



**UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS
ESCUELA DE POSTGRADOS Y EDUCACIÓN
CONTINUA**

**DESARROLLO DE RECUBRIMIENTOS MULTICAPA ANTIRREFLECTANTES
PREPARADOS POR PULVERIZACIÓN CATÓDICA PARA APLICACIONES EN
PANELES FOTOVOLTAICOS**

**TESIS PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA,
MENCIÓN CIENCIA DE LOS MATERIALES**

DARÍO FERNANDO ZAMBRANO MERA

PROFESOR GUÍA:

RODRIGO ESPINOZA GONZÁLEZ

COMISIÓN DE EVALUACIÓN

PATRICIO HÄBERLE TAPIA

ALEJANDRO CABRERA OYARZÚN

RODRIGO PALMA HILLERNS

MARCOS FLORES CARRASCO

SANTIAGO DE CHILE

2020

**RESUMEN DE LA TESIS PARA OPTAR AL
GRADO EN DOCTOR EN CIENCIAS DE LA
INGENIERÍA, MENCIÓN CIENCIA DE LOS
MATERIALES**

POR: DARÍO FERNANDO ZAMBRANO MERA

FECHA: 03 DE OCTUBRE DE 2020

PROFESOR GUÍA: RODRIGO ESPINOZA

GONZÁLEZ

**DESARROLLO DE RECUBRIMIENTOS MULTICAPA ANTIRREFLECTANTES
PREPARADOS POR PULVERIZACIÓN CATÓDICA PARA APLICACIONES EN
PANELES FOTOVOLTAICOS**

En esta tesis doctoral, se estudió el efecto del dopaje de ZrO_2 sobre la microestructura, propiedades mecánicas, propiedades ópticas y resistencia a la erosión en recubrimientos antirreflectantes (ARC) multicapa base TiO_2/SiO_2 , fabricados por *magnetron sputtering* para su utilización como película protectora en los vidrios de paneles solares fotovoltaicos. De acuerdo con los resultados obtenidos, se observó que el contenido de Zr en la matriz amorfa de la capa de SiO_2 , modificó la microestructura (crecimiento de grano proporcional al contenido de Zr), las propiedades ópticas y mecánicas del recubrimiento, incrementando el índice de refracción y reflectancia y a su vez disminuyendo sus propiedades mecánicas. Esto podría atribuirse a la mezcla de fases mixtas de tipo amorfo compuestas por silicatos de circonio y sub-óxidos de ZrO. Sin embargo, en todas las capas con diferentes contenidos de circonio en el sistema multicapa, presenta respuesta antirreflectante. Además, la microestructura, propiedades ópticas y mecánicas de las muestras ARZr (nomenclatura utilizada en el texto para las muestras ARC multicapas base TiO_2/SiO_2 dopadas con diferentes contenidos de ZrO_2), está fuertemente influenciada por la fase anatasa de la capa de TiO_2 inducida por el tratamiento térmico de recocido a 400 °C. La muestra ARZr-15-400 (1 % atómico de Zr y recocida a 400 °C) presentó comportamiento antirreflectante (reflectancias inferiores al 3 %) y exhibió las mejores propiedades mecánicas de los recubrimientos ARZr. Por lo tanto, la muestra ARZr-15-400, presenta la mayor resistencia a la deformación plástica, relacionada con el parámetro H_f^3/E_f^2 incrementando un 39 % respecto al sustrato y un 17 % respecto a la muestra ARZr-0-400 (0 % atómico de Zr y recocida a 400 °C), apuntando así hacia una resistencia mejorada contra la deformación plástica. Respecto a los resultados de erosión, las muestras con una concentración atómica de Zr menor a 3 %, expusieron la mejor resistencia a la erosión (disminución en la tasa de defectos y tasa de erosión) respecto a la muestra de referencia ARZr-0-400, con una reducción de la tasa de defectos en un 52 % y una disminución en la tasa de erosión del 80 %, respecto al sustrato de vidrio. Por lo tanto, el aumento de la resistencia a la deformación plástica inducida por el recocido y el contenido de Zr en las muestras, se consideran factores importantes para mejorar la resistencia a la erosión, aumentando así la vida útil y eficiencia del ARZr utilizados en paneles fotovoltaicos. En consecuencia, los recubrimientos antirreflectantes con tratamiento posterior al recocido a 400 °C y contenido de circonio unifican dos aspectos complementarios, tales como propiedades mecánicas mejoradas (durabilidad extendida) y capacidades de recolección mejoradas en un rango de longitud de onda más amplio (mayor eficiencia).

ABSTRACT

In this doctoral thesis, the effect of ZrO_2 doping on the microstructure, mechanical properties, optical properties and resistance to erosion was studied in multilayer anti-reflective coatings (ARC) base TiO_2/SiO_2 , manufactured by magnetron sputtering for use as a protective film in the glasses of photovoltaic solar panels. According to the results obtained, it was observed that the Zr content in the amorphous matrix of the SiO_2 layer, modified the microstructure (grain growth proportional to the Zr content), the optical and mechanical properties of the coating, increasing the index of refraction and reflectance and in turn decreasing its mechanical properties. This could be attributed to the mixture of amorphous type mixed phases composed of zirconium silicates and ZrO suboxides. However, in all layers with different zirconium contents in the multilayer system, it exhibits anti-reflective response. Furthermore, the microstructure, optical and mechanical properties of ARZr samples (nomenclature used in the text for ARC multilayer TiO_2/SiO_2 base samples doped with different ZrO_2 contents), is strongly influenced by the anatase phase of the TiO_2 layer induced by the annealing heat treatment at $400\text{ }^\circ\text{C}$. The ARZr-15-400 sample (1 at% Zr and annealed at $400\text{ }^\circ\text{C}$) exhibited antireflection behavior (reflectances less than 3%) and exhibited the best mechanical properties of ARZr coatings. Therefore, the ARZr-15-400 sample has the highest resistance to plastic deformation, related to the Hf^3/Ef^2 parameter, increasing by 39% with respect to the substrate and 17% with respect to the ARZr-0-400 sample (0% atomic Zr and annealed at $400\text{ }^\circ\text{C}$), thus pointing towards improved resistance against plastic deformation. Regarding the erosion results, the samples with an atomic concentration of Zr less than 3%, exhibited the best resistance to erosion (decrease in the rate of defects and rate of erosion) compared to the reference sample ARZr-0-400, with a reduction of the defect rate by 52% and a decrease in the erosion rate of 80%, compared to the glass substrate. Therefore, the increase in resistance to plastic deformation induced by annealing and the Zr content in the samples are considered important factors to improve the resistance to erosion, thus increasing the useful life and efficiency of the ARZr used in photovoltaic solar panels. Consequently, $400\text{ }^\circ\text{C}$ post-annealing antireflective coatings with zirconium content unify two complementary aspects, such as improved mechanical properties (extended durability) and improved collection capabilities over a wider wavelength range (higher efficiency).

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, agradezco al programa de doctorado en ciencias de la ingeniería, mención ciencia de los materiales de la Universidad de Chile por darme la oportunidad de pertenecer y realizar mis estudios doctorales en esta *alma mater*.

Además, a la Agencia Nacional de Investigación y Desarrollo (ANID) a través de la Beca de Doctorado Nacional, Fólío Nro. 21161488, y al proyecto del núcleo milenio multimat FONDECYT ID1191779 por el financiamiento otorgado para el desarrollo de mi trabajo de investigación.

A mi profesor guía el Dr. Rodrigo Espinoza González, por darme la oportunidad de realizar mi proyecto de investigación bajo su tutoría en el Laboratorio de Materiales Avanzados Multifuncionales (LabMAM).

También quisiera agradecer a cada uno de los miembros de la comisión de evaluación conformada por los profesores Rodrigo Palma, Marcos Flores, Patricio Häberle y Alejandro Cabrera por cada uno sus acertados consejos y sugerencias en la corrección y evaluación de la tesis.

Agradezco también a todo el claustro de profesores que hicieron parte de los ramos cursados durante mi formación doctoral por sus consejos, enseñanzas y experiencias, las cuales me ayudaron a fortalecer mis conocimientos científicos e investigativos.

Un merecido agradecimiento al personal de la facultad en especial a Carolina, Gloria, Andrés Ibañez, Andrés Espinoza y Juan Carlos, por toda la ayuda y colaboración durante mi estadía en el doctorado.

A mis compañeros y amigos tanto de vida como de facultad, en especial a Daniel, Mario, Jhonattan, Martha, Roberto, Rocio, Carolina, Maibelin, José, Joseba, Cristian, Joseline, Sorach, Nicolás y Mackarena por todos los momentos que hemos compartido llenos de risas y buena energía.

Asímismo un agradecimiento a la Dra. Carmen de la Universidad Tecnológica Metropolitana por su amistad y colaboración en los temas relacionados con mi proyecto de tesis. Del mismo modo al Dr. William de la Universidad del Bio-Bio por su disposición y colaboración con las mediciones de nanoindentación, al Dr. Andreas de la Universidad de Chile, por la ayuda brindada y confiar en mi trabajo y al Dr. Claudio de la Universidad de Santiago de Chile por su colaboración en las medidas de nanoindentación bajo el Fondecip EQM EQM 170220. Por otra parte, agradecer a la Dra. Fabiola Pineda por su colaboración en las medidas de *GD-OES* realizadas en la Pontificia Universidad Católica de Chile bajo el proyecto Fondecip EQM 160091. De igual manera, agradecer al Dr. Guillermo González y al Laboratorio de Luminiscencia de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Chile por su colaboración en el uso de equipos de caracterización como espectroscopía Raman y *AFM*, los cuales fueron de gran utilidad para realizar el proyecto doctoral.

Un agradecimiento especial al Dr. Manuel Quevedo (The University of Texas at Dallas) y a los doctores Dr. Terry y Dr. Tomas (University of Southampton), por darme la oportunidad de realizar mi pasantía doctoral y aprender de su experiencia a nivel investigativo en cada una de sus áreas de experticia.

Y finalmente a lo más importante de mi vida, a mi familia quienes me han apoyado siempre en cada uno de mis sueños y en especial a mi pareja, mejor amiga y compiche Jessica por estar en los momentos más cruciales de esta etapa y brindarme todo su amor, compañía y calidad humana, simplemente GRACIAS.

TABLA DE CONTENIDO

RESUMEN	i
AGRADECIMIENTOS	iii
INTRODUCCIÓN	1
PROPUESTA DE TESIS DOCTORAL.....	3
HIPÓTESIS.....	3
OBJETIVOS.....	3
Objetivo general:.....	3
Objetivos específicos, OE:	3
CAPÍTULO 1:.....	4
1 MARCO TEÓRICO Y ESTADO DEL ARTE.....	4
1.1 Tecnología de paneles solares fotovoltaicos.....	4
1.2 Principios físicos del fenómeno antirreflectante.....	8
1.3 Requisitos para generar antirreflectancia.....	10
1.4 Tipos de recubrimientos antirreflectantes.....	10
1.4.1 Recubrimientos antirreflectantes homogéneos.....	10
1.4.2 Recubrimientos antirreflectantes heterogéneos.....	11
1.5 Tipos de arquitecturas de recubrimientos antirreflectantes.....	11
1.5.1 Películas delgadas de una capa antirreflectantes.....	11
1.5.2 Películas delgadas de dos capas antirreflectantes.....	12
1.5.3 Multicapas antirreflectantes.....	13
1.5.4 ARC con gradiente de índice de refracción (<i>GRIN</i>).....	14
1.6 Técnicas de fabricación de recubrimientos antirreflectantes.....	15
1.6.1 Fabricación mediante sol-gel.....	16
1.6.2 Deposición química en fase vapor (<i>CVD</i>).....	17
1.6.3 Pulverización catódica o “ <i>sputtering</i> ”.....	18
1.7 Mecanismo de nucleación y crecimiento de películas delgadas.....	21
1.8 Películas delgadas base TiO ₂ , SiO ₂ y SiO ₂ -ZrO ₂ para aplicaciones ópticas.....	24
1.8.1 Películas delgadas a base de dióxido de titanio (TiO ₂).....	24
1.8.2 Películas delgadas a base de dióxido de silicio (SiO ₂).....	25
1.8.3 Películas delgadas a base de SiO ₂ -ZrO ₂	27
1.9 Influencia de la microestructura sobre las propiedades mecánicas en capas delgadas.....	28
1.10 Comportamiento al desgaste erosivo de películas delgadas.....	30
1.10.1 Mecanismos de erosión por partículas sólidas (<i>SPE</i>).....	31

1.10.2	Mecanismos <i>SPE</i> dúctiles.....	32
1.10.3	Mecanismos <i>SPE</i> frágiles.....	34
1.10.4	Correlación de <i>SPE</i> con relaciones de parámetros materiales.....	37
CAPÍTULO 2:		39
2	METODOLOGÍA Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	39
2.1	Crecimiento de películas delgadas de una capa.	39
2.1.1	Películas delgadas de una capa de TiO ₂ , SiO ₂ y SiO ₂ -ZrO ₂	39
2.2	Caracterización de películas delgadas de una capa.	41
2.2.1	Caracterización de propiedades ópticas.....	41
2.2.2	Caracterización microestructural.....	42
2.2.3	Caracterización química.....	42
2.3	Crecimiento de multicapas.	43
2.3.1	Multicapas de TiO ₂ y SiO ₂	43
2.3.2	Multicapas de TiO ₂ /SiO ₂ /SiO ₂ -ZrO ₂	44
2.4	Caracterización de multicapas.	45
2.4.1	Caracterización de propiedades ópticas.....	45
2.4.2	Caracterización microestructural.....	45
2.4.3	Caracterización de propiedades mecánicas.....	46
2.5	Desgaste erosivo acelerado por partículas solidas.	47
2.5.1	Técnicas de caracterización para el análisis del desgaste erosivo.....	49
CAPÍTULO 3:		52
3	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	52
3.1	Crecimiento de películas delgadas de una capa de SiO₂ y TiO₂ y SiO₂-ZrO₂	52
3.1.1	Caracterización química de películas delgadas de una capa de SiO ₂ y TiO ₂	53
3.1.2	Caracterización fisicoquímica de películas delgadas de una capa de SiO ₂ y TiO ₂	54
3.1.3	Caracterización óptica de películas delgadas de una capa de SiO ₂ y TiO ₂	55
3.1.4	Caracterización química de películas delgadas de una capa de SiO ₂ -ZrO ₂	57
3.1.5	Caracterización óptica de películas delgadas de una capa de SiO ₂ -ZrO ₂	59
3.2	Diseño del recubrimiento <i>ARC</i>.	60
3.3	Crecimiento y caracterización del sistema multicapas de TiO₂/SiO₂	61
3.3.1	Control del proceso de crecimiento del <i>ARC</i> a partir de <i>OES</i>	62
3.3.2	Influencia de la temperatura de recocido en las propiedades microestructurales del <i>ARC</i>	63
3.3.3	Influencia de la temperatura de recocido en las propiedades ópticas del <i>ARC</i> sobre vidrio.....	69
3.3.4	Propiedades mecánicas del <i>ARC</i> sobre vidrio.....	71

3.4	Crecimiento y caracterización del sistema multicapas de TiO₂/SiO₂/TiO₂/SiO₂-ZrO₂.	76
3.4.1	Caracterización microestructural del sistema multicapa <i>ARZr</i> .	77
3.4.2	Caracterización óptica del sistema multicapa <i>ARZr</i> sobre vidrio.	82
3.4.3	Propiedades mecánicas del sistema multicapa <i>ARZr</i> sobre vidrio.	84
3.5	Desgaste erosivo y caracterización de los mecanismos de daño en muestras <i>ARZr</i> sobre vidrio	88
CAPÍTULO 4:		97
4	CONCLUSIONES	97
5	SUGERENCIAS:	99
BIBLIOGRAFÍA		100
6	ANEXOS	117
6.1.1	Efecto de la temperatura sobre las constantes ópticas <i>n</i> y <i>k</i> de la película delgada de una sola capa de TiO ₂ .	117
6.1.2	Monitoreo del proceso de crecimiento de la multicapa de TiO ₂ /SiO ₂ usando <i>OES</i> .	117
6.1.3	Simulación de sistemas <i>ARC</i> usando diferentes capas y configuraciones usando el software TFCalc™.	118
6.1.4	Composición química en profundidad del sistema multicapa SiO ₂ /TiO ₂ .	118
6.1.5	Influencia de la temperatura de recocido en el tamaño de grano en las muestras <i>ARC</i> .	119
6.1.6	Daño de la muestra <i>ARZr</i> por el haz de electrones en <i>TEM</i> y mapeo composicional.	120
6.1.7	Curvas del modelo matemático aplicado a las propiedades mecánicas de los sistemas antirreflectantes con y sin dopante de ZrO ₂ .	121
6.1.8	Algoritmo matemático a través de Matlab de las propiedades mecánicas para películas delgadas.	121
6.1.9	Caracterización del sustrato de vidrio usado para estudiar el comportamiento al desgaste y el efecto antirreflectante de los sistemas <i>ARZr</i> .	125

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Nomenclatura de muestras de películas delgadas de una capa de TiO_2 con diferentes corrientes en el blanco de Ti.....	40
Tabla 2. Nomenclatura de muestras de películas delgadas de una capa de SiO_2 con diferentes potencias en el blanco de SiO_2	41
Tabla 3. Nomenclatura de muestras de películas delgadas de una capa de $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ con diferentes potencias en el blanco de ZrO_2 , en el proceso co-sputternig.	41
Tabla 4. Muestras de multicapas $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ sometidas a diferentes temperaturas de recocido y su nomenclatura.	44
Tabla 5. Nomenclatura de muestras de multicapas $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ con diferentes potencias en el blanco de ZrO_2 a temperatura ambiente y recocido a $400\text{ }^\circ\text{C}$	44
Tabla 6. Parámetros del ensayo de erosión acelerado.	48
Tabla 7. Información de fase, posiciones de pico, tamaño de cristalito, microdeformaciones y densidad de dislocaciones de las muestras ARC a temperatura ambiente y diferentes temperaturas de recocido.....	64
Tabla 8. Parámetros de rugosidad y tamaño de grano de los sistemas ARC.....	68
Tabla 9. Propiedades mecánicas del ARC sobre sustrato de vidrio con y sin recocido térmico...	75
Tabla 10. Correlación entre la potencia aplicada al blanco de ZrO_2 , el contenido atómico de Zr y el tamaño de grano de las muestras ARZr.	77
Tabla 11. Propiedades mecánicas de los sistemas multicapa ARZr con y sin tratamiento térmico.	88

ÍNDICE DE FIGURAS

Fig. 0-1(a) Esquema de un panel fotovoltaico con ARC y (b) imagen SEM de vista transversal de recubrimiento de SiO ₂ /TiO ₂ , sobre un sustrato de vidrio (vidrio protector del panel solar).	2
Fig. 1-1. Pérdidas espectrales en una celda solar de silicio en relación con el espectro solar (AM 1.5), adaptada de [49].	5
Fig. 1-2. Clasificación de las células solares en función del material activo primario, adaptado de [53].	6
Fig. 1-3. Componentes de un panel solar comercial, adaptado de [59].	6
Fig. 1-4. Reflejo de la luz solar de la superficie del panel solar (vidrio) y la celda solar.	7
Fig. 1-5. Propagación de rayos de luz a través de (a) una película de capa única sobre sustrato ($n_s > n$) (b) película de múltiples capas sobre el sustrato.	8
Fig. 1-6. Estructura y perfiles de índice de refracción efectivos de varios tipos de recubrimientos antirreflectantes. a), b), c) revestimientos AR de capa única, digitales y multicapa homogéneos y d), e), f) capa no homogénea simple, revestimientos AR de capa no homogénea estructurados y más complejos, tomada de [73].	11
Fig. 1-7. Comparación de la morfología de monocapas de MgF ₂ tipo V y de banda ancha, tomada de [85].	12
Fig. 1-8. Curva a) superficie de Si sin recubrimiento, b) película delgada de una capa de SiO con $\lambda/4$ de la longitud de onda, c) recubrimiento de una bicapa de Si/SiO/MgF ₂ , adaptada de [87]. ...	13
Fig. 1-9. Transmisividad simulada de (a) Si (IR= 3,76) / SiO ₂ (IR = 1,455) /Si/SiO ₂ /Aire, 1/4 de capas gruesas, (b) Si (IR = 3,76) Ge (IR 4,897)/ Si /SiO ₂ (IR =1,455) Aire, 1/4 de capas gruesas, adaptada de [2].	14
Fig. 1-10. Imagen SEM de (a) una película nanoestructurada baja en n SiO ₂ con $\theta t = 45^\circ$ y curva de dispersión de tipo Cauchy de película nanoestructurada baja en n-SiO ₂ , medida mediante elipsometría [89] y (b) multicapa de sistema SiO ₂ -TiO ₂ y la curva de % de reflectancia versus longitud de onda, adaptada de [90].	15
Fig. 1-11. Procedimiento de fabricación por “dip-coating”, tomada de [9].	16
Fig. 1-12. Procedimiento de fabricación por “spin-coating”, tomada de [9].	17
Fig. 1-13. (a) Estudio comparativo de % de reflectancia vs longitud de onda para VA-CNT, vidrio de oro, carbón vidrioso[101] y (b) espectro de reflectancia de PMMA con recubrimiento AR y resistente al rayado, adaptada de [102].	17
Fig. 1-14. Esquema de magnetron sputtering.	19
Fig. 1-15. Curvas de (a) transmitancia y (b) reflectancia de un sistema ARC de SiO ₂ /TiO ₂ , adaptada de [6].	19
Fig. 1-16. Sistemas ARCs con los resultados de (a) dureza, (b) módulo de elasticidad y la comparación del comportamiento al rayado dinámico (c) antes y (d) después del ensayo, adaptada de [6].	20
Fig. 1-17(a) Esquema de la celda solar con sistemas ARCs de SiO ₂ , ITO y SiO ₂ /ITO y (b) respuesta del porcentaje EQE en función de la longitud de onda, para los sistemas ARCs empleados, adaptada de [113].	21
Fig. 1-18. Etapas iniciales del crecimiento de capas delgadas mediante técnicas de fase vapor, tomada de [114].	21
Fig. 1-19. Modelos de Frank-van der Merwe (a), Volmer-Weber (b) y mixto de Stranski-Krastanov (c), tomada de [114].	22

Fig. 1-20. Representación esquemática de la influencia de la temperatura del sustrato y la presión de argón en la estructura de películas delgadas, tomada de [116].	23
Fig. 1-21. Difractogramas de XRD de anatasa y rutilo TiO ₂ . Las celdas unitarias se dibujan insertadas con los parámetros de red obtenidos del refinamiento Rietveld. Se resalta el plano reflectante principal de cada polimorfo, adaptada de [126].	24
Fig. 1-22. Eficiencia del ARC bicapa de SiO ₂ sobre sustrato BK7: (a) nanozigzag, (b) forma de C, (c) nanohélice y (d) nanoestructuras inclinadas, adaptada de [146].	26
Fig. 1-23. Micrografías FE-SEM del ARC bicapa de SiO ₂ sobre sustrato BK7: (a) nanozigzag, (b) forma de C, (c) nanohélice y (d) nanoestructuras inclinadas, adaptada de [146].	26
Fig. 1-24. Esquema de la nanoindentación del ARC multicapa base TiO ₂ /SiO ₂ : perfil 2D de la profundidad total de penetración, adaptada de [23].	27
Fig. 1-25. Propiedades ópticas de recubrimientos de mezclas de circonia-sílice (a) índice de refracción y (b) reflectancia y transmitancia, adaptada de [152].	28
Fig. 1-26. (Izquierda) Imágenes SEM de diferentes morfologías y (derecha) dureza y módulo de elasticidad de películas delgadas de TiO ₂ [159].	29
Fig. 1-27. Ilustración de las partículas, la superficie y los parámetros operativos que afectan a SPE, adaptada de [168].	31
Fig. 1-28. Comportamiento típico de SPE para materiales: (a) dúctiles y (b) frágiles, adaptado de [168].	32
Fig. 1-29. Mecanismos SPE propuestos por Finnie para explicar el comportamiento dúctil de los materiales, adaptado de [170].	33
Fig. 1-30. Morfologías idealizadas de grietas por indentación observadas para superficies frágiles, adaptado de [179].	34
Fig. 1-31. Impresiones residuales dejadas en el vidrio de cuarzo fundido por el impacto de partículas de alúmina: (a) agrietamiento radial, (b) pérdida de material por agrietamiento lateral, adaptado de [180].	35
Fig. 1-32. Representación esquemática del agrietamiento lateral tras el impacto de partículas sólidas, adaptado de [186].	36
Fig. 2-1. Diagrama de las condiciones del proceso utilizadas en el crecimiento de las películas delgadas de una capa.	39
Fig. 2-2. (a) Equipo de pulverización catódica de magnetrón del laboratorio LabMAM y (b) diagrama de la geometría interna utilizada para la deposición de películas delgadas de TiO ₂ , SiO ₂ y SiO ₂ -ZrO ₂ .	40
Fig. 2-3. Diagrama de las condiciones del proceso utilizadas en el crecimiento de las multicapas.	43
Fig. 2-4. (a) Diseño de la matriz de indentaciones de 10 x 10 (35 μm x 35 μm) y (b) Mapeo de carga 3D que se muestra de manera ejemplar para el ARC-RT.	46
Fig. 2-5. Montaje experimental del equipo de erosión.	48
Fig. 2-6. Micrografías de la muestra ARC-400 (a) antes y (b) después del tratamiento digital de imágenes.	49
Fig. 2-7. Separación de defectos en la micrografía según su circularidad: (a) 1,0, (b) 0,8, (c) 0,6, (d) 0,4 y (e) 0,2 de la muestra ARC-400.	50
Fig. 2-8. (a) Carga máxima aplicada por ciclo (entre 75 y 250 nm de profundidad) utilizada para obtener las propiedades mecánicas del recubrimiento y (b) zonas indentadas cíclicamente en la muestra.	51

Fig. 2-9. (a) Micrografía SEM usada para la reconstrucción 3D, (b) superficie reconstruida con diferentes perfiles topográficos y (c) ejemplo de un perfil obtenido de la superficie de la muestra ARZr-30-400.	51
Fig. 3-1. Efecto de las condiciones de evaporación en el espesor e índice de refracción ($\lambda = 633$ nm) las películas delgadas de una capa (a) corriente en el blanco de Ti, (b) potencia en el blanco de SiO ₂ , y (c) potencia en el blanco de ZrO ₂ en las monocapas de SiO ₂ -ZrO ₂	53
Fig. 3-2. Mediciones de XPS de capa de TiO ₂ - 0,46A, (a) titanio Ti _{2p} (b) oxígeno O _{1s} y Capa de SiO ₂ -100W, (c) silicio Si _{2p} y (d) oxígeno O _{1s}	54
Fig. 3-3. (a) Patrones de difracción de rayos X de películas delgadas de una capa de TiO ₂ y (b) películas delgadas de una capa de SiO ₂ y Si-Zr-X.	55
Fig. 3-4. Índice de refracción de películas delgadas de una capa de TiO ₂ -0,46A y SiO ₂ -100W y coeficiente de extinción de la capa TiO ₂ -0,46A.	56
Fig. 3-5. Reflectancia de las capas (a) TiO ₂ y (b) SiO ₂ y simulación del espesor. (Nota: el valor (en nanómetros) que señala cada curva corresponde al valor del espesor simulado).....	56
Fig. 3-6. Medición superficial de XPS de alta resolución a las muestras SiO ₂ y Si-Zr-X (X=15,20 y 30): (a) señal de circonio del orbital Zr _{3d} , (b) señal del orbital Si _{2p} del silicio, (c) señal del orbital O _{1s} del oxígeno y (d) razón entre Zr/Si y la potencia aplicada al blanco de ZrO ₂ . Nota sin normalizar).....	58
Fig. 3-7. Medición superficial de XPS de alta resolución de la muestra Si-Zr-30 donde (a) señal del orbital Si _{2p} del silicio (b) señal de circonio del orbital Zr _{3d} y (c) señal del orbital O _{1s} del oxígeno.	59
Fig. 3-8. Mediciones de elipsometría de índice de refracción entre 350 a 750 nm del proceso co-sputternig aplicando diferentes potencias al blanco de ZrO ₂	59
Fig. 3-9. Mediciones de transmitancia de las muestras SiO ₂ y Si-Zr-X (X=15,20 y 30) (a) entre 350 a 700 nm y (b) entre 400 a 700 nm de longitud de onda.	60
Fig. 3-10. Reflectancia simulada computacionalmente del sistema ARC y el sustrato de vidrio.	61
Fig. 3-11. (a) Diseño de espesor óptimo del sistema ARC, (b) esquema del orden de las capas considerando el diseño LHLH, (c) comparación de la muestra con ARC y sustrato y (d) simulación de la reflectancia del diseño ARC obtenido por software.....	62
Fig. 3-12. Caracterización por OES (a) Espectros de las líneas de emisión para el sistema SiO ₂ /TiO ₂ en el momento de la deposición (b) Monitoreo de las líneas de emisión de Ti, Si y O en el momento de la deposición en el modo DC para TiO ₂ y el modo RF para SiO ₂	63
Fig. 3-13. Difractogramas XRD de todos los ARC dependiendo del tratamiento de recocido....	64
Fig. 3-14. Micrografías de la sección transversal de la muestra ARC-RT (a) HAADF, (b) TEM campo claro y (c) SAED de la capa de TiO ₂	65
Fig. 3-15. Micrografías TEM de ARC-400 en sección transversal (a) HAADF y (b) TEM-BF y (c) SAED de la capa de TiO ₂	66
Fig. 3-16. Micrografías STEM en sección transversal con perfiles de distancia EDS para (a) ARC-RT y (b) ARC-400.	66
Fig. 3-17. Micrografías AFM del sistema ARC con diferentes recocidos (a) temperatura ambiente, (b) 400 °C, (c) 500 °C y (d) 600 °C.....	67
Fig. 3-18. Micrografías ópticas con espectros Raman de las muestras multicapa SiO ₂ /TiO ₂ sobre sustratos de vidrio con diferentes temperaturas de recocido (a) ARC-RT, (b) ARC-400, (c) ARC-500 y (d) ARC-600.....	69

Fig. 3-19. (a) Reflectancia del ARC versus longitud de onda para todas las muestras y (b) comparación de los valores de reflectancia obtenidos para una longitud de onda fija de 550 nm.	70
Fig. 3-20. (a) Transmitancia del ARC versus longitud de onda para todas las muestras y (b) comparación de los valores de transmitancia obtenidos para una longitud de onda fija de 550 nm.	71
Fig. 3-21. Mapeo de la dureza (a, c, e y g) y el módulo de Young (b, d, f, h) para todas las muestras ARC utilizando una carga variable y profundidad de penetración (entre 70 y 250 nm).	73
Fig. 3-22. Resultados del modelo matemático de la dureza (a, c, e y g) y el módulo de Young (b, d, f, h) para todas las muestras ARC.	75
Fig. 3-23. (a) Diseño de espesor óptimo del sistema ARZr, (b) comparación de la muestra con ARZr y sustrato, (c) incluyendo la simulación de reflectancia del diseño ARZr obtenido por software.	77
Fig. 3-24. Micrografías FE-SEM del sistema multicapa ARZr (a) ARZr-15, (b) ARZr-20, (c) ARZr-25 y (d) ARZr-30.	78
Fig. 3-25. Patrón de difracción de rayos X del sistema multicapa ARZr (a) comparación entre el sistema ARC y la muestra ARZr-30 y ARZr-30-400 y (b) ARZr-30-400.	79
Fig. 3-26. Micrografía TEM de la sección transversal de la muestra ARZr-30-400, (a) HAADF, (b) Campo oscuro (BF).	79
Fig. 3-27. Micrografía TEM-BF de la sección transversal de la capa Si-Zr-30-400 de muestra ARZr-30-400, (a) zona del centro de la muestra, (b) zona del borde.	80
Fig. 3-28. Micrografía TEM - BF de la sección trasversal de la muestra ARZr-30-400 (a) capa TiO ₂ , (b) SAED de la capa de TiO ₂ , (c) capas de Si-Zr-30-400 y TiO ₂ y (d) SAED las capa Si-Zr-30-400 y TiO ₂ .	80
Fig. 3-29. Micrografía TEM - BF de la sección trasversal con perfil EDS de composición elemental de la muestra ARZr-30-400.	81
Fig. 3-30. Micrografía TEM - BF de la sección trasversal con mapeo composicional EDS de la muestra ARZr-30-400 en dos zonas diferentes.	82
Fig. 3-31. Reflectancia vs longitud de onda del sistema multicapa ARZr: (a) en un rango de 330 a 750 nm y (b) de 400 a 750 nm.	83
Fig. 3-32. Reflectancia del sistema multicapa ARZr con y sin tratamiento térmico a 550 nm de longitud de onda.	83
Fig. 3-33. Mapeo de la dureza (a, c, e y g) y el módulo de Young (b, d, f, h) para las muestras ARZr sin tratamiento térmico, utilizando una carga variable y profundidad de penetración (entre 70 y 250 nm).	85
Fig. 3-34. Mapeo de la dureza (a, c, e y g) y el módulo de Young (b, d, f, h) para las muestras ARZr con recocido a 400 °C, utilizando una carga variable y profundidad de penetración (entre 70 y 250 nm).	87
Fig. 3-35. Imágenes de microscopia óptica de la zona erosionada de (a) sustrato de vidrio, (b) muestra ARZr-15-400 y (c) ARZr-30.	89
Fig. 3-36. Identificación del volumen perdido por erosión de las muestras (a) sustrato de vidrio, (b) ARZr-0-400, (c.) ARZr-15-400 y (d) ARZr-30-400.	89
Fig. 3-37. Comparación de los parámetros de rugosidad Ra y Rq de las muestras ARZr tratadas térmicamente respecto al sustrato de vidrio.	90
Fig. 3-38. Micrografías SEM de los mecanismos de desgaste de la muestra ARZr-30.	91

Fig. 3-39. Distribución de las formas de defectos en las muestras ARZr (a) a temperatura ambiente y (b) 400 °C de recocido.	92
Fig. 3-40. Correlación entre el número de ciclos de indentaciones y los parámetros H^3/E^2 : (a) temperatura ambiente, (b) recocido a 400 °C y Rp (c) temperatura ambiente, (d) recocido a 400 °C en los sistemas multicapa ARZr.	93
Fig. 3-41. Comparación antes y después de la prueba de erosión de las muestras con más y menos eficiencia óptica (reflectancia) (a) en un rango de longitud de onda de 330 a 750 nm y (b) en un rango de longitud de onda de 400 a 750 nm.	94
Fig. 3-42. (a) Tasa de defectos de las muestras ARZr con y sin recocido a 400 °C y (b) comparación de la tasa de defectos respecto a la tasa de erosión comparando el sustrato con las muestras ARZr-0-400, ARZr-15-400 y ARZr-30-400.	95
Fig. 6-1. Constantes ópticas n y k de la muestra TiO ₂ -0,46 Å	117
Fig. 6-2. Seguimiento de la línea de emisión del oxígeno (777 nm) en el proceso de crecimiento de la multicapa TiO ₂ /SiO ₂	117
Fig. 6-3. Simulación de sistemas de películas delgadas a base de SiO ₂ y TiO ₂ , usando películas de una capa, dos capas y multicapas.	118
Fig. 6-4. Perfil composicional del sistema ARC en profundidad usando GD-OES.	118
Fig. 6-5. Distribución del tamaño de grano del sistema ARC con diferentes recocidos (a) temperatura ambiente, (b) 400 °C, (c) 500 °C y (d) 600 °C.	119
Fig. 6-6. Influencia del haz en TEM, sobre la microestructura y composición química de la capa de Si-Zr-30-400 del sistema ARZ-30-400.	121
Fig. 6-7. Resultados del modelo matemático de la dureza (a) y el módulo de Young (b) para todas las muestras ARZr.	121
Fig. 6-8. Composición química del sustrato de vidrio obtenido por EDS.	125

INTRODUCCIÓN

La interacción de la luz con el entorno ha despertado la curiosidad y atención desde hace siglos, siendo un área de profunda complejidad que ha intrigado a los científicos desde la época newtoniana [1,2]. Es posible encontrar en la literatura científica investigaciones que explican fenómenos presentes en la naturaleza, tales como el color del pececillo de plata reportado por Hooke [3], el pavo real de Newton [4] o las alas membranosas de muchos insectos reportado por Goureau [5], quien modificó la noción popular acerca de la coloración. Fue esta búsqueda y comprensión de los fenómenos ópticos, que rigen en la visibilidad o camuflaje de especies biológicas de la naturaleza, que condujeron a la conceptualización de antirreflectividad [6–8].

A comienzos del siglo XIX, *Lord Rayleigh* (John Strutt) interpretó la idea de los recubrimientos antirreflectantes de manera fortuita, cuando observó el empañamiento de un vidrio aumentando su transmitancia en lugar de reducirla [9]. Sin embargo, el concepto de recubrimientos antirreflectantes *ARC* (proveniente del inglés *Anti-Reflection Coatings*), fue introducido por Fraunhofer en 1888, cuando notó que la reflexión se reducía como resultado de “grabar” una superficie, usando una atmósfera de azufre y vapores de ácido nítrico [10].

Con el avance de la tecnología, la demanda cada vez mayor de equipos ópticos y optoelectrónicos en áreas tan diversas como la exploración espacial, la generación de energía, la electrónica de consumo y la protección del medio ambiente, han llevado a la búsqueda de nuevas alternativas para maximizar la eficiencia de recolección de luz [9,11,12].

Dentro de estas áreas, los *ARC* han adquirido una importancia relevante en la conversión de energía solar a eléctrica por medio de paneles fotovoltaicos, principalmente por tratarse de una fuente energética que solo ha incrementado su utilización en los últimos años. En 2019, el consumo de energía eléctrica a nivel mundial fue de 162194,4 TWh, siendo un 41 % producido por energías renovables. Si bien es cierto esta cifra suena baja en comparación con las otras fuentes de generación de energía (hidráulica, térmica, nuclear etc.), existe un aumento de casi 6 veces en la última década. En Chile, la generación de energía por fuentes renovables también ha incrementado, en el año 2009 solo 8,3 TWh eran producidas por fuentes de energías renovables, en el año 2019 esa cifra subió casi 6 veces [13].

Dentro de las tecnologías de energías renovables utilizadas en Chile, se encuentra la energía solar, la cual ha incrementado la demanda de esta tecnología en los últimos años [14]. En 2020, la producción de energía eléctrica utilizando energía solar fotovoltaica es de 3063, 2 MW, siendo la tecnología de energía renovable más utilizada en el país con un 46 % de utilización. Sin embargo, se han detectado problemas en esta tecnología que se han tratado de solucionar al pasar de los años. Los problemas más destacados que se han detectado son: la recombinación electrónica propia de los materiales semiconductores intrínsecos usados en la celda solar, además, se ha reportado que las pérdidas en eficiencia energética se producen por la reflexión de la luz en el vidrio protector (4 % de pérdida por reflexión), así como también en parte al desgaste erosivo (36 % de disminución de la transmitancia), causado por las partículas que impactan la superficie del vidrio protector del módulo solar en terreno [15]. El *ARC* en un panel o módulo fotovoltaico, (Fig. 0-1(a)), cumple tanto el rol de optimizar el proceso de recolección de luz, así como también ser un agente protector a la erosión, al ser la capa de interacción del panel con el entorno (Fig. 0-1(b)).

La implementación de los *ARC* ha solucionado en parte algunos de los problemas identificados en esta tecnología. El incorporar un *ARC* sobre la cubierta superior de vidrio de los paneles solares, ha resultado muy útil al lograr una mejor transmisión y reducción del deslumbramiento, incrementando el paso de los fotones hacia el interior del panel solar [11]. Esto ayuda a filtrar de mejor manera la luz directa que llega al panel solar para mantener la eficiencia energética generada por la celda solar y generar menos dispersión de luz [15–17]. En el caso de las celdas solares, la reducción de la reflectancia se ha logrado mediante recubrimientos de nitruro de silicio (Si_3N_4) o dióxido de titanio TiO_2 en escalas nanométricas que pueden ser producidas por diferentes técnicas, siendo una de las más utilizadas la Deposición en Fase Química- Asistido por Plasma (*PECVD*, por sus siglas en inglés) [9].

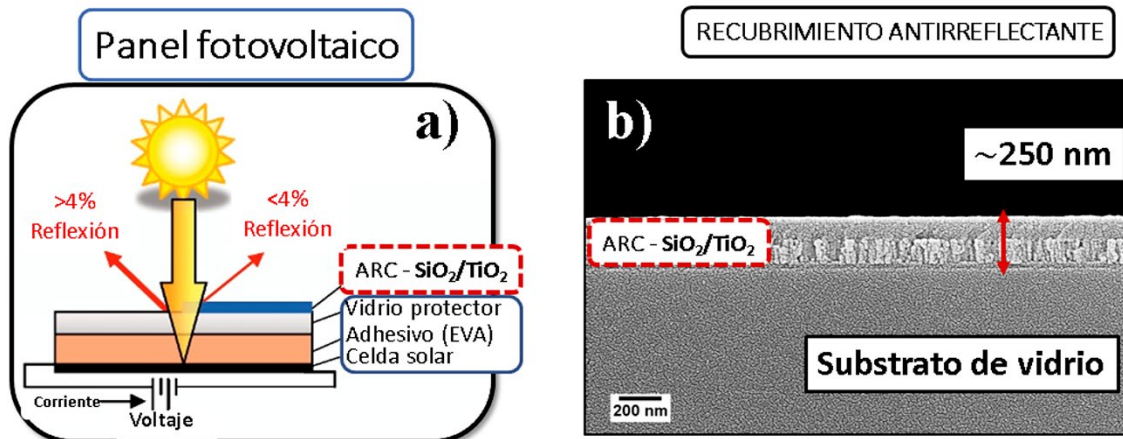


Fig. 0-1(a) Esquema de un panel fotovoltaico con ARC y (b) imagen *SEM* de vista transversal de recubrimiento de $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$, sobre un sustrato de vidrio (vidrio protector del panel solar).

A pesar de la gran cantidad de *ARC* fabricados y comercializados, existen inconvenientes tales como: los altos costos involucrados en el proceso de fabricación, así como su baja durabilidad mecánica, que han sido en gran parte las mayores limitaciones para el desarrollo de esta tecnología [6,18]. Esto a su vez presenta una gran oportunidad para continuar el estudio de los *ARC*.

En la presente tesis doctoral se plantea desarrollar *ARC* que puedan solventar estas desventajas, en este caso utilizando la técnica de pulverización catódica [19–24], la cual permite obtener recubrimientos delgados con buena adherencia [23,25] y propiedades mecánicas (principalmente dureza y módulo de elasticidad) prestantes [6], sin afectar su comportamiento antirreflectante. Adicionalmente es una alternativa económica para desarrollar recubiertos sobre áreas extensas y producción a nivel industrial [26–28].

PROPUESTA DE TESIS DOCTORAL.

Esta propuesta de tesis doctoral se basa en el desarrollo de multicapas *ARC* ($\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$), incorporando al sistema compuestos base ZrO_2 [18,142,161,200,201], que permitan obtener sinérgicamente las mejores propiedades mecánicas (dureza y módulo de elasticidad) y comportamiento tribológico (emulando condiciones desérticas), para incrementar la vida útil del sistema sin afectar el fenómeno antirreflectante.

HIPÓTESIS.

La producción de una capa compuesta de óxidos mixtos a base de ZrO_2 y SiO_2 , sobre un sistema multicapa *ARC* ($\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$) fabricado por pulverización catódica, incrementará la dureza, módulo de elasticidad y resistencia a la erosión del sistema multicapa *ARC*, extendiendo su vida útil.

OBJETIVOS.

Objetivo general:

Generar sistemas *ARC* multicapa ($\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$) con y sin adición de ZrO_2 , obtenidos por la técnica de pulverización catódica, para estudiar la relación entre la microestructura, propiedades ópticas, mecánicas y tribológicas.

Objetivos específicos, OE:

OE1. Correlacionar las propiedades microestructurales y ópticas de monocapas de TiO_2 , SiO_2 y $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$, preparadas mediante pulverización catódica.

OE2. Estudiar y analizar las propiedades, mecánicas (dureza y módulo de elasticidad) y ópticas de *ARC* multicapa $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$, fabricados por la técnica de pulverización catódica.

OE3. Analizar el efecto en la adición de ZrO_2 (en diferentes concentraciones) en la capa externa (SiO_2) del sistema multicapa *ARC* ($\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$), sobre las propiedades mecánicas y ópticas.

OE4. Evaluar y analizar el desempeño tribológico de los diferentes sistemas multicapa sinterizados con y sin adición de ZrO_2 .

CAPÍTULO 1:

1 MARCO TEÓRICO Y ESTADO DEL ARTE.

1.1 Tecnología de paneles solares fotovoltaicos.

La energía renovable es de gran interés a nivel mundial porque se produce a partir de fuentes ecológicas en comparación con las tecnologías de producción convencionales basadas en combustibles fósiles que causan contaminación ambiental [29–31]. En este contexto, la energía solar es una fuente ideal de energía renovable al ser limpia, segura e ilimitada [32,33]. El sol envía una gran cantidad de energía a la tierra por día, equivalente a 4000 billones de kWh de energía de radiación electromagnética [34]. La cantidad de energía que llega del sol a cualquier parte del mundo se acepta como 1000 W/m^2 [35], y la cantidad de energía que llega a la superficie de la tierra anualmente es 10000 veces más que la energía consumida por el mundo en un año [36].

Cuando los rayos del sol entran en la atmósfera, el 26 % de estos rayos se reflejan, se cortan y se dispersan en las nubes y la atmósfera [37]. La constante solar es la cantidad de energía recibida en forma de radiación solar por unidad de tiempo y unidad de superficie, medida en la parte externa de la atmósfera terrestre en un plano perpendicular a los rayos del Sol. El valor obtenido de las mediciones de satélites y aceptado actualmente es de 1361 W/m^2 [38]. El valor de la constante solar es el valor promedio de energía del sol en el año, dependiendo de su distancia de la tierra [39].

Cuando los fotones cargados de energía de los rayos del sol interactúan con la materia, transfieren su energía a los electrones en la materia y los liberan [40,41]. Los electrones libres activados fluyen del polo negativo al polo positivo en un circuito eléctrico [42]; Este fenómeno se conoce como el efecto fotovoltaico (PV) [42]. Sin embargo, para darse cuenta del efecto fotovoltaico, los fotones absorbidos deben exceder la brecha de energía o “*bandgap*” del material. En este contexto, es necesaria hacer una distinción entre el *bandgap* eléctrico y el *bandgap* óptico. El *bandgap* eléctrico es la energía mínima requerida para crear un par electrón-hueco en un semiconductor, mientras que el *bandgap* óptico es la energía de excitón que determina el inicio de las transiciones verticales entre bandas. Un excitón es un estado ligado de un electrón y un hueco que se mantienen unidos por la fuerza electrostática de Coulomb. Un excitón se forma cuando un fotón es absorbido por un semiconductor, por lo que el *bandgap* óptico es el umbral para que los fotones sean absorbidos. Por lo tanto, la diferencia entre la brecha de energía eléctrica y brecha de energía óptica es la energía de enlace del excitón, típicamente 200-400 meV. El *bandgap* óptico es diferente en cada material semiconductor y aumenta a medida que aumenta la longitud de onda [43]. Por lo tanto, el efecto fotovoltaico no se produce en algunas longitudes de onda o sustancias. Becquerel descubrió en 1839 que algunas sustancias tienen propiedades PV [44]. El efecto fotovoltaico de la unión P-N se encontró en 1940 [45]. Las celdas solares fotovoltaicas producidas a partir de silicio fueron el primer tipo producido. Estas celdas se dividen en categorías monocristalinas y policristalinas y se utilizan en el 90-92 % de las celdas solares en los paneles fotovoltaicos [46,47]. Las celdas policristalinas de silicio son más comunes que las celdas monocristalinas puesto que sus procesos de producción son simples y de bajo costo [46,47]. Comercialmente, la eficiencia de las celdas monocristalinas es del 15-20 % y la eficiencia de las celdas policristalinas es del 12 al 17 % [12,48].

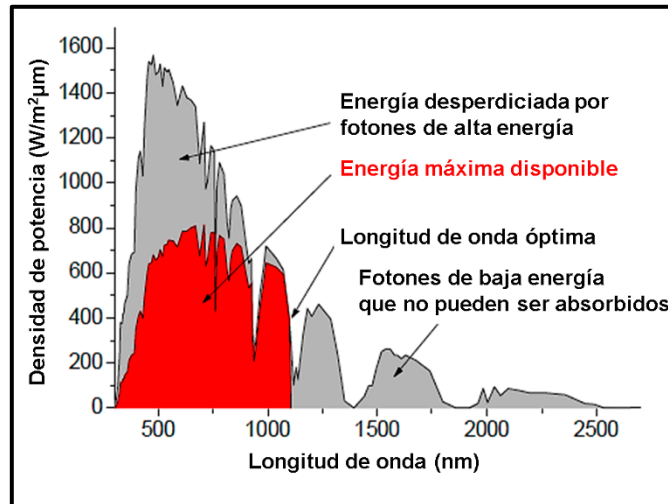


Fig. 1-1. Pérdidas espectrales en una celda solar de silicio en relación con el espectro solar (AM 1.5), adaptada de [49].

En la Fig. 1-1 se visualiza el mecanismo de pérdida principal en una celda solar de silicio: pérdidas espectrales. Muestra la energía máxima alcanzable de una celda solar de silicio en relación con el espectro solar. Los fotones que transportan una energía específica solo pueden generar un par electron-hueco incluso si su energía es más alta que la brecha energética [49], el exceso de energía se pierde en la termalización de los portadores calientes, es decir, calor (ver zona gris superior en la Fig. 1-1). Los fotones con energías inferiores a *bandgap* no pueden generar un par electron-hueco (no absorción, parte gris derecha en la Fig. 1-1). Estas dos pérdidas representan aproximadamente el 50 % de la potencia transportada en el espectro solar [49].

Según los objetivos de eficiencia en celdas solares de la Asociación Europea de la Industria Fotovoltaica (*EPIA*, por sus siglas en inglés), en el presente año se espera que la eficiencia de las celdas solares comerciales alcancen valores en torno al 22 % para las desarrolladas con silicio monocristalino, y del orden del 20% para las desarrolladas con silicio policristalino [12,33].

Las celdas fotovoltaicas de segunda generación son las celdas tipo película delgada como: silicio amorfo hidrolizado (a-Si:H), telururo de cadmio (CdTe), cobre-indio-galio-selenio (CIGS) y cobre-indio-selenio (CIS), entre otros [37]. En el mercado fotovoltaico, son menos comunes que las celdas de silicio, principalmente por su alto costo de producción, aunque más eficientes en la fotoc conversión que las celdas solares de silicio convencionales [12,50–52]. En los últimos años, las celdas solares de tercera generación se han producido con tecnología basada en moléculas y polímeros sintetizados con colorantes [12,53–55]. Las clasificaciones de las células fotovoltaicas se pueden ver en la Fig. 1-2.

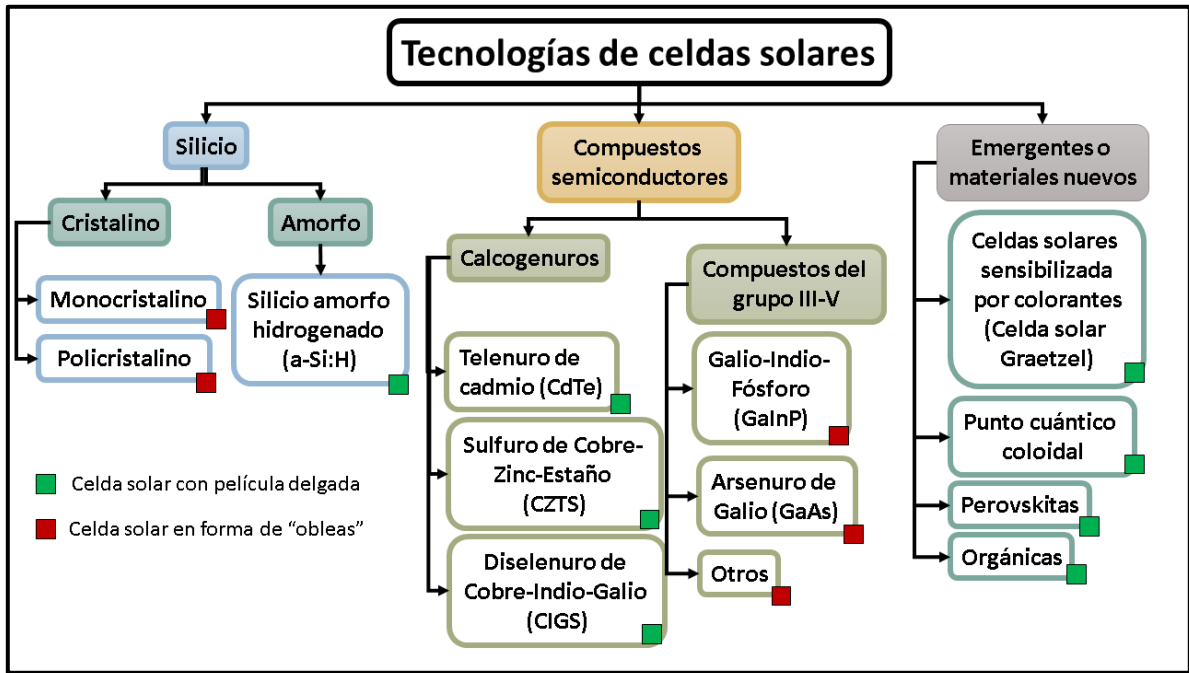


Fig. 1-2. Clasificación de las células solares en función del material activo primario, adaptado de [53].

La capacidad de las celdas fotovoltaicas para producir electricidad ha aumentado con los años [56]. A medida que aumenta el espesor de las celdas de silicio, aumenta su eficiencia y costo. Por esta razón, las celdas fotovoltaicas se han fabricado con espesores de 200 – 400 μm a lo largo de los años [57]. Las celdas de silicio se fabrican en paneles debido a su estructura delgada, frágil y oxidable. Los componentes de un panel solar son, de arriba a abajo; vidrio de cubierta, un encapsulante polimérico de etil-vinil-acrilato (EVA), celdas, EVA y lámina posterior. Adicionalmente, hay un marco de metal de aluminio que constituye aproximadamente el 36 % del peso del panel que mantiene juntas todas las capas [58]. Los componentes de un panel solar se muestran en la Fig. 1-3.

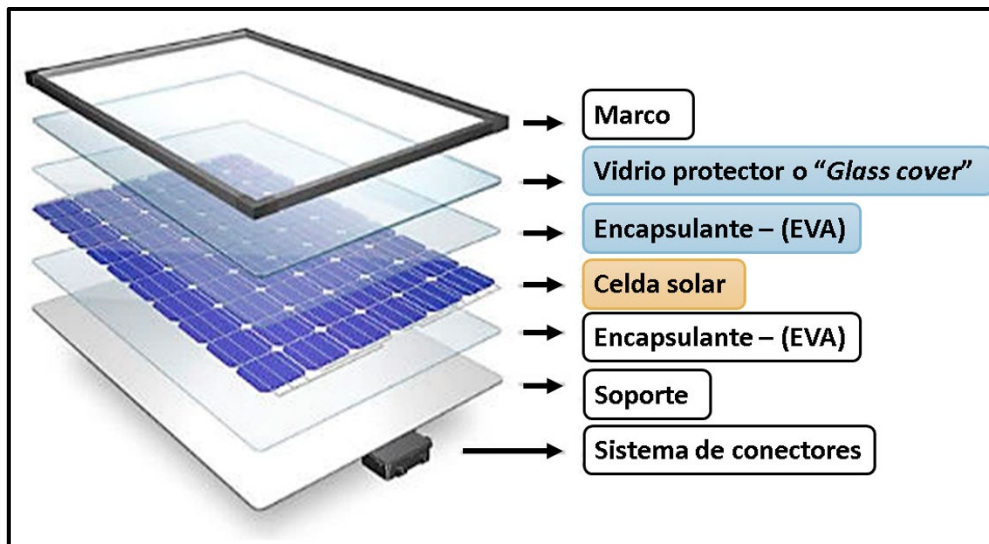


Fig. 1-3. Componentes de un panel solar comercial, adaptado de [59].

Básicamente, hay dos fenómenos que deterioran la eficiencia de un panel solar; el polvo y contaminación superficial y reflexión [17,60,61]. La cubierta de vidrio utilizada en paneles solares está fabricada con un bajo contenido de hierro (alta transmitancia) [15,16] y puede tener 2,0 mm, 3,2 mm o 4,0 mm de espesor. El vidrio más grueso proporciona resistencia mecánica proporcionándole una ventaja en climas extremos[62] pero perjudicando la transmisión de luz, mientras que el vidrio más delgado reduce las pérdidas de luz por reflexión [33,63]. reduce la transmisión de luz hacia la celda solar a pesar de su alta transmitancia [62]. En este sentido, se prefieren los vidrios bajos en hierro con un espesor de 3,2 mm [62], ya que se ha observado que el uso de vidrio más delgado reduce las pérdidas de absorción de luz [33,63]. El vidrio grueso es más resistente a los factores externos, mientras que la ventaja del vidrio delgado es su alta transmitancia de luz.

Para comprender el fenómeno de pérdida de radiación solar incidente por reflexión resulta importante destacar lo siguiente, la radiación solar que incide en un cierto ángulo a la superficie del panel pasa a través del vidrio protector y llega a la celda. Sin embargo, toda la radiación solar que llega a la superficie del vidrio no se transmite a la celda, reflejándose entre un 8-10 % [64–68].

Por otro lado, el material con el cual está diseñada la celda también reflejará la luz incidente, por ejemplo, una celda de silicio monocristalina refleja el 35 – 36 % de la luz que llega a la superficie de la celda solar (Fig. 1-4). La conjunción de estos dos efectos de reflexión de los rayos del sol produce una pérdida considerable en la conversión de energía solar a energía eléctrica. Por lo tanto, la reducción de las pérdidas ópticas es un factor de suma importancia para mejorar la eficiencia del panel. La utilización de recubrimientos antirreflectantes (*ARC*) tanto para la superficie de la celda como para el vidrio protector es sin duda la alternativa más eficaz para reducir estas pérdidas [69,70].

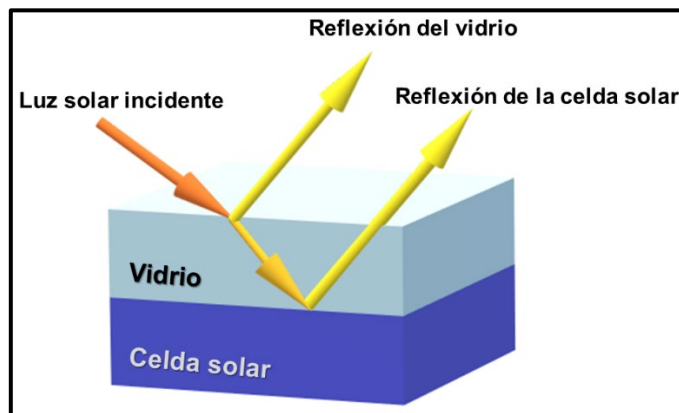


Fig. 1-4. Reflejo de la luz solar de la superficie del panel solar (vidrio) y la celda solar.

Otro factor que causa la disminución en la eficiencia de los paneles fotovoltaicos es la suciedad. Los materiales que ensucian a los paneles son: el polvo del suelo, desechos orgánicos, gotas de agua y nieve, dependiendo en dónde esté instalado el sistema PV. Siguiendo el orden de ideas, el uso de recubrimientos auto-limpiantes elimina la suciedad del vidrio protector de los paneles fotovoltaicos [71,72].

$$r = \left[\frac{n_{air}n_s - n^2}{n_{air}n_s + n^2} \right]^2 \quad \text{Ec. (1)}$$

donde, n_{air} = IR del aire y n = IR del recubrimiento. Si el objetivo es lograr reflectancia nula, R se iguala a cero, por tanto, se debe cumplir que:

$$n = \sqrt{n_{air}n_s} \quad \text{Ec. (2)}$$

Al extender el análisis de un *ARC* a un sistema multicapa, se mantiene el mismo principio bajo un análisis vectorial de los rayos reflejados individualmente. La luz reflejada desde la interfaz ij entre las capas adyacentes i y j viene dada por [2]:

$$R_{ij} = |R_{ij}| \exp[-2(\delta_i + \delta_j)] \text{ en que } |R_{mm}| = [(n_i - n_j)/(n_i + n_j)] \quad \text{Ec. (3)}$$

El espesor de fase de cada capa está dado por: $\delta_i = 2\pi n_i d_i \cos \theta_i / \lambda$

donde θ_i es el ángulo de refracción; d_i es el espesor físico de la capa y λ es la longitud de onda de la luz.

Como se muestra en la Fig. 1-5b, los vectores de reflexión se originan en cada una de las interfaces ij , el vector de reflexión resultante se puede expresar como:

$$R_{sum} = R_{01} + R_{12} + R_{23} + R_{4s} \quad \text{Ec. (4)}$$

Donde

$$\begin{aligned} R_{01} &= |R_{01}| \\ R_{12} &= |R_{12}| \exp[-2(\delta_1)] \\ R_{23} &= |R_{23}| \exp[-2(\delta_1 + \delta_2)] \\ R_{34} &= |R_{34}| \exp[-2(\delta_1 + \delta_2 + \delta_3)] \\ R_{4s} &= |R_{4s}| \exp[-2(\delta_1 + \delta_2 + \delta_3 + \delta_4)] \end{aligned}$$

Al minimizar R_{sum} , es decir, al ajustar *IR* y el espesor de la película de cada capa, se puede lograr un estado de antirreflexión [2].

Al utilizar recubrimientos para lograr la antirreflexión, se ha introducido el concepto de impedancia óptica, el cual explica el cambio en la intensidad en las ondas electromagnéticas reflejadas, cuando interactúan con la superficie al ser recubierta con capas paralelas con diferente composición química (diferente medio), siendo análoga a la teoría usada en circuitos eléctricos [74].

Asimismo, la reflectancia (R) propuesta por Fresnel es dependiente de la polarización. La polarización “s” tiene el campo eléctrico perpendicular al plano de incidencia y la polarización “p” tiene el campo eléctrico paralelo al plano de incidencia. La polarización juega un rol muy importante en los *ARC*, porque la luz que se refleja en ángulos bajos ($< 30^\circ$) tiene luz polarizada “p” reflejándose al máximo y la luz solar muestra un grado apreciable de polarización [2].

1.3 Requisitos para generar antirreflectancia.

Para generar antirreflectancia, se deben considerar al menos dos requisitos en el diseño de un *ARC*:

i. Antireflexión de banda ancha:

El ancho de banda se refiere a la ventana de operación que tendrá la luz donde se desee emplear, en este caso la región ultravioleta (*UV*), luz visible (entre 400 y 700 nm) e infrarrojo cercano (*NIR*).

El que un *ARC* se diseñe para ser óptimo en el rango de luz visible, no asegura que pueda ser usado en la región *UV* o *NIR*, perjudicando el rendimiento de algunos antirreflectantes en dichas bandas. De hecho, los diseños de *ARC* de incidencia normal típicamente fallan en rangos espectrales de $0,85 < \left\{ \frac{\lambda_U}{\lambda_L} \right\} < 5$ donde λ_L y λ_U son las longitudes de onda más bajas y más altas respectivamente [75].

Esta consideración respecto al ancho de banda de antireflexión también debe tomarse en cuenta en el diseño de *ARC* cuando se usan recubrimientos de arquitecturas diferentes. Esto es, por ejemplo, el uso de una sola capa, una bicapa o multicapa en el sistema antirreflectante [25,76,77].

ii. Antireflexión Omni-direccional:

Fresnel estableció que el ángulo de incidencia tiene un papel importante en la determinación de la reflectancia. La mayoría de los vidrios y plásticos con *IR* alrededor de 1,5, muestran una reflectancia del 4 % a la incidencia normal, pero una reflectancia del 100 % en ángulos rasantes. Se han propuesto películas delgadas antirreflectantes con diversos diseños donde se observa que satisfacen el fenómeno a ángulos de incidencia entre 30 ° a 60 ° respecto a la normal [78,79]. Teniendo estas consideraciones, se plantea un desafío en el caso de los paneles fotovoltaicos de silicio los cuales debe estar mecánicamente orientados para enfrentarse al sol durante todo el día, siendo necesario considerar una antireflectividad omnidireccional.

1.4 Tipos de recubrimientos antirreflectantes.

1.4.1 Recubrimientos antirreflectantes homogéneos.

Como ya se demostró, en una monocapa homogénea de *IR* (n), la condición de *ARC* impone una restricción sobre el *IR* y el espesor de forma tal que se debe satisfacer la condición mostrada en la Ec (2) y, además, que el espesor óptico sea un múltiplo impar a $\lambda/4$. Sin embargo, si el sustrato está rodeado de aire, n_{air} es la unidad y n depende en gran medida de n_s . En consecuencia, en una capa porosa disminuye considerablemente n , facilitando la adaptación de la impedancia óptica, como se puede observar en el esquema de la Fig. 1-6(b). Complementando, en un sistema multicapa de películas delgadas en una configuración homogénea también ayudan a lograr una reflectancia cero en ciertas longitudes de onda, aunque la regla de *IR* no se cumple estrictamente [73]. Además, se pueden mejorar otro tipo de propiedades, como por ejemplo las propiedades mecánicas o al rayado dependiendo de la composición de la multicapa [9,73].

1.4.2 Recubrimientos antirreflectantes heterogéneos.

Los *ARC* heterogéneos se basan en un enfoque de gradiente de IR para lograr la antirreflexión [9]. La contribución a la reflexión de interfaces abruptas se reduce progresivamente en función de la profundidad variando el IR desde n_{air} a n_s . En este caso el espesor total de la capa no es crítico desde el punto de vista del diseño [80], aunque es mejor tener un espesor superior a λ_U o $2\lambda_U$ [73,75], donde λ_U es la longitud de onda superior de la luz incidente [81]. Los *ARC* no homogéneos se pueden aproximar a una gran cantidad de “subcapas” donde la diferencia de IR entre subcapas adyacentes es muy pequeña (Fig. 1-6(f)). Si se considera $n_{air} = 1$, la capa no homogénea puede alcanzar la reflectancia cero siempre y cuando el espesor de la capa siga el límite de la λ_U antes mencionado y la capa se incorpore con estructuras de sub-longitud de onda (SWS) como se muestra en la Fig. 1-6(f).

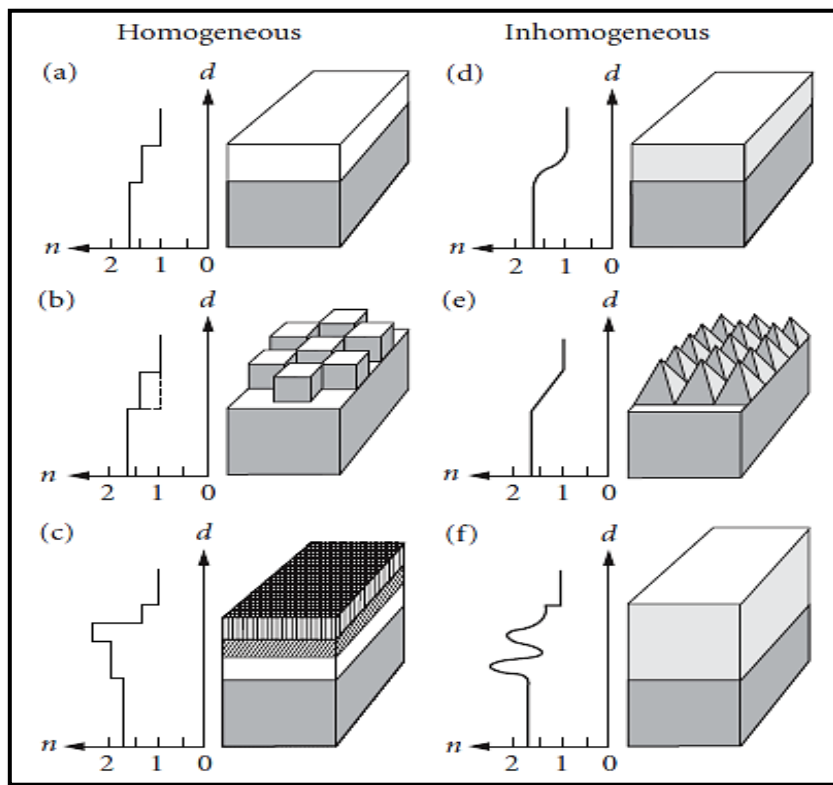


Fig. 1-6. Estructura y perfiles de índice de refracción efectivos de varios tipos de recubrimientos antirreflectantes. a), b), c) revestimientos *AR* de capa única, digitales y multicapa homogéneos y d), e), f) capa no homogénea simple, revestimientos *AR* de capa no homogénea estructurados y más complejos, tomada de [73].

1.5 Tipos de arquitecturas de recubrimientos antirreflectantes.

1.5.1 Películas delgadas de una capa antirreflectantes.

Este tipo de *ARCs* se utilizan para una supresión moderada de la reflectancia, llegando casi hasta el 2,5 % de transmisión, para un rango espectral muy amplio, 450 - 1100 nm a incidencia normal [82,83]. No obstante, la selección del material es un desafío porque, el IR del vidrio (BK7) es 1.5151 (BK7 a 633 nm) y los cálculos establecerían un IR de aproximadamente 1,22 para cumplir la condición de antirreflexión [84]. El fluoruro de magnesio (MgF_2) en forma de

monocapa, es el *ARC* más utilizado comúnmente en este tipo arquitectura, ya que su IR es 1,38 y reduce la reflectancia de la superficie del vidrio BK7 desde 4 % a menos de 1,3 % a una incidencia normal de la superficie [84]. El rendimiento de los *ARC* de MgF_2 de una sola capa no es excepcional [85], la ventaja es la amplia zona de longitud de onda que se puede utilizar (Fig. 1-7), aunque presenta problemas de fragilidad [9].

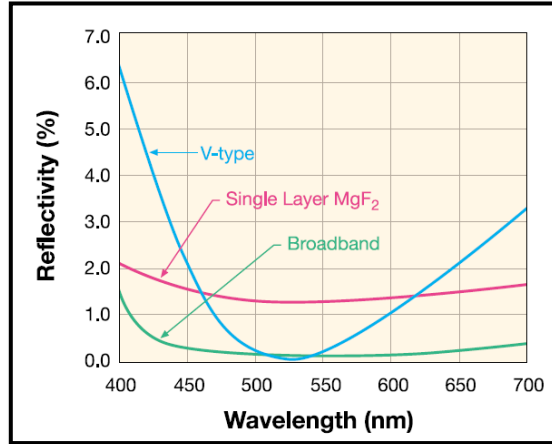


Fig. 1-7. Comparación de la morfología de monocapas de MgF_2 tipo V y de banda ancha, tomada de [85].

1.5.2 Películas delgadas de dos capas antirreflectantes.

Sistemas *ARCs* compuestos por dos capas han sido diseñados para su utilización en dispositivos que requieran condiciones de reflectancia nula [18,86]. En estos casos, el desarrollo de estos recubrimientos bicapas se diseñan en función a la aplicación, considerando que el espesor óptico resultante debe cumplir la condición:

$$(n_1 d_1 = n_2 d_2 = \lambda / 4),$$

Por lo cual, la Ec. (2) se expresa de la siguiente manera:

$$\frac{n_1}{n_2} = \sqrt{\frac{n_0}{n_s}} \quad \text{ó} \quad n_1 n_2 = n_0 n_s \quad \text{Ec. (4)}$$

Los recubrimientos bicapa también pueden denominarse recubrimientos tipo V, debido a la forma de su perfil mostrando un valor en la reflectividad cercano a cero a una longitud de onda determinada (Fig. 1-7). Este tipo de capas en V son una solución idónea para aplicaciones su utilización en sistemas ópticos a base de láseres, en donde resulta importante la resistencia a la radiación láser intensa y además se requiere una reflexión mínima solo a una longitud de onda específica.

Otro tipo de *ARCs* en bicapas son “*quarter-quarter*”. En este caso, cada capa debe tener un espesor óptico de $\lambda / 4$. En este tipo de *ARC* a función de reflectancia generada, respecto a la longitud de onda de la luz incidente, presentará dos mínimos y un máximo. Dicho comportamiento es atribuido al espesor de cada capa [73]. Este fenómeno se evidencia en la Fig. 1-8 curva (c). En este caso, la bicapa está conformado por dos capas de espesores similares, MgF_2 y SiO . Este *ARC*

presenta dos mínimos de reflectancia a 540 nm (reflectancia 8,9 %) y 1021 nm (reflectancia 12,6 %), separados por un máximo a una reflectancia de 802 nm 22,7 %) [87].

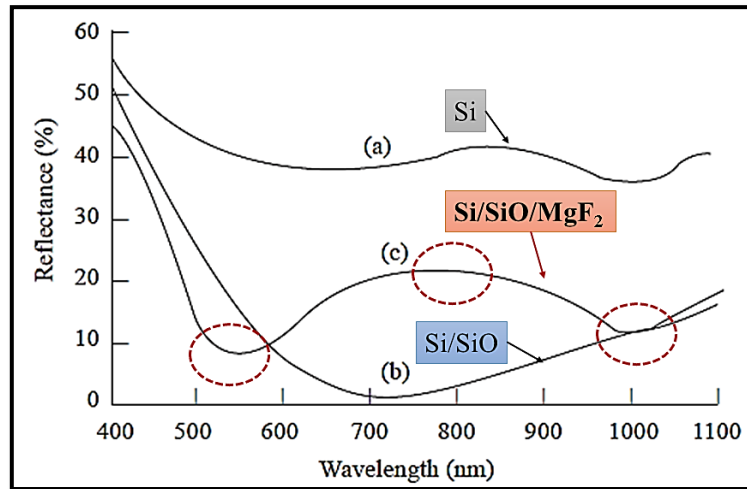


Fig. 1-8. Curva a) superficie de Si sin recubrimiento, b) película delgada de una capa de SiO₂ con $\frac{\lambda}{4}$ de la longitud de onda, c) recubrimiento de una bicapa de Si/SiO₂/MgF₂, adaptada de [87].

1.5.3 Multicapas antirreflectantes.

La utilización de multicapas busca mediar la compensación entre la obtención de bandas de transmisividad anchas y mantener reflectividad general baja. El análisis matemático de los ARC de multicapa es solo una extensión del modelo vectorial de interferencia destructiva, en el que se debe cumplir que la suma de todos los vectores reflejados se deben minimizar, ajustando tanto el IR como el espesor de la película [2].

En la Fig. 1-9, se presenta un estudio computacional de la transmisividad de distintos ARCs del tipo multicapa. En este caso, en la Fig. 1-9(a) analizan la transmisividad en la zona roja lejana (720~ 750 nm) de múltiples capas SiO₂/Si sobre un sustrato de Si [2] y se compara con un sistema multicapa similar, pero con la inserción de una capa de Ge en este sistema Fig. 1-9(b), los resultados revelan que la inserción de una capa adicional de Si entre el Ge (de alto n) y el SiO₂ (de bajo n), tiene una transmisividad en el azul (~480 nm) de aproximadamente el 96 %. Siguiendo este orden de ideas, estos resultados emulan el comportamiento óptico de algunas especies biológicas, específicamente los coleópteros, los cuales las capas presentes en su estructura superficial, alternan el IR alto y bajo lo que facilita la interferencia óptica [2].

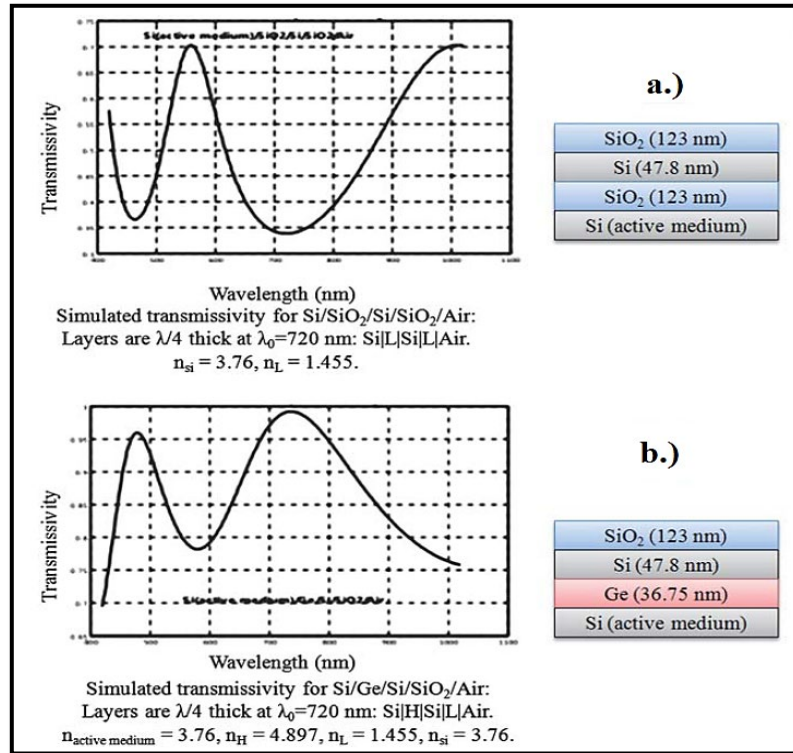


Fig. 1-9. Transmisividad simulada de (a) Si (IR = 3,76) / SiO₂ (IR = 1,455) / Si/SiO₂/Aire, 1/4 de capas gruesas, (b) Si (IR = 3,76) | Ge (IR 4,897) / Si / SiO₂ (IR =1,455) | Aire, 1/4 de capas gruesas, adaptada de [2].

1.5.4 ARC con gradiente de índice de refracción (GRIN).

Para describir el comportamiento del IR de los revestimientos *GRIN* se han propuesto distintas curvas de ajuste, tales como lineal, parabólica, cúbica, de quinto orden, exponencial, exponencial-sinusoidal, etc., que cumplan con el efecto Rayleigh [9].

Southwell *col.*, propusieron ecuaciones para sistemas *GRIN* que permiten representar el perfil obtenido para el valor del IR en función a la longitud de onda [88], las cuales están representadas por :

- Perfil de índice lineal: $n = n_i + (n_s - n_i)t, 0 \leq t \leq 1$
- Perfil de índice cubico: $n = n_i + (n_s - n_i)(3t^2 - 2t^3), 0 \leq t \leq 1$
- Perfil de quinto orden: $n = n_i + (n_s - n_i)t(10t^3 - 15t^4 + 6t^5), 0 \leq t \leq 1$

En donde el valor de IR del medio incidente (aire) es n_i y el IR del sustrato es n_s .

También Xi y colaboradores, presentan un perfil *GRIN* fabricado con 450 nano-hilos inclinados de SiO₂, con un IR general de 1,05, proponiendo un perfil de quinto orden, el cual es el mejor perfil para los *ARCs* del tipo multicapa [89]. En la Fig. 1-10(a) se muestra una micrografía *SEM* de los nano-hilos de SiO₂, revelando una morfología porosa, con un índice general de refracción de 1,05. La resultante de la variación del IR en función de la longitud de onda se observa también en la parte inferior de la Fig. 1-10(a).

La Fig. 1-10(b) presenta (parte superior) morfología y composición del sistema *ARC* compuesto de 4 capas en el sustrato de Si.

Posteriormente, crecieron tres capas, compuestas de nano-varillas de TiO_2 y dos capas de nano-varillas de SiO_2 y posteriormente una capa de los nano-hilos inclinados de SiO_2 (Fig. 1-10(b)). Estos sistemas híbridos presentan un IR de quinto orden, y se demostró que el sistema multicapa sin los nano-hilos inclinados, (Fig. 1-10(a)) tiene un IR de 2,03, mientras que la capa superior agregada de la Fig. 1-10(b) tiene un IR de 1,05 con una reflectividad total del 0,1 %.

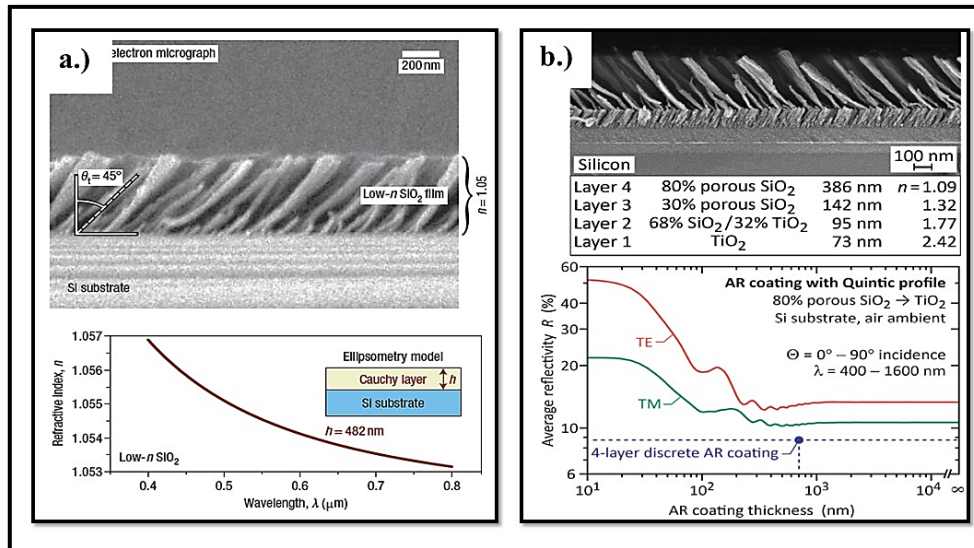


Fig. 1-10. Imagen *SEM* de (a) una película nanoestructurada baja en n SiO_2 con $\theta_t = 45^\circ$ y curva de dispersión de tipo Cauchy de película nanoestructurada baja en n - SiO_2 , medida mediante elipsometría [89] y (b) multicapa de sistema SiO_2 - TiO_2 y la curva de % de reflectancia versus longitud de onda, adaptada de [90].

En la parte inferior de la Fig. 1-10(b), se observa el comportamiento de reflectividad en función del espesor del *ARC* para un sistema de 4 capas, evidenciando un incremento de la reflectividad de 13,59 a 8,86 % bajo luz polarizada “p” y sin polarizar respectivamente y de 10,76 % con luz polarizada “s” y 8,60 % sin polarizar (en los dos casos la reflectancia presenta un ajuste de quinto orden). [90]. El cambio en rendimiento de los sistemas *GRIN* se atribuye a dos factores:

- (i) Hay una brecha en el IR entre la superficie superior de *GRIN ARC* (mínimo alcanzable 1,05) y aire ambiental (unidad IR).
- (ii) En la interfaz recubrimiento-sustrato, la absorción del sustrato tiene un IR complejo y el *ARC* transparente tiene un IR real, y por lo tanto existe un desajuste. Es esta discrepancia la que no cumple el efecto Rayleigh y el hecho de que una *ARC* multicapa básicamente facilita el tipo de interferencia destructiva antirreflejo.

1.6 Técnicas de fabricación de recubrimientos antirreflectantes.

La mayoría de los *ARC* pueden ser elaborados con diferentes técnicas, clasificadas según sea el proceso de fabricación. Dentro del campo de la nanotecnología, se pueden identificar dos tipos de procesamiento ya sea mediante aproximaciones “*Top-down*” o “*Bottom-up*” [9]. En este caso, se hará énfasis en las tecnologías de fabricación *Bottom-up*.

1.6.1 Fabricación mediante sol-gel.

El método Sol-gel es una de las tecnologías más prevalentes para la producción de *ARC*s porosos [91]. Este proceso implica el uso de sales inorgánicas o alcóxidos metálicos como materiales precursores que, cuando se exponen a un disolvente acuoso u orgánico, se hidrolizan y se condensan generando un polímero inorgánico conformado de un enlace metal-óxido-metal [91].

El proceso sol-gel se ha utilizado industrialmente desde 1964 para producir recubrimientos antirreflectantes [92]. La producción de *ARC*s porosos es un área donde la técnica sol-gel se usa ampliamente. Mediante esta técnica de fabricación se busca lograr condiciones en que se logre la obtención de un tamaño mínimo de poro deseado, así como también un volumen máximo de porosidad, al variar cuidadosamente la relación en la mezcla de dos materiales insolubles y, posteriormente, disolver uno de ellos utilizando un disolvente[93].

Las diferentes técnicas de recubrimiento adoptadas para recubrir sol-geles son:

a. Proceso por inmersión o “dip-coating”

En este proceso, el sustrato se sumerge y se retira de la solución deseada a una velocidad controlada (velocidad de alimentación). Las etapas en el proceso se pueden enumerar como inmersión, puesta en marcha, deposición, evaporación y drenaje (Fig. 1-11) [91].

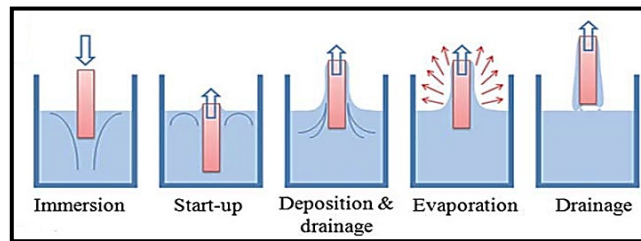


Fig. 1-11. Procedimiento de fabricación por “dip-coating”, tomada de [9].

Dentro de los productos realizados mediante esta técnica cabe destacar los revestimientos de SiO_2 depositados en vidrios de baja emisividad (ventanas), en los cuales se ha obtenido un incremento de un 10 % en la transmitancia en la región visible. [94] Otro ejemplo de *ARC*s fabricados mediante esta técnica son base a TiO_2 para celdas solares fotovoltaicas, lo que da como resultado un aumento en la eficiencia de conversión de energía en un 49 % [95,96].

b. Proceso por centrifugado o “spin-coating”

Recubrimiento por centrifugación o “*spin coating*”, esta técnica produce películas delgadas sobre sustratos planos o ligeramente curvos [97]. Esta técnica implica la dispersión de una solución de material viscosa por medio de un proceso de centrifugado del sustrato “*spin-up*” a alta velocidad angular, forzando así al líquido impregnado a extenderse sobre el sustrato debido a la fuerza centrípeta. Estas etapas se ilustran en la Fig. 1-12.

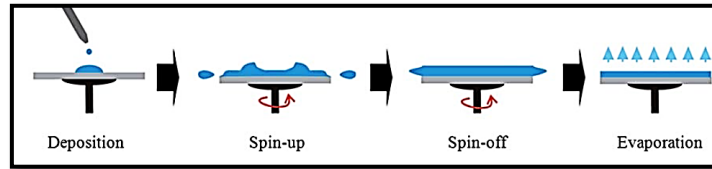


Fig. 1-12. Procedimiento de fabricación por “*spin-coating*”, tomada de [9].

Algunos ejemplos de *ARCs* generados por esta técnica son los conformados por $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ (3 capas) depositadas sobre vidrio, los cuales han sido utilizados en filtros ópticos, han presentado una mejora significativa en el contraste para monitores [97,98].

Sin embargo, las películas preparadas por medio de sol-gel, a veces tienen materiales solventes no reaccionados o no eliminados pueden influir en las propiedades antirreflectantes. Igualmente, controlar el espesor de la película aparentemente es la fase de mayor cuidado en el proceso de fabricación [9,96].

1.6.2 Deposición química en fase vapor (*CVD*).

Esta técnica implica una reacción química y deposición de precursores volátiles sobre un sustrato caliente. Cabe resaltar que es una de las técnicas más utilizadas en el contexto de fabricación de *ARC* [99,100]. En un esfuerzo por fabricar materiales ópticamente absorbentes casi perfectos, Yang y colaboradores, [101] han producido nanotubos alineados (más de 300 μm de largo) verticalmente (*VA-CNT*) y de baja densidad (0,01-0,02 g/cm^3), usando la técnica *CVD* asistida por agua. Como se puede observar en la Fig. 1-13(a). Se ha encontrado que la reflectancia total a 633 nm es de 0,045 %.

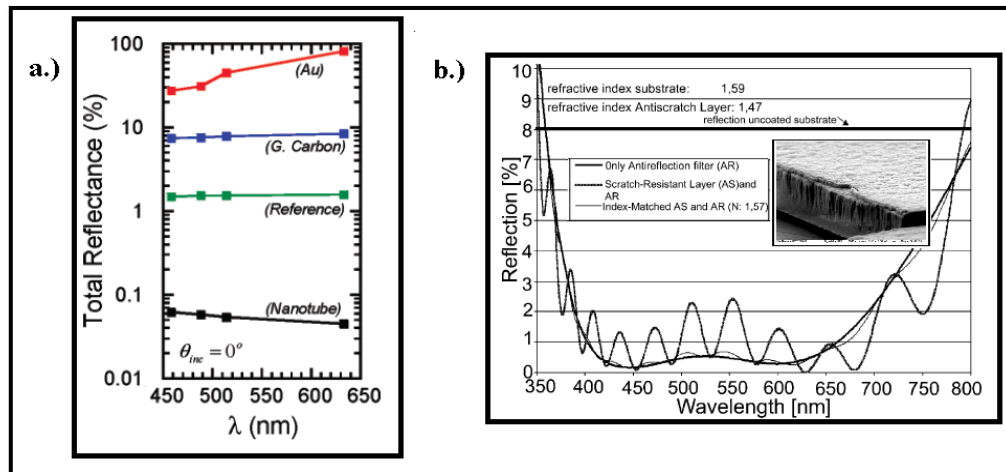


Fig. 1-13. (a) Estudio comparativo de % de reflectancia vs longitud de onda para VA-CNT, vidrio de oro, carbono vidrioso[101] y (b) espectro de reflectancia de *PMMA* con recubrimiento *AR* y resistente al rayado, adaptada de [102].

La técnica *CVD* asistida por plasma (*PECVD*), es la tecnología que mayormente se utiliza en la industria para generar *ARCs* de nitruro de silicio sobre celdas solares cristalinas [103]. De hecho, un revestimiento multifuncional [102,104] que combina antirreflectancia, resistencia al rayado y facilidad de limpieza (de $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ y TiO_2 [102]), se ha desarrollado a través de *PECVD*.

Este tipo de revestimientos están hechos para sustratos poliméricos como policarbonato (*PC*) o polimetilmetacrilato (*PMMA*) [102], entre otros.

En la técnica *PECVD*, las moléculas precursoras se descomponen mediante plasma pulsado inducido por microondas, obteniendo una capa de adhesión seguida de una capa antirreflectante (TiO_2 / SiO_2) y una capa resistente al rayado (SiO_2). Los espectros de reflectancia para el revestimiento multiusos muestran que el *ARC* produce un perfil estable, mientras que el recubrimiento resistente al rayado da lugar a fluctuaciones que se atribuyen a la falta de coincidencia de IR entre el sustrato de polímero y la capa resistente al rayado (Fig. 1-13(b)) [102]. El estudio también sostiene que mediante el uso de la técnica *PE-CVD*, el IR de la capa resistente al rayado, puede reducirse a 1,46, atenuando así el perfil de reflectancia dependiendo de la longitud de onda.

En aplicaciones solares en tiempo real (como los colectores solares, etc.), se ha observado que el rendimiento disminuye al aumentar la temperatura de 300 °C a 900 °C, dando lugar a un cambio en la reflectancia de 8,75 a 18,27 %, lo que pone en manifiesto la disminución del rendimiento de los revestimientos en condiciones reales en relación con la fluctuación de temperatura [9].

1.6.3 Pulverización catódica o “*sputtering*”.

La pulverización catódica o “*sputtering*”, es el más básico y conocido de estos procesos [26–28]. En este proceso se genera la eyección de átomos que se desprenden de la superficie de un electrodo (cátodo), causado por la transferencia de momento entre las especies contenidas en el plasma (iones, electrones, átomos, etc.) y la superficie del cátodo al ser bombardeada. A partir de esta definición, la pulverización catódica es claramente un proceso de grabado y, de hecho, se usa para la limpieza de superficies y delineación de patrones. Al producir vapor de material del electrodo, también se usa (y más frecuentemente) como método de deposición de película delgadas similar a la deposición por evaporación.

Una de las variantes para aumentar el bombardeo electrónico en la descarga de arco estándar, conocida como “*diode sputtering*”, consiste en la utilización de campos magnéticos sobre la superficie del material a pulverizar, esta modificación se conoce como “*magnetron sputtering*” [28,105]. La presencia de un campo magnético afecta la trayectoria de las partículas cargadas, haciendo que giren alrededor de las líneas de campo. En otras palabras, el campo magnético confina los electrones secundarios generados aumentando el plasma. En la Fig. 1-14, se puede observar un cuadro esquemático del sistema *magnetron sputtering*.

Al igual que con otras formas de pulverización catódica, la técnica *magnetron sputtering* se puede utilizar en modo de reactivo, mediante la cual resulta posible, la formación de materiales cerámicos como óxidos, carburos o nitruros, incluyendo un gas reactivo (oxígeno, metano o nitrógeno), a la atmósfera del proceso durante el crecimiento de la película delgada [2,105].

La versatilidad de esta técnica permite controlar diferentes variables dentro del proceso que alteran o modificar las propiedades finales de recubrimiento. Factores como la fuente empleada para la ignición del plasma (corriente directa (*DC*) [106], radio frecuencia (*RF*) [68], *magnetron sputtering* de impulso de alta potencia (*HiPIMS*) [21,24], etc.), la potencia por unidad de área [21,76,107,108], la presión de trabajo [109] o la utilización de una fuente de polarización externa

o “*bias sputtering*” en el sustrato, modifican la microestructura de las películas delgadas obtenidas, específicamente la morfología (porosidad) y cristalinidad (fases presentes) [21,22,68]. Estas variaciones en la microestructura de la película delgada están directamente ligadas con las propiedades ópticas [18,110], mecánicas [25] y tribológicas [6,111] del material sintetizado, lo cual afecta el desempeño y durabilidad de las películas.

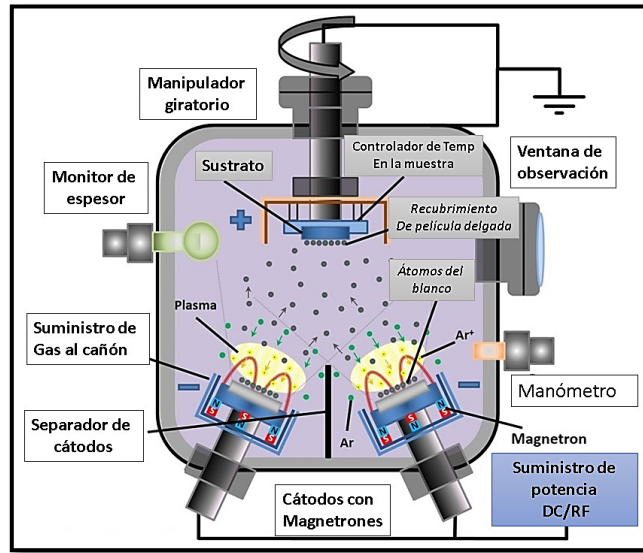


Fig. 1-14. Esquema de *magnetron sputtering*.

En los últimos años la técnica de *sputtering* se ha utilizado en la producción de *ARCs* [105], tanto en laboratorio como a nivel industrial. Por ejemplo, Mazur y colaboradores, desarrollaron *ARCs* compuestos por multicapas (5 capas) de $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ mediante esta técnica en modo *RF*. Ellos lograron una transmitancia y reflectancia total de un 97 % y 2,5 %, respectivamente, (Fig. 1-15(a) y Fig. 1-15(b)) dentro del rango de luz visible [6,23].

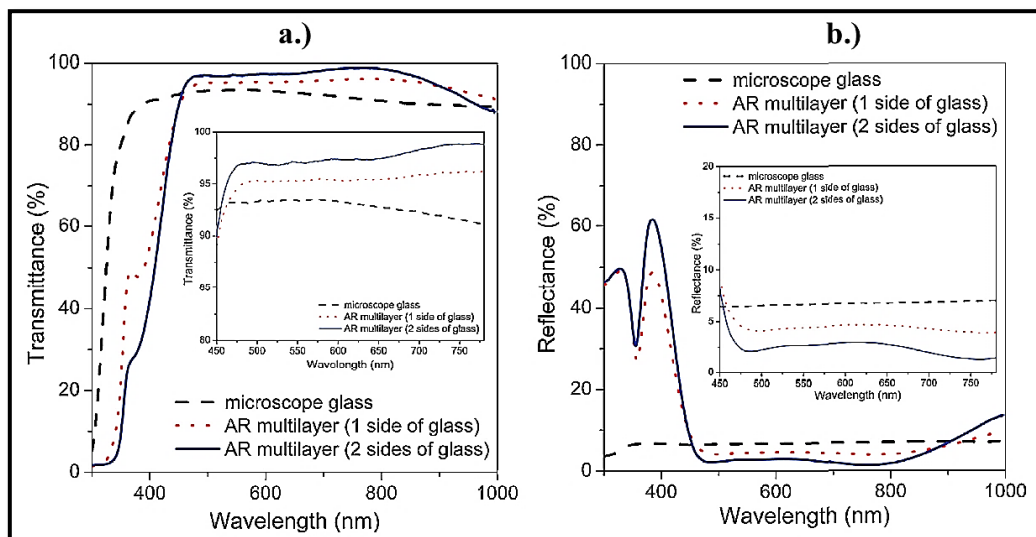


Fig. 1-15. Curvas de (a) transmitancia y (b) reflectancia de un sistema *ARC* de $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$, adaptada de [6].

Asimismo, los sistemas multicapa *ARCs* mencionados anteriormente, mejoraron las propiedades mecánicas del sustrato de vidrio, incrementaron al doble la dureza (Fig. 1-16(a)) y módulo de elasticidad (Fig. 1-16(b)) en la superficie [6].

En la Fig. 1-16(d), se observan surcos generados por el indentador al realizar el ensayo de rayado dinámico, mostrando cambios mínimos en la rugosidad comparado con el perfil topográfico del sistema *ARC* inicialmente (Fig. 1-16(c)). Encontraron que el sistema *ARC* no mostró daño significativo posterior al ensayo, lo que fue correlacionado con el incremento de la dureza y módulo de elasticidad del sistema *ARC*, aumentando la durabilidad de recubrimiento multicapa [6]. Por lo tanto, los autores proponen este sistema como un buen candidato para ser utilizado como revestimiento protector en industrias de dispositivos ópticos, como TV de pantallas planas, celulares, etc.

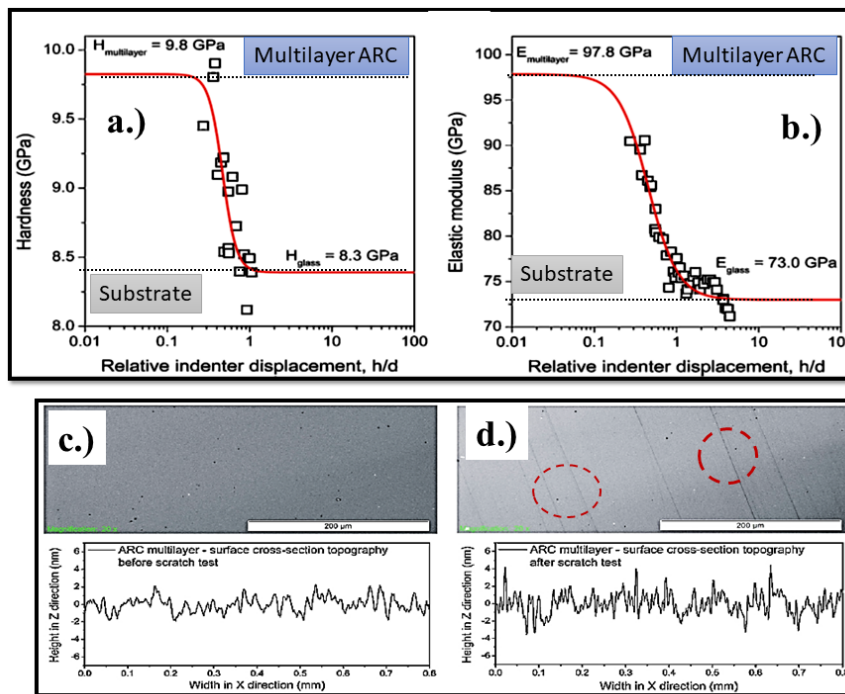


Fig. 1-16. Sistemas *ARCs* con los resultados de (a) dureza, (b) módulo de elasticidad y la comparación del comportamiento al rayado dinámico (c) antes y (d) después del ensayo, adaptada de [6].

Por otra parte, Ho y colaboradores, utilizaron la técnica de *magnetron sputtering* para el crecimiento de *ARCs* directamente sobre una celda fotovoltaica de Arseniuro de Galio (GaAs) (Fig. 1-17(a)). Los sistemas *ARCs* empleados en la investigación fueron de tipo monocapa y bicapa de SiO₂ e ITO en forma de películas delgadas, obteniendo un aumento de 20 % en la eficiencia de conversión de fotones incidentes en el rango de luz visible, conocido también como eficiencia cuántica externa (*EQE*) (Fig. 1-17(b)) [112].

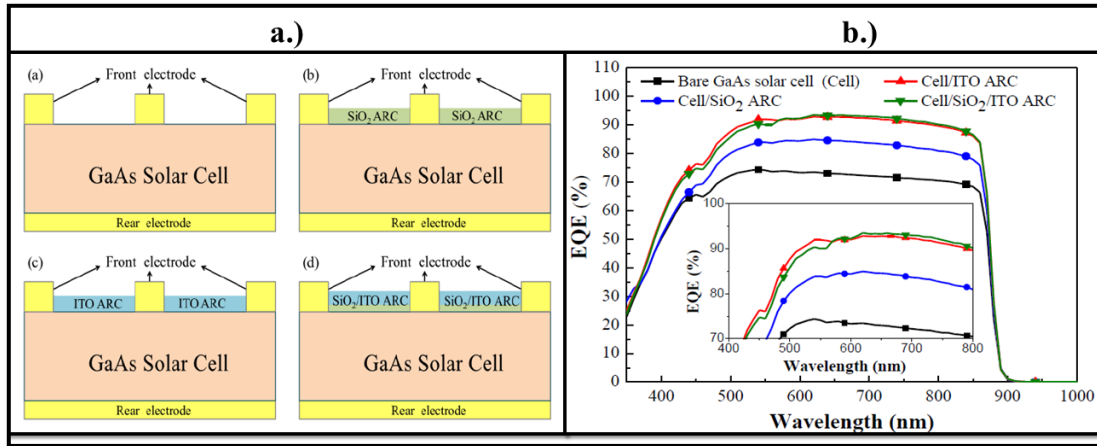


Fig. 1-17(a) Esquema de la celda solar con sistemas *ARCs* de SiO₂, ITO y SiO₂/ITO y (b) respuesta del porcentaje *EQE* en función de la longitud de onda, para los sistemas *ARCs* empleados, adaptada de [113].

El tener la capacidad de controlar la microestructura de los *ARCs*, modular sus propiedades ya sea por la cantidad de capas, estructura cristalina y/o morfología, resulta de gran interés para el desarrollo de dispositivos que requieran maximizar la condición de transmisividad de la luz en el rango de operación.

Con base en lo anterior, esta propuesta de tesis doctoral pretende generar conocimiento científico desarrollando *ARCs* multifuncionales mediante la técnica de pulverización catódica, como se presenta a continuación.

1.7 Mecanismo de nucleación y crecimiento de películas delgadas.

Las propiedades de los materiales en forma de películas delgadas son muy diferentes a los materiales masivos o “*bulk*”, esto se puede atribuir principalmente a los distintos procesos de crecimiento y estructura. Cuando se condensa el gas sobre el sustrato para la producción de una película, ocurre un proceso termodinámico complejo que comprende distintas etapas desde la llegada, difusión, nucleación, crecimiento y formación de la capa continua. Las variables que determinan cada una de ellas, están interrelacionadas entre sí por lo que es difícil tratarlas aisladamente [114].

En la Fig. 1-18, se puede ver de manera esquemática los fenómenos de crecimiento involucrados.

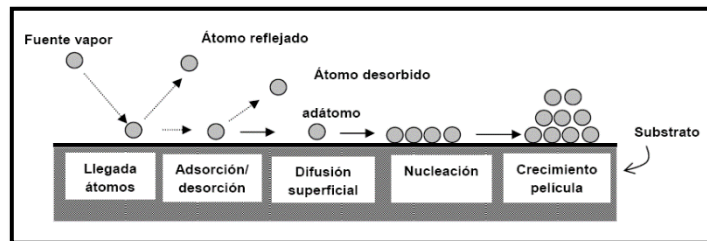


Fig. 1-18. Etapas iniciales del crecimiento de capas delgadas mediante técnicas de fase vapor, tomada de [114].

Con base al esquema anterior, se distinguen las siguientes etapas elementales en el proceso global de crecimiento:

- Llegada y acomodación de átomos sobre la superficie
- Adsorción/desorción de los átomos sobre la superficie
- Difusión superficial de los átomos adsorbidos sobre la superficie
- Nucleación, con formación de agregados atómicos
- Formación de la película continua.

En la etapa de la creación de núcleos, estos se forman a través de la superficie del sustrato por difusión atómica hasta crecer en islas lo suficientemente grandes que se fusionan entre sí, luego la película empieza a crecer verticalmente por la llegada de especies provenientes del plasma. Dependiendo de las condiciones de crecimiento, hay tres estados de nucleación y crecimiento [114,115].

Los recubrimientos que crecen capa por capa son conocidas como tipo *Frank-Van der Merwe* (Fig. 1-19(a)). Si la densidad de puntos de adsorción es uniforme, los núcleos se extienden sobre toda la superficie en forma homogénea con la formación de una monocapa [114]. Las capas delgadas crecientes por coalescencia de islas son conocidas como tipo *Volmer-Weber* (Fig. 1-19(b)), ocurre cuando los átomos eyectados son unidos más fuertemente entre ellos que con el sustrato [114].

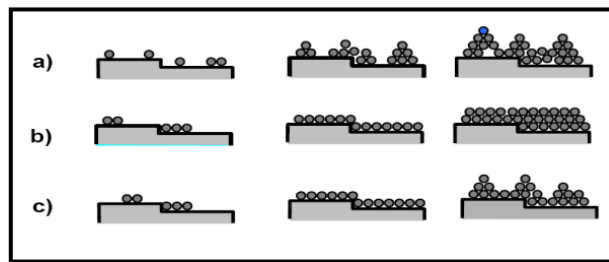


Fig. 1-19. Modelos de Frank-van der Merwe (a), Volmer-Weber (b) y mixto de Stranski-Krastanov (c), tomada de [114].

El último mecanismo, es una mezcla de los otros tipos de crecimientos y conocido como “*Stranski-Krastanov*” (Fig. 1-19(c)), en el cual, inicialmente se forma una o varias monocapas y después se continua en forma de islas sobre las primeras monocapas [114].

En la mayoría de los casos, las películas son formadas por coalescencia de islas. Cuando estas islas crecen juntas, se forman varios defectos y bordes de granos, estos coalescen con orientaciones aleatorias que producirán un recubrimiento policristalino [114,116].

EL modelo *TMD* de Movchan y Demchyshin, seguidos después por Thornton y Messier, investigaron las estructuras de las películas delgadas y determinaron que la estructura del recubrimiento puede ser expresada en función de la temperatura del sustrato y de fusión del recubrimiento (T/T_f) y la presión de deposición. El modelo consiste en cuatro zonas que se muestran en la Fig. 1-20[116].

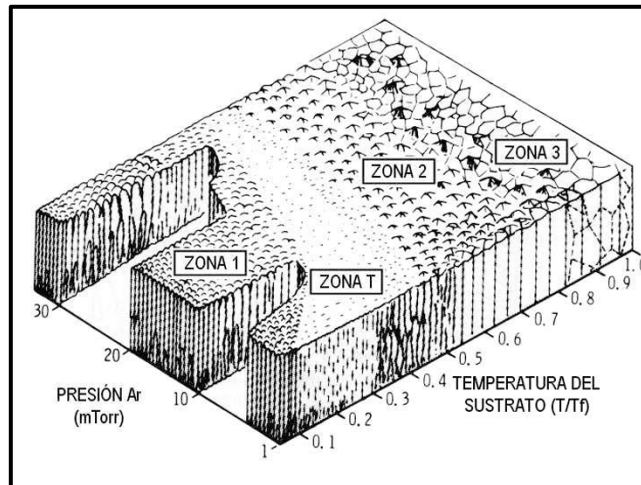


Fig. 1-20. Representación esquemática de la influencia de la temperatura del sustrato y la presión de argón en la estructura de películas delgadas, tomada de [116].

Zona 1: Los adátomos quedan atrapados en el punto de llegada ya que tienen poca energía para difundirse. Debido a ello, existe una alta densidad de pequeños núcleos, ya que los fenómenos de coalescencia y crecimiento de granos están inhibidos. Además, aparecen efectos de “sombreado” en la superficie, producidos por la rugosidad y otras regiones elevadas. Se originan así estructuras alargadas de crecimiento de tipo fibroso, con muchas vías intermedias que apuntan en la dirección de llegada de los átomos. Este fenómeno es favorecido cuando la presión es alta, debido a la densidad de los átomos de gas llegando a la superficie con poca energía [114,116].

Zona T: La formación de la película comienza por el desarrollo de una estructura de granos muy pequeños reflejando la densidad inicial de núcleos debido a la inmovilidad de las fronteras de granos. Cuando la capa se hace continua, la difusión superficial hace posible la migración de adátomos entre granos vecinos, de forma que los cristales con energía superficial más baja incorporan más material y crecen sobre los cristales vecinos con energía superficial más alta. Todo ello da como resultado final una red densa de cristales de tipo columnar, con buenas propiedades mecánicas y eléctricas [114,116].

Zona 2: En esta región, el crecimiento está determinado completamente por la migración a lo largo de las fronteras intergranulares. Esto da lugar a un crecimiento cristalino a partir de los granos formados inicialmente en la superficie. El tamaño de los granos es ahora mayor debido a los fenómenos de coalescencia entre núcleos. La estructura es también de tipo columnar, densa, formada por granos microcristalinos cuyo diámetro medio aumenta con la relación T/T_f , llegando a alcanzar el espesor de la capa. El crecimiento competitivo de los cristales hace que tengan forma de V, alargándose a medida que aumenta el espesor. Como en el caso anterior, las capas presentan buenas propiedades mecánicas [114,116].

Zona 3: La estructura está dominada por fenómenos de difusión interna y de recristalización, ocasionados por la segregación de impurezas hacia la superficie de los granos. Estas impurezas detienen el crecimiento de los cristales y dan lugar a fenómenos de nucleación secundaria. Debido a ello, la morfología de las capas evoluciona desde granos de tipo columnar (en el lado de T bajas) a tipo “equiaxial” (T altas), acercándose a la que ocurre en un material masivo [114,116].

Las propiedades físicas que se pueden optimizar cambiando la energía del proceso de crecimiento de películas delgadas son [114,115]:

- Reducción del tamaño de grano.
- Aumento en la concentración de tensiones residuales de compresión en la capa delgada.
- Cambio en la orientación preferencial de crecimiento.
- Aumento de densidad
- Contracción de la estructura cristalina
- Incremento de la difusión superficial y/o volumétrica
- Aumento de la tasa de nucleación
- Disminución de la rugosidad superficial.

1.8 Películas delgadas base TiO_2 , SiO_2 y $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ para aplicaciones ópticas.

1.8.1 Películas delgadas a base de dióxido de titanio (TiO_2).

Las películas delgadas de TiO_2 tienen un amplio *bandgap* óptico que da como resultado una excelente transmitancia óptica en las regiones visible e infrarroja cercana. Se ha utilizado como capa protectora para circuitos integrados de muy gran escala y para diferentes elementos ópticos, debido a sus buenas propiedades aislantes y alto índice de refracción [117]. En vista de sus propiedades, las películas delgadas basadas en TiO_2 tienen una amplia gama de aplicaciones, como en el campo de los sensores de gas [118,119], dispositivos electrocrómicos [120], guías de ondas planas, celdas solares [121,122], etc. Conjuntamente, el TiO_2 no es tóxico y presenta buenas estabilidad química, térmica y mecánica [123–125].

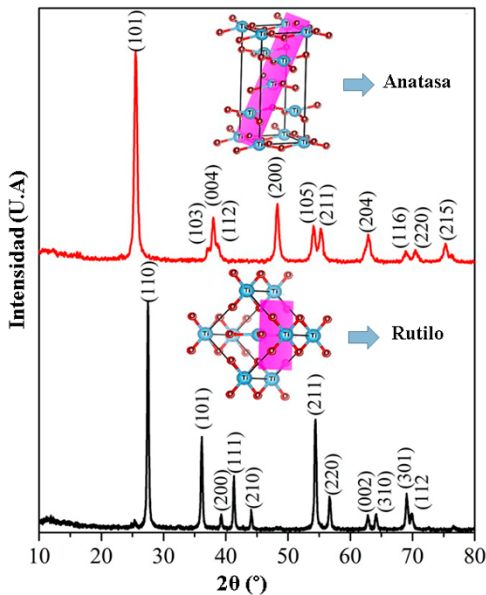


Fig. 1-21. Difractogramas de *XRD* de anatasa y rutilo TiO_2 . Las celdas unitarias se dibujan insertadas con los parámetros de red obtenidos del refinamiento Rietveld. Se resalta el plano reflectante principal de cada polimorfo, adaptada de [126].

Las fases anatasa y rutilo de estructura tetragonal (Fig. 1-21), son los polimorfos más importantes de TiO_2 [22,127], sin embargo, también es posible obtener TiO_2 en estado amorfo cuando la temperatura del sustrato durante la deposición es muy baja [128,129].

Se pueden preparar películas delgadas de dióxido de titanio mediante diversas técnicas de deposición físicas en fase vapor (*PVD*), por ejemplo: evaporación [130,131], pulverización catódica reactiva con magnetrón usando radiofrecuencia (*RF*) y corriente directa (*DC*) [106,132], pulverización reactiva con magnetrón pulsado [133], pulverización catódica con magnetrón de impulso de alta potencia [21,106], depósito por arco [134] o depósito con láser [135]. En la literatura se pueden encontrar varios reportes sobre las propiedades mecánicas y ópticas de películas delgadas de dióxido de titanio. Dependiendo de método de preparación de TiO_2 sin dopar su dureza está en el rango de 2 a 13 GPa [136–138], y un índice de refracción entre 2,2 hasta 2,7 [68,139,140], en este sentido la transparencia de las capas depende del espesor de la película [68,141].

1.8.2 Películas delgadas a base de dióxido de silicio (SiO_2).

El dióxido de silicio es un material ampliamente utilizado en la producción de *ARC*, principalmente por su alta transparencia (95 hasta 98 %) en el rango visible [112,142], buena estabilidad química y buenas propiedades mecánicas [23,142]. Dentro de los métodos de fabricación, se encuentran algunos como: sol-gel [143], deposición química en fase vapor (*CVD*) [144], y *PVD* [145]. Entre las técnicas de síntesis por *PVD*, las películas base SiO_2 , se han producido usando pulverización catódica reactiva con magnetrón en modo radiofrecuencia [25], pulverización catódica en modo radiofrecuencia a partir de blancos cerámicos [68], pulverización catódica reactiva con magnetrón asistido por microondas [6]. Dependiendo de las condiciones de obtención y técnica de producción, es posible modificar la morfología, tasa del depósito y composición química de las películas de SiO_2 . Por ejemplo, Khan y colaboradores [146], obtuvieron películas delgadas de SiO_2 a través de la técnica *GLAD*, observando un cambio en el índice de refracción de 1,45 a 1,07 cuando se modifica el ángulo del depósito.

Por otra parte, Zhang y colaboradores [147] también informaron la modificación del índice de refracción (1,10-1,45) de nanoesferas huecas de SiO_2 cambiando la hibridación con catalizador ácido sobre un sustrato de vidrio con bajo contenido de hierro. Respecto al comportamiento óptico omnidireccional del revestimiento antirreflectante de SiO_2 , reportaron, además, una disminución significativa de la reflectancia en comparación con el sustrato de soporte sin recubrimiento como se observa en la Fig. 1-22.

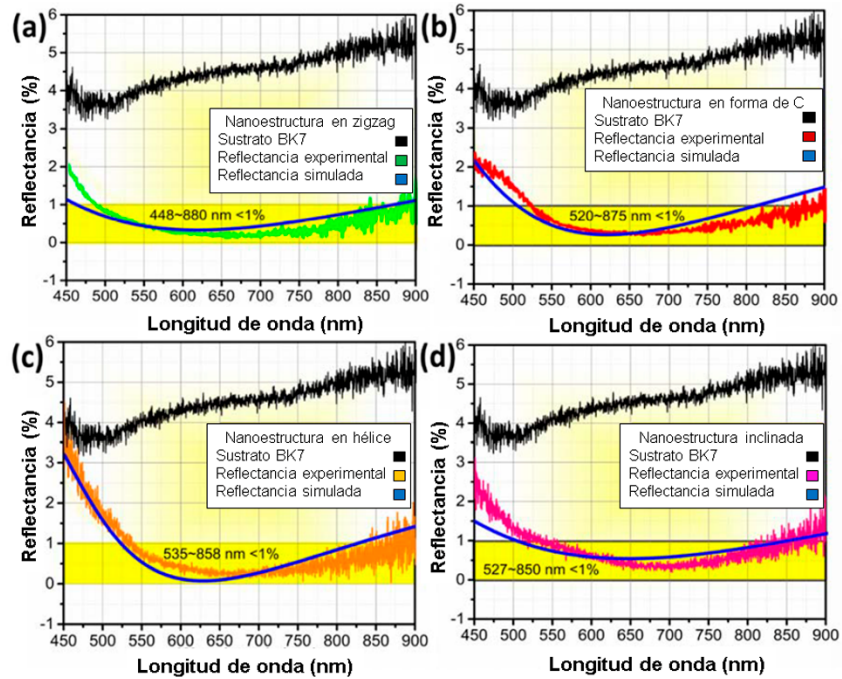


Fig. 1-22. Eficiencia del *ARC* bicapa de SiO₂ sobre sustrato BK7: (a) nanozigzag, (b) forma de C, (c) nanohélice y (d) nanoestructuras inclinadas, adaptada de [146].

Asimismo, Khan y colaboradores [146], explican que el desempeño sobresaliente de su recubrimiento base SiO₂, podría atribuirse a los parámetros de diseño de un recubrimiento bicapa sobre un sustrato transparente. También, los recubrimientos *ARC* fabricados de SiO₂ en forma de bicapa que tuvieron diferentes morfologías (Fig. 1-23(a) a Fig. 1-23(d)) demostraron capacidad de autolimpieza, estabilidad térmica y eficiencia *ARC* omnidireccional. Este tipo de recubrimientos *ARC* son una buena opción en dispositivos optoelectrónicos como paneles solares o pantallas táctiles [146,148].

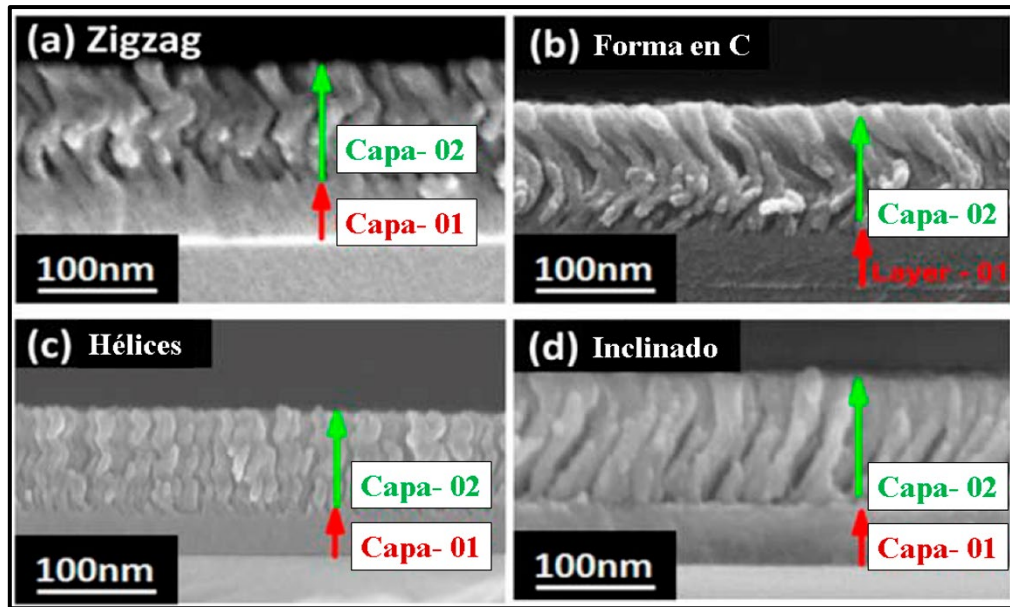


Fig. 1-23. Micrografías *FE-SEM* del *ARC* bicapa de SiO₂ sobre sustrato BK7: (a) nanozigzag, (b) forma de C, (c) nanohélice y (d) nanoestructuras inclinadas, adaptada de [146].

Adicionalmente, Mazur y colaboradores [23], han estudiado sistemas *ARC* base TiO_2 y SiO_2 con excelente transmitancia (97 %) y una baja reflectancia (2,5 %) en el rango visible (400-750 nm) con aplicaciones multifuncionales. Respecto a las propiedades mecánicas, al indentar la segunda capa compuesta de SiO_2 (Fig. 1-24), la dureza de la multicapa antirreflectante fue de $9,34 \pm 0,13$ GPa y un módulo de elasticidad reducido, que equivale a $120,5 \pm 1,31$ GPa.

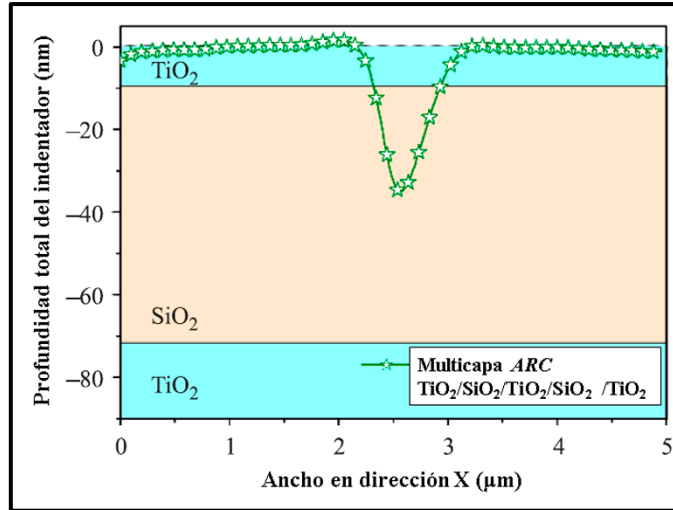


Fig. 1-24. Esquema de la nanoindentación del *ARC* multicapa base $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$: perfil 2D de la profundidad total de penetración, adaptada de [23].

Este resultado fue un 15 % más alto que el de una sola capa estándar de SiO_2 [149] y aproximadamente un 30 % más alto que para una sola capa de TiO_2 [150]. Sin embargo, se confirmó que el *ARC* tiene baja elasticidad.

1.8.3 Películas delgadas a base de $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$.

Otro tipo de materiales utilizados como recubrimientos antirreflectantes, se encuentra la circonia (ZrO_2), niobia (Nb_2O_5), alúmina (Al_2O_3) y MgF_2 y sus óxidos mixtos. En este contexto, son los materiales de mayor importancia para la tecnología óptica en la región espectral visible. Por ejemplo, la circonia, la niobia y alúmina se utilizan ampliamente para la producción de películas delgadas de alto índice de refracción, mientras que el SiO_2 y el MgF_2 , se utiliza con frecuencia como material de bajo índice de refracción. Algunas propiedades de las mezclas de circonia-sílice preparadas con la técnica *sputtering* con haz de iones de alta energía (*IBS*) [7], la deposición por haz de electrones [20,21] y la pulverización catódica con magnetrón [22] ya han sido investigadas, encontrando además de buenas propiedades ópticas, buena estabilidad química, y excelentes propiedades mecánicas cambiando la concentración de la sílice y la circonia.

Por ejemplo, Melnikaitis y colaboradores [151], encontraron que los recubrimientos de mezcla de circonia-sílice producidos por la técnica *IBS* experimentan la transición de la fase cristalina a la amorfa al aumentar el contenido de SiO_2 vítreo en la mezcla. Por otra parte, la rugosidad aumento significativamente en la muestra de circonia bien cristalizada, mientras que las muestras que permanecieron amorfas tuvieron una rugosidad menor. Esta relación fue confirmada por los resultados de *XRD* y *AFM*. Estos cambios morfológicos también han sido reportados por Pond y colaboradores [152]. Respecto a las propiedades ópticas, se observó que aumenta la absorción de las películas cuando se introduce más circonia a la muestra pura de SiO_2 como se muestra en la Fig. 1-25(a), relacionada directamente con el incremento del índice de refracción, lo

cual se traduce en un incremento de la reflectancia y disminución de la transmitancia de los recubrimientos de mezclas de circonia-sílice (Fig. 1-25(b)).

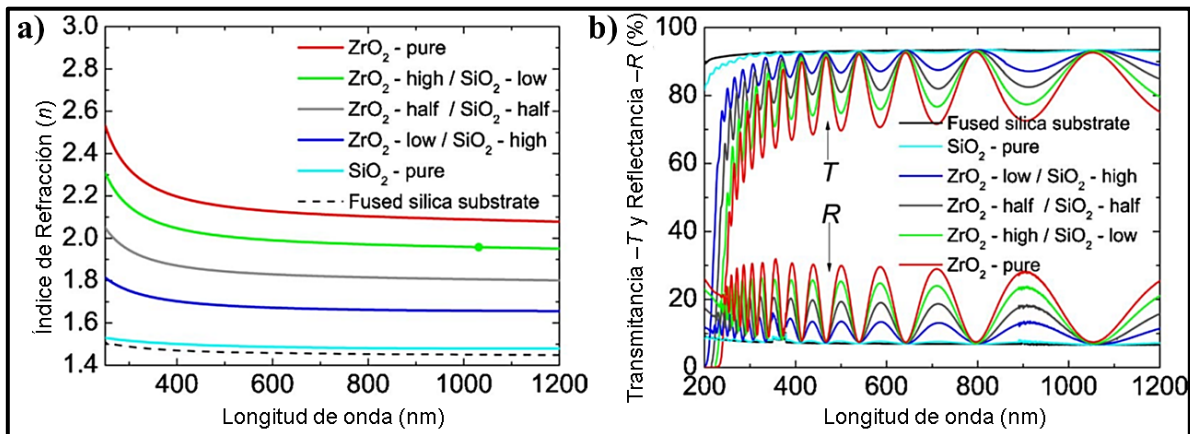


Fig. 1-25. Propiedades ópticas de recubrimientos de mezclas de circonia-sílice (a) índice de refracción y (b) reflectancia y transmitancia, adaptada de [152].

Igualmente, se ha observado que las propiedades mecánicas de recubrimientos de mezclas de circonia-sílice, también se ven afectadas, por ejemplo, García-Heras y colaboradores [153], reportaron un incremento en los valores de dureza para muestras con recubrimientos compuestos por 50-50 % de ZrO₂ y SiO₂. En general, la fragilidad del sistema con recubrimiento es mayor para las muestras compuestas por óxidos mixtos de ZrO₂ y SiO₂. En ese caso, la sustitución de ZrO₂ por SiO₂ aumentó la microdureza y la fragilidad del recubrimiento. Por consiguiente, las muestras con recubrimientos de sílice pura fueron más frágiles que las recubiertas con películas de sol-gel ZrO₂ y ZrO₂-SiO₂.

En otros trabajos previos, Musil y colaboradores [142], elaboraron muestras de SiO₂ con bajos contenidos de Zr (<3 % atómico) usando *magnetron sputtering* reactivo. En ese caso, se utilizó un blanco metálico compuesto de Si/Zr (<3 % atómico). Los depósitos obtenidos, mostraron excelentes propiedades mecánicas al reportar una resistencia a la deformación plástica (H^3/E^2) entre 0,14 hasta 0,31 GPa. Las variables respuestas (dureza y módulo de elasticidad) dependieron del porcentaje de oxígeno y potencia aplicada al blanco, siendo la muestra con mejores propiedades mecánicas la que se fabricó con mayor potencia aplicada al blanco y mayor presión parcial de oxígeno.

1.9 Influencia de la microestructura sobre las propiedades mecánicas en capas delgadas

Los mecanismos de nucleación mencionados anteriormente para la fabricación de recubrimientos delgados, los cuales poseen propiedades microestructurales definidas (estructura cristalina, morfología de crecimiento, tamaño de grano, etc.), son las principales responsables de la modificación de las propiedades mecánicas finales del recubrimiento, específicamente dureza y módulo de elasticidad [154–157].

Las condiciones microestructurales que afectan el comportamiento mecánico del recubrimiento son:

1. El parámetro de red y la estequiometría dependiendo de los diferentes estados de oxidación del material utilizado
2. La orientación y el tamaño de grano de la película delgada.

3. La densificación y la porosidad presente dentro del recubrimiento.

Todos los efectos anteriores están relacionados con la movilidad de los adátomos y las interacciones ion-sólido que tienen lugar cerca de la superficie activa de crecimiento, durante la deposición de películas de películas delgadas [114,158].

El estudio cuantitativo de los mecanismos que contribuyen a la mejora del rendimiento mecánico de películas delgadas duras (ejemplo TiN_x), requiere un estudio detallado de las características microestructurales. En el caso de películas delgadas de TiN_x la estructura cubica centrada en las caras (*FCC*, por sus siglas en inglés) ha sido identificada para una amplia gama de voltajes de polarización (V_b) y temperaturas del sustrato (T_s). El aumento de V_b y/o T_s aumenta la movilidad de los adátomos promoviendo estructuras de alto empaquetamiento en condiciones termodinámicas cercanas al equilibrio [158]. Por lo tanto, las características microestructurales tales como la densidad (o la concentración de vacíos), el parámetro de red, el tamaño del grano y la orientación se ven afectados por estas condiciones de deposición.

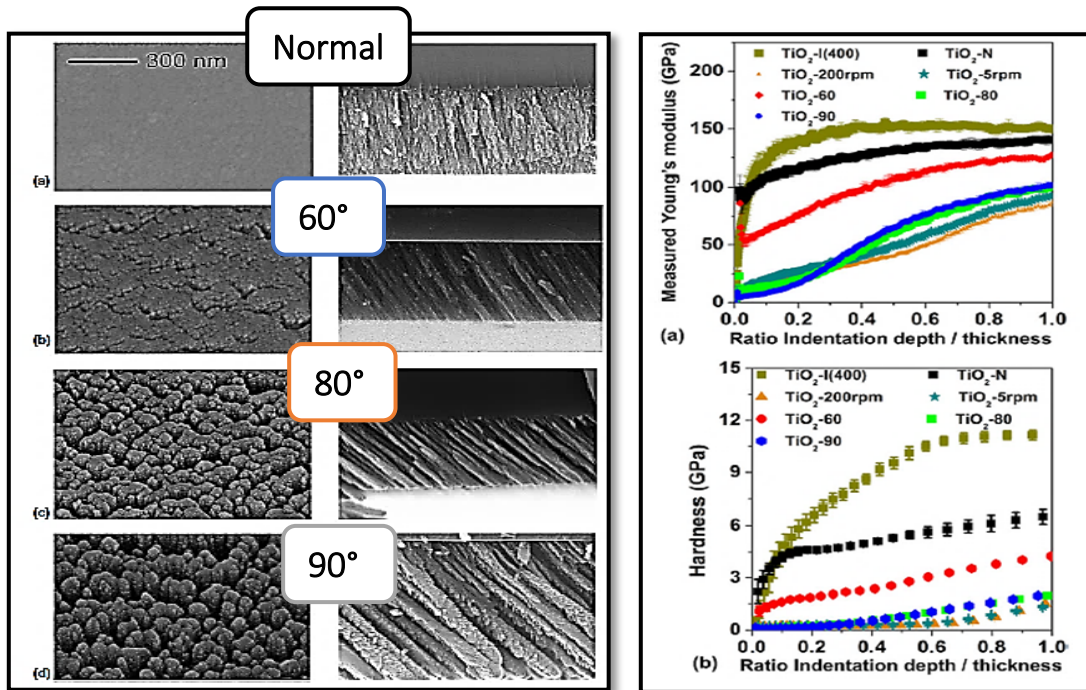


Fig. 1-26. (Izquierda) Imágenes *SEM* de diferentes morfologías y (derecha) dureza y módulo de elasticidad de películas delgadas de TiO_2 [159].

Además, se han reportado que condiciones de ángulo de crecimiento, temperatura de recocido y velocidad de giro en el portamuestras, también afectan de manera directa con las propiedades mecánicas del recubrimiento [159]. En el caso de crecimiento de películas delgadas de TiO_2 las propiedades mecánicas con diferentes microestructuras obtenidas por *PVD* evaluadas por nanoindentación, se encontró que las microestructuras densas tienen los valores más altos de módulo de elasticidad (E) y dureza (H) (Fig. 1-26), aunque presentan delaminación debido a la falta de mecanismos de deformaciones.

También, la microestructura porosa presenta un rendimiento mecánico deficiente en relación con lo esperado. Cuando las columnas en estas películas porosas están inclinadas (Fig. 1-26) con respecto al sustrato se colapsan fácilmente (doblado de columnas) y densifican en la zona del borde. Las columnas verticales son más estables y no presentan doblez tan fácilmente como los inclinados.

Aunque existen varios modelos los cuales han sido destinados para determinar las magnitudes mecánicas en películas delgadas, los propuesto por Bec y colaboradores, [156] y Beegan y colaboradores, [160] han dado los mejores resultados.

Por tanto, la microestructura de la capa juega un papel crítico en la determinación de la respuesta mecánica de las películas delgadas. Las características microestructurales y estructurales tales como porosidad, tipo y distribución de columnas o el carácter amorfo o cristalino de las capas etc., deben tenerse en cuenta para un análisis adecuado de las propiedades mecánicas de este tipo de materiales en forma de películas delgadas.

Por otra parte, se ha encontrado que la influencia en la densidad de potencia en un proceso *co-sputtering* para producir recubrimientos de óxidos mixtos transparentes (base $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$) [142,161], modifica las propiedades mecánicas. La nucleación de nanocristales de Si-Zr-O en una matriz amorfa de SiO_2 , incrementa la resistencia a la deformación plástica reportando valores de un 0,141 GPa a 0,312 GPa, cuando se incrementó la densidad de potencia aplicada al cátodo de Zr. Este incremento de densidad de potencia aumento el contenido de Zr $< 3 \%$ at de la película obtenida [142].

La alta recuperación elástica del recubrimiento se debe al incremento en la dureza de 9 GPa a 11 GPa al incrementar la densidad de potencia al cátodo de Zr, indicando buena resiliencia en las películas delgadas. Dicha formación de nanocristales cerámicos, generan mecanismos de resistencia dentro de la matriz amorfa obstaculizando la deformación plástica del recubrimiento incrementando los esfuerzos y módulo de elasticidad generando así un incremento de las propiedades mecánicas, principalmente la dureza y módulo de elasticidad [142].

1.10 Comportamiento al desgaste erosivo de películas delgadas

Avances rápidos en técnicas de deposición de recubrimientos como *PVD* y *CVD* ha llevado a la disponibilidad de una variedad de recubrimientos con mayor resistencia al desgaste para aplicaciones tribológicas [162]. La alta dureza y resistencia del diamante como carbono o *DLC* obtenido por *CVD*, ha llevado a que se explote como un revestimiento resistente a la erosión para cúpulas de aviones y misiles [163]. De manera similar, las propiedades mecánicas superiores del carburo de boro, que tiene excelentes propiedades de absorción de neutrones, han llevado a que se utilice en aplicaciones nucleares y de defensa [164]. Sin embargo, aunque los recubrimientos duros son candidatos ideales para aplicaciones en entornos altamente erosivos, su aplicación se ha visto limitada por la falta de un conocimiento completo y confiable de su comportamiento en estas condiciones.

Un entorno particular con un gran potencial para el uso de estos recubrimientos resistentes al desgaste es como materiales de válvulas en la industria marina, donde la erosión de la arena puede reducir severamente la vida útil de los componentes de las válvulas [162]. Adicionalmente, su área de aplicación asimismo se ha extendido a la protección de diferentes superficies como la

de herramientas de corte, aplicaciones aeroespaciales y también en el sector energético, más específicamente en aplicaciones de paneles fotovoltaicos [12,165,166].

1.10.1 Mecanismos de erosión por partículas sólidas (*SPE*).

El *SPE* ocurre cuando las partículas sólidas duras son arrastradas por un fluido e impactan en una superficie. Durante este proceso dinámico, la energía cinética de la partícula se disipa total o parcialmente a través de una variedad de mecanismos como deformación plástica, fractura, calentamiento, transformaciones de fase, etc [167]. Estos mecanismos dependerán de la partícula (densidad, forma y propiedades mecánicas), superficie erosionada (propiedades mecánicas) y propiedades operativas (velocidad y ángulo de incidencia) como se presenta en la Fig. 1-27.

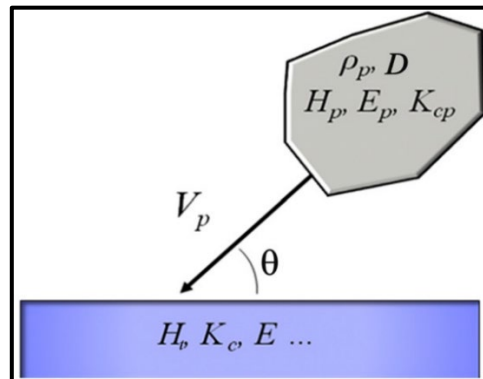


Fig. 1-27. Ilustración de las partículas, la superficie y los parámetros operativos que afectan a *SPE*, adaptada de [168].

Estos parámetros generalmente dependen de la aplicación, pero también pueden variar significativamente durante un ciclo de operación. Normalmente, el comportamiento *SPE* de un material se puede clasificar de acuerdo con dos tipos: dúctil o frágil (Fig. 1-28). El primero se caracteriza por la remoción de material a través del flujo plástico (arado o corte) y típicamente presenta tasas de erosión máximas en ángulos de incidencia bajos (20 a 40°) [169]. Por otro lado, la erosión frágil se caracteriza por un máximo de pérdida de material en un ángulo de incidencia normal donde la energía cinética máxima de la partícula se transfiere a la superficie y se disipa por el inicio, propagación e intersección de grietas. Para diseñar sistemas de recubrimiento duro para una protección mejorada al *SPE*, es necesario un conocimiento de los mecanismos de pérdida de material [167,168]. En esta sección, se presentan los mecanismos dúctiles y frágiles de *SPE* y la correlación de *SPE* con las características del material en el comportamiento observado.

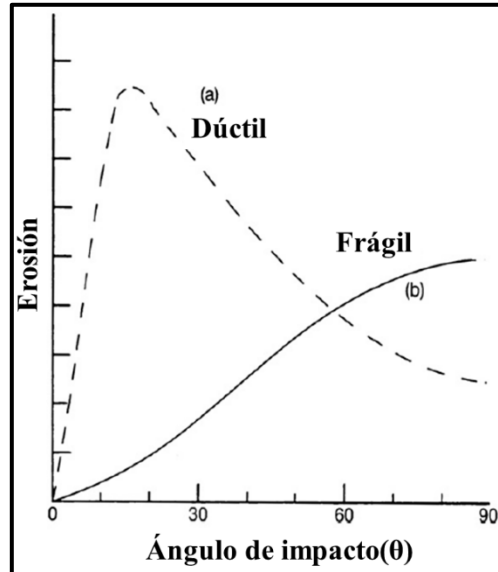


Fig. 1-28. Comportamiento típico de *SPE* para materiales: (a) dúctiles y (b) frágiles, adaptado de [168].

1.10.2 Mecanismos *SPE* dúctiles.

A finales de la década de 1950, varios grupos de investigación estudiaron el comportamiento *SPE* dúctil de los materiales. Finnie [169] fue el primero en proponer un mecanismo basado puramente en el corte de la superficie por las partículas impactantes. En este modelo, el volumen eliminado por la partícula impactante es una función de la trayectoria de la partícula que se puede calcular a partir de las fuerzas que actúan sobre la punta de la partícula durante la penetración en el objetivo. El volumen eliminado por impacto (V_e) se expresa mediante:

$$V_e = \frac{m_p V_p^2}{\sigma_y \chi K} \left(\sin 2\theta - \frac{6}{K} \sin^2 \theta \right) \text{ Si } \tan \theta \leq \frac{K}{6} \quad \text{Ec. (5)}$$

$$V_e = \frac{m_p V_p^2}{\sigma_y \chi K} \left(\frac{K}{6} \cos^2 \theta \right) \text{ Si } \tan \theta \leq \frac{K}{6} \quad \text{Ec. (6)}$$

Donde θ es el ángulo de incidencia, m_p es la masa de la partícula, V_p es la velocidad de la partícula, σ_y es el límite elástico, K es la relación de las fuerzas verticales y horizontales aplicadas a la punta de la partícula y χ es la relación entre la longitud y ancho del corte.

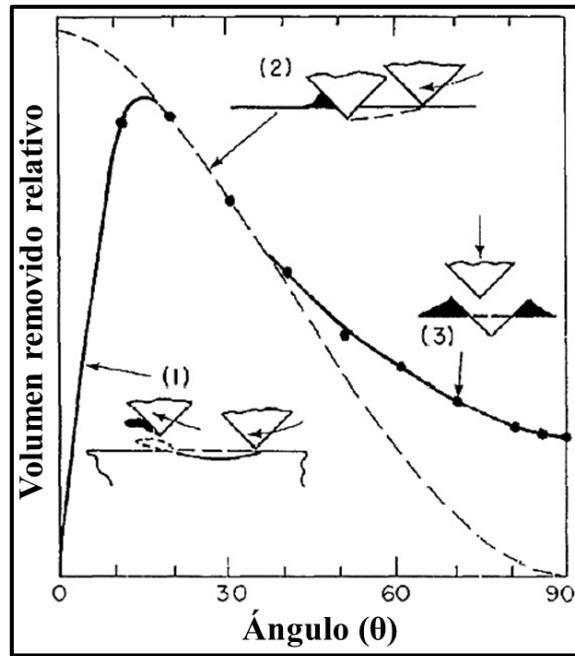


Fig. 1-29. Mecanismos *SPE* propuestos por Finnie para explicar el comportamiento dúctil de los materiales, adaptado de [170].

El modelo de Finnie se presenta en la Fig. 1-29, en que las curvas 1 y 2 representan el comportamiento modelado y la curva 3 muestra las observaciones experimentales típicas. Este modelo de corte predice bastante bien el ángulo de la tasa de erosión (*ER*) máxima el cual se encuentra en la transición entre el corte sin inmovilización de partículas y el arado con inmovilización en ángulos de incidencia más altos. De hecho, se ha verificado que los resultados experimentales se predicen con precisión en ángulos bajos a moderados, pero no en ángulos más altos ($\theta > 40^\circ$) donde el modelo subestima significativamente la pérdida de material [170]. En un trabajo más reciente, Finnie y colaboradores, [171] encontraron que el comportamiento observado en grandes ángulos de incidencia podría explicarse por la dispersión de los ángulos de incidencia debido al aumento de la rugosidad de la superficie resultante de múltiples impactos de partículas. Aunque el mecanismo de corte plástico es ampliamente aceptado para ángulos de incidencia bajos, se han propuesto muchos otros para el comportamiento *SPE* dúctil en ángulos de incidencia altos: fragilización por endurecimiento por deformación [168], erosión secundaria por fragmentación de partículas [172], aumento de temperatura localizado durante el impacto [173] y fatiga por deformación plástica repetida [174,175].

Otra observación importante sobre el modelo de corte es que predice que el volumen eliminado se escala con el cuadrado de V_p . Sin embargo, experimentalmente, el exponente de velocidad (n) se encuentra generalmente entre 2,3 y 3,0. Finnie y McFadden [176] encontraron que los valores más altos de n son el resultado de la rotación de las partículas durante el impacto. Por lo tanto, el volumen resultante eliminado por una sola partícula se puede expresar como [170]:

$$V_e = \frac{Fm_p^2V_p^n}{\sigma_y} f(\theta) \quad \text{Ec. (7)}$$

Donde F es la fracción de partículas que cortan el objetivo en una ideal manera, y n normalmente está entre 2,2 y 2,4. Sheldon y Kanhere [177] y posteriores Hutchings [168]

mostraron que, si las partículas fueran esféricas, el exponente modelado aumentaría aún más a un valor de 3. Otro aspecto importante de *SPE* en materiales dúctiles, especialmente en ángulos de incidencia altos, es la influencia de los efectos de la tasa de deformación en el comportamiento de la erosión. Finnie y colaboradores, [178] mostraron que los metales recocidos exhibían en gran medida tasas de erosión inversamente proporcionales a la dureza medida antes de la prueba. Sin embargo, se ha encontrado que los metales con una baja tasa de endurecimiento por deformación, como los aceros, muestran un *ER* mucho más altos de lo previsto y que el endurecimiento por trabajo y el tratamiento térmico no tuvieron en gran medida ningún efecto.

Hutchings [168] propuso que estas observaciones pueden explicarse por las altas tasas de deformación presentes durante el impacto de las partículas (10^6 s^{-1}) y la capacidad de endurecimiento por deformación del material. De hecho, demostró que, en tasas de deformación altas, los mecanismos de refuerzo convencionales tienen una influencia muy disminuida, y un predictor mucho mejor de *SPE* es la dureza de la superficie después del endurecimiento por deformación por erosión.

1.10.3 Mecanismos *SPE* frágiles.

Un *ER* máximo observado a incidencia normal (curva b en la Fig. 1-28) es generalmente indicativo de un modo frágil de *SPE* durante el cual la energía cinética de la partícula durante el impacto se disipa principalmente a través de la iniciación y propagación de grietas. Se han observado varios tipos de agrietamiento y son análogos a los observados durante la indentación de superficies (Fig. 1-30). Primero, en el caso de partículas grandes y redondeadas que viajan a baja velocidad, es probable que solo ocurra una deformación elástica de la superficie [179].

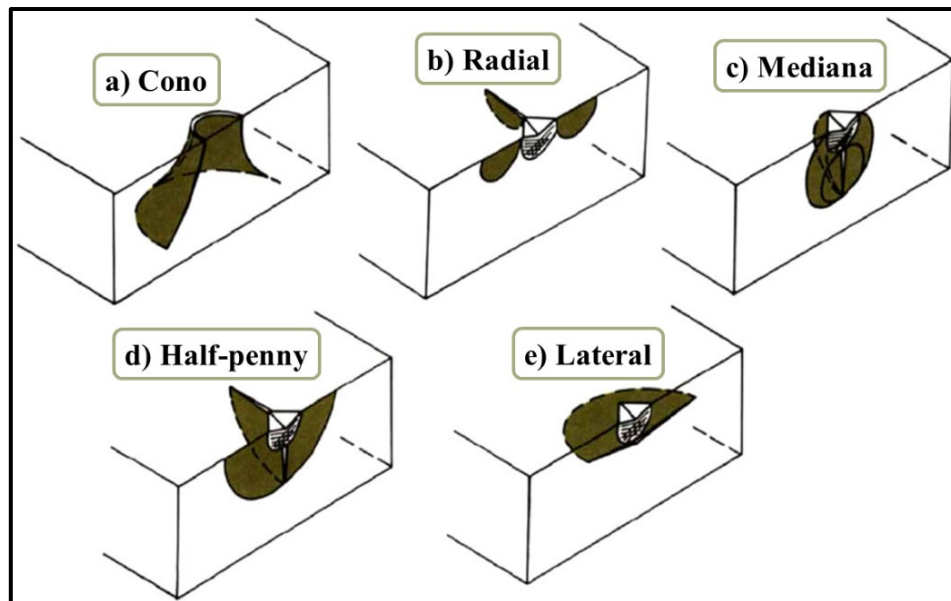


Fig. 1-30. Morfologías idealizadas de grietas por indentación observadas para superficies frágiles, adaptado de [179].

Sin embargo, en un esfuerzo de tracción crítico, las grietas circulares pueden propagarse desde los defectos de la superficie y formar grietas en forma de cono que se propagan al material (Fig. 1-30(a)). Entonces ocurrirá una pérdida de volumen significativa cuando múltiples grietas se cruzan. Este tipo de *SPE* de fractura Hertziana no se encuentra con frecuencia en aplicaciones

aeroespaciales, ya que las partículas grandes son relativamente raras. De hecho, es mucho más común encontrar pequeñas partículas angulares que viajan a altas velocidades [179].

El daño por impacto de partículas pequeñas se asemejará al tipo de agrietamiento observado durante la indentación de materiales frágiles con una punta piramidal afilada como se ilustra en la Fig. 1-30(b) a Fig. 1-30(e). En el momento del impacto, la gran presión de contacto crea una zona de deformación plástica que aumenta de tamaño hasta que la partícula alcanza una profundidad máxima de penetración. Cuando la presión alcanza un nivel crítico, se desarrollan grietas medianas y radiales (Fig. 1-30(b) y Fig. 1-30(c)) y pueden unirse en un agrietamiento tipo “*half-penny*” (Fig. 1-30(d)) [179].

Al descargar, las grietas laterales pueden propagarse por debajo de la zona deformada plásticamente con el fin de relajar una falta de coincidencia entre las zonas deformadas plástica y elásticamente. Ocurrirá una erosión severa cuando las grietas laterales se crucen y se propaguen hacia la superficie (Fig. 1-31) [179].

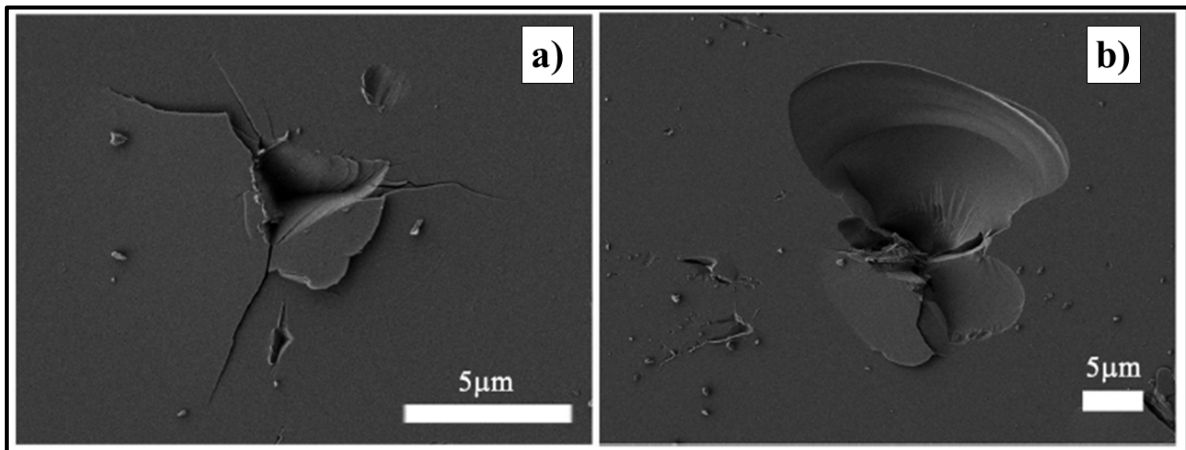


Fig. 1-31. Impresiones residuales dejadas en el vidrio de cuarzo fundido por el impacto de partículas de alúmina: (a) agrietamiento radial, (b) pérdida de material por agrietamiento lateral, adaptado de [180].

Los primeros modelos de *SPE* frágil como los desarrollados por Sheldon y Finnie [181] se basaron en la intersección y delaminación de fisuras cónicas hertzianas. Sin embargo, con el desarrollo de las técnicas de microscopía electrónica, se pudo ver una zona deformada plásticamente debajo de las hendiduras, incluso en el caso de materiales muy frágiles como el vidrio. A partir de estas observaciones, se han desarrollado varios modelos de *SPE* frágil por indentación elasto-plástica. La evolución del sistema de fisura mediana/radial fue descrita por primera vez por Lawn y Fuller [182], quienes demostraron que, al descargar, la longitud c de la fisura tipo “*half-penny*” podía expresarse mediante:

$$\frac{P_m}{c^2} = \beta K_{1c} \quad \text{Ec. (8)}$$

Donde β es un factor que depende de la geometría del indentador. Aunque el uso de Ec. (8) para el sistema de fisuras laterales no tiene justificación teórica [183], Evans *col.* [184] encontraron que las longitudes de las grietas radiales y laterales eran proporcionales entre sí. Por tanto, Evans [184], y luego Wiederhorn y colaboradores. [185], utilizaron la Ec. (8) para calcular la longitud de

la fisura lateral C_1 (Fig. 1-32) y evaluar la pérdida de volumen cilíndrico durante el impacto de una sola partícula aguda utilizando:

$$V_e = \pi C_1^2 d_c \quad \text{Ec. (9)}$$

Donde d_c es la profundidad de la grieta debajo de la superficie que se estima es directamente proporcional a la profundidad de penetración máxima (z_m).

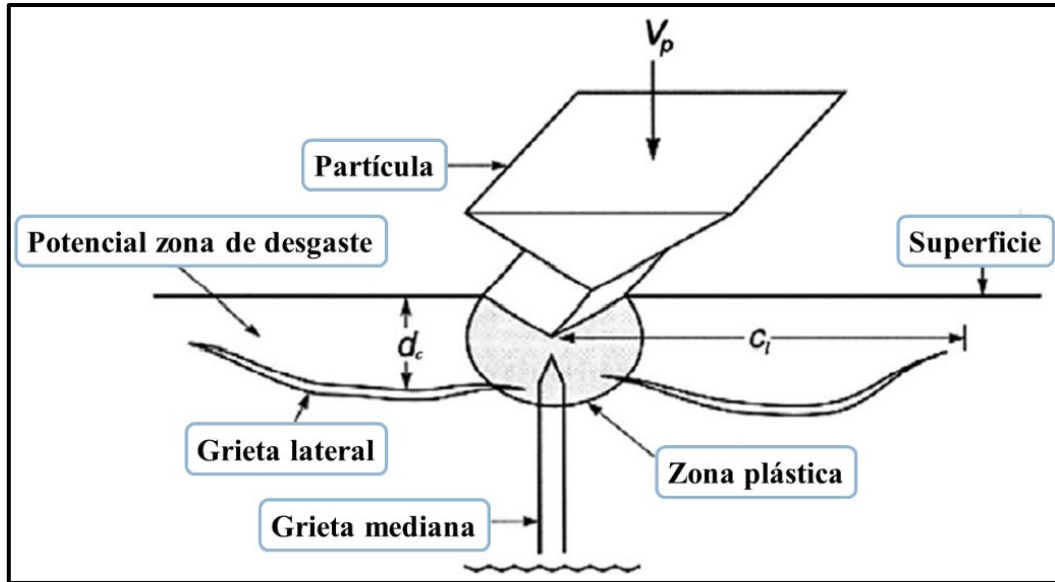


Fig. 1-32. Representación esquemática del agrietamiento lateral tras el impacto de partículas sólidas, adaptado de [186].

Lo que diferencia a los dos modelos es la manera en que P_m y z_m se evalúan. Evans analizó el problema dinámicamente y calculó P_m a partir de la presión dinámica máxima durante el impacto y z_m desde el tiempo de contacto. Se encontró que la pérdida de volumen total por impacto estaba representada por:

$$V_e \propto V_p^{19/6} D^{11/3} \rho_p^{19/12} H^{-1/4} K_{1C}^{-4/3} \quad \text{Ec (10)}$$

Donde D y ρ_p son, respectivamente, el tamaño de partícula y la densidad, y H es la dureza de la superficie.

Por otro lado, Wiederhorn y colaboradores. modeló el impacto como una indentación cuasiestática donde la energía cinética de la partícula se disipa completamente a través de la deformación plástica de la superficie impactada que a su vez induce una grieta lateral. Usando el trabajo realizado por la superficie para detener la penetración de la partícula, la presión máxima y la profundidad de penetración se pueden calcular usando la dureza como la presión de contacto media. Aproximando la partícula angular como un cono idealizado, el volumen eliminado por un solo impacto modelado por indentación elasto-plástica cuasiestática puede expresarse por:

$$V_e \propto V_p^{22/9} D^{11/3} \rho_p^{11/9} H^{1/9} K_{1C}^{-4/3} \quad \text{Ec. (11)}$$

Se ha descubierto que ambos modelos predicen de cerca el comportamiento de erosión de los materiales bajo un mecanismo de eliminación de material de fractura lateral y, hasta el día de hoy, siguen siendo ampliamente aceptados. Sin embargo, como se mencionó anteriormente, la ecuación utilizada para predecir C_1 se desarrolló para un sistema de grietas tipo “*half-penny*” y no para grietas laterales. Además, la profundidad desde la que se cree que se propagan las grietas laterales está por debajo de la zona plástica y no a la profundidad máxima de penetración. Para corregir estas dos deficiencias, Buijs [187] refinó el modelo cuasiestático utilizando el análisis del sistema de fractura lateral propuesto por Marshal y colaboradores. [188]. El enfoque fue ampliado posteriormente por Slikkerveer y colaboradores. [189] utilizando una representación más compleja del sistema de fisuras laterales. Aunque este enfoque más complejo no encontró una correlación mucho mejor con los datos experimentales en comparación con los modelos propuestos por Evans y Wiederhorn y colaboradores., no obstante, Slikkerveer y colaboradores mostraron, utilizando una amplia gama de tamaños y velocidades de partículas, que *SPE* depende de los parámetros de las partículas (V_p , D y ρ_p) solo a través de la energía cinética de la partícula.

1.10.4 Correlación de *SPE* con relaciones de parámetros materiales.

Aún no se comprende bien cómo las relaciones de los parámetros materiales se correlacionan con *SPE*, y la evidencia experimental ha comenzado a surgir recientemente. Sin embargo, se pueden plantear varias hipótesis. En primer lugar, la correlación entre la relación H/E y la erosión se puede entender en términos de pérdida de volumen por debajo de un solo impacto. De hecho, dado que el volumen de deformación plástica generada durante una indentación es inversamente proporcional a H/E [190], y que el volumen de material removido durante la fractura lateral será directamente proporcional al tamaño de la zona deformada plásticamente debajo del impacto [184,185,188], la *ER* debería disminuir si aumenta H/E . Usando un enfoque similar, Bull [191] encontró que el trabajo irreversible de indentación (que se correlaciona inversamente con H/E [192,193]) podría usarse en ciertos casos para caracterizar la energía disipada por los mecanismos de daño durante la *SPE* de materiales frágiles, incluyendo recubrimientos duros de TiN. Otra explicación razonable para la correlación entre H/E y *SPE* de materiales frágiles es el aumento de la tenacidad a la fractura con una relación H/E creciente, como proponen Leyland y Matthews [194]. Finalmente, para recubrimientos delgados, un aumento en la relación H/E puede disminuir la *ER*, sobre todo en el caso de impactos de partículas grandes. En tal caso, H/E representa la deformación elástica hasta el fallo de la superficie y permitiría que el revestimiento se deforme sin fallo cuando el sustrato adaptable cede debajo de la superficie.

En el caso de la resistencia al inicio de la deformación plástica, Hassani y colaboradores. [195] mostró, utilizando modelos de elementos finitos, una fuerte correlación entre las *ER* de varios recubrimientos y sus relaciones H^3/E^2 . De hecho, encontraron que el *ER* se minimiza para una condición de $H^3/E^2 > 0,6$ GPa según su modelo que considera el esfuerzo de tracción y cortante, y aplica un criterio de falla al impacto de partículas. Aunque estos resultados solo se basaron en modelos, existe una creciente evidencia experimental que muestra que existe tal correlación [196–198]. No obstante, la correlación aún no se ha explicado explícitamente en la literatura, pero se podrían postular varias explicaciones razonables. Específicamente, a partir del trabajo de Musil y Jirout [199], se espera que la resistencia de las películas al agrietamiento aumente con una relación H^3/E^2 en aumento, lo que conducirá a un mejor desempeño frente a la erosión. Además, debido a

que es necesario ceder primero la superficie para obtener la pérdida de material por impacto de partículas (excepto en el caso del agrietamiento hertziano que solo se observa para partículas grandes y de baja velocidad), un aumento de H^3/E^2 significará que el inicio de la erosión cambiará a energía cinética de partículas más altas.

CAPÍTULO 2:

2 METODOLOGÍA Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

En este capítulo se presenta la metodología de trabajo de la presente tesis doctoral que permitió llevar a cabo cada uno de los objetivos propuestos en el capítulo anterior.

2.1 Crecimiento de películas delgadas de una capa.

Como primera etapa, se establecieron las condiciones óptimas para depositar cada uno de los materiales que se usarían para preparar los recubrimientos multicapa a estudiar durante este trabajo de tesis doctoral. En el diagrama mostrado en la Fig. 2-1, se identifican las condiciones del proceso que se utilizó para el crecimiento de cada una de las películas delgadas de una capa, centrándose en las variables de respuesta como la tasa del depósito y la estequiometría del óxido. Es necesario recalcar que la tasa del depósito es una variable importante en el proceso del desarrollo del material, debido a que el desempeño antirreflectante depende del camino óptico y tipo de material considerando su índice de refracción, como se mencionará más adelante.

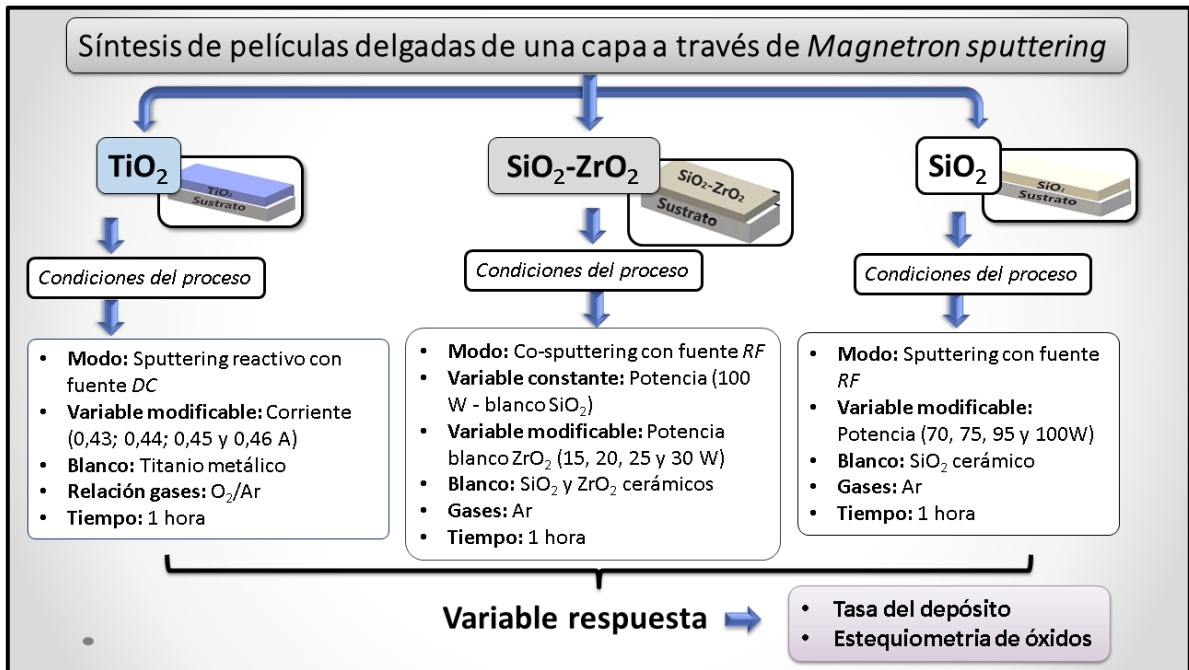


Fig. 2-1. Diagrama de las condiciones del proceso utilizadas en el crecimiento de las películas delgadas de una capa.

2.1.1 Películas delgadas de una capa de TiO₂, SiO₂ y SiO₂-ZrO₂.

Antes de ingresar las muestras a la cámara de vacío, es necesario hacer una limpieza, ya que la adherencia del sustrato – capa delgada, depende de manera significativa de las condiciones en que se encuentre la superficie. Dicha superficie debe estar libre de polvo, grasas y contaminantes externos. Esta limpieza se realiza sumergiendo las muestras en acetona (99,9 % de pureza) utilizando ultrasonido durante 15 min. Seguidamente, se sumergen las muestras en alcohol isopropanol (99,9 % de pureza) utilizando ultrasonido durante 15 min. Después de la limpieza en ultrasonido, se limpian las muestras con agua desionizada y posteriormente se secan con nitrógeno gaseoso.

Para realizar los depósitos de capas de TiO_2 , SiO_2 y $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$, se utilizó la técnica de pulverización catódica con magnetrón (MS) sobre sustratos de silicio (100) con una presión base de $6,4 \times 10^{-4}$ Pa y una distancia objetivo-sustrato de 80 mm (Fig. 2-2(a) y (b)).

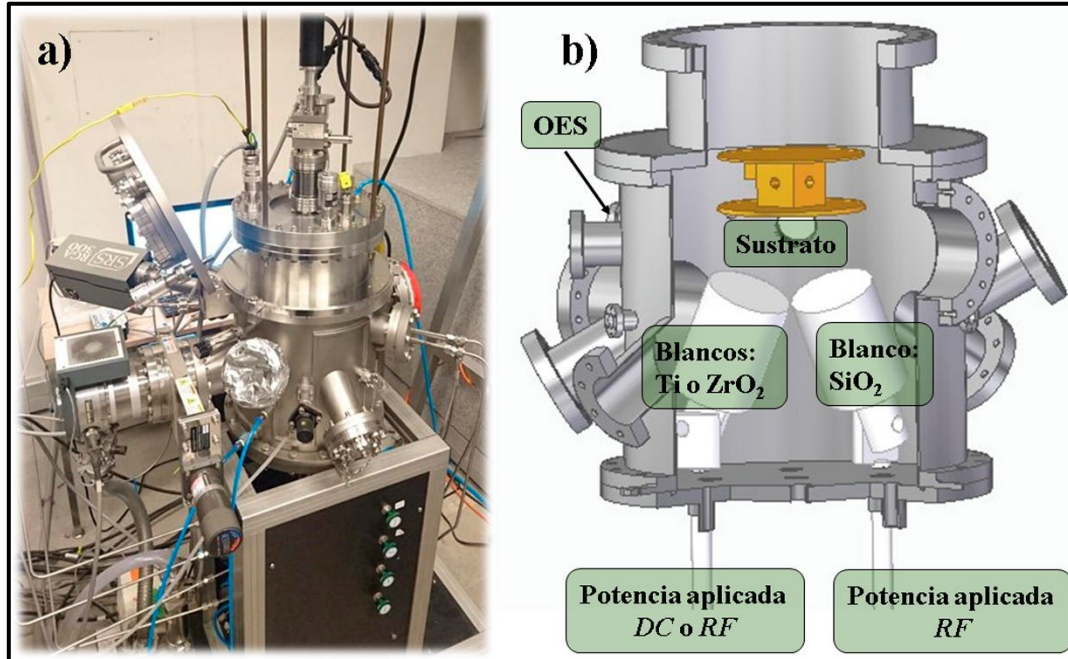


Fig. 2-2. (a) Equipo de pulverización catódica de magnetrón del laboratorio LabMAM y (b) diagrama de la geometría interna utilizada para la deposición de películas delgadas de TiO_2 , SiO_2 y $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$.

- Las capas de TiO_2 , se depositaron utilizando sputtering reactivo, empleando corriente constante. Para este proceso, se utilizó un blanco de Ti metálico de 50,8 mm de diámetro (Kurt Lesker 99,99 %), a corrientes 0,43; 0,44; 0,45 y 0,46 A y una presión de trabajo de 0,67 Pa y se usaron una relación de flujo entre Ar/O_2 de 10/2,5 sccm para promover la oxidación del blanco de Ti. La nomenclatura de las muestras se muestra en la Tabla 1.

Muestras	Corriente aplicada al blanco de Ti (A)
$\text{TiO}_2\text{-0,43A}$	0,43
$\text{TiO}_2\text{-0,44A}$	0,44
$\text{TiO}_2\text{-0,45A}$	0,45
$\text{TiO}_2\text{-0,46A}$	0,46

Tabla 1. Nomenclatura de muestras de películas delgadas de una capa de TiO_2 con diferentes corrientes en el blanco de Ti

- Se prepararon capas de SiO_2 mediante pulverización catódica con magnetrón en modo radio frecuencia (RF), utilizando un blanco de 50,8 mm de diámetro de SiO_2 (Kurt Lesker 99,995 %), con potencias constantes de RF de 70, 75, 95 y 100 W a una presión de trabajo de 0,67 Pa y un flujo de Ar de 10 sccm. La nomenclatura de las muestras se muestra en la Tabla 2.

Muestras	Potencia aplicada al blanco de SiO₂ (W)
SiO ₂ -70W	70
SiO ₂ -75W	75
SiO ₂ -95W	95
SiO ₂ -100W	100

Tabla 2. Nomenclatura de muestras de películas delgadas de una capa de SiO₂ con diferentes potencias en el blanco de SiO₂.

- Las capas de SiO₂, dopada con ZrO₂, se depositaron mediante un proceso *co-sputternig* pulverización catódica con magnetrón modo *RF*, utilizando un blanco cerámico de SiO₂ de 50,8 mm (Kurt Lesker 99,995 %), a una potencia *RF* constante de 100 W, una presión de trabajo de 0,67 Pa y un flujo de Ar de 10 sccm y un blanco de ZrO₂ con una pureza de 99,99 % (Maidell), a potencias de 15, 20, 25 y 30 W. La nomenclatura de las muestras se muestra en la Tabla 3.

Potencia aplicada al blanco de ZrO₂ (W)	Muestras a temperatura ambiente
15	Si-Zr-15
20	Si-Zr-20
25	Si-Zr-25
30	Si-Zr-30

Tabla 3. Nomenclatura de muestras de películas delgadas de una capa de SiO₂-ZrO₂ con diferentes potencias en el blanco de ZrO₂, en el proceso co-sputternig.

La caracterización del plasma in-situ durante el proceso del depósito de cada monocapa, se realizó mediante espectroscopía de emisión óptica, *OES*, adquiriendo espectros cada 10 minutos, durante 1 hora.

2.2 Caracterización de películas delgadas de una capa.

2.2.1 Caracterización de propiedades ópticas.

Las propiedades ópticas de las películas delgadas de una capa se evaluaron en base a las mediciones de transmitancia y reflectancia en un rango de 350 a 750 nm de longitud de onda. El sistema experimental consistió en un espectrofotómetro Ocean Optics HR 2000 + ES y una fuente de luz de deuterio-halógeno acoplada por espectroscopía UV-Vis. El espesor y el índice de reflexión se midieron utilizando un elipsómetro láser multiangular modelo SE400Adv, de SENTECH Instrument GmbH (Berlín, Alemania), con láser de He-Ne estabilizado. El láser ($\lambda = 633$ nm) permitió obtener mediciones con una precisión de $\pm 0,01$ nm en el espesor de la película delgada. Además, se utilizó un elipsómetro espectroscópico para determinar el índice de reflexión

en el rango de longitud de onda entre 350 a 750 nm, modelo SE800, de SENTECH Instrument GmbH (Berlín, Alemania).

2.2.2 Caracterización microestructural.

La caracterización microestructural se midió a través de difracción de rayos X (*XRD*) y espectroscopía Raman. Las estructuras cristalinas se estudiaron usando un difractor de rayos X Advance Bruker D8 con radiación monocromática $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$). Los patrones de difracción se obtuvieron dentro del rango de $15^\circ \leq 2\theta \leq 65^\circ$ y un paso de $0.02^\circ \text{ s}^{-1}$ utilizando una geometría estándar de Bragg-Brentano $\theta - 2\theta$.

Para obtener más información microestructural de la muestra, se usó un difractor de rayos X Rigaku Ultima III con radiación monocromática $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). Los patrones de difracción se obtuvieron dentro del rango de $20^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$ y un paso de $0,1^\circ \text{ s}^{-1}$ utilizando una geometría de ángulo rasante de $0,17^\circ$.

El tamaño del cristalito (D) y microdeformaciones (ε) de la capa de TiO_2 en las multicapas fue calculado utilizando la ecuación de Williamson Hall [202–204].

$$\beta_{hkl} \cos \theta = \frac{0,9\lambda}{D} + (4\varepsilon \sin \theta) \quad \text{Ec. (12)}$$

donde λ es la longitud de onda de la radiación $\text{CuK}\alpha$ (1.5406 \AA), B es el ancho completo a la mitad del máximo (*FWHM*) de los picos *XRD* y θ el ángulo de difracción de Bragg de la línea. La corrección para el ensanchamiento instrumental se utilizó una oblea de silicio estándar. y la relación $B = \sqrt{B_f^2 - B_s^2}$ donde B_f y B_s son los *FWHM* de las líneas de la película y el estándar, respectivamente.

Ademas, se calculó la contribución de la densidad de dislocaciones (δ) al pico de difracción usando la ecuación:

$$\delta = \frac{n}{D^2} \quad \text{Ec. (13)}$$

Donde n es la dislocación por bloque (tamaño de grano o tamaño de partícula) y cuando es igual a la unidad da la densidad de dislocación mínima. En este caso, se asume que $n = 1$ [205].

2.2.3 Caracterización química.

Para la caracterización química se utilizó espectroscopía de fotoelectrones por rayos X (*XPS*) usando un equipo Physical Electronics 1257 con radiación $\text{MgK}\alpha$ no monocromática que funciona a 15 kV y 400 W, para determinar los estados de oxidación y especies de óxidos presentes en las muestras. La calibración del espectro se hizo utilizando una energía de ligadura de 284,5 eV correspondiente al orbital C1s del Carbono. Los espectros fueron ajustados con una forma de pico Gauss-Lorentz, después de una sustracción de fondo tipo Shirley.

2.3 Crecimiento de multicapas.

Después de realizar la caracterización de las películas delgadas de una capa, conociendo su tasa de depósito y la estequiometría correcta al determinar su índice de refracción, se fabricaron multicapas compuestas de materiales de alto (H) y bajo (L) índice de refracción, considerando los espesores que debe tener cada capa resultado de la simulación computacional. En la Fig. 2-2, se diagrama las condiciones del proceso más relevantes para el desarrollo de los recubrimientos multicapa a estudiar.

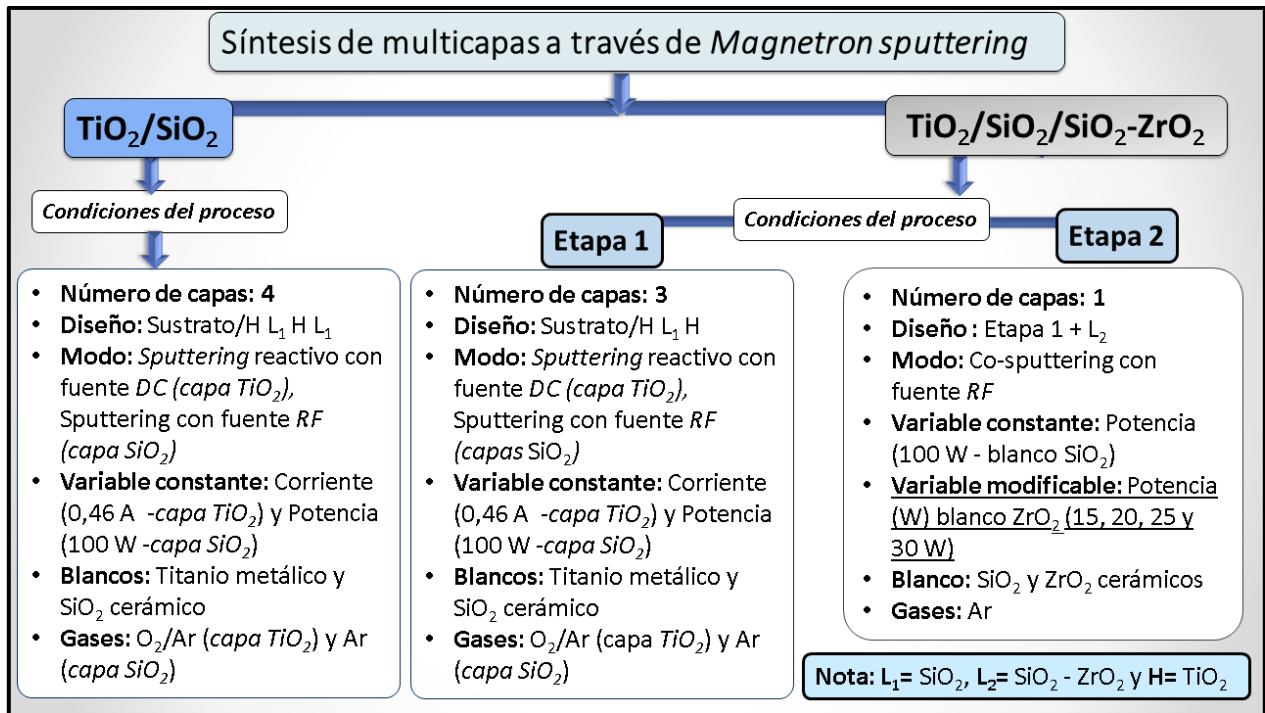


Fig. 2-3. Diagrama de las condiciones del proceso utilizadas en el crecimiento de las multicapas.

Antes de crecer los sistemas multicapa, se realizó un proceso de limpieza de las muestras como se mencionó en la sección anteriormente 2.1.1.

2.3.1 Multicapas de TiO₂ y SiO₂.

Las multicapas con diseño H L₁H L₁ de TiO₂ (H) y SiO₂ (L₁), se depositaron mediante pulverización catódica con magnetrón (MS) sobre sustratos de vidrio y silicio (100) utilizando una presión base de 6,4x10⁻⁴ Pa, y una distancia objetivo-sustrato de 80 mm. La caracterización in-situ del plasma durante el proceso de deposición se realizó mediante espectroscopía de emisión óptica, OES, adquiriendo espectros cada 10 minutos.

Las muestras de multicapas TiO₂/SiO₂, se sometieron a recocido después del proceso de pulverización catódica. El recocido se hizo a una velocidad de calentamiento de 2 °C/min y un tiempo de sostenimiento por 1 hora de acuerdo con el tratamiento térmico de cada muestra (ver Tabla 4).

Muestras	Temperatura de recocido (°C)
ARC-RT	Temperatura ambiente
ARC-400	400
ARC-500	500
ARC-600	600

Tabla 4. Muestras de multicapas TiO₂/SiO₂ sometidas a diferentes temperaturas de recocido y su nomenclatura.

El proceso de recocido tiene como finalidad, inducir la formación de anatasa en la capa de TiO₂ para evaluar el desempeño de las películas ARC al ser un sistema amorfo y cristalino. Además, establecer la temperatura ideal para obtener la mejor sinergia de propiedades ópticas (reflectancia) y mecánicas (dureza, módulo de elasticidad, resistencia a la deformación plástica), siendo esta última propiedad fundamental para predecir la vida útil de este tipo de recubrimientos en paneles fotovoltaicas reales.

2.3.2 Multicapas de TiO₂/SiO₂/SiO₂-ZrO₂.

Las multicapas con diseño H L₁H L₂ de TiO₂ (H) y SiO₂ (L₁) y SiO₂-ZrO₂ (L₂), se depositaron mediante pulverización catódica con magnetrón (MS) sobre sustratos de vidrio y silicio (100) utilizando una presión base de 6,4x10⁻⁴ Pa, y una distancia objetivo-sustrato de 80 mm.

Estas multicapas se crecieron en dos etapas como se muestra en la Fig. 2-2.

Para la capa de SiO₂, dopada con ZrO₂ (capa L₂) se sinterizaron mediante un proceso *co-sputternig* pulverización catódica con magnetrón modo RF, Se aplicaron potencias al blanco de ZrO₂ indicadas en la Tabla 3. Seguidamente, en la Tabla 5 se presenta la nomenclatura utilizada durante la tesis doctoral para cada muestra multicapa cambiando la potencia del blanco de ZrO₂ de la capa L₂, con y sin tratamiento térmico.

Potencia aplicada al blanco de ZrO ₂ (W)	Muestras a temperatura ambiente	Muestras con recocido a 400 °C
0	ARZr-0	ARZr -0-400
15	ARZr-15	ARZr -15-400
20	ARZr -20	ARZr -20-400
25	ARZr -25	ARZr -25-400
30	ARZr -30	ARZr -30-400

Tabla 5. Nomenclatura de muestras de multicapas TiO₂/SiO₂/SiO₂-ZrO₂ con diferentes potencias en el blanco de ZrO₂ a temperatura ambiente y recocido a 400 °C.

Las multicapas de TiO₂/SiO₂/SiO₂-ZrO₂, se sometieron a recocido después del proceso de pulverización catódica. El recocido se hizo a una velocidad de calentamiento de 2 °C/min y un tiempo de sostenimiento por 1 hora a 400 °C.

La caracterización in-situ del plasma durante el proceso de crecimiento de las multicapas, se realizó mediante espectroscopía de emisión óptica, *OES*, adquiriendo espectros cada 10 minutos. Para hacer referencia a las muestras con sistema multicapa mostrado en la Tabla 5, en el texto será representando por “*ARZr*”.

2.4 Caracterización de multicapas.

2.4.1 Caracterización de propiedades ópticas.

Las propiedades ópticas de las multicapas se evaluaron en la misma forma descrita en la sección 2.2.1.

2.4.2 Caracterización microestructural.

Para el estudio morfológico del sistema multicapa ARC base $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$, se utilizó un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (*FE-SEM*) Zeiss Supra-40, equipado con detectores de electrones secundarios (*SE*) y electrones retrodifundidos (*BSE*), y en el cual se operó en el modo mixto para la obtención de las imágenes y disminuir los efectos de carga.

Por otra parte, la caracterización microestructural de las muestras multicapa ARC se realizó usando microscopía electrónica de transmisión (*TEM*). Se prepararon muestras transversales del revestimiento multicapa en un *FIB/SEM* de doble haz FEI Nova 200 mediante el método de extracción. Para proteger la región de interés durante la erosión con haz de iones enfocado (*FIB*), se depositó una capa de Pt en la parte superior de la muestra. Se obtuvieron imágenes *STEM* de campo oscuro anular de alto ángulo atómico (*HAADF*) en un microscopio JEOL ARM200F equipado con un corrector de aberración esférica (Cs) (CEOS GmbH, Heidelberg, Alemania) y operado a 200 kV. El corrector se ajustó cuidadosamente utilizando el método de cuadro Zemlin con Cs10,5 lm, y se demostró que la resolución era de alrededor de 1 Å. El análisis del perfil composicional de la muestra, se realizaron utilizando una sonda de electrones sub-nanométrica a pasos de 0,5-1,0 nm, con un tiempo de adquisición de 1,0 s/píxel. Los perfiles elementales se obtuvieron mediante espectroscopía de rayos X dispersiva de energía (*EDS*), que se realizó mediante el uso de un sistema de microanálisis avanzado Aztec Energy con una ventana X-MaxN 100N TLE.

Adicionalmente, para realizar la caracterización microestructural de las muestras multicapa, se utilizó difracción de rayos X (*XRD*) como se mencionó en la sección 2.2.2 y espectroscopía Raman.

Los espectros Raman se obtuvieron utilizando un equipo Witec Alpha 300 RA con geometría de retrodispersión y longitud de onda de excitación de 532 nm, acoplado a un microscopio confocal. Los espectros se registraron en el rango espectral de 100 a 750 cm^{-1} con un tiempo de adquisición de 128 segundos/espectro, una resolución espectral de 3 cm^{-1} usando una rejilla de 300 l/mm y una profundidad de 1,3 μm entre el lente y la superficie.

La superficie y tamaño de grano fueron medidas usando un microscopio de fuerza atómica (*AFM*) referencia NT-MDT NTegra Prima en configuración semi-contacto. Además, se utilizó el

software WSxM ver.5.0 [206] para el análisis de rugosidad y para cuantificar el tamaño de grano se usó análisis digital de imágenes a través del software ImageJ™.

Otra técnica complementaria para realizar un perfil composicional de las muestras multicapa y detectar posibles contaminaciones entre capas, se utilizó la técnica de espectroscopia de emisión óptica por descarga luminiscente (*GD-OES*) referencia Spectruma GDA 750 HR, en modo *RF*.

2.4.3 Caracterización de propiedades mecánicas.

Las propiedades mecánicas de los sistemas *ARC* mencionados en la Tabla 4 como dureza y módulo de elasticidad, se midieron en un nanoindentador Hysitron Ti900, utilizando un indentador de diamante tipo berkovich. La dureza y el módulo de Young se calcularon usando el método propuesto por Oliver y Pharr [207] y usando un coeficiente de Poisson de 0,27 [159].

Para estudiar las propiedades mecánicas de las diferentes muestras, se realizaron 100 indentaciones en los recubrimientos generando un mapeo en modo de nanoindentación ultra rápida *XPM* [208] en un área de 30 μm x 30 μm . El mapeo fue realizado mediante curvas de desplazamiento de carga para diferentes cargas máximas. Las cargas máximas aplicadas varían de 8,0 mN a 0,5 mN certificando una penetración máxima de 250 nm del penetrador para observar el efecto del sustrato en la medición de las propiedades mecánicas (Fig. 2-4).

La Fig. 2-3(a) Muestra el diagrama de mapeo en 3D de las muestras, observando la matriz del área indentada versus la penetración máxima lograda por cada fila (cada fila tiene 10 indentaciones). La primera fila tiene la carga de prueba máxima (8,0 mN), alcanzando una profundidad máxima de 250 nm. La carga disminuye en la matriz de sangría hasta que alcanza una profundidad máxima de aproximadamente 75 nm (con una carga de 0,5 mN) en la última fila de cada prueba. La Fig. 2-4(b) muestra la matriz de sangría del área mapeada de la muestra. Se observa una transición en el valor de la carga (*P*) que exhibe una dependencia de la profundidad de la muestra mostrada en la Fig. 2-4(a).

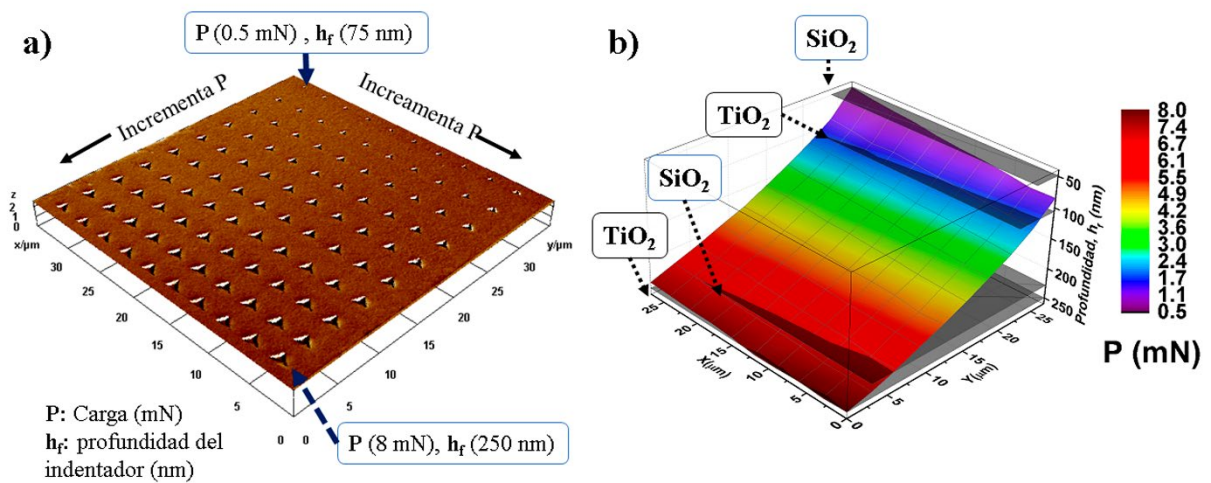


Fig. 2-4. (a) Diseño de la matriz de indentaciones de 10 x 10 (35 μm x 35 μm) y (b) Mapeo de carga 3D que se muestra de manera ejemplar para el ARC-RT.

Considerando la influencia del sustrato en los recubrimientos delgados y la importancia que tiene en las mediciones de propiedades mecánicas (dureza y módulo de elasticidad) a través de nanoindentación, se utilizó el siguiente modelo matemático [6,209]:

La dureza medida y el módulo de Young de la estructura de capa/sustrato se pueden expresar como funciones de ley de potencia.

$$H = H_s \left(\frac{H_f}{H_s} \right)^M \quad \text{Ec. (14)}$$

$$E = E_s \left(\frac{E_f}{E_s} \right)^L \quad \text{Ec. (15)}$$

Donde H_s es la dureza del sustrato, H_f es la dureza de la película delgada, E_s el módulo de elasticidad del sustrato, E_f es el módulo de elasticidad de la película delgada, M y L son las funciones espaciales adimensionales definidas por:

$$M = \frac{1}{1 + \left(\frac{h}{d}\right)^c \cdot a} \quad \text{Ec. (16)}$$

$$L = \frac{1}{1 + \left(\frac{h}{d}\right)^d \cdot b} \quad \text{Ec. (17)}$$

Donde a, b, c y d son coeficientes ajustables, h es la profundidad máxima del indentador y d es el espesor de la película delgada (~250 nm). Las ecuaciones (14) y (15) deben satisfacer condiciones límite esenciales: cuando la profundidad del indentador se aproxima a cero: $h/d \rightarrow 0$, $H = H_f$ y $E = E_f$, $L = 1$ y $M = 1$ (pequeñas penetraciones), las medidas la dureza tienden a la dureza de la película delgada, mientras que cuando la profundidad de indentación se acerca al espesor de la película delgada: $h/d \rightarrow \infty$, $H = H_s$ y $E = E_s$, $L = 0$ y $M = 0$ (grandes dilataciones), la dureza medida tiende al valor de dureza del sustrato [6]. Para cuantificar el error de predicción en términos de las variables calculadas utilizando el modelo y los datos experimentales, se ha seleccionado el error cuadrático medio (ECM). Varía de 0 a ∞ , para lo cual un valor ECM de 0 indica un ajuste perfecto. Se puede esperar un buen rendimiento de ajuste para valores ECM inferiores a 0,5 [210,211].

2.5 Desgaste erosivo acelerado por partículas solidas.

Para realizar las pruebas de desgaste erosivo con el fin de emular las condiciones meteorológicas de una tormenta de arena y evaluar el desempeño de los sistemas multicapa desarrollados, fue necesario utilizar un equipo de erosión basado en la norma ASTM G-76 [212], el cual está compuesto principalmente de un compresor, un flujómetro, un dosificador de arena, una cámara hermética donde se almacena el material particulado y el portamuestras.

El portamuestras se introduce en la cámara y se ajusta a determinado ángulo según sea la condición de estudio. El portamuestras está diseñado para variar el ángulo de impacto entre 0 a 90 grados y para un tamaño de muestras de 5 x 5 cm. En la Fig. 2-5 se puede observar un esquema de los componentes del equipo.

En este caso, teniendo en cuenta la literatura, se establecieron las condiciones ideales para realizar las pruebas de desgaste en el cual se consideró la velocidad de impacto, la concentración de arena, en ángulo de impacto y el tiempo de exposición de la muestra al impacto de la arena. Para este ensayo, se utilizó arena comercial con una distribución de tamaño de partícula máximo de 350µm de diámetro, según la norma ISO 12103-1A4.

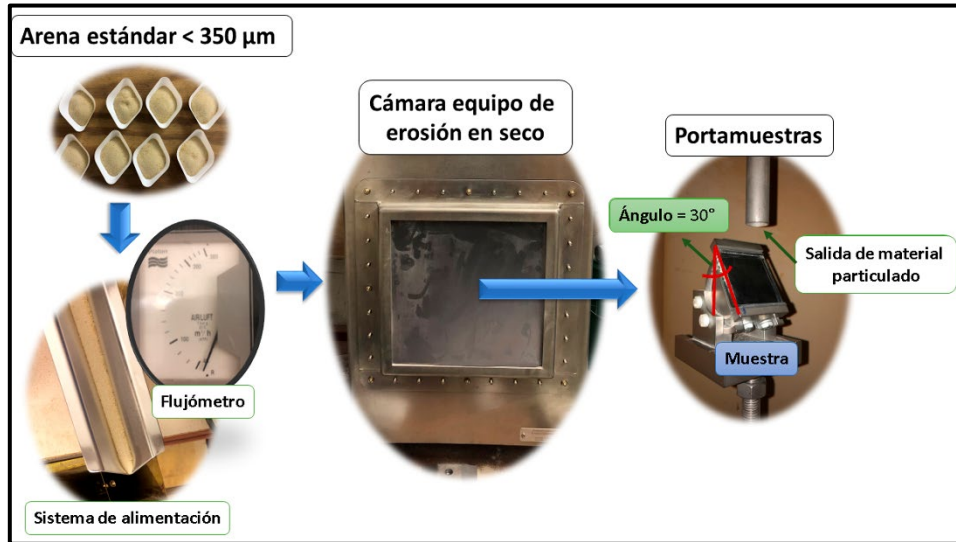


Fig. 2-5. Montaje experimental del equipo de erosión.

La cantidad de masa de arena acumulada por área, denominada M_a en ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$) combina la concentración promedio de polvo c y el tiempo de prueba t con la velocidad del viento v y, por lo tanto, es el parámetro que abarca todo para avanzar la erosión. Se calcula con la fórmula:

$$M_a = \frac{m}{A} = c \cdot v \cdot t \quad \text{Ec. (18)}$$

donde m es la masa de arena impactante y A es el área de la muestra.

En la Tabla 6, se presentan las condiciones del ensayo de desgaste erosivo.

PARÁMETRO	VALOR
Velocidad (m/s)	25,7
Masa de arena (g)	15,0
Ángulo de impacto (°)	30,0
Tiempo de exposición (min)	10,0

Tabla 6. Parámetros del ensayo de erosión acelerado.

Adicionalmente, se ha reportado [19] que M_a es directamente proporcional al cambio de la reflectancia (ganancia o pérdida) ρ , posterior al ensayo de erosión al depender linealmente de M_a y por lo tanto se relaciona directamente con la tasa de defectos γ a través de la fórmula:

$$\rho = \gamma \cdot M_a \quad \text{Ec. (19)}$$

2.5.1 Técnicas de caracterización para el análisis del desgaste erosivo.

La caracterización de las muestras se realizó en el estado inicial y después del ensayo de erosión a las mismas condiciones mencionadas en la Tabla 6. Esta caracterización se basó en una inspección óptica para identificar la aparición de posibles zonas de degradación debido a la erosión causada por el ensayo y las mediciones de reflectancia para cuantificar el efecto sobre el rendimiento del vidrio con los sistemas multicapas. La inspección óptica se realizó con un microscopio Olympus BX51M. Para analizar la forma de los defectos emergentes después de la prueba de erosión acelerado, se utilizó el software de procesamiento Image J™. Las imágenes del microscopio se convirtieron en imágenes en blanco y negro después de una sustracción de ruido de fondo y ajuste del umbral de defectos o también llamado “*thershold*” en la Fig. 2-6(a), se puede observar la micrografía original y en la Fig. 2-6(b), se identifican los defectos después del tratamiento digital de imágenes aplicando el algoritmo de Huang [213].

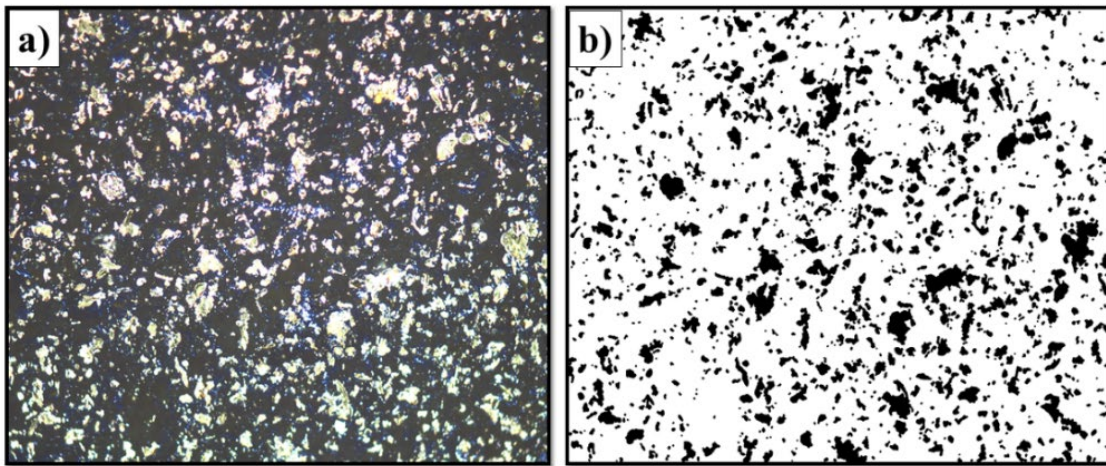


Fig. 2-6. Micrografías de la muestra ARC-400 (a) antes y (b) después del tratamiento digital de imágenes.

Ahí pudimos determinar la circularidad de cada defecto, que se define como:

$$Circularidad = 4\pi \frac{|Area|}{|Perimetro|^2} \quad Ec. (20)$$

Una circularidad de 1,0 indica un círculo perfecto, mientras que un valor cercano a 0,0 indica una forma cada vez más alargada. Se investigaron 20 puntos en cada muestra y se formó un promedio respectivo. Además, se hizo una separación por tamaño de cada imagen utilizando circularidad de 1,0; 0,8; 0,6; 0,4 y 0,2 denominada porcentaje de ocurrencia del defecto [19] se ilustra en la Fig. 2-7(a) a la Fig. 2-7(e). Cabe menciona, que los defectos alargados estarían asociados a mecanismos de desgaste abrazivo, mientras que los defectos circulares estarían asociados a fallas por fractura frágil y deformación plástica.

Para cuantificar el efecto de la erosión sobre el rendimiento del vidrio con los sistemas multicapas, se evaluaron en base a las mediciones reflectancia en un rango de 380 a 750 nm de longitud de onda. El sistema experimental consistió en un espectrofotómetro (Ocean Optics HR 2000 + ES) y una fuente de luz de deuterio-halógeno acoplada por espectroscopía UV-Vis.

Adicionalmente, para el estudio topográfico e identificación mecanismos de desgaste de los sistemas multicapa diseñados, se utilizó un microscopio electrónico de barrido SEM (FEI Quanta

250), equipado con detectores de electrones secundarios *SE* y electrones retrodifundidos *BSE*, y en el cual se operó en modo bajo vacío para la obtención de las imágenes y disminuir los efectos de carga.

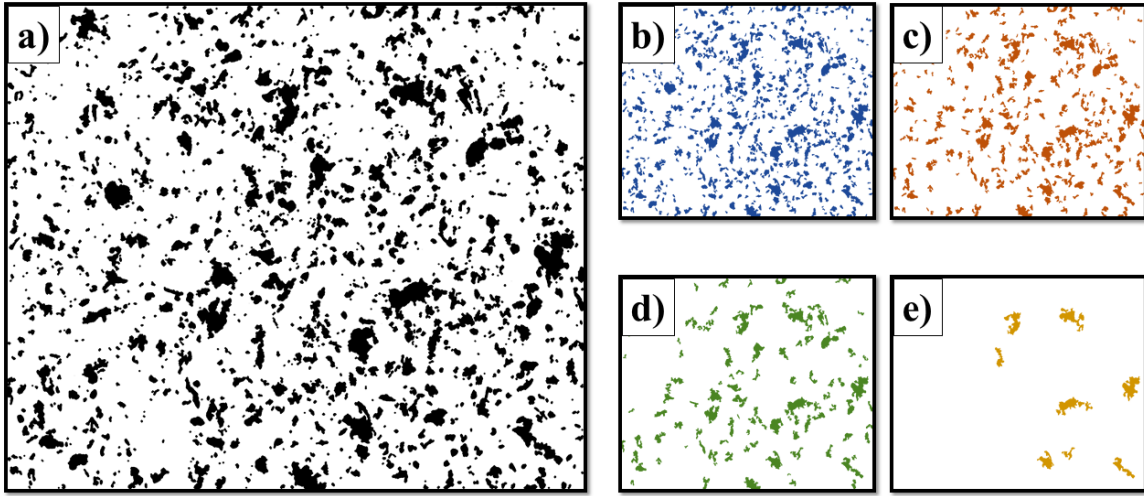


Fig. 2-7. Separación de defectos en la micrografía según su circularidad: (a) 1,0, (b) 0,8, (c) 0,6, (d) 0,4 y (e) 0,2 de la muestra ARC-400.

Adicionalmente se evaluó el desempeño mecánico analizando el parámetro H^3/E^2 relacionado con la resistencia a la deformación plástica y el índice de plasticidad R_p .

La proporción de energía disipada por los medios plásticos durante una indentación (llamada índice de plasticidad (R_p)[214]), generalmente se evalúa dividiendo el trabajo irreversible de indentación (W_p) sobre el trabajo total (W_{total}). Como una aproximación cercana, en este estudio se calculó R_p usando las profundidades de penetración con la siguiente ecuación:

$$R_p = \frac{W_p}{W_{total}} \approx 1 - \frac{h_{max} - h_{res}}{h_{max}} \quad \text{Ec. (21)}$$

Donde h_{max} es la profundidad de penetración en la máxima carga aplicada durante el ciclo y h_{res} es la profundidad de la indentación residual calculada de la función de ajuste en la curva de descarga usado en el método de Oliver y Pharr [207]. Cabe señalar que R_p es, de hecho, el complemento de la recuperación elástica del material ($R_e = 1 - R_p$), y por lo tanto será igual a cero cuando la indentación permanezca completamente en el régimen elástico.

Para realizar el análisis anterior, se realizaron 16 ciclos de indentaciones en el mismo punto, ilustrado en la Fig. 2-8(a) entre una carga de 0,5 mN hasta 8,0 mN (profundidades de indentaciones entre 75 y 270 nm). Para obtener un promedio estadístico de datos en la muestra, se analizaron 5 zonas diferentes en la muestra cómo se observa en la Fig. 2-8(b).

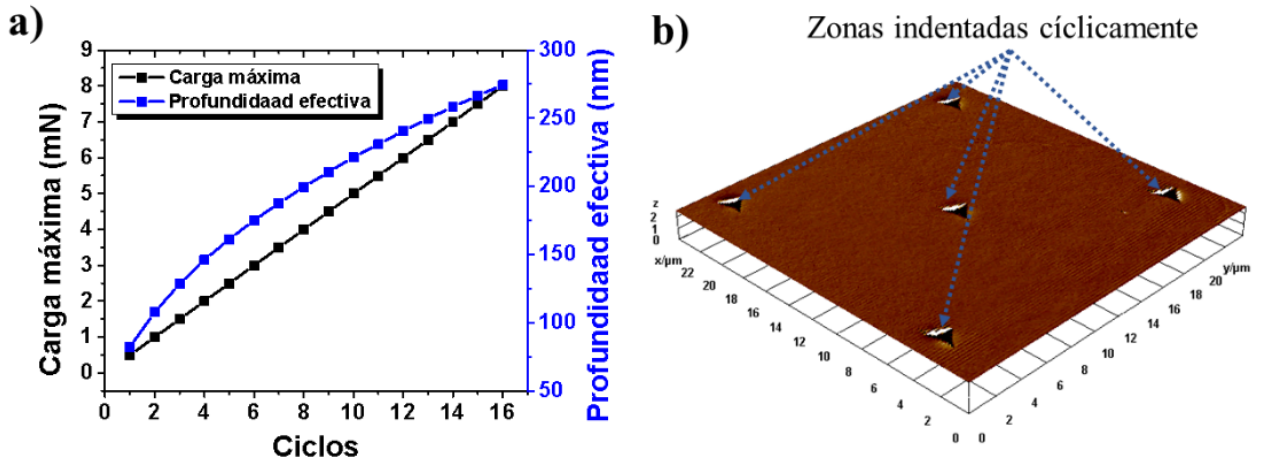


Fig. 2-8. (a) Carga máxima aplicada por ciclo (entre 75 y 250 nm de profundidad) utilizada para obtener las propiedades mecánicas del recubrimiento y (b) zonas indentadas cíclicamente en la muestra.

La metodología usada para estimar la tasa de erosión en términos de pérdida de volumen por impacto de partícula calculado utilizando el tamaño medio de partícula de $350 \mu\text{m}$ y rugosidad de las muestras (según la norma ISO 4287) posterior al ensayo de erosión, se utilizó reconstrucción 3D a partir de micrografías *SEM*. Para esta reconstrucción se utilizó la misma zona evaluada cambiando el ángulo de la muestra (5 grados) y posteriormente, se hizo el análisis de imágenes por medio del software MountainsLab® ver 8.1 de Digital surf.

En la Fig. 2-9, se observa un ejemplo a partir de la micrografía *SEM* de la muestra ARZr-30-400 (Fig. 2-9(a)), la reconstrucción 3D de la superficie erosionada (Fig. 2-9(b)), y los perfiles obtenidos de la muestra para obtener los parámetros de rugosidad de la topografía de la muestra (Fig. 2-9(c)).

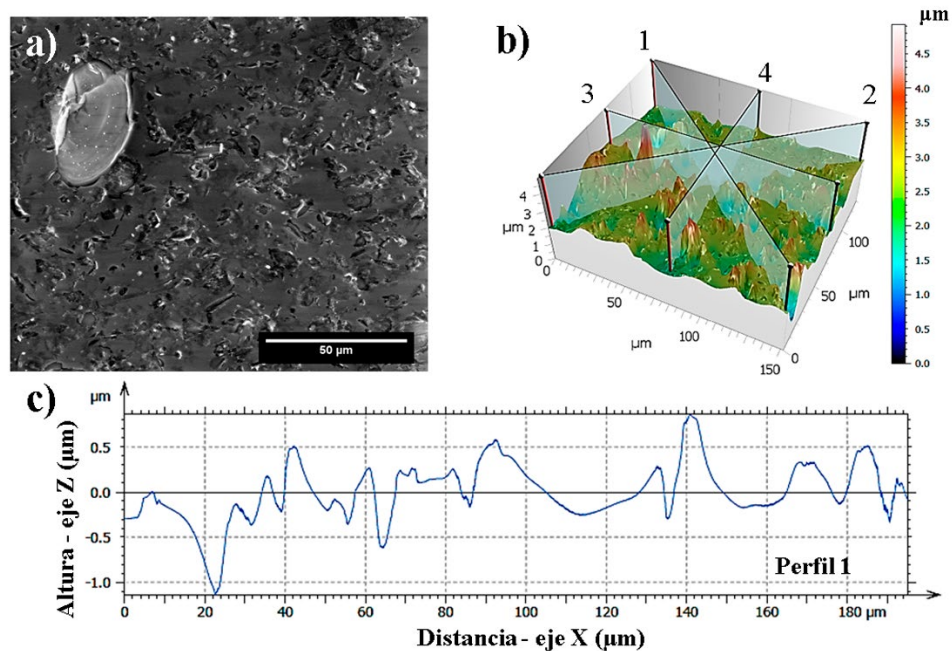


Fig. 2-9. (a) Micrografía *SEM* usada para la reconstrucción 3D, (b) superficie reconstruida con diferentes perfiles topográficos y (c) ejemplo de un perfil obtenido de la superficie de la muestra ARZr-30-400.

CAPÍTULO 3:**3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.**

En este capítulo se exhiben los resultados de la presente tesis doctoral organizados según los distintos tipos de películas preparadas y su comportamiento óptico, mecánico y caracterización microestructural. En la sección final se presentan los resultados del comportamiento tribológico de los sistemas multicapa en estudio.

3.1 Crecimiento de películas delgadas de una capa de SiO₂ y TiO₂ y SiO₂-ZrO₂.

En la Fig. 3-1, se presenta el comportamiento del espesor e índice de refracción del TiO₂ (Fig. 3-1(a)) y del SiO₂ (Fig. 3-1(b)), en función de la corriente aplicada sobre el magnetron durante el depósito. En ambos casos se observa que a medida que incrementa la corriente y potencia aplicada a los blancos de Ti y SiO₂, respectivamente, el espesor incrementa, dándose una tasa de depósito máxima de 0,8 nm/min para la capa de TiO₂ y 0,6 nm/min para la capa de SiO₂.

La razón principal por el incremento en la tasa de crecimiento del depósito es el aumento de la densidad del plasma y especies tanto de titanio ionizado (376,2 nm de longitud de onda [203]) como de silicio (472,0 nm de longitud de onda). En este contexto, las tasas de depósito obtenidas en este trabajo, son comparables con las de magnetron sputtering reactiva asistida por microondas [6]. Esto conduce a una mayor eficiencia del sistema utilizado en este trabajo en comparación con la magnetron sputtering convencional [68,215].

Por otro lado, el índice de refracción en las capas de TiO₂ presenta un ligero aumento del índice de refracción con el aumento del espesor de la película. Este fenómeno se puede atribuir a un aumento de la densidad de empaquetamiento. Esto es lo esperado porque la porosidad de la película disminuye al aumentar el espesor de la película. Cabe señalar que el espesor de las películas aumenta la absorbancia debido a las pérdidas por dispersión. Está claro que existen grandes variaciones en la banda prohibida óptica de las películas con un aumento de espesor.

También se sabe que el espesor se vuelve importante en las películas delgadas. En este caso, el espesor de la película provoca un cambio en el borde de absorción óptico y, por lo tanto, un cambio en la estructura de bandas de las películas. Se encuentra que el borde de absorción óptico varía al aumentar el espesor de la película. Esto sugiere que los defectos en las películas delgadas ocurren durante la formación de las películas. Por tanto, se pueden producir enlaces insaturados como resultado de un número insuficiente de átomos [216]. Estos enlaces son responsables de la formación de algunos defectos en las películas y estos defectos producen estados localizados en las películas. La película más gruesa aumenta el ancho de los estados localizados en la banda prohibida óptica; en consecuencia, el borde de absorción óptico disminuye con el efecto inverso. Sönmezoglu y colaboradores [217], demostraron que el espesor de la película modificó la banda prohibida óptica y las constantes ópticas de las películas delgadas de TiO₂-SnO₂. Cabe resaltar que el índice de refracción presenta variaciones dependiendo de las fases presentes en el material [218].

En el caso del SiO₂, muestra un comportamiento inverso al índice de refracción del TiO₂, ya que a espesores muy pequeños en materiales dieléctricos de baja absorbancia como el SiO₂, el comportamiento óptico está fuertemente influenciado por la absorbancia del sustrato (en este caso de silicio) [219]. Al aumentar el espesor de la capa de SiO₂, la influencia de la absorbancia del

sustrato de silicio disminuye, por lo tanto, el índice de refracción medido en las capas de SiO₂/silicio disminuye, sin embargo, aún no es muy claro este fenómeno producido en películas de alta transparencia como el SiO₂. Este fenómeno también ha sido evidenciado por [113,220,221].

La intercalación de películas delgadas con bajo y alto índice de refracción permiten obtener fenómenos de interferencia destructiva entre cada capa, teniendo en cuenta el espesor óptico de cada película y optimización de este, lo cual pueden ser utilizadas para producir efectos antirreflectantes.

En la Fig. 3-1(c), se muestra el crecimiento de las películas delgadas de una capa de SiO₂-ZrO₂, se midió el espesor e índice de refracción con diferentes dopajes cambiando la potencia aplicada al blanco de circonia (o ZrO₂).

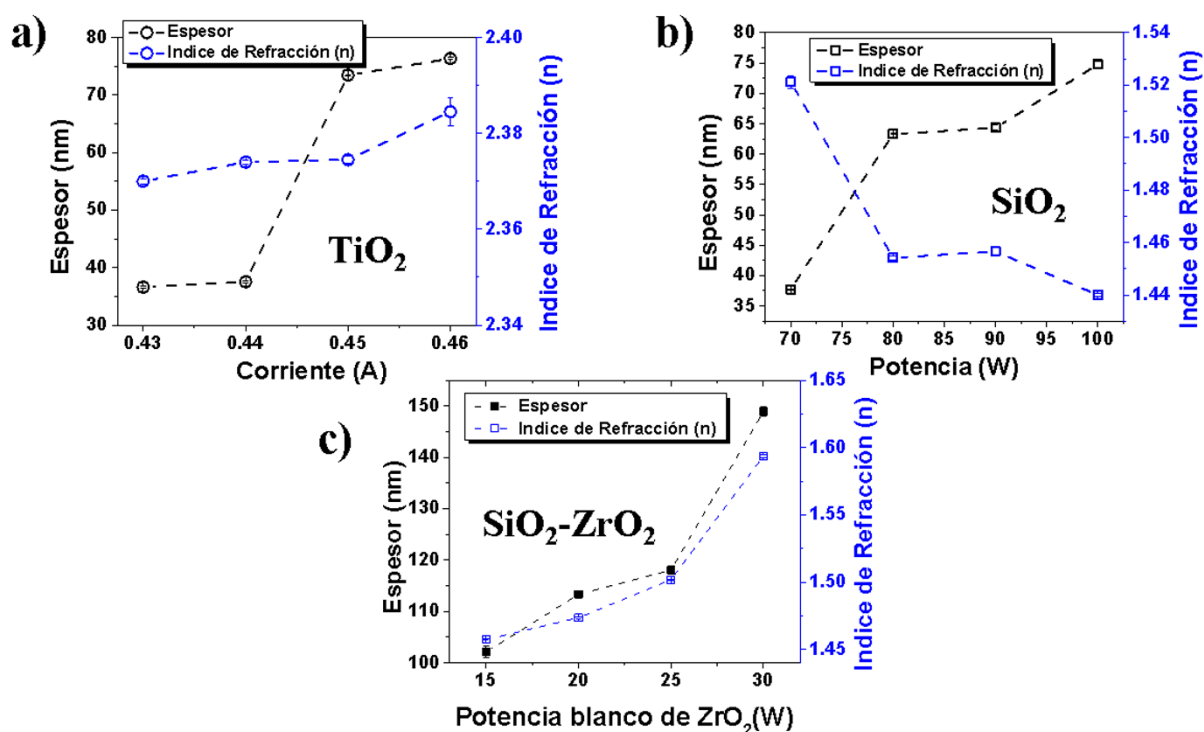


Fig. 3-1. Efecto de las condiciones de evaporación en el espesor e índice de refracción ($\lambda = 633$ nm) las películas delgadas de una capa (a) corriente en el blanco de Ti, (b) potencia en el blanco de SiO₂, y (c) potencia en el blanco de ZrO₂ en las monocapas de SiO₂-ZrO₂.

Al incrementar la potencia del blanco se produce un incremento en el índice de refracción y el espesor de la película, debido a un aumento en la densidad del plasma al usar dos fuentes *RF*, tanto para el blanco de SiO₂ como para el de ZrO₂. El incremento del índice de refracción sugiere que hay presencia de átomos de circonio (Zr) dentro de la estructura amorfa del SiO₂ y debido a que la circonia en “*bulk*” presenta un alto índice de refracción (2,09 [151]).

3.1.1 Caracterización química de películas delgadas de una capa de SiO₂ y TiO₂.

La pulverización y la pulverización reactiva catódica de óxidos de metales de transición, comúnmente pueden inducir modificaciones en la estequiometría de las películas obtenidas debido a la formación de vacantes de oxígeno o sub-óxidos [222,223]. Estas especies actúan como centros

de color, absorbiendo así la luz en el rango visible (400-750 nm), lo que puede disminuir la transmitancia del ARC al modificar el índice de refracción del óxido esperado [222].

Se usó XPS para determinar el estado químico de las capas individuales de TiO₂ y SiO₂ (Fig. 3-2). Para la señal de Ti (Fig. 3-2(a)), se puede observar un doblete en el orbital molecular Ti2p_{3/2} (458 eV) y Ti2p_{1/2} (463,7 eV) con una separación de 5,7 eV [6,224–226]. El ajuste de la señal confirmó que Ti está principalmente en el estado Ti +4 (99 %), mientras que solo el 1 % representa Ti +3. El espectro representado en la Figura 11b confirma que la señal O_{1s} ubicada a 530 eV corresponde a enlaces Ti-O, corroborando el crecimiento de películas delgadas de TiO₂. Además, también se pueden detectar grupos -OH (532,0 eV), producto del agua adsorbida. Además, se han observado enlaces C=O, O-C-O u O=C-O en la superficie del óxido de titanio, lo que concuerda con otros estudios de TiO₂ cuando se expone al aire [6,225].

Los resultados XPS de la capa única de SiO₂ (Fig. 3-2(c)) confirmaron el estado de oxidación Si +4 (103 eV) con una contribución del 99 % en la señal 2p del silicio. Además, la señal O_{1s} ubicada a 533 eV implica que el Si se enlazó a O y confirma la deposición de películas delgadas de SiO₂ (Fig. 3-2(d)) [227,228].

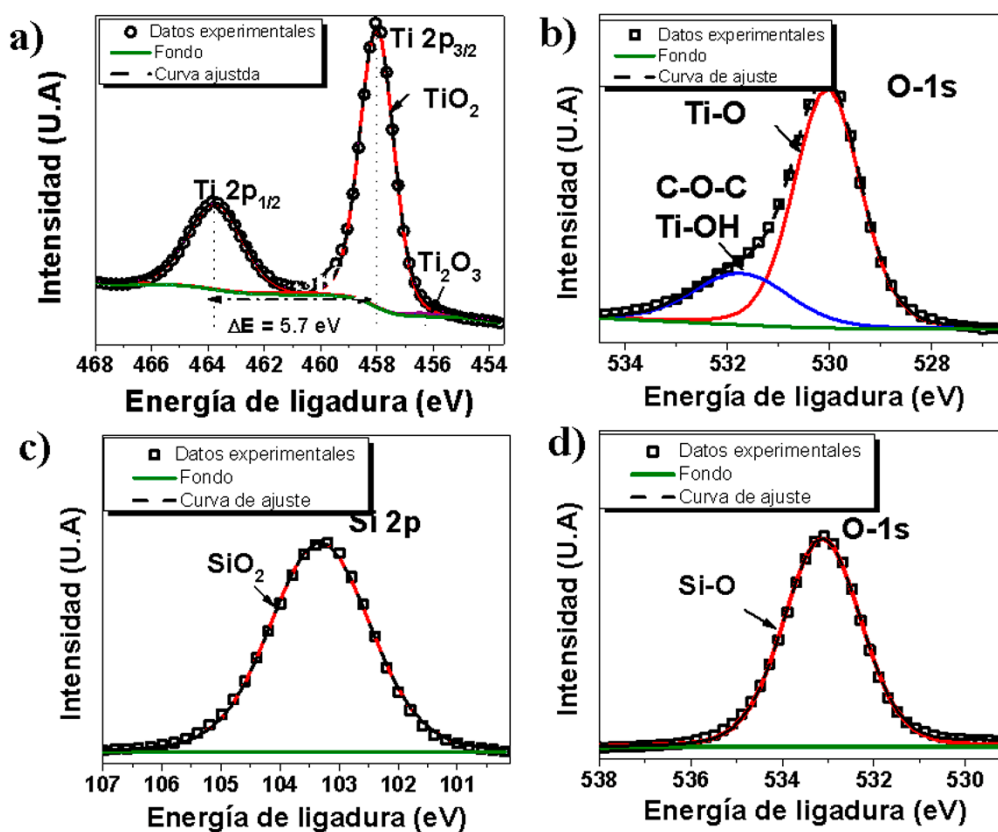


Fig. 3-2. Mediciones de XPS de capa de TiO₂ - 0,46A, (a) titanio Ti_{2p} (b) oxígeno O_{1s} y Capa de SiO₂ -100W, (c) silicio Si_{2p} y (d) oxígeno O_{1s}.

3.1.2 Caracterización fisicoquímica de películas delgadas de una capa de SiO₂ y TiO₂.

En la Fig. 3-3. se muestra la caracterización mediante XRD de películas delgadas de una capa de SiO₂ y TiO₂. En la muestra de 0,46A de TiO₂, la cual fue la muestra que tuvo la mayor tasa

del depósito (Fig. 3-3(a)), se observa a través de *XRD* que la muestra presenta amorfisidad considerando que solo se aprecia el sustrato de vidrio sin picos característicos, este comportamiento es atribuido al proceso de fabricación el cual no tuvo la suficiente energía para generar la fase cristalina de menor energía de formación anatasa [124,139,203,229] esto ha sido corroborado con diferentes autores en la literatura, mencionando que la energía de llegada de los adátomos es baja para provocar una reorganización en el sustrato para formar una estructura cristalina y generando una estructura ordenada de corto alcance “amorfizando” el material. Sin embargo, cuando se aplica un tratamiento térmico de recocido a 400 °C, se logra apreciar los planos característicos de la fase tetragonal anatasa confirmando que esta temperatura es suficiente para generala, producto de la recristalización de los granos a través de mecanismos difusivos [139,203,230].

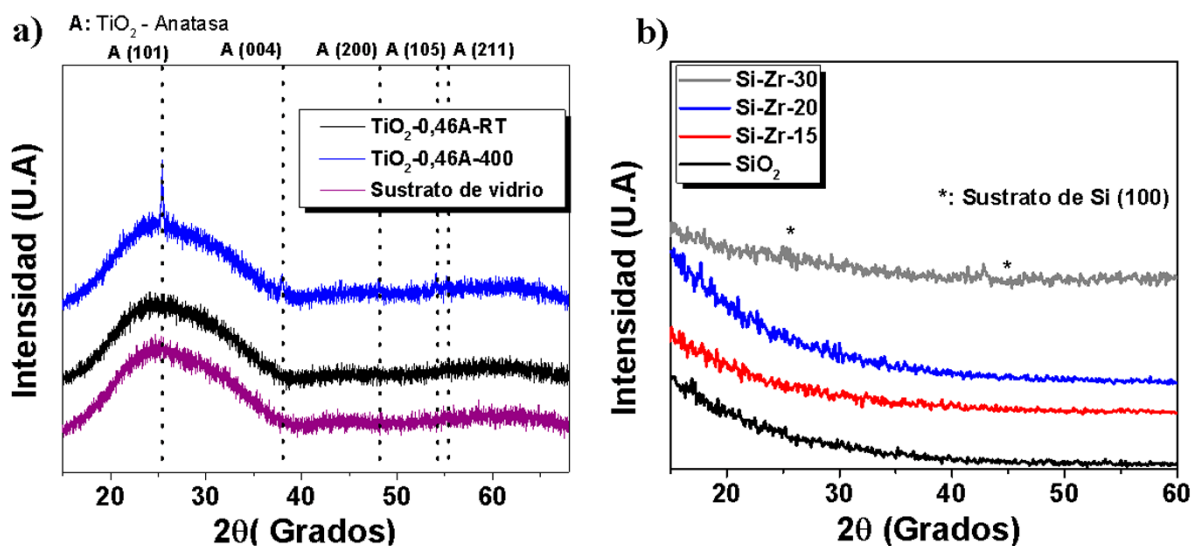


Fig. 3-3. (a) Patrones de difracción de rayos X de películas delgadas de una capa de TiO_2 y (b) películas delgadas de una capa de SiO_2 y Si-Zr-X .

En contraste con la muestra de TiO_2 , la muestra de SiO_2 no se observa cambios significativos en su amorfisidad cuando se incrementa la potencia en el blanco de ZrO_2 como se observa en la Fig. 3-3(b).

3.1.3 Caracterización óptica de películas delgadas de una capa de SiO_2 y TiO_2 .

Los índices de refracción de las capas individuales de TiO_2 y SiO_2 en el rango UV-visible medido por elipsometría se muestran en la Fig. 3-4. La figura refleja el comportamiento típico para el TiO_2 , el cual tiene un incremento en el índice de refracción para longitudes de onda por debajo de 450 nm. El TiO_2 tiene un coeficiente de extinción en este rango de longitud de onda como consecuencia de la parte imaginaria del índice de refracción generando así la absorción en el UV [23,109]. Por el contrario, la monocapa de SiO_2 demostró un índice constante de refracción en todo el rango (350-700 nm).

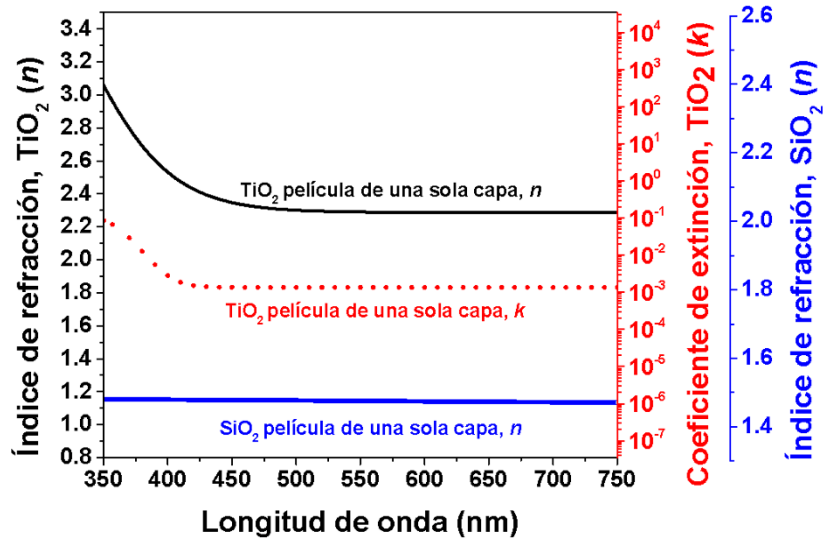


Fig. 3-4. Índice de refracción de películas delgadas de una capa de TiO_2 -0,46A y SiO_2 -100W y coeficiente de extinción de la capa TiO_2 -0,46A.

La reflectancia de las películas delgadas de una capa de SiO_2 y TiO_2 , son sensibles al espesor de la película, lo que permite modular el comportamiento óptico considerando el espesor de cada capa [9,73,75,113]. En la Fig. 3-5, se muestra la reflectancia de las películas delgadas de una capa de SiO_2 y TiO_2 con diferentes espesores obtenidos cambiando las condiciones de evaporación (en este caso la corriente aplicada al blanco de titanio y potencia aplicada al blanco de SiO_2).

Cuando incrementa el espesor de ~ 35 nm a ~ 77 nm de la capa de TiO_2 , hay un cambio de un máximo ($\sim 55\%$) a mínimo ($\sim 1\%$) en la reflexión a una longitud de onda de ~ 375 nm. También, se evidencia un corrimiento al rojo cuando incrementa el espesor en todos los casos. Este tipo de cambios en la reflectancia a lo largo del espectro UV-visible es lo que resulta de gran importancia para poder diseñar el espesor óptimo en un diseño multicapa utilizando TiO_2 para generar efectos antirreflectantes o filtros ópticos según sea la aplicación.

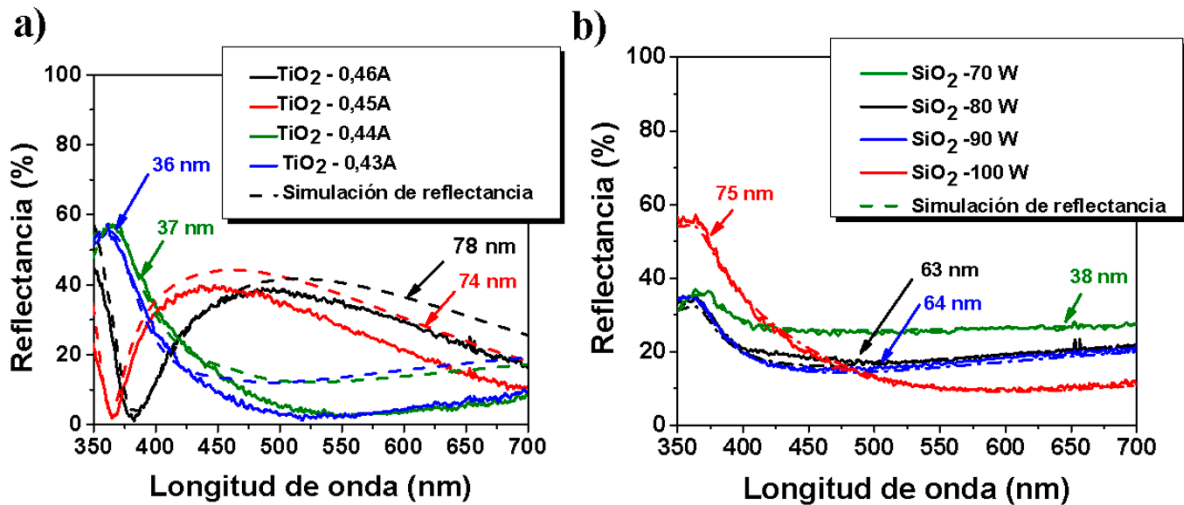


Fig. 3-5. Reflectancia de las capas (a) TiO_2 y (b) SiO_2 y simulación del espesor. (Nota: el valor (en nanómetros) que señala cada curva corresponde al valor del espesor simulado).

Por otro lado, al simular la reflectancia del TiO_2 (Fig. 3-5(a)), al estimar un espesor físico que describa un comportamiento similar de los datos experimentales del recubrimiento de TiO_2 , se observa que el porcentaje de reflectancia por encima de 400 nm presentan un desajuste en este rango de longitud de onda, esto se debe principalmente a que se simuló la reflectancia de las capas delgadas de TiO_2 utilizando el índice de refracción [139,231] en fase anatasa (estructura cristalina tetragonal) del TiO_2 en el modelo de matrices [232], lo cual se puede deducir que el TiO_2 presenta otro tipo de fase y por lo tanto un cambio en el índice de refracción comparado con el TiO_2 fase anatasa. Esta modificación en la fase y por lo tanto en el índice de refracción, ocasiona un espesor aproximado, pero no preciso del espesor de la película delgada. Por lo tanto, la estructura cristalina e índice de refracción del material en estudio es esencial para poder simular la reflectancia y obtener un valor del espesor físico de la película con mayor exactitud al tener un mejor ajuste entre la simulación a los datos experimentales.

En la Fig. 3-5(b), se observa la reflectancia exhibida por las capas de SiO_2 a diferentes espesores. En este caso cuando incrementa el espesor hay un aumento de la reflectancia en 350 nm de longitud de onda, pasando de un $\sim 35\%$ a un $\sim 57\%$. Mientras tanto, en el rango visible (400 a 700 nm) se evidencia que hay una reducción de la reflectancia pasando de un $\sim 20\%$ a un $\sim 10\%$. Este comportamiento se debe a que el SiO_2 presenta un índice de refracción bajo ($\sim 1,44$ según las condiciones de crecimiento del depósito [1,141,220]) lo que representa que a mayor espesor hay menos influencia del sustrato respecto a la película de SiO_2 como se muestra en la figura 3b y por lo tanto aumente la transmitancia de la muestra.

Según las curvas obtenidas de las simulaciones para el SiO_2 amorfo, se puede concluir que es posible obtener una mayor exactitud del espesor de la película a partir de mediciones de reflectancia especular al encontrar un R^2 de 99,98 % de ajuste entre la simulación y los datos experimentales.

3.1.4 Caracterización química de películas delgadas de una capa de $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$.

Las muestras de $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ con diferentes potencias del blanco de ZrO_2 en el proceso *co-sputternig* fueron analizadas usando *XPS* los cuales se puede observar en la Fig. 3-6(a). Al incrementar la potencia del blanco hasta 30 W, hubo un incremento en la intensidad del orbital $\text{Zr}3d_{5/2}$ y $\text{Zr}3d_{3/2}$ del circonio ubicado a una energía de ligadura de 182,4 eV, lo cual representa que el circonio tiene un estado de oxidación +4, mientras que la intensidad del orbital molecular del silicio $\text{Si}2p$ ubicado a una energía de ligadura 103,2 eV (Fig. 3-6(b)), sugiere que el silicio se encuentra en estado de oxidación +4, formando SiO_2 . Cabe destacar que al incrementar la potencia del blanco de ZrO_2 , genera una disminución en la intensidad de la señal del silicio, mostrando un efecto sobre el enlace del SiO_2 [233,234]. En relación con lo anterior, también se analizó la señal del orbital $\text{O}1s$ del oxígeno (Fig. 3-6(c)), la cual la energía de ligadura en la capa de SiO_2 estándar es 533,0 eV. Sin embargo, para la muestra Si-Zr-30, se observa el corrimiento de la señal $\text{O}1s$ a menores energías de ligadura y estaría asociado al enlazamiento Zr-O, de la cual se discutirá en la Fig. 3-7.

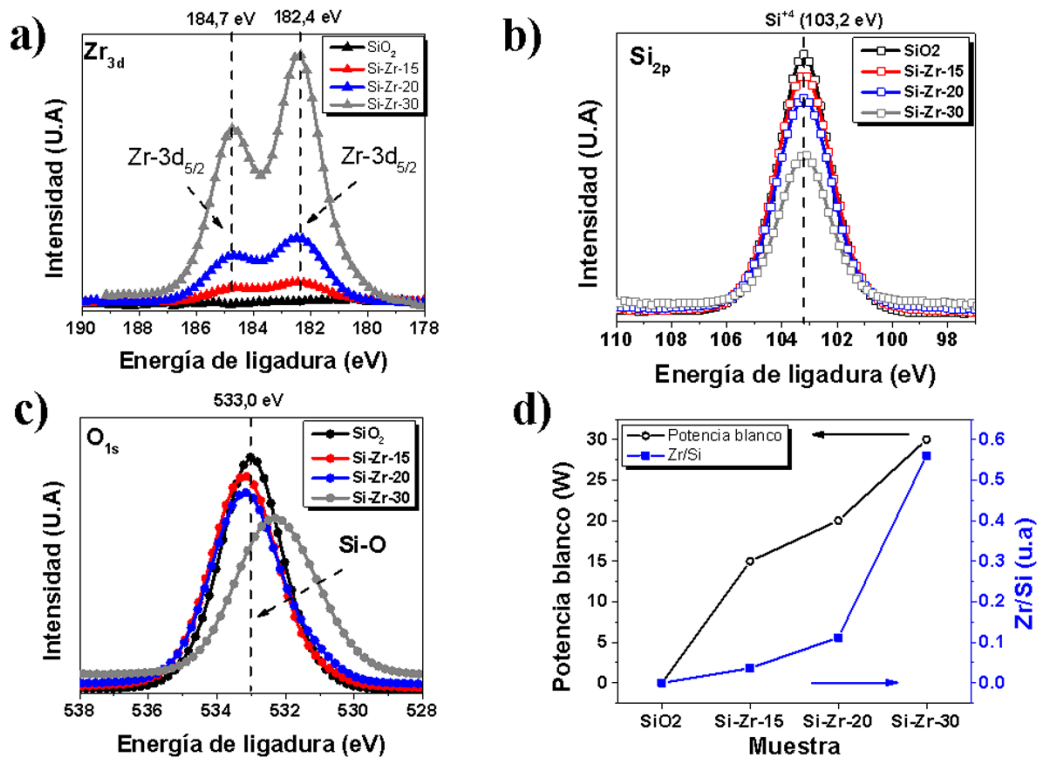


Fig. 3-6. Medición superficial de XPS de alta resolución a las muestras SiO₂ y Si-Zr-X (X=15,20 y 30): (a) señal de circonio del orbital Zr_{3d}, (b) señal del orbital Si_{2p} del silicio, (c) señal del orbital O_{1s} del oxígeno y (d) razón entre Zr/Si y la potencia aplicada al blanco de ZrO₂. Nota sin normalizar)

El aumento de la intensidad en la señal perteneciente al circonio por XPS, está relacionado con la concentración atómica de Zr en la muestra. De acuerdo con la Fig. 3-6(d) incrementa la razón Zr/Si incrementa de 0,03 a un 0,56 (contenido de Zr entre 1,1 % a un 11,6 % atómico) con el aumento de potencia aplicada entre 15 W a 30 W al blanco de circonia respectivamente, generando una correlación directa al polarizar en mayor proporción el blanco de ZrO₂ con el aumento de la potencia y por tanto mayor cantidad de iones de argón pulverizando al blanco, aumentando la cantidad de circonio y oxígeno en el plasma [105,235].

Para complementar el análisis de XPS, se realizó el análisis de la señal de silicio, circonio y oxígeno de la muestra Si-Zr-30 como se observa en la Fig. 3-7, la cual es la muestra que presentó mayor concentración atómica de circonio.

De acuerdo con los resultados mostrados por el ajuste de las gaussianas contenidas en la señales antes mencionadas y contrastadas con la literatura, se puede concluir que la muestra Si-Zr-30 (Fig. 3-7), presenta un compuesto de óxidos mixtos con una matriz de SiO₂ con partículas de ZrO₂, óxidos no estequiométricos (Zr_xO_{2-x}) [234] (Fig. 3-7(b)), además de sales del tipo silicato (SiO₄)⁺⁴ (Fig. 3-7(a)), al difundir átomos de Zr al interior de la matriz de SiO₂ durante el proceso de *co-sputternig*. Además, la aparición de un nuevo pico de la señal O_{1s} aparece con una energía de ligadura más baja a 531,2 eV (Fig. 3-7(c)). El porcentaje relativo de las nuevas señales O_{1s} aumenta con el aumento de la potencia del blanco de circonia, lo que sugiere que este nuevo pico, está asociado con las especies de óxido de circonio dispersas en la matriz de SiO₂.

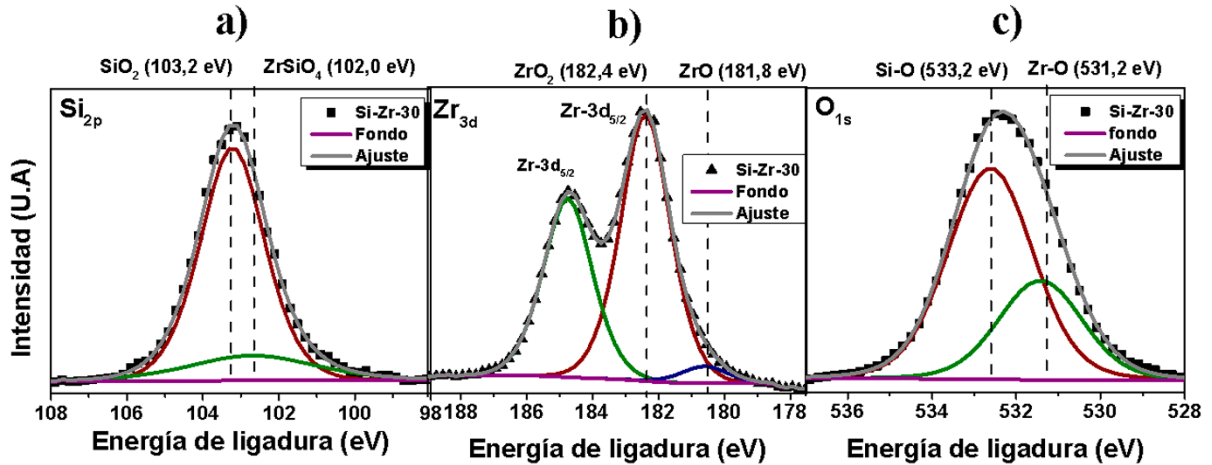


Fig. 3-7. Medición superficial de XPS de alta resolución de la muestra Si-Zr-30 donde (a) señal del orbital Si_{2p} del silicio (b) señal de circonio del orbital Zr_{3d} y (c) señal del orbital O_{1s} del oxígeno.

Coloma Ribera y colaboradores, reportaron que en este tipo de mezclas de óxidos, se puede asociar el cambio en la señal de silicio a la formación de un silicato rico en ZrO_2 , como lo observa en la figura 17a en aleaciones pseudobinarias del tipo $(SiO_2)_x(ZrO_2)_{1-x}$ con mayor contenido de ZrO_2 [233]. Este comportamiento también se ha comprobado en otros estudios al incorporar ZrO_2 en material particulado de SiO_2 y evaluar su estabilidad térmica y respuesta óptica [236].

3.1.5 Caracterización óptica de películas delgadas de una capa de SiO_2 - ZrO_2 .

La Fig. 3-8 muestra el índice de refracción en un rango de longitudes de onda entre 350 y 750 nm, manteniéndose el índice de refracción del SiO_2 constante, no obstante, incrementó a medida que aumenta el contenido de ZrO_2 .

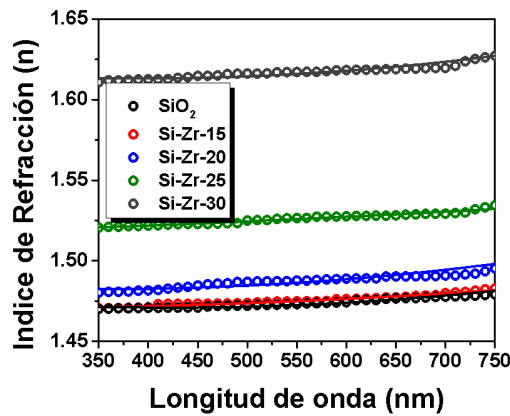


Fig. 3-8. Mediciones de elipsometría de índice de refracción entre 350 a 750 nm del proceso co-sputternig aplicando diferentes potencias al blanco de ZrO_2 .

Se ha reportado que, si el índice de refracción incrementa más de 1,65, el comportamiento óptico se ve mayoritariamente influenciado por la circonia generando un incremento en el índice de refracción con longitudes de onda menores de 600 nm lo cual se traduce en un material con alto índice de refracción y perdiendo transmitancia el SiO_2 [142,151]. Este fenómeno, se puede confirmar a través de la Fig. 3-9(a), en la cual se observa la transmitancia del sustrato de vidrio y su comparación frente a las monocapas de SiO_2 y Si-Zr-X ($X=15,20$ y 30), en el cual se percibe

claramente una disminución de la transmitancia hasta un 2,4 % respecto al sustrato de vidrio (Fig. 3-9(b)), cuando se incrementa el contenido de Zr (Fig. 3-6(d)) en la matriz amorfa de SiO₂. No obstante, no se evidencia un cambio significativo de la transmitancia entre el sustrato y la capa de SiO₂, ya que el sustrato de vidrio presenta un índice de refracción (1,54) [142,151].

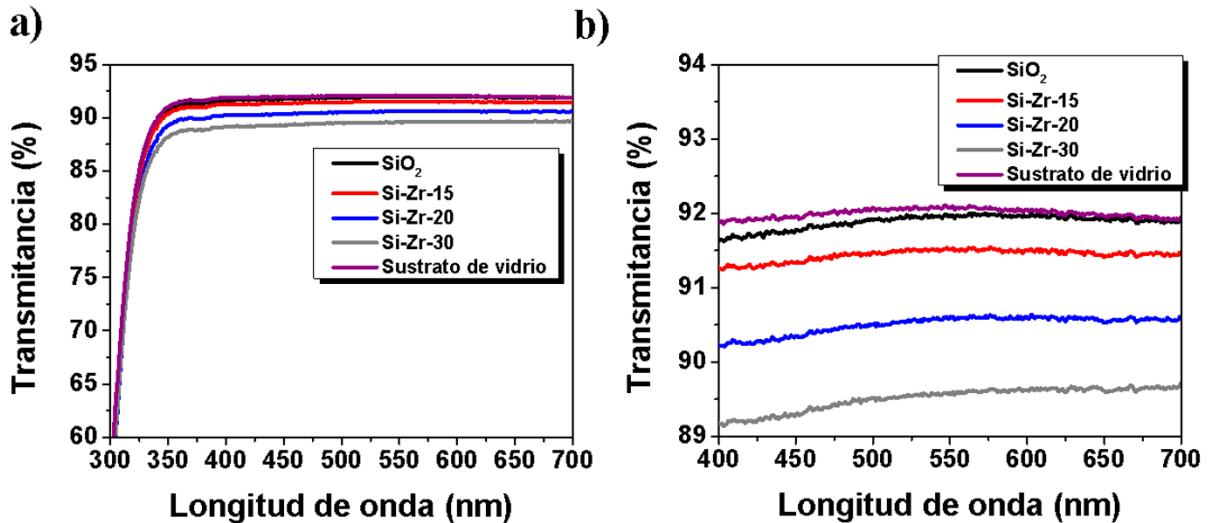


Fig. 3-9. Mediciones de transmitancia de las muestras SiO₂ y Si-Zr-X (X=15,20 y 30) (a) entre 350 a 700 nm y (b) entre 400 a 700 nm de longitud de onda.

3.2 Diseño del recubrimiento ARC.

En un estudio preliminar, se diseñó un *ARC* de banda ancha sobre vidrio protector con un solo máximo de reflectancia con el mínimo número de capas posible utilizando el software TFCALC™ v3.5, maximizando así la cantidad de luz disponible (principalmente en un rango de longitud de onda de 550 a 750 nm) para aumentar la eficiencia general de la celda solar de silicio [45,46]. Para generar la simulación de la reflectancia en el software, los parámetros de entrada son los siguientes:

- Se eligió un *ARC* en un solo lado del sustrato.
- Ángulo incidencia de la luz de 90°.
- Luz blanca (400-750 nm).
- Sustrato de vidrio (tipo BK7) de 1 mm de espesor.
- Configuración de cuatro capas alternas (S/HLHL, para las cuales S representa el sustrato, mientras que L y H representan materiales con un índice de refracción bajo y alto, respectivamente).
- Los materiales elegidos para la simulación fueron SiO₂ (bajo índice de refracción, $n = 1,45$), TiO₂ en fase anatasa (alta refracción, $n = 2,53$) y vidrio (BK7) como sustrato ($n = 1,54$).

Como resultado, se obtuvo una optimización del espesor físico de cada capa (considerando el espesor óptico de cada material relacionado con el índice de refracción) y se comparó la reflectancia observada con el desempeño del vidrio no recubierto. En la Fig. 3-10, se representan la reflectancia obtenida vs la longitud de onda. Los valores de espesor físicos obtenidos de la simulación para cada capa se proporcionan como recuadro en la Fig. 3-10, ordenados desde la parte superior del recubrimiento hasta el sustrato. Adicionalmente, se simularon otros *ARC*, sin embargo, no se obtuvo una mejor respuesta para el rango de longitud de onda de 550 a 750 nm (Anexo. 6.1.3 (Fig. 6-3)).

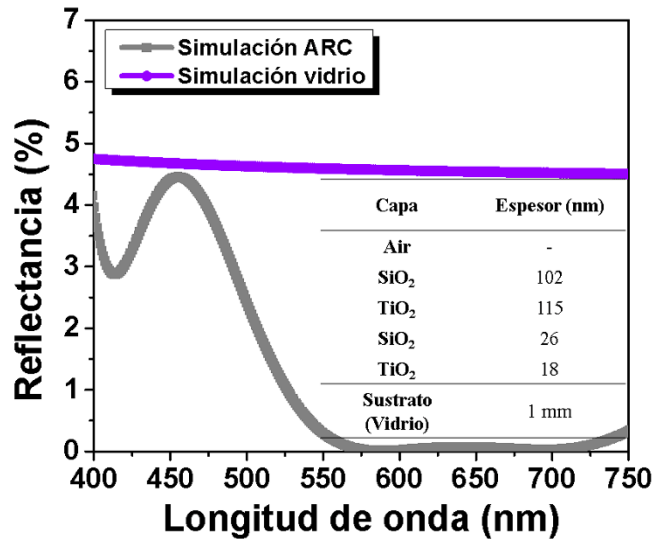


Fig. 3-10. Reflectancia simulada computacionalmente del sistema *ARC* y el sustrato de vidrio.

Battaglin y colaboradores. informaron que un *ARC* que consta de 6 capas (TiO₂ y SiO₂) mostró una respuesta de reflectancia tipo W con dos máximos en un rango de longitud de onda entre 450 y 800 nm. Este comportamiento se atribuyó principalmente al espesor de las capas de TiO₂, ya que cuando incrementa el espesor de la capa de TiO₂, incrementa la reflectancia promedio del *ARC* [141]. Además, la reflectividad máxima se puede aumentar o disminuir dependiendo del número de capas utilizadas. Estos tipos de *ARC* de banda ancha también han sido simulados por otros autores. Jeong y colaboradores [68], simularon un sistema de 4 capas con TiO₂ y SiO₂ alternos depositados en vidrio y obtuvieron una reflectancia de menos del 2 % en el rango visible (400 a 750 nm). Sin embargo, este sistema tenía 2 máximos en reflectancia (450 y 570 nm), lo que podría afectar el rendimiento del *ARC* en aplicaciones fotovoltaicas, lo que disminuye la cantidad de luz disponible para la célula solar. Además, Mazur y colaboradores [6,23], simularon un sistema *ARC* de 5 capas de TiO₂ y SiO₂ sobre vidrio con propiedades multifuncionales. El mejor rendimiento se verificó cuando las capas múltiples se depositaron en ambos lados del sustrato. En este caso, se encontró una reflectancia del 3 % en un rango entre 450 y 780 nm.

3.3 Crecimiento y caracterización del sistema multicapas de TiO₂/SiO₂.

Los *ARC* de capas múltiples se prepararon (Fig. 3-11(a)) utilizando los espesores predichos y la configuración S/HLHL a partir de las simulaciones numéricas. Superficialmente, el efecto antirreflectante de los recubrimientos producidos se puede ver en la Fig. 3-11(b). Se puede destacar

que la muestra recubierta por múltiples capas (lado izquierdo), muestra un mejor contraste y menos dispersión de luz en comparación con el vidrio sin recubrimiento (lado derecho).

La reflectancia determinada experimentalmente confirma las predicciones teóricas como se puede ver en la Fig. 3-11(c). La reflectancia promedio del sustrato de vidrio sin recubrimiento es de aproximadamente 6 % en un rango de longitud de onda entre 400 y 750 nm, mientras que la muestra ARC-RT exhibe un efecto antirreflectante de banda ancha con una reflectancia promedio de aproximadamente 2,2 %.

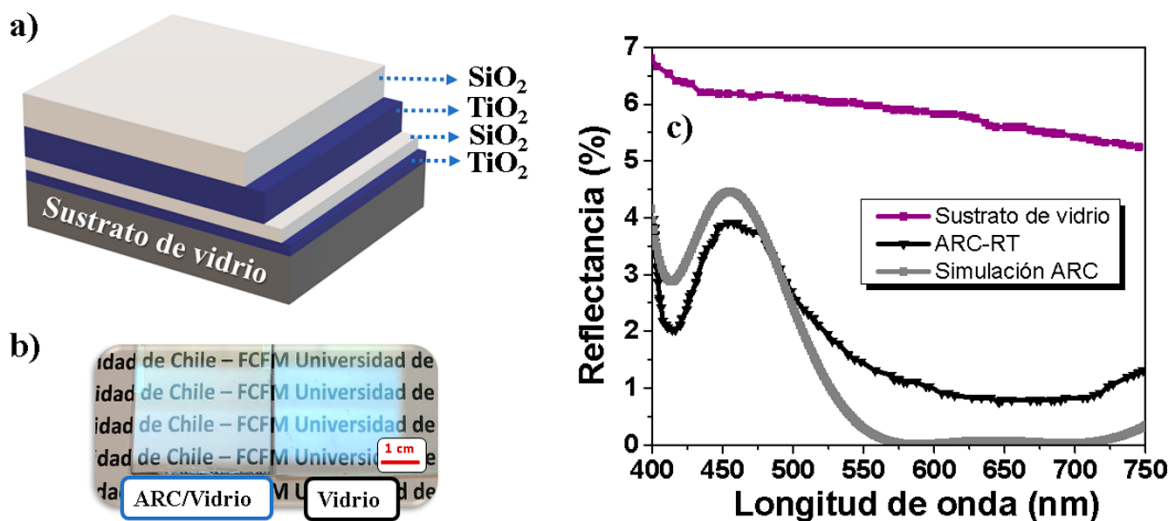


Fig. 3-11. (a) Diseño de espesor óptimo del sistema *ARC*, (b) esquema del orden de las capas considerando el diseño LHLH, (c) comparación de la muestra con *ARC* y sustrato y (d) simulación de la reflectancia del diseño *ARC* obtenido por software.

El máximo de reflectancia observado para una longitud de onda de 450 nm se puede correlacionar con el espesor de la capa de TiO₂ debido a su alto índice de refracción, lo que afecta significativamente el comportamiento óptico del *ARC* [141,232]. Cuando la capa de TiO₂ es más delgada, el máximo tiene un desplazamiento hacia el azul (longitudes de onda más cortas). Sin embargo, las películas extremadamente delgadas podrían disminuir la durabilidad del *ARC*. El ligero aumento en la reflectancia entre 500 y 750 nm es causado por una falta de coincidencia de los espesores (numéricamente predicho y verificado experimentalmente Fig. 3-11(c)). Por lo tanto, es importante enfatizar que la respuesta óptica es sensible al espesor de cada capa [6,21,86,141]. Además, para obtener un buen ajuste entre los espesores físicos calculados por la simulación y los datos experimentales, es importante mantener la rugosidad de la superficie y la interfaz lo más baja posible, así como garantizar un índice constante de refracción, evitando así las transformaciones de fase abruptas, minimizando los defectos cristalinos y presencia de sub-óxidos [141,232].

3.3.1 Control del proceso de crecimiento del *ARC* a partir de *OES*.

A través de *OES*, es posible identificar las líneas de emisión producidas durante las reacciones de plasma para cada especie. La Fig. 3-12(a) muestra la evolución de los espectros *OES* durante el crecimiento de la película. Se puede observar que la intensidad de las líneas de emisión de Ar (449 nm) se modifica al cambiar el modo *DC* (deposición de TiO₂) a *RF* (deposición de SiO₂) durante el proceso de pulverización catódica. Para el modo *RF*, se puede ver una mayor densidad de iones frente al sustrato, así como una excitación de plasma mejorada. Este último está

representado por la temperatura de vibración del estado molecular excitado electrónicamente. Esta temperatura de vibración aumenta significativamente en la pulverización de *RF* en comparación con la pulverización catódica modo *DC* [237].

En contraste, una intensidad plasmática disminuida es notable cuando se aplica una corriente continua al sistema de pulverización reactiva para hacer crecer las capas de TiO_2 . Esto se debe al hecho de que la atmósfera de un gas reactivo (en este caso oxígeno) cambia las condiciones de descarga ya que el gas interactúa con el material pulverizado que se condensa sobre el sustrato y la superficie del blanco. La interacción del gas reactivo con el blanco cambia la velocidad de emisión de las especies pulverizadas y, por lo tanto, el número de átomos que alcanzan la superficie del sustrato [223,238,239].

En este trabajo, la combinación de pulverización de *DC* y *RF* con una configuración específica para cada magnetrón permitió un aumento de la tasa del depósito en comparación con los sistemas de MS asistidos con microondas [6]. El aumento de la tasa del depósito es beneficioso ya que el *ARC* se puede producir en menos tiempo, lo que puede ser interesante para aplicaciones industriales utilizando esta técnica [68,229,235,240].

Durante el proceso de deposición de los sistemas multicapa (Fig. 3-12(b)), las líneas de emisión de Ti, Si y O permanecen constantes, lo que garantiza un proceso reproducible y controlable. Cabe señalar que la línea de emisión ubicada a 777 nm (Fig. 6-2) pertenece al oxígeno excitado de las moléculas disociadas en el estado basal, que es el O disponible que reacciona con el metal para producir los óxidos [105,241,242].

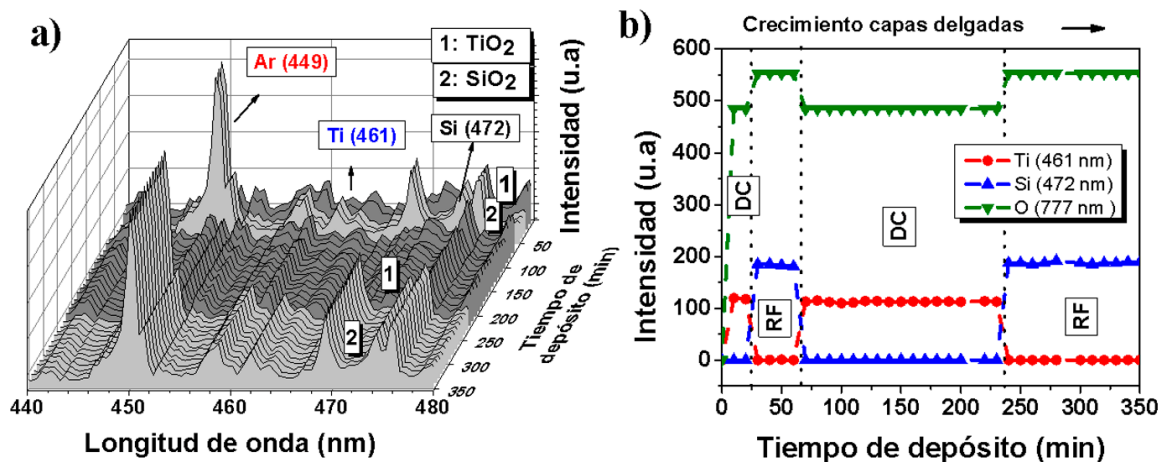


Fig. 3-12. Caracterización por *OES* (a) Espectros de las líneas de emisión para el sistema $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ en el momento de la deposición (b) Monitoreo de las líneas de emisión de Ti, Si y O en el momento de la deposición en el modo *DC* para TiO_2 y el modo *RF* para SiO_2 .

3.3.2 Influencia de la temperatura de recocido en las propiedades microestructurales del *ARC*.

Los resultados de *XRD* se representan en la Fig. 3-13. Todas las muestras exhiben una contribución amorfa para ángulos de difracción más bajos, que podrían atribuirse al sustrato de vidrio amorfo. La muestra *ARC-RT* muestra solo este pico amorfo sin ningún pico de difracción adicional. Por el contrario, se observa una transición del estado no cristalino al semicristalino para la muestra *ARC-400* evidenciado por la aparición de picos de difracción de la fase anatasa del TiO_2

con una orientación preferencial (101) ($25,41^\circ$). El ángulo de difracción observado para esta orientación implica un cambio hacia ángulos más altos con respecto a la anatasa en “*bulk*” ($25,28^\circ$, JCPDF 21-1272), que es un indicador de microesfuerzos de compresión en la película delgada. Con el aumento de la temperatura de recocido (ARC-500 y ARC 600), se generan más vibraciones en la red cristalina, lo que aumenta la difusión atómica y, por lo tanto, aumenta el tamaño de cristalito [139,203]. En consecuencia, el número de defectos se reduce, mientras que los granos comienzan a crecer para reducir su energía superficial [243]. Adicionalmente, se observó que la intensidad máxima del plano de difracción de anatasa (101) ubicado a $25,19^\circ$ es para la muestra recocida a 600°C . Esto concuerda con la posición de la anatasa en *bulk*, y por tanto una red sin tensión.

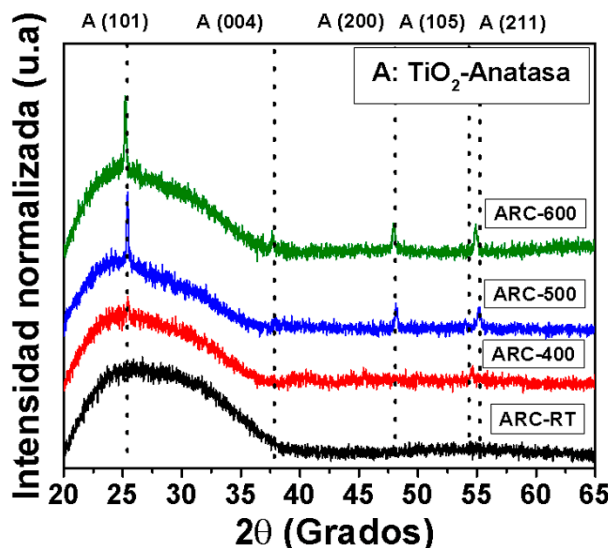


Fig. 3-13. Difractogramas *XRD* de todos los *ARC* dependiendo del tratamiento de recocido.

A partir del pico de anatasa (101), se calculó el tamaño de cristalito (D), las microdeformaciones (ϵ) y la densidad de dislocaciones (δ) de la capa de TiO_2 (Tabla 7) en las multicapas *ARC*, utilizando las ecuaciones 12 y 13 [202,203].

Muestras	Fase de TiO_2 por <i>XRD</i>	Anatasa (pico (101))				
		<i>FWHM</i>	2θ (Grados)	D (nm)	$\delta \times 10^{-3}$ (nm^{-2})	$\epsilon \times 10^{-3}$
ARC-RT	Amorfo	-	-	-	-	-
ARC-400	Anatasa	0,237	25,41	34,4	0,8	4,6
ARC-500	Anatasa	0,205	25,39	39,7	0,6	4,0
ARC-600	Anatasa	0,189	25,19	43,0	0,5	3,7

Tabla 7. Información de fase, posiciones de pico, tamaño de cristalito, microdeformaciones y densidad de dislocaciones de las muestras *ARC* a temperatura ambiente y diferentes temperaturas de recocido.

Con relación a la capa de SiO_2 , no se encontraron picos en los patrones de difracción, independientemente de la temperatura de recocido. Una posible explicación puede ser que la energía térmica proporcionada fue baja para generar un orden de largo alcance en SiO_2 [244–246].

La Fig. 3-14 representa las micrografías *TEM* de la sección transversal de ARC-RT obtenida por *HAADF* y escaneo *TEM* en modo de campo claro (*STEM-BF*). Dado que el modo *HAADF* (Fig. 3-14(a)) es sensible al número atómico, permite la identificación de diferentes capas de TiO_2 (contraste claro) y SiO_2 (contraste oscuro). Las películas delgadas de TiO_2 poseen granos columnares, ubicando a la microestructura en la zona T de acuerdo con el diagrama de Thornton [116]. Además, permitió medir el espesor de las películas. Independientemente del espesor de capa, todas las capas crecidas exhiben una excelente homogeneidad sin ningún problema de adhesión. Otros rasgos característicos del sistema multicapa son los granos columnares de la capa TiO_2 con porosidad entre las columnas (Fig. 3-14(b)) y una estructura mayoritariamente amorfa (Fig. 3-14(c)). Sin embargo, se puede confirmar una estructura amorfa de acuerdo con patrón de difracción de electrones, probablemente constituido por los granos de la fase rutilo de TiO_2 con el tamaño de la escala molecular, lo cual representa a un ordenamiento local alrededor de la molécula de TiO_2 en forma de rutilo [129]. Este tipo de crecimiento puede atribuirse a la menor energía de los adátomos (átomos adsorbidos en la superficie) causada por la saturación del gas de oxígeno durante la pulverización catódica. Esto aumenta la probabilidad de colisiones debido a un camino libre medio reducido al igual que una energía cinética reducida de los átomos que llegan al sustrato [105,116,215,247]. Esto reduce los puntos de nucleación de la película delgada. Por lo demás, la porosidad entre columnas tiene una consecuencia sobre el efecto antirreflectante, ya que ocasiona reflexiones internas y por lo tanto fenómenos de interferencia destructiva, disminuyendo así la cantidad de ondas reflejadas y por lo tanto reduciendo la reflectancia del *ARC*. Otros autores reportaron efectos similares para *ARC* con nanoestructuras porosas [9,248,249].

La película superior de SiO_2 tiene una morfología amorfa, no columnar, lo cual depende de la movilidad y la energía cinética de los átomos, cuando han sido absorbidos y difundidos en la superficie del sustrato [235,250]. Uno de los principales parámetros del modo *RF* es la potencia aplicada al blanco cerámico, que se ha mantenido baja para evitar grietas y fisuras. Por lo tanto, se pueden producir capas con una gran uniformidad y sin ninguna orientación preferencial [26,113,251].

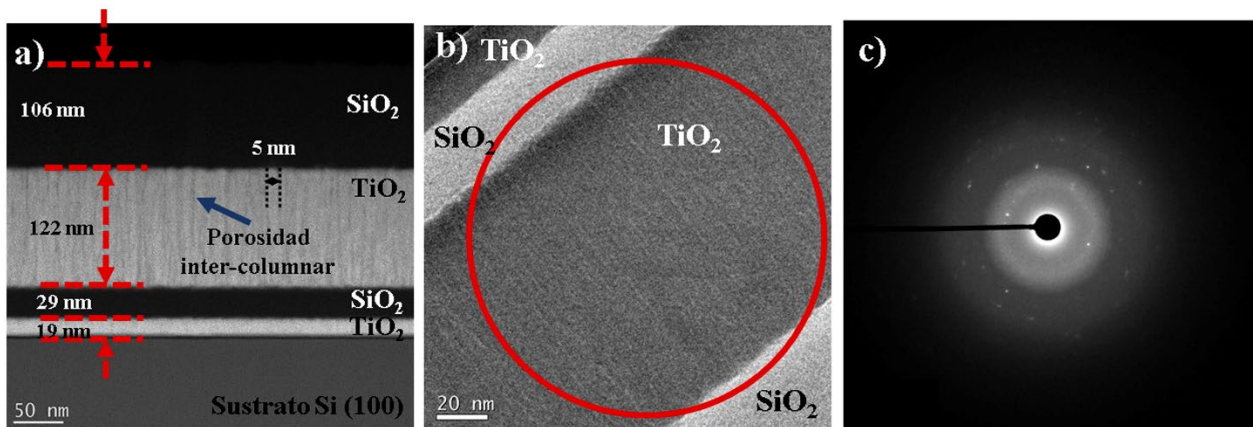


Fig. 3-14. Micrografías de la sección transversal de la muestra ARC-RT (a) *HAADF*, (b) *TEM* campo claro y (c) *SAED* de la capa de TiO_2 .

La sección transversal de la muestra ARC-400 también fue analizada por *TEM* (Fig. 3-15). Se puede observar un crecimiento columnar para la capa de TiO_2 más gruesa (Fig. 3-15(a)) en comparación con la muestra ARC-RT (Fig. 3-14(a)). En este sentido, se detalla una estructura más

densa con un crecimiento de grano columnar del 57 % para la capa de TiO_2 . Sin embargo, se puede observar cierta porosidad restante proveniente de la muestra crecida a temperatura ambiente. Se verificaron los mismos espesores de película que para la muestra ARC-RT, lo que confirma la reproducibilidad del proceso de preparación. Las imágenes de difracción de electrones de área seleccionada (*SAED*) obtenidas de la capa de TiO_2 más gruesa (Fig. 3-15(b) y Fig. 3-15(c)) se indexaron como fase anatasa con orientación de plano preferencial (101), que se puede conectar al crecimiento columnar [139,203,229]. Además, no se observó ningún daño entre las capas (crecimiento de grietas o delaminación) debido al recocido.

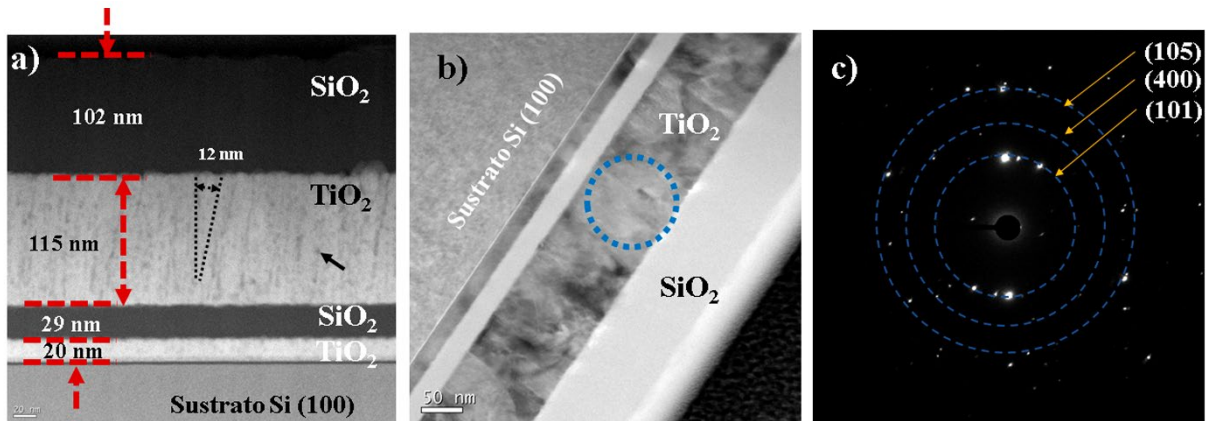


Fig. 3-15. Micrografías *TEM* de ARC-400 en sección transversal (a) *HAADF* y (b) *TEM-BF* y (c) *SAED* de la capa de TiO_2 .

La Fig. 3-16 muestra los perfiles de composición química elemental con relación a la profundidad para las muestras ARC-RT y ARC-400 obtenidas por *TEM-EDS*. Se observa interdifusión entre las primeras capas producto del silicio del sustrato debido a que no hay capa barrera, sin embargo, no es significativa en ambas muestras. Esto implica que las películas de óxido formadas son saturadas y termodinámicamente estables después del recocido.

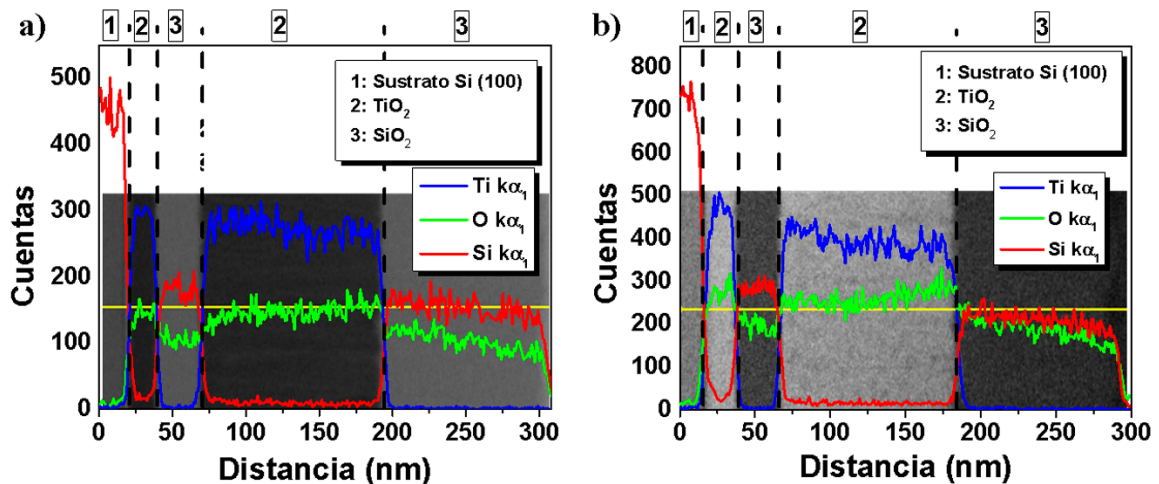


Fig. 3-16. Micrografías *STEM* en sección transversal con perfiles de distancia *EDS* para (a) ARC-RT y (b) ARC-400.

Usando *AFM*, se estudió el efecto de la temperatura de recocido en el tamaño de grano y la rugosidad de la capa SiO_2 mas gruesa de los sistemas *ARCs* tratados termicamente. Las imágenes *AFM* se representan en la Fig. 3-17, y todos los parámetros derivados se resumen en la Tabla 8. La muestra ARC-RT presenta cierta aglomeración de partículas con un tamaño de grano promedio de

aproximadamente 30 nm (Fig. 3-17(a)). Estas aglomeraciones han sido reportadas previamente por otros autores [203,243]. Es bien conocido que los dos factores clave para la cristalización de la película durante el proceso de pulverización catódica son la energía térmica inducida por el calentamiento del sustrato y la energía de las partículas pulverizadas que inciden en la superficie del sustrato. En este sentido, se atribuye al hecho de que la baja potencia aplicada al blanco disminuye la tasa de pulverización catódica, lo que conduce a la disminución de la densidad del plasma y por tanto baja tasa de pulverización catódica. A su vez, esto ocasiona una disminución en la movilidad de los átomos adsorbidos (o adátomos) en la superficie ocasionando aglomeraciones. Sin embargo, estas aglomeraciones pueden cargarse y no pueden crecer debido a la repulsión coulombica que limita el tamaño de estos aglomerados. La película se pueden formar a partir de pequeños o grandes aglomerados produciendo películas amorfas (nanocristalinas) [205].

El tratamiento térmico a 400 °C condujo a una superficie más homogénea y lisa (Fig. 3-17(b) y Tabla 8). Khan y colaboradores, también observaron una disminución de la rugosidad cuando las películas de SnO₂ se recocieron a temperaturas inferiores a 500 °C al igual que en películas de ZnO [252]. Las superficies con una rugosidad y un tamaño de grano reducidos son favorables para aplicaciones ópticas antirreflectantes debido a una reducida dispersión de luz. Según Bragagnolo y DiNetta [253], realizaron el cálculo teórico de la reflectancia para diferentes ARC sobre una celda solar de CdS/Cu₂S, y suponen que la dispersión difusa de la luz debida a la rugosidad de las interfaces de las capas, los efectos del borde y la orientación del grano provocan la adición incoherente de múltiples ondas reflejadas, de modo que la reflectancia se puede calcular mediante la simple adición de intensidades. Esta suposición fue consistente con la ausencia de efectos de interferencia en la reflectancia medida.

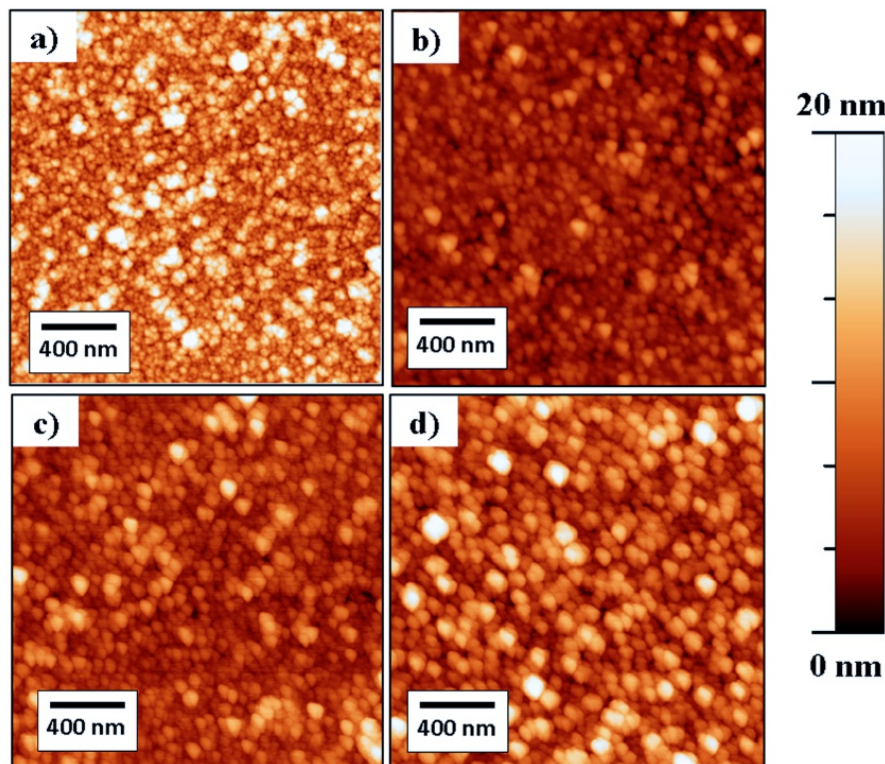


Fig. 3-17. Micrografías *AFM* del sistema *ARC* con diferentes recocidos (a) temperatura ambiente, (b) 400 °C, (c) 500 °C y (d) 600 °C.

Para una temperatura de recocido de 500 °C (Fig. 3-17(c)), los parámetros de la rugosidad media cuadrática (RMS) y la rugosidad media aritmética (Ra) aumentan ligeramente en comparación con la muestra ARC-400, pero estos parámetros siguen estando muy por debajo de los valores de ARC-RT. Gupta y col. observaron un aumento sustancial en la rugosidad con temperaturas de recocido por encima de 500 °C atribuido a procesos de coalescencia y el crecimiento del grano, lo que puede dar lugar a una estructura porosa y agrietada [230]. Una mirada detallada a las muestras ARC-500 y ARC-600 (Fig. 3-17(c) y Fig. 3-17(d)) muestra valores mayores de rugosidad y tamaños de grano (Tabla 8), lo que concuerda con el estudio mencionado anteriormente.

Como resultado de la recristalización inducida por el recocido, el tamaño de grano aumentó hasta 70,6 nm para la muestra ARC-600. En comparación con la muestra ARC-RT de referencia, la muestra ARC-400 muestra una distribución de tamaño de grano más homogénea y un tamaño de grano promedio aumentado en aproximadamente un 39 %. Esto puede correlacionarse con una reducción activada térmicamente de los límites de grano a través de procesos de difusión [139,254,255]. El crecimiento del grano disminuye las tensiones residuales en el recubrimiento, formando así un recubrimiento más denso (como se observó en los resultados de *XRD* de la capa TiO₂ (Fig. 3-3(a)), que tendrá efectos directos sobre las propiedades mecánicas resultantes.

Muestras	Parámetros de rugosidad		Tamaño de grano (nm)
	Ra (nm)	RMS (nm)	
ARC-RT	3,3±0,4	4,1±0,3	30,4±0,6
ARC-400	1,7±0,3	2,4±0,4	49,8±0,4
ARC-500	2,3±0,3	2,9±0,3	54,6±1,0
ARC-600	2,7±0,3	3,5±0,3	70,6±0,5

Tabla 8. Parámetros de rugosidad y tamaño de grano de los sistemas ARC.

Para complementar el análisis microestructural, se obtuvieron micrografías confocales para cada muestra (Fig. 3-18). Se pueden identificar diferentes zonas dependiendo de la temperatura de recocido y se investigaron más a fondo usando espectroscopía Raman.

El espectro Raman registrado para la muestra ARC-RT muestra dos bandas muy amplias y débiles en las proximidades de 442 y 612 cm⁻¹ (Fig. 3-18(a)). La dispersión Raman débil en esta película está relacionada con la baja contribución de los modos vibracionales de la fase rutilo en la fase amorfa de TiO₂ [129,256], que concuerda con el estado amorfo verificado por *XRD*. Después del recocido, se observa la presencia de anatasa para la muestra ARC-400 (Fig. 3-18(b)) debido a la aparición de los modos asignados B_{1g}, A_{1g} + B_{1g} y E_g relacionados con el enlace O-Ti-O de anatasa. Para la muestra ARC-400, se pueden detectar diferentes zonas basadas en cambios de color en la micrografía confocal en una mezcla de amorfo (línea negra en los espectros Raman de la Fig. 3-18(b)) y fase cristalina anatasa (TiO₂) (línea roja en Espectros Raman de la figura 3-8b). Esto da como resultado una estructura semicristalina como se observa por *XRD*. Basado en la Fig. 3-18(c), la fase anatasa de TiO₂ se puede identificar en la muestra ARC-500. Se puede notar un aumento en la intensidad del modo B_{1g} (estiramiento simétrico ubicado a 144 cm⁻¹) entre anatasa trazada con línea roja (Fig. 3-18(c)) y anatasa trazada con línea verde (Fig. 3-18(d)). Esto se debe a las distorsiones de la red producidas por los cambios en la estequiometría inducidos por las vacancias de oxígeno [257]. Por lo tanto, se puede concluir que la muestra ARC-600 contiene más vacancias

de oxígeno para anatasa que la muestra ARC-500. Además, se puede detectar el sustrato de vidrio (daño de la muestra), que es causado por el aumento de la temperatura de recocido y las diferencias en el coeficiente de expansión térmica entre el recubrimiento y el sustrato.

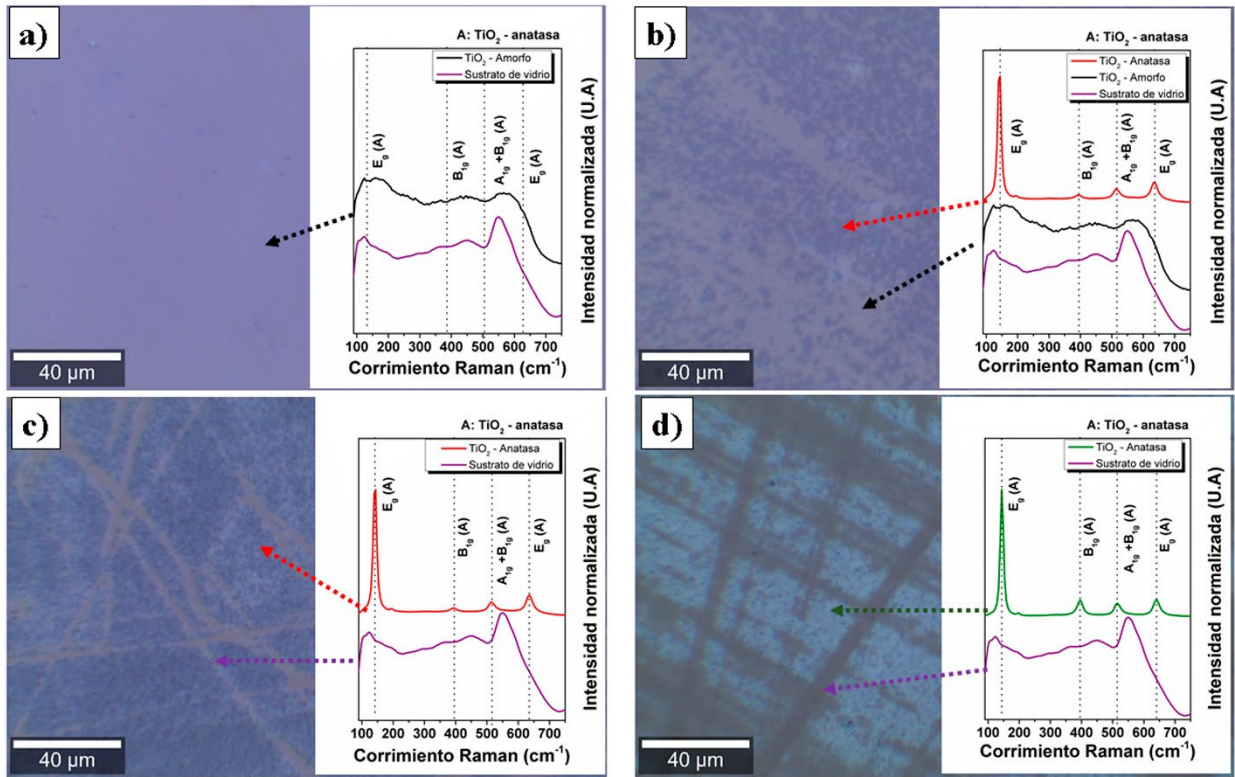


Fig. 3-18. Micrografías ópticas con espectros Raman de las muestras multicapa $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ sobre sustratos de vidrio con diferentes temperaturas de recocido (a) ARC-RT, (b) ARC-400, (c) ARC-500 y (d) ARC-600.

3.3.3 Influencia de la temperatura de recocido en las propiedades ópticas del ARC sobre vidrio.

La reflectancia medida para los diferentes ARC se muestra en la Fig. 3-19(a) y se compara con la respuesta del sustrato de vidrio. Como se puede ver en esta figura, la muestra ARC-RT muestra un efecto antirreflectante en una amplia gama de longitudes de onda, superando así al sustrato de vidrio como se describe en la Fig. 3-11(c).

Con respecto a las muestras recocidas, ARC-400 exhibió una respuesta similar a ARC-RT con un ligero aumento entre 400 y 450 nm. En contraste, ARC-500 y ARC-600 presentan una mayor reflectancia en el rango visible (400-750 nm). Se puede observar un desplazamiento hacia el rojo de la reflectancia máxima de la muestra ARC-600 en comparación con la muestra ARC-500. El comportamiento de todas las muestras se puede ver mejor en la Fig. 3-19(b), que muestra la comparación de la reflectancia a 550 nm. Si bien las celdas solares de silicio policristalino o monocristalino contienen solo una delgada capa absorbente [258,259], la respuesta espectral óptima para la eficiencia cuántica externa (EQE) se produce a aproximadamente 550 nm [258,259]. La reflectancia del sustrato de vidrio es aproximadamente del 6 %, mientras que la reflectancia de la muestra ARC-RT disminuyó a aprox. 1,9 %. La reflectancia de la muestra ARC-400 es de aproximadamente 2,17 %, mientras que las otras muestras recocidas muestran valores de reflectancia más altos (hasta 5,3 % para la muestra ARC-600).

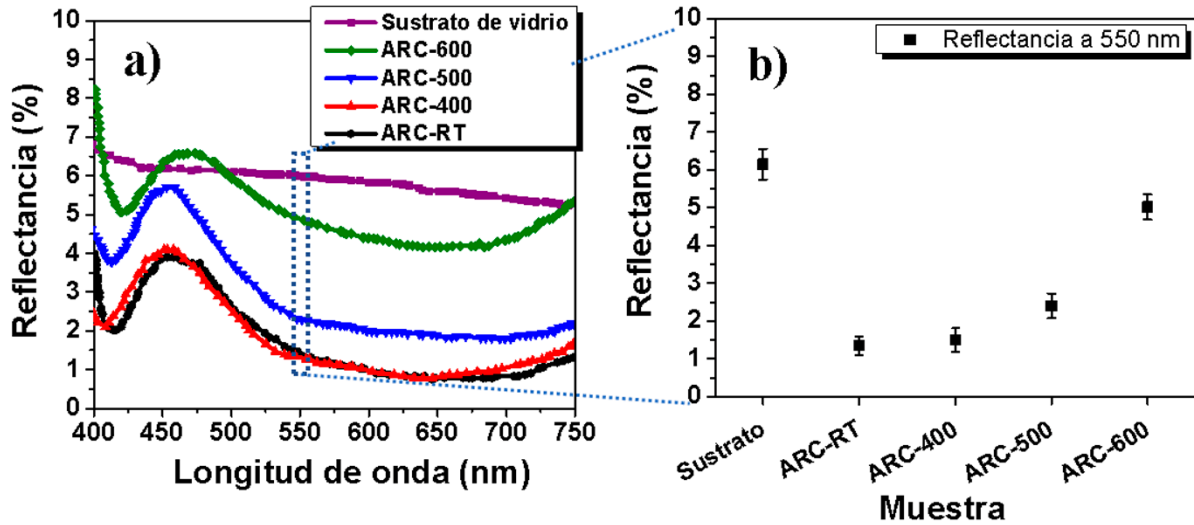


Fig. 3-19. (a) Reflectancia del ARC versus longitud de onda para todas las muestras y (b) comparación de los valores de reflectancia obtenidos para una longitud de onda fija de 550 nm.

Los trabajos anteriores sobre *ARC* basados en películas delgadas de TiO_2 y SiO_2 preparadas por *magnetron sputtering* modo *RF*, han mostrado resultados similares y, por lo tanto, coinciden con los resultados obtenidos en este estudio [6,68]. Jeong y colaboradores [68], diseñaron y prepararon *ARC* que contiene 2 y 4 capas de TiO_2 y SiO_2 , informaron valores de reflectancia por debajo del 2 % en el rango visible (400-750 nm). Sin embargo, no abordaron la influencia de la cristalinidad en las propiedades mecánicas. Por otro lado, Mazur y colaboradores, informaron una reflectancia del 3 % utilizando *ARC* que consta de 5 capas en ambos lados del sustrato [6]. Sin embargo, no han estudiado el efecto del recocido térmico sobre las propiedades mecánicas y la respuesta óptica para aplicaciones en paneles fotovoltaicos.

Complementario a la reflectancia, las mediciones de la transmitancia entre 400 y 750 nm (Fig. 3-20(a)) muestran una transmitancia mejorada para la muestra ARC-RT. La transmitancia disminuye aún más con el recocido. La disminución en la transmitancia para una longitud de onda de 550 nm se representa en la Fig. 3-20(b) que muestra una disminución de la transmitancia en un 4,6 % para la muestra ARC-600 en comparación con ARC-RT.

Al correlacionar la respuesta óptica con la caracterización microestructural, es posible concluir que la diferencia principal entre las muestras recocidas térmicamente y la muestra no tratada se puede atribuir a la transformación de fase de la capa de TiO_2 (amorfa a anatasa) cuando se recoció a 400°C y la aparición de zonas dañadas de la muestra (aparición de áreas no recubiertas) para una temperatura de recocido superior a 500°C, posiblemente por la diferencia de coeficiente de expansión térmica entre el sustrato y el recubrimiento. Estas características alteraron el comportamiento óptico al generar dispersión de luz y nuevos fenómenos de interferencia constructiva y destructiva entre el sistema de capas múltiples y las áreas expuestas del sustrato.

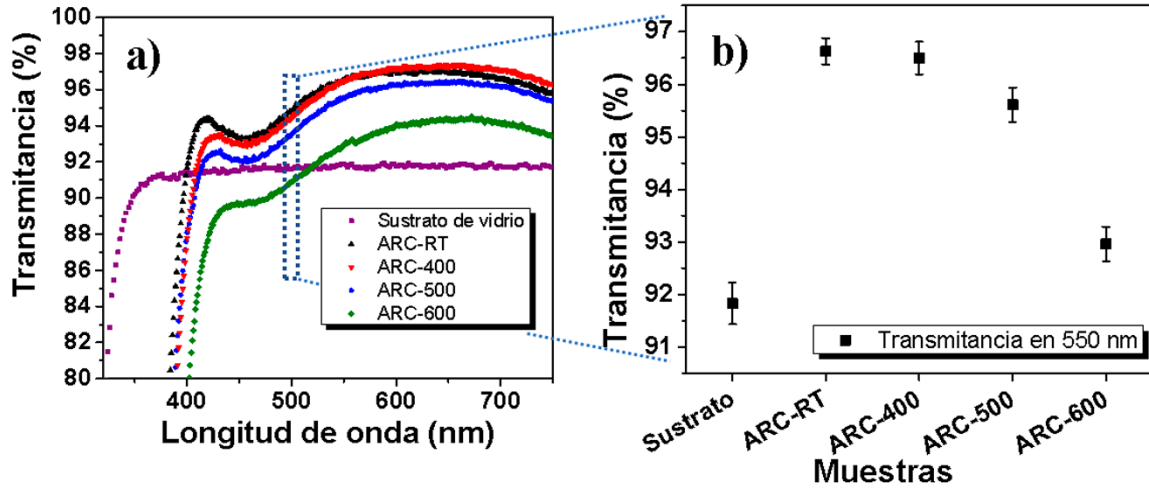
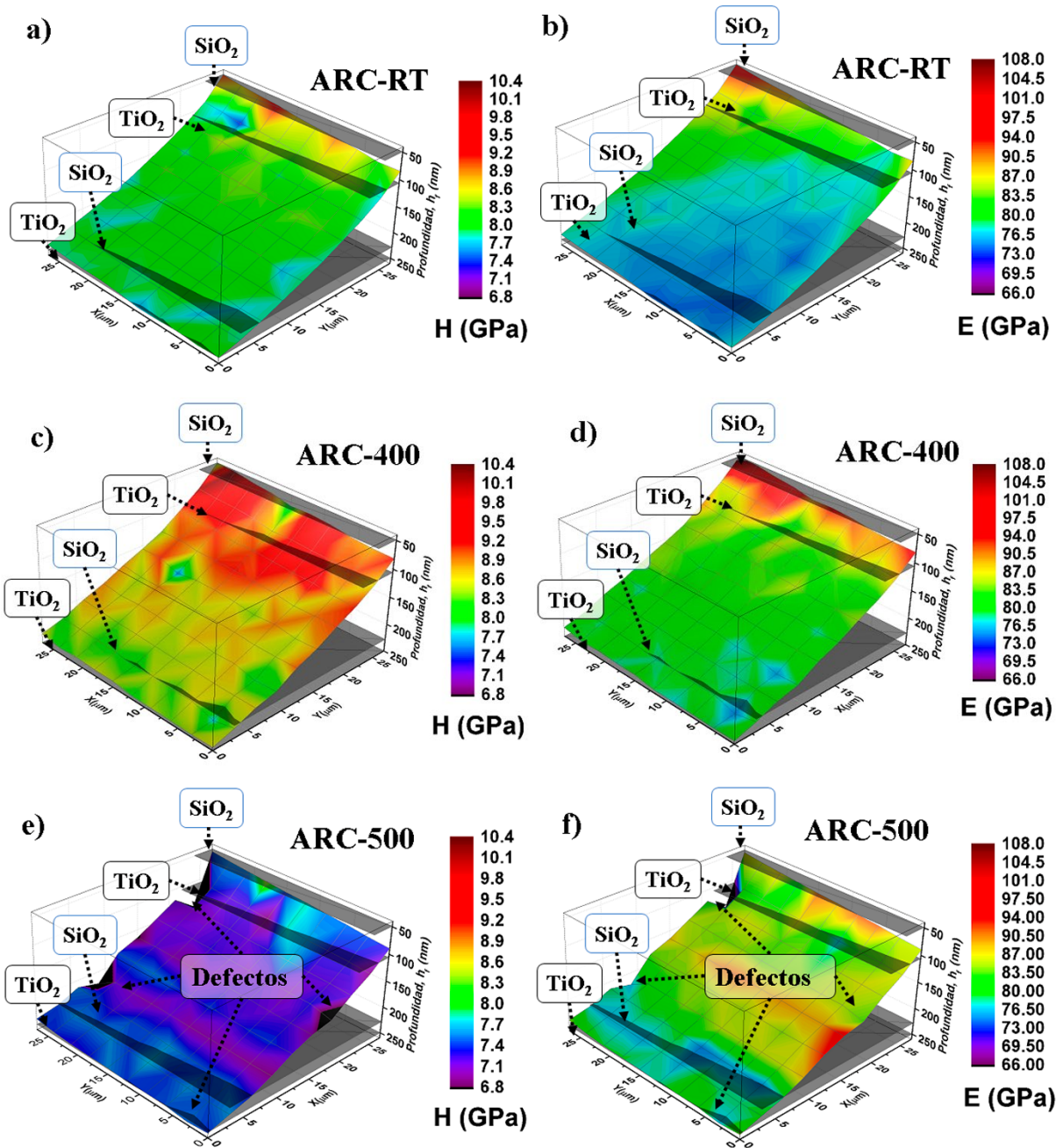


Fig. 3-20. (a) Transmittancia del *ARC* versus longitud de onda para todas las muestras y (b) comparación de los valores de transmittancia obtenidos para una longitud de onda fija de 550 nm.

3.3.4 Propiedades mecánicas del ARC sobre vidrio.

De acuerdo con los resultados de mapeo obtenidos de las propiedades mecánicas de los diferentes *ARC* resumidos en la Fig. 3-21, la dureza (Fig. 3-21(a)) y el módulo de Young (Fig. 3-21(b)) de la muestra ARC-RT, pueden correlacionarse con los respectivos espesores de las diferentes capas presentes en el sistema multicapa (comportamiento tipo zona de *H* y *E*). En este contexto, los resultados obtenidos para la mayor profundidad de penetración de 250 nm reflejan las propiedades mecánicas de los sistemas multicapa. Se puede correlacionar una zona intermedia para profundidades de penetración entre 228 y 106 nm a las propiedades mecánicas de las capas más gruesas de TiO_2 y SiO_2 , mientras que los resultados para la profundidad más baja (< 84 nm) se pueden atribuir a la capa superior de SiO_2 más gruesa.

Se pueden observar tendencias similares para la muestra ARC-400 (Fig. 3-21(c) y Fig. 3-21(d)), que muestra un incremento general en *H* y *E* en comparación con la muestra ARC-RT. Esto se atribuye a una microestructura más densa de la muestra ARC-400 producida por anatasa con crecimiento columnar preferencial generado durante el recocido. De acuerdo con Jaroš y colaboradores, las microestructuras columnares más densas (libres de poros) con una orientación preferencial tienden a aumentar la resistencia a la fractura debido a que los poros son sitios de nucleación de grietas, por lo que al no haber poros, es más difícil nuclear grietas y por lo tanto, un aumento de la energía acumulada que se origina de las tensiones de compresión [260].



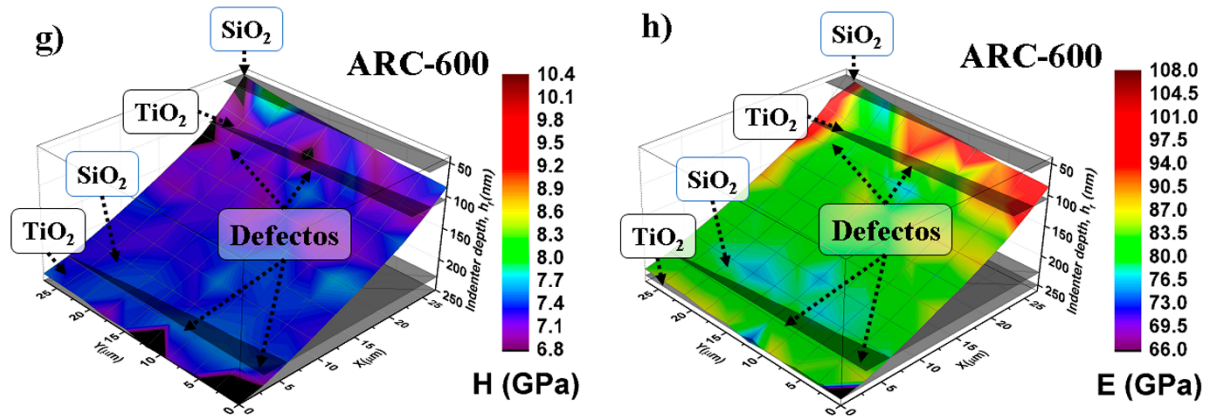
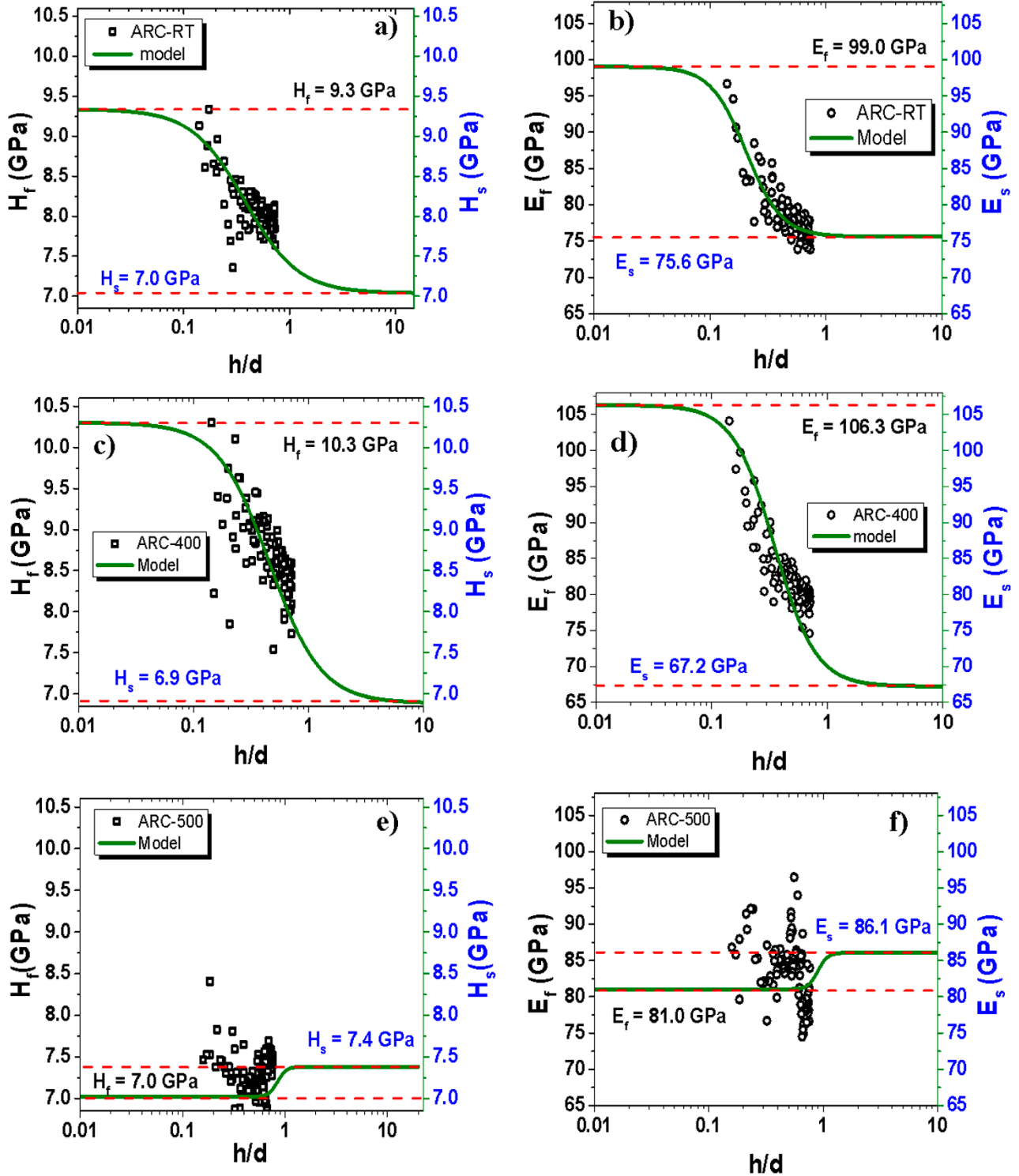


Fig. 3-21. Mapeo de la dureza (a, c, e y g) y el módulo de Young (b, d, f, h) para todas las muestras *ARC* utilizando una carga variable y profundidad de penetración (entre 70 y 250 nm).

La muestra *ARC-500* (Fig. 3-21(e) y Fig. 3-21(f)) no muestra una interfaz clara entre las capas de SiO_2 y TiO_2 . Se observó una dureza reducida para esta muestra, que puede correlacionarse con la microestructura cambiada como consecuencia del aumento de la temperatura de recocido (500°C). Según Gupta y colaboradores, un aumento de la aspereza debido a los procesos de coalescencia y al gran crecimiento del grano que resulta en una estructura rugosa y agrietada puede afectar directamente las propiedades mecánicas del *ARC* [159]. Este comportamiento es aún más evidente para la muestra *ARC-600* (Fig. 3-21(g) y Fig. 3-21(h)). Debido al aumento del tamaño de cristalito de anatasa, según lo verificado por *XRD* y *AFM*, esta muestra tiende a ser más frágil en comparación con la muestra *ARC-500* (ver Fig. 3-21(e)). Las áreas no revestidas que exponen el sustrato de vidrio subyacente se pueden ver en sus respectivas asignaciones. Estas áreas están marcadas como "defectos" en los diagramas.

Con respecto a la interpretación de las propiedades mecánicas por nanoindentación convencional, se debe considerar que la profundidad máxima de penetración no debe exceder el 10 % del espesor del recubrimiento (25 nm en este estudio) para excluir la influencia del sustrato. Sin embargo, teniendo en cuenta que los recubrimientos tienen un espesor de ~ 250 nm (recubrimiento muy delgado), se aplicó un modelo matemático para obtener datos "corregidos" de película. Del modelo, se pueden extraer los valores (Tabla 9.) de la dureza y el módulo de Young calculados de las películas sin influencias del sustrato a partir del ajuste observado en la Fig. 3-22(a)-(h) de los sistemas *ARC*.



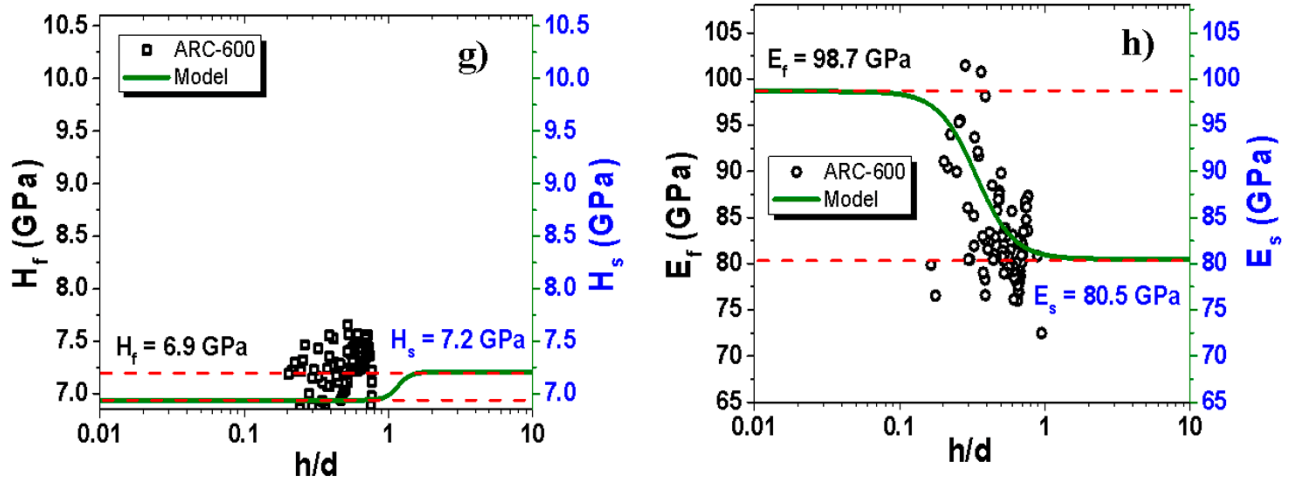


Fig. 3-22. Resultados del modelo matemático de la dureza (a, c, e y g) y el módulo de Young (b, d, f, h) para todas las muestras ARC.

Además, H_s y E_s del sustrato se midieron a temperatura ambiente, 400 y 500 y 600 °C sin ningún recubrimiento para disminuir el número de variables en el modelo (Tabla 9). En general, se observan buenos ajustes.

Para las muestras ARC-RT y ARC-400, se puede observar que los valores ECM para el cálculo de H_f y E_f , están por debajo de 0,5 (Tabla 9).

Muestra	Dureza (GPa)			Módulo de elasticidad (GPa)			H_f^3/E_f^2 (GPa)
	H_s experimental	H_f calculado	ECM	E_s experimental	E_f calculado	ECM	
ARC-RT	7,0± 0,2	9,30	0,03	75,7 ± 22,7	99,0	0,10	0,08
ARC-400	7,0 ± 0,7	10,30	0,05	67,2 ± 19,9	106,3	0,06	0,10
ARC-500	7,4 ± 0,2	7,00	6,12	86,1 ± 4,3	81,0	5,12	0,05
ARC-600	7,2 ± 0,2	6,90	6,57	80,5 ± 3,5	98,7	5,26	0,03

Tabla 9. Propiedades mecánicas del ARC sobre sustrato de vidrio con y sin recocido térmico.

Se puede ver que la muestra ARC-400 incrementó de 47 y 58 % en H y E , respectivamente, con respecto al sustrato. Esta mejora se puede atribuir a la formación de la fase anatasa, que produjo la capa de TiO_2 de mayor densidad y con orientación preferencial (101). Se ha informado que una microestructura cristalina más densa con orientación preferencial puede aumentar la dureza y el módulo de Young al aumentar la energía necesaria para inducir la deformación plástica. Sin embargo, la porosidad entre columnas observada después del recocido podría potencialmente actuar como un concentrador de esfuerzos para la propagación de grietas [155,261,262]. No obstante, a medida que el tamaño del grano aumenta con el incremento de la temperatura, el comportamiento mecánico también se ve afectado por la naturaleza frágil del recubrimiento cerámico y la influencia del sustrato, disminuyendo así las propiedades mecánicas resultantes. Cabe señalar que esto no tiene un efecto sustancial sobre las propiedades antirreflectantes de las muestras.

Otros reportes muestran que la resistencia a la deformación plástica, determinada por H^3/E^2 , es un parámetro efectivo para predecir la resistencia a la erosión de un recubrimiento [214,262], lo que aumenta la vida útil del ARC cuando se usa como recubrimiento protector en paneles fotovoltaicos al ser expuesto a condiciones y tormentas de arena y contaminación por material

depositado sobre la superficie. En este contexto, la muestra ARC-400 muestra un aumento del 25 % de H^3/E^2 en comparación con la muestra ARC-RT. Al compararlo con las otras muestras recocidas, se puede determinar un aumento de 50 y 70 % para la muestra ARC-500 y ARC-600 respectivamente.

Trabajos anteriores también han estudiado las propiedades mecánicas de los sistemas multicapa de $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ fabricados por *glancing angle deposition (GLAD)* y sol-gel. Roa y colaboradores, prepararon diferentes multicapas nanoestructuradas de $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ por *GLAD* e investigaron su dureza y el módulo de Young. Obtuvieron valores de H del orden de MPa, lo cual podría atribuirse a la geometría y el ángulo de inclinación de las nano-columnas, así como a la porosidad de las películas. Aunque *GLAD* permite obtener diferentes porosidades y nanoestructuras, su desempeño a la resistencia al desgaste (erosiva o abrasiva) es bastante pobre [25] debido a sus propiedades mecánicas y su baja carga crítica de adhesión (5 mN). Por otra parte, se han obtenido recubrimientos multicapa de $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ resistentes a la abrasión con buenas propiedades mecánicas usando sol-gel. Sin embargo, el trabajo presentado por Wang y colaboradores, es bastante cualitativo y no permite identificar el efecto de la microestructura en las propiedades mecánicas [143].

Mazur y colaboradores, usaron el modelo matemático aplicado en este estudio para discretizar el efecto del sustrato sobre las propiedades mecánicas del recubrimiento. Informaron una mayor dureza (20 %) y valores de módulo de Young (33 %) para su *ARC* multicapa basado en capas de TiO_2 y SiO_2 en estado amorfo [34]. En comparación con los resultados de este estudio, la muestra ARC-400 aumentó H en un 32 % y E en un 36 %, manteniendo buenas propiedades antirreflectantes.

3.4 Crecimiento y caracterización del sistema multicapas de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$.

Las muestras *ARZr* ($\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$), se prepararon (Fig. 3-23) utilizando los espesores predichos y la configuración $\text{S/HL}_1\text{HL}_2$ (para las cuales S representa el sustrato, mientras que L y H representan materiales con un índice de refracción bajo y alto, respectivamente) a partir de las simulaciones numéricas, considerando la concentración de circonio (de 0 a 11 %). Los materiales elegidos para la simulación fueron: SiO_2 (L_1 , $n = 1,45$), $(\text{SiO}_2)_x(\text{ZrO}_2)_{x-1}$ (L_2 , $n = 1,45$), TiO_2 en fase anatasa (H, $n = 2,53$) y vidrio como sustrato ($n = 1,54$). Se optimizó el espesor físico de cada capa (Fig. 3-23(a)) y se comparó la reflectancia observada con el desempeño del vidrio no recubierto.

Superficialmente, el efecto antirreflectante de los recubrimientos producidos se puede ver en la Fig. 3-23(b). Se puede destacar que la muestra recubierta por múltiples capas (lado izquierdo), muestra un mejor contraste y menos dispersión de luz en comparación con el vidrio sin recubrimiento (lado derecho). La reflectancia determinada experimentalmente confirma las predicciones teóricas como se puede ver en la Fig. 3-23(c). La reflectancia promedio del sustrato de vidrio sin recubrimiento es de aproximadamente 6 % en un rango de longitud de onda entre 400 y 750 nm, mientras que la muestra *ARZr-0* exhibe un efecto antirreflectante de banda ancha con una reflectancia promedio de aproximadamente 2,5 %.

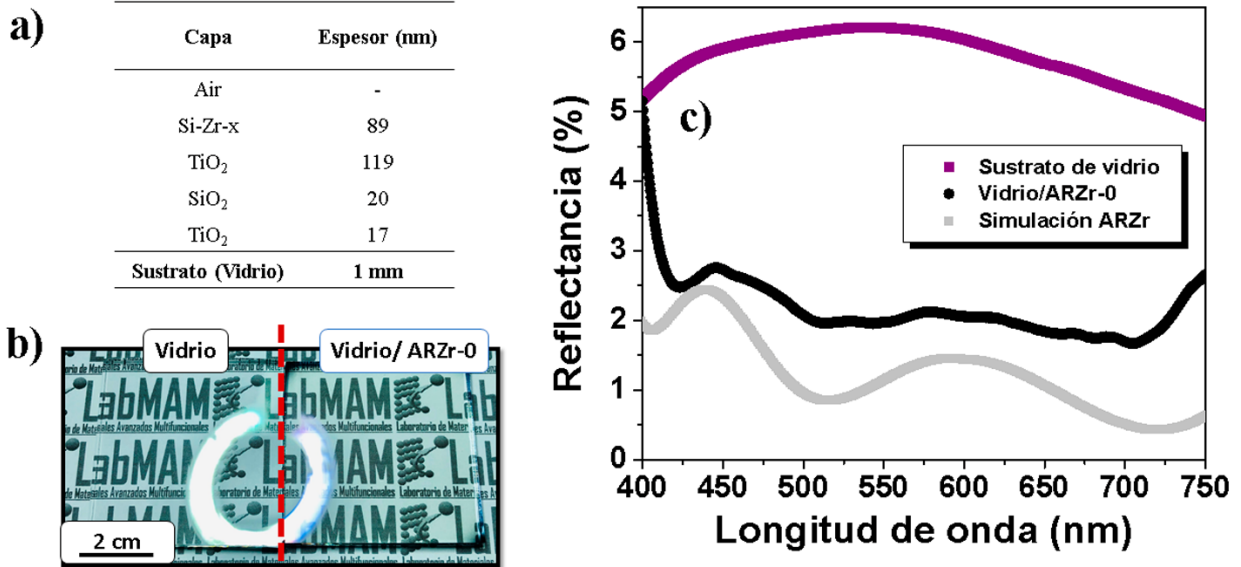


Fig. 3-23. (a) Diseño de espesor óptimo del sistema *ARZr*, (b) comparación de la muestra con *ARZr* y sustrato, (c) incluyendo la simulación de reflectancia del diseño *ARZr* obtenido por software.

3.4.1 Caracterización microestructural del sistema multicapa *ARZr*.

Utilizando *FE-SEM* para observar la morfología de las multicapas *ARZr* (Fig. 3-24), se observa que en la sección transversal (imagen insertada) de las muestras se identifica la estructura columnar porosa de la capa más gruesa de TiO₂ seguidamente de una capa sin morfología definida denominada Si-Zr-X (X=15, 20, 25 y 30), de la cual se discutirá con mayor profundidad más adelante. Conjuntamente, en la Tabla 10, se reporta la influencia de la potencia en el blanco de circonia sobre el contenido atómico de Zr y el tamaño de grano en las muestras *ARZr*.

Potencia aplicada al blanco de ZrO ₂ (W)	Muestras a temperatura ambiente	Contenido de Zr (% atómico) Medido por XPS	Tamaño de grano (nm) Medido por FE-SEM
0	ARZr-0	0	30 ± 2
15	ARZr-15	1,1	34 ± 7
20	ARZr -20	3,1	44 ± 7
25	ARZr -25	6,3	56 ± 7
30	ARZr -30	11,2	58 ± 9

Tabla 10. Correlación entre la potencia aplicada al blanco de ZrO₂, el contenido atómico de Zr y el tamaño de grano de las muestras *ARZr*.

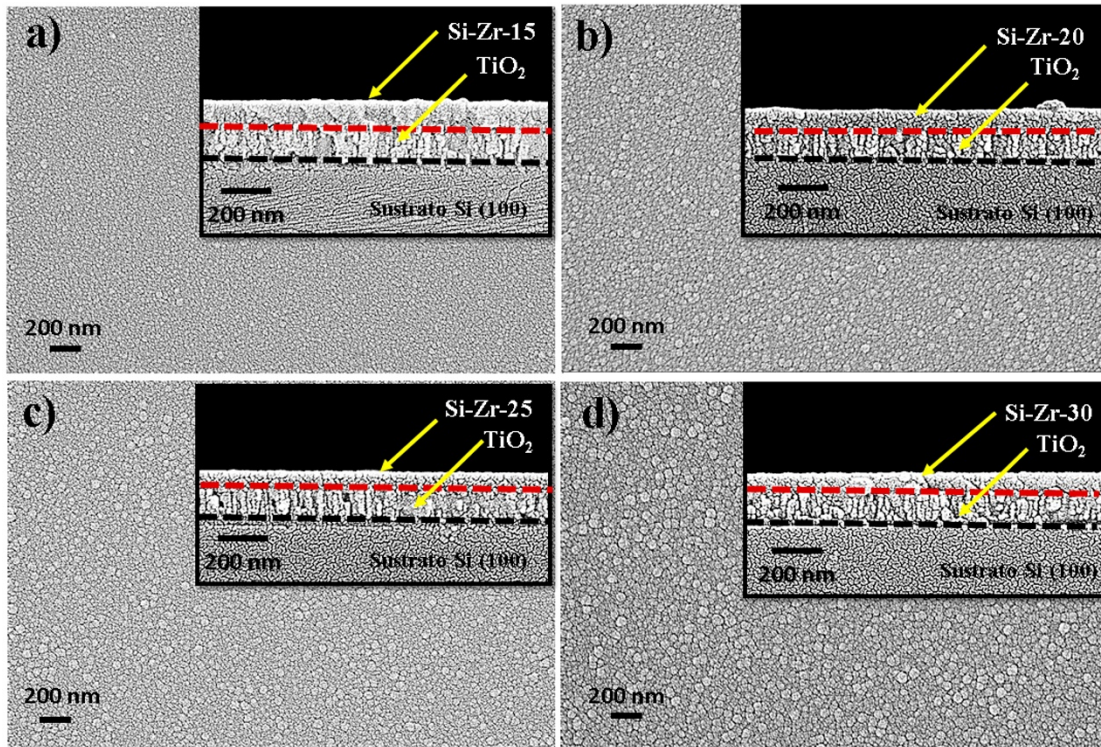


Fig. 3-24. Micrografías *FE-SEM* del sistema multicapa *ARZr* (a) *ARZr*-15, (b) *ARZr*-20, (c) *ARZr*-25 y (d) *ARZr*-30.

Por otra parte, se puede identificar el tamaño de grano en una vista superior de las muestras de la capa Si-Zr-X, observando que al correlacionar el tamaño de grano con la potencia aplicada al blanco de ZrO_2 (Fig. 3-24(a) – Fig. 3-24(d)), hay un aumento en el tamaño de grano de hasta un 41 % además de su porosidad entre la muestra *ARZr*-15 (Fig. 3-24(a)) y la muestra *ARZr*-30 (Fig. 3-24(b)). Según la literatura un recubrimiento con un tamaño de grano pequeño y una superficie suave, es benéfico al ocasionar menor pérdida de luz por dispersión [23,68] y presenta un buen desempeño mecánico [155,157,260].

Respecto a la cristalinidad de las muestras *ARZr*, al igual que en el diseño *ARC* mencionado en la sección 3.3.2, presentan una estructura amorfa como se muestra en la Fig. 3-25(a). Esto se atribuye a la baja energía proporcionada al sistema durante el depósito por la fuente *RF* aplicada sobre los blancos cerámicos de SiO_2 y ZrO_2 [77,86,221,263]). Sin embargo, al utilizar *XRD* con ángulo rasante, se detectó la presencia de fase cristalina anatasa proveniente de la capa de TiO_2 cuando la muestra es sometida a un recocido de 400 °C (Fig. 3-3(a)). En la Fig. 3-25(b) se muestra el patrón de difracción en un rango 2θ entre 20 a 60° de la muestra *ARZr*-30-400, evidenciando solo la presencia de la fase anatasa de la capa de TiO_2 , sin mostrar algún pico de difracción relacionado con la capa SiO_2 - ZrO_2 .

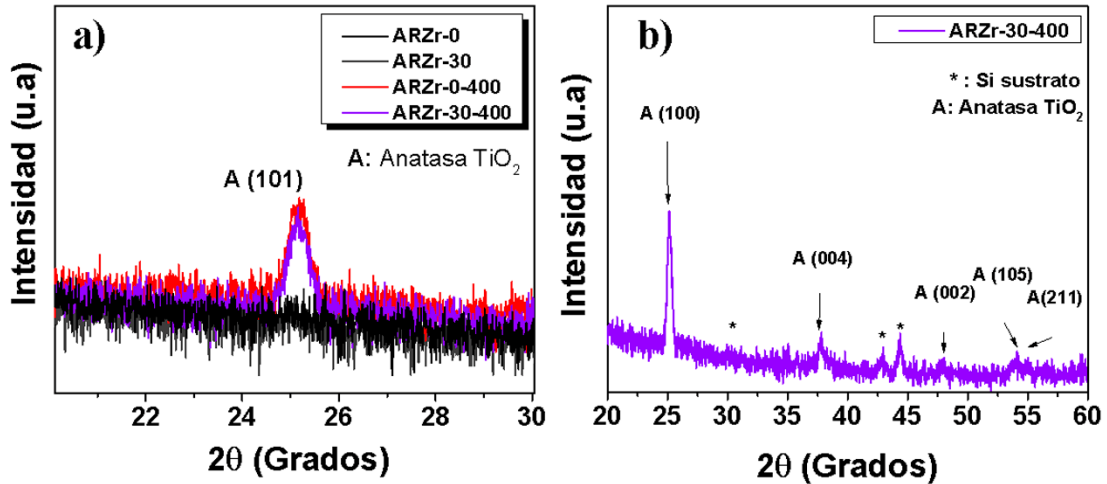


Fig. 3-25. Patrón de difracción de rayos X del sistema multicapa *ARZr* (a) comparación entre el sistema ARC y la muestra ARZr-30 y ARZr-30-400 y (b) ARZr-30-400.

A través de *TEM* en la Fig. 3-26, se analizó la microestructura de la muestra ARZr-30-400, encontrando en la monocapa de Si-Zr-30-400 una microestructura compuesta por dos zonas de diferente contraste, los cuales se podrían asociar a la matriz de SiO_2 rodeada por compuestos mixtos de $(\text{SiO}_2)_x(\text{ZrO}_2)_{x-1}$ enriquecido en SiO_2 , óxidos no estequiométricos tipo $\text{Zr}_x\text{O}_{2-x}$, y silicatos de circonio, los cuales son correlacionados con los resultados encontrados por *XPS*. Sin embargo, se observó un daño causado por el haz de electrones originando un cambio en la morfología producto de la recristalización como se observa en la Fig. 3-26(a) y Fig. 3-26(b) enmarcada con un círculo amarillo. Además, se observan granos columnares y porosidad remanente del tratamiento térmico en la capa Si-Zr-30, así como en la capa de TiO_2 .

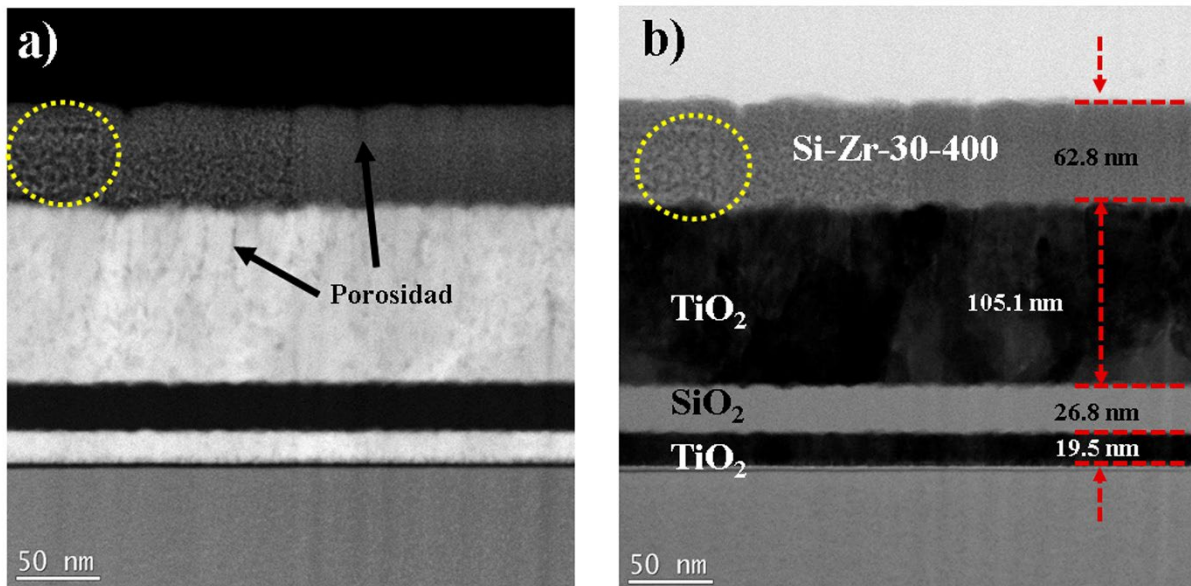


Fig. 3-26. Micrografía *TEM* de la sección transversal de la muestra ARZr-30-400, (a) *HAADF*, (b) Campo oscuro (*BF*).

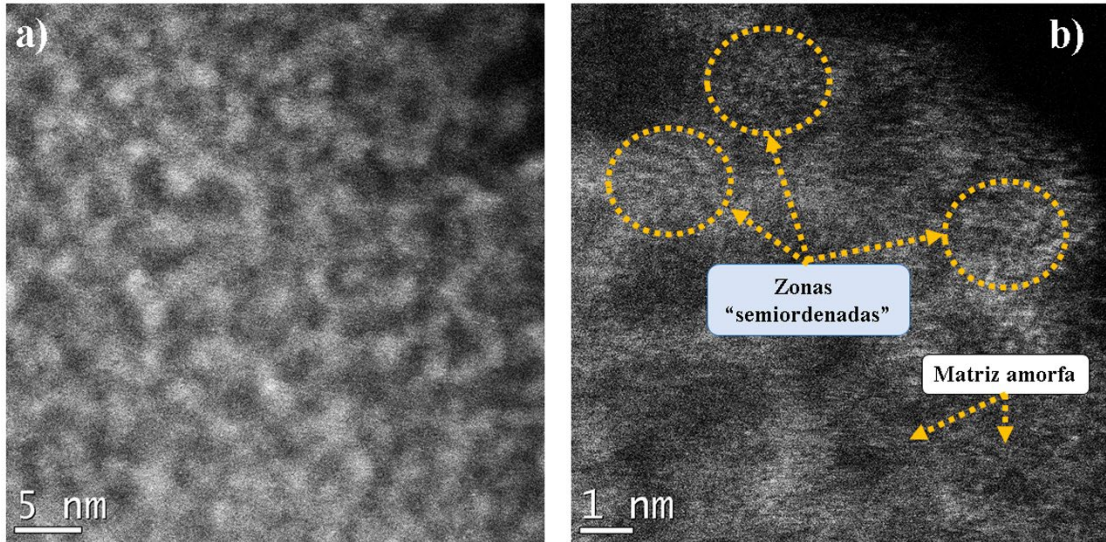


Fig. 3-27. Micrografía *TEM-BF* de la sección transversal de la capa Si-Zr-30-400 de muestra ARZr-30-400, (a) zona del centro de la muestra, (b) zona del borde.

Complementando el análisis realizado en la Fig. 3-26, se ha realizado un aumento en la magnificación de la capa Si-Zr-30-400 en el centro (Fig. 3-27(a)) y en el borde de la capa (Fig. 3-27(b)) donde se corrobora la presencia de dos fases presentes en la capa, sin evidencia un ordenamiento preferencial de largo alcance, sin embargo, se puede destacar en la Fig. 3-26(b), zonas puntuales “semiordenadas”, lo cual confirma que la temperatura de recocido aplicado al material no fue suficiente para generar un reordenamiento estructural como se mostró por *XRD*.

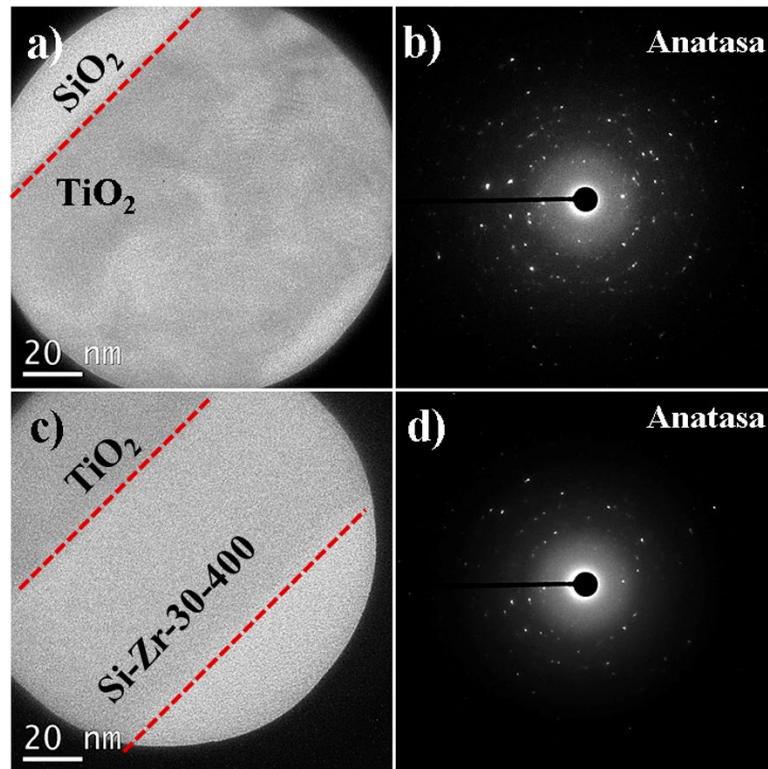


Fig. 3-28. Micrografía *TEM - BF* de la sección trasversal de la muestra ARZr-30-400 (a) capa TiO_2 , (b) *SAED* de la capa de TiO_2 , (c) capas de Si-Zr-30-400 y TiO_2 y (d) *SAED* las capa Si-Zr-30-400 y TiO_2 .

Un análisis cristalográfico de la muestra realizado mediante *SAED* al sistema multicapa *ARZr* (Fig. 3-28(a) y Fig. 3-28(d)), confirma que la capa de TiO_2 , efectivamente posee una estructura tetragonal fase anatasa como se observó a través de *XRD*. En este caso, se utilizó el patrón de difracción de electrones de la anatasa (Fig. 3-28(b)) y se solapa con la capa *Si-Zr-30-400* (Fig. 3-28(c)), detectando solo el patrón de difracción (Fig. 3-28(d)) la fase anatasa proveniente de la capa de TiO_2 , lo cual confirma la amorfisidad de la capa *Si-Zr-30-400*.

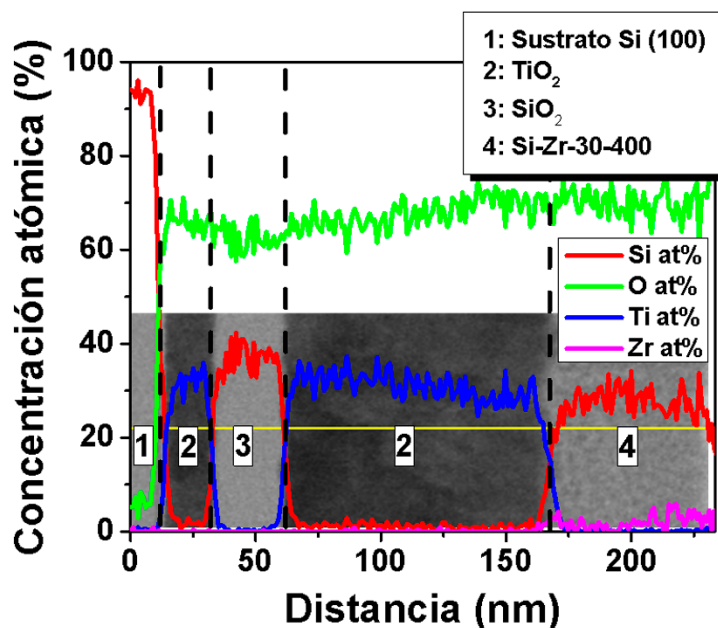


Fig. 3-29. Micrografía *TEM - BF* de la sección transversal con perfil *EDS* de composición elemental de la muestra *ARZr-30-400*.

En relación con la composición química de la muestra *ARZr-30-400* (Fig. 3-29), se realizó un análisis composición en perfil de la muestra, para detectar posibles contaminaciones entre capas posterior al tratamiento térmico, encontrando que la migración de especies entre capas no es significativa, y detectando una concentración promedio de *Zr* en la capa *Si-Zr-30-400* de 6 % atómico. Debido al tiempo de exposición y carga de la muestra es posible que esta cantidad sea menor comparado con los resultados de *XPS* al obtener menor cantidad de cuentas y tiempo de exposición del detector. No obstante, si se compara el *EDS* en perfil con otras técnicas como *GD-OES* (Anexo 6.1.4 Fig. 6-4), el análisis composicional en perfil por *EDS*, permite conocer de manera explícita una relación entre la composición química y el espesor de cada capa incluso con espesores menores de 20 nm.

Luego, para obtener más información de la composición de la muestra, se realizó un mapeo composicional como se ilustra en la Fig. 3-30. De acuerdo con los resultados obtenidos, se evidencia que hay una distribución homogénea de *Zr* en la muestra sin importar el cambio de la morfología en la capa (zonas con diferentes contrastes), evidenciando que es una capa rica en silicio y oxígeno, complementando el análisis realizado por *XPS*.

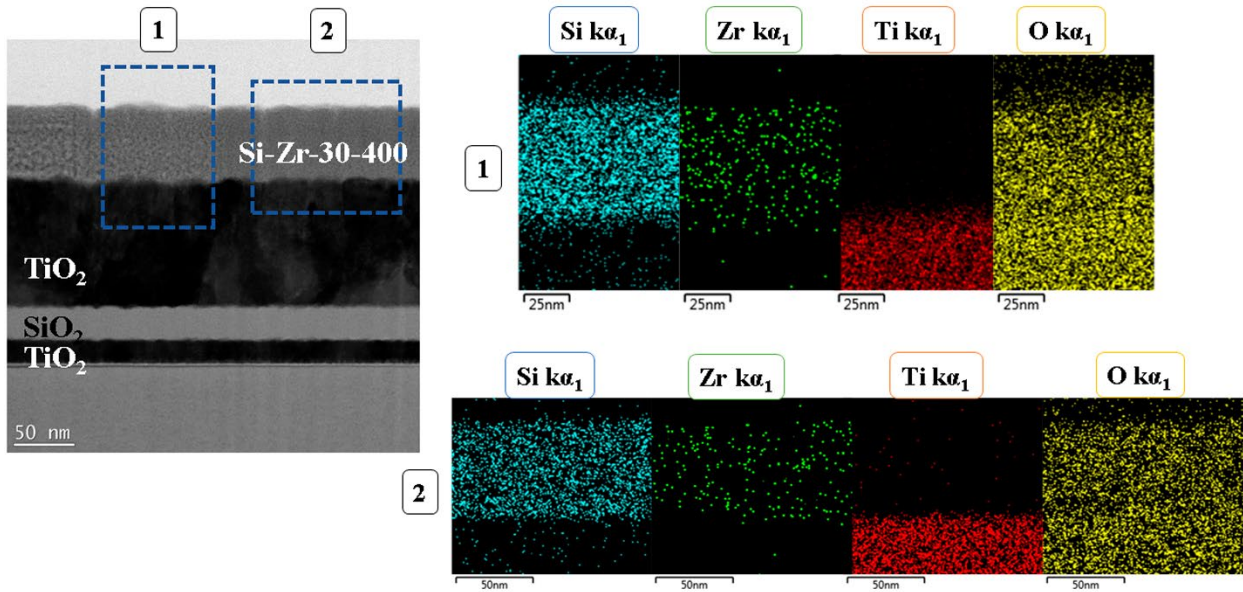


Fig. 3-30. Micrografía *TEM - BF* de la sección transversal con mapeo composicional *EDS* de la muestra *ARZr-30-400* en dos zonas diferentes.

Adicionalmente, se confirmó la difusión de especies principalmente de silicio a la capa de TiO_2 , sin embargo, es un contenido inferior a 2 % atómico de silicio, lo cual no fue significativo para generar un cambio microestructural en la capa de TiO_2 como se observa en la Fig. 3-28.

3.4.2 Caracterización óptica del sistema multicapa *ARZr* sobre vidrio.

La reflectancia del sistema multicapa *ARZr*, revelan dos comportamientos reflectantes en el rango UV-Vis (Fig. 3-31(a)). En el rango UV (330-400 nm de longitud de onda), se observa una reflectancia máxima de las muestras de hasta un 45 % de la luz UV, lo cual es una respuesta óptica esperada en función de la protección del panel solar respecto al exceso de radiación UV lo cual modifica y daña el polímero adhesivo que se encuentra entre el vidrio protector y la celda solar (Fig. 1-3). En este caso, el cambio en el porcentaje reflejado de la muestra *ARZr* se puede atribuir al espesor de las capas de TiO_2 , las que sirven como bloqueo de la radiación UV [121]. No obstante, la concentración de Zr en la muestra, podría disminuir la reflectancia en el rango UV, disminuyendo la eficiencia del bloqueo de los recubrimientos *ARZr* a la radiación UV [142].

Respecto al rango visible (400-750 nm) se observa que los recubrimientos *ARZr* (Fig. 3-31(b)), exhiben un comportamiento antirreflectante de banda ancha tipo W [143,232] con dos máximos en la reflectividad de la muestra. El desplazamiento de la curva hacia el azul estaría relacionado al espesor de la capa de TiO_2 que tiene un índice de refracción alto [141]; mientras que el aumento de la reflectancia se podría atribuir al efecto del contenido de Zr en la muestra. Al incrementar el contenido de Zr, incrementa el índice de refracción disminuyendo la transmitancia de la capa de SiO_2 , como lo han reportado en anteriores trabajos [142,151], lo que se corrobora en la Fig. 3-9.

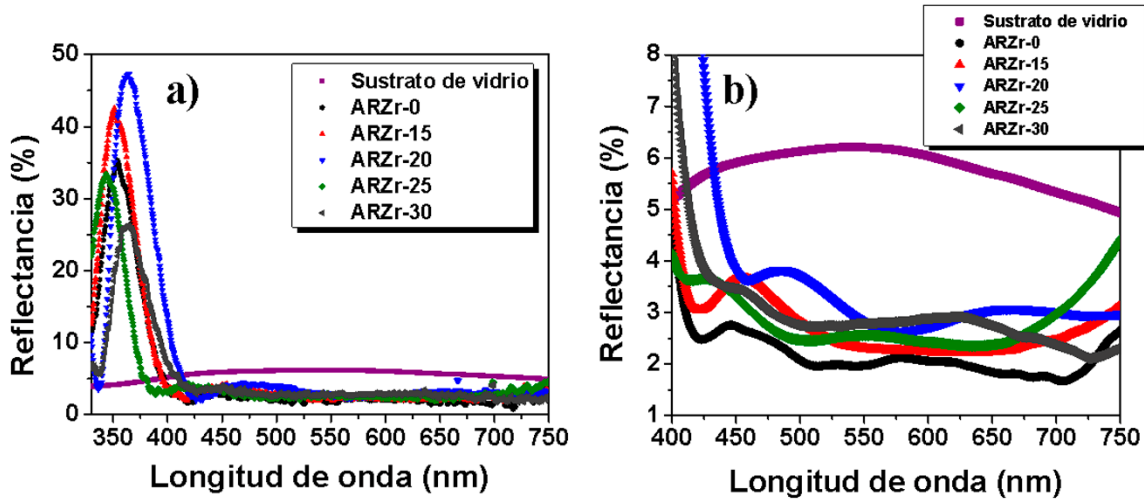


Fig. 3-31. Reflectancia vs longitud de onda del sistema multicapa *ARZr*: (a) en un rango de 330 a 750 nm y (b) de 400 a 750 nm.

En la Fig. 3-32, se nota con mayor claridad el efecto antirreflectante de las muestras donde se observa una disminución de la reflectancia en 550 nm de longitud de onda hasta un 2 % comparado con un 6 % de la reflectancia del vidrio sin recubrimiento.

Profundizando en la discusión anterior, es notable el incremento de hasta el 1,0 % de la reflectancia al incrementar el contenido de circonio (Tabla 10) entre a la muestra *ARZr*-30 (11 % atómico) y la muestra *ARZr*-0 (0 % atómico), lo que se debería al aumento del índice de refracción. Por otra parte, se observa que el tratamiento térmico de recocido a 400 °C a las muestras *ARZr* (Fig. 3-32), muestran un incremento aproximadamente entre un 0,4 a un 0,5 % de la reflectancia en relación con la muestra sin recocido (RT). Sin embargo, la comparación de sistemas multicapa *ARZr* respecto al sustrato de vidrio, muestran una reflectancia de hasta un 57 % menor con el máximo contenido de Zr (11 % atómico para la muestra *ARZr*-30-400), conservando su condición de recubrimientos antirreflectantes. El aumento de la reflectancia en las muestras estaría relacionado a la densificación de las capas producto de la recristalización además de la transformación de fase de amorfo a anatasa de la capa TiO_2 como se discutió en la sección 3.3.1.

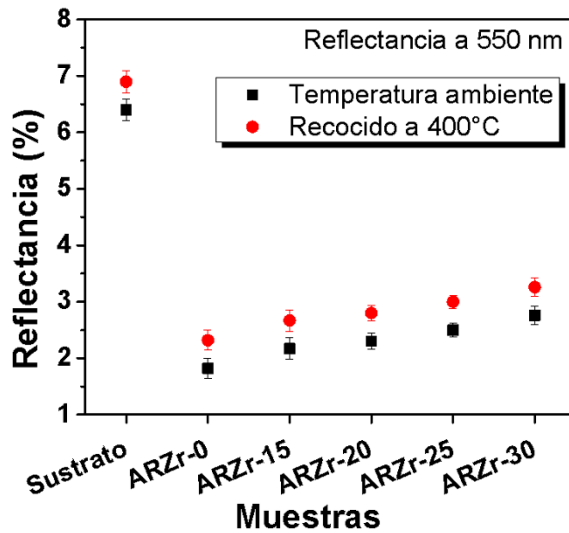
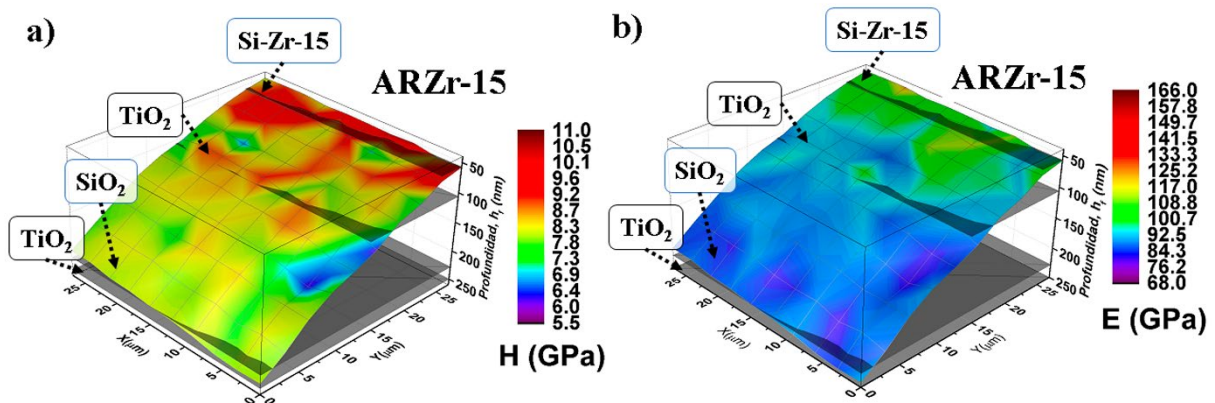


Fig. 3-32. Reflectancia del sistema multicapa *ARZr* con y sin tratamiento térmico a 550 nm de longitud de onda.

3.4.3 Propiedades mecánicas del sistema multicapa *ARZr* sobre vidrio.

Considerando la metodología para el análisis de los diagramas 3D del mapeo de propiedades mecánicas mencionado en la sección 3.3.2, en la Fig. 3-33 y Fig. 3-34 se presentan los resultados del valor de la dureza y módulo de elasticidad en las muestras *ARZr* sin y con tratamiento térmico. En este contexto, los resultados obtenidos para la mayor profundidad de penetración de 250 nm reflejan las propiedades mecánicas de los sistemas multicapa. Se puede correlacionar una zona intermedia para profundidades de penetración entre 228 y 106 nm a las propiedades mecánicas de las capas más gruesas de TiO_2 y Si-Zr-X ($X=15,20,25$ y 30), mientras que los resultados para la profundidad más baja (< 84 nm) se pueden atribuir a la capa superior de Si-Zr-X . En la Fig. 3-33(a), se pueden identificar las zonas intermedias entre la capa de Si-Zr-15 y la capa de TiO_2 , zonas con menores valores de dureza (zonas azul claro) y módulo de Young (zonas violetas), atribuyendo a defectos (porosidad) en la muestra. En las zonas más superficiales (< 84 nm), hay un incremento de los valores de dureza y módulo de Young, siendo atribuido a la matriz amorfa de SiO_2 con trazas de ZrO_2 (~ 1 % at) con grano promedio de 34 nm y una distribución homogénea como se observó en las micrografías de *FE-SEM* (Fig. 3-24(a)).

A medida que incrementa la cantidad de ZrO_2 (1 a 11 % atómico) en la muestra *ARZ*, se observa una disminución de propiedades mecánicas, como se observa al comparar las propiedades mecánicas mostradas en los gráficos de las Fig. 3-33(c) y Fig. 3-33(d) (3 % atómico de Zr) y Fig. 3-33(g) y Fig. 3-33 (h), (11 % at de Zr) con la muestra *ARC-RT* o *ARZr-0* (Fig. 3-21(a) y Fig. 3-21(b)) y *ARZr-15* (Fig. Fig. 3-33a y Fig. 3-33b) con un 1 % atómico de Zr. Este comportamiento se puede atribuir a la formación de mezcla de fases compuesta SiO_2 , ZrO_2 y silicatos de subóxidos de la capa superior del sistema multicapa como se mostró en la Fig. 3-25 y los resultados de *XPS* (Fig. 3-7), afectando el desempeño de demás capas inferiores hasta el sustrato. Estos resultados se han evidenciado en sistemas de monocapas compuestas por compuestos mixtos de SiO_2 - ZrO_2 , encontrando una concentración de Zr mínimo en la matriz de SiO_2 antes de disminuir sus propiedades mecánicas producto de formación de fases metaestables con menores desempeños mecánicos [262].



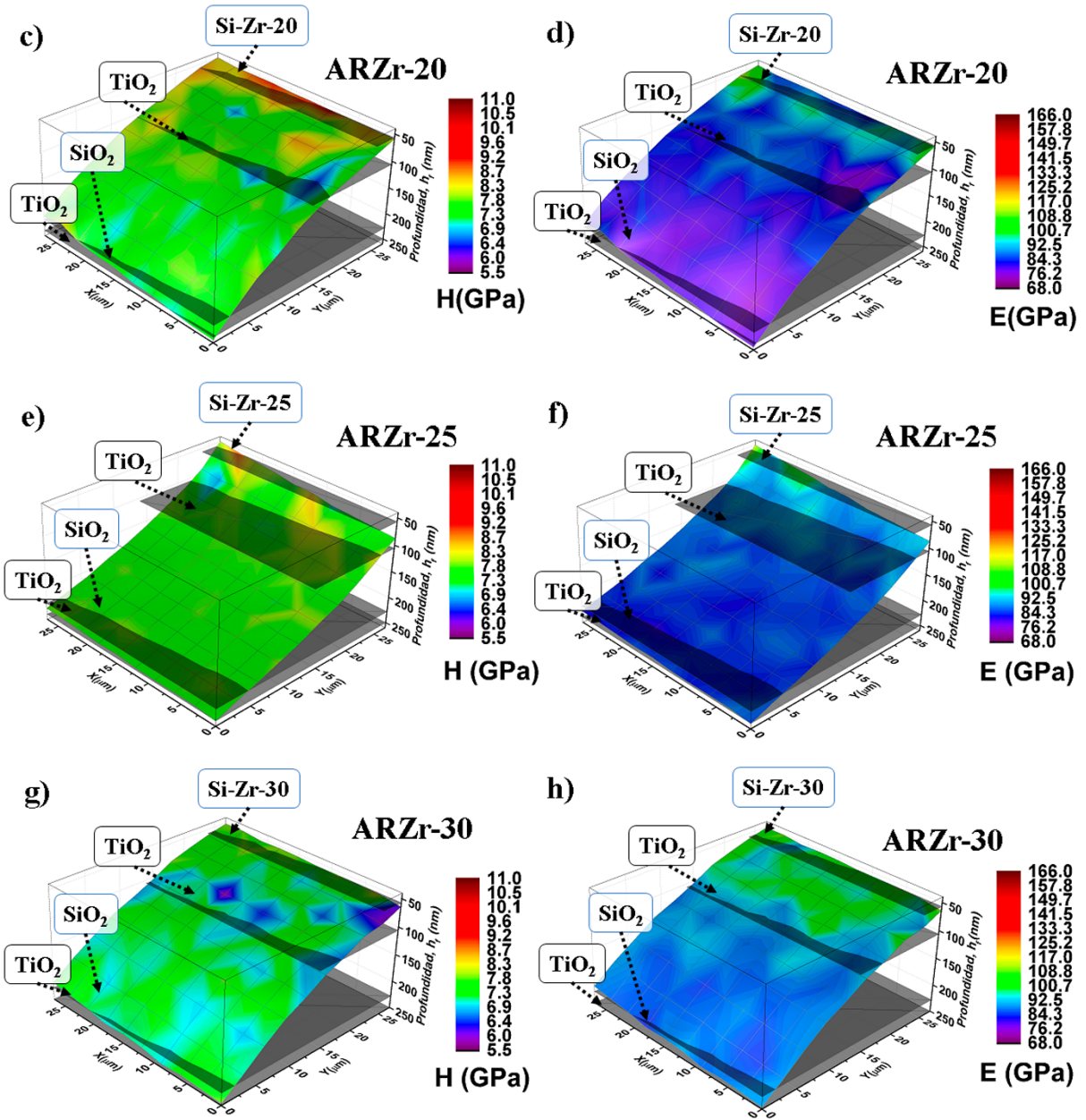
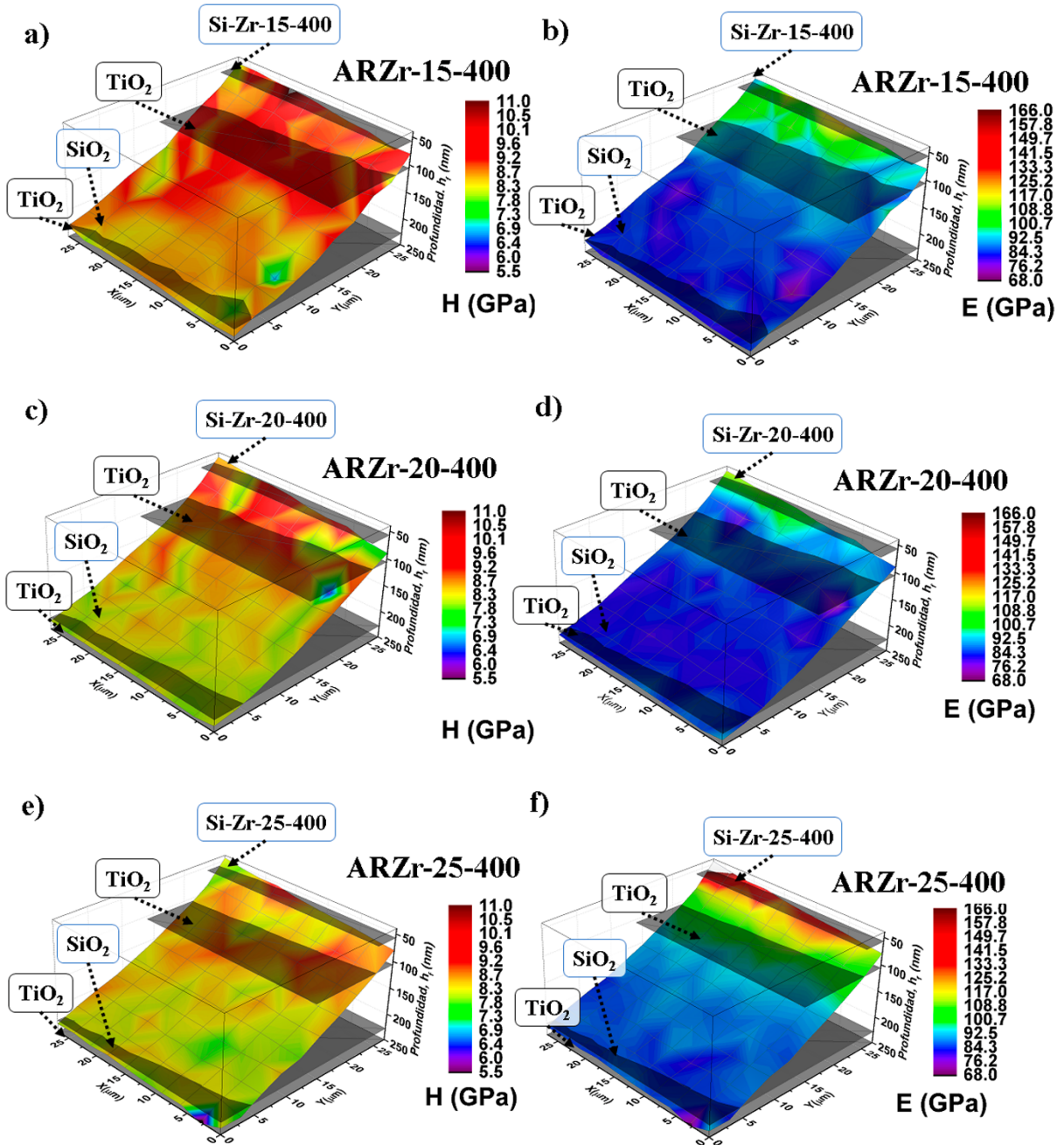


Fig. 3-33. Mapeo de la dureza (a, c, e y g) y el módulo de Young (b, d, f, h) para las muestras *ARZr* sin tratamiento térmico, utilizando una carga variable y profundidad de penetración (entre 70 y 250 nm).

Posterior al tratamiento térmico de 400 °C, se observa un aumento de las propiedades mecánicas de las muestras *ARZr* como se observa en la Fig. 3-34 respecto a las muestras sin tratar térmicamente (Fig. 3-33), identificando diferentes zonas atribuidos a las propiedades mecánicas del sistema multicapa, la sinergia de propiedades mecánicas entre la capa de TiO₂ y Si-Zr-X al cambiar la penetración máxima del indentador como se analizó en la figura. Este incremento de propiedades mecánicas estaría relacionado a la densificación, homogenización del tamaño de grano y la transformación de fase de amorfo a cristalino de la capa de TiO₂ (fase anatasa) mostrado anteriormente en los resultados de *XRD* (Fig. 3-25) y *TEM* (Fig. 3-26) fruto de la recristalización al aplicar el tratamiento de recocido.



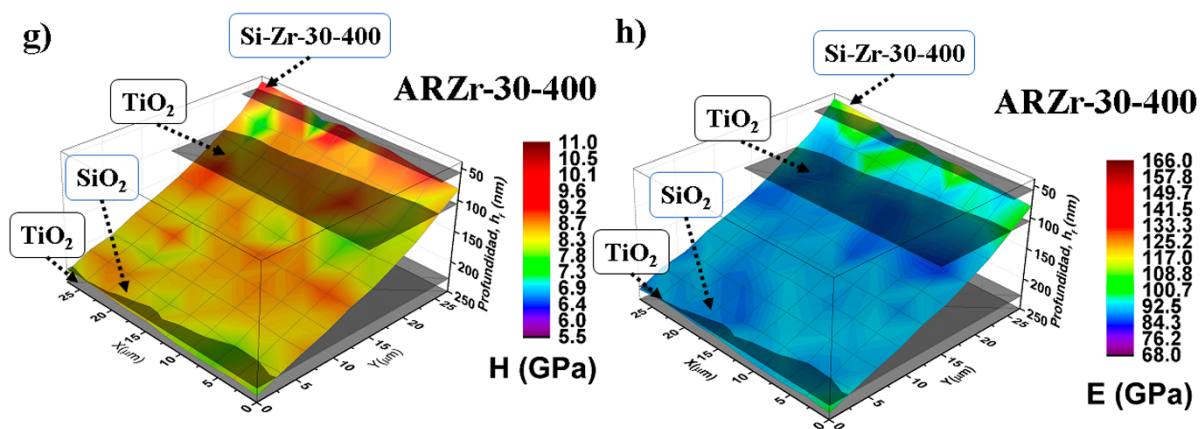


Fig. 3-34. Mapeo de la dureza (a, c, e y g) y el módulo de Young (b, d, f, h) para las muestras *ARZr* con recocido a 400 °C, utilizando una carga variable y profundidad de penetración (entre 70 y 250 nm).

No obstante, se mantiene la tendencia de disminución de la dureza producto del aumento de la concentración de circonio en la matriz de SiO_2 , atribuido también a la porosidad remanente después del tratamiento térmico de la muestra (Fig. 3-34(c), Fig. 3-34(e), y Fig. 3-34(g)), como se muestra en las micrografías de *FE-SEM* y *TEM*. Adicionalmente hay un aumento en el módulo de elasticidad en las zonas entre las capas de *Si-Zr-25-400* y *Si-Zr-30-400* y TiO_2 (Fig. 3-33(f) y Fig. 3-33(h)) posiblemente por el ordenamiento local en la matriz amorfa mostrada por *TEM* (Fig. 3-27(b)) y el aumento de ZrO_2 en la matriz amorfa de SiO_2 , lo que induciría mayor elasticidad en la capa producto del enlace *Si-Zr* [153].

García-Heras y colaboradores[153], reportaron un incremento en los valores de dureza para muestras con recubrimientos compuestos por 50-50 % de ZrO_2 y SiO_2 . En general, la fragilidad del sistema con recubrimiento es mayor para las muestras compuestas por óxidos mixtos de ZrO_2 y SiO_2 . En ese caso, la sustitución de ZrO_2 por SiO_2 aumentó la microdureza y la fragilidad del recubrimiento. Por consiguiente, las muestras con recubrimientos de sílice pura fueron más frágiles que las recubiertas con películas de sol-gel ZrO_2 y $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$.

Al introducir los valores de dureza y módulo de elasticidad obtenidos del mapeo al modelo matemático mencionado en la sección 2.4.3 (Fig. 6-7), se obtuvieron los datos reales de dureza y módulo de elasticidad sin influencia del sustrato, los cuales se muestra en la Tabla 11.

Estos valores confirman la tendencia de reducción de dureza e incremento del módulo de elasticidad al incrementar el contenido de ZrO_2 en la capa de *Si-Zr-X* del sistema multicapa *ARZr*, revelando que el recubrimiento *ARZr-15-400* presenta las mejores propiedades mecánicas incrementando el valor de la dureza y módulo de elasticidad en un 35 y 32 % respectivamente, respecto al sustrato. Por otro lado, la muestra *ARZr-15-400* presenta una dureza mayor en un 13 % y un módulo de elasticidad menor en un 30 % respecto a la muestra *ARZr-30-400* la cual tiene la mayor cantidad de Zr (11 % atómico de Zr).

Muestra	Dureza (GPa)			Módulo de elasticidad (GPa)			H_f^3/E_f^2 (GPa)
	H_s experimental	H_f Calculado	ECM	E_s experimental	E_f Calculado	ECM	
ARZr -15	7,0± 0,2	10,4	0,08	75,6± 22	107,3	0,05	0,10
ARZr -20	7,0± 0,2	9,2	0,03	75,6± 22	121,2	0,06	0,05
ARZr -25	7,0± 0,2	8,4	0,03	75,6± 22	88,5	0,04	0,08
ARZr -30	7,0± 0,2	8,4	0,04	75,6± 22	119,3	0,05	0,04
ARZr -15-400	6,9± 0,7	10,6	0,03	67,2± 20	98,7	0,04	0,12
ARZr -20-400	6,9± 0,7	10,3	0,04	67,2± 20	107,2	0,09	0,09
ARZr -25-400	6,9± 0,7	9,9	0,05	67,2± 20	120,4	0,07	0,07
ARZr -30-400	6,9± 0,7	9,2	0,08	67,2± 20	129,2	0,04	0,05

Tabla 11. Propiedades mecánicas de los sistemas multicapa *ARZr* con y sin tratamiento térmico.

Por lo tanto, la muestra ARZr-30-400, presenta la mayor resistencia a la deformación plástica, relacionada con el parámetro H_f^3/E_f^2 incrementando un 39 % respecto al sustrato y un 17 % respecto a la muestra ARZr-0-400.

Por otra parte, Musil y colaboradores [142], elaboraron muestras de SiO₂ con bajos contenidos de Zr (< 3 % atómico) usando *magnetron sputtering* reactivo. En dicho trabajo, se utilizó un blanco metálico compuesto de Si/Zr (< 3 % atómico). Los depósitos obtenidos, mostraron excelentes propiedades mecánicas al reportar una resistencia a la deformación plástica (H^3/E^2) entre 0,14 hasta 0,31 GPa. Las variables respuestas (dureza y módulo de elasticidad) dependieron del porcentaje de oxígeno y potencia aplicada al blanco, siendo la muestra con mejores propiedades mecánicas la que se fabricó con mayor potencia aplicada al blanco y mayor presión parcial de oxígeno.

Al comparar los resultados de propiedades mecánicas este trabajo respecto a los resultados reportados por Musil y colaboradores [142], se puede inferir que la muestra ARZr-15-400, presentó propiedades mecánicas similares (Tabla 11) a la muestra de menores propiedades mecánicas (menor potencia aplicada al blanco y presión parcial de oxígeno) del trabajo de Musil. Una explicación para esta similitud podría ser la formación de sub-óxidos, ya que el sistema no se encuentra saturado en una atmósfera de oxígeno y por lo tanto estas fases metaestables podrían reducir las propiedades mecánicas comparadas con las muestras fabricadas en una atmósfera enriquecida con oxígeno.

3.5 Desgaste erosivo y caracterización de los mecanismos de daño en muestras *ARZr* sobre vidrio

Posterior al ensayo de erosión, se realizó una inspección visual de las muestras *ARZr* con y sin tratamiento térmico.

Se pudo identificar a través de microscopía óptica que el sustrato de vidrio presentó mecanismos de daño generales típico de materiales frágiles [19], mayoritariamente deformación elasto-plástica en dirección al flujo de partículas, grietas y zonas con fractura frágil, provocando cráteres como se muestra en la Fig. 3-35(a).

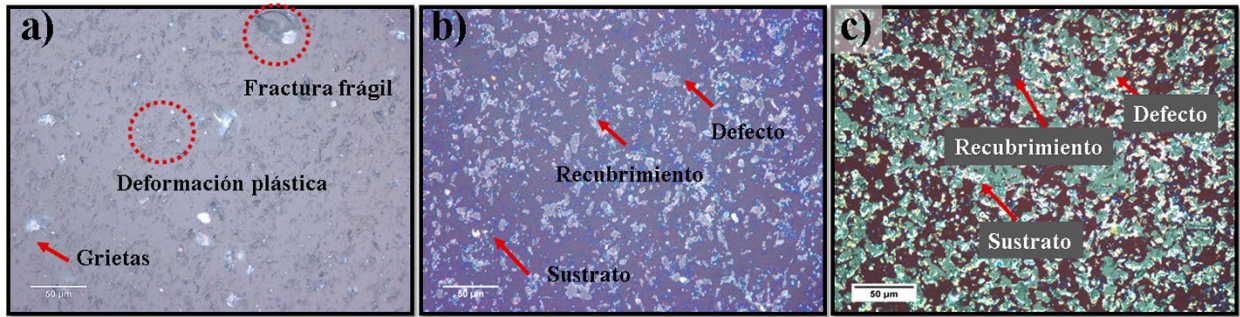


Fig. 3-35. Imágenes de microscopía óptica de la zona erosionada de (a) sustrato de vidrio, (b) muestra ARZr-15-400 y (c) ARZr-30.

En la comparación del daño entre las muestras con y sin recubrimiento, se detalla que las zonas de fractura frágil son menores en las muestras con recubrimiento, originando un cambio de color en la muestra en dichas zonas. En el caso del sustrato, presenta este tipo de daños como la zona de mayor brillo, mientras que, en el recubrimiento, se identifican diferentes matices color violeta, dependiendo del tipo de daño. Las zonas que presentan los defectos generados por la deformación plástica entre las partículas de impacto y la superficie generan zonas con una coloración diferente dispersando la luz. En el caso de la muestra ARZr-15-400 (Fig. 3-35(b)), es de color violeta claro y en la muestra ARZr-30 (Fig. 3-35(c)), es de color verde claro. Por lo tanto, la muestra que presenta mayor área defectuosa producto del ensayo de erosión es la muestra ARZr-30, mostrando mecanismo de daño típico de un material dúctil, mientras que la muestra ARZr-15-400 presenta zonas con deformación elasto-plástica y fractura frágil típica de un material frágil.

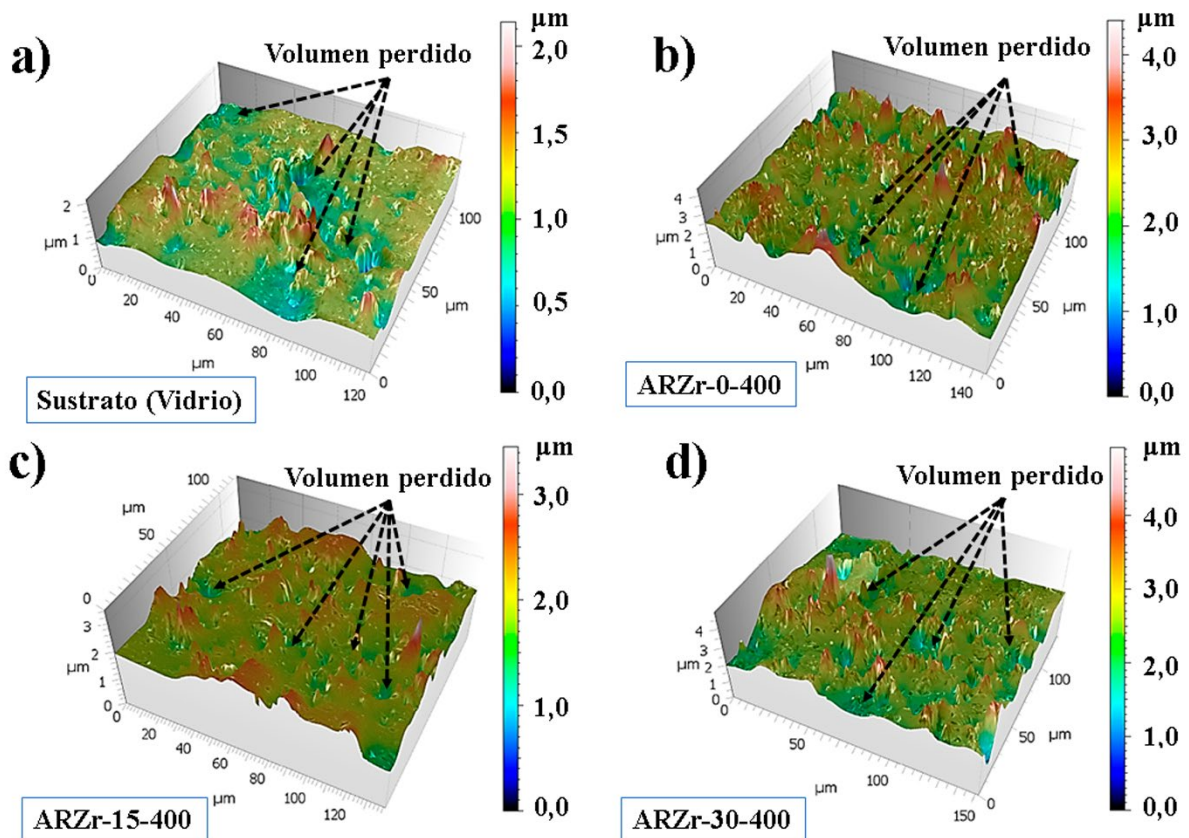


Fig. 3-36. Identificación del volumen perdido por erosión de las muestras (a) sustrato de vidrio, (b) ARZr-0-400, (c) ARZr-15-400 y (d) ARZr-30-400.

Partiendo de la reconstrucción 3D de las micrografías *SEM* (Fig. 3-36), se observó la profundidad alcanzada de los defectos generados por las partículas de arena impactada en la superficie de las muestras con y sin recubrimiento. En la Fig. 3-36, se identifica la profundidad máxima de los defectos en el sustrato (Fig. 3-36(a)), que es un 2 % mayor comparada con la muestra ARZr-0-400 (Fig. 3-36(b)). No obstante, la muestra ARZr-15-400 (Fig. 3-36(c)), mostró la menor profundidad máxima promedio de los defectos, comparada con el sustrato y la muestra ARZr-0-400 de un 26 % y un 24 % respectivamente. Sin embargo, la muestra ARZr-30-400 (Fig. 3-36(d)), mostró un aumento en la profundidad máxima promedio del defecto generado respecto a la muestra ARZr-15-400 en un 20 %, pero un 1 % menor que el sustrato.

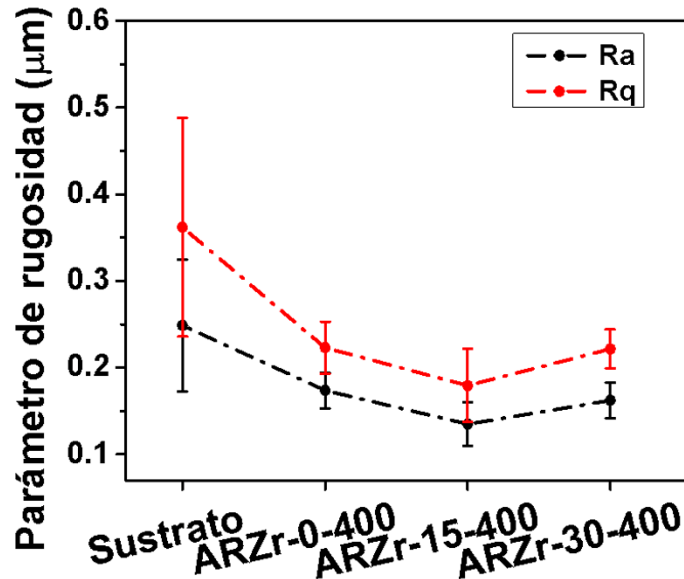


Fig. 3-37. Comparación de los parámetros de rugosidad Ra y Rq de las muestras *ARZr* tratadas térmicamente respecto al sustrato de vidrio.

Relacionado con la pérdida de volumen (Fig. 3-36) y con la resistencia al desgaste de las muestras, la topografía de las muestras se modifica cambiando los parámetros de rugosidad Ra y Rq como se ilustra en la Fig. 3-37. En el caso del sustrato de vidrio, se observa el mayor parámetro Ra y Rq con mayor error comparado con las muestras con tratamiento. A los parámetros de rugosidad Ra y Rq del sustrato con la muestra ARZr-0-400, se evidencia una disminución del 30 % y 38 % respectivamente. Adicionalmente, la posible explicación para este error es la aparición de cráteres mas grandes en la superficie producto de la fractura frágil del vidrio provocado por el crecimiento de las grietas laterales como se discutirá más adelante. Se observa que la rugosidad promedio (Ra) disminuye en un 28 % cuando la muestra tiene un tratamiento de recocido a 400C y un 1 % de Zr (muestra ARZr-15-400) comparada con la muestra ARZr-0-400 sin contenido de circonio. Sin embargo, cuando el contenido de circonio aumenta al 11 % (muestra ARZ-30-400) Ra y Rq aumentan en un 16 % y 19 % respecto a la muestra ARZr-15-400. Este incremento en la rugosidad estaría asociado con el incremento de la ductilidad de la muestra ARZr-30-400 y por lo tanto mayor deformación plástica generando mayores picos y valles aumentando la rugosidad. Este tipo de comportamiento también ha sido estudiado por Wiesinger y colaboradores [165], quienes observaron un incremento de hasta 10 veces más en el parámetro Rq para todos los tipos de muestras, lo cual confirmó un aumento en rugosidad de las superficies posterior a las pruebas continuas de tormenta de arena y polvo en materiales usados para aplicaciones fotovoltaicos. Según Bousser y colaboradores, la modificación superficial producida por la deformación plástica y, la

subsecuente pérdida de material como consecuencia del ensayo de erosión está directamente asociada con las propiedades mecánicas superficiales, además de la energía de impacto de las partículas [167].

Adicionalmente, se identificaron los principales mecanismos de desgaste erosivo producidos por el impacto de partículas sólidas en materiales frágiles (vidrio) como se muestran en la Fig. 3-38. Según la literatura, cuando un material frágil es impactado por partículas a una baja velocidad, se han identificado microgrietas superficiales (Fig. 1-30(a) y Fig. 1-31(b)). No obstante, cuando es impactado por partículas a elevadas velocidades, la superficie puede experimentar fractura frágil en el área impactada [191]. Desde otra perspectiva, en superficies de materiales dúctiles, se ha identificado alta deformación plástica producida por la velocidad de impacto de las partículas alta. Sin embargo, también se ha observado deformación elasto-plástica en materiales frágiles como el vidrio [15,165]. Adicionalmente, el impacto continuo de las partículas sobre la superficie induciría desprendimientos (o en el caso de recubrimientos delaminación) o pérdidas de material. En otras palabras, pérdida de material por fatiga subsuperficial.

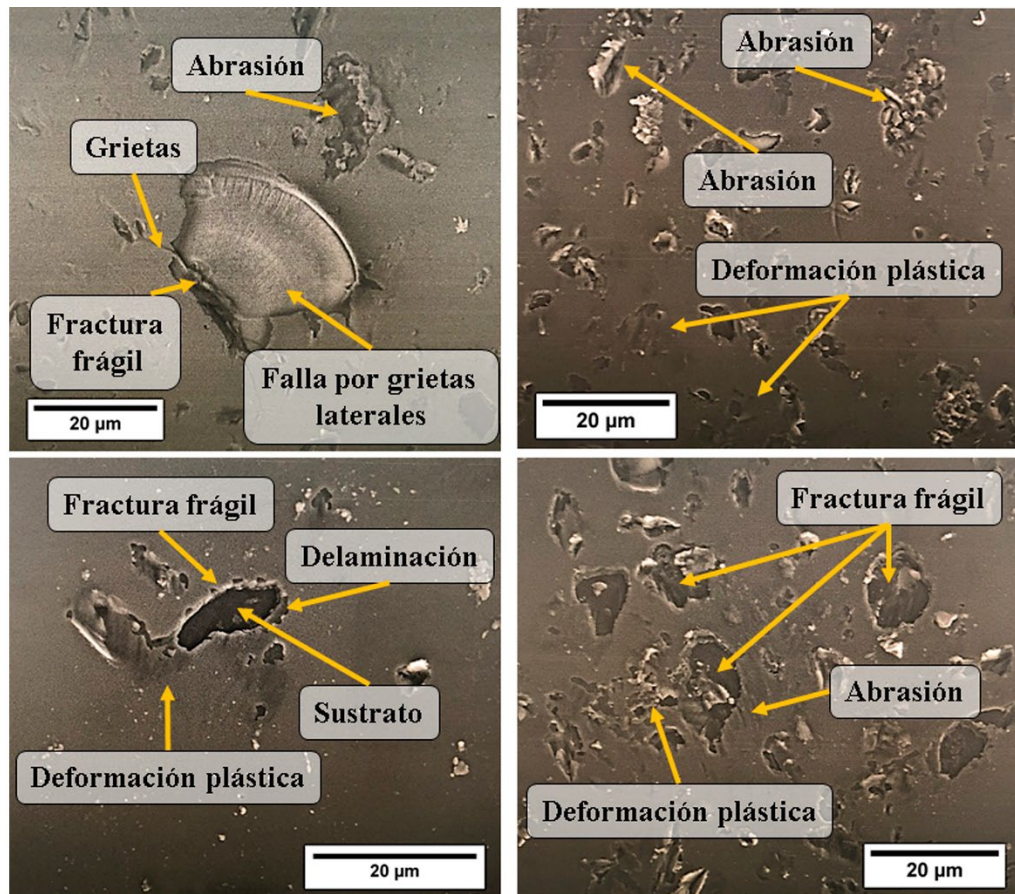


Fig. 3-38. Micrografías SEM de los mecanismos de desgaste de la muestra ARZr-30.

En este contexto, dentro de los principales mecanismos de desgaste erosivo [264], se pueden identificar en la probeta ARZr-30 (Fig. 3-38) deformación elasto-plástica producidas por impacto de partículas a velocidades media. Además, se identifica fallas en la superficie producto de fracturas frágiles por propagación de grietas laterales causado por la energía de impacto de las partículas en la superficie, generando fatiga localizada [168,186,265], Por otra parte, también se

identifican zonas de abrasión, la cual es generada cuando dos superficies en contacto en movimiento, presentan diferencias en la dureza, provocando que dicha partícula sea introducida o atrapada en medio de las superficies en contacto produciendo abrasión. Además, se observa delaminación del recubrimiento. Estos tipos de mecanismos de desgaste, son los principales responsables de disminuir la eficiencia óptica del recubrimiento antirreflectante, los cuales se discutirán más adelante.

Para complementar la caracterización por inspección óptica, se hizo una segmentación y cuantificación de los defectos en las muestras como se muestra en la Fig. 3-39. Para este análisis, se utilizó una herramienta para el tratamiento de análisis digital de imágenes, considerando la circularidad del defecto, ya sea por delaminación, agrietamiento, deformación plástica o exposición del sustrato como se detalló en la sección 3.5.

Por otra parte, se puede observar en la Fig. 3-39(b) que, las muestras tratadas térmicamente presentaron una disminución en el porcentaje de defectos comparados con las muestras a temperatura ambiente (Fig. 3-39(a)). En este caso, la muestra que tuvo mayor porcentaje de defectos circulares fue la muestra ARZr-30-400, reportando un valor de 33 %, reduciendo su porcentaje en área en un 12 % comparado con la muestra ARZr-30. Esta disminución de defectos en la muestra ARZr-30-400, estaría correlacionada con la microestructura más densa producto de la recristalización (Fig. 3-26), producto del tratamiento térmico y aumento en las propiedades mecánicas (Fig. 3-33), mostrando un incremento en la resistencia a la deformación plástica de un 20 % en comparación con la muestra ARZr-30. No obstante, la muestra ARZr-15-400 muestra una disminución del porcentaje de defectos de 9 % comparado la muestra ARZr-0-400, y a su vez un 33 % comparada con el sustrato de vidrio siendo la muestra con menor porcentaje de defectos generados por deformación elasto-plástica, grietas y cráteres en la superficie, lo cual estaría relacionado con un aumento de la integridad y vida útil del recubrimiento sobre el vidrio [19,262,266].

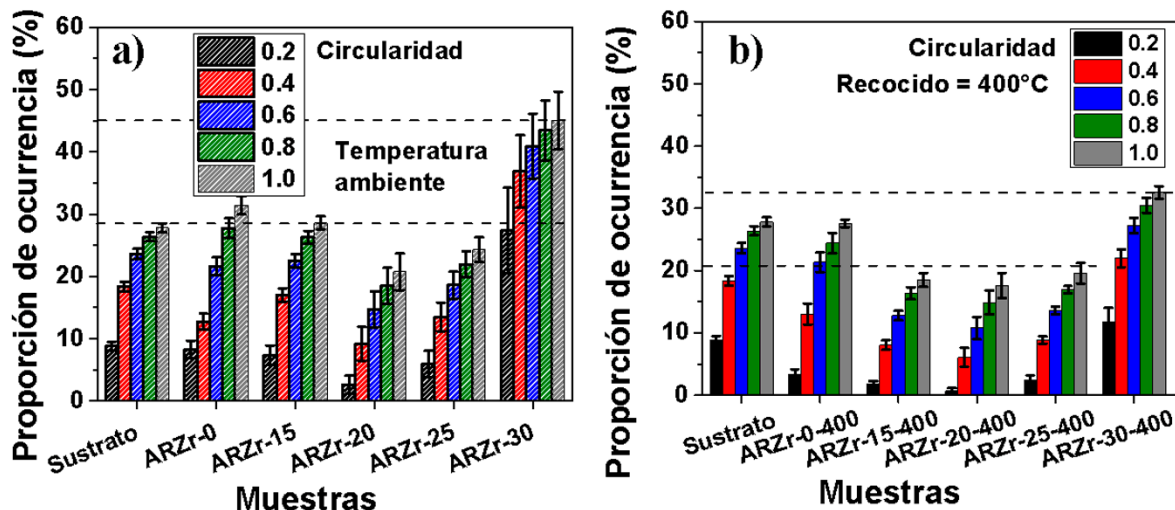


Fig. 3-39. Distribución de las formas de defectos en las muestras ARZr (a) a temperatura ambiente y (b) 400 °C de recocido.

Para complementar y entender los mecanismos de endurecimiento e integridad de los recubrimientos multicapa ARZr, se realizaron indentaciones cíclicas en el mismo punto (detallado en la sección 2.5.1) y de esta manera se pudo observar la dinámica del parámetro H^3/E^2 relacionado con la resistencia a la deformación plástica y el índice de plasticidad R_p (Fig. 3-40). En este caso

el valor de la dureza y el módulo de elasticidad está influenciado por el sustrato, para observar el desempeño real del sistema.

En la Fig. 3-40(a) y Fig. 3-40(c), se puede observar que la muestra ARZr-0 presenta inestabilidad en el parámetro H^3/E^2 y R_p cuando aumenta el número de ciclos, este comportamiento estaría relacionado con mecanismos de fractura que se están generando al interior de la capa de TiO_2 producto de la porosidad inter-columnar que se pudo observar a través de *TEM* en la Fig. 3-26(a), lo cual podría disminuir la resistencia a deformación plástica, soportando menores cargas debido a la fragilidad de la estructura (porosidad remanente) producto de los esfuerzos de compresión causados por el indentador [167,214,260,262,267]. En cambio, a medida que incrementa el contenido de Zr en las muestras, este comportamiento es más estable. Cuando el contenido de Zr incrementa hasta un 11 % atómico en la muestra ARZr-30, inicialmente presenta un mayor índice de plasticidad y bajo parámetro H^3/E^2 , ocasionando deformación plástica superficial a menores ciclos producto de la ductilidad de la muestra, sin embargo, se podrían generar mecanismos de endurecimiento por un incremento en la densidad de dislocaciones lo cual disminuyen el índice de plasticidad y aumentan el parámetro H^3/E^2 con el aumento de ciclos [167,214].

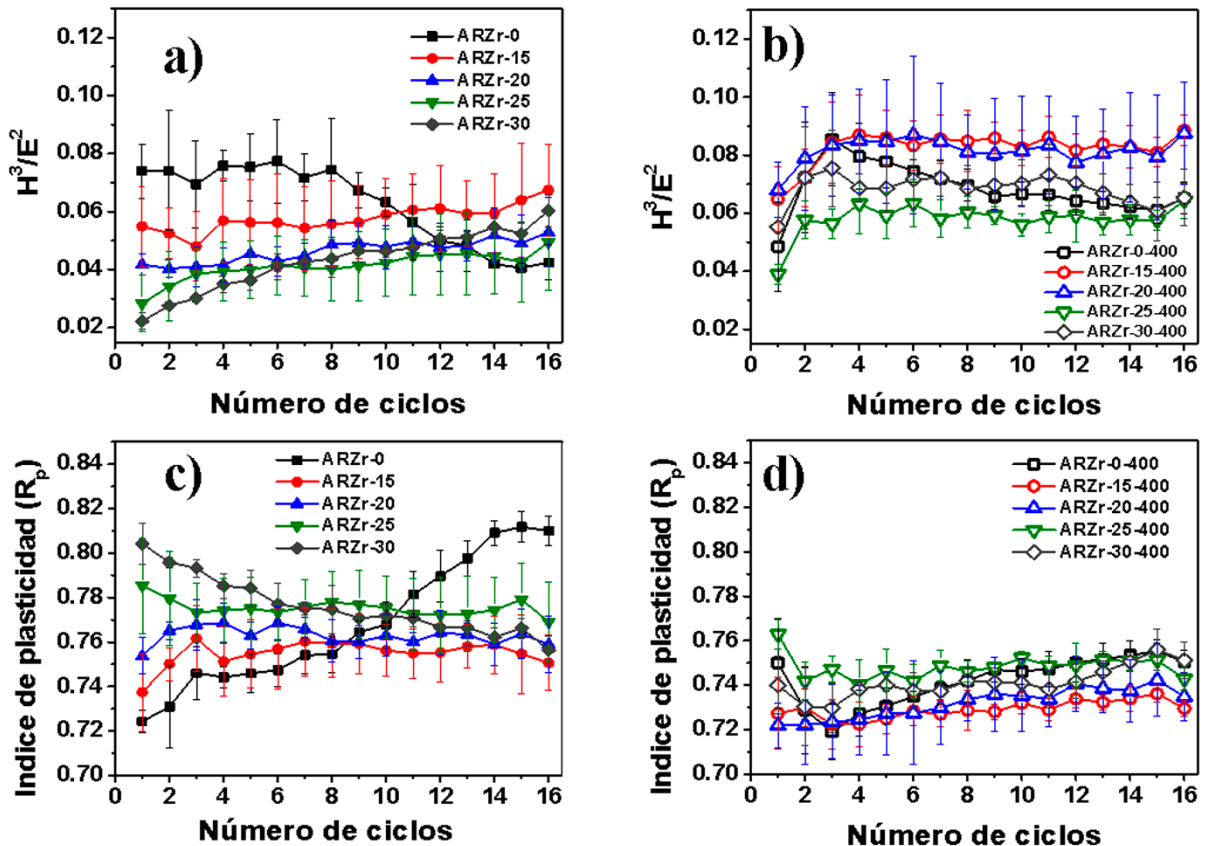


Fig. 3-40. Correlación entre el número de ciclos de indentaciones y los parámetros H^3/E^2 : (a) temperatura ambiente, (b) recocido a 400 °C y R_p (c) temperatura ambiente, (d) recocido a 400 °C en los sistemas multicapa ARZr.

Pese a este incremento de propiedades mecánicas, la transición de dúctil a frágil genera un aumento en el daño producido en el sistema multicapa y, por tanto, aumento en el área defectuosa como se observó en la figura Fig. 3-39(a) y Fig. 3-39(b).

Por otro lado, las propiedades mecánicas H^3/E^2 y R_p de las muestras tratadas a 400 °C mostradas en las Fig. 3-40(d) y Fig. 3-40(d) respectivamente, muestran que la transición de dúctil a frágil es más rápida (menos número de ciclos) comparada con las muestras sin tratamiento térmico, este comportamiento podría ser atribuido a la transición de fase de la capa de TiO₂ en las muestras ARZr, por lo tanto una mayor acumulación de energía posterior al impacto producto de un sistema multicapa más denso y con orientación preferencial, lo que incrementó las propiedades mecánicas (Fig. 3-34) y el sistema es más estable al incrementar el número de ciclos, provocando recubrimientos más resistentes. Como consecuencia de la concentración de Zr en las muestras, los recubrimientos con mayor contenido de Zr presentan menores propiedades mecánicas como se había reportado previamente en la sección 3.4.3.

En la Fig. 3-41(a) se muestra el alto y bajo desempeño óptico (reflejante) de las muestras ARZr en comparación con el sustrato antes y después del ensayo de erosión. En este caso se comparan la muestra ARZr-15-400 y ARZr-30 respecto al sustrato, encontrando que las muestras antirreflejantes aumentan la reflectancia (pierden transmitancia) posterior al ensayo en el rango UV-Vis (330 a 750 nm de longitud de onda), comprobando además que también hay una disminución de la reflectancia en el rango UV (330 a 400 nm), lo cual es perjudicial para los paneles solares debido a que aumenta la cantidad de luz UV que llega al polímero adhesivo, generando cristalización y degradación [268], provocando una disminución considerable de la cantidad de luz disponible para ser absorbida por la celda solar de silicio [55,259], disminuyendo así la eficiencia del panel solar en la generación de energía eléctrica [47,55,269]. Consecuentemente, en la Fig. 3-41(b), se observa que la muestra ARZr-15-400, desgastada, presenta una reflectancia similar a la muestra ARZr-30 sin desgastar en el rango 400 a 750 nm. No obstante, las muestras ARZr aun muestran una respuesta antirreflejante posterior al ensayo de erosión comparadas con el vidrio sin recubrimiento. Este tipo de comportamiento también han sido observado en estudios previos de antirreflejantes, pero en el caso de la investigación reportada por Wiesinger y colaboradores [266], no reportan la composición química de los sistemas ARC estudiados posiblemente por confidencialidad industrial.

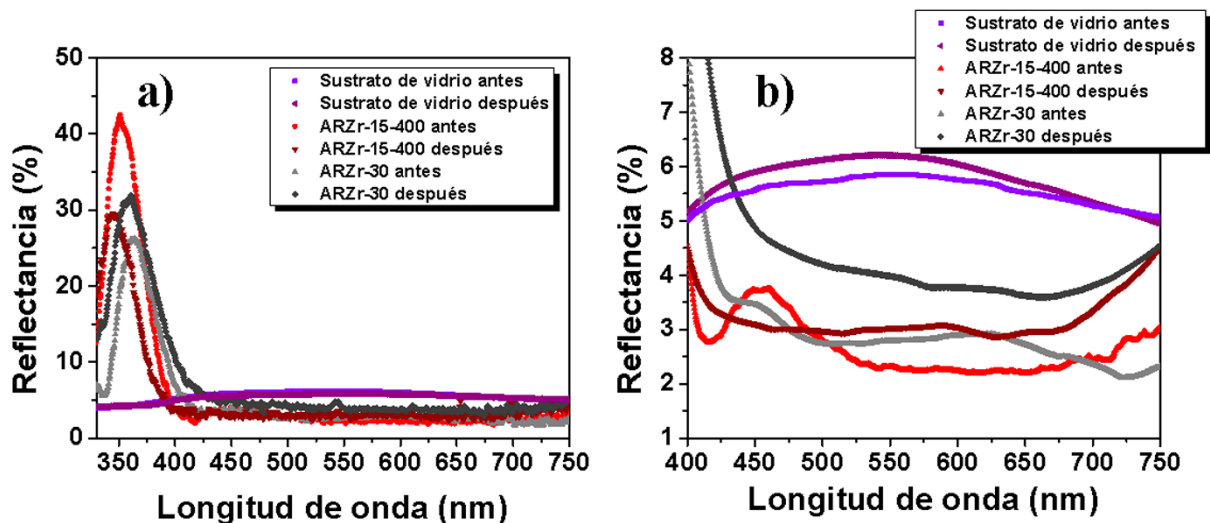


Fig. 3-41. Comparación antes y después de la prueba de erosión de las muestras con más y menos eficiencia óptica (reflectancia) (a) en un rango de longitud de onda de 330 a 750 nm y (b) en un rango de longitud de onda de 400 a 750 nm.

En el estudio de Wiesinger y colaboradores, encontraron que los *ARC* estudiados aumentaron la transmitancia del vidrio (compuesto por boro silicatos) hasta un 4,9 %. Sin embargo, perdieron rápidamente el desempeño óptico al ser sometidos a pruebas de desgaste por erosión de partículas, emulando las condiciones meteorológicas de una tormenta de arena. Además, se informa la importancia de aplicar un recubrimiento *ARC* sobre el vidrio para mejorar el rendimiento óptico, ya que el vidrio sin recubrimiento también experimentó una disminución en la transmitancia debido a las pruebas de erosión [266].

Al comparar la tasa de defectos ocasionados por el impacto de la arena en superficie de las muestras encontrados y su correlación con la respuesta óptica (reflectancia), en la Fig. 3-42(a) se muestra que, de los sistemas estudiados en este trabajo, las muestra *ARZr* con un contenido de Zr menor de 11 % (*ARZr-30* presenta un 11 %at de Zr), y sometidos a un post tratamiento de recocido a 400 °C, presentan la menor tasa de defectos, disminuyendo la dispersión de luz en la superficie (aumento de la reflectancia) y por tanto más resistentes al desgaste erosivo, conservando su condición de recubrimientos antirreflectantes.

En este caso, las muestras que exponen la mejor resistencia a la erosión (disminución en la tasa de defectos y tasa de erosión (Fig. 3-42(b)) respecto a la muestra de referencia *ARZr-0-400* (sin Zr), son las muestras *ARZr-15-400*, *ARZr-20-400* y *ARZr-25-400*. Por otro lado, se divisa un aumento hasta del 61 % de la muestra *ARZr-30-400* respecto a la muestra *ARZr-20-400* con menor tasa de desgaste.

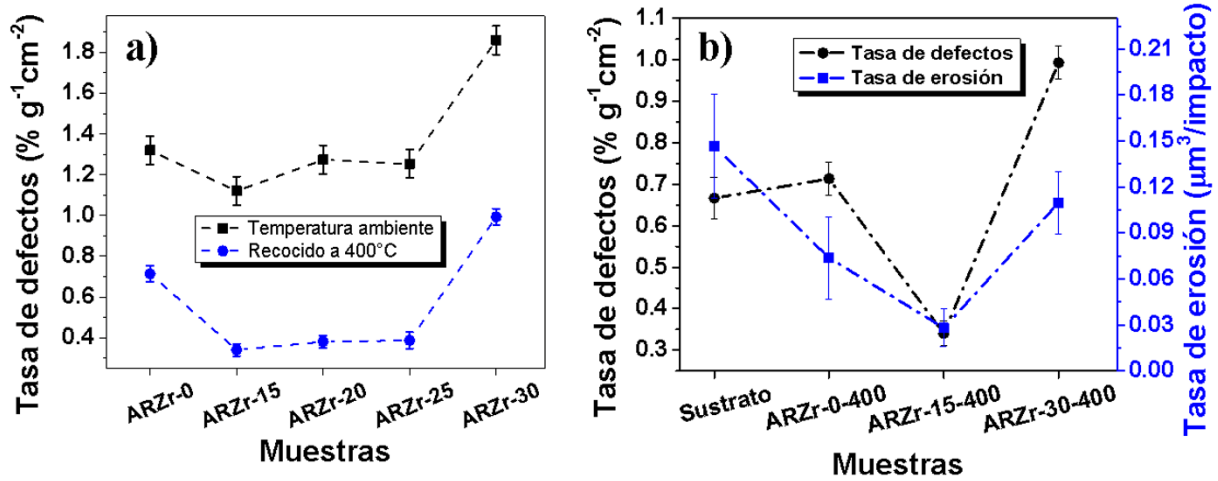


Fig. 3-42. (a) Tasa de defectos de las muestras *ARZr* con y sin recocido a 400 °C y (b) comparación de la tasa de defectos respecto a la tasa de erosión comparando el sustrato con las muestras *ARZr-0-400*, *ARZr-15-400* y *ARZr-30-400*.

Es importante observar que, la tasa de defectos calculada en términos a las propiedades ópticas de la muestra (eficiencia óptica) presenta discrepancias respecto a la tasa de erosión calculada con el volumen perdido de material (durabilidad). Esta diferencia radica en que los fenómenos de interferencia óptica en el sustrato (vidrio) sin recubrimiento son menores a los fenómenos de interferencia generado por los recubrimientos, por consiguiente, la diferencia entre la reflectancia medida antes y después del ensayo de erosión en el sustrato es menor en comparación a las muestras con recubrimiento *ARZr*. Pero cuando se calcula la tasa de erosión respecto al volumen perdido, se evidencia que incrementa la resistencia a la erosión del vidrio con recubrimientos aumentando su durabilidad. En este contexto, se confirma que la muestra *ARZr-0-*

400 y la muestra ARZr-15-400 disminuyen la tasa de erosión respecto al sustrato en un 49 % y 80 % respectivamente.

En estudios previos, Wiesinger y colaboradores [19], estudiaron recubrimientos *ARC* para aplicaciones en reflectores solares, utilizando sistemas multicapa de SiO₂ y TiO₂ en diferentes sustratos (vidrio y aluminio) mostrando que la menor tasa de defectos se detectó en las muestras de vidrio en un rango entre 0,3 a 0,5 % g⁻¹ cm², sometidos a pruebas de erosión en condiciones de laboratorio y en condiciones reales, hallando una correlación entre las condiciones del ensayo acelerado realizado en el laboratorio y la exposición de las muestras a las condiciones reales meteorológicas durante 20 meses. Además, la dependencia del ángulo de impacto de la arena y los efectos de la erosión podría confirmarse, ya que las partículas de arena que impactaron perpendicularmente provocaron una pérdida de reflectancia espectacular en los espejos de vidrio aproximadamente 4,6 veces mayor que las partículas que impactaron a un ángulo de 30°.

Comparando los valores la tasa de defectos reportados por la literatura [19], en relación a los valores reportados en este trabajo, se encontró que, el valor calculado en este trabajo para las muestras con mejor resistencia a la erosión, presentan similitud con los valores calculados de los mejores materiales diseñados por Wiesinger y colaboradores [19], considerando que la velocidad de las partículas empleada en este trabajo fue 4 veces superior y ángulos de impacto de arena bajos (30°), considerando que el mayor desgaste erosivo en este tipo de materiales es a 90° [19]. Cabe resaltar que la velocidad y el ángulo de impacto presentan una correlación con la tasa de defectos [19,167,214].

Por consiguiente, se evidencia una sinergia entre las propiedades ópticas, mecánicas y tribológicas que resulta en un aumento en el desempeño óptico (eficiencia) y en la resistencia a la erosión (durabilidad) del vidrio protector del panel solar en los recubrimientos antirreflectantes base TiO₂/SiO₂ con presencia y ausencia de ZrO₂, que permiten igualar e incluso superar las propiedades de los *ARC* convencionales y comerciales. Es decir, que los materiales obtenidos actúan como recubrimientos multifuncionales, los cuales pueden ser candidatos idóneos y así generar un impacto económico a nivel industrial y comercial, al disminuir los costos de mantenimiento en la reparación total o parcial de los componentes del panel solar, sirviendo como contribución a la meta proyectada al 2030, la cual hace referencia a mayor vida útil del módulo y la electrónica (> 35 años) y menor degradación de la eficiencia (< 0,3 % por año) [12].

CAPÍTULO 4:

4 CONCLUSIONES

En relación con los objetivos planteados en este trabajo y, en base a los resultados obtenidos de las películas de capa simple y multicapas fabricadas en este trabajo se puede concluir que:

- Se obtuvieron películas de capa simple de TiO_2 y SiO_2 y, SiO_2 dopada con ZrO_2 , observando que las características de las películas se vieron modificadas al cambiar parámetros como la corriente aplicada y la potencia en el blanco. El control de estas variables cruciales permitió regular la tasa de deposición y el espesor de las películas delgadas para obtener la respuesta óptica deseada.
- Se diseñó y fabricó un recubrimiento antirreflectante de banda ancha (400 y 750 nm) con reflectancias inferiores al 3 %, basado en TiO_2 y SiO_2 con el objetivo de mejorar las propiedades ópticas y mecánicas. El recocido a 400 °C del *ARC* produjo cambios tanto en la superficie como en el tamaño del grano e indujo la formación de la fase anatasa en la capa de TiO_2 . Además de las propiedades antirreflectantes, la muestra *ARC* con recocido térmico a 400 °C exhibió las mejores propiedades mecánicas de los recubrimientos *ARC* tratados térmicamente (500 y 600 °C). En comparación con la referencia, se observó una mayor dureza y un módulo de Young, de aproximadamente 47 % y 58 %, respectivamente. Además, la muestra *ARC*-400 mostró un aumento del 25 % de la relación H_f^3/E_f^2 , apuntando así hacia una resistencia mejorada contra la deformación plástica.
- También, se diseñó y fabricó un sistema multicapa basado en TiO_2 y SiO_2 y SiO_2 dopado con ZrO_2 (muestras denominadas *ARZr*). Se observó que el contenido de Zr en la matriz amorfa de SiO_2 , modificó la microestructura (crecimiento de grano proporcional al contenido de Zr), las propiedades ópticas y mecánicas del recubrimiento, incrementando el índice de refracción y reflectancia y disminuyendo sus propiedades mecánicas. Esto podría atribuirse a la mezcla de fases mixtas de tipo amorfo compuestas por silicatos de circonio y sub-óxidos de ZrO .
- Además, la microestructura, propiedades ópticas y mecánicas de las muestras *ARZr*, está fuertemente influenciada por la fase anatasa de la capa de TiO_2 inducida por el tratamiento térmico de recocido a 400 °C. La muestra *ARZr*-15-400 (1 % at de Zr) exhibió valores bajos de reflectancia (inferiores al 3 %) conservando sus propiedades antirreflectantes, y adicionalmente la muestra *ARZr*-15-400 exhibió las mejores propiedades mecánicas de los recubrimientos *ARZr*. Por lo tanto, la muestra *ARZr*-15-400, presenta la mayor resistencia a la deformación plástica, relacionada con el parámetro H_f^3/E_f^2 incrementando un 39 % respecto al sustrato y un 17 % respecto a la muestra *ARZr*-0-400, apuntando así hacia una resistencia mejorada contra la deformación plástica.
- Respecto a los resultados de erosión, las muestras con una concentración atómica de Zr menor a 3 %, expusieron la mejor resistencia a la erosión (disminución en la tasa de defectos y tasa de erosión) respecto a la muestra de referencia *ARZr*-0-400 (sin Zr). En este sentido, la probeta *ARZr*-15-400 mostró una reducción en la la tasa de defectos (debido al ensayo de erosión) y tasa de erosión del 52 % y 62 % respectivamente comparada con la probeta sin circonia y recocida a 400 °C. Adicionalmente, la probeta *ARZr*-15-400 mostró una reducción de la tasa

de erosión del 80 % frente al sustrato de vidrio. Por lo tanto, el aumento de la resistencia a la deformación plástica inducida por el recocido y el contenido de Zr en las muestras, se consideran factores importantes para mejorar la resistencia a la erosión, aumentando así la vida útil y eficiencia del *ARZr* utilizados en paneles fotovoltaicos. En consecuencia, los recubrimientos antirreflectantes con tratamiento posterior al recocido a 400 °C y contenido de circonio unifican dos aspectos complementarios, tales como propiedades mecánicas mejoradas (durabilidad extendida) y capacidades de recolección mejoradas en un rango de longitud de onda más amplio (mayor eficiencia).

5 SUGERENCIAS:

Como recomendaciones, respecto a las condiciones óptimas para generar un sistema antirreflectante de banda ancha (400-750 nm) base $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ con dopaje de ZrO_2 resistente a la erosión y mejor desempeño óptico debe cumplir las siguientes consideraciones:

- Superficie suave y homogénea.
- Tamaño de grano promedio de 30 nm.
- Bajo contenido de Zr (<11 %at).
- Atmosfera enriquecida con oxígeno.
- Baja porosidad tanto en la capa superior de $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$, así como en la capa más gruesa de TiO_2 .
- Fase anatasa con orientación preferente en el plano (101) de la capa de TiO_2 .

Estas condiciones permiten obtener recubrimientos antirreflectantes resistentes a la erosión, con propiedades mecánicas mejoradas (durabilidad extendida) y capacidades de recolección mejoradas en un rango de longitud de onda más amplio (mayor eficiencia).

TRABAJOS FUTUROS:

- Evaluar la influencia del oxígeno como segundo gas en el proceso *co-sputtering RF* sobre la microestructura, propiedades ópticas y mecánicas en la capa de SiO_2 dopada con ZrO_2 del sistema multicapa SiO_2 y TiO_2 .
- Estudiar el efecto de la masa acumulada de arena en el desempeño óptico y resistencia a la erosión del sistema multicapa SiO_2 y TiO_2 dopado con ZrO_2 .
- Analizar el efecto del ángulo de impacto en el desempeño óptico y resistencia a la erosión del sistema multicapa SiO_2 y TiO_2 dopado con ZrO_2 .

BIBLIOGRAFÍA

- [1] E.D. Palik, Handbook of optical constants of solids, Academic press, 1998.
- [2] H.A. Macleod, Chapter 3. Antireflection coatings In: Thin-film optical filters, Institute, CRC press, Taylor & Francis, Bristol, UK, 2018.
- [3] R. Hooke, Micrographia: or some physiological descriptions of minute bodies made by magnifying glasses, with observations and inquiries thereupon, Courier Corporation, 2003.
- [4] I. Newton, Opticks, or, a treatise of the reflections, refractions, inflections & colours of light, Courier Corporation, 1979.
- [5] A.R. Parker, 515 million years of structural colour, *J. Opt. A Pure Appl. Opt.* 2 (2000) R15.
- [6] M. Mazur, D. Wojcieszak, D. Kaczmarek, J. Domaradzki, S. Song, D. Gibson, F. Placido, P. Mazur, M. Kalisz, A. Poniedzialek, Functional photocatalytically active and scratch resistant antireflective coating based on TiO₂ and SiO₂, *Appl. Surf. Sci.* 380 (2016) 165–171. doi:10.1016/j.apsusc.2016.01.226.
- [7] J. Son, S. Kundu, L.K. Verma, M. Sakhuja, A.J. Danner, C.S. Bhatia, H. Yang, A practical superhydrophilic self cleaning and antireflective surface for outdoor photovoltaic applications, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 98 (2012) 46–51. doi:10.1016/j.solmat.2011.10.011.
- [8] P.S. Brown, B. Bhushan, Bioinspired, roughness-induced, water and oil super-philic and super-phobic coatings prepared by adaptable layer-by-layer technique, *Sci. Rep.* 5 (2015) 1–16. doi:10.1038/srep14030.
- [9] H.K. Raut, V.A. Ganesh, A.S. Nair, S. Ramakrishna, Anti-reflective coatings: A critical, in-depth review, *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 3779. doi:10.1039/c1ee01297e.
- [10] J. Fraunhofer, Joseph von Fraunhofer Gesannekte Schriften, Munich, Ger. (1888).
- [11] M.A. Green, S.P. Bremner, Energy conversion approaches and materials for high-efficiency photovoltaics, *Nat. Mater.* 16 (2016) 23–34. doi:10.1038/nmat4676.
- [12] S. Chu, Y. Cui, N. Liu, The path towards sustainable energy, *Nat Mater.* 16 (2017) 16–22. doi:10.1038/nmat4834.
- [13] B. Dudley, BP Statistical Review of World Energy, London, 2017.
- [14] CNE, Reporte mensual ERNC CNE, Chile, 2020.
- [15] M. Humood, A. Beheshti, J.L. Meyer, A.A. Polycarpou, Normal impact of sand particles with solar panel glass surfaces, *Tribol. Int.* 102 (2016) 237–248. doi:10.1016/j.triboint.2016.05.022.
- [16] A.A. Hegazy, Effect of dust accumulation on solar transmittance through glass covers of plate-type collectors, *Renew. Energy.* 22 (2001) 525–540. doi:10.1016/S0960-1481(00)00093-8.
- [17] H.K. Elminir, A.E. Ghitas, R.H. Hamid, F. El-Hussainy, M.M. Beheary, K.M. Abdel-Moneim, Effect of dust on the transparent cover of solar collectors, *Energy Convers. Manag.*

- 47 (2006) 3192–3203. doi:10.1016/j.enconman.2006.02.014.
- [18] M. Righeira Carnegie, A. Sherine, D. Sivagami, S. Sakthivel, Anti-reflection coatings with enhanced abrasion and scratch resistance properties, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 78 (2016) 176–186. doi:10.1007/s10971-015-3924-9.
- [19] F. Wiesinger, F. Sutter, A. Fernández-García, J. Reinhold, R. Pitz-Paal, Sand erosion on solar reflectors: Accelerated simulation and comparison with field data, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 145 (2016) 303–313. doi:10.1016/j.solmat.2015.10.036.
- [20] G. Nilsen, Development of an Abrasion-Resistant Antisoiling Coating for Front-Surface Reflectors, 2017.
- [21] J. Višniakov, A. Janulevičius, A. Maneikis, I. Matulaitienė, A. Selskis, S. Stanionytė, A. Suchodolskis, Antireflection TiO₂ coatings on textured surface grown by HiPIMS, *Thin Solid Films.* 628 (2017) 190–195.
- [22] S. Nezar, N. Saoula, S. Sali, M. Faiz, M. Mekki, N.A. Laoufi, N. Tabet, Properties of TiO₂ thin films deposited by rf reactive magnetron sputtering on biased substrates, *Appl. Surf. Sci.* 395 (2017) 172–179.
- [23] M. Mazur, D. Wojcieszak, J. Domaradzki, D. Kaczmarek, S. Song, F. Placido, TiO₂/SiO₂ multilayer as an antireflective and protective coating deposited by microwave assisted magnetron sputtering, *Opto-Electronics Rev.* 21 (2013) 233–238.
- [24] T.T.N. Nguyen, Y.H. Chen, M.Y. Chen, K.B. Cheng, J.L. He, Multifunctional Ti-O coatings on polyethylene terephthalate fabric produced by using roll-to-roll high power impulse magnetron sputtering system, *Surf. Coatings Technol.* 324 (2017) 249–256. doi:10.1016/j.surfcoat.2017.05.082.
- [25] J.J. Roa, V. Rico, M. Oliva-Ramírez, A.R. González-Elipe, E. Jiménez-Piqué, Nanoindentation and scratch resistance of multilayered TiO₂-SiO₂ coatings with different nanocolumnar structures deposited by PV-OAD, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 49 (2016) 135104.
- [26] L.I. Maissel, R. Glang, Handbook of thin film technology, New York McGraw-Hill, 1970, Ed. by Maissel, Leon I.; Glang, Reinhard. (1970).
- [27] W. Kern, Thin film processes II, Academic press, 2012.
- [28] R.F. Bunshah, Deposition technologies for films and coatings: developments and applications, Noyes Publications, 1982.
- [29] S. Ashok, Optimised model for community-based hybrid energy system, *Renew. Energy.* 32 (2007) 1155–1164.
- [30] J.M. Tour, C. Kittrell, V.L. Colvin, Green carbon as a bridge to renewable energy, *Nat. Mater.* 9 (2010) 871–874.
- [31] M. Peht, Dynamic life cycle assessment (LCA) of renewable energy technologies, *Renew. Energy.* 31 (2006) 55–71.
- [32] U.G. Yasa, M.N. Erim, N. Erim, M.O. Girgin, H. Kurt, Design of anti-reflective graded height nanogratings for photovoltaic applications, in: 2017 Int. Conf. Numer. Simul. Optoelectron. Devices, IEEE, 2017: pp. 25–26.

-
- [33] A.S. Sarkın, N. Ekren, Ş. Sağlam, A review of anti-reflection and self-cleaning coatings on photovoltaic panels, *Sol. Energy*. 199 (2020) 63–73.
- [34] P.K. Gupta, Renewable energy sources—A longway to go in India, *Renew. Energy*. 16 (1999) 1216–1219.
- [35] T.K. Ghosh, M.A. Prelas, *Energy resources and systems: volume 2: renewable resources*, Springer Science & Business Media, 2011.
- [36] M.V. Diamanti, M. Ormellese, M. Pedferri, Characterization of photocatalytic and superhydrophilic properties of mortars containing titanium dioxide, *Cem. Concr. Res.* 38 (2008) 1349–1353.
- [37] A. Goetzberger, V.U. Hoffmann, *Photovoltaic solar energy generation*, Springer Science & Business Media, 2005.
- [38] ASTM Standard, G173-03-Standard Tables for Reference Solar Spectral Irradiances: Direct Normal and Hemispherical on 37 Tilted Surface, 2003. 14 (2012).
- [39] L. Wald, *Basics in solar radiation at Earth surface*, (2018).
- [40] O. Mah, *Fundamentals of Photovoltaic Materials*. National Solar Power Research Institute, Inc., Calif. (1998).
- [41] P. Hersch, K. Zweibel, *Basic photovoltaic principles and methods*, Solar Energy Research Inst., Golden, CO (USA), 1982.
- [42] B. Parida, S. Iniyar, R. Goic, A review of solar photovoltaic technologies, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 15 (2011) 1625–1636.
- [43] R. Brendel, *Thin-film crystalline silicon solar cells: physics and technology*, John Wiley & Sons, 2011.
- [44] A.B. Meinel, M.P. Meinel, *Applied solar energy: an introduction*, STIA. 77 (1977) 33445.
- [45] M. Riordan, L. Hoddeson, Origins of the pn junction, *IEEE Spectr.* 34 (1997) 46–51.
- [46] I.S.E. Fraunhofer, *Photovoltaics Report 2015*, Fraunhofer Inst. Sol. Energy Syst. Freiburg, Ger. (2015).
- [47] M.A. Green, The path to 25 % silicon solar cell efficiency: History of silicon cell evolution, *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* 17 (2009) 183–189. doi:10.1002/pip.892.
- [48] H.-C. Chen, L.-B. Chang, M.-J. Jeng, C.-S. Lai, Characterization of laser carved micro channel polycrystalline silicon solar cell, *Solid. State. Electron.* 61 (2011) 23–28.
- [49] S.W. Glunz, R. Preu, D. Biro, *Crystalline silicon solar cells. State-of-the-art and future developments*, 2012. doi:10.1016/B978-0-08-087872-0.00117-7.
- [50] B. Dimmler, R. Wächter, Manufacturing and application of CIS solar modules, *Thin Solid Films.* 515 (2007) 5973–5978.
- [51] K. Kushiya, Key near-term R&D issues for continuous improvement in CIS-based thin-film PV modules, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 93 (2009) 1037–1041.
- [52] K. Kushiya, CIS-based thin-film PV technology in solar frontier KK, *Sol. Energy Mater.*

- Sol. Cells. 122 (2014) 309–313.
- [53] T. Ibn-Mohammed, S.C.L. Koh, I.M. Reaney, A. Acquaye, G. Schileo, K.B. Mustapha, R. Greenough, Perovskite solar cells: An integrated hybrid lifecycle assessment and review in comparison with other photovoltaic technologies, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 80 (2017) 1321–1344.
- [54] A. Huang, L. Lei, J. Zhu, Y. Yu, Y. Liu, S. Yang, S. Bao, X. Cao, P. Jin, Achieving high current density of perovskite solar cells by modulating the dominated facets of room-temperature DC magnetron sputtered TiO₂ electron extraction layer, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 9 (2017) 2016–2022. doi:10.1021/acsami.6b14040.
- [55] S. Sharma, K.K. Jain, A. Sharma, Solar Cells: In Research and Applications—A Review, *Mater. Sci. Appl.* 06 (2015) 1145–1155. doi:10.4236/msa.2015.612113.
- [56] A.G. Aberle, Surface passivation of crystalline silicon solar cells: a review, *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* 8 (2000) 473–487.
- [57] M.R. Patel, *Wind and solar power systems: design, analysis, and operation*, CRC press, 2005.
- [58] P. Sandwell, G. Duggan, J. Nelson, N. Ekins-Daukes, The environmental impact of lightweight HCPV modules: efficient design and effective deployment, *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* 24 (2016) 1458–1472.
- [59] Jason Svarc, Solar Panel Construction, *CLEAN ENERGY Rev.* (2019). <https://www.cleanenergyreviews.info/blog/solar-panel-components-construction>.
- [60] M. García, L. Marroyo, E. Lorenzo, M. Pérez, Soiling and other optical losses in solar-tracking PV plants in navarra, *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* 19 (2011) 211–217.
- [61] M. Piliouline, C. Cañete, R. Moreno, J. Carretero, J. Hirose, S. Ogawa, M. Sidrach-de-Cardona, Comparative analysis of energy produced by photovoltaic modules with anti-soiling coated surface in arid climates, *Appl. Energy.* 112 (2013) 626–634.
- [62] X. Zhang, A. Fujishima, M. Jin, A. V Emeline, T. Murakami, Double-layered TiO₂–SiO₂ nanostructured films with self-cleaning and antireflective properties, *J. Phys. Chem. B.* 110 (2006) 25142–25148.
- [63] Y. Zhang, T. Dun, J. Du, X. Liu, H. Li, Q. Dong, T. Liu, Y. Huang, H. Jia, Y. Mai, How double-glass laminated amorphous silicon solar modules break in the field: A case study, in: *2013 IEEE 39th Photovolt. Spec. Conf., IEEE, 2013*: pp. 3279–3283.
- [64] S.C. Pop, V. Abbaraju, B. Brophy, Y.S. Yang, S. Maghsoodi, P. Gonsalves, A highly abrasive-resistant, long-lasting anti-reflective coating for PV module glass, in: *2014 IEEE 40th Photovolt. Spec. Conf., IEEE, 2014*: pp. 2715–2719.
- [65] J. Wang, C. Yang, Y. Liu, C. Zhang, C. Zhang, M. Wang, J. Zhang, X. Cui, R. Ding, Y. Xu, Broadband antireflective double-layer mesoporous silica coating with strong abrasion-resistance for solar cell glass, *RSC Adv.* 6 (2016) 25191–25197.
- [66] S. Sutha, S. Suresh, B. Raj, K.R. Ravi, Transparent alumina based superhydrophobic self-cleaning coatings for solar cell cover glass applications, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 165 (2017) 128–137.

- [67] S. Yu, Z. Guo, W. Liu, Biomimetic transparent and superhydrophobic coatings: from nature and beyond nature, *Chem. Commun.* 51 (2015) 1775–1794.
- [68] S.H. Jeong, J.K. Kim, B.S. Kim, S.H. Shim, B.T. Lee, Characterization of SiO₂ and TiO₂ films prepared using rf magnetron sputtering and their application to anti-reflection coating, *Vacuum.* 76 (2004) 507–515. doi:10.1016/j.vacuum.2004.06.003.
- [69] S.E. Lee, S.W. Choi, J. Yi, Double-layer anti-reflection coating using MgF₂ and CeO₂ films on a crystalline silicon substrate, *Thin Solid Films.* 376 (2000) 208–213.
- [70] K. Ali, S.A. Khan, M.Z.M. Jafri, Effect of double layer (SiO₂/TiO₂) anti-reflective coating on silicon solar cells, *Int. J. Electrochem. Sci.* 9 (2014) 7865–7874.
- [71] T. Yamada, H. Nakamura, T. Sugiura, K. Sakuta, K. Kurokawa, Reflection loss analysis by optical modeling of PV module, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 67 (2001) 405–413.
- [72] Z.H. Lu, Q. Yao, Energy analysis of silicon solar cell modules based on an optical model for arbitrary layers, *Sol. Energy.* 81 (2007) 636–647.
- [73] G. Li, M. Bass, E. Van Stryland, *Handbook of Optics, ; Volume IV: Optical Properties of Materials, Nonlinear Optics, Quantum Optics.,* (2010).
- [74] R. Kronig, B.S. Blaisse, J.J. v d Sande, Optical impedance and surface coating, *Appl. Sci. Res. Sect. B.* 1 (1950) 63–76. doi:10.1007/BF02919929.
- [75] J.A. Dobrowolski, Optical properties of films and coatings, *Handb. Opt.* 1 (1995) 42–43.
- [76] C.H. Heo, S.-B. Lee, J.-H. Boo, Deposition of TiO₂ thin films using RF magnetron sputtering method and study of their surface characteristics, *Thin Solid Films.* 475 (2005) 183–188. doi:10.1016/j.tsf.2004.08.033.
- [77] J. Li, Y. Lu, P. Lan, X. Zhang, W. Xu, R. Tan, W. Song, K.-L. Choy, Design, preparation, and durability of TiO₂/SiO₂ and ZrO₂/SiO₂ double-layer antireflective coatings in crystalline silicon solar modules, *Sol. Energy.* 89 (2013) 134–142.
- [78] Y. Fink, J.N. Winn, S. Fan, C. Chen, J. Michel, J.D. Joannopoulos, E.L. Thomas, A dielectric omnidirectional reflector, *Science* (80-). 282 (1998) 1679–1682.
- [79] J.A. Dobrowolski, S.H.C. Piotrowski, Refractive index as a variable in the numerical design of optical thin film systems, *Appl. Opt.* 21 (1982) 1502–1511.
- [80] J.A. Dobrowolski, D. Poitras, P. Ma, H. Vakil, M. Acree, Toward perfect antireflection coatings: numerical investigation, *Appl. Opt.* 41 (2002) 3075–3083.
- [81] K.Q. Salih, N.M. Ahmed, Multilayer antireflection coatings model for red emission of silicon for optoelectronic applications, *Int. J.* (2009).
- [82] L. Han, H. Zhao, Surface antireflection properties of GaN nanostructures with various effective refractive index profiles, *Opt. Express.* 22 (2014) 31907–31916.
- [83] F.J. Pern, Z. Panosyan, A.A. Gippius, J.A. Kontsevov, K. Touryan, S. Voskanyan, Y. Yengibaryan, Diamond-like carbon coatings as encapsulants for photovoltaic solar cells, in: *Photovolt. Spec. Conf. 2005. Conf. Rec. Thirty-First IEEE, IEEE, 2005: pp.* 1339–1342.
- [84] Single Layer MgF₂ Anti-Reflective Coatings(Part No: SAR), Ultiquest Technol. Ltd.

- (2011). http://www.ultiquestcom.com/products/optics/coating_sar.html.
- [85] E. Kubacki, Illuminating Optical Components, SPIE Newsroom. (2004). doi:10.1117/2.5200411.0004.
- [86] J.T. Cox, G. Hass, Antireflection coatings for optical and infrared materials, *Phys. Thin Film.* 2 (1968) 239.
- [87] I.G.İ.G. Kavakli, K. Kantarli, Single and double-layer antireflection coatings on silicon, *Turkish J. Phys.* 26 (2002) 349–354.
- [88] W.H. Southwell, Gradient-index antireflection coatings, *Opt. Lett.* 8 (1983) 584–586.
- [89] J.-Q. Xi, M.F. Schubert, J.K. Kim, E.F. Schubert, M. Chen, S.-Y. Lin, W. Liu, J.A. Smart, Optical thin-film materials with low refractive index for broadband elimination of Fresnel reflection, *Nat. Photonics.* 1 (2007) 176.
- [90] M.F. Schubert, D.J. Poxson, F.W. Mont, J.K. Kim, E.F. Schubert, Performance of antireflection coatings consisting of multiple discrete layers and comparison with continuously graded antireflection coatings, *Appl. Phys. Express.* 3 (2010) 82502.
- [91] C.J. Brinker, A.J. Hurd, Fundamentals of sol-gel dip-coating, *J. Phys. III.* 4 (1994) 1231–1242.
- [92] P.G. ohne Reflexe, Deutsche Spezialglas AG, Grunenplan, FRG. (n.d.).
- [93] S. Walheim, E. Schäffer, J. Mlynek, U. Steiner, Nanophase-separated polymer films as high-performance antireflection coatings, *Science* (80-.). 283 (1999) 520–522.
- [94] C.E. Tracy, W. Kern, R.D. Vibronex, Sprayable titanium composition, (1980).
- [95] B.B. Shi, Z.Q. Ma, X. Tang, C.B. Feng, Multi-layer antireflection coatings for silicon solar cells using a sol-gel technique, in: *Sixth Int. Conf. Thin Film Phys. Appl.*, International Society for Optics and Photonics, 2008: p. 69843D.
- [96] D. Chen, Anti-reflection (AR) coatings made by sol-gel processes: a review, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 68 (2001) 313–336.
- [97] H. Dislich, P. Hinz, History and principles of the sol-gel process, and some new multicomponent oxide coatings, *J. Non. Cryst. Solids.* 48 (1982) 11–16.
- [98] E.K. Hussmann, Sol-gel coatings on large glass substrates for multilayer interference systems, in: *Key Eng. Mater.*, Trans Tech Publ, 1998: pp. 49–66.
- [99] N.P. Mellott, C. Durucan, C.G. Pantano, M. Guglielmi, Commercial and laboratory prepared titanium dioxide thin films for self-cleaning glasses: Photocatalytic performance and chemical durability, *Thin Solid Films.* 502 (2006) 112–120. doi:10.1016/j.tsf.2005.07.255.
- [100] A. Mills, J. Wang, M. Crow, G. Taglioni, L. Novella, Novel low-temperature photocatalytic titania films produced by plasma-assisted reactive dc magnetron sputtering, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 187 (2007) 370–376. doi:10.1016/j.jphotochem.2006.11.004.
- [101] Z.-P. Yang, L. Ci, J.A. Bur, S.-Y. Lin, P.M. Ajayan, Experimental observation of an extremely dark material made by a low-density nanotube array, *Nano Lett.* 8 (2008) 446–451.

- [102] M. Kuhr, S. Bauer, U. Rothhaar, D. Wolff, Coatings on plastics with the PICVD technology, *Thin Solid Films*. 442 (2003) 107–116.
- [103] Z. Chen, P. Sana, J. Salami, A. Rohatgi, A novel and effective PECVD SiO₂/SiN antireflection coating for Si solar cells, *IEEE Trans. Electron Devices*. 40 (1993) 1161–1165.
- [104] R. Ekai, M. Verbeek, H. Nagel, R. Auer, A. Aberle, R. Hezel, Optimisation of SiN antireflection coatings for encapsulated and non-encapsulated silicon solar cells with V-groove surface texture, in: *Proc. 2nd World Conf. Exhib. Photovolt. Sol. Energy Convers.*, 1998: pp. 1430–1433.
- [105] K. Seshan, *Handbook of thin film deposition*, William Andrew, 2012.
- [106] M. Aiempanakit, U. Helmersson, A. Aijaz, P. Larsson, R. Magnusson, J. Jensen, T. Kubart, Effect of peak power in reactive high power impulse magnetron sputtering of titanium dioxide, *Surf. Coatings Technol.* 205 (2011) 4828–4831. doi:10.1016/j.surfcoat.2011.04.071.
- [107] M. Vergöhl, N. Malkomes, T. Staedler, T. Matthée, U. Richter, Ex situ and in situ spectroscopic ellipsometry of MF and DC-sputtered TiO₂ and SiO₂ films for process control, *Thin Solid Films*. 351 (1999) 42–47.
- [108] F. Papa, H. Gerdes, R. Bandorf, A.P. Ehiasarian, I. Kolev, G. Braeuer, R. Tietema, T. Krug, Deposition rate characteristics for steady state high power impulse magnetron sputtering (HIPIMS) discharges generated with a modulated pulsed power (MPP) generator, *Thin Solid Films*. 520 (2011) 1559–1563. doi:10.1016/j.tsf.2011.09.004.
- [109] B.A. Nejang, S. Sanjabi, V. Ahmadi, The effect of sputtering gas pressure on structure and photocatalytic properties of nanostructured titanium oxide self-cleaning thin film, *Vacuum*. 85 (2010) 400–405. doi:10.1016/j.vacuum.2010.08.001.
- [110] D. Mardare, M. Tasca, M. Delibas, G.I. Rusu, On the structural properties and optical transmittance of TiO₂ r.f. sputtered thin films, *Appl. Surf. Sci.* 156 (2000) 200–206. doi:10.1016/S0169-4332(99)00508-5.
- [111] A.S.M.A. Haseeb, M.M. Hasan, H.H. Masjuki, Structural and mechanical properties of nanostructured TiO₂ thin films deposited by RF sputtering, *Surf. Coatings Technol.* 205 (2010) 338–344. doi:10.1016/j.surfcoat.2010.06.058.
- [112] W.-J. Ho, J.-C. Lin, J.-J. Liu, W.-B. Bai, H.-P. Shiao, Electrical and Optical Characterization of Sputtered Silicon Dioxide, Indium Tin Oxide, and Silicon Dioxide/Indium Tin Oxide Antireflection Coating on Single-Junction GaAs Solar Cells, *Materials (Basel)*. 10 (2017) 700. doi:10.3390/ma10070700.
- [113] W.J. Ho, J.C. Lin, J.J. Liu, W. Bin Bai, H.P. Shiao, Electrical and Optical Characterization of Sputtered Silicon Dioxide, Indium Tin Oxide, and Silicon Dioxide/Indium Tin Oxide Antireflection Coating on Single-Junction GaAs Solar Cells, *Materials (Basel)*. 10 (2017) 700. doi:10.3390/ma10070700.
- [114] J.M. Albella Martín, *Láminas delgadas y recubrimientos: preparación, propiedades y aplicaciones*, Editorial CSIC-CSIC Press, 2003.
- [115] S. Mahieu, P. Ghekiere, D. Depla, R. De Gryse, Biaxial alignment in sputter deposited thin

- films, *Thin Solid Films*. 515 (2006) 1229–1249.
- [116] J.A. Thornton, Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings, *J. Vac. Sci. Technol.* 11 (1974) 666–670.
- [117] M.H. Asghar, F. Placido, S. Naseem, Characterization of reactively evaporated TiO₂ thin films as high and medium index layers for optical applications, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 35 (2006) 177–184.
- [118] A. Rothschild, F. Edelman, Y. Komem, F. Cosandey, Sensing behavior of TiO₂ thin films exposed to air at low temperatures, *Sensors Actuators B Chem.* 67 (2000) 282–289.
- [119] S. Boyadzhiev, V. Georgieva, M. Rassoavska, Characterization of reactive sputtered TiO₂ thin films for gas sensor applications, in: *J. Physics-Conference Ser.*, 2010: p. 12040.
- [120] M. Kitao, Y. Oshima, K. Urabe, Preparation and electrochromism of RF-sputtered TiO₂ films, *Jpn. J. Appl. Phys.* 36 (1997) 4423.
- [121] H. Sun, J. Weickert, H.C. Hesse, L. Schmidt-Mende, UV light protection through TiO₂ blocking layers for inverted organic solar cells, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 95 (2011) 3450–3454.
- [122] S. Guldin, P. Kohn, M. Stefik, J. Song, G. Divitini, F. Ecarla, C. Ducati, U. Wiesner, U. Steiner, Self-cleaning antireflective optical coatings, *Nano Lett.* 13 (2013) 5329–5335. doi:10.1021/nl402832u.
- [123] P. Kondaiah, M.C. Sekhar, S.V.J. Chandra, R. Martins, S. Uthanna, E. Elangovan, Influence of substrate bias voltage on the physical, electrical and dielectric properties of RF magnetron sputtered TiO₂ films, in: *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, IOP Publishing, 2012: p. 12005.
- [124] L. Miao, P. Jin, K. Kaneko, A. Terai, N. Nabatova-Gabain, S. Tanemura, Preparation and characterization of polycrystalline anatase and rutile TiO₂ thin films by rf magnetron sputtering, *Appl. Surf. Sci.* 212–213 (2003) 255–263. doi:10.1016/S0169-4332(03)00106-5.
- [125] X. Chen, A. Selloni, Introduction: titanium dioxide (TiO₂) nanomaterials, (2014).
- [126] S. Challagulla, K. Tarafder, R. Ganesan, S. Roy, Structure sensitive photocatalytic reduction of nitroarenes over TiO₂, *Sci. Rep.* 7 (2017) 1–11.
- [127] P.B. Nair, V.B. Justinivictor, G.P. Daniel, K. Joy, V. Ramakrishnan, P. V Thomas, Effect of RF power and sputtering pressure on the structural and optical properties of TiO₂ thin films prepared by RF magnetron sputtering, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 10869–10875.
- [128] L.M. Williams, D.W. Hess, Structural properties of titanium dioxide films deposited in an rf glow discharge, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* 1 (1983) 1810–1819.
- [129] L. V Hong, N.T.H. Le, N.C. Thuan, N.D. Thanh, N.X. Nghia, N.X. Phuc, Observation of the phase formation in TiO₂ nano thin film by Raman scattering, *J. Raman Spectrosc. An Int. J. Orig. Work All Asp. Raman Spectrosc. Incl. High. Order Process. Also Brillouin Rayleigh Scatt.* 36 (2005) 946–949.
- [130] M.H. Habibi, N. Talebian, J.-H. Choi, The effect of annealing on photocatalytic properties of nanostructured titanium dioxide thin films, *Dye. Pigment.* 73 (2007) 103–110.

- [131] C. Yang, H. Fan, Y. Xi, J. Chen, Z. Li, Effects of depositing temperatures on structure and optical properties of TiO₂ film deposited by ion beam assisted electron beam evaporation, *Appl. Surf. Sci.* 254 (2008) 2685–2689.
- [132] P. Zeman, S. Takabayashi, Self-cleaning and antifogging effects of TiO₂ films prepared by radio frequency magnetron sputtering, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* 20 (2002) 388. doi:10.1116/1.1446445.
- [133] S. Ohno, N. Takasawa, Y. Sato, M. Yoshikawa, K. Suzuki, P. Frach, Y. Shigesato, Photocatalytic TiO₂ films deposited by reactive magnetron sputtering with unipolar pulsing and plasma emission control systems, *Thin Solid Films.* 496 (2006) 126–130.
- [134] A. Kleiman, A. Márquez, D.G. Lamas, Anatase TiO₂ films obtained by cathodic arc deposition, *Surf. Coatings Technol.* 201 (2007) 6358–6362.
- [135] N. Inoue, H. Yuasa, M. Okoshi, TiO₂ thin films prepared by PLD for photocatalytic applications, *Appl. Surf. Sci.* 197 (2002) 393–397.
- [136] L.-C. Chuang, C.-H. Luo, S. Yang, The structure and mechanical properties of thick rutile-TiO₂ films using different coating treatments, *Appl. Surf. Sci.* 258 (2011) 297–303.
- [137] Ö. Duyar, F. Placido, H.Z. Durusoy, Optimization of TiO₂ films prepared by reactive electron beam evaporation of Ti₃O₅, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 41 (2008) 95307.
- [138] D. Kaczmarek, J. Domaradzki, D. Wojcieszak, E. Prociow, M. Mazur, F. Placido, S. Lapp, Hardness of nanocrystalline TiO₂ thin films, in: *J. Nano Res., Trans Tech Publ*, 2012: pp. 195–200.
- [139] N.R. Mathews, E.R. Morales, M.A. Cortés-Jacome, J.A. Toledo Antonio, TiO₂ thin films - Influence of annealing temperature on structural, optical and photocatalytic properties, *Sol. Energy.* 83 (2009) 1499–1508. doi:10.1016/j.solener.2009.04.008.
- [140] P.B. Nair, V.B. Justinictor, G.P. Daniel, K. Joy, K.C.J. Raju, D.D. Kumar, P. V Thomas, Optical parameters induced by phase transformation in RF magnetron sputtered TiO₂ nanostructured thin films, *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.* 24 (2014) 218–225.
- [141] C. Battaglin, F. Caccavale, A. Menelle, M. Montecchi, E. Nichelatti, F. Nicoletti, P. Polato, Characterisation of antireflective TiO₂//SiO₂ coatings by complementary techniques, *Thin Solid Films.* 351 (1999) 176–179.
- [142] J. Musil, V. Satava, P. Baroch, High-rate reactive deposition of transparent SiO₂ films containing low amount of Zr from molten magnetron target, *Thin Solid Films.* 519 (2010) 775–777.
- [143] X. Wang, J. Shen, Sol-gel derived durable antireflective coating for solar glass, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 53 (2010) 322–327.
- [144] R.S. Bonilla, K.O. Davis, E.J. Schneller, W. V Schoenfeld, P.R. Wilshaw, Effective Antireflection and Surface Passivation of Silicon Using a SiO₂/a-TiO_x Film Stack, *IEEE J. Photovoltaics.* 7 (2017) 1603–1610.
- [145] Y.Y. Liu, L.Q. Qian, C. Guo, X. Jia, J.W. Wang, W.H. Tang, Natural superhydrophilic TiO₂/SiO₂ composite thin films deposited by radio frequency magnetron sputtering, *J. Alloys Compd.* 479 (2009) 532–535.

- [146] S.B. Khan, H. Wu, Z. Zhang, Omnidirectional SiO₂ AR Coatings, *Coatings*. 8 (2018) 210.
- [147] J. Zhang, P. Lan, J. Li, H. Xu, Q. Wang, X. Zhang, L. Zheng, Y. Lu, N. Dai, W. Song, Sol-gel derived near-UV and visible antireflection coatings from hybridized hollow silica nanospheres, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 71 (2014) 267–275.
- [148] S.B. Khan, H. Wu, J. Li, L. Chen, Z. Zhang, Bilayer SiO₂ nanorod arrays as omnidirectional and thermally stable antireflective coating, *Adv. Eng. Mater.* 20 (2018) 1700942.
- [149] U. Beck, D.T. Smith, G. Reiners, S.J. Dapkunas, Mechanical properties of SiO₂ and Si₃N₄ coatings: a BAM/NIST co-operative project, *Thin Solid Films*. 332 (1998) 164–171.
- [150] S. Mathur, P. Kuhn, CVD of titanium oxide coatings: Comparative evaluation of thermal and plasma assisted processes, *Surf. Coatings Technol.* 201 (2006) 807–814.
- [151] A. Melninkaitis, T. Tolenis, L. Mažulė, J. Mirauskas, V. Sirutkaitis, B. Mangote, X. Fu, M. Zerrad, L. Gallais, M. Commandré, Characterization of zirconia–and niobia–silica mixture coatings produced by ion-beam sputtering, *Appl. Opt.* 50 (2011) C188–C196.
- [152] B.J. Pond, J.I. DeBar, C.K. Carniglia, T. Raj, Stress reduction in ion beam sputtered mixed oxide films, *Appl. Opt.* 28 (1989) 2800–2805.
- [153] M. García-Heras, J.M. Rincón, M. Romero, M.A. Villegas, Indentation properties of ZrO₂–SiO₂ coatings on glass substrates, *Mater. Res. Bull.* 38 (2003) 1635–1644.
- [154] M.A. Haque, M.T.A. Saif, Deformation mechanisms in free-standing nanoscale thin films: A quantitative in situ transmission electron microscope study, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 101 (2004) 6335–6340.
- [155] W.D. Nix, Mechanical properties of thin films, *Metall. Trans. A.* 20 (1989) 2217.
- [156] S. Bec, A. Tonck, J.-L. Loubet, A simple guide to determine elastic properties of films on substrate from nanoindentation experiments, *Philos. Mag.* 86 (2006) 5347–5358.
- [157] A.K. Bhattacharya, W.D. Nix, Analysis of elastic and plastic deformation associated with indentation testing of thin films on substrates, *Int. J. Solids Struct.* 24 (1988) 1287–1298.
- [158] P. Patsalas, C. Charitidis, S. Logothetidis, The effect of substrate temperature and biasing on the mechanical properties and structure of sputtered titanium nitride thin films, *Surf. Coatings Technol.* 125 (2000) 335–340.
- [159] Y. Gaillard, V.J. Rico, E. Jimenez-Pique, A.R. González-Elipe, Nanoindentation of TiO₂ thin films with different microstructures, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 42 (2009) 145305.
- [160] D. Beegan, M.T. Laugier, Application of composite hardness models to copper thin film hardness measurement, *Surf. Coatings Technol.* 199 (2005) 32–37.
- [161] D.H. Kuo, C.H. Chien, Growth and properties of sputtered zirconia and zirconia–silica thin films, *Thin Solid Films*. 429 (2003) 40–45.
- [162] K. Bose, R.J.K. Wood, D.W. Wheeler, High energy solid particle erosion mechanisms of superhard CVD coatings, *Wear*. 259 (2005) 135–144.
- [163] E.J. Coad, C.S.J. Pickles, G.H. Jilbert, J.E. Field, Aerospace erosion of diamond and diamond coatings, *Diam. Relat. Mater.* 5 (1996) 640–643.

- [164] K.-W. Lee, S.J. Harris, Boron carbide films grown from microwave plasma chemical vapor deposition, *Diam. Relat. Mater.* 7 (1998) 1539–1543.
- [165] F. Wiesinger, G.S. Vicente, A. Fernández-García, F. Sutter, Á. Morales, R. Pitz-Paal, Sandstorm erosion testing of anti-reflective glass coatings for solar energy applications, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 179 (2018) 10–16. doi:10.1016/j.solmat.2018.02.018.
- [166] F. Wiesinger, F. Sutter, A. Fernández-García, J. Reinhold, R. Pitz-Paal, Sand erosion on solar reflectors: Accelerated simulation and comparison with field data, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 145 (2016) 303–313.
- [167] E. Bousser, L. Martinu, J.E. Klemberg-Sapieha, Solid particle erosion mechanisms of protective coatings for aerospace applications, *Surf. Coatings Technol.* 257 (2014) 165–181.
- [168] I. Hutchings, P. Shipway, *Tribology: friction and wear of engineering materials*, Butterworth-Heinemann, 2017.
- [169] I. Finnie, A. Levy, D.H. McFadden, Fundamental mechanisms of the erosive wear of ductile metals by solid particles, in: *Eros. Prev. Useful Appl.*, ASTM International, 1979.
- [170] I. Finnie, Some reflections on the past and future of erosion, *Wear.* 186 (1995) 1–10.
- [171] I. Finnie, G.R. Stevick, J.R. Ridgely, The influence of impingement angle on the erosion of ductile metals by angular abrasive particles, *Wear.* 152 (1992) 91–98.
- [172] G.P. Tilly, A two stage mechanism of ductile erosion, *Wear.* 23 (1973) 87–96.
- [173] R. Bellman, A. Levy, Erosion mechanism in ductile metals, *Wear.* 70 (1981).
- [174] A. V Levy, The solid particle erosion behavior of steel as a function of microstructure, *Wear.* 68 (1981) 269–287.
- [175] R.A. Mayville, *Mechanisms of material removal in the solid particle erosion of ductile metals*, University of California, 1978.
- [176] I. Finnie, D.H. McFadden, On the velocity dependence of the erosion of ductile metals by solid particles at low angles of incidence, *Wear.* 48 (1978) 181–190.
- [177] G.L. Sheldon, A. Kanhere, An investigation of impingement erosion using single particles, *Wear.* 21 (1972) 195–209.
- [178] I. Finnie, Erosion of metals by solid particles, *J. Mater.* 2 (1967) 682.
- [179] R.F. Cook, G.M. Pharr, Direct observation and analysis of indentation cracking in glasses and ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* 73 (1990) 787–817.
- [180] E. Bousser, L. Martinu, J.E. Klemberg-Sapieha, Effect of erodent properties on the solid particle erosion mechanisms of brittle materials, *J. Mater. Sci.* 48 (2013) 5543–5558.
- [181] G.L. Sheldon, I. Finnie, The mechanism of material removal in the erosive cutting of brittle materials, (1966).
- [182] B. Lawn, R. Wilshaw, Indentation fracture: principles and applications, *J. Mater. Sci.* 10 (1975) 1049–1081.
- [183] S.M. Wiederhorn, B.J. Hockey, Effect of material parameters on the erosion resistance of

- brittle materials, *J. Mater. Sci.* 18 (1983) 766–780.
- [184] A.G. Evans, M.E. Gulden, M. Rosenblatt, Impact damage in brittle materials in the elastic-plastic response regime, *Proc. R. Soc. London. A. Math. Phys. Sci.* 361 (1978) 343–365.
- [185] S.M. Wiederhorn, B.R. Lawn, Strength degradation of glass impacted with sharp particles: I, Annealed surfaces, *J. Am. Ceram. Soc.* 62 (1979) 66–70.
- [186] B. Bhushan, Principles and applications of tribology, John Wiley & Sons, 1999.
- [187] M. Buijs, Erosión of glass as modeled by indentation theory, *J. Am. Ceram. Soc.* 77 (1994) 1676–1678.
- [188] D.B. Marshall, B.R. Lawn, A.G. Evans, Elastic/plastic indentation damage in ceramics: the lateral crack system, *J. Am. Ceram. Soc.* 65 (1982) 561–566.
- [189] P.J. Slikkerveer, P.C.P. Bouten, F.H. In't Veld, H. Scholten, Erosión and damage by sharp particles, *Wear.* 217 (1998) 237–250.
- [190] J. Chen, S.J. Bull, A critical examination of the relationship between plastic deformation zone size and Young's modulus to hardness ratio in indentation testing, *J. Mater. Res.* 21 (2006) 2617–2627.
- [191] S.J. Bull, Using work of indentation to predict erosion behavior in bulk materials and coatings, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 39 (2006) 1626.
- [192] Y.-T. Cheng, C.-M. Cheng, Relationships between hardness, elastic modulus, and the work of indentation, *Appl. Phys. Lett.* 73 (1998) 614–616.
- [193] R. Yang, T. Zhang, P. Jiang, Y. Bai, Experimental verification and theoretical analysis of the relationships between hardness, elastic modulus, and the work of indentation, *Appl. Phys. Lett.* 92 (2008) 231906.
- [194] A. Leyland, A. Matthews, On the significance of the H/E ratio in wear control: a nanocomposite coating approach to optimised tribological behaviour, *Wear.* 246 (2000) 1–11.
- [195] S. Hassani, M. Bielawski, W. Beres, L. Martinu, M. Balazinski, J.E. Klemberg-Sapieha, Predictive tools for the design of erosion resistant coatings, *Surf. Coatings Technol.* 203 (2008) 204–210.
- [196] L. Martinu, O. Zabeida, J.E. Klemberg-Sapieha, Plasma-enhanced chemical vapor deposition of functional coatings, in: *Handb. Depos. Technol. Film. Coatings*, Elsevier, 2010: pp. 392–465.
- [197] P. Yan, J. Deng, Z. Wu, S. Li, Y. Xing, J. Zhao, Friction and wear behavior of the PVD (Zr, Ti)N coated cemented carbide against 40Cr hardened steel, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 35 (2012) 213–220.
- [198] F. Cai, X. Huang, Q. Yang, D. Nagy, Tribological behaviors of titanium nitride-and chromium-nitride-based physical vapor deposition coating systems, *J. Eng. Gas Turbines Power.* 134 (2012).
- [199] J. Musil, M. Jirout, Toughness of hard nanostructured ceramic thin films, *Surf. Coatings*

- Technol. 201 (2007) 5148–5152.
- [200] X. Zhao, J. Jin, J.C. Cheng, J.W. Lee, K.H. Wu, K.C. Lin, J.R. Tsai, K.C. Liu, Structural and optical properties of zirconia thin films deposited by reactive high-power impulse magnetron sputtering, *Thin Solid Films*. 570 (2014) 404–411. doi:10.1016/j.tsf.2014.05.060.
- [201] L.D. Teng, F.M. Wang, W.C. Li, Thermodynamics and microstructure of Ti-ZrO₂ metal-ceramic functionally graded materials, *Mater. Sci. Eng. A*. 293 (2000) 130–136. doi:10.1016/S0921-5093(00)01045-5.
- [202] G. Gottardi, R. Bartali, V. Micheli, V. Guarnieri, I. Luciu, P. Pu, R. Pandiyan, N. Laidani, RF sputtering of ZnO films in Ar and Ar–H₂ gas mixtures: Role of H incorporation in developing transparent conductive coatings, *Surf. Coatings Technol.* 205 (2011) S218–S222.
- [203] K. Safeen, V. Micheli, R. Bartali, G. Gottardi, N. Laidani, Low temperature growth study of nano-crystalline TiO₂ thin films deposited by RF sputtering, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 48 (2015) 295201.
- [204] V.D. Mote, Y. Purushotham, B.N. Dole, Williamson-Hall analysis in estimation of lattice strain in nanometer-sized ZnO particles, *J. Theor. Appl. Phys.* 6 (2012) 6.
- [205] S. Sério, M.E.M. Jorge, M.J.P. Maneira, Y. Nunes, Influence of O₂ partial pressure on the growth of nanostructured anatase phase TiO₂ thin films prepared by DC reactive magnetron sputtering, *Mater. Chem. Phys.* 126 (2011) 73–81.
- [206] I. Horcas, R. Fernández, J.M. Gomez-Rodriguez, J. Colchero, J. Gómez-Herrero, A.M. Baro, WSXM: a software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology, *Rev. Sci. Instrum.* 78 (2007) 13705.
- [207] G.M. Pharr, W.C. Oliver, Measurement of thin film mechanical properties using nanoindentation, *Mrs Bull.* 17 (1992) 28–33.
- [208] J. Němeček, J. Lukeš, High-speed mechanical mapping of blended cement pastes and its comparison with standard modes of nanoindentation, *Mater. Today Commun.* 23 (2020) 100806.
- [209] M. Martyniuk, J. Antoszewski, B.A. Walmsley, C.A. Musca, J.M. Dell, Y.-G. Jung, B.R. Lawn, H. Huang, L. Faraone, Determination of mechanical properties of silicon nitride thin films using nanoindentation, in: *Spaceborne Sensors II*, International Society for Optics and Photonics, 2005: pp. 216–225.
- [210] A. Ritter, R. Muñoz-Carpena, Performance evaluation of hydrological models: Statistical significance for reducing subjectivity in goodness-of-fit assessments, *J. Hydrol.* 480 (2013) 33–45.
- [211] T. Chai, R.R. Draxler, Root mean square error (RMSE) or mean absolute error (MAE)?–Arguments against avoiding RMSE in the literature, *Geosci. Model Dev.* 7 (2014) 1247–1250.
- [212] A. G76-04, Standard test method for conducting erosion tests by solid particle impingement using gas jets, (2004).

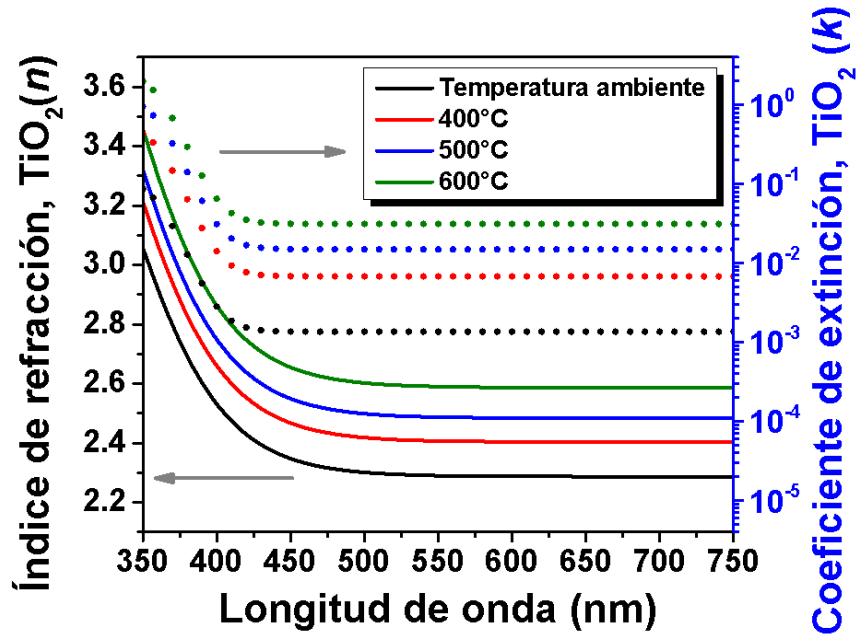
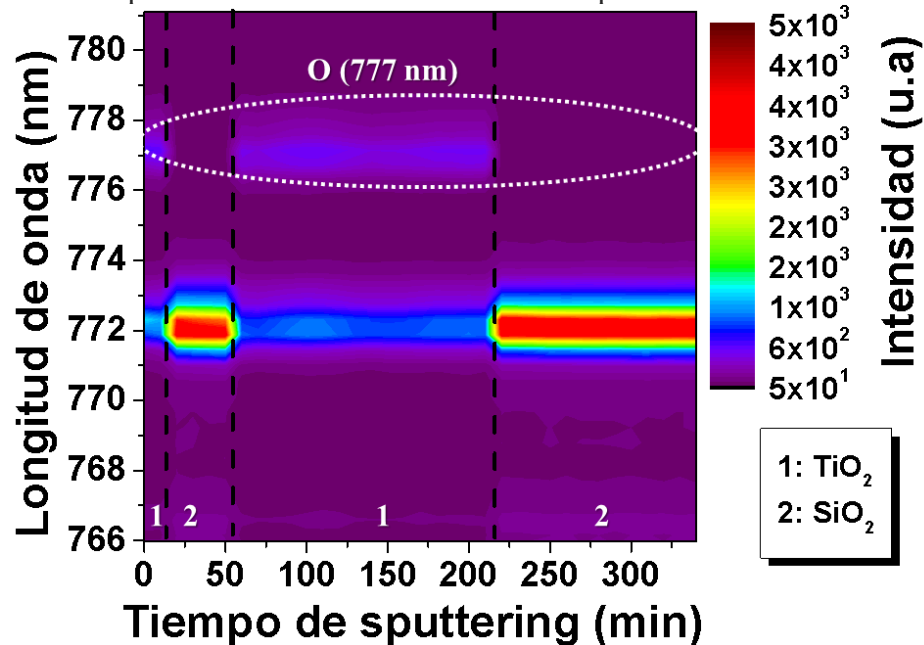
- [213] L.-K. Huang, M.-J.J. Wang, Image thresholding by minimizing the measures of fuzziness, *Pattern Recognit.* 28 (1995) 41–51.
- [214] E. Bousser, L. Martinu, J.E. Klemberg-Sapieha, Solid particle erosion mechanisms of hard protective coatings, *Surf. Coatings Technol.* 235 (2013) 383–393.
- [215] P.J. Kelly, R.D. Arnell, Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications, *Vacuum.* 56 (2000) 159–172.
- [216] S.R. Ovshinsky, D. Adler, Local structure, bonding, and electronic properties of covalent amorphous semiconductors, *Contemp. Phys.* 19 (1978) 109–126.
- [217] S. Sönmezoğlu, A. Arslan, T. Serin, N. Serin, The effects of film thickness on the optical properties of TiO₂–SnO₂ compound thin films, *Phys. Scr.* 84 (2011) 65602.
- [218] M. Horprathum, P. Eiamchai, P. Chindaudom, A. Pokaipisit, P. Limsuwan, Oxygen partial pressure dependence of the properties of TiO₂ thin films deposited by DC reactive magnetron sputtering, *Procedia Eng.* 32 (2012) 676–682. doi:10.1016/j.proeng.2012.01.1326.
- [219] G.E. Jellison Jr, Examination of thin SiO₂ films on Si using spectroscopic polarization modulation ellipsometry, *J. Appl. Phys.* 69 (1991) 7627–7634.
- [220] W. Zhu, D. Tong, J. Xu, Y. Liu, J. Ma, Multifunctional composite multilayer coatings on glass with self-cleaning, hydrophilicity and heat-insulating properties, *Thin Solid Films.* 526 (2012) 201–211. doi:10.1016/j.tsf.2012.11.015.
- [221] S.-Y. Lien, D.-S. Wu, W.-C. Yeh, J.-C. Liu, Tri-layer antireflection coatings (SiO₂/SiO₂–TiO₂/TiO₂) for silicon solar cells using a sol–gel technique, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 90 (2006) 2710–2719.
- [222] B. Xu, H.Y. Sohn, Y. Mohassab, Y. Lan, Structures, preparation and applications of titanium suboxides, *RSC Adv.* 6 (2016) 79706–79722.
- [223] R. Villarroel, R. Espinoza-Gonzalez, J. Lisoni, G. Gonzalez-Moraga, Influence of the oxygen consumption on the crystalline structure of titanium oxides thin films prepared by DC reactive magnetron sputtering, *Vacuum.* 154 (2018) 52–57.
- [224] S. Benkoula, O. Sublemontier, M. Patanen, C. Nicolas, F. Sirotti, A. Naitabdi, F. Gaielevrel, E. Antonsson, D. Aureau, F.-X. Ouf, S. Wada, A. Etcheberry, K. Ueda, C. Miron, Water adsorption on TiO₂ surfaces probed by soft X-ray spectroscopies: bulk materials vs. isolated nanoparticles., *Sci. Rep.* 5 (2015) 15088. doi:10.1038/srep15088.
- [225] B.V. Crist, *Handbook of the elements and native oxides*, XPS International, Inc, Mt. View, CA. (1999).
- [226] J.F. Moulder, *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*, *Phys. Electron.* (1995) 230–232.
- [227] B. Ulgut, S. Suzer, XPS studies of SiO₂/Si system under external bias, *J. Phys. Chem. B.* 107 (2003) 2939–2943.
- [228] V.G. Kesler, S.G. Yanovskaya, G.A. Kachurin, A.F. Leier, L.M. Logvinsky, XPS study of ion-beam-assisted formation of Si nanostructures in thin SiO₂ layers, *Surf. Interface Anal.*

- 33 (2002) 914–917.
- [229] M.M. Hasan, A.S.M.A. Haseeb, R. Saidur, H.H. Masjuki, M. Hamdi, Influence of substrate and annealing temperatures on optical properties of RF-sputtered TiO₂ thin films, *Opt. Mater. (Amst)*. 32 (2010) 690–695. doi:10.1016/j.optmat.2009.07.011.
- [230] V. Gupta, A. Mansingh, Influence of postdeposition annealing on the structural and optical properties of sputtered zinc oxide film, *J. Appl. Phys.* 80 (1996) 1063–1073.
- [231] P. Pansila, N. Witit-Anun, S. Chaiyakun, Influence of sputtering power on structure and photocatalyst properties of DC magnetron sputtered TiO₂ thin film, *Procedia Eng.* 32 (2012) 862–867. doi:10.1016/j.proeng.2012.02.024.
- [232] H.A. Macleod, Chapter 3. Antireflection coatings In: *Thin-film optical filters*, CRC press, Taylor & Francis, Bristol, UK, 2018.
- [233] R. Coloma Ribera, R.W.E. van de Kruijs, J.M. Sturm, A.E. Yakshin, F. Bijkerk, Intermixing and thermal oxidation of ZrO₂ thin films grown on a-Si, SiN, and SiO₂ by metallic and oxidic mode magnetron sputtering, *J. Appl. Phys.* 121 (2017) 115303.
- [234] Z. Xiao, K. Kisslinger, S. Chance, S. Banks, Comparison of hafnium dioxide and zirconium dioxide grown by plasma-enhanced atomic layer deposition for the application of electronic materials, *Crystals*. 10 (2020) 136.
- [235] K. Wasa, I. Kanno, H. Kotera, *Handbook of sputter deposition technology: fundamentals and applications for functional thin films, nano-materials and MEMS*, William Andrew, 2012.
- [236] X. Gao, J.L.G. Fierro, I.E. Wachs, Structural characteristics and catalytic properties of highly dispersed ZrO₂/SiO₂ and V₂O₅/ZrO₂/SiO₂ catalysts, *Langmuir*. 15 (1999) 3169–3178.
- [237] J. Hahn, M. Friedrich, R. Pintaske, M. Schaller, N. Kahl, D.R.T. Zahn, F. Richter, Cubic boron nitride films by dc and rf magnetron sputtering: Layer characterization and process diagnostics, *Diam. Relat. Mater.* 5 (1996) 1103–1112.
- [238] I. Safi, Recent aspects concerning DC reactive magnetron sputtering of thin films: a review, *Surf. Coatings Technol.* 127 (2000) 203–218.
- [239] C.U. Pinnow, I. Kasko, C. Dehm, B. Jobst, M. Seibt, U. Geyer, Preparation and properties of dc-sputtered IrO₂ and Ir thin films for oxygen barrier applications in advanced memory technology, *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct. Process. Meas. Phenom.* 19 (2001) 1857–1865.
- [240] X. Zhang, K. Cooke, P. Carmichael, I.P. Parkin, The deposition of crystallized TiO₂ coatings by closed field unbalanced magnetron sputter ion plating, *Surf. Coatings Technol.* 236 (2013) 290–295. doi:10.1016/j.surfcoat.2013.10.002.
- [241] G. Gauglitz, D.S. Moore, T. Vo-Dinh, *Handbook of spectroscopy*, Wiley Online Library, 2014.
- [242] M. Vergöhl, B. Hunsche, N. Malkomes, T. Mathee, B. Szyszka, Stabilization of high-deposition-rate reactive magnetron sputtering of oxides by in situ spectroscopic ellipsometry and plasma diagnostics, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* 18 (2000) 1709–1712.

- [243] B. Choudhury, A. Choudhury, Local structure modification and phase transformation of TiO₂ nanoparticles initiated by oxygen defects, grain size, and annealing temperature, *Int. Nano Lett.* 3 (2013) 55.
- [244] P. Richet, Y. Bottinga, L. Denielou, J.P. Petitet, C. Tequi, Thermodynamic properties of quartz, cristobalite and amorphous SiO₂: drop calorimetry measurements between 1000 and 1800 K and a review from 0 to 2000 K, *Geochim. Cosmochim. Acta.* 46 (1982) 2639–2658.
- [245] V.P. Prakapenka, G. Shen, L.S. Dubrovinsky, M.L. Rivers, S.R. Sutton, High pressure induced phase transformation of SiO₂ and GeO₂: difference and similarity, *J. Phys. Chem. Solids.* 65 (2004) 1537–1545.
- [246] T. Schroeder, M. Adelt, B. Richter, M. Naschitzki, M. Bäumer, H.-J. Freund, Epitaxial growth of SiO₂ on Mo (112), *Surf. Rev. Lett.* 7 (2000) 7–14.
- [247] R.N. Tait, T. Smy, M.J. Brett, Modelling and characterization of columnar growth in evaporated films, *Thin Solid Films.* 226 (1993) 196–201.
- [248] E. Pakdel, W.A. Daoud, X. Wang, Self-cleaning and superhydrophilic wool by TiO₂/SiO₂ nanocomposite, *Appl. Surf. Sci.* 275 (2013) 397–402. doi:10.1016/j.apsusc.2012.10.141.
- [249] S.C. Pop, V. Abbaraju, B. Brophy, Y.S. Yang, S. Maghsoodi, P. Gonsalves, A highly abrasive-resistant, long-lasting anti-reflective coating for PV module glass, 2014 IEEE 40th Photovolt. Spec. Conf. PVSC 2014. (2014) 2715–2719. doi:10.1109/PVSC.2014.6925490.
- [250] D. Depla, S. Mahieu, *Reactive sputter deposition*, Springer, 2008.
- [251] J. Xiong, S.N. Das, S. Kim, J. Lim, H. Choi, J.M. Myoung, Photo-induced hydrophilic properties of reactive RF magnetron sputtered TiO₂ thin films, *Surf. Coatings Technol.* 204 (2010) 3436–3442. doi:10.1016/j.surfcoat.2010.04.001.
- [252] S.-Y. Chu, W. Water, J.-T. Liaw, Influence of postdeposition annealing on the properties of ZnO films prepared by RF magnetron sputtering, *J. Eur. Ceram. Soc.* 23 (2003) 1593–1598.
- [253] J.A. Bragagnolo, L.C. Dinetta, Anti-reflection coatings for thin-film polycrystalline CdS/Cu₂S solar cells, *J. Vac. Sci. Technol.* 18 (1981) 364–367.
- [254] T. Luttrell, S. Halpegamage, E. Sutter, M. Batzill, Photocatalytic activity of anatase and rutile TiO₂ epitaxial thin film grown by pulsed laser deposition, *Thin Solid Films.* 564 (2014) 146–155. doi:10.1016/j.tsf.2014.05.058.
- [255] L. Chen, M.E. Graham, G. Li, K.A. Gray, Fabricating highly active mixed phase TiO₂ photocatalysts by reactive DC magnetron sputter deposition, *Thin Solid Films.* 515 (2006) 1176–1181. doi:10.1016/j.tsf.2006.07.094.
- [256] J. Wang, Z. Lin, Freestanding TiO₂ nanotube arrays with ultrahigh aspect ratio via electrochemical anodization, *Chem. Mater.* 20 (2008) 1257–1261.
- [257] A.S. Ichimura, B.M. Mack, S.M. Usmani, D.G. Mars, Direct synthesis of anatase films with ~ 100 % (001) facets and [001] preferred orientation, *Chem. Mater.* 24 (2012) 2324–2329.
- [258] R.E.I. Schropp, M. Zeman, Chapter 4. Technology of Solar Cells. In: *Amorphous and Microcrystalline Silicon Solar Cells: Modeling, Materials and Device Technology.*

- Electronic Materials: Science & Technology, Springer, 1998.
- [259] W.G. Van Sark, Methods of deposition of hydrogenated amorphous silicon for device applications, in: *Handb. Thin Film.*, Elsevier, 2002: pp. 1–102.
- [260] M. Jaroš, J. Musil, S. Haviar, Interrelationships among macrostress, microstructure and mechanical behavior of sputtered hard Ti (Al,V)N films, *Mater. Lett.* 235 (2019) 92–96.
- [261] W. Dai, P. Ke, M.W. Moon, K.R. Lee, A. Wang, Investigation of the microstructure, mechanical properties and tribological behaviors of Ti-containing diamond-like carbon films fabricated by a hybrid ion beam method, *Thin Solid Films.* 520 (2012) 6057–6063. doi:10.1016/j.tsf.2012.04.016.
- [262] J. Lin, J. Jang, I. Park, R. Wei, Structure and properties of CrSiCN coatings deposited by pulsed dc magnetron sputtering for wear and erosion protection, *Surf. Coatings Technol.* 287 (2016) 44–54.
- [263] H.A. Macleod, H.A. Macleod, *Thin-film optical filters*, CRC press, 2010.
- [264] G. Stachowiak, A.W. Batchelor, *Engineering tribology*, 4th editio, Butterworth-Heinemann, 2013.
- [265] S. Wen, P. Huang, *Principles of tribology*, John Wiley & Sons, 2012.
- [266] F. Wiesinger, G. San Vicente, A. Fernandez-Garcia, F. Sutter, A. Morales, R. Pitz-Paal, Sandstorm erosion testing of anti-reflective glass coatings for solar energy applications, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 179 (2018) 10–16.
- [267] S. Zhang, D. Sun, Y. Fu, H. Du, Toughening of hard nanostructural thin films: a critical review, *Surf. Coatings Technol.* 198 (2005) 2–8.
- [268] D.L. King, M.A. Quintana, J.A. Kratochvil, D.E. Ellibee, B.R. Hansen, Photovoltaic module performance and durability following long-term field exposure, *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* 8 (2000) 241–256.
- [269] A. Wang, J. Zhao, M.A. Green, 24 % efficient silicon solar cells, *Appl. Phys. Lett.* 57 (1990) 602–604.
- [270] A. Thobor, C. Rousselot, S. Mikhailov, Depth profiles study of n (TiN+ AlN) bilayers systems by GDOES and RBS techniques, *Surf. Coatings Technol.* 174 (2003) 351–359.

6 ANEXOS

6.1.1 Efecto de la temperatura sobre las constantes ópticas n y k de la película delgada de una sola capa de TiO_2 Fig. 6-1. Constantes ópticas n y k de la muestra TiO_2 -0,46 A6.1.2 Monitoreo del proceso de crecimiento de la multicapa de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ usando OES.Fig. 6-2. Seguimiento de la línea de emisión del oxígeno (777 nm) en el proceso de crecimiento de la multicapa $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$.

6.1.3 Simulación de sistemas *ARC* usando diferentes capas y configuraciones usando el software TFCalc™

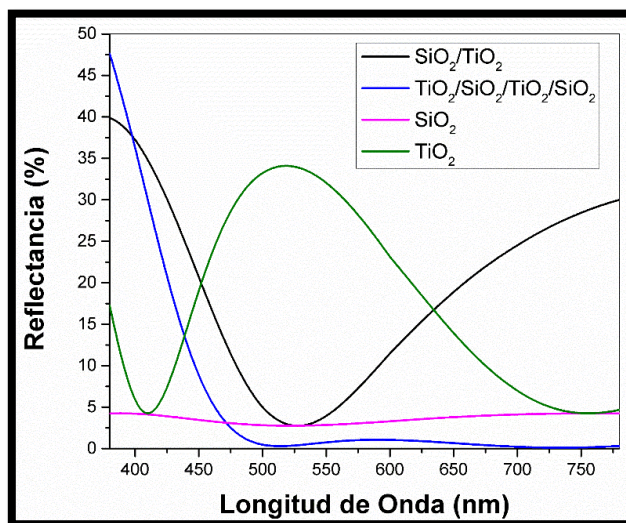


Fig. 6-3. Simulación de sistemas de películas delgadas a base de SiO₂ y TiO₂, usando películas de una capa, dos capas y multicapas.

6.1.4 Composición química en profundidad del sistema multicapa SiO₂/TiO₂

La Fig. 6-4 muestra un perfil de composición elemental vs profundidad de la muestra *ARC* utilizando la técnica de caracterización *GD-OES*. A través de la erosión de las capas en profundidad, es posible identificar la composición elemental de cada una de las capas que componen el sistema multicapa *ARC*, observando que no hubo contaminación entre las capas de SiO₂ y TiO₂. Por otro lado, el espesor de cada capa se puede identificar cuantitativamente, aunque no se evidencian claramente las capas de menor espesor, como resultado de los iones restantes que quedan de Ti en la cámara después de la erosión de las primeras capas [270], generando una disminución más lenta en la cantidad de Ti a mayor profundidad, lo que puede modificar la cantidad real de Ti. Sin embargo, se observa un aumento en el porcentaje en moles de Ti a una profundidad de ~250 nm que está relacionado con la primera capa de la multicapa.

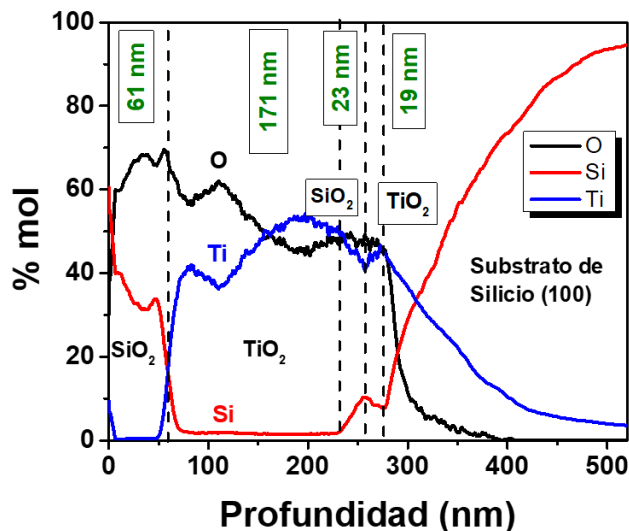


Fig. 6-4. Perfil composicional del sistema *ARC* en profundidad usando *GD-OES*.

6.1.5 Influencia de la temperatura de recocido en el tamaño de grano en las muestras *ARC*

Profundizando el análisis anterior utilizando análisis digital de imágenes, se observa que la muestra ARC-RT presenta una distribución de tamaño de grano con sesgo a la izquierda con un tamaño de grano representativo de ~ 31 nm (Fig. 6-5(a)), sin embargo, es posible ver tamaños de granos inferiores de 10 nm y mayores de 50 nm. Es posible que tamaños de grano mayores sean producto de la separación de partículas posterior al “*threshold*” aplicado durante el análisis digital de imágenes.

En el caso de la distribución de tamaño de grano de la muestra ARC-400 (Fig. 6-5(b)), se observa que hay una modificación en el sesgo, mostrando evidentemente que, al incrementar la temperatura de recocido, hay un desplazamiento de la curva de distribución hacia la derecha incrementando el tamaño de grano, pero no de manera significativa (~ 48 nm), pero se percibe un comportamiento normal en la gaussiana que describe el tamaño de grano.

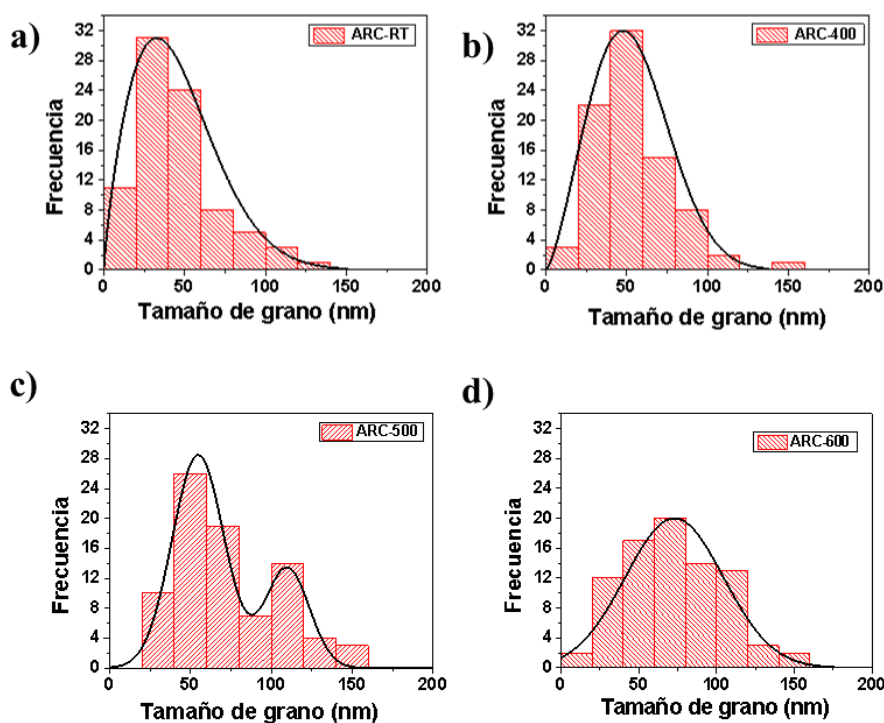


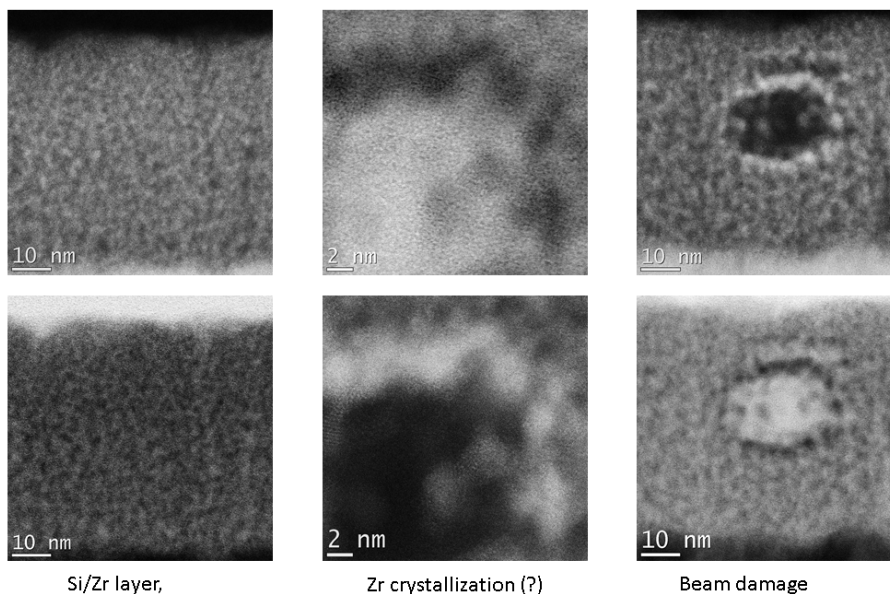
Fig. 6-5. Distribución del tamaño de grano del sistema *ARC* con diferentes recocidos (a) temperatura ambiente, (b) 400 °C, (c) 500 °C y (d) 600 °C.

Además, en la Fig. 6-5(c), se apreció que en la muestra ARC-500 hubo la aparición de dos máximos en la distribución del tamaño de grano (~ 54 nm y ~ 109 nm), predominando un tamaño de grano de ~ 54 nm. Lo anteriormente mencionado, revela así que hay dos tamaños de granos predominantes en la morfología del recubrimiento delgado, este comportamiento podría derivarse de las zonas de acumulación de partículas que, por proximidad entre los bordes de grano, fueron sitios de nucleación de nuevos granos con mayor tamaño.

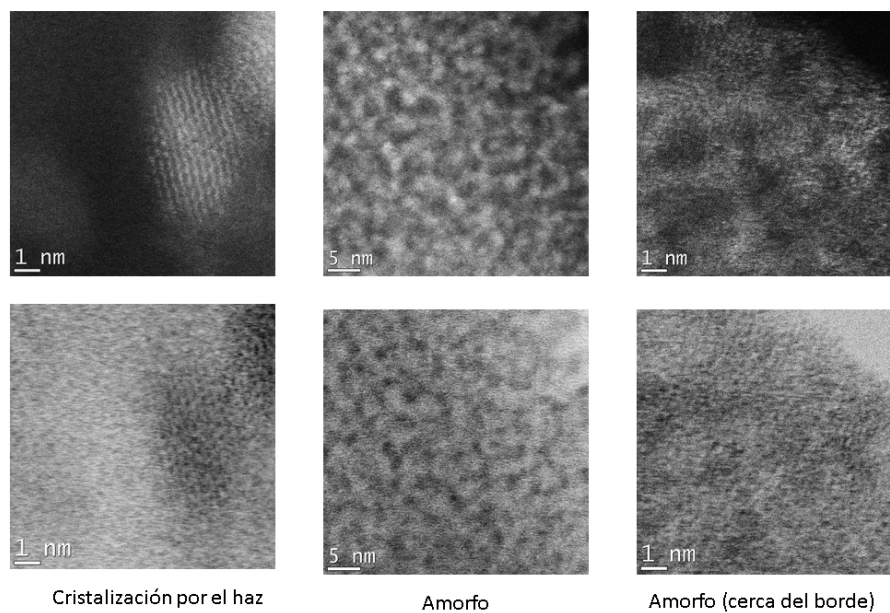
En el caso de la muestra ARC-600 (Fig. 6-5(d)) se observa una distribución de tamaño de grano amplia encontrando un tamaño de grano de mayor (~ 73 nm) comparado con la muestra ARC-500 pero con una distribución de tamaño de grano más homogéneo.

6.1.6 Daño de la muestra *ARZr* por el haz de electrones en *TEM* y mapeo composicional

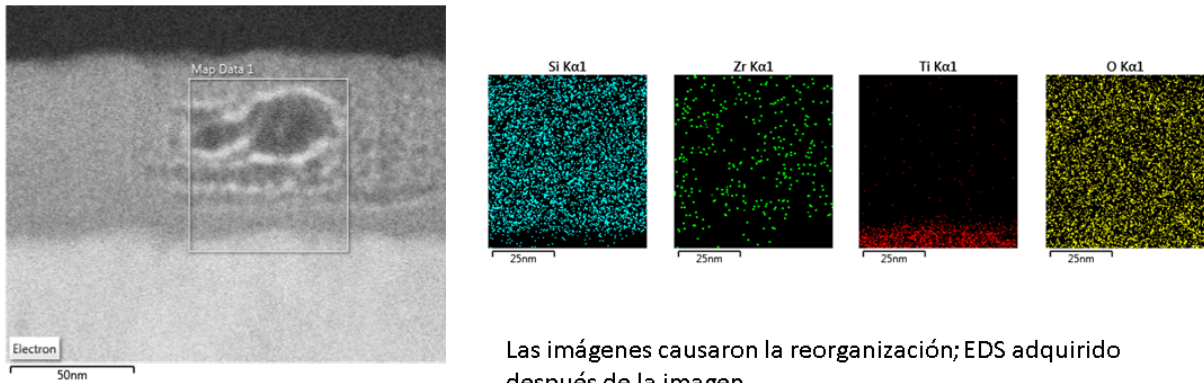
ARZr-30-400



ARZr-30-400



ARZr-30-400



Las imágenes causaron la reorganización; EDS adquirido después de la imagen.

Zr se distribuye homogéneamente en la capa de SiO₂
No hay evidencia clara de acumulación de Zr en áreas brillantes después del daño del haz.

Fig. 6-6. Influencia del haz en TEM, sobre la microestructura y composición química de la capa de Si-Zr-30-400 del sistema ARZ-30-400.

6.1.7 Curvas del modelo matemático aplicado a las propiedades mecánicas de los sistemas antirreflectantes con y sin dopante de ZrO₂

A continuación, se muestran en la Fig. 6-7, los resultados del modelo matemático utilizado en las mediciones de propiedades mecánicas.

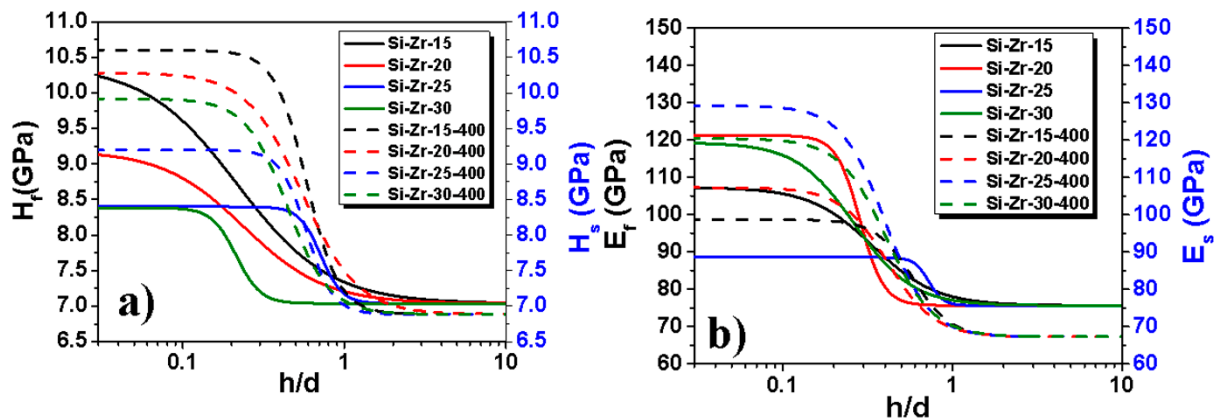


Fig. 6-7. Resultados del modelo matemático de la dureza (a) y el módulo de Young (b) para todas las muestras ARZr.

6.1.8 Algoritmo matemático a través de Matlab de las propiedades mecánicas para películas delgadas

La descripción del código utilizando en Matlab® para obtener los parámetros de ajuste del modelo utilizando para determinar las propiedades mecánicas del sistema se observa a continuación:

```

function [a,c,Hf]=Nanoindentación(Hent,hent,d,Hs,den)
% % %Variables de entrada:
%-Hent: Arreglo con durezas
%-hent: Arreglo con las profundidades de indentación
%-Hs: Dureza del sustrato
%-d: Espesor de la película
%-den: Densidad de datos, a mayor valor la precisión del resultado mejorara
%pero tardara más, el valor sugerido es 100

% % %Variables de salida:
%-a: Constante del modelo
%-c: Constante del modelo
%-Hf: Dureza de la película

% % %Criterio Físico
%El siguiente trozo de código permite eliminar los datos que no tengan
%sentido físico, y entrega el tipo de modelo, si es del tipo 1 significa
%que el sustrato es más blando que la película, de lo contrario es del tipo
%0
    minimoH=mean(Hent);
    if minimoH>Hs
        tipo=1;
    else
        tipo=0;
    end
    delete=[];
    cont=1;
    if tipo==1
        for i=1:length(Hent)
            if Hent(i)<=Hs
                delete(cont)=i;
                cont=cont+1;
            end
        end
    else
        for i=1:length(Hent)
            if Hent(i)>=Hs
                delete(cont)=i;
                cont=cont+1;
            end
        end
    end
    end
    %Eliminamos los datos que no tienen sentido físico
    Hent(delete)=[];
    hent(delete)=[];

% % %Condición de borde
%El modelo dice que al llegar al sustrato (habiendo atravesado la
%película), la dureza debe llegar a ser la del sustrato. Para asegurarse
%que se alcance esta condición se agregan 1/3 del total de los valores con
%el dato de la condición de borde
    H=linspace(1,1,length(Hent)+round(length(Hent)*3));
    h=linspace(1,1,length(hent)+round(length(hent)*3));
    H(1:round(length(Hent)*3))=Hs;
    H(round(length(Hent)*3)+1:length(H))=Hent;
    h(1:round(length(hent)*3))=d-0.5;
    h(round(length(hent)*3)+1:length(h))=hent;

```

```

lenH=length(H);
lenh=length(h);

% % %Valores Posibles de Hf
%Para evitar indagar en valores sin sentido de Hf, se acotan según el tipo
%de modelo (mayor o menor el sustrato con respecto a la película)
if tipo==1
    Hf=linspace(Hs,mean(Hent)*1.5,den);
else
    Hf=linspace(mean(Hent)*0.5,Hs,den);
end

% % %Algoritmo
%El algoritmo simplemente prueba valores y evalúa el que se parezca más,
%comparando el error cuadrático medio, para ello nos damos valores de Hf,
%a y c, cuya fineza depende del valor de den

%Se definen las variables, las cuales son cero para que si el código no
%funcionara detectarlo viendo un valor cero en la respuesta del código
mejora=0;
mejorc=0;
mejorHf=0;
%Se inicia un error alto para comparar
errorant=10^6;
%Se crean arreglos de las constantes, pero de "a" no se hace directo, sino
%que se hace el logaritmo natural para abarcar más valores, por tanto "a"
%sera la exponencial de a2arreglo
carreglo=linspace(-10,10,den);
a2arreglo=linspace(-10,10,den);

%Si itera en cada valor
for i=1:den
    for j=1:den
        for k=1:den
            %Cálculo de los posibles "n"
            n=log(H./Hs)./log(Hf(i)./Hs);
            %Se generan rectas
            c=carreglo(j);
            a2=a2arreglo(k);
            %Condición para evitar valores imaginarios
            if imag(c)==0 & imag(a2)==0
                a=exp(a2);
                nn=1./(1+a*((h/d).^c));
                HH=Hs.*((Hf(i)./Hs).^nn);
                %dif2=(((HH-H).^2)+1).^20;
                dif2=(HH-H).^2;
                % %Usar lo siguiente en caso de grandes diferencias solo
                % %en dureza usar 10 modulo y 0.2 en dureza
                hh3=0;
                nn3=1./(1+a*((hh3/d).^c));
                HH3=Hs.*((Hf(i)./Hs).^nn3);
                if max(H)<(HH3+10)
                    dif2=dif2+20;
                    %disp('aca')
                end
                if max(H)<(HH3-10)
                    dif2=dif2+200;
            end
        end
    end
end

```



```

%           %disp('aca')
%           end
%           if max(H)>max(HH)
%               dif2=dif2+200;
%           end
%           %Error cuadratico medio
%           error=sum(dif2)./length(h);
%           %Si el error conseguido es menor, se guarda como
%           %solucion
%           if error<errorant
%               mejora=a;
%               mejorc=c;
%               mejorHf=Hf(i);
%               errorant=error;
%               mejorHH=HH;
%           end
%       end
%   end
%   end
%   end
%   % % %Ploteo de resultados
%   a=mejora;
%   c=mejorc;
%   Hf=mejorHf;
%   disp('Constante a:')
%   disp(a)
%   disp('Constante c:')
%   disp(c)
%   disp('Error:')
%   disp(errorant)
%   disp('Hf:')
%   disp(Hf)
%   hh=linspace(0,5000,1000);
%   nn=1./(1+a*((hh/d).^c));
%   HH=Hs.*((Hf./Hs).^nn);
%   semilogx(h/d,H, '*')
%   hold on
%   semilogx(hh/d,HH)
%   ylabel('Hardness [GPa] / Young Modulus [GPa]')
%   xlabel('h/d')
%   title('Ajuste Dureza/Young')
%   hold off
end

```

6.1.9 Caracterización del sustrato de vidrio usado para estudiar el comportamiento al desgaste y el efecto antirreflectante de los sistemas *ARZr*

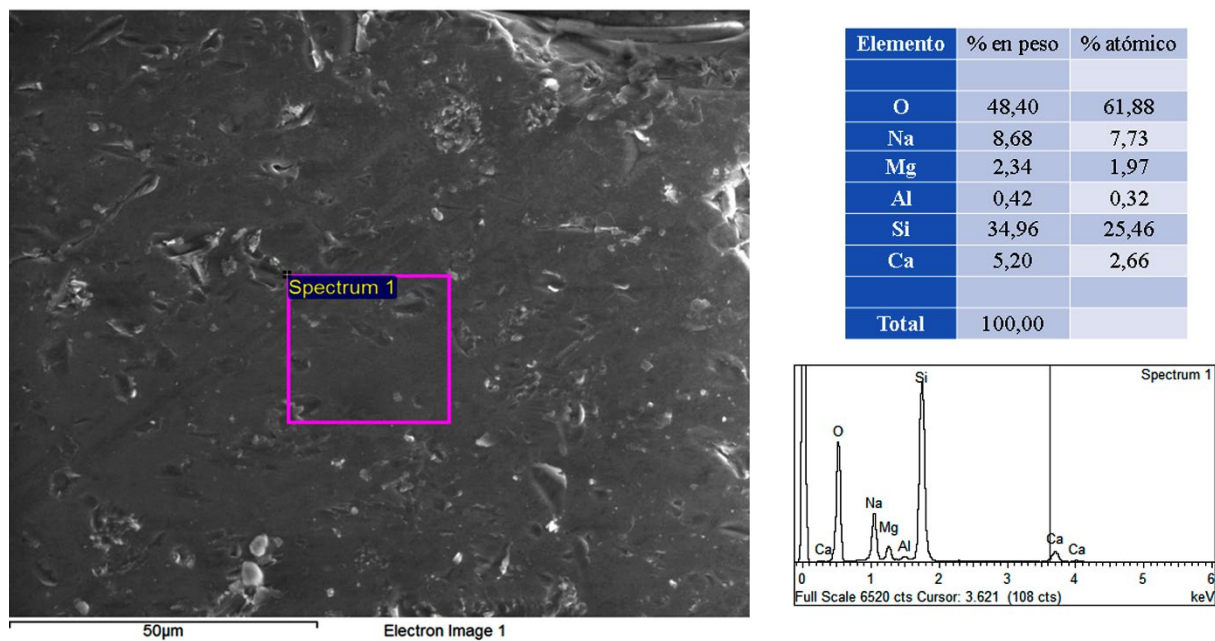


Fig. 6-8. Composición química del sustrato de vidrio obtenido por EDS.