Fabricación de capas antirreflejantes y absorbedores solares mediante la técnica Sol-gel: Un resumen sobre la variación de síntesis y condiciones experimentales realizadas en la UTP

L. A. Florez Bedoya

*Grupo de Investigación en Propiedades
Magnéticas y Magnetoópticas de
Nuevos Materiales
Universidad Tecnológica de Pereira
Pereira, Colombia
0000-0002-9932-398X*

B. Cruz Muñoz

*Departamento de Física - Grupo de
Investigación en Propiedades
Magnéticas y Magnetoópticas de
Nuevos Materiales
Universidad Tecnológica de Pereira
Pereira, Colombia
0000-0002-7023-1942*

Resumen— Se prepararon películas delgadas de SiO_2 en relación molar $\text{TEOS:H}_2\text{O:EtOH}$ 1:18:1.8 y CuCoMn en relación molar Cu:Co:Mn 1:3:3 por el método de recubrimiento por inmersión (Sol-gel), bajo condiciones fijas de velocidad de depósito y número de capas. Inicialmente se usaron sustratos de vidrios con el fin de analizar el comportamiento óptico de los recubrimientos utilizando espectroscopía UV-Vis y FTIR. Una vez depositados los recubrimientos de SiO_2 se sometieron a secado a temperatura ambiente y dentro de un horno tubular a 70°C . Por otro lado, las muestras de CuCoMn se trataron térmicamente a diferentes temperaturas de recocido (550°C , 600°C y 650°C) durante 12 horas a una rampa de $1^\circ\text{C}/\text{min}$. Los resultados parciales obtenidos muestran que las películas exhiben una absorbancia entre 75% - 95 %, lo cual está acorde con lo reportado en la literatura para este material. Sin embargo, para aumentar este valor es necesario ampliar el estudio del material, con el fin de definir su estructura, composición y morfología. El objetivo es obtener recubrimientos con las propiedades ópticas y estructurales adecuadas con el fin de ser usados en la fabricación de la superficie absorbidora de calentadores de agua e instalaciones de energía solar.

Keywords— *absorbedores, colectores solares planos, CuCoMn, Sol-gel.*

I. INTRODUCCIÓN

La química de Sol-gel se ha propuesto como un método para sintetizar materiales orgánicos e inorgánicos a partir de precursores solubles que otorgan propiedades específicas de acuerdo a la aplicación. En general, la estequiometría requerida en este proceso, permite la mezcla de especies metálicas que disueltas en un medio líquido aumentan su viscosidad formando un revestimiento sólido [1]. Utilizando este método, es posible formar películas delgadas de forma homogénea al sumergir diversos sustratos en la solución acuosa del reactivo. Al igual que el depósito en fase de vapor CVD [2] o el depósito de capa atómica ALD [3], los sistemas de depósito de Sol-gel no dependen de sistemas de vacío, y permiten el uso de reactivos con mayor libertad lo que en efecto reduce la dependencia de precursores caros o sensibles. Este tipo de depósitos reducen los costos de producción además de ser versátiles a la hora de cubrir diferentes tipos de superficies [4].

En el campo investigativo, se encuentra ampliamente reportada síntesis de capas antirreflejantes (ARC) y

absorbedores solares mediante el método Sol-gel; debido principalmente por la facilidad que tiene la técnica para manipular un material tan común como el Silicio usado desde la fabricación de vidrio o de capas AR. Estas películas delgadas antirreflejantes pueden mitigar desde cualquier superficie la reflexión no deseada de la luz con el objetivo de maximizar la transmisión de la luz en el medio óptico específico [5].

Por otra parte, el método Sol-gel puede sintetizar absorbedores selectivos que en aplicaciones de energía solar térmica pueden aumentar o mejorar la absorción de una superficie sobre la cantidad de energía proveniente de una fuente de luz [6]. Dado que los metales presentan valores de emisividad térmica considerablemente bajos, los recubrimientos son preparados principalmente de estos materiales, así como también se utilizan superficies metálicas. Películas delgadas de Cu, Co y Mn son usualmente reportados para la fabricación de absorbedores solares [7]. Reportes sobre el estudio y la optimización de la absorbancia de películas sintetizadas utilizando una variada relación molar de CuCoMnOx y ácido cítrico, donde las capas depositadas resultaron en una absorbancia y emitancia térmica de $\alpha=92\%$ - 93% y $\epsilon=0.07$ respectivamente [7].

II. MATERIALES Y MÉTODOS

A. Diseño de recubrimiento multicapas

Las superficies selectivas, cuya función es obtener una alta absorción de radiación proveniente del Sol y al mismo tiempo suprimir diferentes tipos de pérdidas (ópticas o térmicas) se pueden obtener de forma adecuada a partir de un conjunto o pareja de materiales donde cada uno cumple una función y que en combinación se conocen como “tándem absorbedor-reflector” [8]. Son recubrimientos multicapa (ver Figura 1) que conforme a su cantidad influyen en las propiedades del material. En este trabajo de investigación se sintetiza de forma individual películas delgadas AR de SiO_2 y absorbedores basados en CuCoMn , con el fin de observar sus propiedades además de optimizar las condiciones de depósito.

(b) Absorber-reflector tandem

Fig. 1. Recubrimientos multicapa compuestos de una capa antirreflejante y un absorbedor [8]

B. Capas antirreflejantes de SiO_2

Se prepararon películas de SiO_2 mediante una síntesis Sol-gel con catalizador ácido y un recubrimiento por inmersión - extracción. Durante el desarrollo experimental de la capa antirreflejante se adicionó a diferentes muestras (ver Tabla 1) una concentración en peso de PVA (polivinil alcohol) y PVB (polivinil butiral). La variación en la síntesis (Figura 2) permitió observar la influencia de la relación molar y la adición de resinas o polímeros con propiedades adherentes.

Las soluciones fueron mezcladas usando $\text{SiC}_8\text{H}_2\text{O}_4$ (Tetraetilortosilicato -TEOS 98%, Sigma Aldrich), $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (Etanol 99.9%, Merck), agua y HCl en diferentes relaciones molares (Tabla 1) [11]. Se utilizó un agitador magnético a 40 °C durante 3 horas. El pH de cada Sol se controló mediante gotas de HCl y tiras de medición de pH marca Merck, posteriormente diferentes muestras fueron sometidas a envejecimiento y otras fueron usadas justo después del momento de la síntesis. Se describe, a continuación, una observación general de las soluciones preparadas:

- Muestras PVA- SiO_2 -1 y PVA- SiO_2 -2 (Figura 2a): aunque aumentó su viscosidad del sol de forma inmediata, el choque entre ambas soluciones PVA y SiO_2 causaron que la uniformidad no fuera la ideal (ver Figura 2b) y que se generara una gran presencia de grumos y cúmulos en el Sol que dificultaron cualquier depósito.
- Muestras SiO_2 -1, SiO_2 -2, SiO_2 -3 (Figura 2c): Se observó que a mayor cantidad de EtOH presente en la síntesis y que la influencia de las condiciones ambientales (humedad relativa >60%) no permitió que el sol llegará a un punto de viscosidad necesario para depositar películas delgadas.
- Muestra SiO_2 -4: Para esta preparación en particular se decidió disminuir la cantidad del alcohol en la solución y aumentar la cantidad de H_2O . Debido al proceso de agitación magnética, el Sol llega a un punto de viscosidad suficiente para depositar recubrimientos. Este método se escoge para la preparación de SiO_2 .

Tabla 1. Relaciones molares de diferentes muestras que contienen SiO_2

Muestras	Relación molar				
	TEOS	EtOH	HCl	H_2O	PVA
PVA- SiO_2 -1	1	38	0,245	SiO_2 : 2,3/PVA: 2,7	1%wt
PVA- SiO_2 -2 [9]	1	4	Gotas	SiO_2 : 2,3/PVA: 1,5	5%wt
SiO_2 -1 [10]	1	38	0,245	2,3	-
SiO_2 -2	1	6	1	22	-
SiO_2 -3	1	11	14	10	-
SiO_2 -4[11]	1	1,8	Gotas	18	-

Figura 2. Fotografías de soluciones de SiO_2 : a) Mezcla que contiene PVA y SiO_2 , b) Soluciones SiO_2 en diferentes relaciones molares y c) Película delgada de PVA- SiO_2

Para el depósito de las películas delgadas, vidrios porta muestras previamente limpiados en metanol y acetona en baño ultrasónico fueron inmersos a una velocidad de recubrimiento de 3 cm/min durante 20 s aproximadamente, en la solución (en una relación molar de TEOS:EtOH: H_2O /1:1.8:18. Las cantidades calculadas se pueden observar en la Tabla 2. Las películas Sol-gel se secaron a 70 °C durante 10 horas en horno tubular y también algunas muestras se secaron a temperatura ambiente (Tabla 3). Finalmente, se registraron los espectros UV-Visibles de las películas delgadas de SiO_2 con un equipo Thermo Scientific Evolution 220 UV-VIS en un rango de 250 nm hasta 950 nm.

Tabla 2. Cantidades calculadas para cada reactivo en síntesis SiO_2

Elemento	Cantidades [mL]
TEOS	10,8
H_2O	17,3
EtOH	5,1
HCl	3 gotas pH=1/2

C. Síntesis de absorbedores solares CuCoMnO_x

La síntesis Sol-gel se obtiene de la mezcla en agitación continua de las especies metálicas deseadas en una solución con presencia de ácido cítrico y etilenglicol, donde conforme la temperatura se experimenta una polimerización de la solución dando lugar a una resina viscosa. Los precursores que se utilizaron para realizar la síntesis del absorbedor selectivo CuCoMnO_x fueron $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Cloruro de Manganese (ii) tetra-hidratado 99%, Merck), $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Cloruro de Cobalto (ii) Hexa-hidratado 99%, Merck) y $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Cloruro de Cobre (ii) di hidratado 99%, Sigma Aldrich), en cuanto a los agente quelantes se usaron $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Ácido cítrico hidratado 100%, Merck) y $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ (Etilenglicol 100%, Carlo Erba).

Para la etapa de obtención del Sol, se disolvió los precursores metálicos en una solución de etanol en una relación molar 1:3:3 (Cu:Co:Mn) [12]. Durante la formación del gel se adicionó $C_6H_8O_7$ (Ácido cítrico, Merck), HEC (Hidroxietilcelulosa, Merck) y $C_2H_6O_2$ (Etilenglicol 100%, Carlo Erba) para ayudar a disolver el ácido cítrico (Figura 3). En la Tabla 4 se presentan la cantidad de masa escogida para la síntesis y su respectiva relación molar.

Figura 3. Lista de reactivos usados para la síntesis del absorbedor CuCoMn

Tabla 3. Cantidades y relaciones molares de los reactivos

Reactivos	Relación molar o concentración	Cantidades
HEC	1 wt%	0.55 g
Solvente (Etanol)	0.33 mol/L	70 mL
Nitrato de Co	3	6.72 g
Nitrato de Mn	3	17.34 g
Cloruro de Cu	1	11.81 g
Ácido cítrico	AC/M (1:1)	12.71 g
Etilenglicol	EG/AC (1:1)	3.41

Igual que para la síntesis de SiO_2 , vidrios porta muestras previamente limpiados por el método anteriormente mencionado fueron inmersos en el Sol a una velocidad de recubrimiento de 3 cm/min durante 20 s aproximadamente. Las películas Sol-gel se trataron térmicamente en un horno tubular en rangos de temperatura entre 550 °C -650 °C a una rampa de temperatura de 1°C/min. Posteriormente, se registraron los espectros UV-Visibles y FTIR de las películas delgadas de CuCoMn después del proceso de recocido, donde las muestras obtenidas fueron divididas en dos grupos: i) películas delgadas depositadas con una variación en el tiempo de agitación del Sol y que posterior al tratamiento térmico presentaban una leve capa de carbón sobre ellas y ii) películas delgadas que fueron sometidas a recocido en diferentes temperatura, los residuos sobre las películas de estas muestras fueron limpiadas en acetona en baño ultrasónico con el fin de eliminar la capa de carbón remanente. Se utilizó un espectrofotómetro Thermo Scientific Evolution 220 UV-VIS en un rango de 300 nm hasta 900 nm y un espectrómetro FTIR Agilent Cary 630 en un rango que va desde 500 nm hasta 4000 nm con el fin de caracterizar el recubrimiento obtenido.

III. RESULTADOS

A. Caracterización óptica de películas de SiO_2

Se midieron los espectros de reflectancia con el fin de observar su comportamiento óptico de películas de SiO_2 depositadas a diferentes tiempos de agitación (ver Tabla 4). Los resultados indican un aumento de reflectancia entre 5 %-7 % observable en el rango espectral de 400 nm -900 nm (región visible) para las diferentes superficies de vidrio con el recubrimiento obtenido. Como se ve en la Figura 4, todas las muestras suponen tener una reflectancia mayor que el sustrato original (vidrio), lo que supone que el recubrimiento de SiO_2 preparado bajo la ruta Sol-gel no sobrepasa aun, la reflectancia del vidrio porta muestras y en consecuencia no resulta ser suficiente para considerarse como capa antirreflejante.

También se puede determinar que el tipo de tratamiento térmico utilizado después del depósito de las películas delgadas influye en el espectro de reflectancia, siendo en este caso, el secado a temperatura ambiente que permitió una menor reflectancia con respecto a las muestras sometidas a tratamiento térmico. La literatura reportada [13], explica que las películas antirreflejantes de SiO_2 (producidas por métodos químicos) dependen del grosor del recubrimiento, cumpliendo así con los requisitos de la reflectancia óptima para los diseños multicapas enfocados en aplicaciones de energía solar.

Tabla 4. Descripción de muestras de SiO_2

Tiempo de gelación [h]	Tratamiento térmico
3.50	Horno a 70 °C por 10 h
3.67	
3.75	
3.77	
3.77	Secado a temperatura ambiente
3.50	
3.67	
3.75

Figura 4. Espectros UV-VIS de películas delgadas de SiO_2 sobre vidrio

B. Caracterización óptica de películas de CuCoMn

La Figura 6 y Figura 7 muestran la absorbancia espectral para los recubrimientos depositados de acuerdo a la Tabla 5.

Los valores de absorción obtenidos se encuentran por encima del 90% y el valor promedio es del 95%. Para todas las muestras, el valor de absorción es mayor que el observado para la superficie original, sin embargo, para el primer grupo de muestras se observan superficies que alcanzaron más del 95% de absorción. Por otro lado, el segundo grupo de muestras, es decir, recubrimientos que fueron sometidos a una limpieza en acetona su absorción disminuyó en un rango entre 6 %-7 % en comparación a las películas con residuos del tratamiento térmico. Estos revestimientos obtuvieron una absorción entre 75 % - 80% (que sigue siendo considerablemente superior a la capacidad de absorción que posee el vidrio).

Es posible concluir, que la presencia de polvo resultado del proceso de carbonización haya permitido un aumento en el porcentaje de absorción de las películas delgadas, sin embargo, son recubrimientos que no presentan buenas propiedades de adherencia ni de durabilidad ya que la fina capa de polvo que cubre estas muestras se desprende fácilmente. En términos generales, se observa un buen comportamiento óptico del material depositado en comparación con otros trabajos reportados. Por ejemplo, superficies con óxido de cobalto- níquel (CoO-NiO) sobre acero dulce [14] o óxido de cobalto- cobre (CoO-CuO) sobre acero inoxidable [15] que obtuvieron un porcentaje de absorción del 90 % . Es necesario, mejorar la adherencia del Sol al sustrato y de encontrar una forma de evitar el proceso de carbonización para la formación de una película delgada que sea uniforme y presente durabilidad.

Figura 6. Espectros UV-VIS de películas delgadas de CuCoMn (primer grupo de muestras) sobre vidrio

Figura 7. Espectros UV-VIS de películas delgadas de CuCoMn (segundo grupo de muestras)

Tabla 5. Descripción de muestras de CuCoMn

Muestras	Tiempo [h]		Temperatura de recocido [°C]
	Agitación	Depósito	
CuCoMn (1:3:3)	0.88	0.05	550
	0.83	0.05	550
	0.98	0.05	550
	0.93	0.05	550
	1	0.05	550
	1	0.05	600
	1	0.05	650

C. Caracterización FTIR de películas de CuCoMn

Se midieron los espectros IR de tres muestras (segundo grupo) las cuales fueron tratadas térmicamente a diferentes temperaturas. Para el sustrato, los espectros IR revelaron la presencia de bandas típicas atribuidas a grupos OH o moléculas de H₂O libres (1785 cm⁻¹-1998 cm⁻¹) y bandas de absorción atribuidas al Si alrededor de los 800 cm⁻¹-900 cm⁻¹, que resulta ser un componente común en la fabricación de vidrios porta muestras [16]. Por otro lado, para las diferentes muestras, se observa que varias bandas de absorción correspondiente al sustrato desaparecieron casi por completo en el revestimiento CuCoMn sobre vidrio calcinado. Esto podría indicar un cambio en el material o estructura, una caracterización estructural del Sol CuCoMn podría indicar que se encuentra presente en las películas delgadas.

Figura 8. Espectros IR de películas delgadas de CuCoMn (segundo grupo de muestras) sobre vidrio

IV. CONCLUSIONES

Al ser un trabajo preliminar se espera optimizar el proceso de síntesis tanto para la fabricación de capas antirreflejantes de SiO₂ (una reducción de 3-4% de reflectancia) como para los absorbedores CuCoMn (aumento de absorbancia entre 10- 15%). Cuestiones como el proceso de gelificación y el tratamiento térmico de las sustancias influyen totalmente en el resultado de las películas. Es necesario mencionar la importancia de hacer una caracterización estructural completa (DRX, SEM, AFM) de las películas delgadas para poder observar qué tipo de material se obtuvo.

REFERENCIAS

- [1] L. Klein, M. Aparicio and A. Jitianu, *Handbook of Sol-Gel Science and Technology*, 2nd ed. Springer International Publishing, 2018, pp. 133-154
- [2] J. Carlsson y PM Martin, "Chemical Vapor Deposition", en *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings*, 3rd ed., P. Martin, Ed. William Andrew, 2010, pp. 314-363
- [3] A. Pakkala and M. Putkonen, "Atomic Layer Deposition", in *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings*, 3rd ed., P. Martin, Ed. William Andrew, 2010, pp. 364-391
- [4] A. Danks, S. Hall and Z. Schnepf, "The evolution of 'sol-gel' chemistry as a technique for materials synthesis", *Materials Horizons*, vol. 3, no. 2, pp. 91-112, 2016. Available: 10.1039/c5mh00260e
- [5] G. Womack, K. Isbilir, F. Lisco, G. Durand, A. Taylor and J. Walls, "The performance and durability of single-layer sol-gel anti-reflection coatings applied to solar module cover glass", *Surface and Coatings Technology*, vol. 358, pp. 76-83, 2019. Available: 10.1016/j.surfcoat.2018.11.030 [Accessed 15 December 2019].
- [6]
- [7] N. El Mahallawy, M. Shoeib and Y. Ali, "Application of CuCoMn x coat by sol gel technique on aluminum and copper substrates for solar absorber application", *Journal of Coatings Technology and Research*, vol. 11, no. 6, pp. 979-991, 2014. Available: 10.1007/s11998-014-9592-9 [Accessed 17 December 2019].
- [8] Bermel, P., Lee, J.W., Joannopoulos, J.D., Celanovic, I., & Soljačić, M. (2012). Chapter 7 Selective Solar Absorbers
- [9] H. Pingan, J. Mengjun, Z. Yanyan and H. Ling, "A silica/PVA adhesive hybrid material with high transparency, thermostability and mechanical strength", *RSC Advances*, vol. 7, no. 5, pp. 2450-2459, 2017. Available: 10.1039/c6ra25579e
- [10] B. Tian et al., "Preparation and stress evolution of sol-gel SiO₂ antireflective coatings for small-size anisotropic lithium triborate crystals", *AIP Advances*, vol. 6, no. 4, p. 045208, 2016. Available: 10.1063/1.4947135 [Accessed 16 December 2019].
- [11] W. Zhang, J. Tu, W. Long, W. Lai, Y. Sheng and T. Guo, "Preparation of SiO₂ anti-reflection coatings by sol-gel method", *Energy Procedia*, vol. 130, pp. 72-76, 2017. Available: 10.1016/j.egypro.2017.09.398
- [12] M. He and R. Chen, "Structural and optical properties of CuMnCoOx spinel thin films prepared by a citric acid-based sol-gel dip coating route for solar absorber applications", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 74, no. 2, pp. 528-536, 2015. Available: 10.1007/s10971-015-3630-7 [Accessed 17 December 2019].
- [13] O. Semenova, V. Yuzova, T. Patrusheva, F. Merkushev, M. Railko and S. Podorozhnyak, "Antireflection and protective films for silicon solar cells", *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, vol. 66, p. 012049, 2014. Available: 10.1088/1757-899x/66/1/012049 [Accessed 18 December 2019].
- [14] K. Cathro, "Preparation of cobalt-oxide-based selective surfaces by a dip-coating process", *Solar Energy Materials*, vol. 9, no. 4, pp. 433-447, 1984. Available: 10.1016/0165-1633(84)90017-0 [Accessed 18 December 2019].
- [15] A. Amri, X. Duan, C. Yin, Z. Jiang, M. Rahman and T. Pryor, "Solar absorbance of copper-cobalt oxide thin film coatings with nano-size, grain-like morphology: Optimization and synchrotron radiation XPS studies", *Applied Surface Science*, vol. 275, pp. 127-135, 2013. Available: 10.1016/j.apsusc.2013.01.081 [Accessed 18 December 2019].
- [16] R. Nariyal, P. Kothari and B. Bisht, "FTIR Measurements of SiO₂ Glass Prepared by Sol-Gel Technique", *Chemical Science Transactions*, 2014. Available: 10.7598/cst2014.816 [Accessed 18 December 2019].