

**LÁMINAS ANTIRREFLECTANTES Y SU APLICACIÓN
A DISPOSITIVOS DE CONVERSIÓN
DE ENERGÍA SOLAR**

por

A. NÚÑEZ, F. GRAÑA y C. SÁNCHEZ

FEMSA, D.E.P., Investigación, Madrid

RESUMEN

Se discuten brevemente las bases físicas para la aplicación de láminas antirreflectantes en dispositivos conversores de energía solar. Se presenta un análisis experimental de algunas de las películas usadas comúnmente en células solares de Si monocristal. Se discuten las principales técnicas experimentales de preparación de estas películas así como su rentabilidad.

RESUM

Hom discuteix breument les bases físiques per a l'aplicació de làmines antireflectores en dispositius convertidors d'energia solar. Hom presenta una anàlisi experimental d'algunes de les pel·lícules emprades correntment en cèl·lules solars de Si monocristallí. Hom discuteix les principals tècniques experimentals de preparació d'aquestes pel·lícules, i també llur rendibilitat.

SUMMARY

The physical bases of the application of antireflecting layer in solar energy converter dispositives are briefly discussed. An experimental analysis of some of the films commonly used in Si monocrystal solar cells, is presented. Discussions on the main experimental techniques for the preparation of these films, as well as on their economical aspect, are given.

INTRODUCCIÓN

Los dispositivos convertidores de energía solar en uso hoy pueden aprovechar la totalidad del espectro solar o bien una parte de él. En condiciones de AM1 los colectores térmicos a base de paneles negros convierten la energía solar comprendida entre $\sim 0,4-2,5 \mu\text{m}$. Las células solares de Si monocristal sólo convierten la radiación entre $\sim 0,4-1,1 \mu\text{m}$, aproximadamente 60 % del total de la energía solar.

Cuando la radiación solar incide sobre estos dispositivos es parcialmente reflejada por las superficies que va encontrando a su paso. La cantidad de luz reflejada depende del material sobre el cual incide la radiación, del ángulo de incidencia y la longitud de onda que se considere. Una superficie de Si bien pulida refleja $\sim 34 \%$ a longitudes de ondas largas ($\sim 1,1 \mu\text{m}$) y $\sim 54 \%$ para luz en el extremo azul y violeta del espectro ($\sim 0,4 \mu\text{m}$). Los vidrios normales o los plásticos tales como PMMA, que se utilizan como cubiertas en los colectores térmicos solares reflejan $\sim 4 \%$ en cada una de sus caras.

Las reflexiones, evidentemente, suponen pérdidas respecto a aprovechar toda la energía solar. Y en la práctica es deseable minimizar estas pérdidas incrementando el porcentaje de energía solar convertida en térmica o eléctrica. En general, cualquier dispositivo o solución que reduzca estas pérdidas por reflexión en las superficies constituye un sistema antirreflectante (AR). Las soluciones que comúnmente se utilizan en energía solar son películas delgadas depositadas sobre las superficies de silicio, vidrio, etc... Estas películas delgadas se denominan láminas AR. Una de estas láminas AR puede reducir las pérdidas por reflexión en Si a un $\sim 8 \%$, en media para todo el espectro solar, y en vidrio a $\lesssim 2 \%$. Una combinación de dos capas AR en Si reduce las reflexiones hasta $\sim 3 \%$, pero, en general, y para los convertidores terrestres basta utilizar una sola capa AR. Estas mejoras en las pérdidas por reflexión se traducen en un mayor porcentaje de conversión de la radiación incidente. En el caso de las células solares de Si monocristal la co-

riente en cortocircuito (I_{sc}) y el factor de llenado (FF) experimentan una mejora de $\sim 1,3-1,4$. En el caso de los colectores térmicos el uso de películas AR significa mejoras en el rendimiento térmico de $\sim 7-10\%$.

Bajo un punto de vista básico, el poder reflectante de un material está ligado a su índice de refracción. La diferencia de comportamiento entre el Si y el vidrio (diferente reflectividad a la radiación solar) se debe principalmente: *a)* A que el índice de refracción del Si es una cantidad compleja para casi todo el espectro de la radiación solar, en tanto que el del vidrio es real; y *b)* A que la parte real del índice del Si es notablemente mayor (3,444) que la del vidrio (1,3-1,4). Cuanto más difiere este índice del correspondiente del aire (1,0) mayor es la reflectividad de la substancia. La anti-reflexión en una superficie de un determinado material se consigue acoplándole ópticamente con el ambiente que le rodea, generalmente aire. Con este acoplamiento parte de la radiación que se reflejaba en el material se transmite a él ahora. Este acoplamiento óptico se consigue depositando sobre el material en cuestión una lámina delgada de una substancia cuyo índice de refracción sea intermedio entre el del substrato, cuya reflectividad se quiere reducir, y el del aire, además de cumplir otras condiciones adicionales.

Para cada dispositivo solar se puede utilizar una variedad de láminas AR, que a su vez se preparan según técnicas diferentes: evaporación en vacío, deposición química, oxidación térmica, etc...¹ En lo que sigue expondremos brevemente el uso de láminas AR en células solares de monocristal de silicio y en colectores térmicos, describiendo algunos resultados obtenidos por nosotros con películas delgadas producidas por evaporación térmica en vacío.

FORMULACIÓN

El material cuya reflexión se quiere reducir puede ser transparente (vidrio) o absorbente (Si) de la radiación solar. La película delgada que se deposita sobre él puede ser también de uno u otro tipo. De tal forma que en la práctica disponemos de cuatro posibilidades:

- Substrato y película AR transparentes.
- Substrato transparente y película AR absorbente.
- Substrato y película AR absorbentes.
- Substrato absorbente y película AR transparente.

1. D. M. MATTOX, J. Vac. Sci. Technol., 13, 127 (1976).

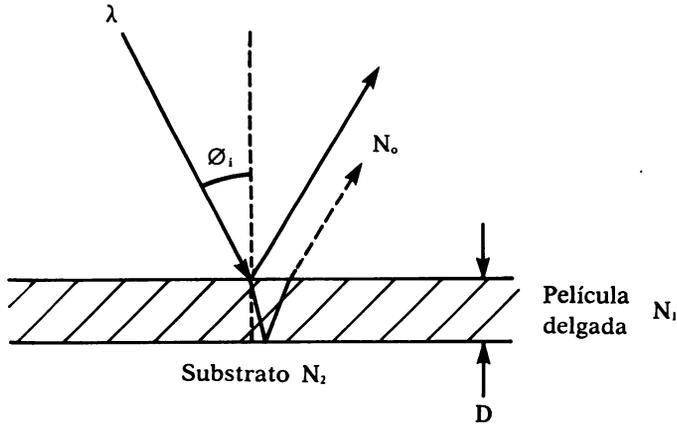


FIGURA 1

No consideraremos la segunda posibilidad por carecer de interés práctico. Como ejemplo de la primera citaremos los vidrios o plásticos protectores de los colectores térmicos. Las células de Si tipifican la tercera y cuarta posibilidades.

El sistema que vamos a considerar se muestra en la figura 1. Suponemos para las consideraciones que siguen luz monocromática de longitud de onda λ , para la cual los índices de refracción N_1 y N_2 de la película AR y sustrato puede ser reales o complejos. N_o es el índice de refracción del medio ambiente, aire normalmente. El ángulo de incidencia es ϕ_i y el espesor de la capa AR es D .

a) *Sustrato y película AR son transparentes*

En la figura 2 se muestra la expresión de la reflectividad en intensidad del sistema así como las condiciones para obtener cero reflectividad. Al ser las sustancias transparentes, los índices de refracción son reales, n_o , n_1 y n_2 . Se ha supuesto incidencia normal.

Observamos que cualquiera que sea n_1 , siempre que sea intermedio entre n_2 y n_o , hay un espesor de la película AR para el cual la reflectividad es mínima. Este mínimo es cero si se cumple además $n_1 = \sqrt{n_2}$, como $n_o = 1,0$.

Con estas condiciones se obtiene un mínimo para una λ determinada, no para todas. Pero, afortunadamente, este mínimo suele ser muy ancho y prácticamente se ven afectadas por él las longitudes de onda un 30 % más cortas o más largas que la central. Es decir el efecto AR es notable.

REFLECTANCIA. PELÍCULA Y SUBSTRATOS TRANSPARENTES		
$N_1 = n_1,$	$N_2 = n_2,$	reales
$\varnothing_1 = 0$		
$R = \frac{r_1^2 + r_2^2 + 2r_1 r_2 \cos 2\theta}{1 + r_1^2 r_2^2 + 2r_1 r_2 \cos 2\theta}$		
r_1 y r_2 Coeficientes de Fresnel		
$r_1 = \frac{n_0 - n_1}{n_0 + n_1}$	$r_2 = \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2}$	
Diferencia de fase introducida por película AR:		
$\theta = \frac{2\pi}{\lambda} n_1 D$		
Mínimo de R: $n_1 D = \lambda_0 / 4$ y múltiplos impares de $\lambda_0 / 4$.		
El mínimo es:	$R_m = \left \frac{n_1^2 - n_0 n_2}{n_1^2 + n_0 n_2} \right ^2$	
Este mínimo es $R_m = 0$	si $n_1^2 = n_0 n_2$	

FIGURA 2

En la figura 3 se han representado las reflectancias calculadas correspondientes a una o dos capas AR. El efecto de la capa AR se mantiene muy bien si el índice de refracción de la capa delgada es superior al deseado; sin embargo, el efecto antirreflectante disminuye notablemente para valores de n_1 inferiores al adecuado. Los índices de refracción corresponden, muy aproximadamente, a los siguientes materiales: SiO_2 ($\sim 1,5$), SiO y Al_2O_3 ($\sim 1,9$), TiO_2 y Ta_2O_5 ($\sim 2,25$).²

En la parte inferior de la figura se puede observar el diferente efecto que se obtiene en Si combinando adecuadamente dos capas de distinto índice de refracción.³ Un sistema adecuado para reducir la reflexión hasta $\sim 3\%$, en media de todo el espectro, es combinar una capa de TiO_2 ($\sim 2,3$) de $\sim 600\text{\AA}$ y una capa de ~ 1.050 - 1.100\AA de SiO_2 o MgF_2 ($\sim 1,4$).

2. H. J. HOVEL, *Solar Cells, 11, Semiconductors and semimetals*. Academic Press, New York, 1975, p. 204.

3. A. MUSSET, A. THELEN, *Progress in Optics* (Edit. E. Wolf). North-Holland, Amsterdam, 1970.

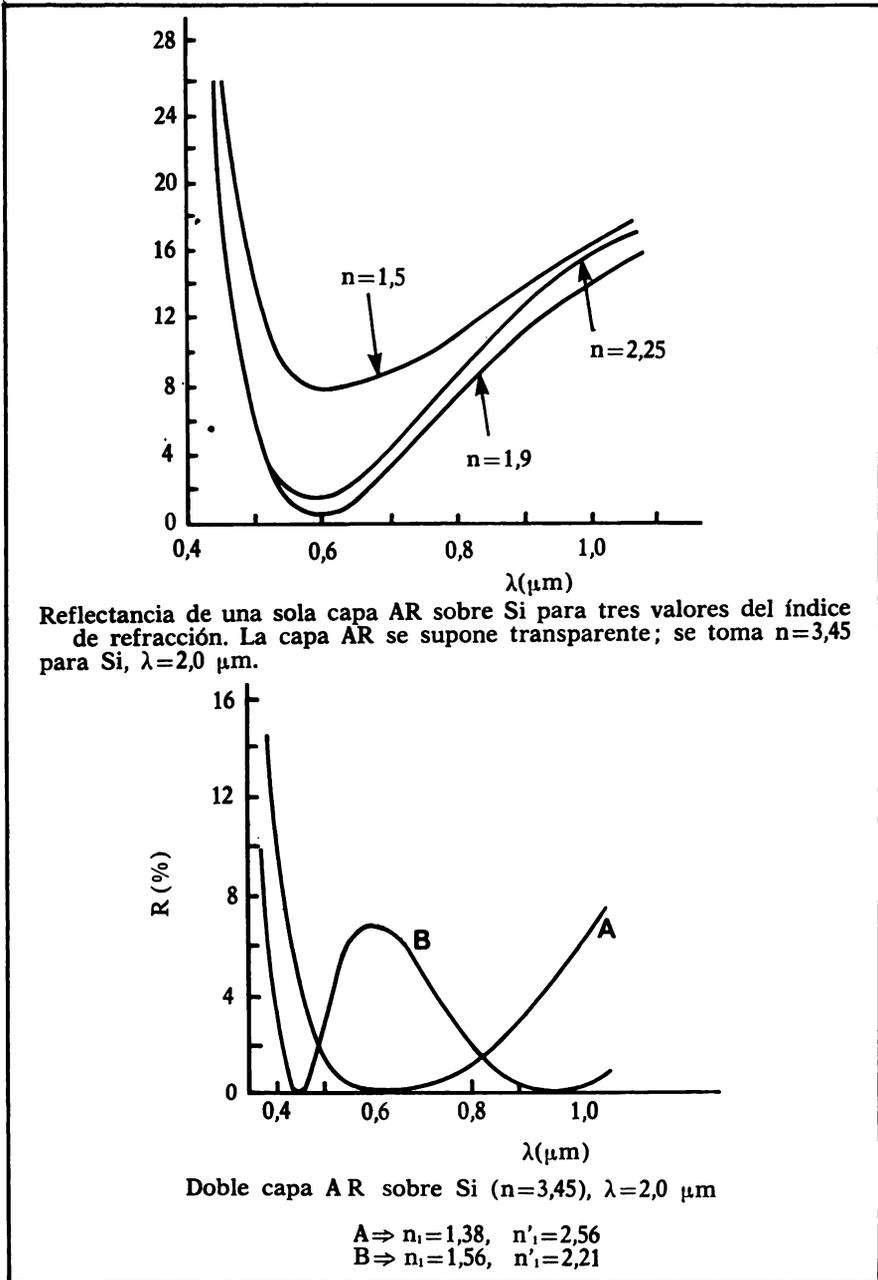


FIGURA 3

b) *Película AR absorbente o transparente y sustrato absorbente*

Los índices de refracción son ahora complejos.

$$N_1 = n_1 - ik_1$$

$$N_2 = n_2 - ik_2$$

Las correspondientes expresiones para la reflectancia se pueden ver en las figuras 4 y 5. Las expresiones son ahora algo más complicadas y en algunos casos es suficiente operar con ellas simplificadas. Se ha supuesto cualquier ángulo de incidencia.

La variación de la reflectividad con el espesor de la película delgada es aproximadamente periódica, como se puede ver en la figura 6. Los datos de esta figura se han calculado tomando Si y SiO₂ combinados. En el caso de que la capa AR sea absorbente los máximos y mínimos van disminuyendo progresivamente.⁴

Un ajuste de los resultados experimentales a esta curva calculada, permite obtener el índice de refracción de la película antirreflectante y su espesor. Al mismo tiempo, la forma de esa curva y su evolución brusca sugiere su utilización para el control de la producción de películas AR, cuando no se quiere o no se puede utilizar un controlador de espesores. En este trabajo exponemos algunos resultados en esta línea, haciendo ver que la obtención «in situ» de curvas como la de la figura 6 permite realizar un buen control de las propiedades AR de la lámina que se va a obtener.

APLICACIÓN DE CAPAS AR EN CÉLULAS SOLARES DE Si MONOCRISTAL

Hemos expuesto anteriormente las bases para seleccionar un material adecuado para hacer una capa AR en una célula solar de Si monocristal. En la figura 7 se ha representado la variación de la reflectividad mínima que se obtiene en Si con capas AR de materiales, cuyos índices varían entre 1,0 y 3,0. Se indican diversos materiales y productos comerciales que pueden ser utilizados con fines antirreflectantes. Como se puede ver, algunos derivados del Ti y el SiO reúnen características ideales. La gráfica se ha obtenido para $\lambda = 6,5 \mu\text{m}$, pero los resultados son idénticos a los que se obtendrían en otras longitudes de onda.

El monóxido de Si presenta ciertas ventajas y ha sido corrientemente utilizado como AR en Si. Por ejemplo, el índice de refracción de una película delgada de SiO producida por evaporación en vacío varía, según sean las condiciones de evaporación, entre 1,7

4. D. L. PULFREY, J. J. H. RECHE, *Applied Optics*, 12, 1577 (1973).

REFLECTANCIA PELÍCULA ABSORBENTE-SUBSTRATO ABSORBENTE

$$R = r_T \cdot r_T^* = |r_T|^2$$

$$r_T = \frac{\rho_1 + \rho_2 \exp(-2i\delta)}{1 + \rho_1 \rho_2 \exp(-2i\delta)}$$

Luz polarizada «s». Coeficientes de Fresnel.

$$\rho_1 = -\frac{(N_1/N_0)\cos\varnothing_r - \cos\varnothing_i}{(N_1/N_0)\cos\varnothing_r + \cos\varnothing_i}; \quad \rho_2 = -\frac{(N_2/N_1)\cos\varnothing_s - \cos\varnothing_r}{(N_2/N_1)\cos\varnothing_s + \cos\varnothing_r}$$

$$N_0 \sin\varnothing_i = N_1 \sin\varnothing_r, \quad N_1 \sin\varnothing_r = N_2 \sin\varnothing_s.$$

$$\rho_1 = \gamma_1 \exp(i\theta_1); \quad \rho_2 = \gamma_2 \exp(i\theta_2)$$

$$\delta = \frac{2\pi}{\lambda} D (N_1^2 - N_0^2 \sin^2\varnothing_i)^{1/2}$$

Película delgada absorbente. Substrato absorbente.

$$R = \frac{\gamma_1^2 + \gamma_2^2 \exp(-2V) + 2\gamma_1 \gamma_2 \exp(-V) \cos\varnothing_1}{1 + \gamma_1^2 \gamma_2^2 \exp(-2V) + 2\gamma_1 \gamma_2 \exp(-V) \cos\varnothing_2}$$

$$\delta = \frac{1}{2i}(v + iu), \quad \cos\varnothing_r = a_1 + ib_1$$

$$\varnothing_1 = u - (\theta_2 - \theta_1), \quad \varnothing_2 = u - (\theta_2 + \theta_1)$$

$$v = \frac{4\pi}{\lambda} D(K_1 a_1 - n_1 b_1), \quad u = \frac{4\pi}{\lambda} D(n_1 a_1 + k_1 b_1)$$

$$N_1 = n_1 - iK_1$$

FIGURA 4

y 1,95. Algo totalmente semejante ocurre con TiO_2 cuando se produce por evaporación en vacío. En general, bajos ritmos de evaporación (1-5 Å/seg), temperatura del substrato moderadamente alta (100-250°C) y cierta presión parcial de oxígeno en la cámara de vacío permiten obtener películas transparentes con bajos índices [$n(\text{SiO}) \approx 1,7$].

LUZ POLARIZADA «s». PELÍCULA TRANSPARENTE

Substrato absorbente:

$K_1 = b_1 = v = 0$

$$R = \frac{\gamma_1^2 + \gamma_2^2 + 2\gamma_1\gamma_2\cos\varnothing_1}{1 + \gamma_1^2\gamma_2^2 + 2\gamma_1\gamma_2\cos\varnothing_2}$$

$u = \frac{4\pi D}{\lambda},$ $N_1 = n_1,$ $\cos\varnothing_r = a_1$

FIGURA 5

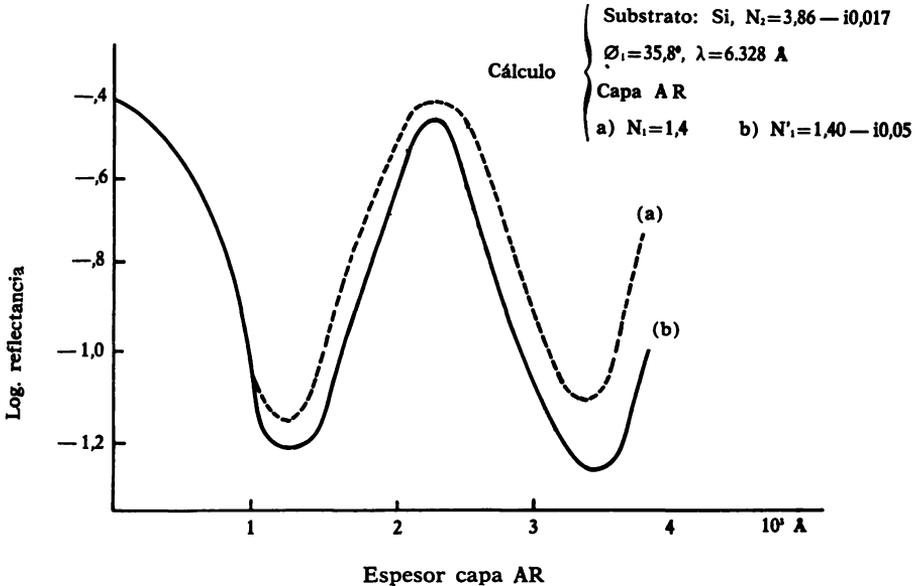


FIGURA 6

En tanto que altos ritmos de evaporación, bajas temperaturas del substrato (p.e. ambiente) y bajas presiones en la cámara dan origen a láminas absorbentes (transparentes en infrarrojo) de altos índices [$n(\text{SiO}) \approx 1,95$], probablemente debido a la existencia de mayor número de defectos en la película delgada. Como luego veremos éstas son las condiciones experimentales de nuestras pruebas. Por otro lado, para producir una capa delgada de TiO_2 es necesario

evaporar con cierta presión de oxígeno. Lo anterior se aplica también a Ta_2O_5 . Debido a estas restricciones, en ocasiones es más conveniente producir láminas AR de ciertos óxidos por oxidación térmica.

Conviene también citar que una capa de SiO que ha de ser AR en $0,6 \mu m$ debe tener un espesor aproximado de $\sim 900 \text{ \AA}$, con $n(\text{SiO}) \approx 1,7$. Sin embargo este óxido tiene el inconveniente de ser ligeramente absorbente para la mayor parte del espectro visible e infrarrojo cercano. Se ha intentado emplear como sustituto CeO_2 , pero técnicamente es más difícil de preparar. También podrían funcionar bien capas de Al_2O_3 ($n \approx 1,86$) y Si_3N_4 .⁵

Por otra parte, las cubiertas de vidrio que se utilizan para proteger los paneles de células solares pueden favorecer el efecto AR debido a su bajo índice (1,3-1,5). Por ejemplo, una cubierta de vidrio y una lámina de TiO_2 forman un conjunto que actúa mejor que el SiO, debido al mayor índice del TiO_2 y a su menor absorción.

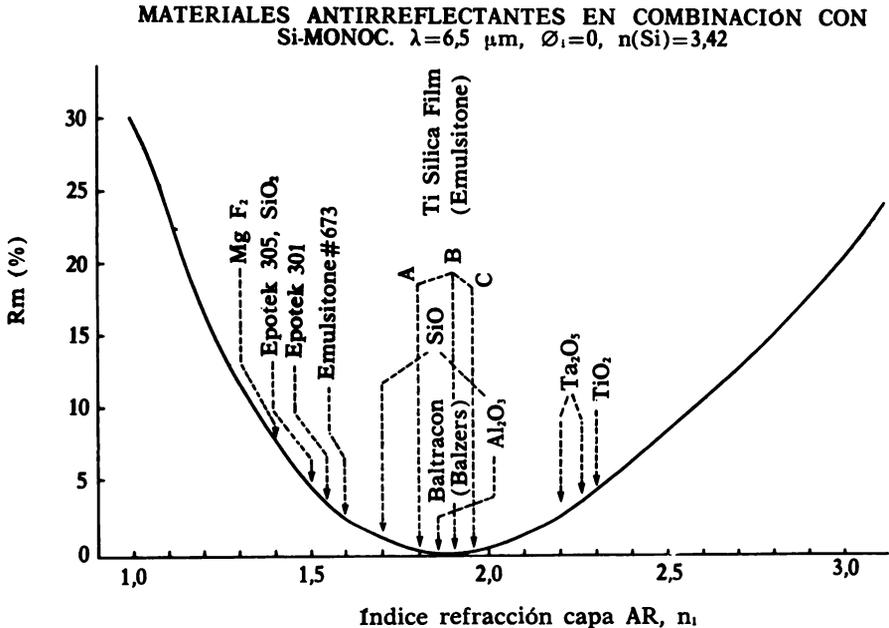


FIGURA 7

5. R. L. CRABB, A. ATZEI, Conf. Rec. IEEE Photo. Spec. Conf. 10th Palo Alto (1973), p. 168.

En general, la capa AR debe ser también adecuada a los fines de la célula solar que se desarrolle. Para la célula solar violeta, por ejemplo, no son adecuados ni SiO ni TiO₂, ya que ambos presentan alta absorción $\lambda < 4.000 \text{ \AA}$. Son necesarias capas más transparentes en el azul-violeta. En esta aplicación es conveniente el Ta₂O₅, que tiene una anchura de banda prohibida de 4,2 eV y un índice de $n \approx 2,20-2,26$. En condiciones de AMO una capa de Ta₂O₅ y una cubierta de cuarzo funcionan muy bien.

Expondremos a continuación algunos resultados obtenidos con láminas de SiO producidas por evaporación. Nuestros resultados con TiO₂ producido por oxidación térmica son paralelos.

En la figura 8 se puede ver la instalación experimental. Se utiliza un sistema de evaporación «flash» y vacío $\sim 10^{-6}$ Torr. Se controla y mide la intensidad del haz del laser a medida que se va produciendo la capa de SiO. En la figura 9 (parte superior) se muestra la curva registrada, intensidad del haz de laser en función tiempo

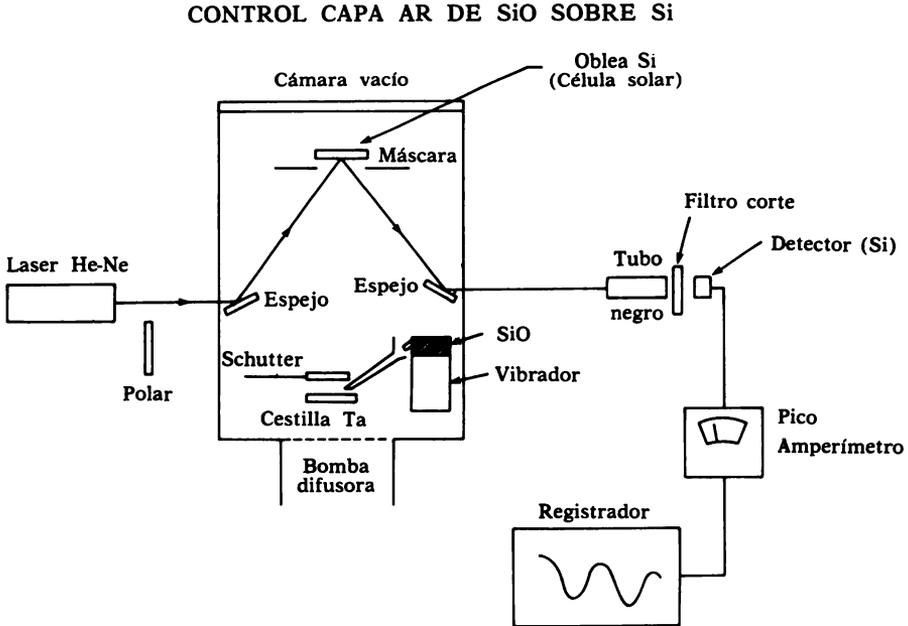


FIGURA 8

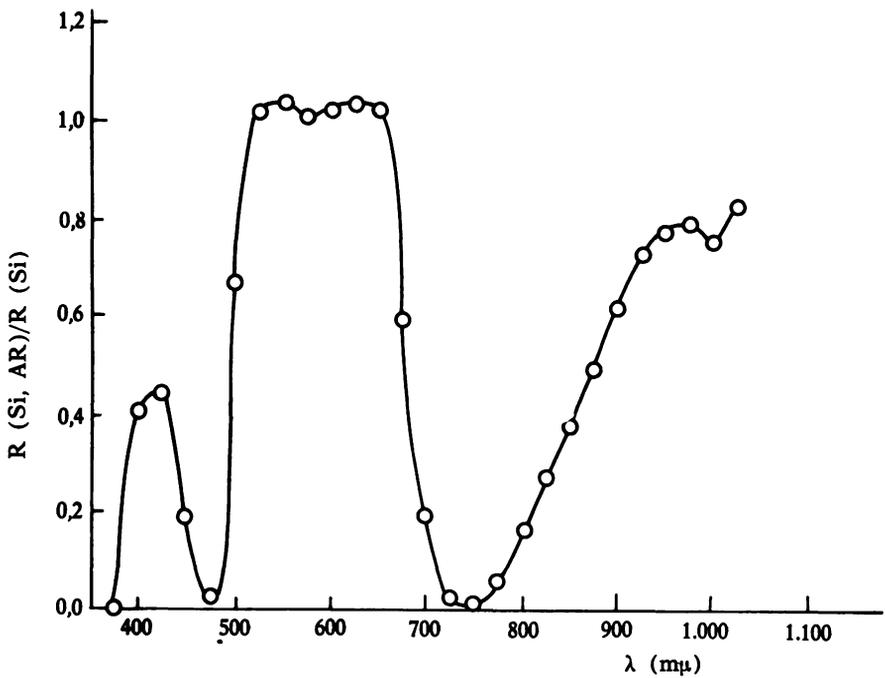
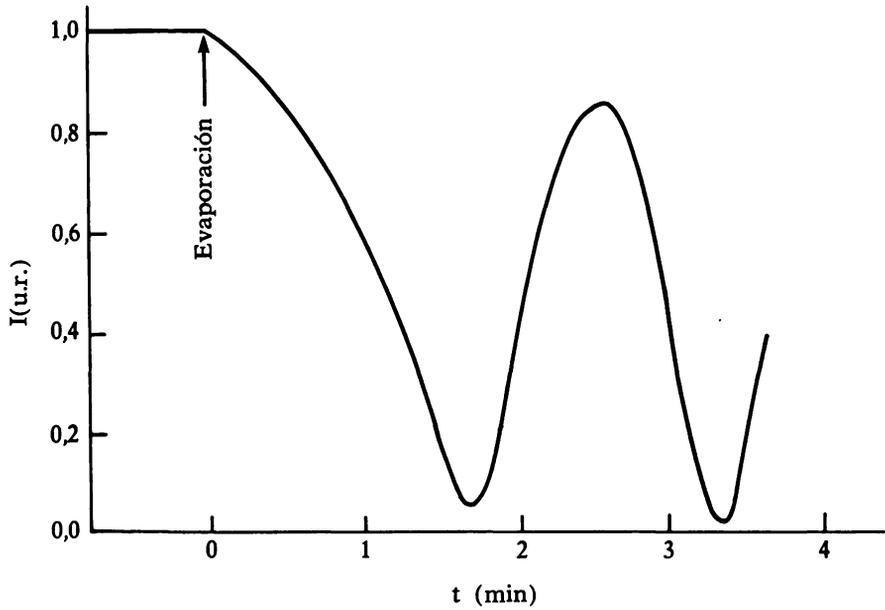


FIGURA 9

evaporación (equivalente a espesor de película de SiO). Se puede ver que la película obtenida es absorbente y que su espesor final es $\sim 1.000\text{\AA}$. En la parte inferior de la figura se puede ver la variación de la reflectividad del Si debido a la capa AR. Se debe hacer notar que en tanto las medidas de R se han hecho con un ángulo de incidencia del 10° , las correspondientes al control de la película de SiO se han hecho con $\varnothing_i \approx 50^\circ$. Es notable observar que se pueden conseguir reducciones de reflectividad notables en márgenes espectrales muy amplios.

En la figura 10 se muestra la evolución de la reflectividad con el espesor de la película de SiO, así como el control de esta reflectividad mediante la curva que se registra durante la producción de la película de SiO. Las letras A, B, C, D de ambas partes de la figura se corresponden entre sí. Como se puede ver, una lámina del tipo B es excelente para reducir la reflectividad en la zona donde la célula solar de Si presenta mayor rendimiento. Una película intermedia entre A y B es adecuada para la zona espectral más intensa del sol.

Como alternativa para el uso de películas AR se han estudiado varias posibilidades. Una de ellas consiste en la preparación de millones de pirámides o «whiskers» superficiales con dimensiones y espaciamentos del orden de micras. La luz incidente en esta superficie aserrada o montañosa experimenta múltiples reflexiones, aumentando la probabilidad de absorción.⁶

CAPA AR EN LOS VIDRIOS PROTECTORES DE LOS COLECTORES TÉRMICOS

No entraremos a considerar la preparación de estas películas, sino su repercusión en la calidad del colector. La figura 11 compara la distribución de la energía solar en un colector según tenga o no capas AR, operando a alta temperatura. Todos los tantos por ciento están referidos al 100 % incidente inicial.⁷

El uso de cuatro capas AR supone que el 75,1 % de la radiación solar incidente alcanza el colector negro, frente a un 68,4 % si no se usan láminas AR. Respecto al aprovechamiento térmico de la radiación, en un colector sin AR se obtiene un 33,1 %, y un 39,4 % con capas AR.

6. A. B. MEINEL, M. P. MEINEL, *Applied Solar Energy, An Introduction*, Addison-Wesley Co. London, 1976.

7. *The Optical Industry and Systems Directory*, Encyclopedia Dictionary Edit. Optical Spectra, 1976.

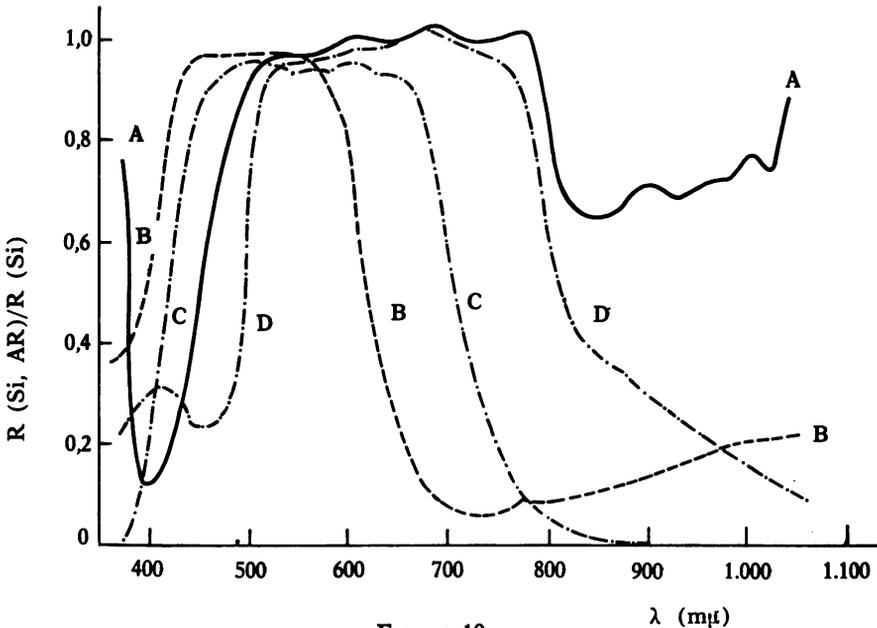
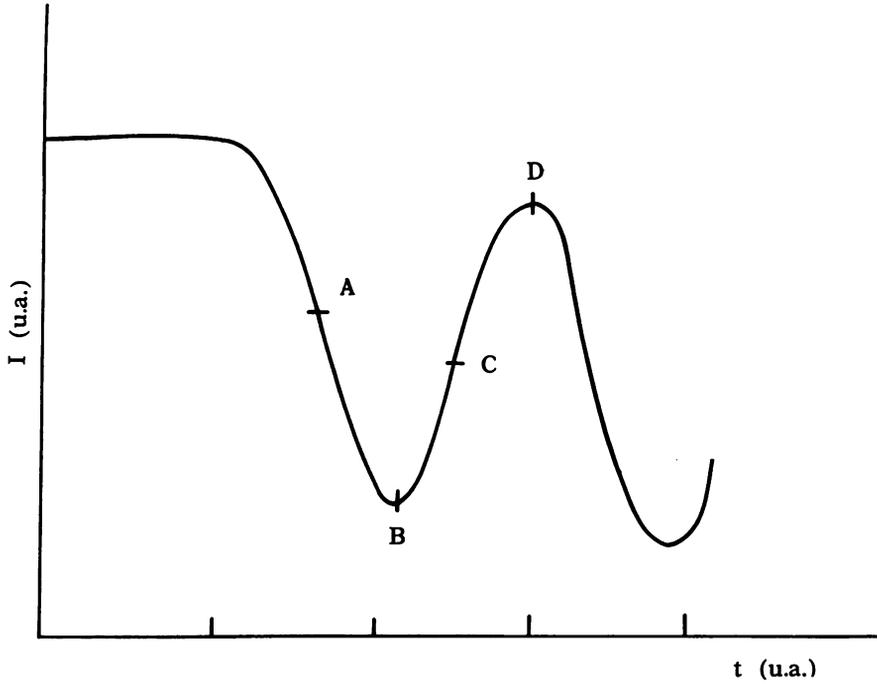


FIGURA 10

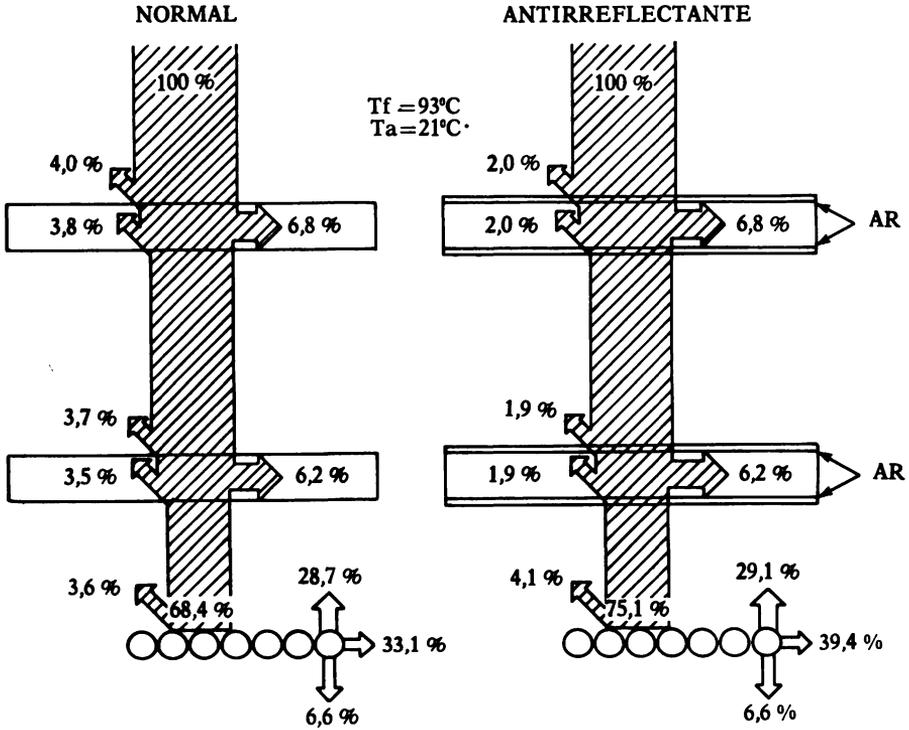


FIGURA 11

Para grandes superficies el uso de evaporación en vacío sólo es viable con tecnologías parecidas a las que se emplean en metalizaciones de plásticos, juguetes, etc... Para la preparación de vidrios AR parecen más convenientes técnicas de ataque químico, como «chemical leaching».

CONSIDERACIONES ECONÓMICAS

Las capas AR no son indispensables para el funcionamiento de los convertidores solares citados anteriormente, sino que suponen mejoras cuantitativamente importantes. En este sentido conviene establecer ciertos criterios económicos que determinen cuándo se debe usar un dispositivo AR. El criterio general a aplicar es el siguiente: los beneficios económicos obtenidos deben ser superior-

res a los gastos ocasionados al añadir la lámina AR, todo ello referido a un cierto período de tiempo.

En la figura 12 se muestra la aplicación de este criterio para células solares, referida a 1 año y cm^2 .

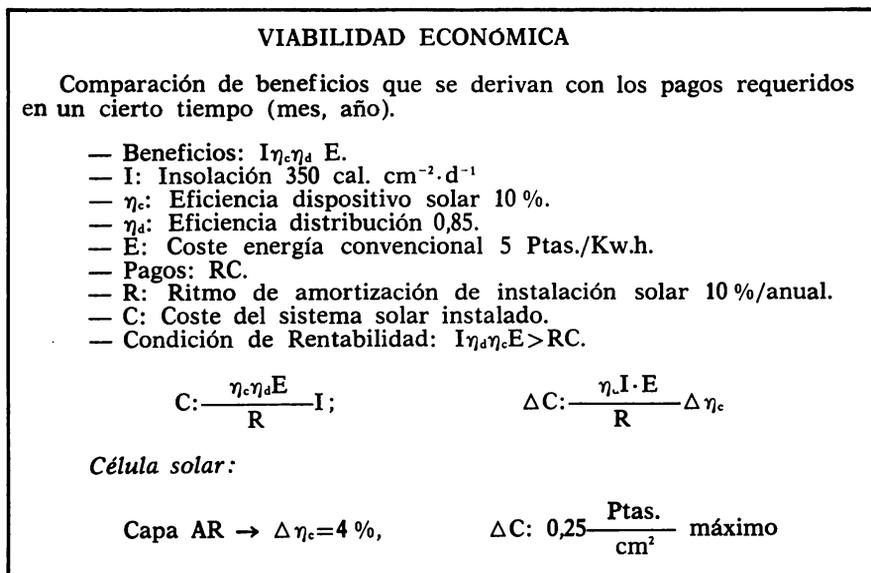


FIGURA 12