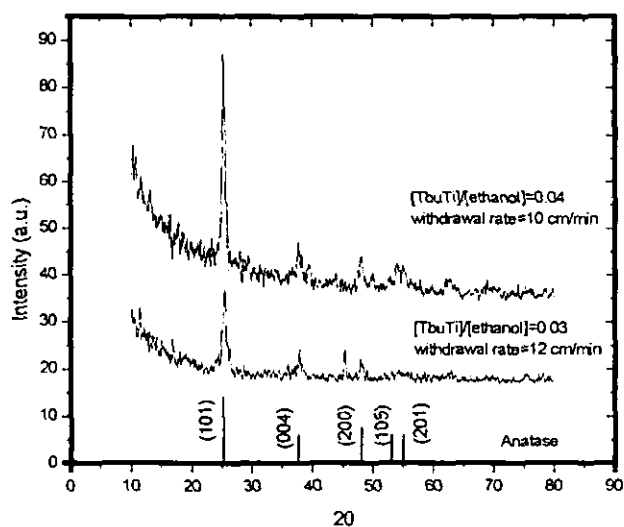


Fig. 4. GAXRD spectra of two titania films deposited on polished silicon heat-treated for 5 s at  $850^\circ\text{C}$ .

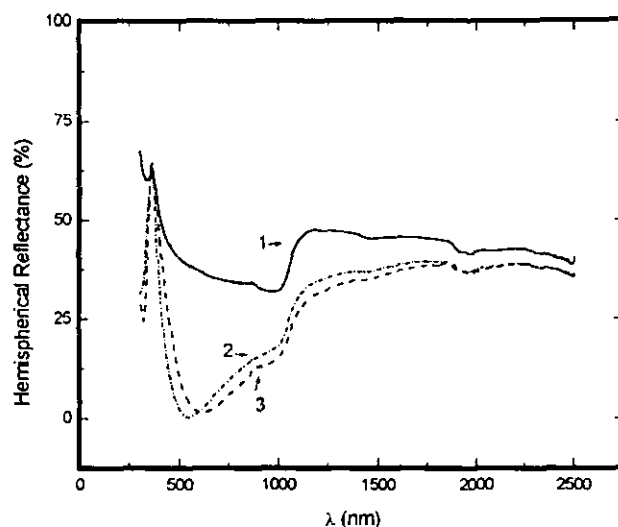


Fig. 5. Hemispherical reflectance spectra of: uncoated silicon (1); sol-gel  $\text{TiO}_2$  film on silicon, withdrawn at 10 cm/min and  $[\text{TbuTi}]/[\text{ethanol}]$  ratio = 0.04 (2); sol-gel  $\text{TiO}_2$  film on silicon withdrawn at 14 cm/min and  $[\text{TbuTi}]/[\text{ethanol}]$  ratio = 0.03 (3).

Values of 152 and 119 Å are obtained with  $[\text{TbuTi}]/[\text{ethanol}]$  of 0.04 and 0.03, respectively. It can be concluded that the crystallinity and the average crystallite size increase with the alkoxide content in the solution.

Hemispherical reflectance of both coated and uncoated silicon substrates have been measured from 300 to 2500 nm. Fig. 5 shows the reflectance spectra of the uncoated and coated silicon substrates, the latter obtained with 0.04 and 0.03  $[\text{TbuTi}]/[\text{ethanol}]$  ratios and two different withdrawal rates. The thicknesses of the films were adjusted so that the minimum in reflectance occurs at approximately 600 nm. Note that the reflectance of coated samples is reduced in all the wavelength range and particularly, it is decreased from 37 to 1.5% at 600 nm. The shift of the reflectance minimum is due to the difference of thickness between these films, and the variation in the minimum intensity is determined by the difference of refraction indices.

In order to determine the effectiveness of an AR film, the solar averaged reflectance was calculated by averaging the reflectance data over the AM1.5 solar photon spectral distribution reported [29]. The limits of integration were set equal to the active range of silicon, which extends from 320 to 1120 nm. The average reflectance values calculated in this way represent the fractional amount of solar photons within the active range for silicon that are reflected by the cell. The value calculated of uncoated silicon was 0.387, while 0.120 and 0.132 were the values obtained for  $\text{TiO}_2$ -coated silicon corresponding to spectra 2 and 3 on Fig. 5, respectively.

Fig. 6 shows the effect in the reflectance measure-

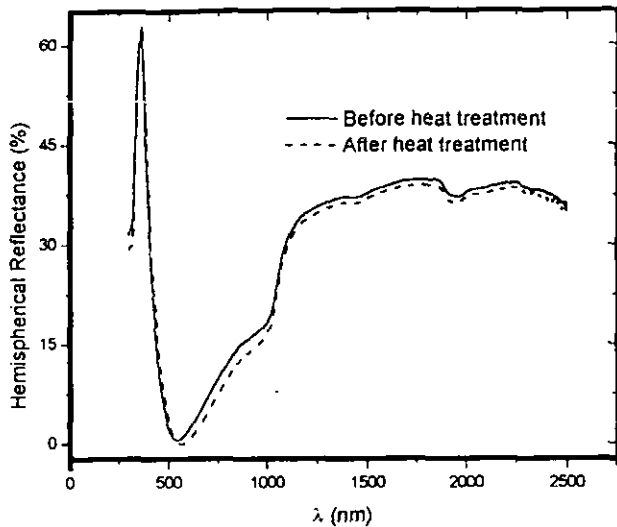


Fig. 6. Hemispherical reflectance spectra of a sol-gel  $\text{TiO}_2$  film deposited on silicon before and after being heat-treated during 5 s at  $850^\circ\text{C}$ .

ments, when the sintered samples were treated at  $850^\circ\text{C}$  for 5 s. In this treatment, the amorphous film turned to nanocrystalline anatase phase. A slight improvement of the antireflective properties is observed, produced by a little decreasing of both the refractive index and the thickness of the film. This improvement has been also observed on films deposited onto glass substrates.

Although optimum values of refractive index and thickness have been obtained for films prepared using solutions with both 0.04 and 0.03  $[\text{TbuTi}]/[\text{ethanol}]$  ratios, the solution with  $[\text{TbuTi}]/[\text{ethanol}] = 0.04$  leads to films with higher crystallinity and slightly better antireflective properties.

#### 4. Conclusions

Antireflective films on silicon substrates have been prepared with a dip coating method. The solutions stability provides a high reproducibility of the films. The layer thickness and the refractive index can be easily tailored by controlling the  $[\text{TbuTi}]/[\text{ethanol}]$  ratio in the solution and the withdrawal rate. The  $\text{TiO}_2$  films sintered at  $450^\circ\text{C}$  were amorphous, but the results showed that a nanocrystalline anatase phase titania film was obtained with a very short heat treatment at  $850^\circ\text{C}$  during 5 s and furthermore, the film crystallinity increased with increasing alkoxide content. It should be noted that coating polished silicon wafers with a single layer, the hemispherical reflectance is dramatically reduced in the whole wavelength range and in particular, it is decreased from 37 to 1.5% at approximately 600 nm. Similarly, the solar averaged reflectance of the uncoated silicon is reduced from 0.38 to 0.12 after the

sol-gel  $\text{TiO}_2$  coating. The adhesion properties of the films were particularly remarkable. These results validate the sol-gel method as an economical procedure to prepare antireflective coatings for crystalline silicon solar cells.

#### Acknowledgements

This work has been supported by the Spanish CICYT project 1FD97-0315 and the Spanish Ministry of Science and Technology through the 'Desarrollo de materiales y dispositivos fotovoltaicos' CIEMAT project.

#### References

- [1] W. Geffckenn, E. Berger, Deutsches Reichpatent No. 736411, 6 May, assigned to Jenaer Glaswerk Schott & Gen., Jena.
- [2] A. Durán, O. De Sanctis, C. Parodi, *J. Non-Cryst. Solids* 121 (1990) 338.
- [3] A. Morales, A. Durán, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 8 (1997) 451.
- [4] M. Atik, P. De Lima Neto, J. Zarzycki, *J. Mater. Sci. Lett.* 13 (1994) 1081.
- [5] O. Lev., M. Tsionsky, L. Rabinovich, *Anal. Chem.* 67 (1995) 22.
- [6] C.J. Brinker, N.K. Raman, M.N. Logan, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 4 (1995) 117.
- [7] S.S. Prakash, C.J. Brinker, A.J. Hurd, S.M. Rao, *Nature* 374 (1995) 439.
- [8] S. Sakka, H. Kozukz, T. Adachi, *J. Non-Cryst. Solids* 102 (1988) 263.
- [9] R.B. Pettit, C.J. Brinker, C.S. Ashley, *Solar Cells* 15 (1985) 267.
- [10] M.S.W. Vong, P.A. Sermon, *Thin Solid Films* 293 (1997) 185.
- [11] P. Nostell, A. Roos, B. Karlsson, *Thin Solid Films* 351 (1999) 170.
- [12] G.A. Battiston, R. Gerbasi, M. Porchia, A. Marigo, *Thin Solid Films* 239 (1994) 186.
- [13] R. Dannenberg, P. Greene, *Thin Solid Films* 360 (2000) 122.
- [14] L.A. Fernández, J.P. Espinós, T.R. Belderrain, A.R. González-Eliphe, *Thin Solid Films* 241 (1994) 198.
- [15] J. Sluneccko, M. Kosec, J. Holc, G. Drazic, *J. Am. Ceram. Soc.* 81 (5) (1998) 1121.
- [16] P. Chrysicopoulou, D. Davazoglou, C. Trapalis, G. Kordas, *Thin Solid Films* 323 (1998) 188.
- [17] J.L. Hernandez-Rojas, M.L. Lucía, I. Mártel, G. González-Díaz, J. Santamaría, F. Sanchez-Quesada, *Appl. Opt.* 31 (1992) 1606.
- [18] S. Sakka, K. Kamiya, K. Makita, *J. Non-Cryst. Solids* 63 (1984) 223.
- [19] K.A. Vorotilov, E.V. Orlova, V.I. Petrovsky, *Thin Solid Films* 209 (1992) 188.
- [20] T. Schuler, M.A. Aegerter, *Thin Solid Films* 351 (1999) 125.
- [21] D.W. Hewak, J.W.Y. Lit, *Can. J. Phys.* 66 (1988) 861.
- [22] N.D.S. Mohallem, M.A. Aegerter, *J. Non-Cryst. Solids* 100 (1998) 526.
- [23] B.E. Yoldas, T.W. O'Keefe, *Appl. Opt.* 18 (1979) 3133.
- [24] B.E. Yoldas, *Appl. Opt.* 21 (1982) 2960.
- [25] L. Hu, T. Yoko, H. Kozuka, S. Sakka, *Thin Solid Films* 219 (1992) 18.
- [26] R.I. Viitala, M. Langlet, J. Simola, M. Lindén, J.B. Rosenholm, *Thin Solid Films* 368 (2000) 35.
- [27] B.E. Yoldas, P.W. Partlow, *Thin Solid Films* 129 (1985) 1.
- [28] W.D. Kingery, H.K. Bowen, D.R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, Wiley, New York, 1976, p. 669.
- [29] Standard Tables for Terrestrial Solar Spectral Irradiance at Air Mass 1.5 for  $37^\circ$  Tilted Surface, ASTM Standards E 892-87.

# Sol–gel TiO<sub>2</sub> antireflective films for textured monocrystalline silicon solar cells

G. San Vicente\*, A. Morales, M.T. Gutiérrez

CIEMAT, Departamento de Energías Renovables, Avenida Complutense 22, E-28040 Madrid, Spain

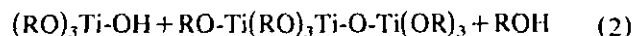
## Abstract

The aim of this study is validate the sol–gel method as a procedure to prepare antireflective films (AR) for textured monocrystalline solar cells. In this way, sol–gel TiO<sub>2</sub> films were deposited on both microscope slides and textured monocrystalline silicon solar cells by dip coating. The solutions were prepared by mixing tetrabutyl ortotitanate, water and ethanol using a basic compound as catalytic agent. The sintering of the samples was performed in the 400–800 °C range, by using a heating rate of 30°/min. It was observed that the sintering atmosphere influenced the morphological and antireflective properties of the films. The film thickness was tailored by varying the withdrawal rate. GAXRD analysis showed that nanocrystalline titania anatase and rutile were formed and the average crystallite size increased with the sintering temperature. The solar averaged reflectance of the textured monocrystalline solar cells was reduced from 0.09 to 0.02 after the sol–gel TiO<sub>2</sub> deposition. © 2002 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

**Keywords:** Sol–gel; Antireflective films; Titanium dioxide; Textured solar cells

## 1. Introduction

The sol–gel technique is a widely used method for the deposition of thin films [1,2]. This method presents many advantages such as the utilisation of very simple equipment, the possibility of work in normal atmospheric conditions, the high homogeneity of the final films and the possibility of using a great variety of substrates and sizes. The sol–gel solutions are composed by a metal alkoxide, an alcohol and water. The metal alkoxide undergoes a partial hydrolysis and polymerisation process being the reactions that take place represented by the following:



The titanium alkoxide species react with water producing partially hydrolysed titanium species [Eq. (1)]. Then, these molecules can react with other alkoxide

molecules and/or with other partially hydrolysed titanium species in a polycondensation process, giving place to the oxide network formation [Eq. (2)]. This oxide network extends as far as the hydrolysis conditions permit. The solutions can be deposited on the substrate by spinning, spraying or dipping, being the last one the preferred method as it is most easily adapted to mass production. In this method, the substrate is immersed in a container with the sol–gel solution and then the sample is withdrawn at a constant rate. After this, the sintering of the sample is required for the oxide conversion (removal of solvent and residual organics) and the film densification. The use of high heating rates for sintering is very interesting to reduce the fabrication time of devices.

The texturization of the surface of the silicon solar cell makes difficult the homogeneous deposition of layers on it. As titanium dioxide is a good material being used as an antireflective coating for silicon solar cells [3,4], the aim of this study is the preparation of sol–gel TiO<sub>2</sub> as antireflective films for textured monocrystalline silicon solar cells. In this way, the influence of the different process parameters in the optical, struc-

\* Corresponding author. Tel.: +34-91-3466-675, fax: +34-91-3466-037.

E-mail address: gema.sanvicente@ciemat.es (G. San Vicente).

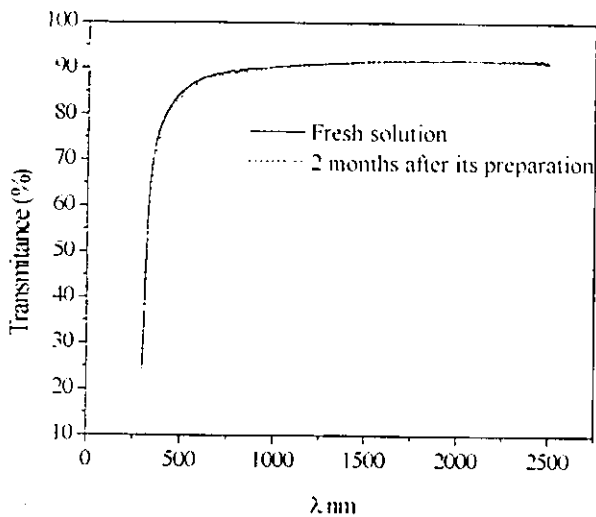


Fig. 1. Transmittance spectra of two  $\text{TiO}_2$  sol-gel films deposited on glass microscope substrates from the fresh solution, and two months after its preparation.

tural and morphological properties have been investigated.

## 2. Experimental procedure

$\text{TiO}_2$  thin films were obtained by the dip coating method on both commercial-quality microscope glass substrates and textured monocrystalline silicon solar cells. Titanium tetrabutoxide (TbuTi) was used as the titanium precursor. The solution was prepared by mixing TbuTi with distilled water, anhydrous ethanol and an amine compound to control the hydrolysis reaction. The molar ratio of TbuTi/ethanol was optimised at 1/78 being the  $\text{TiO}_2$  content in the solution 15 g/l. The withdrawal rate was varied between 4 and 20 cm/min. Coated substrates were immediately sintered in air or in vacuum, at 400, 600 and 800 °C for 30 min. Transmittance and reflectance spectra were measured at room temperature by using unpolarized light at normal incidence in a spectral range from 300 to 2500 nm. For this study, a Perkin-Elmer LAMDA 9 double beam spectrometer with an integrating sphere to measure total and diffuse reflectance and total scattered transmittance was used. The crystallisation behaviour of the  $\text{TiO}_2$  films deposited on silicon substrates was studied by grazing angle X-ray diffraction, using a PHILIPS X'PERT-MPD diffractometer. In the same apparatus, the film thicknesses were obtained by X-ray interferometry in the  $2\theta$  range 0.75–3 degrees. Scanning electron microscopy (SEM) micrographs were recorded using a JEOL JMS-5800 microscope.

## 3. Results and discussion

### 3.1. Optical measurements

The stability of the sol-gel solutions is an important point to take into account in order to obtain suitable

film reproducibility. Changes in the viscosity and density of the sol-gel solution imply variations in the film properties (i.e. thickness). As the position and the magnitude of the maximum in the transmittance spectrum depend on the optical film thickness and the index of refraction respectively [5], the study of the changes in the transmittance spectra of the films over the ageing time of the solutions will provide information on the stability. Fig. 1 shows the transmittance spectra of two  $\text{TiO}_2$  sol-gel films deposited on glass microscope substrates from the same solution, the latter prepared two months after the solution preparation. The withdrawal rate used and the heat treatment conditions were the same for both films. Both spectra are very similar, showing a long-term stability of the solutions. This implies high film reproducibility and it is favourable for industrial applications.

In dip coating process, the thickness of the layer is a function of the withdrawal rate [6]. Fig. 2 shows the hemispherical reflectance of  $\text{TiO}_2$  films on textured monocrystalline silicon solar cells obtained at different withdrawal rates and sintered at 400 °C for 30 min. In this graph it observes how the reflectance minimum is displaced towards higher wavelengths when the withdrawal rate is increased. This shift is due to the difference of thickness between these films. In this way, the reflectance minimum position at the suitable wavelength can be easily tailored by varying this parameter. The film thicknesses obtained by X-ray interferometry were 42, 50 and 52 nm for withdrawal rates of 8, 12 and 16 cm/min, respectively.

The heat treatment atmosphere has a significant effect on the resultant oxide film in some systems. Yoldas [7] observed that higher refractive indices were obtained when  $\text{TiO}_2$  sol-gel films were sintered in vacuum instead

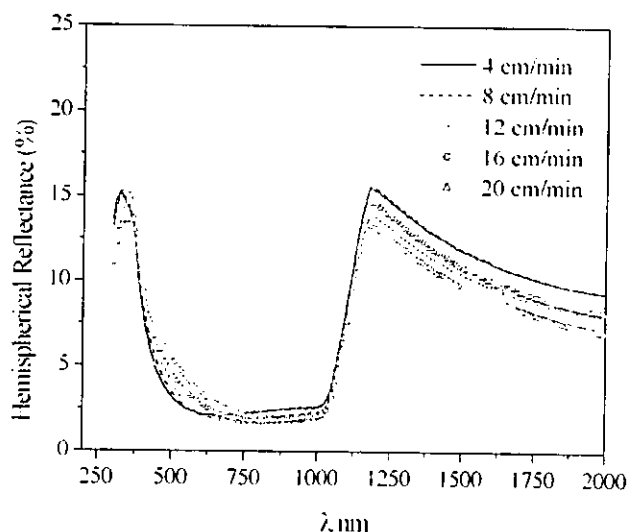


Fig. 2. Hemispherical reflectance spectra for films deposited on textured monocrystalline silicon solar cells made at different withdrawal rates. Sintering temperature 400 °C.

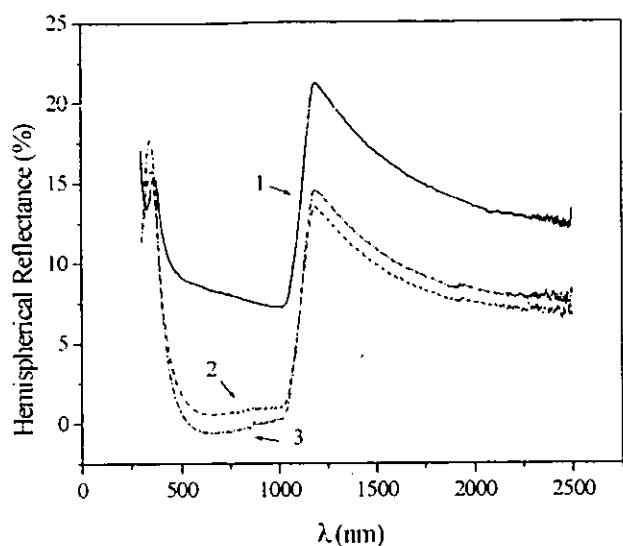


Fig. 3. Hemispherical reflectance spectra of: uncoated textured monocrystalline silicon solar cell (1); sol-gel  $\text{TiO}_2$  film on textured monocrystalline silicon solar cell heated in air (2); sol-gel  $\text{TiO}_2$  film on textured monocrystalline silicon solar cell heated in vacuum (3). Sintering temperature 500 °C.

of in air. Fig. 3 shows the reflectance spectra of the uncoated and sol-gel  $\text{TiO}_2$  coated textured silicon wafers, the latter obtained by heating the samples at 500 °C in vacuum and air. It can be clearly observed that the use of vacuum atmosphere during the sintering process improves the antireflective properties of these sol-gel  $\text{TiO}_2$  films for silicon solar cells. This can be due to a better matching between the refractive index of both the film and the substrate. On the other hand, the reflectance of coated textured wafers is reduced in all the wavelength range. In order to determine the effectiveness of the AR films, the solar averaged reflectances were calculated by averaging the reflectance data over AM1.5 solar photon spectral distribution reported [8]. The integration limits were set equal to the active range of silicon solar cells, which extends from 320 to 1120 nm. The average reflectance values calculated in this way represent the fractional amount of solar photons within the active range for silicon that are reflected by the cell. The value calculated for textured monocrystalline silicon solar cells was 0.090, while 0.040 and 0.0232 were the values obtained for sol-gel  $\text{TiO}_2$  coated textured monocrystalline silicon solar cells sintered in air and in vacuum, respectively.

### 3.2. Structural and morphological properties

Fig. 4 shows GAXRD spectra of films sintered in air at 600 and 800 °C. No peaks were observed when the films were sintered at 400 °C. However, some peaks corresponding to the anatase phase appeared (JCPDS No.21-1272) when the samples were sintered at 600 °C for 30 min. Samples sintered at 800 °C showed, in

addition, the presence of the rutile phase (JCPDS No.34-0180). The average crystallite size was obtained with Scherrer relation, using the full-width-at-half-maximum (FWHM) values of the (101) anatase peak. Values of 121 and 157 Å were obtained for sintering temperatures of 600 and 800 °C, respectively. It can be concluded that the average crystallite size increases with the sintering temperature. Moreover, these results are in accordance with the obtained by Harizanov et al. [9] who found a correlation between the appearance of the rutile phase and the increasing crystallite size.

Finally, the influence of the heat treatment atmosphere in the surface morphology of the films has been studied by using SEM. This effect can be observed in Fig. 5a, b. The decrease of the grain size can be clearly observed when vacuum atmosphere is used.

### 4. Conclusions

$\text{TiO}_2$  AR films on textured silicon substrates have been prepared by dip coating. It has been proven, long-term stability of the solutions. The layer thickness can be easily tailored by varying the withdrawal rate. It has been observed that the deposition of a sol-gel  $\text{TiO}_2$  film on textured monocrystalline silicon solar cells reduces the hemispherical reflectance in all the wavelength range. Furthermore, the use of vacuum during the sintering improves the AR properties, being the solar averaged reflectance reduced from 0.09 to 0.02 after the sol-gel  $\text{TiO}_2$  deposition. Anatase titania film was obtained after sintering at 600 °C and rutile phase appeared when the heat treatment temperature was 800 °C. Different surface morphologies have been obtained by using air or vacuum as sintering atmosphere.

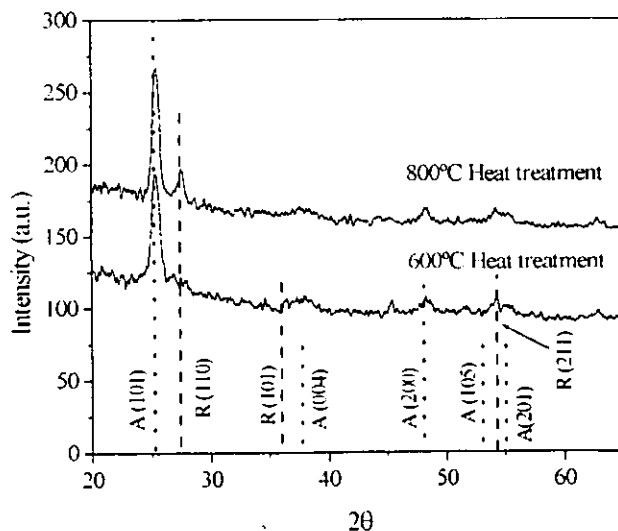


Fig. 4. Effect of the heat treatment temperature on the GAXRD spectra of  $\text{TiO}_2$  films.



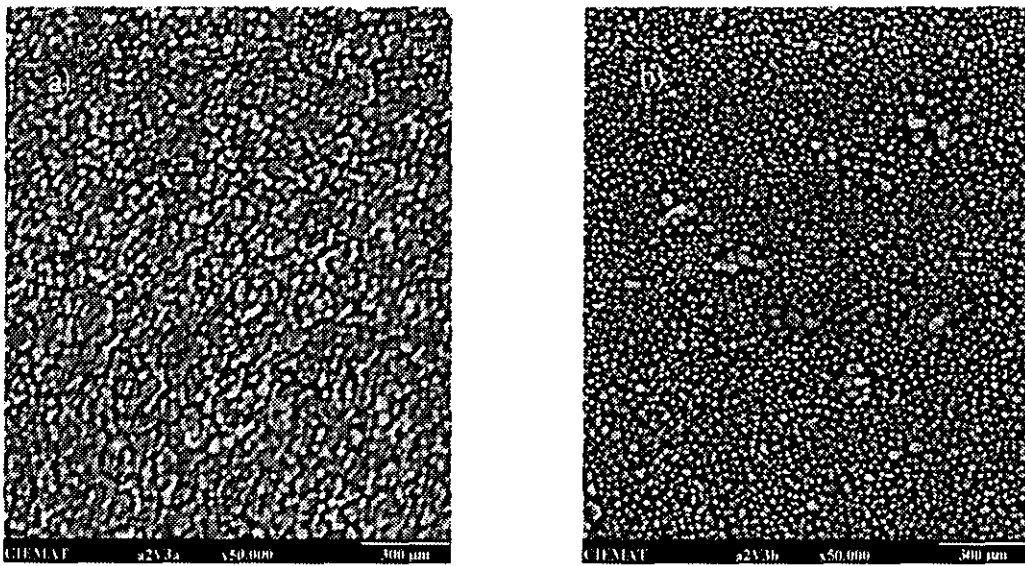


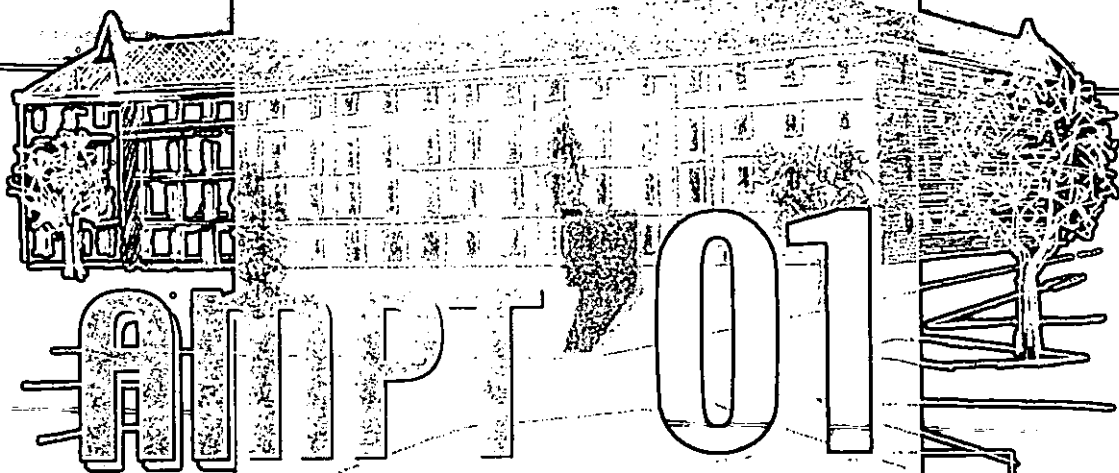
Fig. 5. SEM micrographs of two samples deposited on glass slides substrates sintered at 400 °C in air (a) and in vacuum (b).

### Acknowledgements

This work has been supported by the Spanish CICYT project 1FD97-0315 and the Spanish Ministry of Science and Technology through the 'Desarrollo de materiales y dispositivos fotovoltaicos' CIEMAT project.

### References

- [1] A. Morales, A. Durán, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 8 (1997) 451.
- [2] T. Schuler, M.A. Aegerter, *Thin Solid Films* 351 (1999) 125.
- [3] M. Lemiti, J.P. Boyeaux, M. Vernay, H. El Omari, E. Fourmond, A. Laugier, 2nd World Conference and Exhibition on Photovoltaic Solar Energy Conversion Vienna (July 1998) 1471.
- [4] G. San Vicente, A. Morales, M.T. Gutierrez, *Thin Solid Films* 391/1 (2001) 133.
- [5] P. Nostell, A. Roos, B. Karlsson, *Thin Solid Films* 351 (1999) 170.
- [6] C.Klein Lisa (Ed.), *Sol-gel optics processing and applications*, Kluwer Academic Publishers, 1994, pp. 147–150.
- [7] B.E. Yoldas, *Appl. Opt.* 21/16 (1982) 2960.
- [8] Standard Tables for Terrestrial Solar Spectral Irradiance at Air Mass 1.5 for 37° Tilted Surface, ASTM Standards E 892-87.
- [9] O. Harizanov, A. Harizanova, *Sol. Eng. Mater. & Sol. Cells* 63 (2000) 185.



# New Developments on Powder Technology

**Proceedings of the International  
Conference on Advanced Materials  
Processing Technologies (AMPT'01)**

**VOLUME III**

**September 18-21, 2001  
Leganés, Madrid, Spain**

**Edited by Prof. José M. Torralba**



**UNIVERSIDAD  
CARLOS III DE MADRID**

.... 1785	6 Turning of hardened 100Cr6 bearing steel with ceramic and PCBN cutting tools .....	1879
	G.C. Benga, A.M. Abrao	
-Sc .... 1793	7 Recovering Inorganic Wastes.....	1887
	M. T. Vieira, M. F. Barreiros, L. Catarino	
Under .... 1801	8 Cutting tool application and characterization of TiCN based materials ..	1893
	R. Calzavarini, C. Zancolò, M.G. Faga, A. Bellosi, F. Monteverde, G.E. D'Errico	
.... 1809	9 Effect of Grain Size on Superplastic Deformation and Cavity Formation in 3Mol% Yttria-Stabilized Zirconia Polycrystal .....	1901
	S. Tekeli, M. Erdogan	
es . 1817	10 Alumina ceramics cutting by Self-Sharpning Edge Technique of Diamond .....	1907
	T. Inoue, K. Nakajima, Y. Tsuchida, T. Suzuki, W. Aoki	
.... 1819	11 FEM simulation of thermo-mechanical behaviour and failure of refractories-a case study .....	1915
it .... 1827	K. Andreev, H. Harmuth	
.... 1833	12 Synthesis and properties of in situ Al <sub>2</sub> TiO <sub>5</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Composite .....	1923
	I. Barrios de Arenas, O. Gil	
	13 Ceramic products obtained from rock wastes.....	1931
	J. Sousa, I.M. Martins, L. Catarino, M.T. Vieira, M.M. Oliveira.	
	<i>3.2.4. Ceramics coatings</i>	
ion .... 1841	↳ Characterization of SiO <sub>2</sub> Barrier Layers on Metallic Substrates Prepared by Sol-Gel Processing.....	1939
	G. San Vicente, J. Herrero, A. J.J. Gandia, C. Maffiotte, A. Morales	
.... 1847	2 Electrolytic deposition of ceramic yttrium stabilized zirconium coating on In738 super alloy .....	1945
	M. Saremi, P. Hedayatzadeh, F. Kaseb Ahadi	
.... 1855	3 ZrO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> melt growth eutectic plates produced by laser processing ..	1951
	A. Larrea, G.F. de la Fuente, R.I. Merino, J.I. Peña, V.M. Orera	
.... 1863	4 Properties of the Phosphate Layer Produced on Titanium Surface by the Ibab Method .....	1959
	J. Baszkiewicz, D. Krupa, B. Rajchel, A. Barcz, J.W. Sobczak, A. Bilinski	
.... 1871	5 Comparison between large area DC-Magnetron sputtered and e-Beam evaporated Molybdenum as thin film electrical contacts..	1965
	M. A. Martinez, C. Guillén	

# CHARACTERIZATION OF SiO<sub>2</sub> BARRIER LAYERS ON METALLIC SUBSTRATES PREPARED BY SOL-GEL PROCESSING.

G. San Vicente, J. Herrero, J.J Gandía, C. Maffiotte, A. Morales

CIEMAT. Departamento de Energías Renovables. Madrid, Spain

**ABSTRACT:** Sol-gel SiO<sub>2</sub> layers were prepared on different metallic foils (Kovar®, ferritic stainless steel and titanium) and on microscope glass slides using the dip coating technique. Suitable adherence on all the substrates was obtained. The critical layer thickness for the deposition on the metallic foils was 0.85 μm for bilayer deposition and 0.6 μm for one-layer deposition. Thicker layers led to cracks due to thermal expansion mismatches. When the substrates used were microscope glass slides, the critical layer thickness was 1.1 μm for one-layer deposition. The influence of some solution and process parameters in the layer thickness was studied. A levelling effect on the metallic surface was observed after the deposition of the sol-gel layers. The oxidation weight gain and grazing angle X-ray diffraction measurements has shown that the deposition of sol-gel SiO<sub>2</sub> layers offers a good protection against oxidation as they act as protective barriers. XPS depth profiles proved a good coverage on the substrate surface and very uniform deposition.

**KEYWORDS:** Sol-gel, SiO<sub>2</sub>, metals, barrier layers.

## 1. INTRODUCTION

It is well known that metals present a low resistance to both oxidation and corrosion in aggressive environments. For this reason, the preparation of coatings that improve the mechanical and chemical properties of metals is a very important field of research. Ceramic coatings are usually deposited on metals for making them more resistant to oxidation, corrosion, erosion and wear [1,2,3]. The sol-gel process is an efficient method for producing ceramic oxides with different compositions and a lot of applications (antireflective films [4], sensors [5], inorganic membranes [6]). The most important advantages of this method are: low processing temperature, no limits in the size or shape of the substrates, the possibility of working in normal atmospheric conditions, high control of the film composition and low costs in the equipment and process in general.

On the other hand, it presents limitations as the layer thickness, which cannot exceed a critical value due to thermal mismatches between the ceramic coatings and the metallic substrates. This leads to the lamination and cracking of the films.

The process consists of sequential hydrolysis and polycondensation of metal alkoxides, which leads to the formation of cross-linked polymeric structures. The solutions can be deposited on the substrate by spinning, spraying or dipping, being the last one the preferred method as it is more easily adapted to mass production. In this method, the substrate is immersed in a container with the sol-gel solution and subsequently withdrawn at a constant rate. After this, the sintering of the sample is required for the oxide formation (removal of solvent and residual organics) and the film densification.

The aim of this work is the study of the sol-gel SiO<sub>2</sub> deposition on some metallic substrates (Kovar®, ferritic stainless steel and titanium), using dip-coating method. The effect of some dipping and solution parameters on the properties of the layers has been studied. Furthermore, the levelling capability and the ability to protect the metallic substrates from oxidation of the layers has been also evaluated.

## 2. EXPERIMENTAL PROCEDURE

SiO<sub>2</sub> layers were obtained by the dip-coating method using polymeric solutions prepared following a two step acid catalysis process [7]. Tetraethoxysilane (TEOS) and methyltriethoxysilane (MTES) were used as silica precursors and were mixed up with ethanol and distilled water. The molar ratio of alkoxide/ethanol/H<sub>2</sub>O was 1:5:5.1, being the proportion of alkoxides 80%TEOS and 20% MTES. The viscosity of the solutions was measured using a rotational viscometer (BROOKFIELD LVDVI+) at 15°C, 20°C and 30°C. The substrates used were commercial titanium, Kovar® and ferritic stainless steel foils which were rinsed with ethanol before being coated. Microscope glass slides were also coated with the same solution and following the same procedure adopted for the metallic substrates; in order to measure the film thickness by a profilometer apparatus. The withdrawal rate was varied from 8 to 16 cm/min and coated substrates were immediately sintered in air for 1 hour at 450°C.

Surface average roughness was calculated with both a profilometer (Dektak 3030) from one-dimensional scans and an Atomic Force Microscopy System (AFM) (Topometrix TMX2000) from two-dimensional scans. This system was also used to obtain 100 x 100 μm<sup>2</sup> topographic images. The layer thickness was measured with the profilometer on the step made by removing a previously evaporated Al grid mask and the sintered SiO<sub>2</sub> deposited on it by an acid etching. Optical microphotographs were obtained by using a Nikon optiphot 66 microscope. Depth profiling analysis was obtained by sputtering the samples with an Ar ion gun at 1.5-2 eV acceleration voltage. For this study a Perkin-Elmer PHI spectrometer has been used. The oxidation resistance of the samples was tested by measuring the weight gain (mg/cm<sup>2</sup>) with a digital balance at 800°C. Grazing angle x-ray diffraction (GAXRD) was also used to follow the oxidation of the samples, using a PHILIPS X'PERT-MPD diffractometer.

## 3. RESULTS AND DISCUSION

In the sol-gel method, the thickness of the films deposited from a given solution depends on two groups of factors: those related to the solution and those related to the processing. The viscosity of the solution depends on the ageing and temperature and determines the film thickness under given processing conditions (i.e. withdrawal rate).

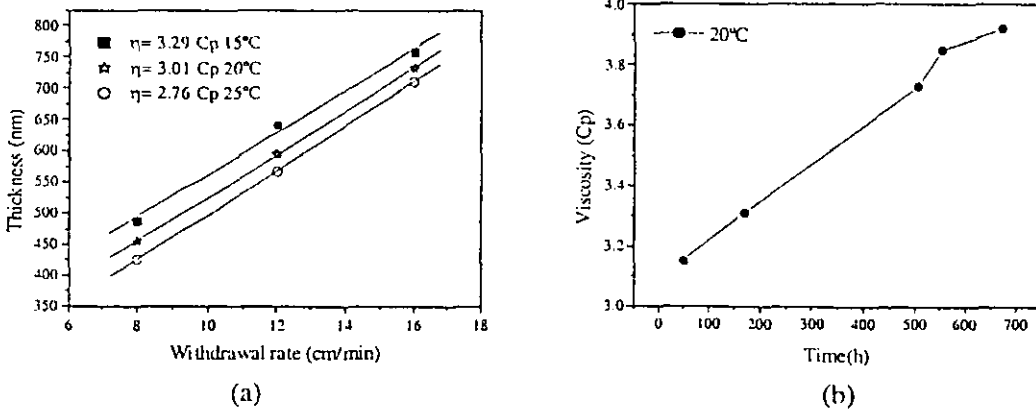


Figure 1. Graphic representation of film thickness as a function of withdrawal rate for three different solution temperatures (a) and the variation of the solution viscosity with the ageing time at 20°C (b).

In Figure 1, the thickness of the films deposited from a given solution depends on two groups of factors: those related to the solution and those related to the processing. The viscosity of the solution depends on the ageing and temperature and determines the film thickness under given processing conditions (i.e. withdrawal rate).



Figure 1. sol-gel

XPS data layers surface the SiC constant

In Figure 1. (a), the influence of the withdrawal rate on the layer thickness for different solution temperatures is represented. A linear dependence has been obtained between the layer thickness and the withdrawal rate for all the temperatures. This result is in accordance with the results obtained by Strawbridge et al.[8] who found a linear dependence for withdrawal rates of 5 to 15 cm/min and solution viscosities in a 2.7-3.4 Cp range. It can be clearly observed that the temperature has an important effect on the viscosity of the solution, and as hence, in the layer thickness. A 5°C difference in the temperature causes a variation in viscosity of approximately 0.25 Cp, and this corresponds to about a 7% variation in coating thickness. The effect of solution ageing in the viscosity at 20°C is represented in Figure 1.(b). An important increase in the viscosity with the time is obtained, although no gellation was observed after six months. It is well known that in sol-gel process, stresses developed during the drying can lead to crack formation if the film is thicker than a critical value [9]. In this case, the critical thickness for obtaining films without cracking on metals foils was 0.6  $\mu\text{m}$ . for a one-layer deposition. However, the critical thickness is 1.1  $\mu\text{m}$  when microscope glass slides are used as substrates. This can be due to the bigger thermal mismatches between the  $\text{SiO}_2$  film and metals than between the  $\text{SiO}_2$  and microscope glass slides. Figure 2 shows optical microscope photographs corresponding to Kovar® foils coated with a sol-gel layer  $\text{SiO}_2$  of thickness below and above the critical value. The cracking of the sol-gel layer can be clearly observed when the critical thickness is exceeded. Moreover, neither voids nor pores are observed, showing a very dense  $\text{SiO}_2$  layer. As the increase in the layer thickness leads to cracked layers and the increase in the viscosity produces thicker layers, the temperature and ageing of the solutions must be controlled.

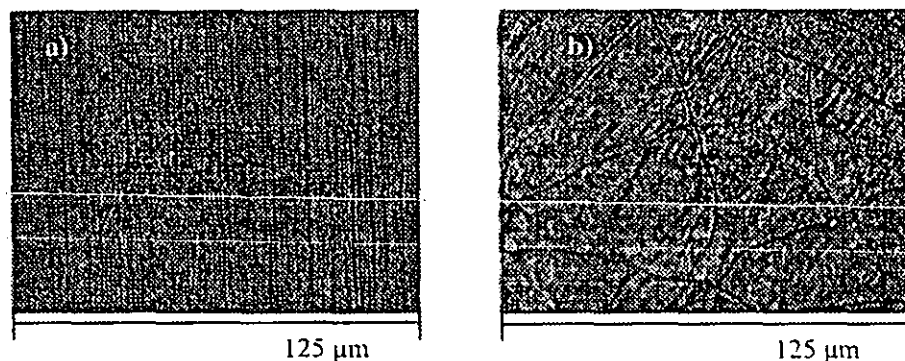


Figure 2. Optical microscope photographs x 40 magnification of Kovar® foils coated with a single sol-gel  $\text{SiO}_2$  layer. 0.55  $\mu\text{m}$ (a) and 0.8  $\mu\text{m}$  (b)

XPS depth profiles corresponding to titanium and ferritic steel foils covered with two  $\text{SiO}_2$  sol-gel layers are represented in Figure 3. These profiles show a complete coverage of the metallic foil surface for both titanium and for ferritic steel substrates and no discontinuity is observed between the  $\text{SiO}_2$  consecutive films. The coatings are very uniform being the ratio  $\text{O/Si} \approx 1.8$  and remaining constant throughout the layers for both substrates.

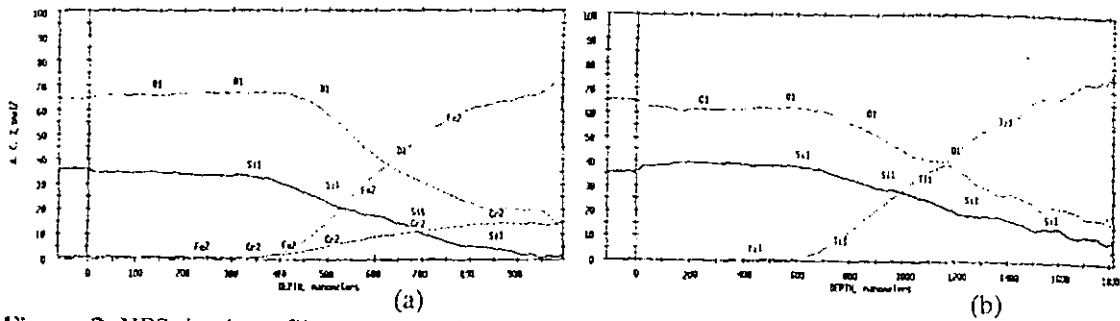


Figure 3. XPS depth profiles corresponding to metallic foils coated with sol-gel  $\text{SiO}_2$  by a bilayer deposition. (a) substrate: ferritic stainless steel, (b) substrate: titanium.

The chemical resistance of metals and alloys is a very important operating property which is generally tested by means the static oxidation test [10]. This test consists of a thermal treatment in air at various temperatures and for different times. The amount of oxide formed is determined by calculating the weight change per unit area. In this work, this test has been used for evaluating the efficiency of silica coatings as protective barriers for titanium foils at  $800^\circ\text{C}$ . The weight change per unit area measurements for uncoated, single layer  $\text{SiO}_2$  coated and bilayer  $\text{SiO}_2$  coated titanium are shown in Figure 4. (a). A difference greater than an order of magnitude between uncoated and a single layer coated titanium can be observed. A slight improvement is obtained with a bilayer deposition, as some cracks appeared in the second layer after the treatment at  $800^\circ\text{C}$ .

Another way of measuring the chemical resistance is the GAXRD technique. In Figure 4. (b) The spectra corresponding to uncoated and single layer coated ferritic steel after the oxidation at  $600^\circ\text{C}$  for 15 min is shown. In the uncoated substrate spectrum some peaks corresponding to  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  appear. However, only peaks corresponding to the substrate (iron) are detected detectable when the substrate is covered with single  $\text{SiO}_2$  sol-gel layer. Moreover, the appearance of coated surfaces remained unchanged after heating whereas uncoated substrates present changes of colour due to the oxidation. Taken together, these results suggest these films are an effective protection to oxidation of metallic substrates, acting as barriers for the diffusing species (metal ions or oxygen).

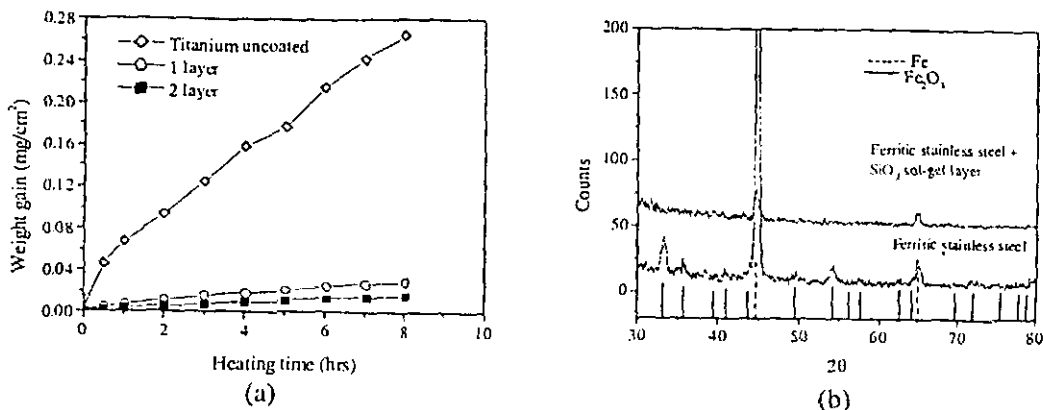


Figure 4. (a) Variation of weight gain per unit area measurements versus heating time for uncoated, single layer  $\text{SiO}_2$  coated (thickness:  $0,55 \mu\text{m}$ ) and bilayer  $\text{SiO}_2$  coated substrate (thickness:  $0.85 \mu\text{m}$ ) after oxidation at  $800^\circ\text{C}$ ; (substrate: titanium). (b) GAXRD patterns of uncoated and  $\text{SiO}_2$  single layer coated substrate after the oxidation at  $600^\circ\text{C}$  for 15 min; (substrate: ferritic stainless steel).

The planarizing or smoothing ability of sol-gel layers has been reported previously [11]. This property has a beneficial effect especially in the cases in which the deposition of multiple layers on metallic foils (i.e. thin-film solar cells on metal foils [12]) is necessary. Figure 5 shows the levelling effect of the sol-gel  $\text{SiO}_2$  layers. In figure 5.(a) the profilometer scans corresponding to uncoated, one-layer coated and bilayer coated titanium are shown. The values of average roughness obtained in each case were 55 nm, 29 nm and 14 nm, respectively. The thickness of the single layer was  $0.55 \mu\text{m}$  meanwhile the thickness for the bilayer deposition was  $0.85 \mu\text{m}$ . The levelling effect is clearly observed, and it increases with the number of layers deposited. Figure 5.(b) shows the three-dimensional AFM images of Kovar foils before and after a  $0.55 \mu\text{m}$   $\text{SiO}_2$  deposition. The average roughness obtained were 71 nm for uncoated substrate and 36 nm for one-layer coated substrate. In view of these results, we can conclude that the deposition of one  $\text{SiO}_2$  sol-gel layer with  $0.55 \mu\text{m}$  thickness reduces the average roughness to approximately the half in both substrates and this effect can be improved by the deposition of a second  $\text{SiO}_2$  sol-gel layer.

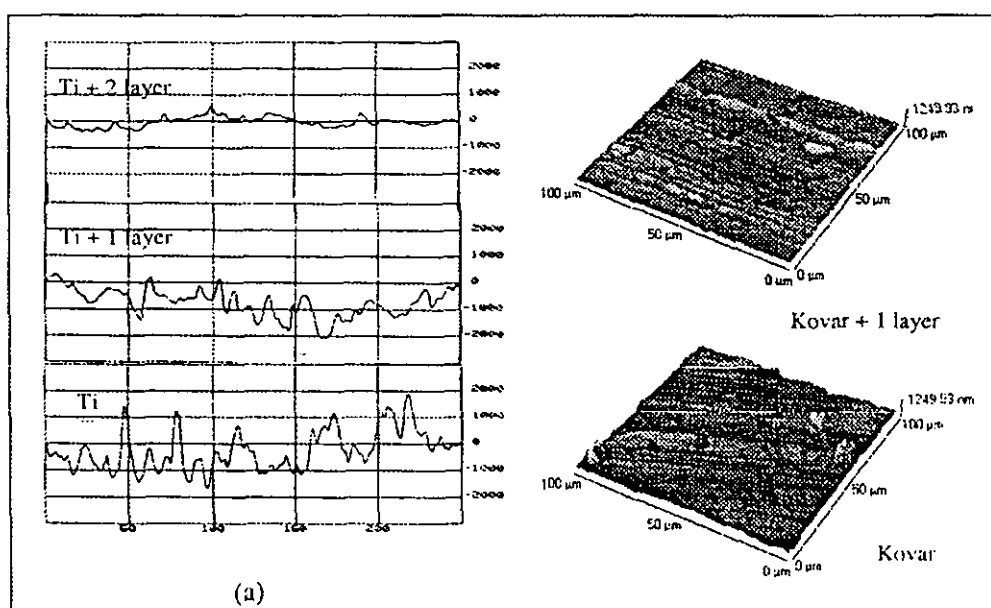


Figure 5. Levelling effect of  $\text{SiO}_2$  sol-gel layers. (a) Profilometer measurements on  $250 \mu\text{m}$  scans corresponding to titanium foils before and after successive sol-gel  $\text{SiO}_2$  layers deposition. (b) AFM images ( $100 \times 100 \mu\text{m}$ ) corresponding to Kovar® foils before and after sol-gel  $\text{SiO}_2$  single layer deposition.

#### 4. CONCLUSIONS

Sol-gel  $\text{SiO}_2$  layers were deposited on metallic foils by dip coating technique. The influence of the temperature, viscosity and ageing of the solutions in the layer thickness have been studied. A linear dependence has been obtained between the withdrawal rate and the layer thickness. XPS depth profiles have shown a complete coverage of the metallic foil surface with very dense and uniform  $\text{SiO}_2$  layers whose O/Si ratio is 1.8. The oxidation resistance measurements have shown that these films are an effective protection against metallic foil oxidation, acting as a barrier for the diffusing species. On the other hand the smoothing capability of the layers has been measured, showing a reduction of the average roughness to the half when a  $0.55 \mu\text{m}$  sol-gel  $\text{SiO}_2$  layer is deposited



## ACKNOWLEDGEMENTS

This work has been supported by the European Commission in the framework of the JOULE III Programme, JOR3-CT98-0304, and the Spanish Ministry of Industry and Energy through the "Desarrollo de materiales y dispositivos fotovoltaicos" project.

- 
- [1] R.J. Bratton and S.K. Lau. "Advances in Ceramics" Vol 3. A.H. Heuer and L.W. Hobbs (eds.) American Ceramic Society, Columbus, Ohio, 1981 p. 226
  - [2] M. Khobaib, L.B. Rynolds, M.S. Donley. Surface and Coatings Technology 140 (2001) 16
  - [3] O. De Sanctis, L. Gómez, N. Pellegri, C. Parodi, A. Marajofsky, A. Durán. J. Non-Cryst. Solids 121 (1990) 338
  - [4] G. San Vicente, A. Morales, M.T. Gutierrez. Thin Solid Films 391/1 (2001) 133
  - [5] O. Lev., M. Tsionsky, L. Rabinovich, Anal. Chem. 67 (1995) 22.
  - [6] C.J. Brinker, N.K. Raman, M.N. Logan, J. Sol-Gel Sci. Technol. 4 (1995) 117.
  - [7] A. Morales, A. Durán, Spanish Patent PCT/ES95/00155,(1995)
  - [8] I. Strawbridge and P.F. James, J. of Non-Cryst. Solids 86 (1986) 381
  - [9] M.S.Hu, M.D. Thouless, A.G. Evans. Acta Metall. 36 (1988) 1301
  - [10] ASTM G54 (1977) 940
  - [11] C.S. Ashley, S.T. Reed, A.R. Mahoney. Mat Res. Soc. Symp. Proc. 121(1988) 635
  - [12] F. Kessler, J. Herz, E. Grob, M. Powalla, K.M. Baumgärtner, A. Schulz, J. Herrero; 16<sup>th</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conference, Glasgow, UK (2000) 317

## THE APPLICATION OF METALLIC FOILS AS SUBSTRATE FOR CIGS THIN SOLAR CELLS

G. San Vicente, J. Herrero, A. Morales, C. Matfiotte and M.T. Gutierrez  
Departamento de Energías Renovables, CIEMAT, Avd. Complutense 22, 28040 Madrid (SPAIN)  
Phone: +34 91 346 6675, Fax: +34 91 346 6037, E-mail: [gema.sanvicente@ciemat.es](mailto:gema.sanvicente@ciemat.es)

M. Hartmann, A. Jasenek and H.W. Schock  
Institut für Physikalische Elektronik, Universität Stuttgart, Pfaffenwaldring 47, D-70569 Stuttgart (GERMANY).  
Phone: +49 711 685 7184, Fax: +49 711 685 7143, E-mail: [martin.hartmann@ipe.uni-stuttgart.de](mailto:martin.hartmann@ipe.uni-stuttgart.de)

**ABSTRACT:** The development of CIGS solar cells on flexible metallic substrates requires the choice of substrates which present high physico-chemical stability and low cost. Moreover, the deposition of barrier layers that avoid diffusion of metal substrate components into the solar cell is another key point. In this work, sol-gel SiO<sub>2</sub> layers were deposited as barrier layers on titanium, ferritic steel and Kovar® foils. The film deposition on the substrates was performed by dip coating and after that the samples were sintered at 450°C for 1 hour in vacuum. Subsequently, the samples were heated at 550°C during 30 min in order to investigate their stability during the CIGS deposition. Furthermore, the transformation of SiO<sub>2</sub> gel into purely inorganic oxide was investigated by thermogravimetry (TG) and differential thermal analysis (DTA). From the results obtained by X-ray diffraction, XPS and optical microscope photographs it seems that Kovar® presents low stability above 500°C. Finally, ZnO/CdS/CIGS/Mo solar cells were fabricated on the three substrates, and the best efficiency (12.5%) was achieved for titanium substrates.

**Keywords:** Metallic substrates - 1: Cu(InGa)Se<sub>2</sub> - 2: Sol-gel - 3

### 1. INTRODUCTION

The application of thin-film technology to the manufacturing of solar cells on flexible substrates means reduction of materials costs, reduction of weight and the possibility of new application fields [1]. Within the Flexis project (JOR3-CT98-0304) [2], several metallic foils have been tested as flexible substrates for CIGS thin film solar cells. Titanium, ferritic steel and Kovar® seem to be good candidates for this application since they have suitable coefficients of thermal expansion and a good compromise between costs and physico-chemical properties. The preparation of thin film solar cells on them has been previously reported [3]. On the other hand, it is necessary to coat the substrates with a barrier layer before the solar cell preparation. This layer reduces the diffusion of impurities from the metal substrate into the solar cells and ceramic coatings are usually used for this purpose. Among the techniques available for ceramic layer deposition (PVD, CVD, Plasma spraying etc.), the sol-gel technology represents a promising method. This technique presents many advantages such as the capability of coating large substrate sizes, the high homogeneity of the final films, the use of very simple equipment and the possibility of working at normal atmosphere. The sol-gel process involves the use of metal alkoxides as precursors, which undergo a partial hydrolysis and polymerisation process when are with water and catalyst. These reactions give place to the formation of an inorganic network that is converted into the oxide coating after the sample sintering.

In the present work, we have deposited sol-gel SiO<sub>2</sub> thin films on metallic substrates. The stability of this system on temperature conditions reached during the CIGS deposition has been investigated. Furthermore, solar cells have been fabricated and the cell parameters have been measured.

### 2. EXPERIMENTAL PROCEDURE

#### 2.1. Barrier layer preparation

SiO<sub>2</sub> layers were obtained by the dip-coating method using polymeric solutions prepared following a two step

acid catalysis process [4]. Tetraethoxysilane (TEOS) and methyltriethoxysilane (MTES) were used as silica precursors and were mixed up with ethanol and distilled water. The molar ratio of alkoxide/ethanol/H<sub>2</sub>O was 1:5:5.1, being the proportion of alkoxides 80%TEOS and 20% MTES. The substrates used were commercial titanium, Kovar® and ferritic stainless steel foils, which were rinsed with ethanol before being coated. The withdrawal rate was varied from 8 to 16 cm/min and coated substrates were immediately annealed in vacuum for 1 hour at 450°C by using a heating rate of 30°C/min. The SiO<sub>2</sub> layers had thicknesses of 0.55 µm for single layer and of 0.85 µm for bilayer deposition.

#### 2.2. Characterization of the samples

TG and DTA were performed at temperatures from 30 to 1000°C using a SEIKO EXTAR 6000 instrument. The heating rate was 10°C/min in a flowing air environment. For this purpose, powders were obtained from solutions poured into petri dishes and maintained in a thermostatic chamber for 1 day at 60°C. Optical microphotographs were obtained by using a Nikon optiphot 66 microscope and X-ray spectra were recorded with an automatic x-ray diffractometer PHILIPS X'PERT-MPD. Depth profiling analysis was obtained by sputtering the samples with an Ar ion gun at 1.5-2 eV acceleration voltage. For this study a Perkin-Elmer PHI spectrometer was used.

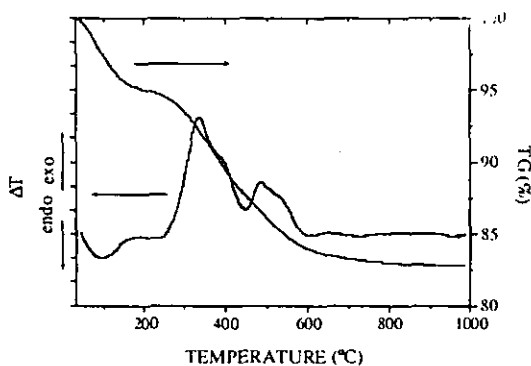
#### 2.3. Solar Cell preparation

Mo back contacts were deposited by e-beam evaporation or DC-sputtering. CIGS absorber layers were deposited by co-evaporation from elemental sources in either the bi-layer process [5] or the so-called three-stage process [6], at substrate temperatures around 550°C. CdS buffer layers were deposited by the chemical bath deposition method (CBD) and ZnO windows by RF magnetron sputtering.

### 3. RESULTS AND DISCUSSION

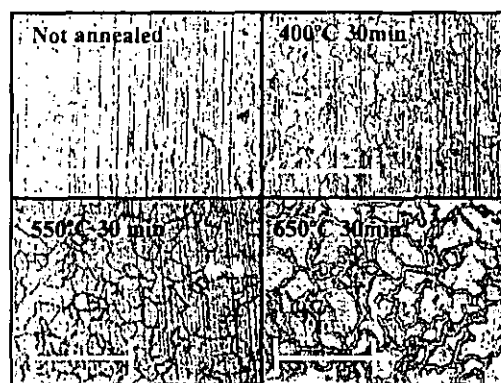
The sol-gel process involves the transformation of gel-inorganic oxide. We studied this transition by means of

a heat treatment. For this purpose we used TG and DTA measurements. Figure 1 shows the TG-DTA curves of silica gel obtained from the solution. The weight loss occurs in two temperature regions. The first one (between ambient temperature to 200°C) is due to the evaporation of water and alcohol, which lead to an endothermic effect around 100°C. The second stage (from 200°C to 600°C) which is accompanied by exothermic peaks corresponds to the combustion of organic compounds. The peak observed around 350°C is attributed to the combustion of residual  $-OC_2H_5$  groups from TEOS and the peak observed around 500°C is due to the combustion of  $-CH_3$  groups from MTES [7]. Therefore, this weight reduction corresponds to the loss of carbon, hydrogen and oxygen. It should be noted that the stabilisation of the weight loss is reached around 600°C, thus, organic compounds are present in the gel up to this temperature and purely inorganic silica oxide is obtained above 600°C.



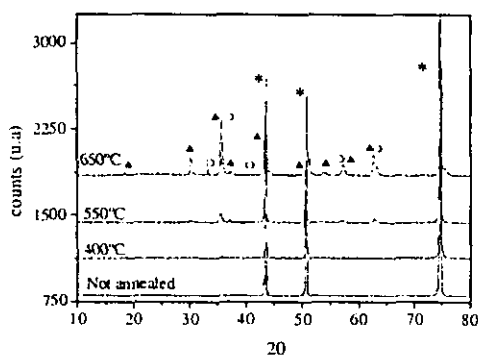
**Figure 1:** DTA-TG curves of silica gel obtained from the solution.

In order to investigate the stability of the system metallic substrate-barrier layer during the CIGS deposition, the samples were heated at 550°C during 30 min as it is the substrate temperature reached during this step. At this temperature, the  $SiO_2$  sol-gel layers showed suitable adherence on titanium and ferritic steel. However, the barrier layer was peeled-off when Kovar® foil was used as substrate. In view of these results, uncoated Kovar® foils were heated at different temperatures. Figure 2 shows the optical microscope photographs corresponding to these heat treatments. It can be clearly observed that Kovar® foils present morphological changes after heating. Cracks appear and they become bigger as heating temperature increases. The same effect was also observed when the samples were heated at low heating rate (5°C/min) or high heating rate (30°C/min). These changes in the microstructure of the substrates lead to mechanical stress resulting in the peel-off of the sol-gel barrier layer on Kovar® foils.



**Figure 2:** Optical microscope photographs of uncoated Kovar® foils heated at different temperatures.

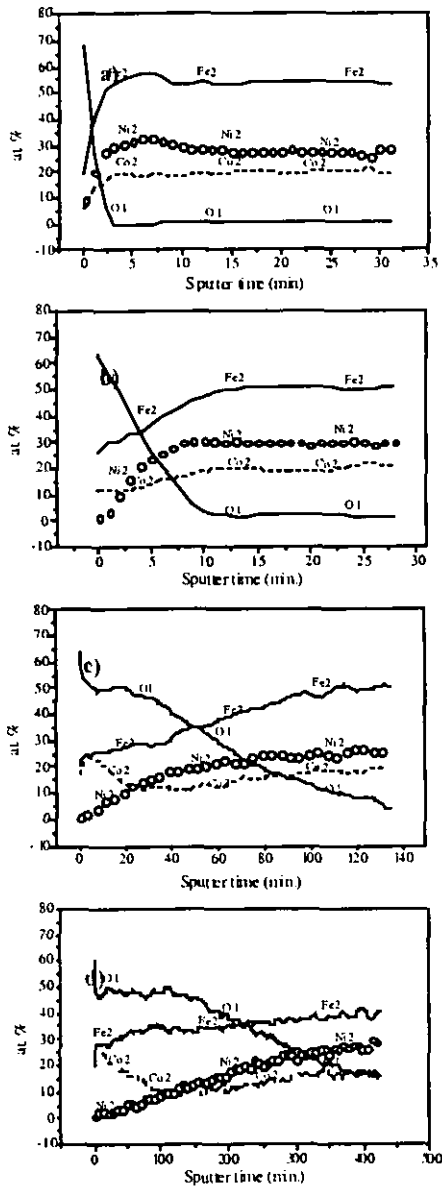
Figure 3 shows the XRD spectra of uncoated Kovar® foils before and after annealing at 400°C, 550°C and 650°C. When the metallic foil was heated at 400°C, the alloy Fe/Ni as Taenite phase (JCPDS N° 47-1417) was identified as unique phase. At this temperature no peel-off of the  $SiO_2$  layer was observed. However, when the Kovar® foil was heated at 550°C, peaks corresponding to iron oxides appeared (JCPDS N° 75-1609 and N° 33-0664) and their intensities increased with the heating temperature. Therefore, the morphological changes observed in the optical microscope photographs are related to structural changes in the alloy.



**Figure 3:** XRD spectra of uncoated Kovar® foils before and after being annealed at different temperatures. \*: Fe,Ni Taenite (JCPDS N° 47-1417); ▲  $Fe_3O_4$  (JCPDS N° 75-1609) ○  $Fe_2O_3$  (JCPDS N° 33-0664)

In addition, XPS depth profiles were obtained in order to investigate how the changes observed affect to the surface and bulk of the Kovar® foils. Figure 3 represents the compositional depth profiles for annealed Kovar® foils and their evolution with the heating temperature can be observed. The profile corresponding to unheated kovar foil shows constant ratios of Fe/Ni/Co throughout the alloy in the percentage values supplied by the manufacturer (54%Fe, 29%Ni, 17%Co). The slight presence of oxygen in the surface of the foils is probably due to

CO<sub>2</sub> from the air and/or a superficial oxide layer. When the metallic foil was heated at 400°C for 30 min., an increase in the oxygen concentration was observed, while the ratio Fe/Ni/Co remains constant. The presence of oxygen at the beginning of the measurement points out the formation of an oxide layer on the surface of the foil.



**Figure 4:** XPS depth profiles corresponding to uncoated Kovar® foils before and after being heated at different temperatures, before heating a), heated at 400°C for 30 min. b), heated at 550°C for 30 min c), heated at 650°C for 30 min.

Nevertheless, when the heating temperature was 550°C, the profile shows an incorporation of oxygen from the surface to the bulk that is accompanied by variations in the percentage values of Fe, Ni and Co through the alloy. For example, the proportion of Co in the composition of the alloy is

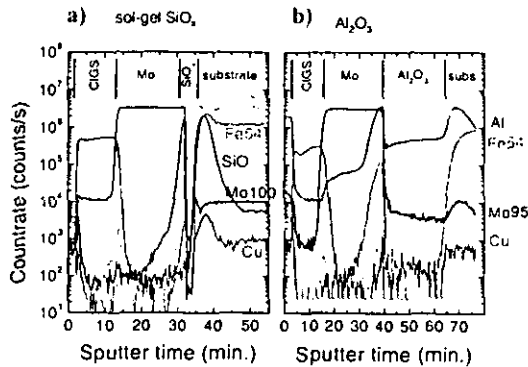
richer in the surface than in the bulk. These effects are even more emphasised when the heating temperature is 650°C due to the phase segregation when the temperature is increased. Taken together, these results indicate that the changes in composition and structure of Kovar® above 500°C increase tensions between both the metallic substrate and the SiO<sub>2</sub> layer and produce the peel-off of the barrier layer. It has been proven by experimental results that the peel-off can be avoided by either depositing the sol-gel layer on previously heat-treated Kovar foils at 500°C or depositing an intermediate SiO<sub>x</sub> layer by sputtering [2].

CIGS solar cells were fabricated on titanium, ferritic steel and Kovar® substrates covered with sol-gel SiO<sub>2</sub> layers. An intermediate sputtered thin SiO<sub>x</sub> layer was deposited when Kovar® was used as substrate to avoid the peeling-off of the sol-gel layer during the CIGS deposition. Substrates covered with both single SiO<sub>2</sub> sol-gel layer and double SiO<sub>2</sub> layers were tested. When double sol-gel layers were used the protection and levelling effect were increased [8,9], on the other hand, a higher concentration of defects in the coatings was observed too. This fact together with the increase of tensions between all the layers made the adhesion of the molybdenum contact difficult and the peel off of Mo and CIGS occurred when a bilayer deposition was used on the three metallic foils tested. Table 1 shows the parameters of cells prepared on the three metallic substrates. Efficiencies better than 11% were obtained on each material. The best result (12.5%) was obtained when titanium was used as substrate.

**Table 1:** Output parameters of CIGS solar cells prepared on different metallic foils coated with sol-gel SiO<sub>2</sub> layers. Cell area: 0.5 cm<sup>2</sup>. Illumination: AM1.5

Substrate	$\eta$ (%)	Voc (mV)	FF (%)	Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )
Ti	12.5	611	67.5	30.2
Kovar®	11.5	585	65.3	31.5
Ferr. steel	11.3	559	66.7	30.1

In order to evaluate the capability of the sol-gel SiO<sub>2</sub> layers as diffusion barriers in the solar cells, and compare them with barrier layers deposited by other techniques, secondary ion mass spectrometry (SIMS) analysis was performed. Figure 5 shows SIMS depth profiles of ZnO/CdS/CIGS/Mo solar cells on ferritic steel substrate when a 0.55µm thick SiO<sub>2</sub> sol-gel layer is used as barrier (a) and when a 1µm thick sputtered Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layer is used as barrier (b). As can be seen the diffusion of Fe and Cr was slightly lower when using the sol-gel SiO<sub>2</sub> as barrier layer. The concentration of substrate metal elements inside the CIGS absorbers are shown in Table 2 for cells prepared with different barrier layers on ferritic steel. Although being thinner the sol-gel SiO<sub>2</sub> layer clearly reduces the diffusion of metal elements better than the other barrier layers. Nevertheless, best efficiencies were obtained when sputtered Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> barrier layers were used. The slightly lower efficiencies on sol-gel layers could be due to a deterioration by combustion products.



**Figure 5:** SIMS depth profiles of ZnO/CdS/CIGS/Mo solar cells on ferritic steel substrate with 0.55 μm thick SiO<sub>2</sub> sol-gel barrier layer a) and with 1 μm thick sputtered Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> barrier layer b)

**Table 2:** Concentrations of substrate metal elements inside the CIGS absorbers of solar cells when different barrier layers are used.

Barrier	Fe	Cr
1 μm SiO <sub>2</sub> (sputtered)	<50 ppm	<50 ppm
0.55 μm SiO <sub>2</sub> (sol-gel)	<12 ppm	<4 ppm
1 μm Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (sputtered)	<14 ppm	<12 ppm

### 3. CONCLUSIONS

Titanium, ferritic steel and Kovar® foils were tested as substrates for flexible CIGS solar cells. Experimental results showed that Kovar® has a low thermal stability above 500°C. Sol-gel SiO<sub>2</sub> layers were deposited as barrier layers on all the substrates studied and the stability of the system metallic substrate-sol-gel SiO<sub>2</sub> layer was evaluated. The capability of these SiO<sub>2</sub> layers for avoiding the diffusion of substrate metal elements inside the absorber was proven. ZnO/CdS/CIGS/Mo solar cells were fabricated on all the substrates tested. Good adhesion of the solar cells could be achieved on single-layer SiO<sub>2</sub> sol-gel barriers. Efficiencies better than 11% were obtained on each material, being the best result (12.5%) obtained when titanium was used as substrate.

### Acknowledgements

This work has been supported by the European Commission in the framework of the JOULE III Programme, JOR3-CT98-0304, and the Spanish Ministry of Industry and Energy through the "Desarrollo de materiales y dispositivos fotovoltaicos" project. The authors would like to thank M.L. Solano and P. Soriano for TG-DTA measurements.

- [1] A.N.Tiwari, A. Romeo, D. Baetzner and H. Zogg. Prog. Photovolt: Res. Appl. 9, (2001) 211
- [2] JOULE Project "JOR3-CT98-0304" Final Publishable Report.
- [3] M. Hartmann, M. Schmidt, A. Jasenek, H.W. Shock, F. Kessler, K. Herz and M. Powalla, Proc. of the 28<sup>th</sup> IEEE Phot. Spec. Conf. (2000)638
- [4] A. Morales, A. Durán, Spanish Patent PCT/ES95/00155,(1995)
- [5] L. Stolt, J. Hedstrom, J. Kessler, M. Ruckh, K.O.Velthaus, H.W. Shock, Appl. Phys. Lett. 62 (1993) 597
- [6] M.A. Contreras, J. Tuttle, et al. Proc. 1<sup>st</sup> World Conf. on photovolt. Energy Conv. (IEEE, New York, 1994) 168
- [7] P. Innocenzi, M.O. Abdirashid and M. Guglielmi, J. Sol.-Gel Sci. Technol., 3 (1994) 47
- [8] G. San Vicente, J. Herrero, J.J. Gandía, C. Maffiotte and A. Morales. To be published in Journal. of Materials Processing Technologies
- [9] C. Guillen, M.A. Martinez, G. San Vicente, A. Morales and J. Herrero. Surface and Coatings Technology 138 (2001) 205

## AN APPROACH TO THE ANTIREFLECTION COATINGS PREPARED BY SOL-GEL FOR MONOCRYSTALLINE SILICON SOLAR CELLS

G. San Vicente, A. Morales, M. Hernández-Mayoral and M.T. Gutierrez  
Departamento de Energías Renovables, CIEMAT. Avd. Complutense 22, 28040 Madrid (SPAIN)  
Phone:+34 91 346 6675, Fax:+34 91 346 6037, E-mail: [gema.sanvicente@ciemat.es](mailto:gema.sanvicente@ciemat.es)

J. Alonso  
Departamento de I+D. ISOFOTON. Pol. Industrial Santa Teresa. C/ Caleta de Vélez, 52, 29006 Malaga (SAPIN)  
Phone:+34 95 2343790, Fax: +34 95 2343790, E-mail: [j.alonso@isofoton.es](mailto:j.alonso@isofoton.es)

**ABSTRACT:** We report on the deposition of antireflection coatings (AR) by sol-gel process for its utilisation on textured monocrystalline silicon solar cells. TiO<sub>2</sub> thin films were obtained by the dip coating method on textured monocrystalline silicon solar cells. The solutions were prepared by mixing tetrabutyl ortotitanate, distilled water and ethanol, using an amine compound to control the hydrolysis reaction. The sintering of the samples was performed in the 500°-800°C range, by using a heating rate of 30°C/min. The transformation of TiO<sub>2</sub> gel into crystalline form was investigated by thermogravimetry (TG) and differential thermal analyses (DTA) and the structural properties of the films were studied by transmission electron microscopy (TEM) micrographs and electron diffraction patterns. Anatase phase was obtained after sintering the samples at 500°C for 30 min. The optical measurements showed very good antireflective properties being the fraction of photons absorbed by the cell 0.977 after the sol-gel AR deposition. Monocrystalline silicon solar cells covered with the sol-gel AR coatings were fabricated and the parameters were measured.

Keywords: Antireflection Coating - 1: TiO<sub>2</sub> - 2: Sol-gel - 3

### 1. INTRODUCTION

Silicon solar cells have a high refractive index, which leads to a solar-averaged reflectance of about 33%. For monocrystalline silicon solar cells, these reflection losses are reduced to 10% by surface texturing. This technique combined with the deposition of AR coatings decrease the reflectivity to below 1%.

The most widely used methods for producing these coatings are: Chemical Vapor Deposition (CVD) [1]; reactive sputtering [2]; and ion beam techniques [3]. Nevertheless, the sol-gel technology represents a promising method for producing these coatings [4,5,6]. This technique presents many advantages such as the capability of coating large substrate sizes, the high homogeneity of the final films, the use of very simple equipment and the possibility of working at normal atmosphere. The sol-gel process involves the use of metal alkoxides as precursors, which undergo a partial hydrolysis and polymerisation process when are mixed with water and catalyst. These reactions give place to the formation of an inorganic network that is converted into the oxide coating after the sample sintering.

In the present work, we have deposited sol-gel TiO<sub>2</sub> thin films on textured monocrystalline silicon solar cells. Optical and structural properties of the films have been studied. Furthermore, cells have been fabricated and the parameters have been measured.

### 2. EXPERIMENTAL PROCEDURE

Sol-gel TiO<sub>2</sub> thin films were obtained by the dip coating method on textured monocrystalline silicon solar cells. This method consists in immersing the substrate in a container with the sol-gel solution and withdrawing the sample at a constant rate. The solution

was prepared by mixing titanium tetrabutoxide with distilled water, anhydrous ethanol and an amine compound to control the hydrolysis reaction, being the TiO<sub>2</sub> content in the solution 15 gr/l. The withdrawal rate was 8 cm/min and the sintering of the samples was performed in the 500°-800°C range, by using a heating rate of 30°C/min. TG and DTA were performed at temperatures from 27 to 1000°C using a SEIKO EXTAR 6000 instrument. The heating rate was 2°C/min in a flowing air environment. For this purpose, powders were obtained from solutions poured into petri dishes and maintained in a thermostatic chamber for 1 day at 60°C. Samples for transmission electron microscopy (TEM) were prepared by immersing nickel-grids covered by a cellulose-carbon thin film into the solution. Transmission electron micrographs and electron diffraction patterns were recorded using a JEOL JEM 2010 transmission electron microscope with a LaB<sub>6</sub> filament, 200 KV as electron-beam accelerating voltage and pressure of about 10<sup>-5</sup> Pa. The optical properties of the films were measured at room temperature by using a Perkin-Elmer LAMBDA 9 double beam spectrometer.

### 3. RESULTS AND DISCUSSION

#### 3.1. Thermal Analysis

In order to study the gel-oxide transition occurred during the sintering of the samples, TG and DTA were measured. In this transition, two different processes take place: the pyrolysis of organic components and water and, in addition, the oxide formation and crystallisation. Fig 1 shows the TG-DTA curves of titania gel obtained from the solution. TG curve can be divided into three stages. The first stage is from room temperature to 90°C and this weight loss is attributed to

the dehydration and evaporation of ethanol contained in the gel. A small endothermic peak corresponding to these processes is observed at 46°C. The second stage is between 90 and 350°C. In this stage, the exothermic peaks observed at 205, 235 and 341°C are due to the combustion of organic compounds and the destruction of titanium alkoxy constituents (Ti-O-C) [7]. Therefore, this weight reduction corresponds to the loss of carbon, hydrogen and oxygen.

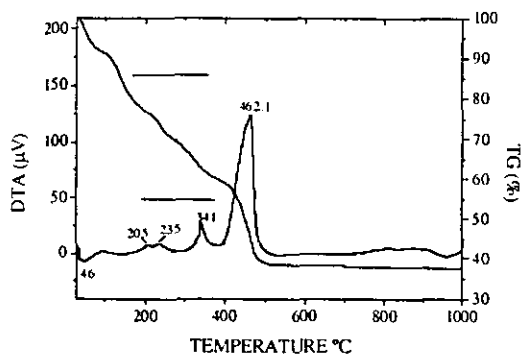


Figure 1: DTA-TG curves of titania gel obtained from the solution.

Finally, the third stage is from 350 to 500°C: This shows the greatest rate of weight loss and is attributed to the further combustion of organic compounds (e.g., amine groups). The sharp exothermic peak observed at 462°C shows the crystallisation of TiO<sub>2</sub>-anatase structure. The flatness of the TG curve above 500°C indicates that no organic compounds were present in the gels above this temperature. The presence of a wide exothermic peak between 800 and 900°C that is not accompanied by weight loss is attributed to the crystallisation of TiO<sub>2</sub>-rutile structure.

### 3.2. Structural properties.

Figure 2 shows the TEM micrographs and the electron diffraction patterns of sol-gel TiO<sub>2</sub> films sintered at different temperatures: 500, 600 and 800°C. It can be clearly observed that the films are composed of crystals and the crystal size is increased with the sintering temperature. Table I presents the mean crystal size determined from the TEM micrographs. When the sample is sintered at 800°C two different zones are observed (Figure 2.c and d): The first one shows crystals with a mean size of 38 nm, meanwhile the other zone has a mean crystal size of 125 nm.

Electron diffraction patterns have been used for investigating the film crystallinity and phase determination. The presence of sharp rings when the samples are sintered at 500° (figure 2.a) reveals that the films are polycrystalline at this temperature. Furthermore, the presence of spots when the sintering temperature is increased indicates that the crystallinity increases with this parameter. From these patterns, the interplanar distances corresponding to the different rings and spots can be calculated using Bragg's Law. The rings and spots corresponding to the samples sintered at both 500 and 600°C (Figure 2.a) and b) have been assigned to (101), (103), (200), (211), (204),

(220), (301) and (312) planes of anatase phase. These results are in accordance with the results observed by other authors [8, 9]. When the sintering temperature was 800°C, anatase and rutile phases were detected. In particular, the electron diffraction pattern corresponding to the biggest crystals (Figure 2.d) belongs to a rutile monocrystal. The (110), (210), (220) and (211) planes have been assigned. The presence of these phases has been confirmed by means of Grazing Angle X-ray diffraction measurements.

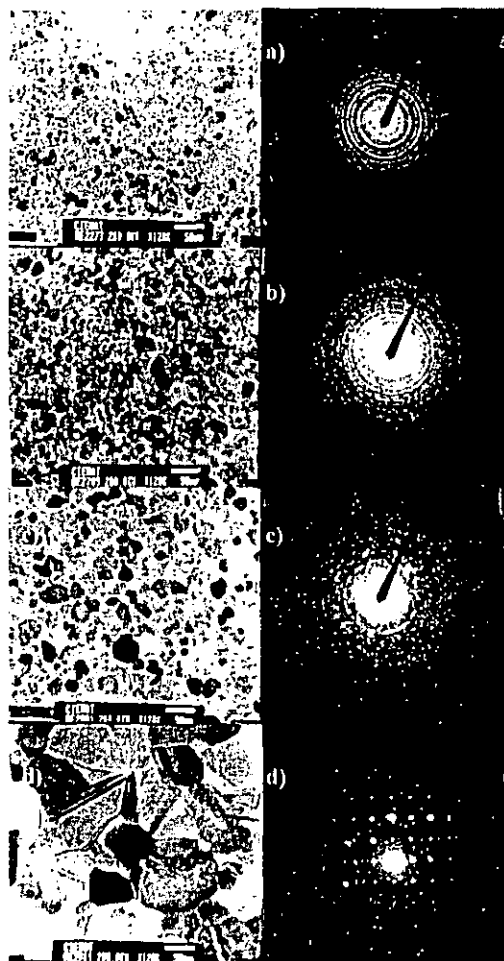


Figure 2: TEM micrographs and electron diffraction patterns of sol-gel TiO<sub>2</sub> films sintered at 500°C for 30 min. a), 600°C for 30 min. b) and 800°C for 15 min. c) and d).

Table I: Mean crystal size determined from the TEM micrographs of sol-gel TiO<sub>2</sub> films sintered at different temperatures.

Sintering Temperature (°C)	Mean crystal size (nm)
500	13
600	27
800	38
	125

### 3.3. Optical properties.

In order to determine the effectiveness of the sol-gel TiO<sub>2</sub> films, the solar averaged reflectances were calculated by averaging the hemispherical reflectance data over total AM1.5 solar photon spectral distribution reported [10] according to the equation:

$$R_s = \frac{\int Np(\lambda)R_h(\lambda)d\lambda}{\int Np(\lambda)d\lambda} \quad (1)$$

The integration limits were set equal to the active range of silicon solar cells, which extends from 320 to 1120 nm. The average reflectance values calculated in this way represent the fractional amount of solar photons within the active range for silicon that are reflected by the cell. Since silicon is opaque over this wavelength range, one minus the average reflectance (1 - R<sub>s</sub>) gives the fraction of photons that are absorbed by the cell and can generate electron-hole pairs. This value for textured silicon wafers is 0.869 and is increased to 0.9104 after the diffusion process where a native SiO<sub>2</sub> layer is formed. Figure 3 shows the product of the AM 1.5 solar photon spectral distribution and the fraction of photons absorbed by the cell as a function of wavelength before and after the sol-gel TiO<sub>2</sub> deposition. In this case, the TiO<sub>2</sub> film was sintered at 600°C for 30 min.

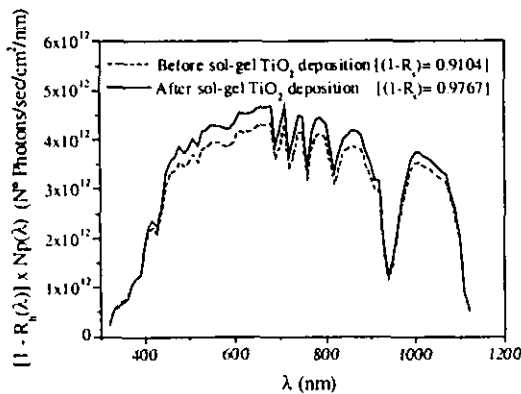


Figure 3: Product of the total AM 1.5 solar photon spectral distribution and the fraction of photons absorbed by the cell as a function of wavelength, before and after the deposition of the sol-gel TiO<sub>2</sub> film.

It can be observed the increase in the fraction of photons absorbed by the cell after the deposition of the sol-gel TiO<sub>2</sub> AR coating. This value is increased from 0.9104 to 0.9767, an increase of 7%. This increase is more remarkable from 430 nm to 900 nm. The thickness of the TiO<sub>2</sub> AR coating (around 40 nm) was previously optimised for minimising the reflectance at 600 nm (reference wavelength for silicon solar cells) taking into account the SiO<sub>2</sub> native layer formed during the diffusion process.

From the optical measurements absorption coefficient and bandgap energy of the films have been calculated [11]. Figure 4 shows the plot of  $(\alpha hv)^{1/2}$  versus  $hv$  for a sol-gel TiO<sub>2</sub> film sintered at 500°C. The extrapolation

of the linear part gives an estimation of the bandgap energy for indirect bandgap materials such as TiO<sub>2</sub>. The value obtained in this case is 3.55 eV and is higher than gaps obtained for TiO<sub>2</sub> films prepared by other methods, although is in accordance with those obtained by others authors who prepared TiO<sub>2</sub> films by sol-gel process [12].

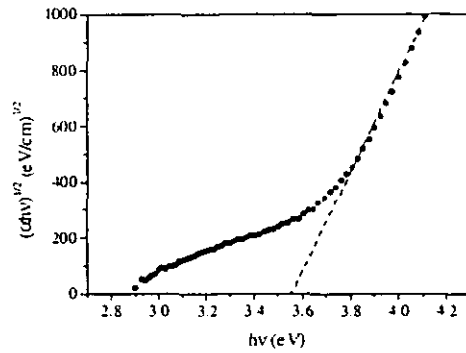


Figure 4: Plot of  $(\alpha hv)^{1/2}$  versus  $hv$  for sol-gel TiO<sub>2</sub> film sintered at 500°C.

### 3.4 Solar cells

After the deposition of sol-gel TiO<sub>2</sub> AR coatings on textured monocrystalline silicon solar cells, back and front electrical contacts were deposited. Seven cells of each type were prepared in the same conditions and the same results are observed in all of them. Therefore, high reproducibility of the sol-gel process is obtained and this is favourable for industrial applications. Figure 5 shows I-V curves of two cells fabricated with sol-gel AR coatings sintered at two different temperatures: 600°C and 800°C. The parameters for each cell have been recorded in Table II.

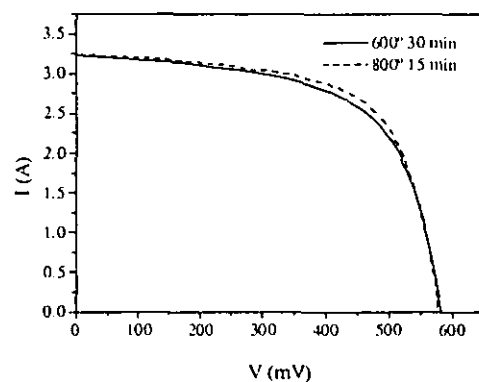


Figure 5: I-V curves of two cells fabricated with sol-gel AR coatings sintered at two different temperatures. Cell area: 105 cm<sup>2</sup>.

No important differences were observed between both sintering temperatures. A slight higher I<sub>sc</sub> was obtained when the sintering temperature was 800°C. The low



efficiencies and fill factors are as a consequence of the electrical contacts deposition. This process has not been optimised for these AR coatings, and the p-n union could have been broken in some points causing short-circuits. The higher efficiency and FF obtained for AR coatings sintered at 800°C, could be explained with TEM results. The higher crystallinity and crystal size obtained at this temperature lead to less porous films that act as a more resistant barrier to metal penetration into the p-n union, avoiding the formation of short-circuits. These experimental devices have been a first approach and better results in efficiency would be expected when optimising the deposition conditions of both AR coatings and metal contacts.

**Table II:** Cell parameters for two cells with sol-gel TiO<sub>2</sub> AR coatings sintered at two different temperatures. Cell area: 105 cm<sup>2</sup>

Sintering process	Isc (A)	Voc (mV)	FF	η (%)
600°C, 30 min.	3.221	582	61.9	11.6
800°C, 15min.	3.244	579	64.5	12.1

## CONCLUSIONS

TiO<sub>2</sub> sol-gel AR coatings have been deposited by dip coating on textured monocrystalline silicon solar cells. TG-DTA results have shown that sintering temperatures of 500°C or higher are necessary for obtaining purely inorganic titania films. Anatase phase was obtained at this temperature and rutile crystals appeared too when the sintering temperature was 800°C. Moreover, the crystallinity and the crystal size was increased with the sintering temperature. Good antireflective properties of the TiO<sub>2</sub> sol-gel films have been presented, being the fraction of photons absorbed by the cell increased in 7%. Bandgap energies around 3.6eV have been calculated for the TiO<sub>2</sub> films. Finally, cells have been fabricated and quite good results have been obtained proving the suitability of these films for being used as AR coatings for textured monocrystalline silicon solar cells. Taking together, these results suggest that the sol-gel method is an attractive alternative to conventional vacuum-processes for producing AR coatings for silicon solar cells.

## Acknowledgements

This work has been supported by the Spanish CICYT project 1FD97-0315 and the Spanish Ministry of Science and Technology through the "Desarrollo de materiales y dispositivos fotovoltaicos" CIEMAT project. The authors would like to thank M.L. Solano and P. Soriano for TG-DTA measurements.

- [1] G.A. Battiston, R. Gerbasi, M. Porchia, A. Marigo, *Thin Solid Films* 239 (1994) 186
- [2] R. Dannenberg, P. Greene, *Thin Solid Films* 360 (2000) 122
- [3] L.A. Fernández, J.P. Espinós, T.R. Belderrain, A.R. González-Elipé, *Thin Solid Films* 241 (1994) 198
- [4] G. San Vicente, A. Morales, M.T. Gutierrez, *Thin Solid Films* 391 (2001) 133
- [5] R.B. Pettit, C.J. Brinker, A.J. Ashley, *Solar Cells* 15 (1985) 367
- [6] P. Nostell, A. Roos, B. Karlsson, *Thin Solid Films* 351 (1999) 170
- [7] M. Yoshida, P.N. Prasad, *Chem. Mater* 8 (1996) 235
- [8] Y. Takahashi, Y. Matsuoka, *J. Mater. Sci.* 23 (1988) 2259
- [9] Y. Leprince-Wang and K.Yu-Zhang, *Surface and Coatings Technology*, 140 (2001) 155
- [10] Standard Tables for Terrestrial Solar Spectral Irradiance at Air Mass 1.5 for 37° Tilted Surface, ASTM Standards E 892-87
- [11] K.L. Chopra and S. K. Bahl, *Phys. Rev. B* 1 (1970) 2545
- [12] P. Chrysicopoulou, D. Davazoglou, Chr. Teapalis, G. Kordas, *Thin Solid Films* 323 (1998) 188

## CARACTERIZACION DE PELICULAS ANTIREFLECTANTES DE TiO<sub>2</sub> OBTENIDAS POR SOL-GEL

G. San Vicente, A. Morales, M.T. Gutiérrez

Departamento de Energías Renovables, CIEMAT, Avd. Complutense 22,

28040 Madrid, España

### RESUMEN

El óxido de titanio presenta un índice de refracción óptimo ( $n \approx 2$ ) para ser utilizado como película antireflectante en células solares de silicio cristalino. En este trabajo se han depositado películas de TiO<sub>2</sub> por el método de inmersión sobre sustratos de vidrio y sobre silicio monocristalino pulido. El estudio del efecto de la temperatura del tratamiento térmico en la estructura y composición de las películas se ha llevado a cabo mediante difracción de rayos X (XRD) y espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS). Asimismo, se ha observado una influencia del sustrato utilizado en las propiedades estructurales de las películas, siendo necesarias temperaturas superiores para la obtención de películas cristalinas cuando éstas se depositan sobre sustratos de vidrio.

**PALABRAS CLAVE:** Sol-gel, películas, TiO<sub>2</sub>, propiedades estructurales, XPS

### CHARACTERIZATION OF SOL-GEL TiO<sub>2</sub> ANTIREFLECTIVE FILMS

#### ABSTRACT:

Titanium dioxide presents an optimum refractive index ( $n \approx 2$ ) to be used as an antireflective film for crystalline silicon solar cells. In this work TiO<sub>2</sub> thin films have been deposited by dip coating method on commercial-quality microscope glass substrates and polished monocristalline silicon wafers. The effect of the heat treatment temperature on the film structure and composition has been studied by X-ray diffraction (XRD) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Moreover, an influence of the substrate used on the structural properties of the films has been observed, being necessary to use higher temperatures for obtaining crystalline films on glass substrates.

**KEYWORDS:** sol-gel, thin films, TiO<sub>2</sub>, structural properties, XPS

## 1. INTRODUCCION

El proceso sol-gel es un método ampliamente utilizado para la preparación de películas (1,2). La homogeneidad de las películas obtenidas así como la facilidad para recubrir sustratos de gran tamaño y la sencillez del equipo utilizado, hacen que este método sea una atractiva alternativa a los procesos convencionales de vacío para la deposición de películas. Este método utiliza alcóxidos metálicos como precursores, que en presencia de agua y un catalizador sufren reacciones de hidrólisis y condensación, dando lugar a la formación de una red polimérica que se convierte en óxido mediante un tratamiento térmico. En este trabajo se han depositado películas de  $\text{TiO}_2$  por sol-gel, que es un material que presenta unas propiedades ópticas adecuadas para ser utilizado como películas antireflectantes para células solares de silicio (3). La caracterización de dichas películas se ha llevado a cabo, estudiándose el efecto de la temperatura del tratamiento térmico en sus propiedades estructurales y su composición.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

La preparación de las películas de  $\text{TiO}_2$  se realizó mediante el método de inmersión(4) sobre sustratos de vidrio portaobjeto y obleas de silicio monocristalino pulido. La solución utilizada estaba formada por una mezcla de tetrabutiltitanato, etanol y agua destilada siendo las relaciones molares de los mismos 1/78/3.1. La reacción de hidrólisis se controló mediante la adición de un aminoderivado y la velocidad de extracción para la preparación de las películas se ajustó para obtener un espesor de las mismas de alrededor de 40 nm, que es un valor óptimo para su aplicación como antireflectantes de células solares de silicio cristalino texturizadas. Las muestras se trataron térmicamente en aire, a temperaturas entre 400°C y 800°C, con una velocidad de calentamiento de 30°C/min. Las propiedades estructurales de las películas se estudiaron mediante difracción de rayos X aplicando la técnica de ángulo rasante (GAXRD), dado el pequeño espesor de las mismas, utilizando un difractómetro Philips X'pert-MPD. El estudio de composición de las películas se llevó a cabo mediante espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS). El aparato utilizado es un PERKIN ELMER PHI 5400 con un analizador electrónico hemisférico y una fuente de rayos X  $\text{MgK}\alpha$  (1253.6 eV) cuyo tamaño de haz es de un 1 mm.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSION

Las propiedades ópticas de las películas, así como su aplicación en células solares ya han sido investigados anteriormente (5,6) centrándose este trabajo en la caracterización estructural y composición de las películas.

#### 3.1. Composición de las películas (Medidas de XPS)

El efecto de la temperatura del tratamiento térmico en la composición de las películas depositadas sobre vidrio porta, se estudió mediante XPS aplicando la tecnología de ángulo resuelto. La Figura 1 muestra el espectro de XPS obtenido para una muestra tratada térmicamente a 400°C para un ángulo de salida de los electrones de 70°. Para los tres ángulos de estudio (20, 45° y 70°) se obtuvieron espectros similares, que indican que las películas están compuestas principalmente por sodio, oxígeno, titanio, carbono y pequeñas cantidades de nitrógeno.

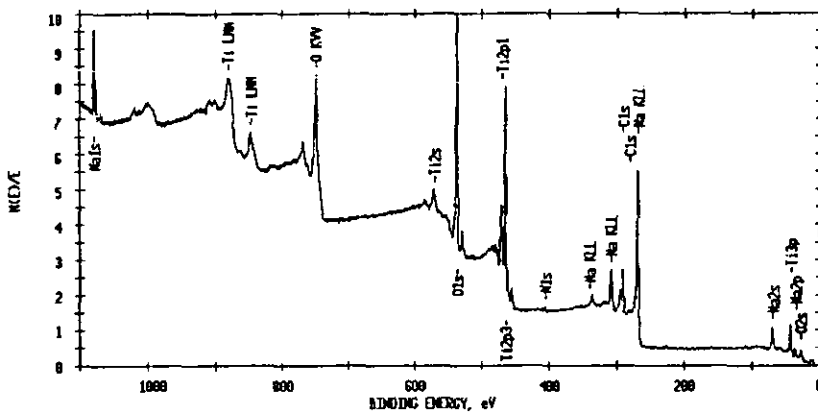


Figura 1: Espectro de XPS de una película de  $\text{TiO}_2$  depositada sobre vidrio portaobjeto y tratada térmicamente a 400°C

En la tabla I se presentan los porcentajes atómicos totales obtenidos para los distintos elementos en función del ángulo de salida de los electrones para muestras sinterizadas a 400°C y 600°C. Los porcentajes obtenidos a 20° provienen principalmente de las primeras capas atómicas; siendo información superficial y a medida que aumenta el ángulo de salida se obtiene información de las capas más internas de la película.

Tabla I: Porcentajes atómicos totales de los elementos presentes en las películas de TiO<sub>2</sub> tratadas térmicamente a 400°C y 600°C, en función del ángulo de salida de los electrones.

400°C	20°	40°	70°
% Na	3.97	4.95	6.49
% Ti	9.59	13.98	16.40
% C	53.06	38.04	29.49
% N	-	1.40	1.49
% O	33.37	41.62	46.13

600°C	20°	40°	70°
% Na	2.49	4.24	5.10
% Ca	0.86	1.51	1.65
% Ti	6.77	13.10	14.95
% C	63.35	41.86	34.79
% O	26.52	39.29	43.15

Cuando el tratamiento térmico se realiza a 400°C, se observa la presencia de sodio en las películas, de manera que su porcentaje atómico aumenta a medida que nos acercamos al sustrato. Este hecho indica que no se debe a un proceso de contaminación superficial, sino que se debe a la difusión de este elemento del vidrio portaobjeto al interior de la película de TiO<sub>2</sub>. Cuando la temperatura del tratamiento es 600°C, se observa que además de esta difusión de sodio, también se produce la difusión de calcio del sustrato. El nitrógeno presente en las películas sinterizadas a 400°C es debido a restos del aminoderivado utilizado para controlar la hidrólisis del alcóxido. En las películas tratadas a 600°C no se detecta la presencia de este elemento, lo que indica que a esta temperatura se produce la eliminación completa de los restos de este compuesto. Respecto al carbono y al oxígeno, se llevó a cabo la deconvolución de los picos correspondientes con el fin de obtener información sobre la naturaleza de las especies presentes. Así, en el caso del oxígeno, se observó que en su mayoría se encontraba como O<sup>2-</sup>, es decir como TiO<sub>2</sub>, aumentando la contribución de esta componente con el ángulo de salida. También se detectó la presencia de especies de tipo C-O/H<sub>2</sub>O y OH /C=O, disminuyendo la contribución de estas especies a medida que aumentaba el ángulo de salida, lo que indica que, en general, son debidas a contaminación superficial. Cuando el tratamiento se realizaba a 600°C

solo se identificaban las componentes correspondientes a las especies  $\text{OH}/\text{C}=\text{O}$  y  $\text{O}^{2-}$ . En cuanto a las especies carbonadas, cuando el tratamiento se realizaba a  $400^\circ\text{C}$ , se detectaron tres componentes que correspondían a las especies de tipo  $\text{C}=\text{O}/\text{N}-\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{C}-\text{O}$  y  $\text{C}-\text{C}/\text{C}-\text{H}/\text{C}-\text{N}$ . Aunque el hecho de que el contenido total de carbono disminuya al aumentar el ángulo de salida (ver tabla 1), parece indicar que la presencia de este elemento se debe únicamente a contaminación superficial, el análisis de estas componentes nos indica que también se encuentra formando parte de la composición de las películas. Así, aunque la contribución de las especies con enlaces tipo  $\text{C}-\text{C}/\text{C}-\text{H}/\text{C}-\text{N}$  disminuía a medida que aumentaba el ángulo de salida de los electrones, un aumento de las contribuciones de las especies de tipo  $\text{C}=\text{O}/\text{N}-\text{C}=\text{O}$  y  $\text{C}-\text{O}$  fue observado con el aumento del ángulo, atribuyéndose dichas especies a la presencia de grupos orgánicos residuales tanto del aminoderivado como de restos de alcóxido sin hidrolizar. Cuando el tratamiento térmico se realiza a  $600^\circ\text{C}$ , no se observa la presencia de especies  $\text{C}-\text{O}$ , que correspondería a restos de alcóxido sin hidrolizar para ninguno de los tres ángulos, lo que indica la eliminación de estos restos orgánicos del interior de las películas. Respecto al pico del titanio, la deconvolución del mismo nos muestra una única contribución, tanto para las muestras sinterizadas a  $400^\circ\text{C}$  como a  $600^\circ\text{C}$ , que corresponde a especies en las que el titanio se encuentra en estado de oxidación  $4^+$ , como es el  $\text{TiO}_2$ .

### 3.2. Propiedades estructurales

El efecto de la temperatura del tratamiento térmico y del sustrato utilizado en la cristalinidad de las películas ha sido analizado mediante GAXRD. En la Figura 2 se han recogido los espectros de difracción de rayos X de películas de  $\text{TiO}_2$  depositadas sobre vidrio portaobjeto (a) y sobre obleas de silicio monocristalino pulido (b) y tratadas térmicamente en aire a distintas temperaturas. De forma general, se observa un efecto del sustrato utilizado en la temperatura de cristalización de las películas. Así, cuando el sustrato utilizado es vidrio porta, las películas de  $\text{TiO}_2$  son amorfas incluso cuando el tratamiento térmico es realizado a  $600^\circ\text{C}$ . Sin embargo cuando el sustrato utilizado es silicio monocristalino pulido, a  $500^\circ\text{C}$  se observa la cristalización de las películas a la fase anatasa (JCPDS N° 21-1272), coexistiendo esta fase con la fase rutilo (JCPDS N° 34-0180) cuando las muestras se sinterizan a  $800^\circ\text{C}$  durante 5 minutos. En el caso de las películas depositadas sobre vidrio porta no se puede estudiar sus propiedades estructurales para temperaturas superiores a  $600^\circ\text{C}$ , dada la degradación del sustrato por encima de esta temperatura. Este efecto del

substrato utilizado en la cristalinidad de las películas de  $\text{TiO}_2$  ya ha sido observado anteriormente por otros autores (7), y se justifica con los resultados obtenidos mediante XPS que indican la difusión de especies procedentes del substrato (Na y Ca) en el interior de las películas durante el tratamiento térmico. Se ha comprobado experimentalmente que la introducción de dopantes como calcio y fósforo en películas de  $\text{TiO}_2$  preparadas por sol-gel disminuye la cristalinidad de las mismas(8). Por otro lado, la utilización de un substrato cristalino como el silicio, podría afectar a la orientación de las moléculas poliméricas promoviendo su alineación y reordenación, facilitando de esta manera la cristalización de la película de  $\text{TiO}_2$ (9).

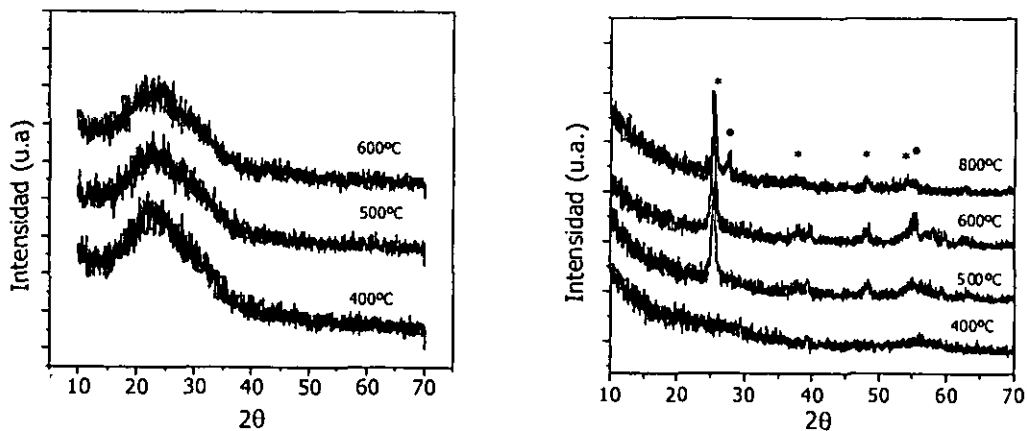


Figura 2: Efecto de la temperatura del tratamiento térmico en los espectros de difracción de rayos X de películas de  $\text{TiO}_2$  depositadas sobre vidrio portaobjeto (a) y sobre obleas de silicio monocristalino pulido (b).

\* Anatasa (JCPDS N° 21-1272), • Rutilo (JCPDS N° 34-0180)

A partir de los espectros de rayos X es posible estimar el tamaño de los microcristales de una muestra policristalina utilizando la fórmula de Scherrer(10). En la tabla II se han recogido los resultados obtenidos mediante el ajuste el pico correspondiente al plano (101) de la fase anatasa, para las películas depositadas sobre silicio monocristalino pulido. Como se puede observar, con el aumento de la temperatura del tratamiento térmico, no solo se aumenta la cristalinidad de las películas, sino que también se produce un aumento del tamaño de cristal.

Tabla II: Efecto de la temperatura de sinterizado en el tamaño de cristal de anatasa de películas de  $\text{TiO}_2$  depositadas sobre substratos de silicio monocristalino pulido.

Temperatura sinterizado ( $^{\circ}\text{C}$ )	Tamaño de cristal ( $\text{Å}$ )
500	111
600	121
800	157

#### 4. CONCLUSIONES

Se han depositado película de  $\text{TiO}_2$  mediante el método de inmersión sobre obleas de silicio monocristalino y vidrio portaobjeto, estudiándose el efecto de la temperatura del tratamiento térmico en su composición y estructura. De los estudios de composición se concluye que el tratamiento térmico a  $400^{\circ}\text{C}$  resulta insuficiente para la obtención de películas puramente inorgánicas, ya que a esta temperatura se detecta la presencia de residuos orgánicos y especies nitrogenadas procedentes del sol precursor. Cuando el tratamiento térmico se realiza a  $600^{\circ}\text{C}$ , se produce la eliminación total de dichos residuos. El titanio se encuentra en su totalidad en forma de  $\text{TiO}_2$ , no observándose especies intermedias de ningún tipo. Además, se ha comprobado la difusión de sodio y calcio desde el substrato hacia el interior de las películas, lo cual afecta a las propiedades estructurales de las mismas. Así, se ha observado que cuando las películas se depositan sobre silicio monocristalino pulido se produce la cristalización de las mismas a fase anatasa para una temperatura de sinterizado de  $500^{\circ}\text{C}$  mientras que cuando se depositan sobre vidrio portaobjeto se obtienen películas amorfas incluso a una temperatura de  $600^{\circ}\text{C}$ . Por otro lado, al aumentar la temperatura de sinterizado en las muestras depositadas sobre silicio monocristalino pulido, se produce un aumento del tamaño de cristal y se observa también la presencia de la fase rutilo.



- 
- 1 . M. Guglielmi. «Sol-Gel Coatings on Metals». J. Sol-Gel Sci. Technol. 8, 443-449 (1997)
  - 2 . N.D.S. Mohallem, M.A Aegerter. «Multilayer SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> Coatings on Glasses by the sol-gel Process». J. Non-Cryst. Solids 100, 526-530 (1988)
  - 3 . G. San Vicente, A. Morales, M.T. Gutiérrez. «Preparation and characterization of sol-gel TiO<sub>2</sub> antireflective coatings for silicon». Thin Solid Films 391, 133-137 (2001)
  - 4 . A. Durán. «Sol-gel: Un nuevo camino hacia el vidrio (o como obtener materiales singulares a través de la química)». Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr. 25,[6] 395-405 (1986).
  - 5 . G. San Vicente, A. Morales, M.T. Gutiérrez. «Sol-gel TiO<sub>2</sub> antireflective films for textured monocrystalline silicon solar cells». Thin Solid Films 403-404, 335-338 (2002)
  - 6 . G. San Vicente, A. Morales, M. Hernández-Mayoral, M.T. Gutiérrez, J. Alonso. «An approach to the antireflection coatings prepared by sol-gel for monocrystalline silicon solar cells». pp 1440-1443, 17<sup>th</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conference, Munich, Germany 22-26 October 2001, Eds: B. Mcnelis, W. Palz, H.A. Ossenbrink, P. Helm.
  - 7 . M.M.Rahman, K.M. Krishna, T. Soga, T. Jimbo, M. Umeno. «Optical properties and X-ray photoelectron spectroscopy study of pure and Pb-doped TiO<sub>2</sub> thin films». J. Phys. Chem. Solids 60, 201-210 (1999)
  - 8 . R.I. Viitala, M. Langlet, J. Simola, M. Linden, J.B. Rosenholm, «Aerosol-gel deposition of doped titania thin films ».Thin Solid Films 368, 35-40 (2000).
  - 9 . B.E. Yoldas. «Deposition and properties of optical oxide coatings from polymerized solutions». Appl. Optics 21(16), 2960-2964 (1982).
  - 10 . A. R. West, «Solid State Chemistry and Its Applications», ed. Wiley, p. 174. (1978).

