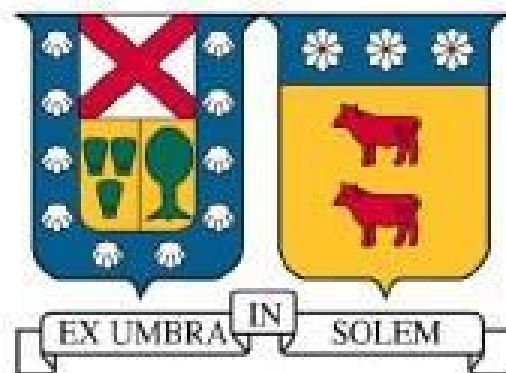


UNIVERSIDAD TÉCNICA FEDERICO SANTA MARÍA

**DEPARTAMENTO DE FÍSICA
VALPARAÍSO – CHILE**



VIDRIO NANOESTRUCTURADO COMO SUPERFICIE AUTOLIMPIANTE HIDROFÓBICA PARA MÓDULOS FOTOVOLTAICOS

Luciano Bravo Yovanovich

Tesis para optar al grado de Magíster en Ciencias, Mención Física

PROFESOR GUÍA :

Valeria del Campo Sfeir

COMISIÓN :

Patricio Häberle

Pablo Ferrada

Luis Rosales

MARZO – 2023

AUTORIZACIÓN PARA PUBLICAR MONOGRAFÍA ACADÉMICA

1.- Identificación del Autor

Nombre del Autor(a): Luciano Bravo Yovanovich
Carrera: Magíster en Ciencias Mención Física RUT: 19495144-2
Teléfono/Celular: +56971281281 E-mail: luciano.bravo@sansano.usm.cl
Dirección: Viña del mar, viana 33, depto 1108

2.- Identificación de la Publicación

Título de la Publicación: Vidrio nanoestructurado como superficie autolimpiante hidrofóbica para módulos fotovoltaicos
Campus/Sede: Casa central Valparaíso Departamento/Área: Física
Carrera: Magíster en Ciencias Mención Física Profesor Guía: Valeria del Campo
Palabras Clave (separar por comas): Energía solar, nanoestructuración, hidrofóbico, vidrio

Uso interno Biblioteca

Código de barra: Fecha de Ingreso a RI:

3.- Autorización a Publicar



En conformidad a las Leyes 17.336 sobre "Propiedad Intelectual" y 20.435 que modifica la anterior, en mi calidad de Autor de la obra antes identificada, informo a la Dirección de Información y Documentación Bibliográfica Institucional (DIDBI) mi decisión acerca de publicar en formato digital mi **Monografía Académica (Tesis/Trabajo de Título/Memoria)**:

Autorizo a que se publique en (favor marcar con X una de las categorías):	
<input checked="" type="checkbox"/>	A. Internet abierta www.repositorio.usm.cl y otros repositorios a que la USM se adscriba
<input type="checkbox"/>	B. Solamente disponible para consulta en sala (opción por defecto)
<input type="checkbox"/>	C. Documento con embargo de publicar hasta (mes/año).

4.- Unidad Académica avala la publicación

El Profesor Guía que suscribe en representación del Departamento/Carrera, en virtud de la calidad técnica y originalidad del documento, determina (marcar con X una opción) Si No, respaldar, la publicación abierta en Internet, o el embargo solicitado, dadas las siguientes razones:

.....
.....

Fecha: 24/07/2023 Firma: 	Nombre: Valeria del Campo Fecha: 23 de octubre de 2023 Firma: 	<small>Uso interno</small> Nombre: Yerko Ireland Fecha: 10/04/24 Firma: yig
Firma del Autor y Fecha	Profesor Guía	Catalogador Monografía

Agradecimientos

Se agradece el apoyo financiero de los siguientes proyectos: “Graphene as transparent current spreading electrode in silicon heterojunction solar cells” proyecto ANID-ECOS210038 #C21E08; “Millennium Nucleus in NanoBioPhysics” proyecto ANID - Millennium Science Initiative Program NNBP # NCN2021_021, “Glass nanopatterning for self cleaning photovoltaic modules” proyecto Fondecyt # 1210490; “Óxidos conductores nanoestructurados” proyecto PI_LIR_2020_16, “Programa de Investigación y Desarrollo de Tecnologías Fotovoltaicas de alta Radiación y Climas Desérticos” proyecto 17PTECES-75830, CORFO y “Solar Energy Research Center” proyecto FONDAP # 15110019.

Agradezco a la Doctora Valeria del Campo por darme la oportunidad de trabajar junto a ella y de conocerla. Sin su apoyo, calidez y confianza no podría haber llevado a cabo esta tesis. Agradecido de mi familia, que me ha acompañado durante todo el camino, sobre todo mi madre que siempre ha estado para mí. No podría dejar de lado a toda la gente que estuvo conmigo y otros que aún están. Las sonrisas, los cafés, tardes de conversaciones y distracciones han sido de gran ayuda para avanzar en la investigación. Por eso, un agradecimiento especial a los que me han acompañado a entrenar, bailar, cantar, escuchar, ha sentirme confiado, a mi gente más cercana: Vicente de la Barra, Amanda Merino, Diego Lauer, Gonzalo Benítez, Gabriel Gray, Sofía Flores, Claudio San Martín, Ankai Hernández y a Camilla Navarrete que llegó en este último proceso de trabajo.

Por supuesto también agradezco a todos los profesores que fueron parte de mi formación académica y a aquellos profesores que dieron confianza y amistad.

Dedicatoria

Dedicado a Chile, para que a través de la ciencia sigamos avanzando hacia un país sustentable, consciente del medio ambiente. Una nación donde no duela caminar en los paisajes.

*“Creemos ser país
Y la verdad es que somos apenas paisaje” (Parra, 1968)*

Resumen

En este trabajo se busca nanoestructurar la superficie del vidrio para modificar las propiedades de *wetting* (mojamiento) con el fin de obtener una superficie hidrofóbica y que esto funcione como superficie autolimpiante en los módulos fotovoltaicos del Desierto de Atacama.

Hemos probado 2 métodos para nanoestructurar la superficie del vidrio con el fin de cambiar sus propiedades de mojamiento. En uno de ellos se generó una nanoestructura desordenada a través de películas metálicas y en el otro se buscó una estructura ordenada por litografía suave. En el primer caso se depositaron distintos espesores nominales de plata, oro y cobre sobre vidrio. Luego la muestra se somete a un proceso térmico (*annealing*) donde pasan por un mecanismo de maduración de Ostwald [1,2]. Aquí es donde se forman nanopartículas de metal que son utilizadas como nanomáscara para el grabado de vidrio, se realiza con *reactive ion etching* (RIE, grabado por iones reactivos) y *wet chemical etching*. Posteriormente se elimina la nanomáscara metálica. El segundo método consistió en generar una estructura ordenada por litografía suave con un DVD como molde en PDMS (polidimetilsiloxano) que se transfirió con PMMA (polimetilmetacrilato) sobre el vidrio y se sometió a RIE.

Tras cada etapa del proceso de nanoestructuración caracterizamos las muestras con espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDS) para verificar que los granos sean del material depositado correspondiente. La morfología de las muestras se observó con microscopio de fuerza atómica (AFM) y con microscopio electrónico de barrido (SEM). Con respecto a las propiedades ópticas, hemos medido como cambia la transmitancia a través del espectrofotómetro. Finalmente, para analizar las propiedades de mojamiento, realizamos mediciones de ángulo de contacto en el goniómetro.

Se logró nanoestructurar de forma desordenada la superficie del vidrio. Las caracterizaciones muestran que la temperatura del *annealing*, así como también distintos metales, espesores nominales y el tipo de grabado cambia el ángulo de contacto de la superficie del vidrio. Además, al cambiar la mojamiento del vidrio a través de la nanoestructuración no se altera significativamente su transmitancia. El mayor ángulo de contacto (67° , de un vidrio con $35^\circ \pm 8^\circ$ de ángulo de contacto original) se obtuvo a través de una nanomáscara metálica de 20 nm de oro recocida a 300°C durante una hora.

Abstract

This work seeks to nanostructure the glass surface to modify the wetting properties to obtain a hydrophobic surface and that this works as a self-cleaning surface in the photovoltaic modules of the Atacama Desert.

We have tested 2 methods to nanostructure the glass surface to change its wettability properties. In one of them, a disordered nanostructure was lost through metal films and in the other an ordered structure was sought by soft lithography. In the first case, different nominal thicknesses of silver, gold and copper were deposited on glass. Then the sample is subjected to an annealing where they go through an Ostwald ripening mechanism [1,2]. This is where metal nanoparticles are formed that are used as a nanomask for glass etching, done with reactive ion etching (RIE, reactive ion etching) and wet chemical etching. Subsequently, the metallic nanomask is removed. The second method consisted of generating an ordered structure by soft lithography with a DVD as a template in PDMS (polydimethylsiloxane) which was transferred with PMMA (polymethylmethacrylate) onto glass and subjected to RIE.

After each stage of the nanostructuring process, we characterize the samples with energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) to verify that the grains are the corresponding deposited material. The morphology of the samples was found with an atomic force microscope (AFM) and with a scanning electron microscope (SEM). Regarding the optical properties, we have measured how the transmittance changes through the spectrophotometer. Finally, to analyze the wettability properties, we performed the contact angle in the goniometer.

The glass surface will be modified in a disorderly nanostructure. The characterizations show that the annealing temperature, as well as different metals, nominal thicknesses and the type of etching change the contact angle of the glass surface. Furthermore, changing the wettability of the glass through nanostructuring does not significantly alter its transmittance. The highest contact angle (67° , from a glass with $35^\circ \pm 8^\circ$ original contact angle) was obtained through a 20 nm gold metal nanomask annealed at 300°C for one hour.

Índice

1. Introducción.....	1
1.1 Motivación.....	1
1.2 Objetivo general.....	1
1.3 Objetivo específico.....	1
2. Antecedentes.....	2
2.1 <i>Soiling</i>	2
2.2 Efectos del <i>soiling</i> en el desempeño de los módulos fotovoltaicos.....	2
2.3 Mecanismos de <i>soiling</i>	3
2.3.1 Cementación.....	3
2.3.2 <i>Caking</i>	4
2.3.3 <i>Capillary aging</i>	5
2.4 Cementación en el Desierto de Atacama.....	7
2.5 Métodos de mitigación del <i>soiling</i>	8
2.5.1 Métodos restaurativos.....	8
2.5.1.1 Lavado.....	9
2.5.1.2 Soluciones de limpieza.....	9
2.5.1.3 Métodos mecánicos.....	9
2.5.2 Métodos preventivos.....	10
2.5.2.1 <i>stowing the array</i>	10
2.5.2.2 Repulsión eléctrica.. ..	10
2.5.2.3 <i>Turbidity spoilers</i> y vibración de la superficie.....	10
2.5.2.4 Recubrimientos autolimpiantes.....	11
2.5.3 Nuestra propuesta para evitar la cementación en el Desierto de Atacama.....	11
2.6 <i>Wetting</i>	12
2.6.1 Estado Wenzel	14
2.6.2 Estado Cassie-Baxter	14
2.7 Crecimiento y <i>dewetting</i> de películas delgadas.....	16
3. Estado del arte.....	19
3.1 <i>Dewetting</i> de oro sobre vidrio.....	19
3.2 Grabado de vidrio con nanomáscara metálica.....	21
4. Metodología.....	28
4.1 Nanoestructura desordenada.....	28
4.1.1 Depósito de película metálica y recocido.....	28
4.1.2 Grabado.....	29
4.1.3 Remoción de película delgada.....	29

4.2 Nanoestructura ordenada.....	30
4.2.1 Litografía suave.....	30
4.3 Caracterización de las muestras.....	31
5. Resultados.....	34
5.1 Caracterización de vidrio.....	35
5.2 Películas metálicas delgadas sobre vidrio.....	35
5.2.1 Muestras de cobre.....	35
5.2.2 Muestras de oro.....	37
5.2.2.1 Muestras de oro a 600 °C.....	38
5.2.2.1 Muestras de oro a 300 °C.....	42
5.2.3 Muestras de plata.....	45
5.3 Vidrio con nanoestructura desordenada.....	46
5.3.1 Grabado químico.....	47
5.3.1.1 Caracterización de grabado químico.....	47
5.3.1.2 Nanoestructura con grabado químico.....	50
5.3.2 Nanoestructura con grabado químico y RIE (<i>reactive ion etching</i>).....	51
5.3.3 Nanoestructura de vidrio con RIE.....	52
5.4 Patrón ordenado.....	59
5.4.1 Caracterización del DVD.....	59
5.4.2 Superficie de vidrio con molde de PDMS sobre el PMMA.....	60
6. Conclusiones.....	64
7. Anexo.....	67
8. Referencias.....	72

1. Introducción

1.1 Motivación

En la búsqueda de optimizar el uso de tecnologías solares es conveniente construir plataformas solares en el Desierto de Atacama, debido a la alta exposición solar con valores superiores a 8 kWh/m^2 por día [3]. Sin embargo, debido a las condiciones climatológicas del lugar, un problema importante a considerar es el *soiling*. El *soiling* es el ensuciamiento de los módulos por deposición del material particulado presente en la atmósfera. Esto ocasiona un impacto negativo en la eficiencia y confiabilidad de los módulos fotovoltaicos, ya que reduce la transmitancia de la luz incidente. Existen diferentes métodos de limpieza de los módulos fotovoltaicos, pero no son suficientes para remover el material particulado que se adhiere a la superficie expuesta. Es por esto que buscamos evitar el ensuciamiento a través de la fabricación de un vidrio nanoestructurado que funcione como superficie autolimpiante cada vez que reciba la camanchaca (tipo de neblina costera que se genera el lugar) de las mañanas desérticas.

1.2 Objetivo general

Estudiar el efecto de nanoestructurar la superficie del vidrio en sus propiedades de mojabilidad para su aplicación en módulos fotovoltaicos autolimpiantes.

1.3 Objetivos específicos

- 1) Generar una nanomáscara sobre la superficie del vidrio que permita modificar la estructura de ésta para producir una superficie hidrofóbica.
- 2) Determinar las propiedades morfológicas, ópticas y de mojamiento del vidrio con superficies nanotexturadas.
- 3) Comparar las propiedades de la superficie en función de la metodología de grabado químico y grabado de iones reactivos (RIE).

2. Antecedentes

2.1 *Soiling*

El *soiling* es la deposición del material particulado presente en la atmósfera sobre las superficies expuestas de colectores solares. El polvo (o partículas de *soiling*) se define como material particulado menor a $500\mu\text{m}$. La composición química del polvo varía geográficamente, las propiedades fundamentales del *soiling* dependen del clima y las condiciones meteorológicas [4]. Las partículas de arena dominan en regiones desérticas o regiones del medio oriente. En otros lugares como Estados Unidos y Sudamérica, donde los paneles solares están instalados cerca de áreas urbanas, el proceso de *soiling* involucra combustibles de hidrocarburos por emisiones de vehículos (Diesel, por ejemplo) [5].

2.2 Efectos del *soiling* en el desempeño de módulos fotovoltaicos

El rendimiento de los módulos fotovoltaicos en general, depende de factores climáticos y condiciones ambientales, como la temperatura ambiente, la velocidad del viento, la humedad relativa y la acumulación de polvo en la superficie de los módulos [6]. Esta última depende de la composición química, el tamaño y la densidad de las partículas de polvo depositadas.

El *soiling* ocasiona un impacto negativo en la eficiencia y confiabilidad de la producción de electricidad de los módulos fotovoltaicos, ya que evita que la luz pase a través de la superficie expuesta al polvo. Otras investigaciones sugieren que el *soiling* afecta la degradación de la transmitancia de la superficie debido a la limpieza en seco [6]. En el Desierto de Atacama la exposición de un año sin limpiar los paneles solares alcanza una pérdida de energía alrededor del 39%, lo que produce una gran pérdida económica [6]. Hasta el momento se han explorado diversos enfoques para mitigar el *soiling*, pero no existe una sola solución [7], ya que el método más eficaz dependerá de las condiciones climáticas del lugar.

2.3 Mecanismos de *soiling*

En general, existen 3 mecanismos de *soiling* a través de los cuales las partículas de polvo se adhieren al vidrio: cementación, *caking* y *capillary aging*. A continuación, se describe brevemente cada uno.

2.3.1 Cementación

En condiciones de humedad, fracciones solubles de polvo depositado están parcial o completamente disueltos en agua presente en la superficie. Durante el proceso de secado, el material precipitado disuelto, causa la formación de puentes sólidos (enlaces que pueden suponer que aumentan la fuerza de adhesión) entre partículas insolubles y la superficie del vidrio (Figuras 1 y 4).

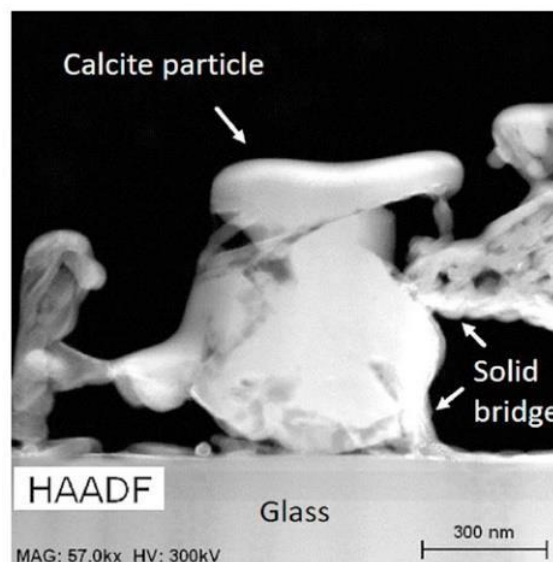


Figura 1: Partícula de calcita (CaCO_3) que ha sido cementada por óxidos de silicio, aluminio y magnesio formando un sólido puente entre la partícula y la superficie del vidrio [8].

La disolución del material aumenta la adhesión de la partícula. Cuando el proceso de disolución y precipitación es repetido periódicamente sin limpieza, se construyen múltiples capas de partículas cementadas. Estas capas aumentan la dificultad de limpieza y tienen el potencial de alterar de forma permanente las propiedades de la superficie del vidrio [9].

Para diferentes suelos desérticos, la formación de cementación está bien documentada. Los principales minerales que involucran el proceso de cementación y la formación de “costras duras” corresponden a en yeso (*gypsum*), caliche (*calcium carbonate*), dolocretos (*calcium*

magnesium carbonate), sílica, ferritas (*iron oxides*), bauxita (*aluminium-rich sesquioxides*) y palygorskita (*palygorskite*, mineral arcilloso). Por ejemplo en Qatar, la principal cementación observada es atribuida a minerales de palygorskita en forma de agujas (Figura 2) [9]. Por otro lado, en el Desierto de Atacama los componentes que se encuentran con mayor frecuencia son el cuarzo (SiO_2) y anortita ($CaAl_2Si_2O_8$) [4].

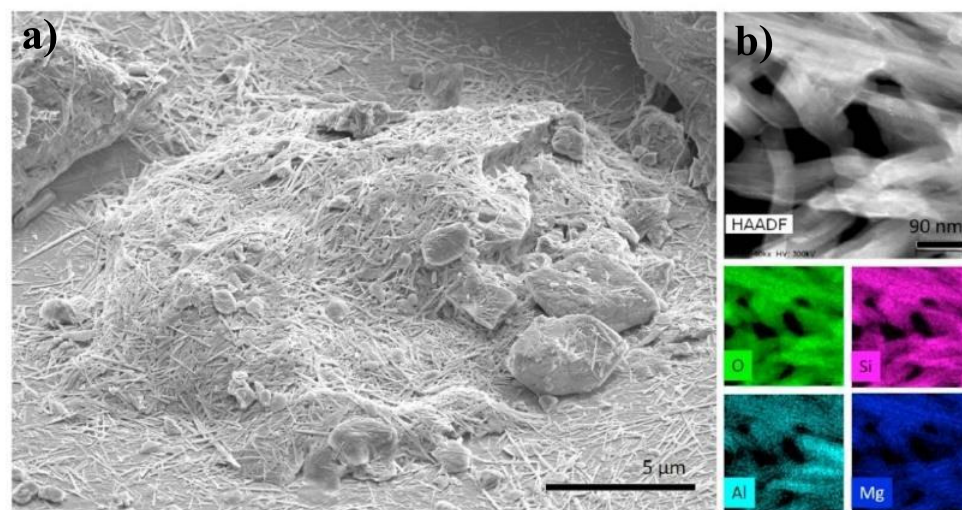


Figura 2: a) Imagen de microscopía electrónica (SEM) de partículas cementadas por precipitación de palygorskita en forma de agujas en la superficie del vidrio (Doha, Qatar). b) Microscopía electrónica de transmisión (TEM) y análisis elemental (EDS) de las estructuras de agujas, mostrando principales constituyentes: óxidos de silicio, aluminio y magnesio [9].

2.3.2 Caking

El término *caking* fue introducido por Ilse *et al.* [10]. Las gotas de agua que se forman en la superficie del vidrio conducen a pequeñas suspensiones en las gotitas, y levantan las partículas de la superficie (reducen significativamente la fuerza de Van der Waals¹). A medida que se secan las gotas, las partículas suspendidas insolubles se concentran en un volumen más pequeño hasta que se depositan de nuevo en la superficie con partículas más grandes que ya han sido depositadas. Debido a la alta movilidad de las pequeñas partículas, estas cubren la superficie y llenan fácilmente los espacios entre las partículas más grandes y la superficie del vidrio (Figuras 3 y 4). En consecuencia, el área de contacto entre las

¹ Fuerzas Van Der Waals: Cuando 2 átomos o moléculas están separadas entre sí, existe una atracción entre ellos que se le conoce Van Der Waals. Este enlace es débil en comparación a los enlaces covalentes o iónicos, pero es de largo alcance.

partículas más grandes y la superficie del vidrio aumenta dramáticamente, así como también las fuerzas de Van der Waals o enlaces químicos débiles.

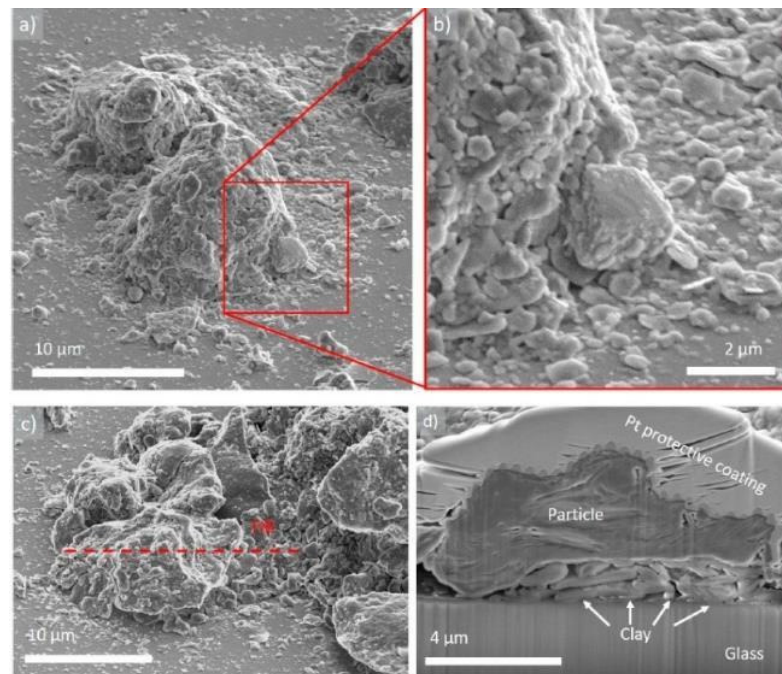


Figura 3: Imagen SEM de partículas de *caking* observadas en la superficie del vidrio del *soiling* estudiadas en Chile [9].

2.3.3 *Capillary aging*

Mientras los puentes líquidos entre las partículas y la superficie se secan, las fuerzas capilares² presionan las partículas contra la superficie, de modo que el vacío en las zonas de contacto se contrae o las partículas son eventualmente deformadas (Figura 4). Lo que resulta en una mayor área de contacto efectiva y adherencia incrementada, por lo tanto, las fuerzas de Van Der Waals aumentan significativamente.

El proceso de *capillary aging* puede ocurrir incluso si no se detecta la formación de rocío macroscópico (camanchaca en el caso del Desierto de Atacama), porque se pueden formar nano o micropelículas de agua entre las partículas y la superficie en niveles relativamente bajos de humedad relativa (30 o 40%) que se forma debido a la condensación capilar³. Se

² Fuerzas capilares: Están presentes en superficies de vidrio lisas y rugosas. Las fuerzas capilares son las fuerzas dominantes para todos los tamaños de partículas (seguidas por las fuerzas Van der Waals).

³ Condensación capilar: Es la fase final del proceso de adsorción (adhesión de átomos, iones o moléculas disueltos a una superficie) de un vapor en un sólido poroso (material que contiene poros con diámetros entre 2 y 50 nm). Los espacios porosos se llenan con líquido condensado del vapor.

informa que las fuerzas capilares aumentan con el aumento de los niveles de humedad relativa, ya que habrá más agua en la superficie, llenando cada vez más asperezas entre la superficie (rugosa) y las partículas. Si la humedad relativa se eleva a valores cercanos al 100%, la superficie puede inundarse de agua y las fuerzas capilares disminuyen. Este proceso no solo ocurre entre partículas y superficie, sino que también entre las partículas.

Los parámetros fundamentales para las fuerzas capilares son la humedad relativa, la energía superficial y el ángulo de contacto del vidrio con el agua. Por ejemplo, para una superficie hidrofóbica, existirá una fuerte disminución de las fuerzas capilares.

A modo de resumen se muestra la Figura 4 usada por Ilse *et al.* [9] para explicar cada mecanismo de *soiling*.

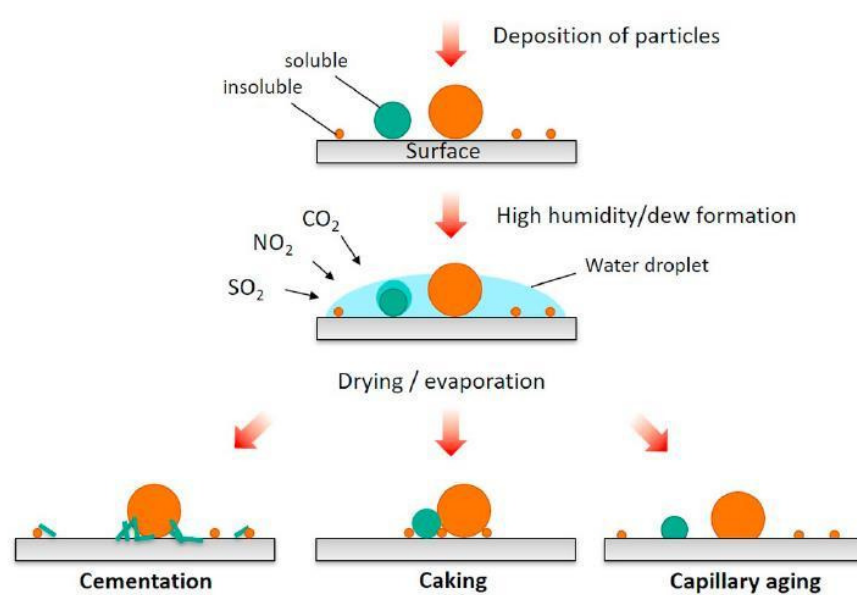


Figura 4: Modelo de mecanismos de *soiling* que incrementan la adherencia de partículas: cementación, *caking* y *capillary aging* [9].

2.4 Cementación en el Desierto de Atacama

El proceso de *soiling* es un fenómeno dinámico influenciado por parámetros atmosféricos y geológicos junto con la composición química y la morfología del polvo. Los análisis químicos y físicos mostraron que en el Desierto de Atacama el yeso es un material soluble e higroscópico (que absorbe la humedad) que estimula el proceso de cementación [6]. Esto indica que cuando las altas temperaturas secan la superficie, las sales solubles precipitadas forman cristales y puentes sólidos entre las partículas solubles e insolubles y la superficie del

vidrio. La cementación en el Desierto de Atacama se debe principalmente a la humedad relativa.

Según Olivares *et al.* [6], el proceso de *soiling* en el Desierto de Atacama puede ser dividido en 5 pasos:

1. El material se deposita en la superficie del vidrio debido al transporte del viento.
2. El material depositado se adhiere a la superficie del vidrio debido a la fuerza intermolecular como la Van der Waals's.
3. Existe una interacción entre los parámetros atmosféricos y la composición química del material depositado (interacción partícula-partícula) que produce cementación.
4. El proceso de cementación ocurre por partículas solubles e higroscópicas que atraen moléculas del agua desde la humedad de la atmosfera. Las sales higroscópicas y solubles generan una solución, la cual es recristalizada en presencia de altas temperaturas, provocando una mayor adhesión de partícula solubles e insolubles (interacción partícula-vidrio).
5. Resuspensión de algunas partículas débilmente adheridas y la eliminación de otras debido a la humedad, el viento y el rocío.

Las imágenes SEM que se muestran en la Figuras 5a y 5b indican que las partículas de polvo de la superficie del módulo fotovoltaico muestran geometría esférica o prismática. Cuando las moléculas se agrupan en la superficie del vidrio, producen una estructura porosa con morfología de pétalos (Figura 5c), conocida como 'rosa del desierto'. Esta estructura se genera cuando la temperatura del ambiente desciende drásticamente y resulta en la precipitación de sales solubles, principalmente de yeso (material soluble higroscópico). Luego cuando la temperatura aumenta, el agua se evapora y el yeso se recristaliza en forma de rosa, mientras que, al mismo tiempo, otros granos de diferentes compuestos se adhieren al material poroso. Por lo tanto, en el Desierto de Atacama, pequeñas partículas de polvo insolubles se adhieren a cristales prismáticos en la superficie de los módulos y vidrios.

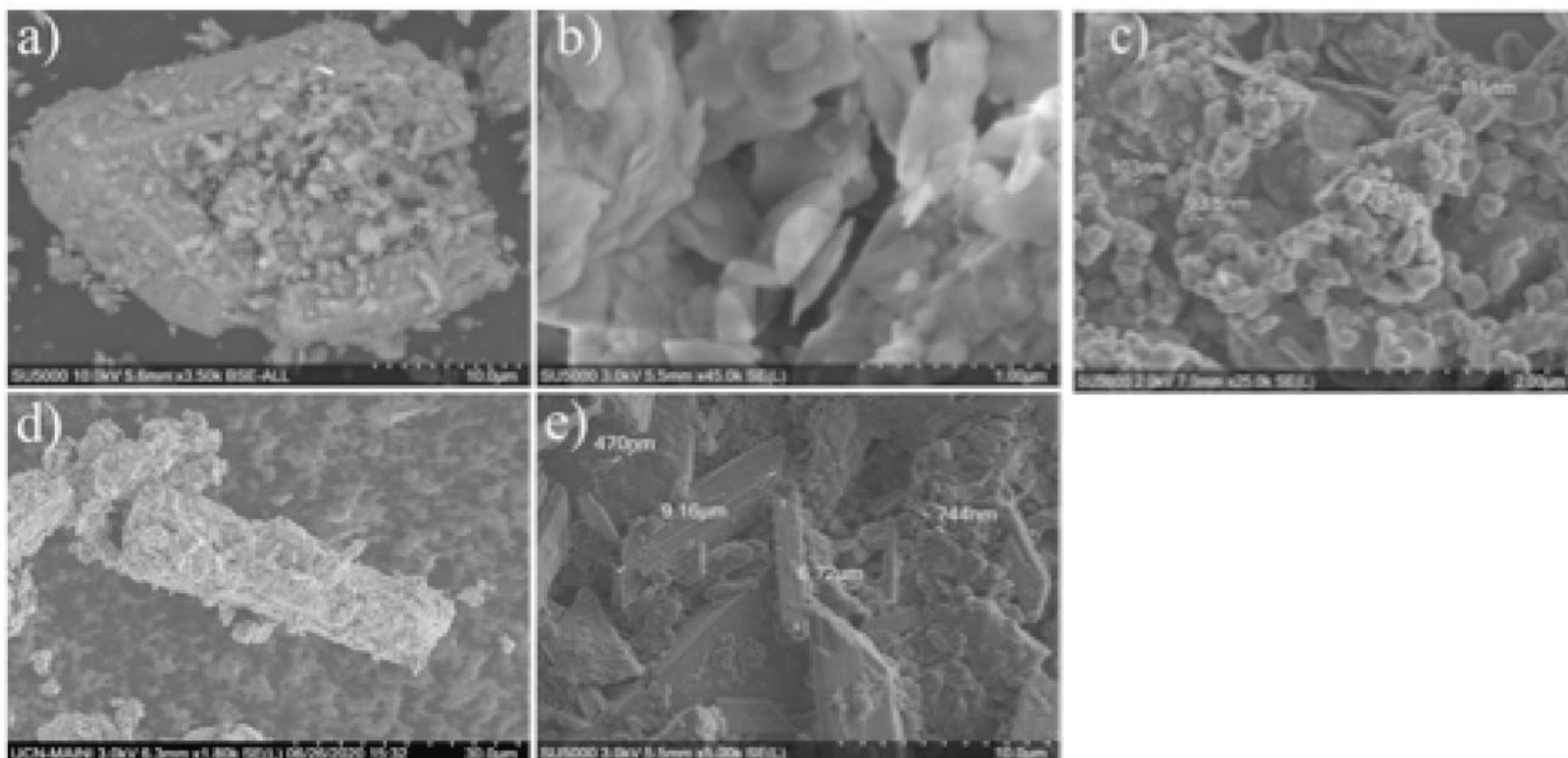


Figura 5: Imágenes SEM a) y b) muestras de polvo colectadas desde la superficie de un módulo PV. c) Partículas de polvo depositada en la superficie de un vidrio. d) Polvo depositado en la superficie de los módulos fotovoltaicos. e) Muestra del material soluble yeso [6].

2.5 Métodos de mitigación de *soiling*

Para mitigar los efectos del *soiling* en la producción de energía fotovoltaica existen soluciones restaurativas y preventivas. los métodos restaurativos corresponden a la limpieza de los paneles una vez que ya existe el *soiling*. Mientras que, los preventivos buscan evitar el *soiling*, es decir, que no exista acumulación de polvo en los módulos fotovoltaicos.

2.5.1 Métodos restaurativos

Los métodos restaurativos consisten en eliminar mecánicamente la suciedad a través de un lavado o limpieza, por ejemplo, se utiliza un paño u otro medio para eliminar el *soiling*. También se puede emplear agua o energía eléctrica o soluciones a base de detergente para eliminar la suciedad antes de que se desarrollen fuertes enlaces químicos. Estas técnicas son extremadamente laboriosas y requieren procedimientos frecuentes y repetitivos, además los procesos basados en solución pueden utilizar cantidades significativas de agua [11]. Existen otros procesos con cierto grado de automatización, como el uso de robots, vehículos o mecanismos integrados. Todas estas técnicas añaden preocupaciones sobre el daño a la superficie que limpian. Dentro de los métodos restaurativos se muestran algunos de ellos:

2.5.1.1 Lavado

El agua es un buen elemento para limpiar de forma natural las instalaciones, pero en regiones donde no llueve esto se complica y se necesita la intervención humana. Muller and Sherate [12] analizaron el agua como agente de limpieza (así como otras soluciones). Lo mejor es limpiar temprano en la mañana porque los vidrios están mojados y uno puede remover el *soiling* sin dañar el recubrimiento. En estudios posteriores de otros investigadores concluyen que es mejor utilizar agentes químicos con el fin de utilizar menos agua. La mejor técnica (hasta el 2013) es usar aerosoles de alta presión con detergentes aniónicos comerciales.

2.5.1.2 Soluciones de limpieza

Las soluciones a base de detergentes reducen la tensión superficial, son de bajo costo y biodegradables, se puede preparar a mano o en equipos automatizados. La mayoría de estas soluciones pueden recuperar hasta el 98% de la reflectancia de la superficie original [11]. Sin embargo, las toallas de tela dejan rayones en la superficie de los vidrios por lo que los aerosoles de alta presión demostraron ser un método muy eficaz para limpiar vidrios fotovoltaicos a gran escala. Roth y Pettit [13] limpiaban los espejos para CSP (energía termo-solar de concentración) en ciclos de 2,6 y 12 días, resultando una pérdida de reflectancia anual de 0.85% , 18% y 31% respectivamente.

2.5.1.3 Métodos mecánicos

Los métodos mecánicos consisten principalmente en el flujo de aire de las boquillas de los aerosoles a alta presión. Otro método mecánico es el *transducer*, que consiste en una placa mecánica simple con un transductor piezoeléctrico para impartir energía ultrasónica a través del aire a la superficie [14].

2.5.2 Métodos preventivos

Como vimos en el capítulo 2.4, el *soiling* se adhiere fuertemente a la superficie de vidrio en condiciones desérticas, por lo que limpiar en seco no ayuda y puede provocar daños a la

superficie del panel solar. Por lo que evitar el soiling con algún mecanismo suena lo más apropiado. Algunos de estos mecanismos se nombran a continuación.

2.5.2.1 *Stowing the array*

Para evitar el *soiling* durante la noche o en una tormenta de arena (zonas desérticas), se considera una matriz que se pueda mover/invertir o guardar durante ese tiempo podría contrarrestar el *soiling*. Sin embargo, este procedimiento necesita un tiempo prolongado y un gran consumo energético que debiese ser suplido por otro tipo de energía [15].

2.5.2.2 Repulsión electroestática

Se utilizan fuerzas eléctricas para repeler las partículas de polvo de la superficie del vidrio. Biryukob [16,17] descubrió que esta limpieza (que no necesita agua o mano de obra) es efectiva para partículas mayores a 5 micrómetros. La eficiencia disminuye cuando la humedad relativa es alta, así como también cuando se deja que el polvo se asiente una hora antes de la limpieza inmediata. Berg [18] utilizó un portaobjetos microscópico recubierto con dióxido de estaño y *biased up* hasta 1000V para repeler el *soiling* con lo que se logró disminuir significativamente la adhesión de material particulado.

2.5.2.3 *Turbidity spoilers* y vibración de la superficie

Se introduce un flujo turbulento en los vidrios para promover un barrido de polvo en la superficie. Los resultados preliminares muestran una ligera mejora en la prevención del *soiling* [15].

Las vibraciones son proporcionadas por instrumentación mecánico-eléctrica y se activa durante periodos de alta acumulación de polvo. El problema de esto es que se necesita otro tipo de energía para incorporar vibraciones [19].

2.5.2.4 Recubrimientos autolimpiantes

Los recubrimientos autolimpiantes permiten que no se acumule el polvo en la superficie del vidrio de los paneles fotovoltaicos (PV por *photovoltaics*). Los recubrimientos deben ser duraderos, resistentes a altas temperaturas, a tormentas de arena y exposiciones más alta de lo normal de ultravioleta (UV) e infrarrojos, además debe ser económico y fácil de implementar. Sin embargo, estos recubrimientos hidrofóbicos son de base orgánica y se oscurecen con la radiación ultravioleta haciendo su vida útil corta [20]. Y la durabilidad debe demostrarse en condiciones de fuerte erosión causada por el viento y la arena [21]. Un ejemplo de esto es el estudio de Yuan Liu *et al.* [22], este recubrimiento puede mantener una superhidrofobicidad y una alta transmitancia después del impacto del flujo de agua, el impacto de la arena, la radiación UV, y estar en condiciones de alta/baja temperatura. Aunque el recubrimiento sigue teniendo 2 materiales de base orgánica. Es por esto que una solución posible para que el panel solar sea autolimpiante durante toda su vida útil es hacer que el mismo vidrio sea una superficie hidrofóbica.

Con el fin de no enumerar un sinnúmero de métodos de limpieza, ya sea restaurativos o preventivos, se han nombrado los más importantes. En general existe una gran cantidad de métodos que varían según la zona geográfica, las condiciones climáticas y el tipo de polvo, entre otras cosas. Por lo que primero se debe evaluar la zona y sugerir un método de limpieza.

El problema entonces es llegar a un equilibrio, para un proceso rentable, determinar la periodicidad de la limpieza es crucial. Una limpieza excesiva significa más costo de mano de obra y materiales. En cambio, una limpieza insuficiente significa pérdida innecesaria de energía del sistema.

2.5.3 Nuestra propuesta para evitar la cementación en el Desierto de Atacama

En el proceso de cementación que ocurre en el Desierto de Atacama, el *soiling* se adhiere fuertemente a la superficie del vidrio y los ciclos diarios de ensuciamiento afectan de forma directa el desempeño de los módulos fotovoltaicos [23]. Esto produciría un enorme gasto de dinero en mano de obra y la vida útil del panel solar puede ser reducida considerablemente por posibles daños a la superficie del vidrio. Es por esto que es preferible evitar la

cementación y no tratar de limpiarla. Para aprovechar la camanchaca como agente de limpieza, en lugar de que induzca la cementación, proponemos una superficie nanoestructurada hidrofóbica en el vidrio. Esto implica que el panel solar se limpiaría naturalmente todas las mañanas, evitaría el *soiling*, disminuiría los gastos en mecanismos o productos de limpieza junto con la mano de obra y aumentaría la producción de electricidad y eficiencia del panel. Esto es respaldado por Ilse *et al.* [9] que menciona que una superficie hidrofóbica se puede usar para reducir el proceso de *caking* y también concluye que prevenir la humedad en los paneles solares puede disminuir significativamente la tasa de *soiling*.

2.6 Wetting

La mojabilidad o *wetting* es la propiedad de un líquido para mojar una superficie, es decir la capacidad de mantener contacto debido a las interacciones intermoleculares del líquido y la superficie del sólido. El estudio de mojabilidad involucra mediciones de ángulo de contacto θ , un indicador del grado de mojabilidad cuando el sólido (sustrato) y el líquido interactúan. El ángulo de contacto se define entre la interfaz líquido-sólido y la interfaz líquido-gaseoso (Figura 6). En la Figura 7a se observa que para pequeños ángulos de contacto el líquido se esparce en la superficie, si el ángulo de contacto de una gota de agua es menor a 90° la mojabilidad es alta y se dice que la superficie es hidrofílica. Mientras que si $\theta > 90^\circ$ la mojabilidad es baja y la superficie es hidrofóbica. También se define superhidrofilicidad cuando $\theta < 10^\circ$ y la superficie es superhidrofóbica cuando $\theta > 150^\circ$ (Figura 7).

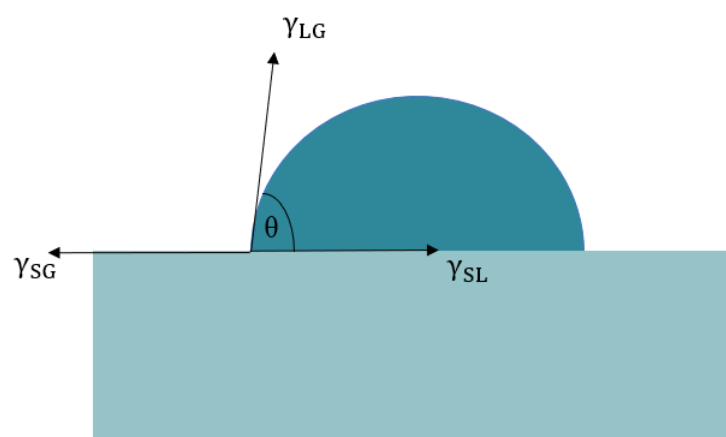


Figura 6: Ángulo de contacto de una gota sobre una superficie sólida.

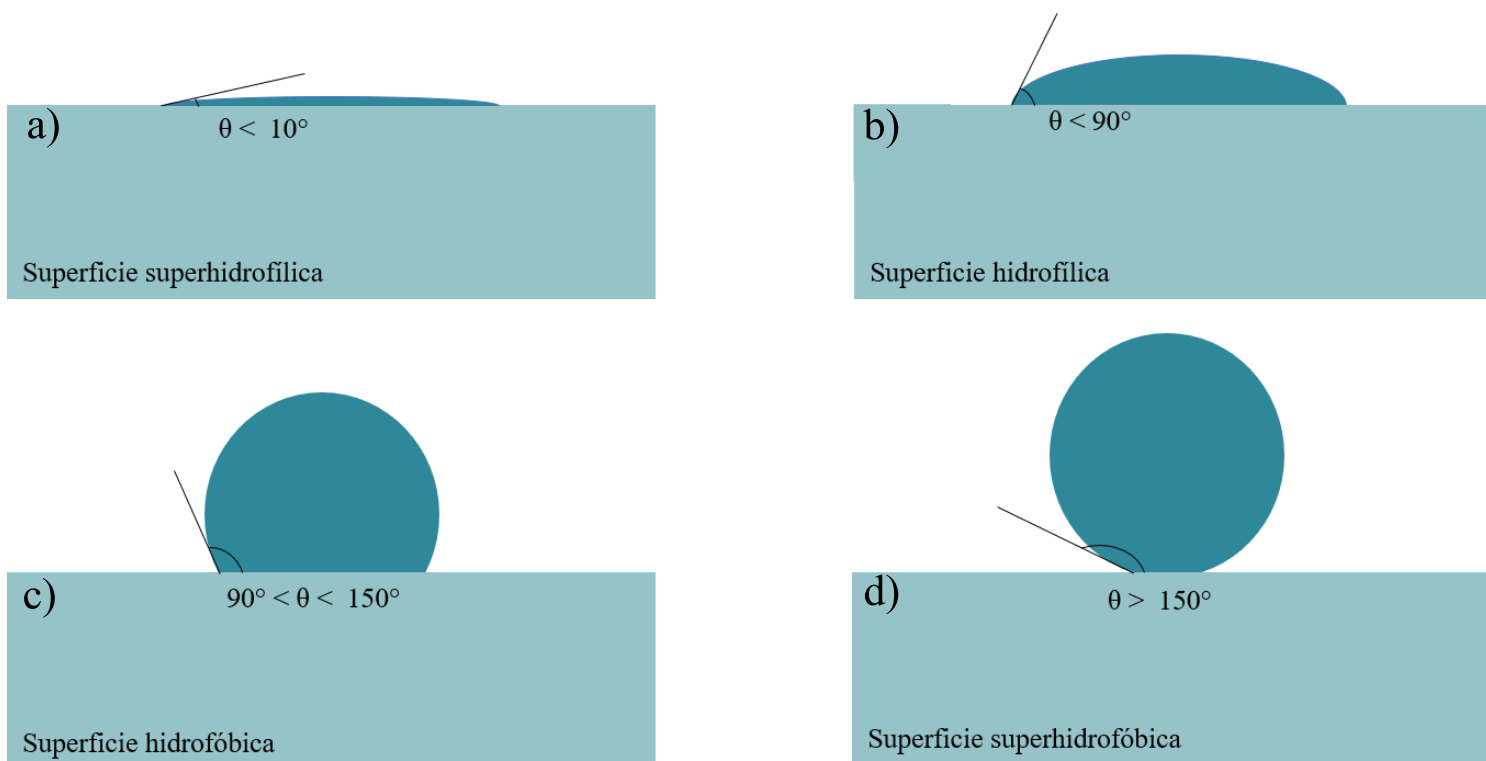


Figura 7: Distintos tipos de ángulo de contacto. a) Superficie hidrofílica cuando $\theta > 10^\circ$. b) Superficie hidrofílica cuando $\theta < 90^\circ$. c) Superficie hidrofóbica cuando $90^\circ < \theta < 150^\circ$. d) Superficie superhidrofóbica cuando $\theta > 150^\circ$.

El proceso de mojabilidad entonces describe cómo se esparce una gota de líquido depositada sobre un sustrato [24]. Cuando la gota entra en contacto y se adhiere a la superficie sólida forma un área de contacto finita si y solo si la energía total del sistema se reduce. Esto fue descrito por primera vez por Thomas Young en 1805: El ángulo de contacto de una gota líquida en una superficie ideal es definida por el equilibrio mecánico de la gota bajo la acción de 3 tensiones interfaciales:

$$\gamma_{lv} \cos \theta_Y = \gamma_{sv} - \gamma_{sl} \quad (\text{Ec. 1})$$

Donde γ_{lv} , γ_{sv} y γ_{sl} representan la tensión interfacial de líquido-vapor, sólido-vapor, y sólido-líquido respectivamente. El ángulo de contacto estático θ_Y es el ángulo medido cuando la gota está detenida en una superficie ideal, químicamente homogénea y topográficamente lisa [25].

La tensión interfacial para sólidos es definida como la energía que se debe aplicar para incrementar el área de superficie por unidad (energía superficial) o bien para líquidos puede ser visto como una fuerza por unidad de longitud (tensión superficial). Se puede interpretar

como el incremento de la energía libre de Helmholtz (F) o de Gibbs (G) del sistema que resulta del incremento del área interfacial [26–28]:

$$\gamma = \left[\frac{\partial F}{\partial A} \right]_{T,V,n} = \left[\frac{\partial G}{\partial A} \right]_{T,p,n} \quad (\text{Ec. 2})$$

Donde T es la temperatura, V es el volumen total, p la presión y n es el número de moléculas que debe mantenerse constante en la expansión de la superficie para cada energía respectiva.

Las micro y nanoestructuras en la superficie pueden modificar las propiedades de mojabilidad en la superficie del sólido. Tal como lo demostraron Wenzel [29] y Cassie-Baxter [30].

2.6.1 Estado Wenzel

Wenzel considera una superficie rugosa con un factor de rugosidad r definida como la razón entre el área real rugosa de la superficie y el área ideal lisa, es decir: $r = A_{\text{rough}}/A_{\text{flat}}$, con $r > 1$ siempre. Si sustituimos el factor de rugosidad r en la ecuación de Young se obtiene la ecuación de Wenzel [31]:

$$\text{Cos}\theta_w = r\text{Cos}\theta_Y \quad (\text{Ec. 3})$$

Donde θ_Y es el ángulo de contacto para la superficie lisa y θ_w es el ángulo medido. Esta ecuación amplifica la propiedad la mojabilidad del material ya que hemos introducido la rugosidad, es decir, si la superficie es hidrofílica, se vuelve más hidrofílica, y por otro lado si es hidrofóbica, será más hidrofóbica. En este estado la gota penetra en los surcos de la microestructura (Figura 8a).

2.6.2 Estado Cassie-Baxter

En el estado de Cassie-Baxter la gota no penetra en los surcos de la microestructura (Figura 8b) ya que se generan bolsas microscópicas de aire que quedan atrapadas debajo de la gota de líquido, lo que lleva a una interfaz compuesta. Cassie & Baxter consideraron que si el sustrato es plano, pero consiste de n diferentes tipos de materiales distribuidos aleatoriamente en la superficie donde cada uno de estos materiales se caracteriza por sus propias energías/tensiones superficiales se puede obtener [31] :

$$\cos\theta_{CB} = f_s(r\cos\theta_Y + 1) - 1 \quad (\text{Ec. 4})$$

Donde f_s corresponde a la fracción del material sólido, θ_Y es el ángulo de contacto para la superficie lisa, r la rugosidad y θ_{CB} es el ángulo de contacto medido en el estado de Cassie-Baxter.

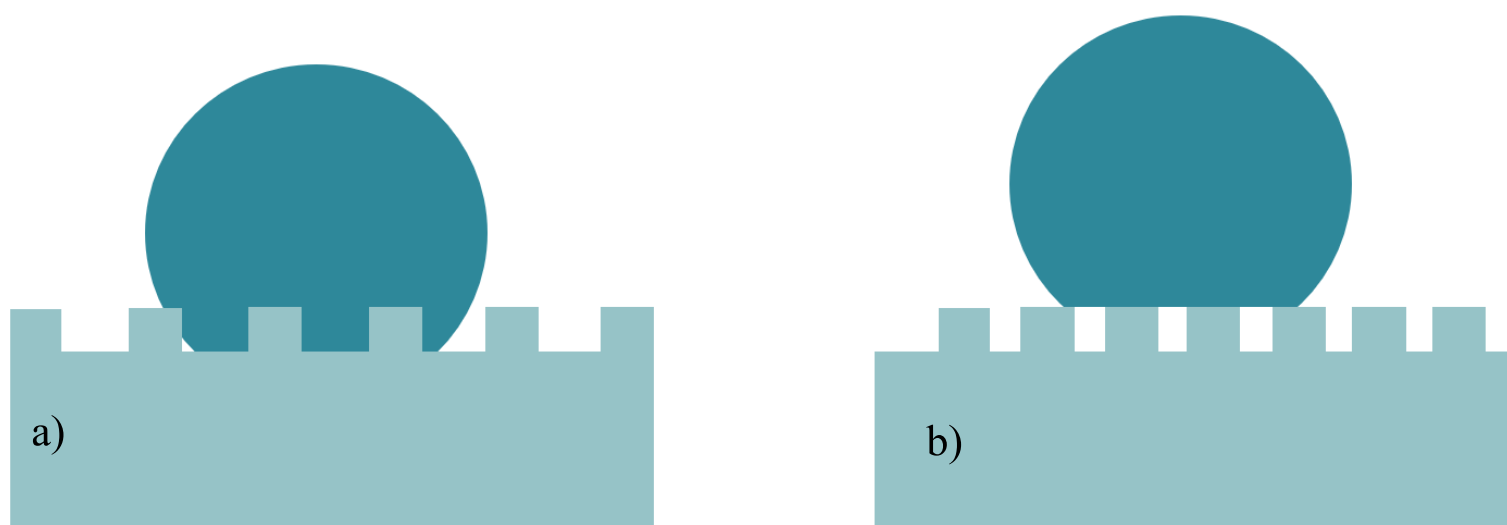


Figura 8: a) Estado Wenzel. b) Estado Cassie-Baxter.

Para distinguir los estados Wenzel y CB (Cassie-Baxter) debemos analizar el ángulo de caída, que indica el ángulo de inclinación para el cual la gota resbala por la superficie. Una gota en el estado de Wenzel tendrá un ángulo de caída más alto que en el estado CB, pues este último la gota rodará fácilmente con una ligera inclinación del sustrato [31]. Esto significa que para obtener superficies autolimpiantes el estado CB es el ideal.

2.7 Crecimiento y *dewetting* de películas delgadas

Existen 3 posibles modos de crecimiento de películas delgadas en superficies. La Figura 9 muestra una típica representación de estos modos [32]. El modo de crecimiento depende del material a depositar y del sustrato.

Crecimientos Volmer-Weber: Este modo que también se le denomina Crecimiento en islas o crecimiento 3D, se muestra en muchos sistemas de metales como por ejemplo la plata y el oro [33]. Debido a que los átomos o moléculas están más fuertemente unidos entre ellos que al sustrato, se aglomeran en pequeños grupos (puntos de nucleación) y generan islas.

Crecimiento Frank-van der Merwe: Este modo también se le suele llamar crecimiento 2D, los átomos están más unidos al sustrato que entre sí, por lo que primero se forma una monocapa en la superficie, seguida de una segunda capa que estará menos unida. Este modo se observa en gases adsorbidos en sustratos como el grafito y en varios metales.

Crecimiento Stranski-krastanov: Es un caso intermedio de los 2 modos nombrados anteriormente. Después de formar la primera monocapa, o unas cuantas monocapas, el crecimiento de la capa posterior es desfavorable y se forman islas encima de esta última monocapa. Sus ejemplos de ocurrencia son sistemas de metal-metal, metal-semiconductor, gas-metal, entre otros.

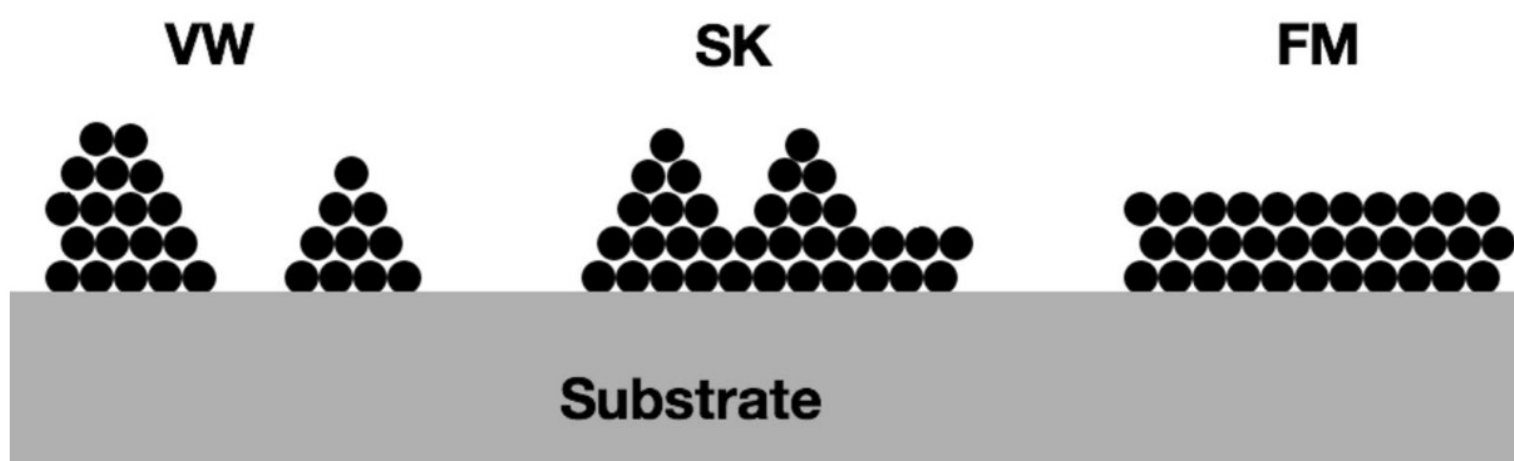


Figura 9: Representación de los modos de crecimiento: crecimiento de Volmer-Weber (VW), crecimiento de Stranski-Krastanov (SK) y crecimiento de Frank Van der Merwe (FM) [33].

El *dewetting* es un fenómeno espontáneo en el que una película delgada sobre una superficie se rompe en un conjunto de objetos separados, como por ejemplo en gotas. Puede verse como el proceso inverso de esparcir una película fluida sobre un sustrato (*wetting*) [34].

Las gotas que se originan a partir de películas deshumedecidas a menudo no son estables, especialmente cuando los defectos de la superficie no las fijan. Por lo tanto, pueden coalescer aún más en momentos posteriores. La coalescencia implica un mecanismo en el que las moléculas se separan de gotas más pequeñas (con mayor energía superficial), se difunden en la superficie y finalmente se incorporan a gotas más grandes (con menor energía superficial). Tal mecanismo de engrosamiento se denomina maduración de Ostwald.

Existe un parámetro denominado *Spreading coefficient*, S , que mide la diferencia entre la energía superficial por unidad de área del sustrato cuando está seco y mojado, es decir define la naturaleza humectante o no humectante de la película sobre el sustrato [35]:

$$S = [E_{sustrato}]_{dry} - [E_{sustrato}]_{wet} \quad (\text{Ec. 5})$$

o

$$S = \gamma_{sv} - (\gamma_{sl} + \gamma_{lv}) \quad (\text{Ec. 6})$$

Donde γ_{sv} , γ_{sl} y γ_{lv} son las tensiones superficiales en la interfaz sólido-gas, sólido-líquido y líquido-gaseoso (si consideramos que el gas es aire, en la ecuación de Young estipula que el ángulo de contacto está definido únicamente por la naturaleza del sólido y el líquido, por lo tanto, la interacción líquido-gaseoso se deja únicamente como γ). Si la mojabilidad es total, entonces $S > 0$ y es resultado de las fuerzas capilares, es decir el líquido se esparce completamente formando una película continua con un ángulo de contacto igual a cero (la película es estable). Un *parcial wetting*, es cuando $S < 0$, el líquido no se esparce y forma en equilibrio una capa semiesférica (la película es metaestable o inestable) [34–38].

El caso específico de *dewetting* de películas metálicas sobre sustratos sólidos, se estudia como un proceso de aglomeración de huecos en 2 etapas (Figura 10): Primero la nucleación⁴ de huecos y segundo el crecimiento de huecos como fractales. La nucleación de huecos se determina por el exceso de vacancias sobresaturadas. La formación del exceso de vacancias puede nuclearse en la interfaz metal-sustrato. Después de la nucleación, el vacío crece a medida que los átomos de la película se difunden y las vacancias se difunden hacia el vacío para reducir la energía libre del sistema, es decir hay una retracción en la película del metal. Esta retracción genera ramas de vacío que finalmente se cruzan entre sí y da como resultado la formación de nanopartículas de metal.

Para el proceso de *dewetting* mientras mayor sea el espesor de la película, mayor será la temperatura necesaria para observar *dewetting* de la película [36].

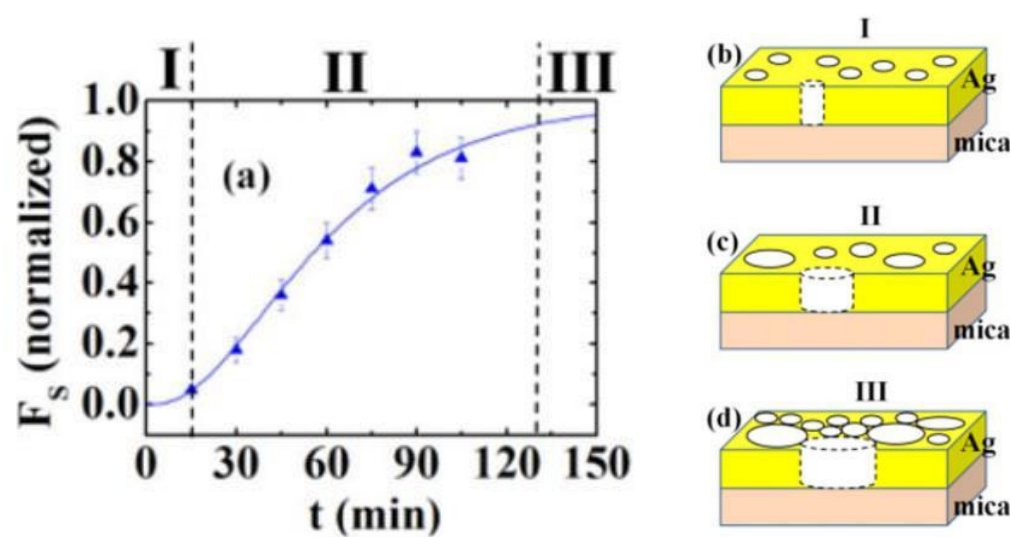


Figura 10: a) Fracción del área superficial de la mica expuesta después de la *dewetting* a 500 °C en varios tiempos, de una película de Ag de 40 nm de espesor. Representación esquemática de las tres principales etapas temporales del proceso de *dewetting* (b)–(d) [36].

⁴ Nucleación: Mecanismo que genera una nueva estructura a través de la autoorganización.

3. Estado del arte

La nanoestructuración de superficies transparentes puede aumentar su hidrofobicidad o su hidrofiliidad. Una superficie hidrofílica es fácil de limpiar y es de secado rápido, son útiles en diversos campos de espejos y lentes ópticos, ventanas de edificios y dispositivos optoelectrónicos. Las superficies hidrofóbicas tienen un comportamiento autolimpiante, anti-huella digital y antibacterial, entre otros. Son valiosas para hospitales, ventanas de autos, pantallas, paneles interactivos y aplicaciones aeroespaciales [39].

Uno de los métodos para nanoestructurar una superficie es utilizar una nanomáscara metálica nanométrica sobre la superficie. Para esto se deposita una película metálica delgada (menor a 100nm) y se somete a un proceso térmico para generar *dewetting* y formar nanopartículas en la superficie frontal del sustrato de vidrio (mecanismo de Ostwald) [39]. Luego, las nanopartículas de metal resultantes son utilizadas como máscara de grabado del vidrio. Al final del proceso se sumerge la muestra en una solución para remover el metal y obtener una superficie de vidrio limpia y nanoestructurada.

El proceso de *dewetting* depende del espesor de las películas y de las temperaturas y tiempos del proceso. A continuación, se describe el estado del arte sobre *dewetting* de películas de oro sobre vidrio.

3.1 *Dewetting* de oro sobre vidrio

En el trabajo de Švorčík *et al.* se estudian los efectos del proceso térmico en las estructuras de oro depositadas a través de *sputtering* en un sustrato de vidrio utilizando AFM [40]. Se depositó una capa de oro durante 75 s, 200 s y 400 s y se obtuvo una rugosidad de 4 nm, 1.8 nm y 1.1 nm respectivamente. Es decir, a medida que más se deposita más uniforme y homogénea se hace la capa. Sin embargo, una vez realizado el *annealing* durante una hora a 300 °C a las muestras de 75 s, 200 s y 400 s obtuvieron rugosidades de 15.5 nm, 27.5 nm y 52.7 nm respectivamente. La rugosidad va en aumento debido a la formación de “montículos” que en el trabajo indican que puede estar relacionada con una mayor difusión de partículas de oro a temperatura elevada y su agregación en estructuras más grandes.

En el estudio de Schaub *et al.* [41] se depositaron por evaporación películas de oro de 7 nm, 18 nm y 35 nm en la superficie de un sustrato de vidrio a temperatura ambiente (25 °C) y a 300 °C. Luego el *annealing* de las muestras depositadas a temperatura ambiente fue realizado a 300 °C durante una hora y se enfriaron a temperatura ambiente. Para las muestras depositadas 25 °C, se observó que, al incrementar el grosor del oro evaporado, de 7 a 18 nm, incrementa la rugosidad de la superficie y aparece una estructura globular. Sin embargo, si se aumenta el grosor de la capa de oro sobre 18 nm, aumenta la homogeneidad de la capa y por lo tanto la estructura globular es menos pronunciada al igual que la rugosidad de la superficie (Figura 11 primera columna). Al ser calentada la estructura globular, es amplificada a medida que se aumenta el grosor de la película depositada, estos resultados son consistentes con el estudio de Švorčík *et al.* Las muestras depositadas a 300 °C tuvieron una morfología diferente. Para la capa de 7 nm mostró una estructura globular y esta tiende a desaparecer a medida que se aumenta el grosor de la capa de oro.

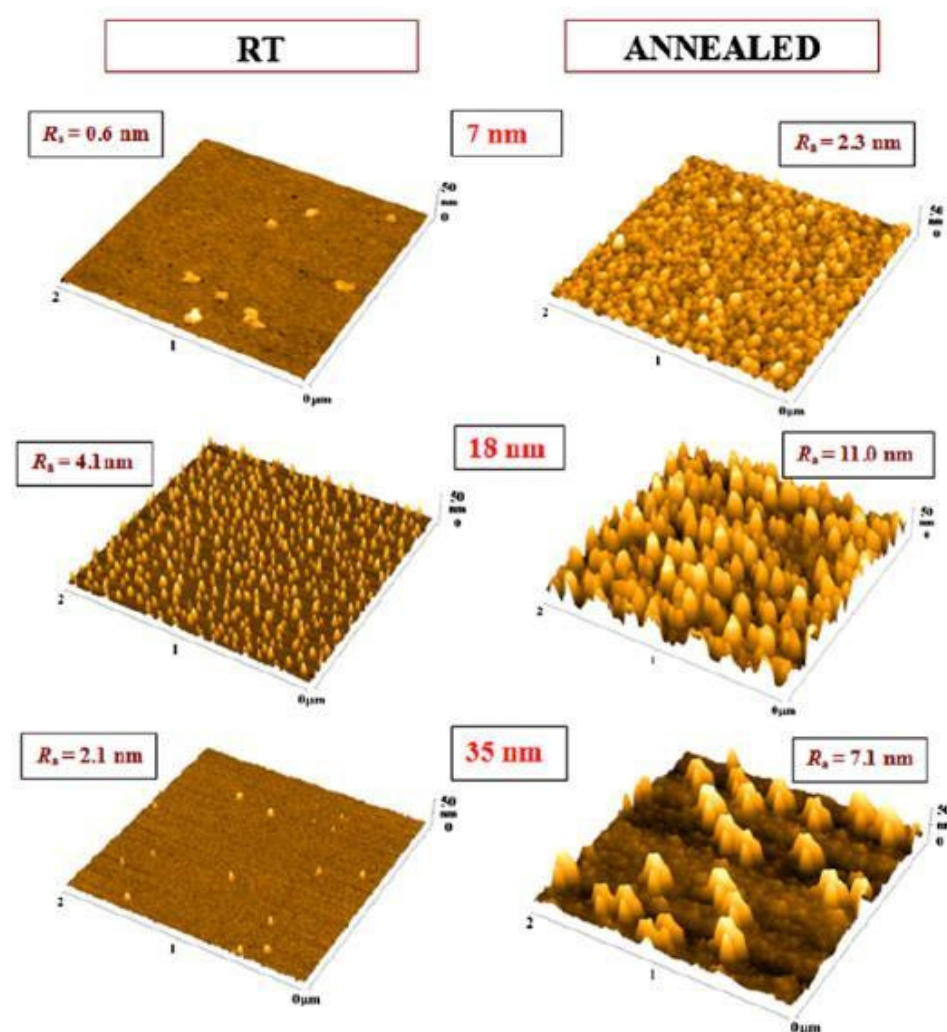


Figura 11: Imágenes AFM de Schaub *et al.* [41] de las películas de Au evaporadas sobre vidrio a temperatura ambiente (primera columna, temperatura ambiente) y las mismas muestras, posteriormente recocidas a 300 °C (segunda columna, *annealing*). Los espesores de Au evaporado fueron 7, 18 y 35 nm. R_a es el promedio aritmético de la rugosidad superficial [41].

En el trabajo de Ilanit *et al.* [42] al vidrio se le hace un proceso de silinización (recubrimiento de silicio), se deposita oro entre 1 nm y 15 nm, luego se lleva a un proceso de *annealing* a 200 °C durante 20 h, lo que conduce a un aumento en el área media de las islas individuales y de la distancia media entre las islas (Figura 12).

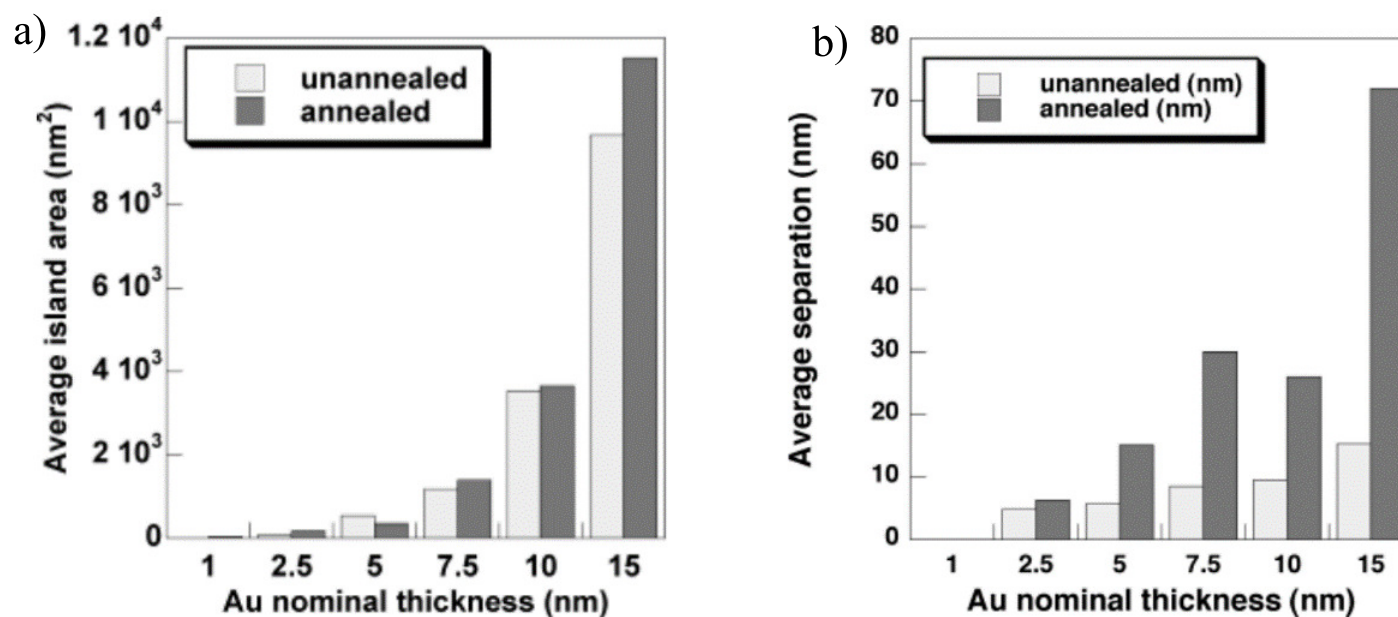


Figura 12: a) Área promedio de islas individuales versus el espesor nominal de Au. b) Separación promedio entre islas versus espesor nominal de Au.

3.2 Grabado de vidrio con máscara metálica

En el estudio de Leem *et al.* [43] se grabaron pilares y conos en un sustrato de vidrio a través del *dewetting* de nanopartículas de oro como máscara para mejorar las propiedades de transmitancia e hidrofiliidad (Figura 13). Se depositaron 5, 10 y 15 nm de oro por evaporación termal. Luego fue llevado a cabo un tratamiento térmico a 600 °C durante 3 min bajo un ambiente de N_2 usando RTA (*rapid thermal annealing*). La fabricación de la nanoestructura con diferentes pilares y conos se hizo a través de un sistema de grabado ICP (*Inductively Coupled Plasma*) con tiempos de grabado de 100, 180 y 260 segundos y una potencia 50 RF *power* además de una potencia adicional de 1000 W ICP. Los nanopilares con alturas entre 130 nm y 350 nm según el tiempo de grabado, mostraron una transmitancia mayor al 95% en la región de longitud de onda de 350-1100 nm. Asimismo, los nanoconos de vidrio, con alturas superiores a 200 nm, mostraron valores de transmitancia mayores a 95%. Las nanoestructuras de vidrio fabricadas produjeron superficies más hidrofílicas, con ángulos de contacto de 31°, 41° y 46° para espesores de película de Au de 5, 10, 15 nm,

respectivamente, en comparación con la superficie del sustrato de vidrio plano con ángulo de contacto de 65° .

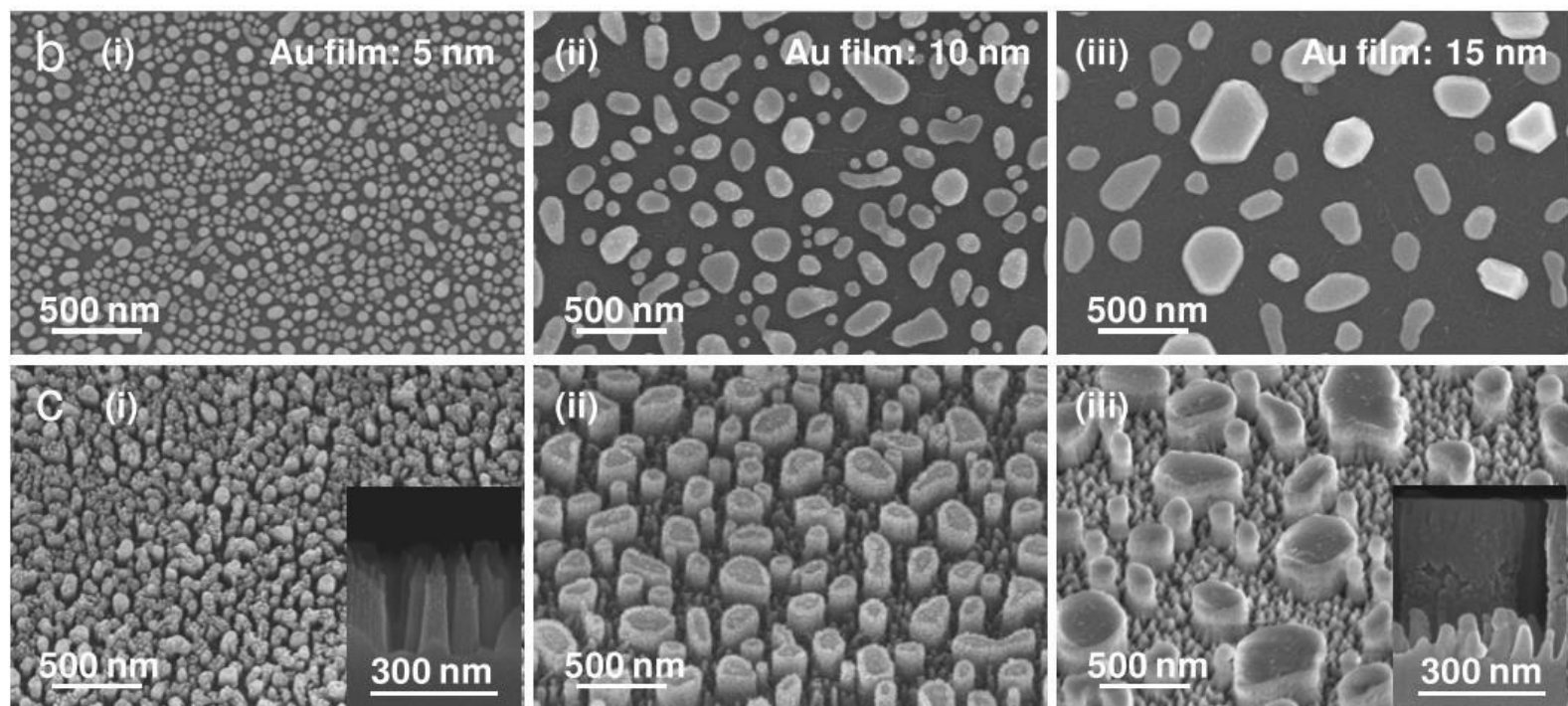


Figura 13: (b) Nanopartículas de Au deshumidificadas térmicamente (*dewetting*) como patrones de máscara (vista superior) después de un RTA de 600°C durante 3 min y (c) nanoestructuras de vidrio fabricadas (vista oblicua inclinada de 30°) para diferentes espesores de película de Au de (i) 5 nm, (ii) 10 nm y (iii) 15 nm. Las imágenes SEM de vista lateral de las estructuras correspondientes se muestran en los recuadros de (c) [43].

Un estudio similar, pero con níquel, fue realizado por Verma *et al.* [44]. Se depositó una película delgada de 10 nm de níquel en el sustrato de vidrio por *electron beam evaporation*. Seguido de un rápido *annealing* térmico durante 5 min con $600^\circ\text{C} - 650^\circ\text{C}$ para crear nanopartículas de níquel que fueron usadas como nano máscara para el grabado ICP usando plasma SF_6 (hexafloruro de azufre). Luego del grabado se remueve la nanomáscara con ácido nítrico. Las diferentes formas y alturas de las nanoestructuras de vidrio generan un cambio gradual en los índices de refracción, lo que se puede notar con la medición de transmitancia óptica. En la Figura 14 se observa que las nanoestructuras superiores a 400 nm en altura reducen la transmitancia en comparación con el vidrio no nanoestructurado.

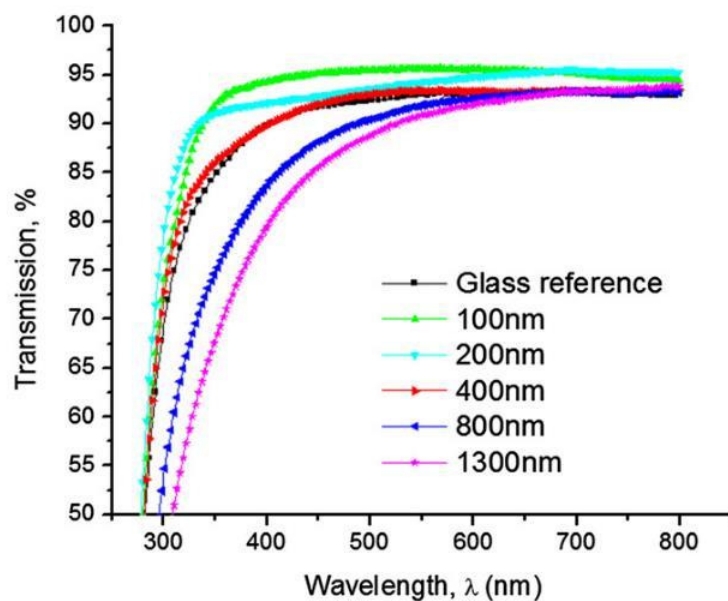


Figura 14: Transmisión de vidrios normales y nanoestructurados medida con espectrofotometría UV-visible [44].

La Figura 15 muestra el ángulo de contacto de gotas de agua para las distintas alturas de nanoestructuras [44]. El ángulo de contacto disminuye con el aumento de la altura de la nanoestructura. El vidrio se vuelve superhidrofílico ($CA < 5^\circ$) para nanoestructuras más grandes que 800 nm en altura. Este resultado es contrario a lo que comúnmente se entiende en superficie nanoestructuradas hidrofóbicas, donde el ángulo de contacto aumenta con la altura de los nanopilares [45].

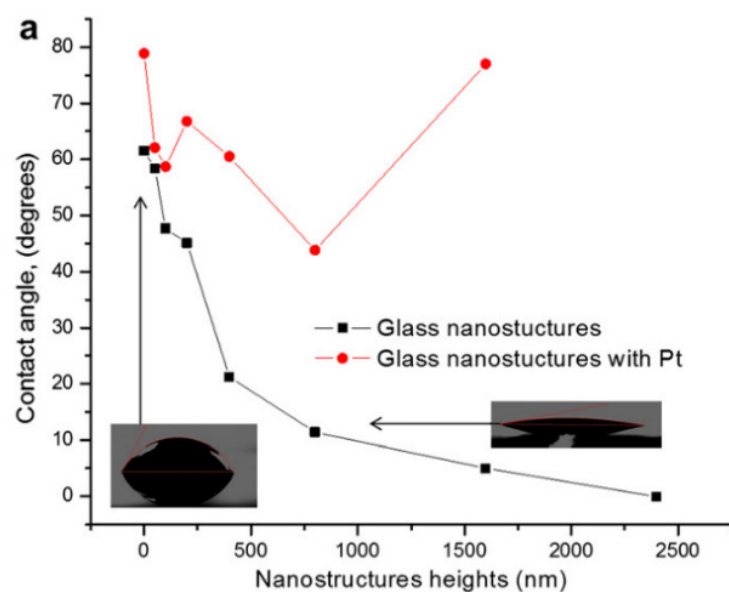


Figura 15: Variación en el ángulo de contacto medido en vidrio un nanoestructurado desnudo antes y después de la deposición de una película de platino de 4 nm de espesor sobre las nanoestructuras de vidrio [44].

En el siguiente estudio de Infante *et al.* [39], se deposita una película de 4,5 y 6 nm de cobre en un sustrato de vidrio a través de *sputtering* magnetrón. El *dewetting* fue generado por un RTA a una temperatura de 750 °C entre 50 a 125 s. El grabado se realizó por un ICP a

diferentes tiempos para obtener diferentes alturas según se muestra en la Tabla 1. Luego el sustrato se sumergió en una solución para eliminar la nanomáscara. Un tiempo de grabado largo produce un incremento en la altura de los nanopilares y el diámetro de la base. Las muestras fabricadas exhiben un comportamiento hidrofílico, debido a las propiedades intrínsecas de hidrofiliidad de la superficie del vidrio. Sin embargo, agregando un recubrimiento (Dow Corning2634) se obtienen superficies superhidrofóbicas.

Tabla 1: Resumen de los principales parámetros de las muestras estudiadas considerando el proceso de fabricación y la geometría de los nanopilares resultantes [39].

Sample ID	Initial metal thickness (nm)	Dry etching time (min)	Pillar height (nm)	Base angle (°)	Pillar density (#Pillars· μm^{-2})	Base diameter (nm)
KDF 3334-A1	4	7	163.0 \pm 4.6	79.2 \pm 1.5	77 \pm 14	92.5 \pm 28.6
KDF 3334-A3	4	9	194.1 \pm 13.3	79.4 \pm 2.1	71 \pm 9	96.0 \pm 22.1
KDF 3334-B1	4	11	246.3 \pm 10.4	80.8 \pm 1.8	71 \pm 9	101.4 \pm 23.4
KDF 3344-C2	5	7	156.7 \pm 3.1	77.9 \pm 2	45 \pm 4	133.1 \pm 42.8
KDF 3342-A3	6	7	152.5 \pm 4.9	76.7 \pm 1.1	30 \pm 3	137.9 \pm 32.2

En el trabajo de Baquedano *et al.* [46], se fabricó en la superficie del vidrio un nanopatrón ordenado (1D nanohilos) con litografía suave, un nanopatrón desordenado (nanoconos 2D) con litografía coloidal. El nanopatrón ordenado 1D muestra una suave mejora en la transmitancia en la región infrarroja. Por otro lado, el nanopatrón desordenado 2D no muestra una mejora en la transmitancia, a pesar de que se ha variado el diámetro de las estructuras. Sin embargo, la dispersión de reflexión difusa es más del doble que las muestras ordenadas 1D.

Se extendió el estudio para nanoconos 2D ordenados (Figura 16), se fabricaron nanoconos en un lado del vidrio y también en ambas caras del vidrio. Ambas muestras se obtuvo un incremento de la transmitancia para longitudes mayores a 600 nm.

Las estructuras ordenadas 1D y 2D en general mostraron un aumento en la hidrofobicidad del vidrio, en contraste con la fabricación de la nanoestructura desordenada 2D, que mostró una disminución en el ángulo de contacto, incrementando así la capacidad de hidrofiliidad.

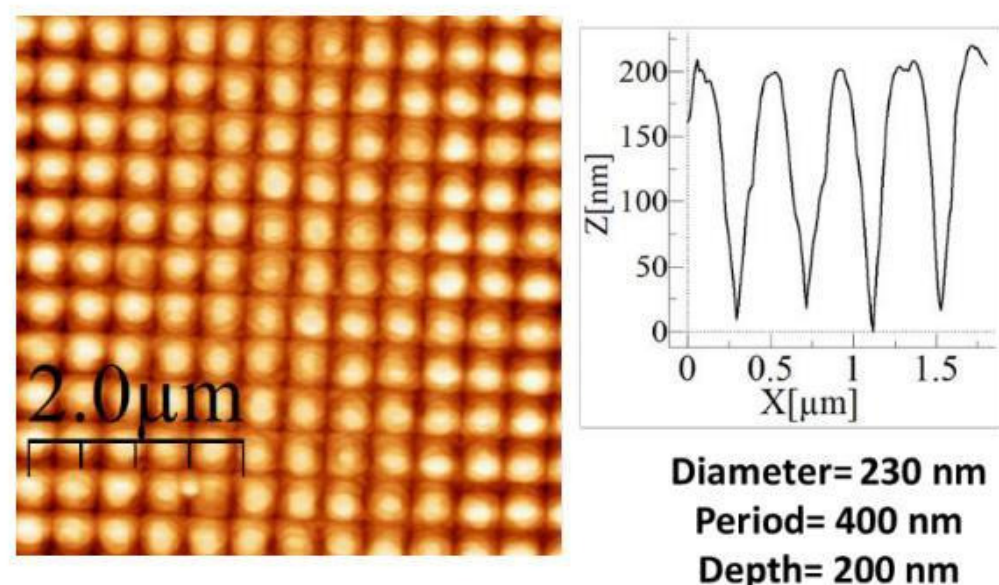


Figura 16: Imagen AFM de nanoestructuras 2D ordenadas sobre vidrio

Baquedano *et al.* [47] también estudió *nanobelts* de silicio y nanoestructuras generadas a través de la nanolitografía suave. Se formaron nanoestructuras 2D (nanopilares) con una deposición de una capa de SiO_x de 14 nm en un *wafer* de silicio por PECVD (*plasma enhanced chemical vapor deposition*) a 300 °C. Se utilizó un PDMS para replicar el patrón de un DVD (*Digital Video Disc*) y un BR (Blu-ray disc). Este patrón se transfirió con PMMA en el *wafer* de silicio. Luego se llevaron a cabo 2 RIE variando la potencia para transferir el nanopatrón al silicio y analizar diferentes rugosidades. Se observó que la muestra con el patrón del DVD tuvo una alta hidrofobicidad para potencias de RIE menores de 50 W y la muestra con el patrón del BR para potencias mayores a 70 W. Ambas muestras mostraron una alta hidrofiliidad para 50 W.

A modo de resumen de la generación de nanoestructuras en superficies de vidrio se presenta la Tabla 2.

Tabla 2: Resumen de diferentes estudios sobre el proceso de una superficie, su estructura final y el ángulo de contacto.

Autor	Proceso	Estructura metálica	Estructura vidrio	Ángulo de contacto
Leem <i>et al.</i> 2012 [43]	Depósito de 5,10 y 15nm de oro. RTA a 600°C durante 3min. <i>Dry etching</i> ICP 45sccm/5scc de C4F8/O2 durante 100s, 180s y 260s para formar	El diámetro de las nanopartículas de oro es de $70 \pm 25nm$, $200 \pm 25nm$ y $278 \pm 100 m$ y para un depósito de 5nm,	Nanopilares (desde un depósito de 10nm de Au) con alturas de 130nm, y 220nm y 350nm con 50W <i>RFpower</i> y adicionalmente 1000w. El diámetro fue de 192 ± 73 nm.	En promedio la de la superficie de vidrio nanoestructurado, usando 5,10 y 15nm de oro es de 250nm, 350nm y 360nm. Superficie hidrofílica con ángulo de contacto de 31,

	nanopilares (desde 10nm de Au). Para formar nanoconos el <i>etching</i> fue durante 100s (desde 10nm de Au).	10nm y 15nm respectivamente. Periodo promedio de 106 ± 39 , 283 ± 103 , 410 ± 148 para, 5, 10 y 15 m respectivamente.	Nanoconos (desde un depósito de 10nm de Au) tuvieron alturas de 140nm, 230nm y 320nm con diferentes potencias ICP de 2000W, 1500W y 1000W (100RF power). Nanoconos de 5nm de Au tienen una altura de 250nm (con una potencia de 50W RF power con 100W adicionales de ICP power) durante 260s de tiempo de grabado fijo. Nanopilares de 10 y 15 nm de Au tienen una altura de 350 y 360nm respectivamente (con una potencia de 50W RF power con 100W adicionales de ICP power) durante 260s de tiempo de grabado fijo.	41 y 46° respectivamente. Vidrio plano 65°
Infante <i>et al.</i> 2013 [39]	Depósito de 4, 5 y 6nm de cobre (<i>sputtering</i>). RTA a 750°C entre 50s y 125s. RIE ICP 40/5sccm Ar/CHF3 a 300W RF power. El tiempo se varió entre 7 y 11min.	Para 4nm de espesor de Cu, el diámetro de partícula es de $47.4 \pm 18.6nm$. Para 5nm de espesor de Cu, el diámetro de partícula es de $59 \pm 22.3nm$. Para 6nm de espesor de Cu, el diámetro de partícula es de $77.7 \pm 30.6nm$.	Los nanopilares variaron de 152nm a 246nm.	Las muestras mostraron hidrofiliidad, sin embargo, aplicando un <i>Dow Corning coating</i> la superficie se vuelve superhidrofóbica con un máximo ángulo de contacto de 156°.
Baquedano <i>et al.</i> 2017 [46]	Litografía suave, se utilizó PDMS (CD, DVD, BR). Litografía de interferencia laser (LIL). Litografía coloidal (se utilizó <i>polystyrene</i> (PS)) RIE CHF3 para ambos métodos	CD: 1600nm de periodo y 600nm de grosor DVD: 775nm de periodo y 400nm de grosor. BR: 325nm de periodo y 200nm de grosor.	Nanoestructura 1D ordenada (nanohilos) de profundidad entre 15 y 25nm. Periodo entre 300nm y 1583nm. Ancho entre 251 y 601nm. (CD, DVD, BR) Nanoestructura 2D desordenada (nanoesferas/nanoestructura). Diámetro de 124,202 y 1024nm. Altura de 200nm	Vidrio de referencia 63.4°. BR: hidrofílico 60° DVD: hidrofóbico 91.3° Nanoconos 2D ordenados: hidrofóbico 77.2 Nanoestructuras 2D desordenados: hidrofílico: 30°-45°

			Nanoestructura 2D ordenada (nanoconos) de profundidad de 200nm, diámetro de 230nm y un periodo de 400nm.	Se concluye que un nanopatrón ordenado es hidrofóbico y un nanopatrón desordenado es hidrofílico
Verma <i>et al.</i> 2011 [44]	Depósito de 10 nm níquel más <i>rapid thermal annealing</i> (600°C-650°C por 5min). Grabado con SF6 plasma entre 1 y 18 min.	Solo se muestran imágenes SEM sin análisis.	Nanopartículas de forma indefinida con alturas entre 100 y 1300nm. Ancho entre 100 y 200nm aprox.	Hidrofílico: Disminuye con la altura de las nanoestructuras de 60° (original) a menos de 5° (altura de caso 2500 nm).
Švorčík <i>et al.</i> 2011 [40]	Depósito de 75s, 200s y 400s de oro. <i>Annealing</i> durante una hora a 300°C.	Nanopartículas de oro con rugosidad de 15.5nm (altura de 0 a 100nm), 27.5nm (altura de 0 a 200nm) y 52.7nm (altura de 0 a 250nm) respectivamente.	No hay información	No hay información
Shaub <i>et al.</i> 2013 [41]	Depósito 7nm, 18nm y 35nm de oro a 25°C y a 300°C. <i>Annealing</i> durante una hora a 300°C (para muestras de depositadas de 25°C)	Muestras a 25°C: presentaron una estructura globular y aumentaron su rugosidad con el <i>annealing</i> . La rugosidad quedó en 2.3nm, 11nm y 7.1nm para muestras de 7 nm, 18 nm y 35 nm respectivamente. Muestras a 300°C: con el aumento del espesor depositado la estructura globular tendió a desaparecer. Rugosidad de 3.8nm, 3.6nm y 1.7nm respectivamente.	No hay información	No hay información

4. Metodología

Este trabajo se dividió en dos procesos, generar una nanoestructura desordenada a partir de una máscara metálica y generar una nanoestructura ordenada por litografía suave. Para la nanoestructura desordenada se depositó una película delgada de metal en un sustrato de vidrio y se hizo *annealing* para generar una máscara y grabar (*etching*) el vidrio. Para la nanoestructura ordenada se transfirió el patrón de un DVD al vidrio con la técnica de litografía suave que se usó como máscara al grabar el vidrio. A continuación, se describe en detalle cada una de las etapas del proceso.

Antes de proceder a la nanoestructuración del vidrio, los sustratos se limpian sucesivamente en agua destilada, isopropanol y etanol durante 5 minutos con cada solvente en el baño ultrasónico. Se detallará por qué se escogió este método de limpieza en el capítulo 5.1.

4.1 Nanoestructura desordenada

4.1.1. Depósito de película metálica y recocido

Para generar la nanoestructura desordenada, se depositó una máscara metálica sobre el vidrio a través de la pulverización catódica (*sputtering*, marca Quorum). El *sputtering* deposita el espesor nominal del metal que nosotros deseamos como el cobre, oro y plata a través de un blanco (*target*) que se coloca en un magnetrón. Se aplica un potencial negativo al blanco, el cual emitirá electrones y serán acelerados desde el blanco. Luego se introduce argón a la cámara, los átomos del gas son ionizados por los electrones. Entonces los átomos ionizados son atraídos por el magnetrón y el choque produce que el material erosione del blanco para depositarse en el sustrato (Figura 17, paso 1).

Luego el sustrato de vidrio con la película metálica es recocido en un horno bajo un flujo de 20 sccm de argón con una subida de 10 o 50 minutos hasta una temperatura de 300 °C o 600 °C que se mantiene durante 60 y 40 minutos respectivamente. Se dejó enfriar a temperatura ambiente (Figura 17, paso 2).

4.1.2 Grabado

Para grabar la superficie del vidrio se utilizó *reactive ion etching* (RIE, marca EMS), el proceso de plasma se logra mediante una descarga de gas inducida por radiofrecuencias a baja presión. El grabado se logra debido a que, al ionizarse el gas, sus electrones se mueven a través de la muestra cargándola negativamente, esta carga atrae a los iones dentro del plasma (creado por colisiones de electrones energéticos y moléculas del gas neutro que producen átomos químicamente activos) hacia la muestra y graba la superficie. La propiedad única es que ocurre a temperatura ambiente y sin emplear productos químicos tóxicos. Otro método de grabado es *wet chemical etching*, que consiste en utilizar una solución de 10:1 HF:HCL (Figura 17, paso 3).

4.1.3 Remoción de película delgada

Una vez hecho el grabado se elimina la película delgada de metal con agua regia (solución 3:1 de HCL:HNO₃) durante 5 minutos en el baño ultrasónico (Figura 17, paso 4). Luego para eliminar posibles restos de la solución de grabado HF:HCL, se utiliza el método de limpieza que se nombró anteriormente con los 3 solventes.

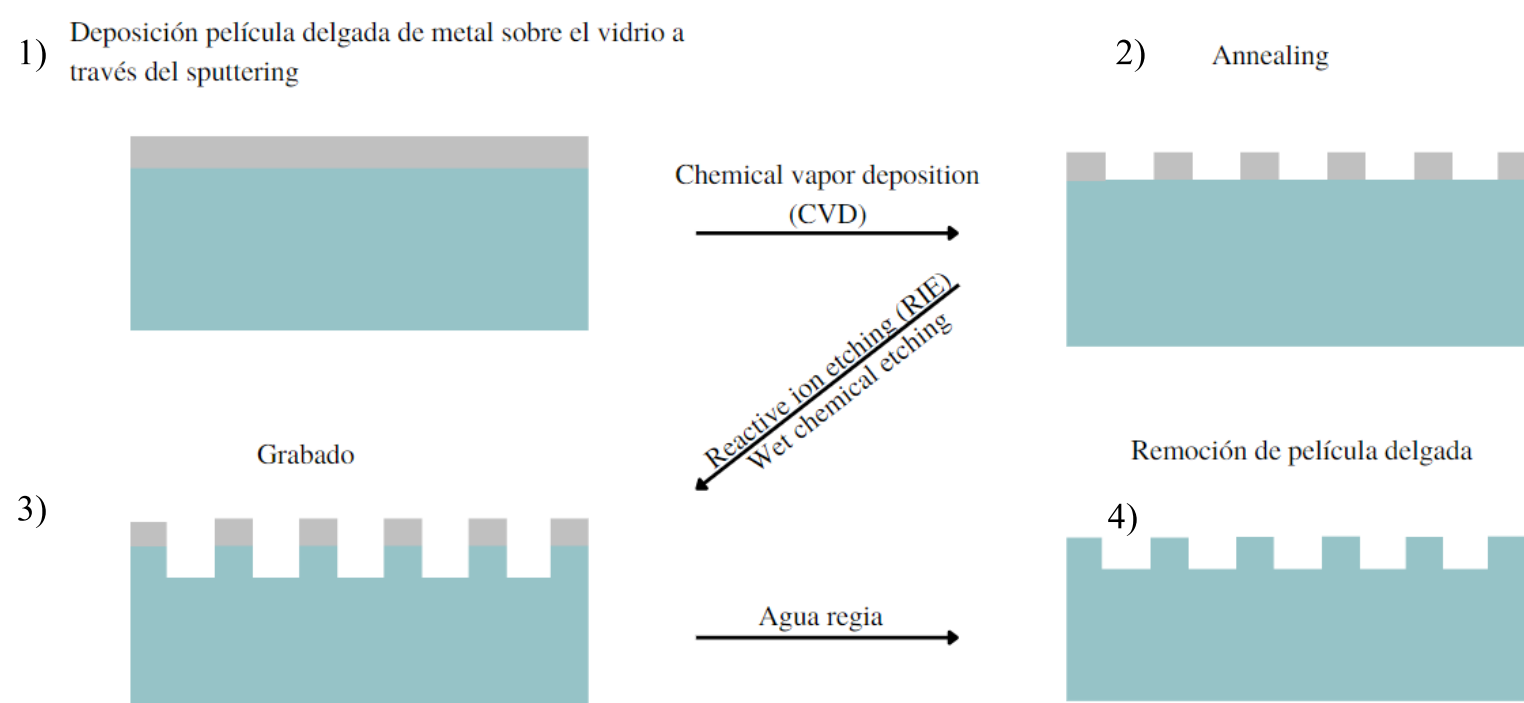


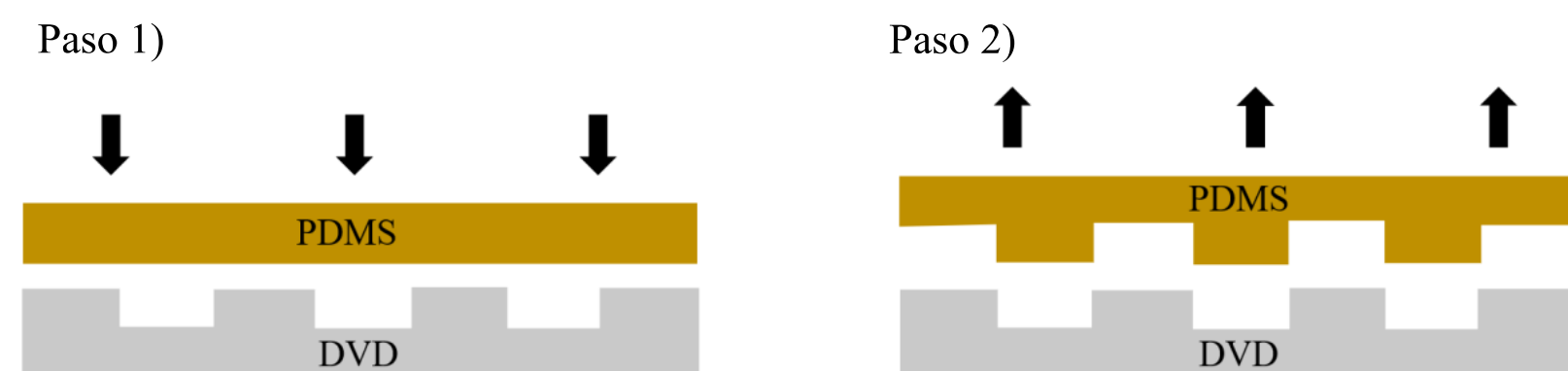
Figura 17: El paso 1, corresponde al depósito de una película delgada de metal sobre vidrio. El paso 2 consiste en llevar la muestra al horno para calentarla y que pase por el proceso de *annealing*. Una vez calentada la

muestra, se graba con RIE o con una solución química (Paso 3) y finalmente en el paso 4 se remueve la película delgada de metal con agua regia.

4.2 Nanoestructura ordenada

4.2.1 Litografía suave

Para la nanoestructura ordenada se utilizó la técnica de litografía suave que consiste en transferir el patrón de DVD al vidrio. Primero se prepara la estampa que consiste en PDMS (polidimetilsiloxano), fabricado con una solución 10:1 de una base de un polímero de silicona/catalizador *curing agent* (*Sylgard 184 silicone elastomer kit*). La solución se revuelve durante 5 min para homogenizar la mezcla, se vierte sobre el DVD (Figura 18, paso 1) y se debe esperar a que las burbujas desaparezcan. Para atenuar las burbujas restantes, se utiliza una bomba de vacío mecánica durante 10 min. Luego para eliminar el resto de las burbujas se lleva el DVD/PDMS a un horno durante dos horas a 70°C. Una vez seco se quita de encima el PDMS que queda como estampa con el molde del DVD (Figura 18, paso 2). Se colocan entre 3 μml o 5 μml de PMMA en el vidrio y encima se pone la estampa de PDMS que se aplasta con una prensa mecánica entre 10 s y 40 s (Figura 18, paso 3). Se retira la muestra y se termina de secar en un plato calefactor (Figura 18, paso 4).



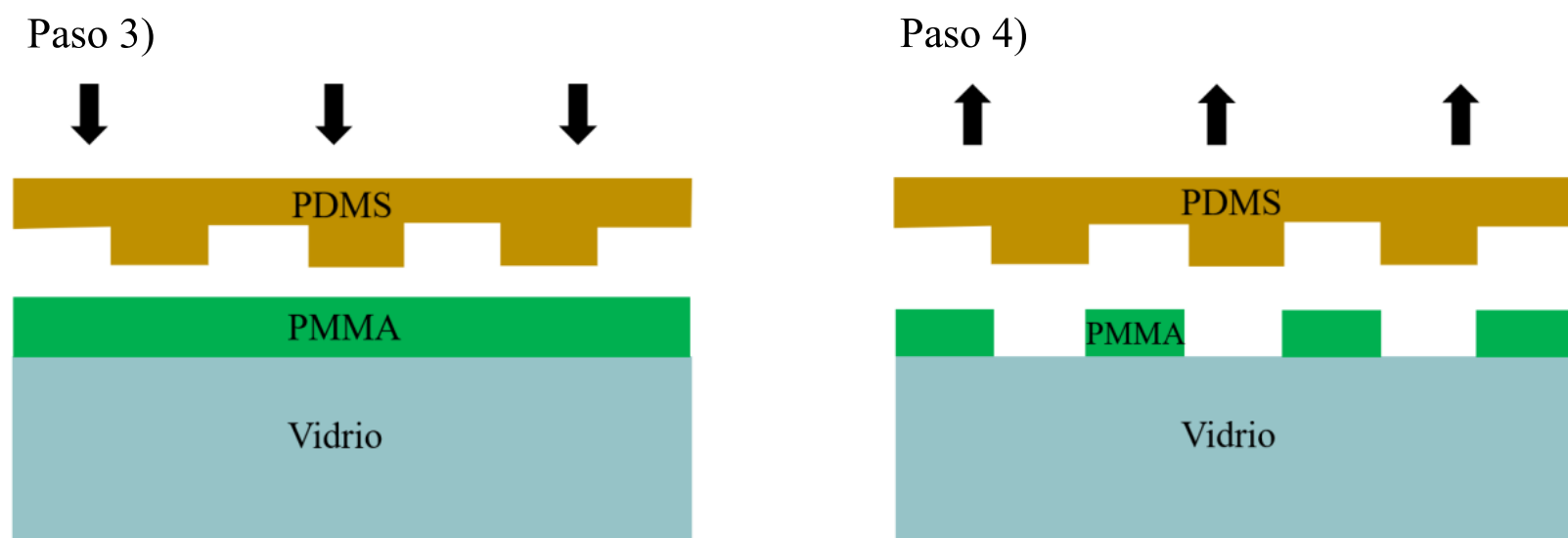


Figura 18: Paso 1) Se vierte el PDMS sobre el DVD. Paso 2) Se retira el PDMS del DVD para generar la estampa. Paso 3) Se coloca PMMA sobre el vidrio y se aplasta el PDMS nanoestructurado sobre el PMMA. Paso 4) Se retira el PDMS nanoestructurado para generar nanohilos de PMMA sobre el vidrio.

4.3 Caracterización de las muestras

Para caracterizar las muestras en distintas etapas del proceso, medimos las propiedades ópticas, la morfología y el mojamiento del vidrio.

La propiedad óptica que medimos fue la transmitancia. Para esto ocupamos el espectrofotómetro UV-vis (Olis Cary 14F) con una lámpara de tungsteno. El equipo mide la transmitancia en función de la longitud de onda entre 270 nm y 800 nm. Calculamos la transmitancia total como el área bajo la curva en función de la longitud de onda, dividida por el área bajo una recta de máxima transmitancia.

Para el análisis morfológico utilizamos AFM (*atomic force microscope*) y SEM (*scanning electron microscope*). El AFM (marca NanoSurf, NanoMagnetics) es un equipo que nos permite obtener imágenes topográficas en tres dimensiones (así como la elasticidad de la muestra y la dureza). El AFM consta de un cantiléver sobre el cual incide un láser cuyo reflejo es dirigido a un fotodetector. Cada vez que hay una diferencia de altura cuando la punta recorre la superficie de la muestra, el cambio de posición del láser en el fotodetector se interpreta generando una imagen a través de un software (Figura 19). En pocas palabras el

AFM mide la deflexión del cantiléver en función de la topografía. El AFM puede trabajar en 3 modos: contacto, no-contacto y *tapping*. En el modo contacto, la punta se arrastra por la superficie, se mantiene constante la fuerza entre la punta y la muestra, se mide directamente la deflexión del cantiléver y así obtenemos la topografía de la muestra. En modo no contacto, el cantiléver oscila cerca de la superficie con una frecuencia de resonancia constante, y se mide la altura requerida para mantener esa oscilación; y el modo *tapping*, el cantiléver oscila tocando la muestra, mantiene constante la amplitud y se mide la altura para mantener esa oscilación. Nosotros trabajaremos con el modo contacto debido a que la muestra es dura, con esto obtendremos la altura, y el tamaño lateral de la estructura. Los *softwares* utilizados para analizar las imágenes que se obtuvieron fue Gwyddion y WSxM.

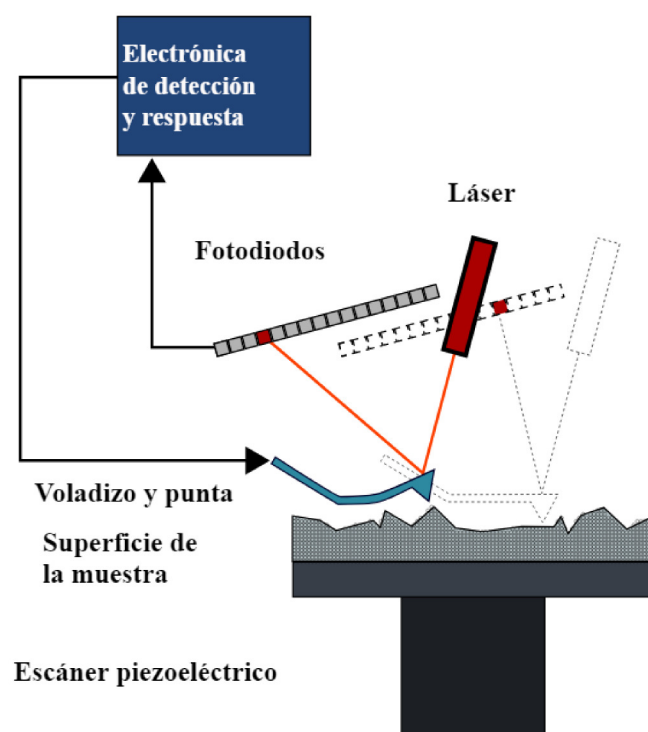


Figura 19: Estructura del AFM [48]

El SEM (microscopio electrónico de barrido), marca Carl ZEISS, funciona por un haz de electrones de emisión termoiónica (electrones primarios). El haz pasa a través de un ánodo que acelera los electrones hacia lentes magnéticas que lo enfocan en dirección a un *scanning coils* con el fin de deflechar el haz (Figura 20). Cuando los electrones primarios inciden en la muestra se puede obtener una imagen topográfica en dos dimensiones debido a la emisión de electrones secundarios de la muestra. También se ocupan los electrones primarios cuando rebotan (electrones retrodispersados), sirven para diferenciar en términos de número atómico, mientras mayor es el número atómico más claro o brillante se ve la zona que se analiza. El SEM nos permite obtener una imagen de la estructura en un área grande, mientras que en el

AFM el área que se puede observar es más pequeña, pero permite una topografía tridimensional. Para medir muestras no conductoras, se usa una cámara de presión variable, por ejemplo, se puede insertar vapor de agua en la cámara y así facilita la conducción de electrones en muestras no conductoras. El *software* utilizado para analizar las imágenes que se obtuvieron fue ImageJ.

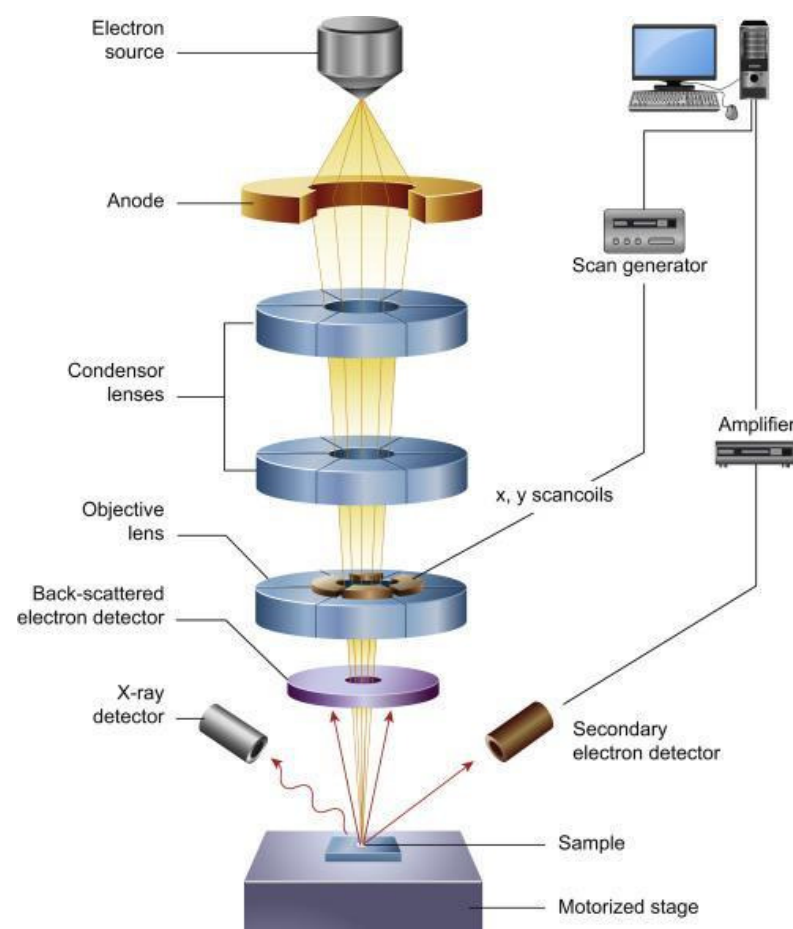


Figura 20: Estructura del SEM [49]

Para caracterizar las propiedades de mojado se midió el ángulo de contacto de una gota de agua destilada de $7 \mu\text{ml}$. Para medir el ángulo de contacto se utiliza un goniómetro (OneAttention) que consiste en una cámara fotográfica que a través del software del equipo puede medir el ángulo de contacto por segundo de la gota que se deposita sobre el sustrato. Luego se calcula el promedio de las mediciones que toma el equipo en los primeros 10 segundos. La medición se hace en distintas zonas de la muestra y se obtiene el promedio final.

5. Resultados

5.1 Caracterización vidrio

El primer paso de este trabajo fue trabajar con portaobjetos (vidrios Soda-Lima), analizamos la transmitancia *out of the box* y también limpiados ultrasónicamente durante 5 minutos con etanol. La transmitancia se mantiene en un 88%, sin embargo, las imágenes SEM y AFM muestran una gran contaminación en las muestras (Figura 21a), lo que impediría más adelante observar las nanoestructuras hidrofóbicas que deseamos generar. Es por esto que se debió probar un método de limpieza efectivo que no impida ver nanoestructuras.

Para eliminar la suciedad que trae el vidrio, se implementó el siguiente método de limpieza: Se lavaron los vidrios con lavalozza y se enjuagaron con agua. Posteriormente se colocaron en un vaso precipitado con agua destilada y se ultrasonicó durante 5 minutos. Se pasaron las muestras a otro vaso precipitado con isopropanol durante 5 minutos en el ultrasónico. Finalmente se realizó el mismo procedimiento con etanol. Las muestras se secaron con argón o nitrógeno. Este método de limpieza fue efectivo, debido a que no se observan basuras en las imágenes SEM y AFM (Figura 21b). Cabe destacar que la transmitancia no cambia con el método de limpieza, se mantiene en un 88% y el ángulo de contacto medido con agua destilada para el vidrio es de $35^\circ \pm 8^\circ$.

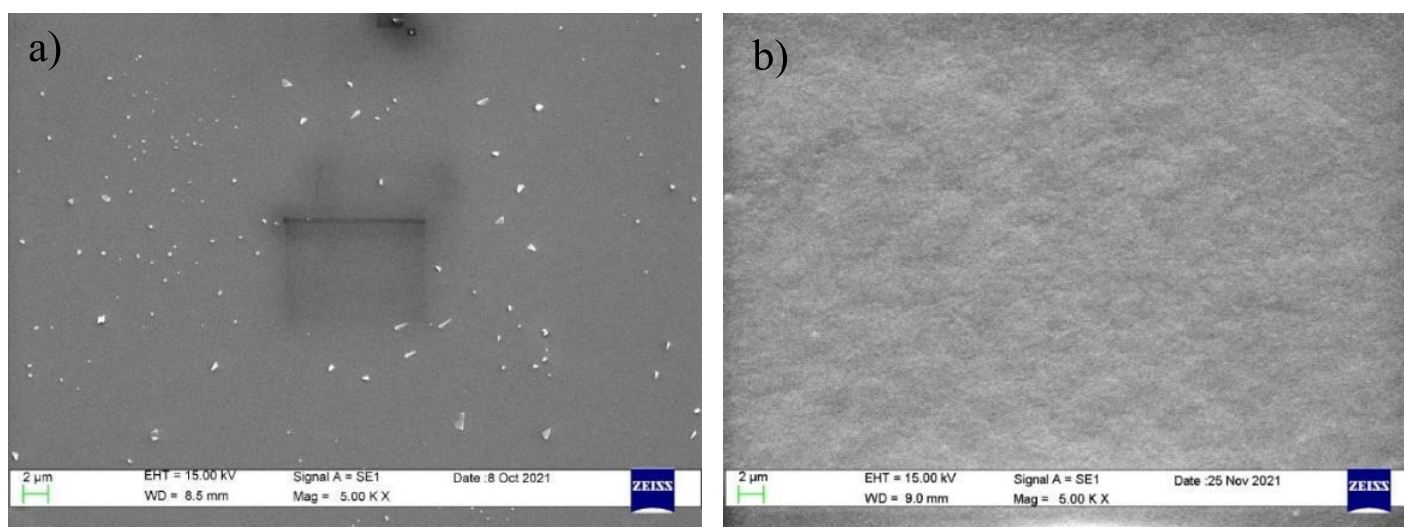


Figura 21: a) Imagen SEM de la muestra que corresponde a 5 nm de oro depositado sobre cobreobjeto con *sputtering*. b) Imagen SEM de 5 nm de Au sobre cobreobjetos luego de ser limpiada con el método nombrado.

5.2 Películas metálicas delgadas sobre vidrio

Se caracterizaron distintas películas delgadas recocidas y no recocidas de cobre, plata y oro. Para distintos espesores nominales de cobre y oro (5,10 y 20 nm) se calentaron a 600 °C durante 40 minutos, se analizaron imágenes SEM, se comparó transmitancia y ángulo de contacto de películas recocidas y no recocidas. Además, se recocieron a 300 °C durante una hora películas de oro y plata que se analizaron con imágenes SEM, obteniendo datos de diámetro y factor de forma de grano.

5.2.1 Muestras de cobre

Sobre portaobjetos de vidrio se depositaron películas de 5,10 y 20 nm de cobre. Se calentaron con una subida de temperatura a 600 °C en 50 min, luego se dejó a esa temperatura durante 40 minutos y se dejó enfriar a temperatura ambiente.

El resultado donde se puede obtener mayor cantidad de información por la calidad de la imagen SEM es para los 20 nm de cobre depositados (Figura 22a). En cada espectro de la Figura 22a (Espectro 1,2,3,4,5,6) se ve una deposición homogénea de cobre, con un peso porcentual que varía entre 5.4% y 7.2%. Cuando es calentada la muestra forman granitos de cobre (Figura 22b).

El resto de las imágenes SEM las cuales no se logró analizar información se pueden observar en el Anexo (Figuras 58, 59, 60 y 61).

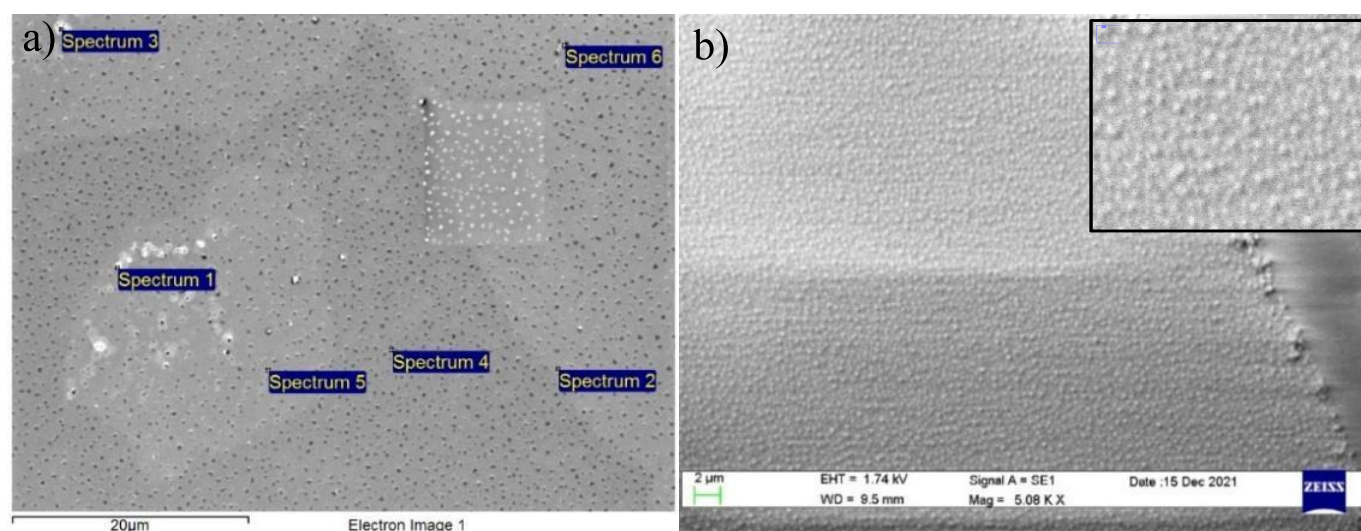


Figura 22: a) 20 nm de cobre en cubreobjeto. b) 20 nm de cobre calentados en horno a 600° durante 40 min, con una subida de temperatura de 50 minutos. Inset: Amplificación digital de los granos encontrados en la Figura 22b.

Hemos analizado la transmitancia de las distintas morfologías que se obtuvieron (Figura 23). Para las películas de cobre, se observan máximos locales alrededor de 580 nm (Figura 24a). A medida que aumenta el espesor, disminuye la transmitancia desde 44% para 5 nm hasta 24% para 20 nm (Figura 24b). Al calentar las películas de cobre aumenta la transmitancia (máximo 75% para 5 nm), en comparación a las películas no calentadas. Además se generan mínimos locales, con un corrimiento al rojo (*redshift*) a medida que aumenta el espesor depositado (Figura 24a, Tabla 3), estos se generan por la resonancia del plasmón en la superficie⁵ [41].

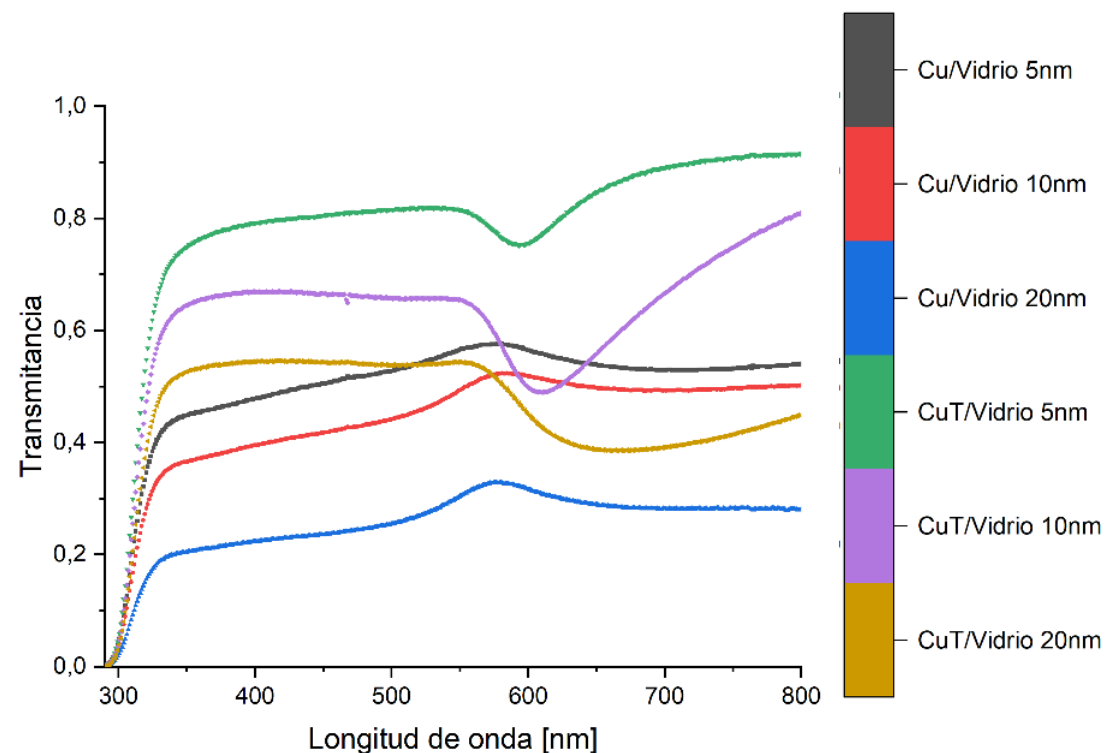


Figura 23: Transmitancias de muestras de cobre sobre vidrio calentadas (CuT/Vidrio) y no calentadas (Cu/Vidrio) de distintos espesores.

⁵ Resonancia de plasmones en la superficie: Oscilación colectiva de electrones libres de las nanopartículas de un metal debido a la excitación que genera una onda electromagnética.

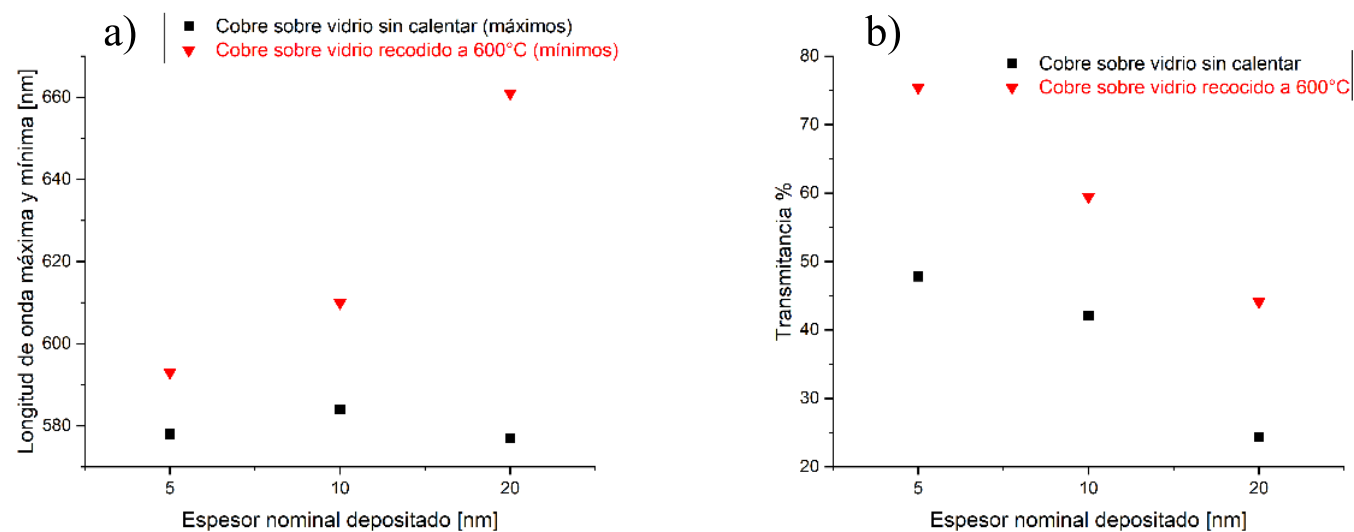


Figura 24: a) Comparación entre dos situaciones de deposición de cobre sobre vidrio. El cuadrado negro representa el máximo de longitud de onda alcanzado cuando el cobre se deposita sobre el vidrio sin calentar. Por otro lado, el triángulo rojo muestra el mínimo de longitud de onda obtenido cuando se deposita cobre sobre vidrio recocido a 600°C durante 40 minutos. Ambas situaciones se analizan en función del espesor nominal del cobre depositado. b) Porcentaje de transmitancia para muestras de cobre recocidas a 600 °C durante 40 minutos (triángulo rojo) y no recocidas (cuadrado negro) versus el espesor nominal depositado de cobre.

Tabla 3: Longitud de onda donde existe un máximo o un mínimo local de transmitancia de la Figura 24.

Muestra	Longitud de onda
Cu/ Vidrio 5 nm	578 nm máximo local
Cu/Vidrio 10 nm	584 nm máximo local
Cu/Vidrio 20 nm	577 nm máximo local
CuT/Vidrio 5 nm	593 nm mínimo local
CuT/Vidrio 10 nm	610 nm mínimo local
CuT/Vidrio 20 nm	661 nm mínimo local

Con respecto a la mojabilidad, medimos el ángulo de contacto de cada muestra con cobre y se observa que el ángulo de contacto aumenta con el *annealing* pasando aproximadamente desde 90° hasta 110° (Figura 25). Cabe suponer que esto se debe a la formación de islas debido al *annealing* (mecanismo de maduración de Ostwald [1,2]).

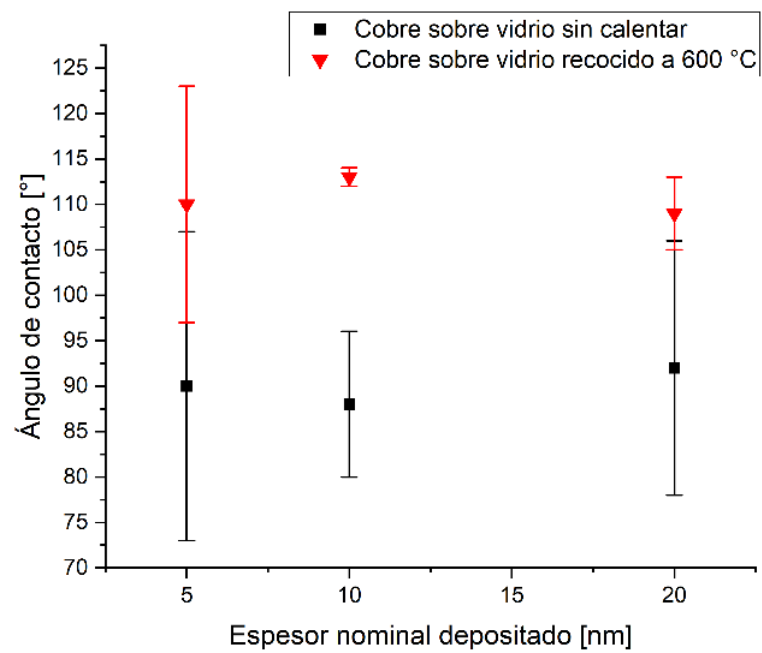


Figura 25: Ángulo de contacto de cobre sobre vidrio recocido a 600 °C durante 40 minutos (triángulo rojo) y de cobre sin calentar (cuadrado negro) sobre vidrio versus el espesor nominal depositado.

5.2.2 Muestras de oro

Se depositaron 5,10 y 20 nm de oro sobre vidrio y se sometieron a un *annealing* a 2 temperaturas diferentes. Una de ellas corresponde a 600 °C durante 40 minutos con una subida de 50 minutos (entiéndase subida para alcanzar la temperatura de 600 °C). La otra temperatura que se utilizó es de 300 °C durante 60 minutos con una subida de 10 minutos. Las muestras recocidas a 600 °C fueron caracterizadas con AFM, SEM, mediciones de transmitancia y ángulo de contacto. Por otro lado, las muestras recocidas a 300 °C se han caracterizado con imágenes SEM.

5.2.2.1 Muestras de oro a 600 °C

Se depositaron películas de oro sobre cubreobjetos de vidrio y se calentaron con el mismo procedimiento utilizado para las muestras de cobre. Es decir, se depositaron películas de 5,10 y 20 nm de oro, que fueron calentadas con una subida de 50 min a 600 °C, luego se dejó a esa temperatura durante 40 minutos y se dejó enfriar a temperatura ambiente.

En la Figura 26a se observa una imagen AFM de 5 nm de oro depositado sobre cubreobjeto, antes de ser calentadas. Las zonas más oscuras tienen un diámetro promedio de 32 ± 3 nm y una profundidad con un tamaño promedio de 4 ± 1 nm, que coincide con el espesor nominal del depósito. Cuando la muestra es calentada a los 600 °C, se forman islas como se observa en la Figura 27a. La altura de estas islas es de 58 ± 11 nm y el diámetro 415 ± 46 nm. Esto significa que cuando la muestra es calentada se pasa de una película homogénea a la formación de islas, es decir el mecanismo de Ostwald. Si comparamos nuestro resultado de 415 ± 46 nm de diámetro de nanopartículas de oro con el estudio de Infante *et al.* [39], el tamaño es de 70 ± 25 nm. Esta gran diferencia de 345 nm se debe al proceso que se lleva a cabo para el *annealing*. En aquel trabajo ocupan RTA durante 3 minutos a 600 °C, y nosotros recocimos la muestra un tiempo total de 90 minutos (50 minutos para llegar a la temperatura más 40 minutos de recocido a 600 °C), por lo que el diámetro de las nanoislas de oro aumenta.

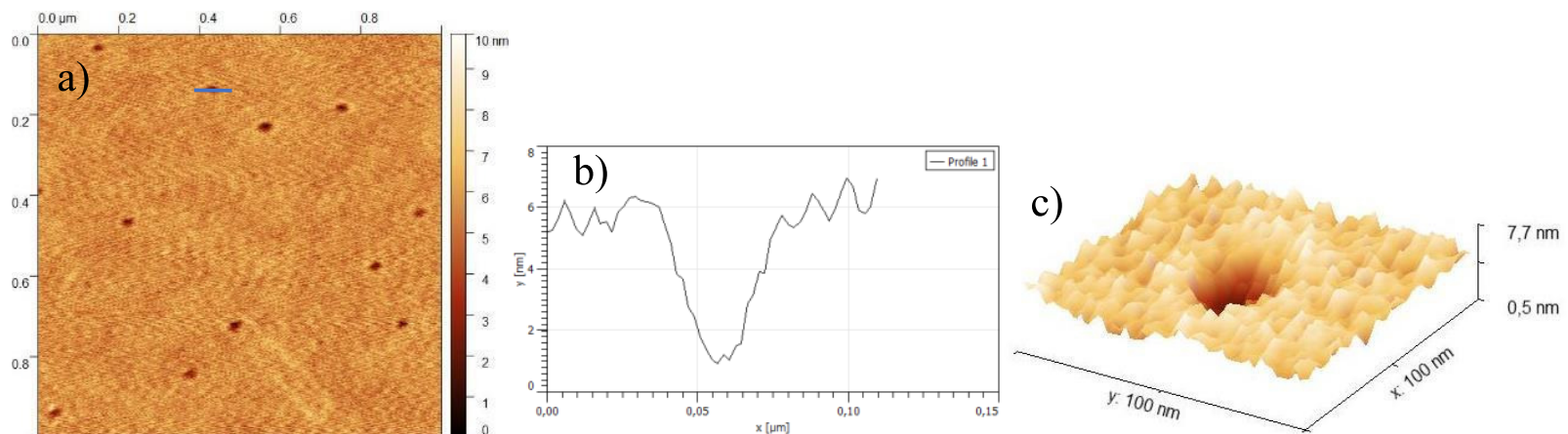


Figura 26: a) Imagen AFM de $1 \mu\text{m}$ de la muestra con 5 nm de oro depositados con *sputtering* sobre vidrio. b) Perfil de profundidad del hoyo marcado con una línea azul en a). c) Imagen 3D del hoyo marcado en a).

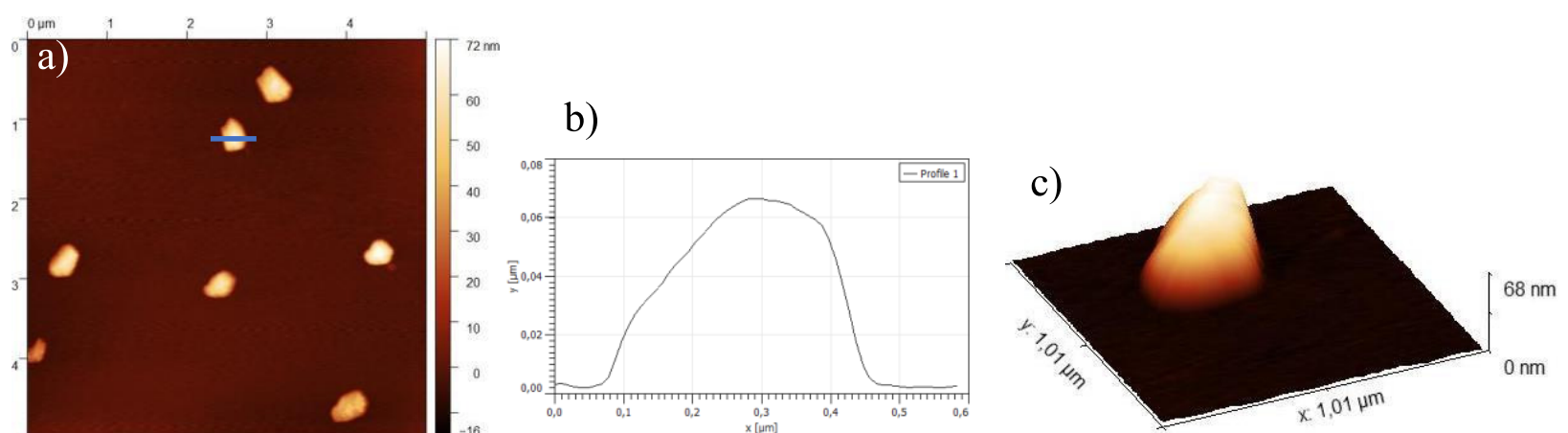


Figura 27: a) Imagen AFM de $5 \mu\text{m}$ de la muestra de 5 nm de oro depositado sobre cubreobjetos con *sputtering* calentado a 600 °C en el horno durante 40 minutos. b) Perfil de altura del grano marcado con una línea azul en a). c) Imagen 3D del grano marcado en a).

La imagen SEM donde se puede obtener más información es para la muestra de 20 nm de oro recocido (Figura 28a). Se observa que en los espectros 2 y 3 (parte no brillante) no hay oro depositado (Figura 28b), mientras que en los espectros 1 y 4 existe 27% y 34% respectivamente de peso porcentual de oro. Los resultados EDS confirman la presencia del mecanismo de Ostwald donde el oro se aglomeró en islas amorfas como se observa en las imágenes SEM. Las partículas con factor de forma 1.2 poseen un diámetro de 650 ± 120 nm. Mientras que las partículas con factor de forma de 2.9 ± 1.6 tienen 904 ± 17 nm de diámetro. El resto de las imágenes SEM que no se analizaron por la calidad con la que se obtuvieron, se pueden observar en el Anexo (Figuras 62, 63, 64, 65, 66 y 67).

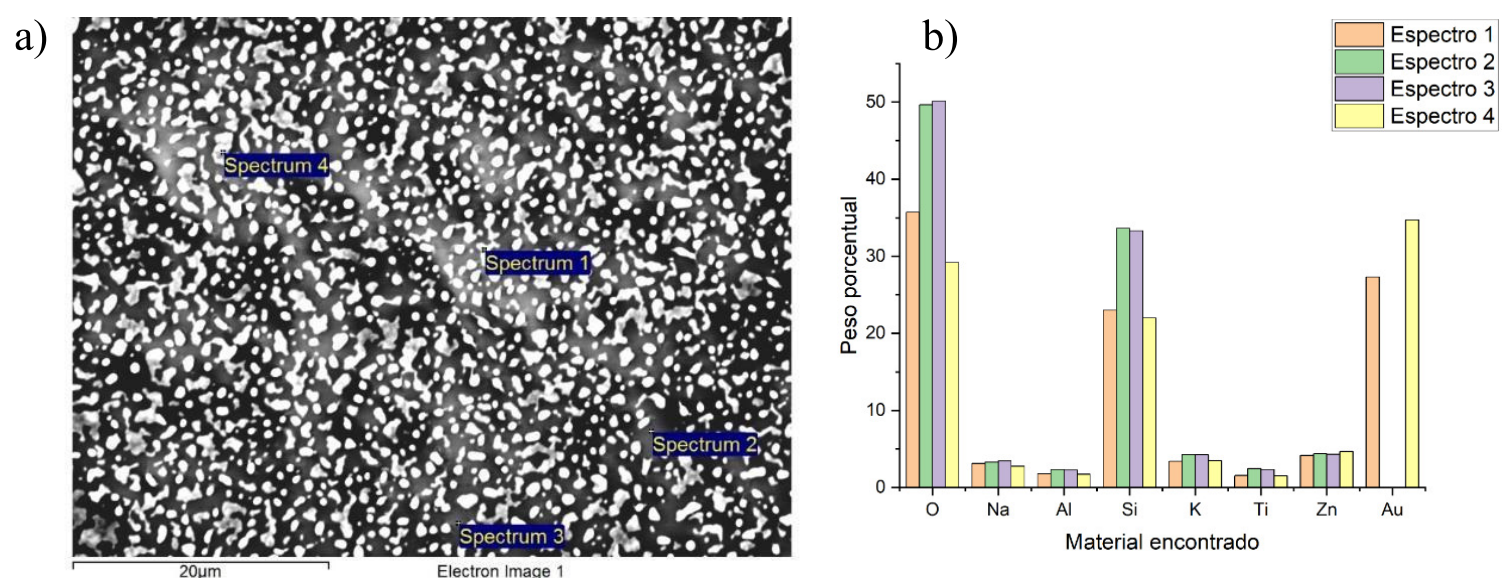


Figura 28: a) Imagen SEM de 20 nm de oro recocido a 600 °C durante 40 minutos sobre un cobreobjeto. b) Peso porcentual versus el material encontrado en los espectros medidos de la imagen SEM.

Con respecto a las transmitancias, en las muestras sin recocer, el pico de transmitancia ocurre a distintas longitudes de onda debido al cambio de color según el espesor depositado (Figura 29). Por otro lado, en las películas de oro recocidas, la transmitancia aumenta, salvo para 10 nm de oro de espesor (Figura 30) y los máximos de 10 y 20 nm se desplazan hacia el ultravioleta. Además, solo en el caso del oro recocido de 5 nm presenta un mínimo local. También, se puede notar que la transmitancia de la muestra recocida de 20 nm (55%) es mayor que la de 10 nm (52%), contrario al caso del cobre. A comparación con el cobre el porcentaje de transmitancia del oro es menor para 5 y 10 nm recocidos.

Los máximos y mínimos locales que genera la resonancia del plasmón en la superficie se pueden ver de forma detallada en la Tabla 4. Asimismo, no se observa una relación directa

entre los espesores nominales del depósito de oro con los máximos y mínimos de la transmitancia.

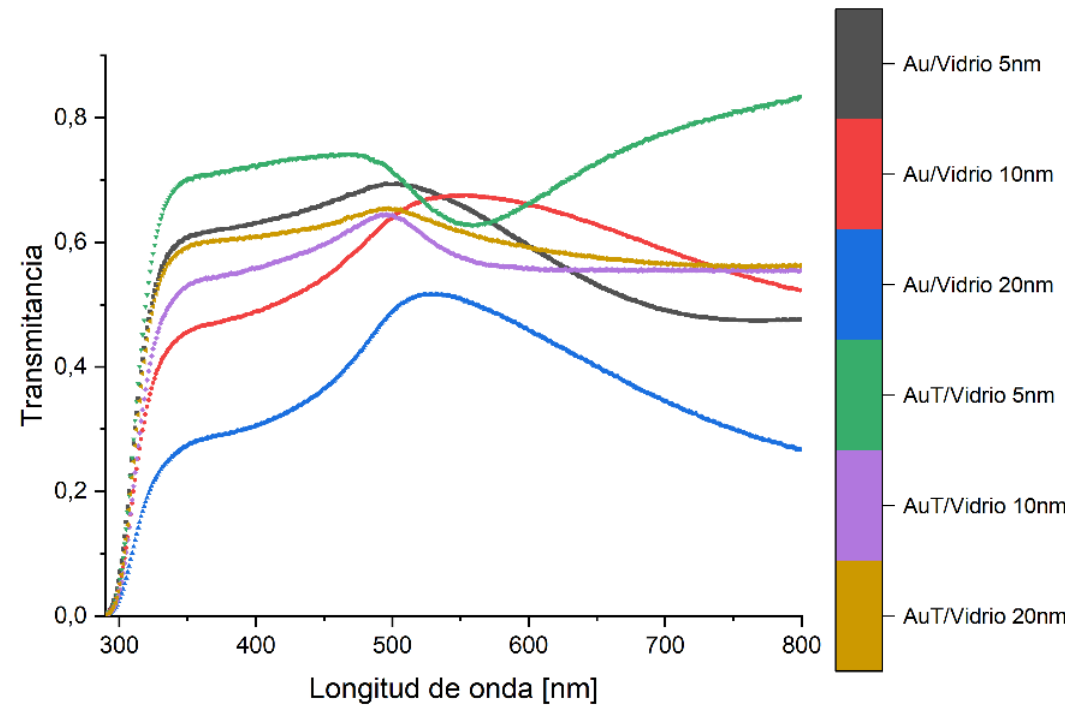


Figura 29: Transmitancias de las muestras de oro sobre vidrio sin calentar (Au/Vidrio) y de oro sobre vidrio calentadas a 600 °C durante 40 minutos (AuT/Vidrio).

Tabla 4: Longitud de onda donde existe un máximo o un mínimo local de transmitancia de la Figura 29.

Muestra	Longitud de onda
Au/Vidrio 5 nm	495.3 nm máximo local
Au/Vidrio 10 nm	553.6 nm máximo local
Au/Vidrio 20 nm	522.8 nm Máximo local
AuT/Vidrio 5 nm	562.4 nm Mínimo local
AuT/Vidrio 10 nm	495.3 nm Máximo local
AuT/Vidrio 20 nm	497.5 nm Máximo local

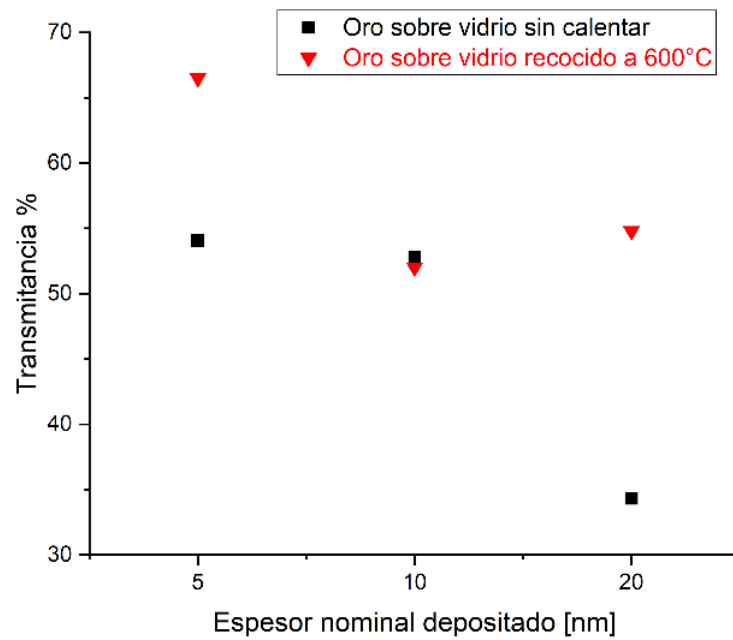


Figura 30: Porcentaje de transmitancia de oro sobre vidrio recocido a 600°C durante 40 minutos (triangulo rojo) y sin recocer (cuadrado negro) versus el espesor nominal depositado de oro depositado.

Con respecto a la mojabilidad (Figura 31), se observa que la película de oro sin calentar es hidrofóbica ya que el ángulo de contacto es mayor a 90° para los tres espesores. No hay mayores cambios de hidrofobicidad cuando se calienta el oro sobre el vidrio salvo para la muestra de 10 nm de oro que posee un ángulo de contacto muy bajo con respecto al resto de las muestras. Es probable que se deba al tamaño de partícula que se genera en la superficie.

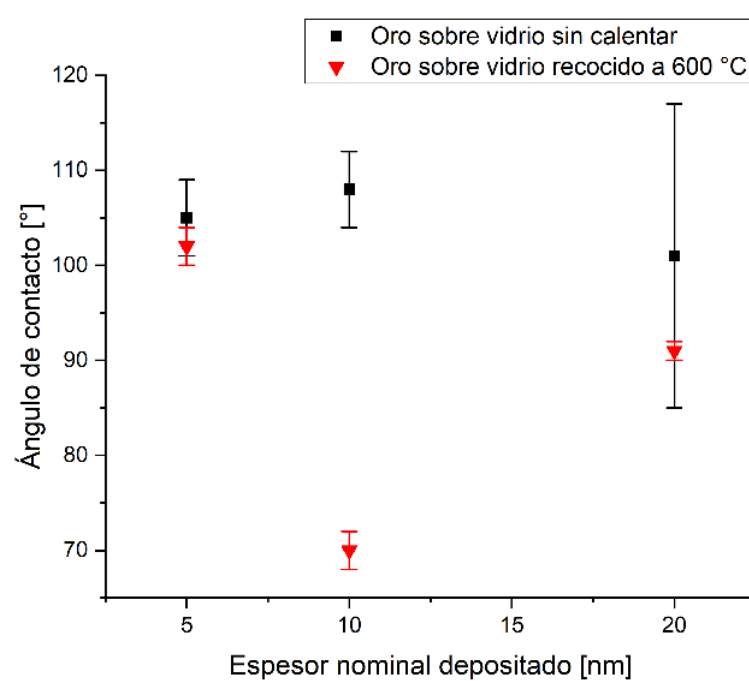


Figura 31: Ángulo de contacto de oro sobre vidrio recocido a 600 °C durante 40 minutos (triangulo rojo) y de oro sin calentar (cuadrado negro) sobre vidrio versus el espesor nominal depositado.

5.2.2.2 Muestras de oro a 300°C

Se depositó una película de 5,10 y 20 nm de oro sobre un sustrato de vidrio, se calentó a 300 °C, durante 1 h con una subida de 10 min en el horno. A las muestras se le hizo SEM para ver la nanoestructura metálica luego del recocido.

La Figura 32 muestra la película de 5 nm de oro recocida. Se observa la estructura de islas que surge por calentarla en el horno. Las menos alargadas tienen un diámetro de 58 ± 9 nm (factor de forma 1.2) y las más alargadas o amorfas de 67 ± 10 nm (factor de forma 4 ± 2).

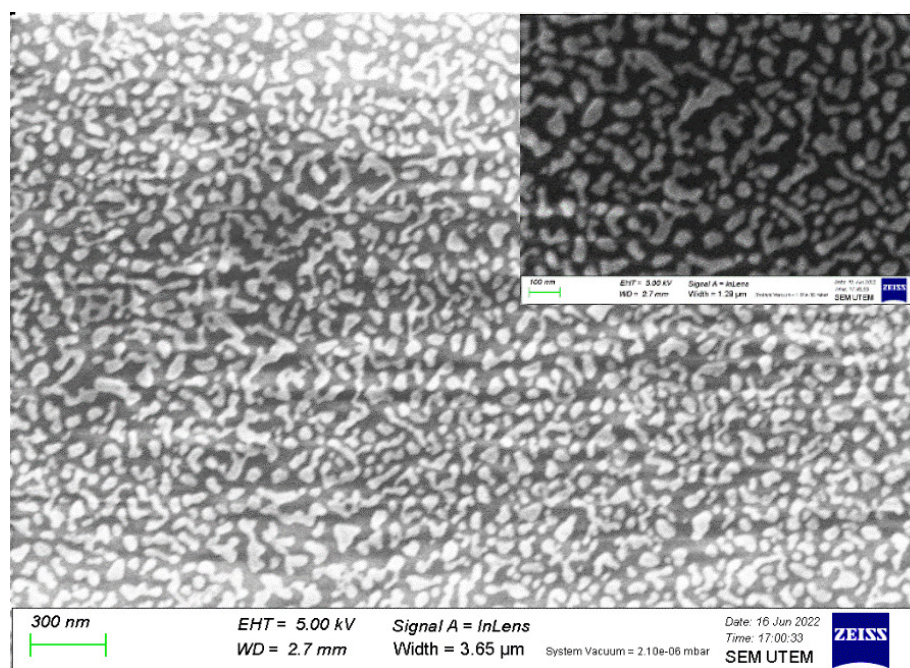


Figura 32: Imagen SEM de la película de 5nm de oro sobre portaobjeto luego de ser recocida durante 300°C durante una hora en el horno, con una subida de temperatura de 10 minutos. Inset: Magnificación, la barra de escala es de 100 nm

La estructura de la película de 10 nm de oro recocida muestra una morfología cristalina (Figura 33) con un diámetro de huecos de 102 ± 44 nm (factor de forma 1.2) y los huecos amorfos con 191 ± 25 nm (factor de forma 2.4 ± 1). En el estudio Bahamodes *et al.* [50] obtuvieron una estructura similar al depositar 97 nm de oro sobre mica a temperatura ambiente. En este caso el proceso de *dewetting* fue incompleto y no llegó a la formación de islas.

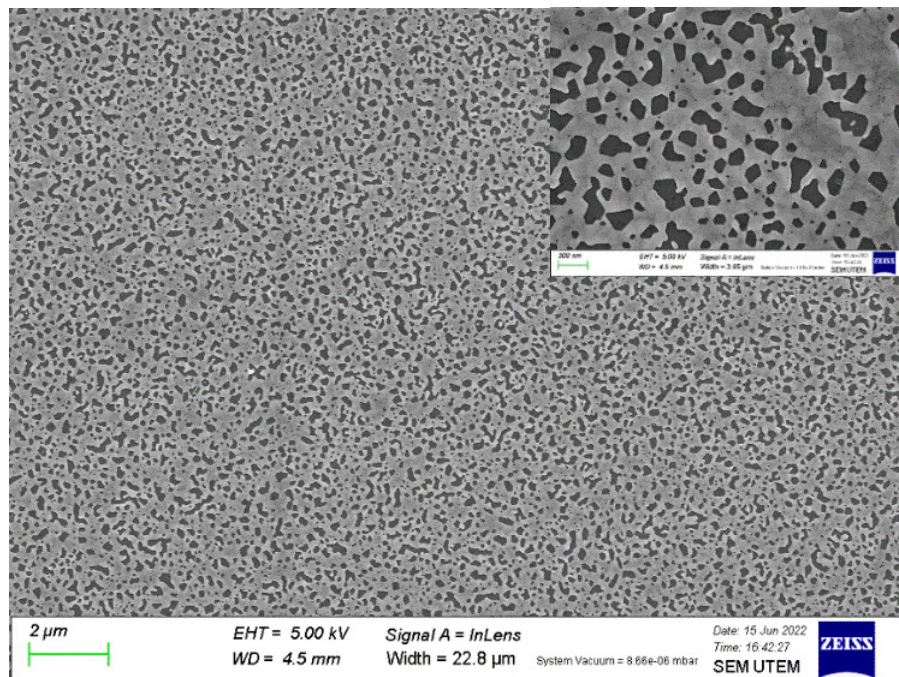


Figura 33: Imagen SEM de la película de 10 nm de oro sobre portaobjeto luego de ser recocida durante 300 °C durante una hora en el horno, con una subida de temperatura de 10 minutos. Inset: Magnificación, la barra de escala es de 300 nm

En la Figura 34 se observa la estructura de la película de 20 nm calentada. En este caso no se observan huecos profundos que den cuenta del proceso de *dewetting*.

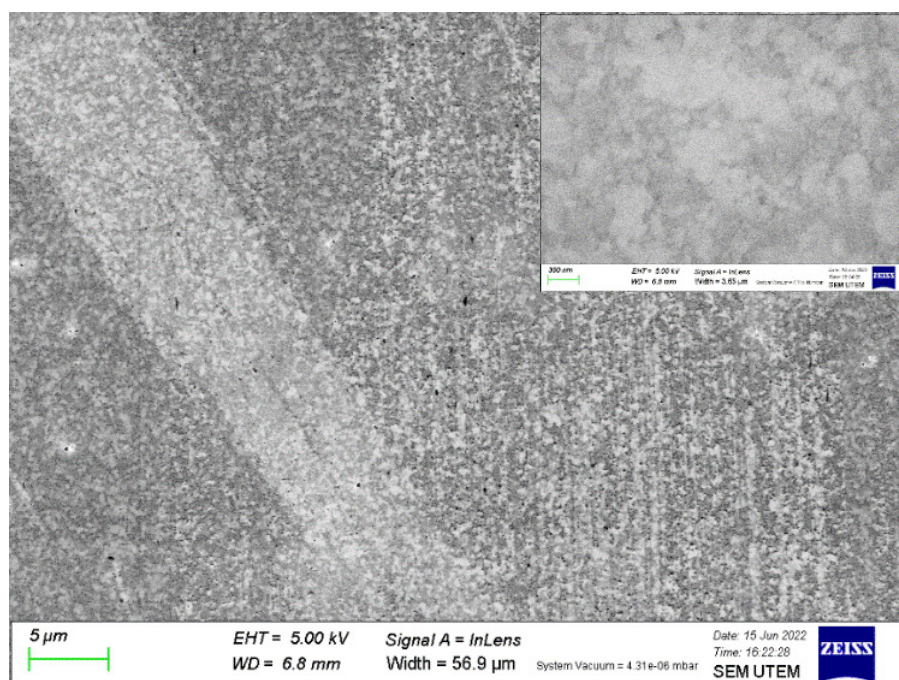


Figura 34: Imagen SEM de la película de 20 nm de oro sobre portaobjeto luego de ser recocida durante 300 °C durante una hora en el horno, con una subida de temperatura de 10 minutos. Inset: Magnificación, la barra de escala es de 300 nm.

5.2.3 Muestras de plata

Al igual que en las muestras de oro, se realizó el mismo procedimiento, pero esta vez con plata. Se depositó 5, 10 y 20 nm de plata sobre vidrio. Se calentó a 300 °C, durante 1 hora con una subida de 10 min en el horno. Se ha analizado con imágenes SEM las películas delgadas metálicas.

La película de 5 nm de plata recocidos durante 1 hora a 300 °C se muestra en la Figura 35. Debido al tamaño de los granos y a la resolución del SEM no se pudo obtener el diámetro de grano ni factor de forma para esta muestra ni para la de 10 nm de plata depositado sobre vidrio (Figura 36). La película de 20 nm de plata recocida posee la estructura que se ve en la Figura 37. Las islas tienen un diámetro promedio de 279 ± 29 nm, con un factor de forma de 1.

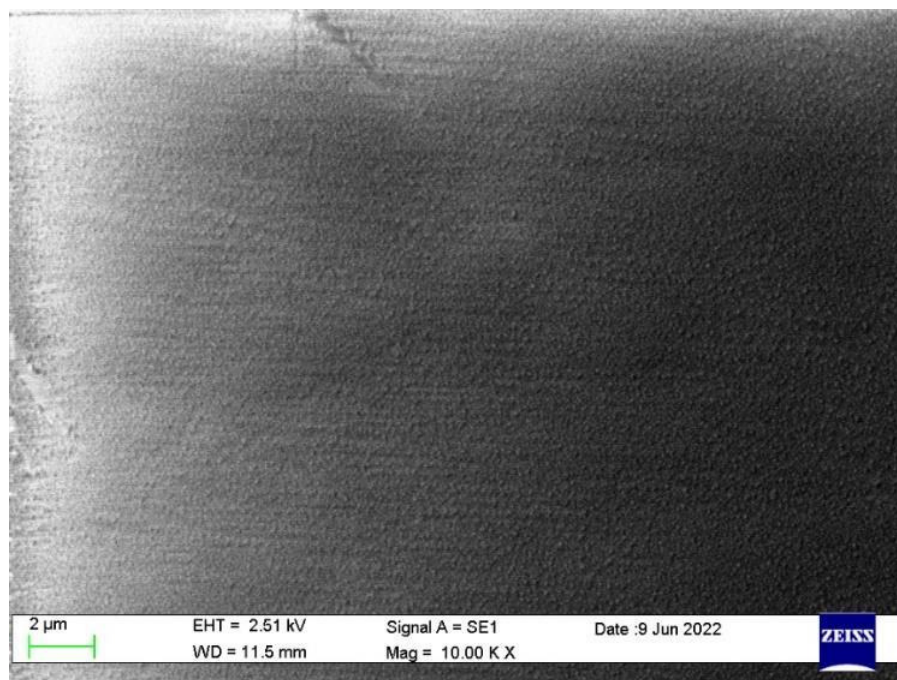


Figura 35: Imagen SEM de la película de 5 nm de plata sobre portaobjeto luego de ser recocida durante 300 °C durante una hora en el horno, con una subida de temperatura de 10 minutos.

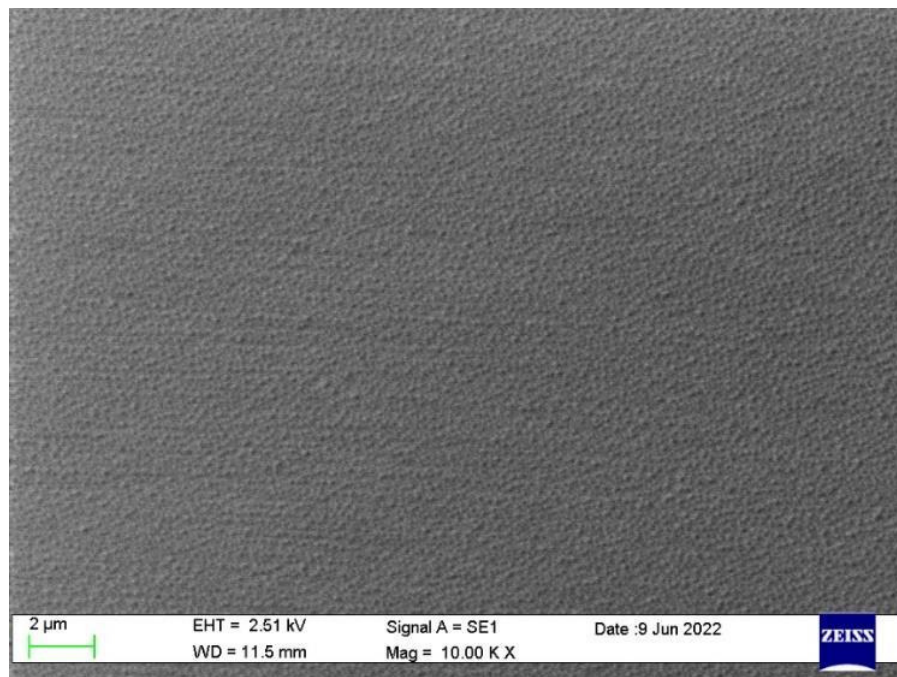


Figura 36: Imagen SEM de la película de 10 nm de plata sobre portaobjeto luego de ser recocida durante 300 °C durante una hora en el horno, con una subida de temperatura de 10 minutos.

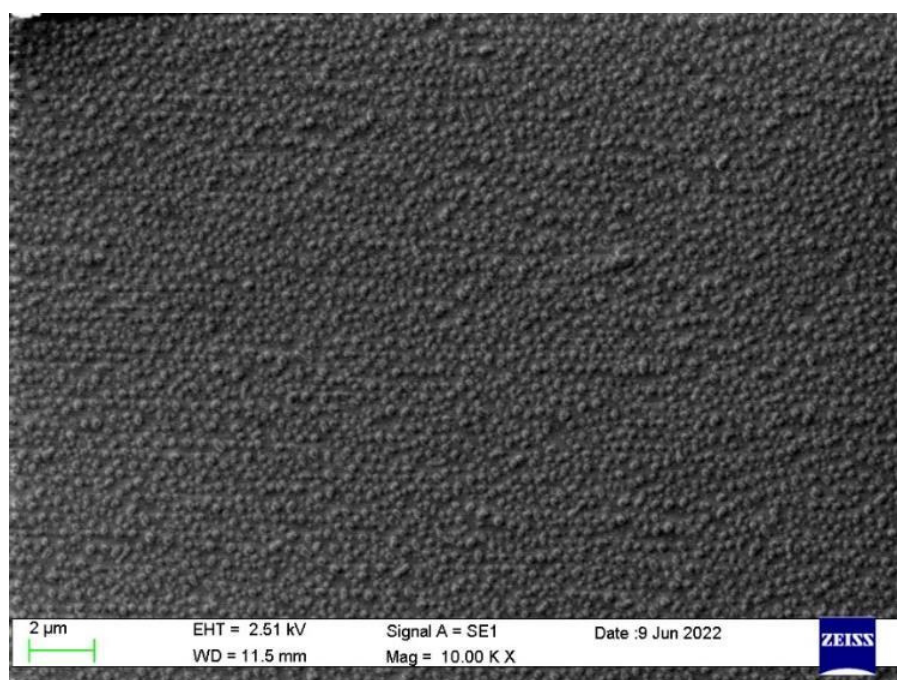


Figura 37: Imagen SEM de la película de 20 nm de plata sobre portaobjeto luego de ser recocida durante 300 °C durante una hora en el horno, con una subida de temperatura de 10 minutos.

5.3 Vidrio con nanoestructura desordenada

Se generó una nanoestructura desordenada en la superficie del vidrio a través de grabado químico. Primero se ha caracterizado el vidrio solo sometido a la solución química con análisis SEM y mediciones de ángulo de contacto a distintos tiempos de grabado. Luego, para generar la nanoestructura se ocupó como nanomáscara metálica 20 nm de oro y plata

con un recocido de 600 °C. Finalmente se utilizó RIE y se mezclaron ambos métodos para generar la nanoestructura sobre el vidrio.

5.3.1 Grabado químico

5.3.1.1 Caracterización de grabado químico

Para entender qué es lo que hace el grabado químico, tomamos un portaobjetos y un cubreobjetos a los cuales se grabó con una solución química HF/HCL 10:1 durante 5, 10, 15 min. Luego caracterizamos el resultado con mediciones de ángulo de contacto, transmitancia y SEM.

En la Figura 38 se muestra el ángulo de contacto medido para el primer set de muestras sometidos a tratamiento químico. Se observa que el vidrio cubreobjeto tiene un menor ángulo de contacto que los portaobjetos independientemente del tiempo del grabado. Además, para los cubreobjetos es notorio que a mayor tiempo de grabado disminuye el ángulo de contacto. Debido a que los portaobjetos poseen un mayor ángulo de contacto al ser grabados, optamos por trabajar solo con portaobjetos. De todas formas, puede observar las imágenes SEM de los cubreobjetos en el Anexo (Figuras 68,69 y 70).

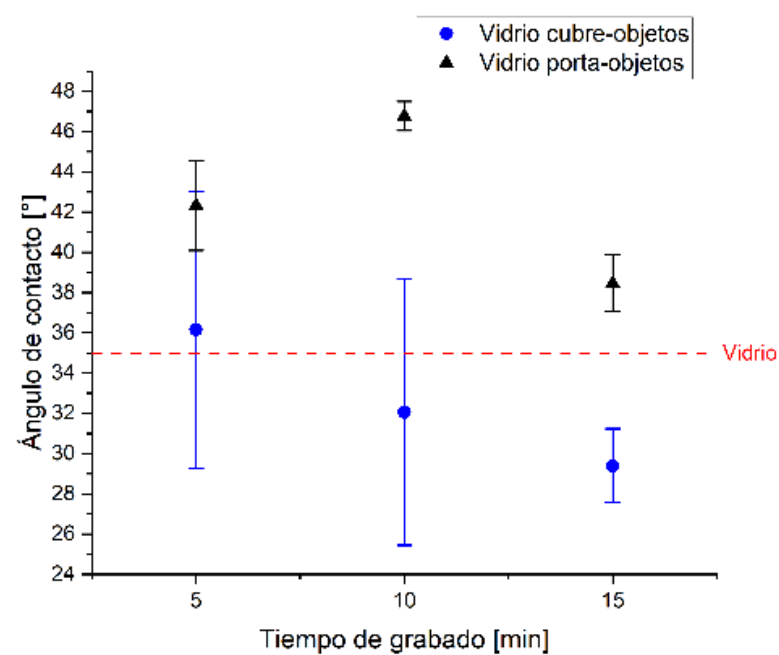


Figura 38: Ángulo de contacto de cubreobjetos (triángulo negro) y portaobjetos (círculo azul) grabados químicamente con la solución HF/HCL 10:1 versus distintos tiempos de grabado.

La Figura 39a incluye mediciones de ángulo de contacto sobre un set de replicas. El error aumenta considerablemente debido a que las muestras gemelas tenían ángulos de contacto distintos en comparación a las originales. Puede que se deba a que se ocupó la misma solución de grabado que en las muestras originales y es probable que la solución haya cambiado en el tiempo por evaporación de agua. De todas formas, el máximo ángulo de contacto en promedio es de 46° , es decir los vidrios mantienen su ángulo de contacto original de fábrica (ángulo de contacto de $35^\circ \pm 8^\circ$) después de un proceso de grabado químico.

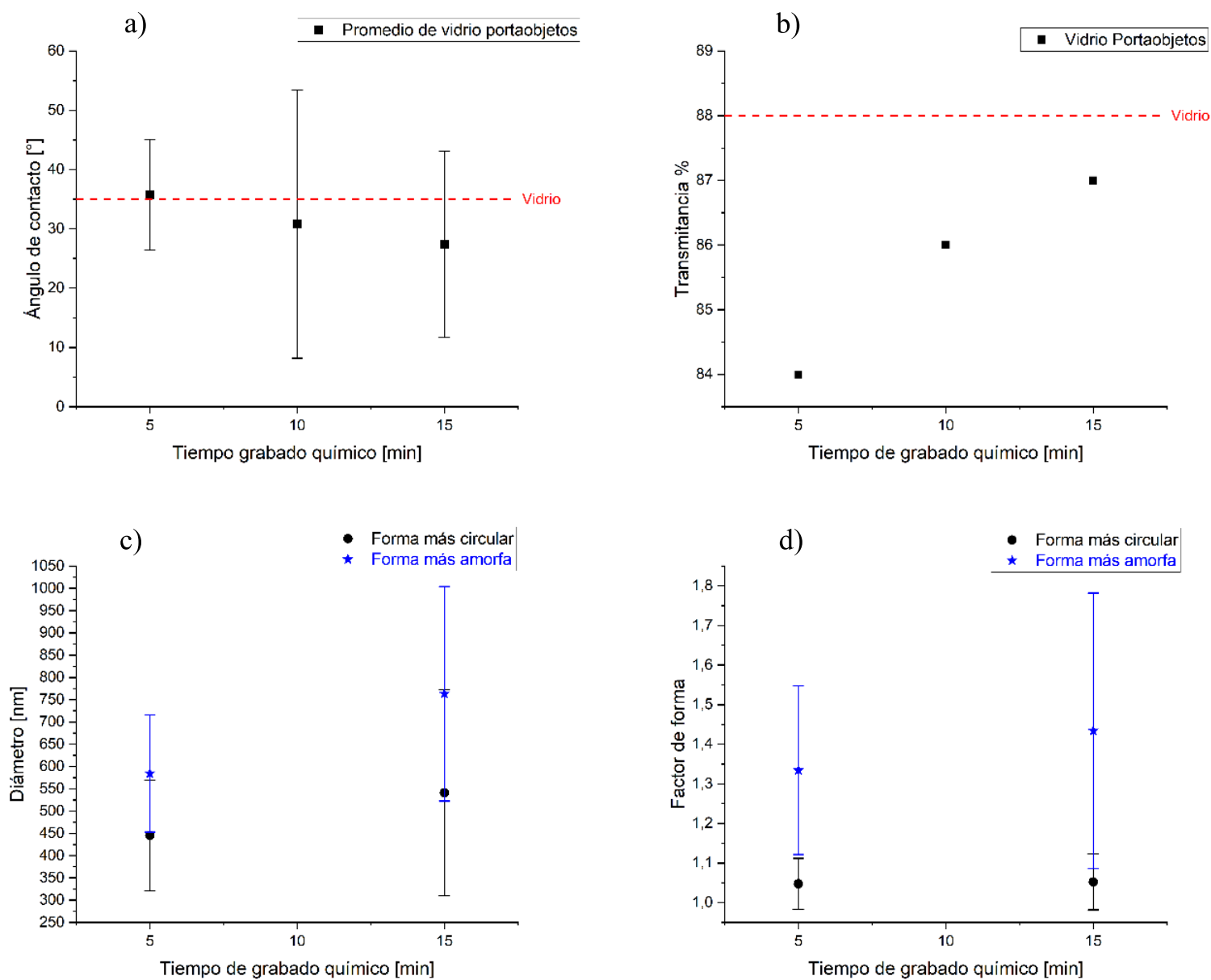


Figura 39: a) Ángulo de contacto promedio de portaobjetos grabados a distintos tiempos (se replicó el procedimiento y se hizo un promedio). b) Gráfico del área bajo la curva de las transmitancias de cada muestra grabada a diferentes tiempos. c,d) Resumen del diámetro y factor de forma de poros más circulares (círculo negro) y más amorfos (estrella azul) formados por grabado químico en portaobjetos a 5 y 15 minutos.

En la Figura 39c y d se muestra un gráfico del factor de forma y del diámetro de las muestras analizadas con SEM. Se observa que cuando el factor de forma se aleja de 1, es decir la figura es menos circular, el diámetro de los poros aumenta. También se puede destacar que, al

grabar durante más tiempo, aumenta el diámetro de los poros entre 100 nm para poros circulares y 200 nm para poros amorfos. En la Figura 40a y b se muestra la morfología que se obtiene de los portaobjetos con 5 y 15 minutos de grabado. En la muestra de 10 minutos no se observó porosidad, es probable que se deba a que la erosión fue pareja (Apéndice, Figura 68). El diámetro de poros (con un factor de forma de 1) de la muestra de 5 min y 15 min de grabado es 445 ± 124 nm y 541 ± 231 nm respectivamente. El diámetro de poros amorfos, que generalmente es porque son dos o más poros que están unidos como se muestra de ejemplo en la Figura 41, es 584 ± 132 nm (factor de forma de 1.3 ± 0.2) para la de grabado de 5 min. Para la muestra de grabado de 15 min, los poros amorfos tienen un tamaño de 763 ± 241 nm con un factor de forma de 1.4 ± 0.3 .

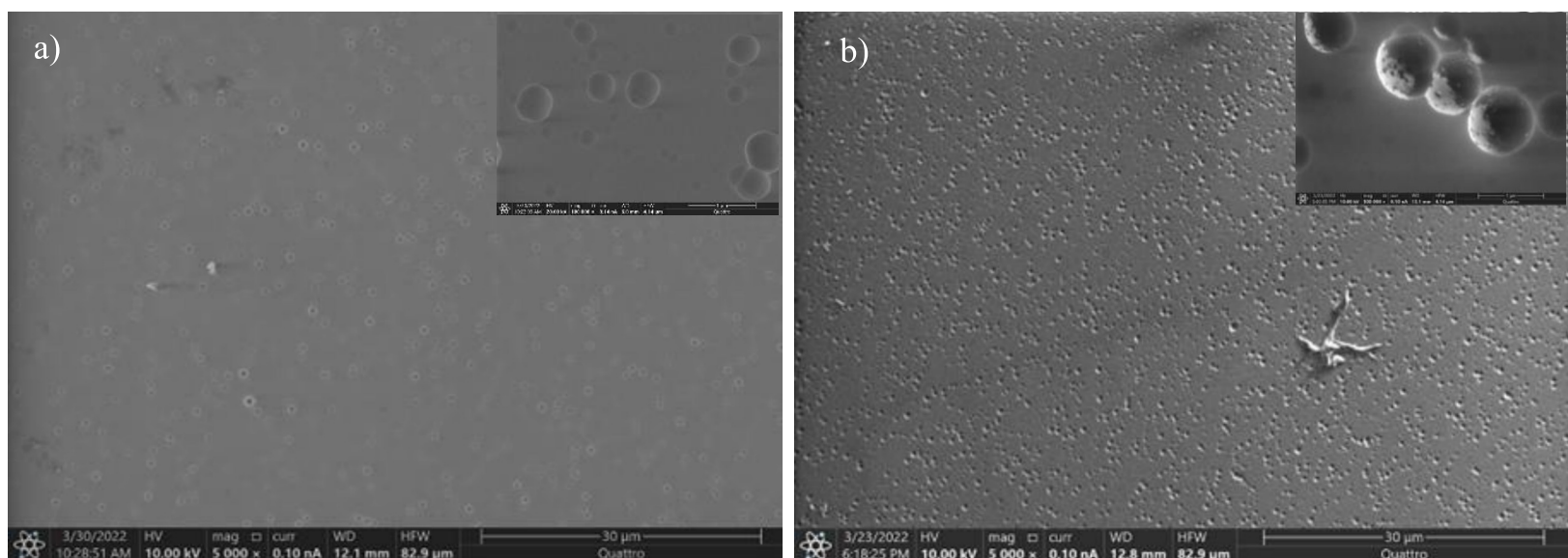


Figura 40: a) Imagen SEM de portaobjetos grabado durante 5 minutos. Inset: Magnificación de 100kx. Figura 26 B) Imagen SEM de portaobjeto grabado durante 15min. Inset: Magnificación de 100kx.

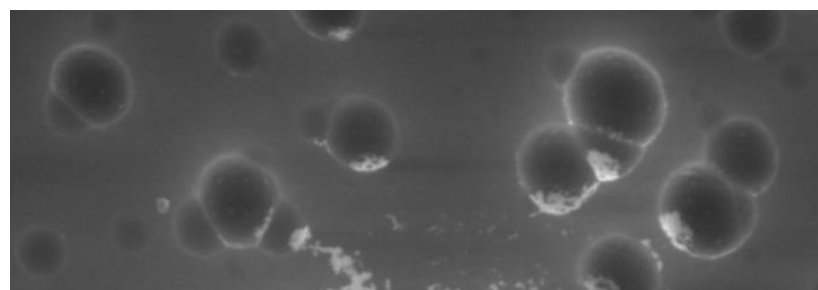


Figura 41: Imagen SEM, ejemplo de poros amorfos

Con respecto a la transmitancia, se muestra en la Figura 39b como cambia ésta según el tiempo de grabado de la solución HF/HCL 10:1. Se observa que Las transmitancias de las muestras ordenadas de mayor a menor son las siguientes: Vidrio > P15B > P10B > P5B. Es decir, a mayor tiempo de grabado ocurre un aumento de la transmitancia.

A modo de resumen se muestra la Tabla 5 del análisis de las imágenes SEM y el porcentaje de transmitancia obtenido. Al aumentar el tiempo de grabado, el tamaño de poro y la transmitancia aumenta, mientras que el ángulo de contacto disminuye levemente (aumenta la hidrofiliidad de la superficie). Sin embargo, el error de cada parámetro es lo suficientemente grande para considerar que las diferencias no son significativas.

Tabla 5: Resumen del análisis morfológico, de ángulo de contacto y del porcentaje de transmitancia promedio de las muestras grabadas en solución química. Como referencia el vidrio tiene un ángulo de contacto de $35^\circ \pm 8^\circ$ con una transmitancia del 88%. Las muestras de 5 minutos para ambos poros en promedio tienen un diámetro de 515 ± 91 nm y las de 15 minutos un promedio de 652 ± 167 nm.

Tiempo de grabado	Factor de forma	Diámetro (nm)	Angulo de contacto (°)	Transmitancia
5 minutos, forma circular	1.05 ± 0.06	445 ± 124	36 ± 9	84%
5 minutos, forma amorfa	1.3 ± 0.2	584 ± 132	36 ± 9	84%
10 minutos, forma circular			31 ± 23	86%
10 minutos, forma amorfa			31 ± 23	86%
15 minutos, forma circular	1.05 ± 0.07	541 ± 231	27 ± 16	87%
15 minutos, forma amorfa	1.4 ± 0.3	763 ± 240	27 ± 16	87%

5.3.1.2 Nanoestructura con grabado químico

Se depositó una película delgada de 20 nm de plata y oro (por separado) sobre vidrio y fueron recocidas a 600°C durante 40 minutos con una subida de 50 minutos. Luego se sometieron a grabado químico sumergiéndola en una solución de HF/HCL 10:1 durante 2,5 min o 5 min porque a tiempos mayores se remueve la película metálica, a este proceso lo llamamos de *wet chemical etching*. El remanente de la película metálica se removió con agua regia sobre un plato calefactor a 50°C durante 2 minutos. Finalmente se eliminaron trazas de películas

delgada de metal o solución de agua regia con el método de limpieza a través del baño ultrasónico que se describió en el capítulo 4 y 5.1.

Los resultados de los ángulos de contacto de cada muestra se resumen en la Figura 42. Todas las muestras disminuyeron el ángulo de contacto del vidrio. La muestra que tuvo una nanomáscara de plata con un grabado de 2,5 minutos y la de oro que se grabó durante 5 minutos presentaron el menor ángulo de contacto con 6° (con un error de ± 3 para la de la nanomáscara de plata). Con respecto a la nanomáscara de oro con un grabado de 2.5 minutos y la de la nanomáscara de plata con un grabado de 5 minutos poseen un ángulo de 18° y $20^\circ \pm 9^\circ$ respectivamente. Además, el ángulo de contacto con las nanomáscaras de oro disminuye cuando aumenta el tiempo, caso contrario cuando se ocupan nanomáscaras de plata.

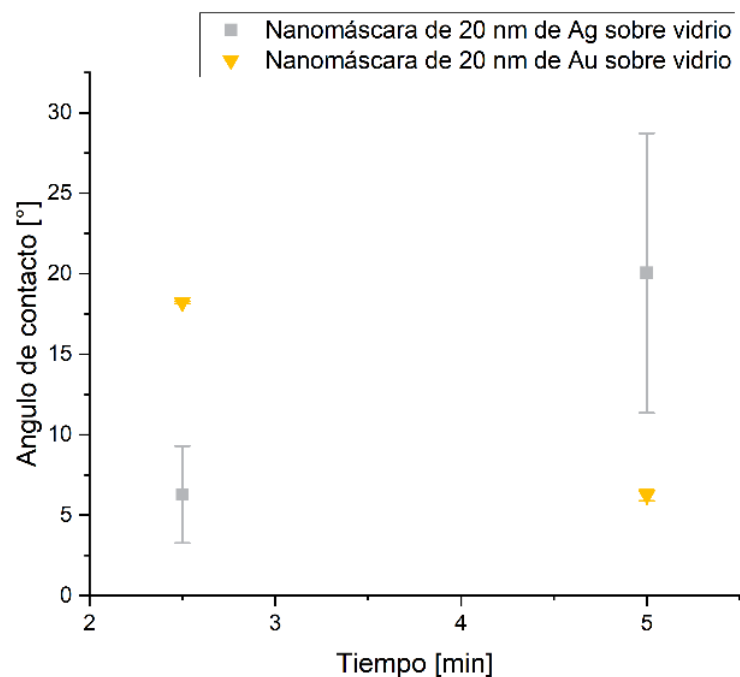


Figura 42: Ángulo de contacto de un vidrio cuando se utilizó una nanomáscara de 20 nm de plata (cuadrado gris) y una nanomáscara de 20 nm de oro recocido a 600°C durante 40 minutos (triángulo amarillo) versus el tiempo de grabado químico con una solución HF/HCL 10:1.

5.3.2 Nanoestructura con grabado químico y RIE (*reactive ion etching*)

Las muestras que corresponden a 10 minutos de RIE con una potencia de 200 W, seguido de un grabado químico de 2.5 minutos con una nanomáscara de 20 nm de plata y otra con el proceso inverso (grabado químico seguido de 10 minutos de RIE) tienen un ángulo de

contacto de $16^\circ \pm 1^\circ$ y $18^\circ \pm 9^\circ$, siendo hidrofílicas. Las muestras con mayor ángulo de contacto fueron las que se trabajaron con una nanomáscara de 20 nm de oro alcanzando ángulos de $38^\circ \pm 1^\circ$ y $36^\circ \pm 12^\circ$ (Figura 43).

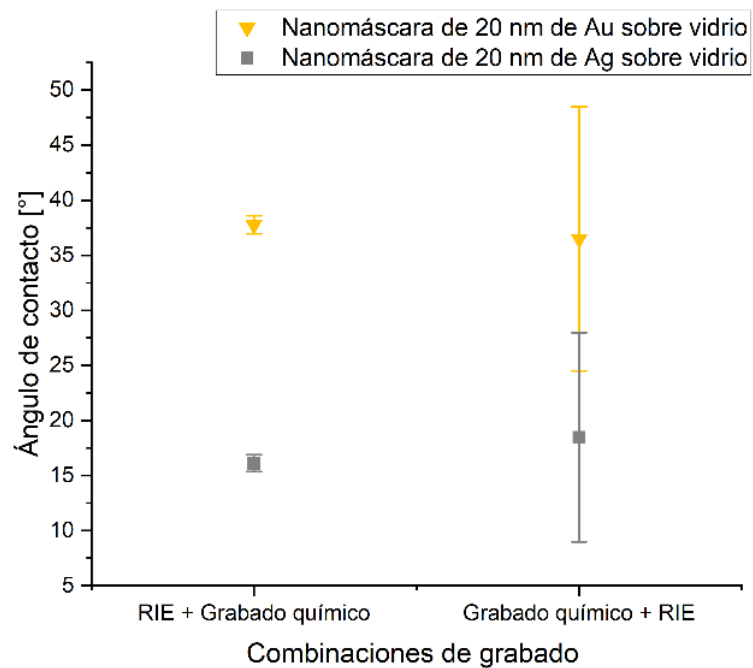


Figura 43: Ángulo de contacto de la nanoestructura de vidrio al utilizar nanomáscaras de 20 nm de Au (triángulo amarillo) y Ag (cuadrado gris) sobre vidrio versus combinaciones de grabado como RIE seguido del grabado químico y viceversa.

El resultado con mayor ángulo de contacto es cuando combinamos ambos métodos y el de menor ángulo de contacto es cuando únicamente se utiliza el grabado químico. Debido a que se obtienen vidrios hidrofílicos, suponemos que es por la agresividad que graba la solución, es por eso que solo optamos usar solo RIE.

5.3.3 Nanoestructura de vidrio con RIE

Como alternativa al grabado químico utilizamos RIE (*reactive ion etching*). Se utilizó una presión de 160 mTorr con el gas de argón a una potencia de 200 W durante 10 minutos con el recirculador a una temperatura entre 2°C y 6°C. Con estos parámetros se genera la nanoestructura sobre el vidrio al haber utilizado nanomáscaras de oro y plata que fueron recocidas a temperaturas de 300 °C y 600 °C. Se hizo un análisis SEM, de transmitancia y de ángulo de contacto para caracterizar los resultados finales de la nanoestructura del vidrio donde se utilizó máscaras metálicas recocidas a 300°C.

La nanoestructura que se obtiene con este grabado RIE que tuvo nanomáscara de plata recocida a 600 °C durante 40 minutos tiene un ángulo de contacto de $16^\circ \pm 4^\circ$. La muestra que tuvo el mismo proceso, pero con una nanomáscara de oro tiene un ángulo de contacto de $8^\circ \pm 3^\circ$ (Figura 44), obteniendo un vidrio superhidrofílico.

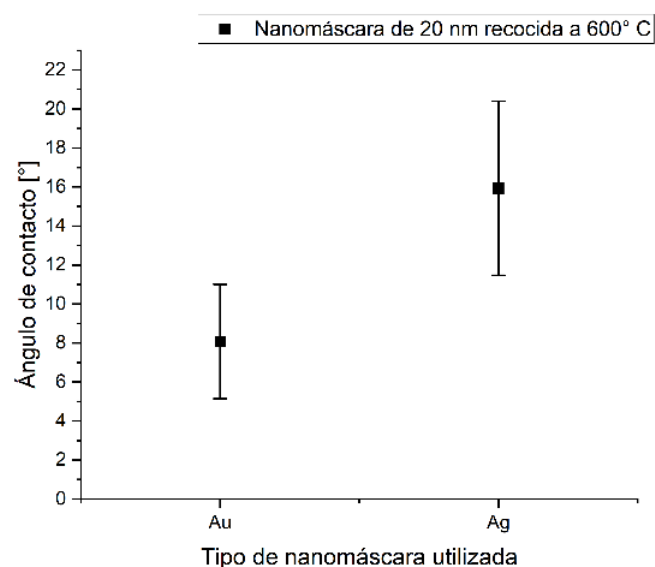


Figura 44: Ángulo de contacto de la nanoestructura de vidrio versus distintas nanomáscaras de 20 nm de Au y Ag sobre vidrio recocidas a 600°C durante 40 minutos.

Hemos obtenido vidrios superhidrofílicos, que pueden ser de gran utilidad en otras áreas, como el secado rápido, eliminación de la dispersión de la luz causada por las gotas de agua y entre otras cosas [43]. Sin embargo, buscamos generar que la superficie del vidrio sea hidrofóbica para que se transforme en una superficie autolimpiante en el Desierto de Atacama. Por lo tanto, utilizaremos como máscaras muestras de 5, 10 y 20 nm de oro y plata depositado en vidrio, pero esta vez con un recocido a una temperatura menor de 300 °C durante una hora (con una subida de 10 min).

Para esto se depositaron películas de 5,10 y 20 nm de oro sobre un sustrato de vidrio se calentó a 300 °C, durante 1 hora con una subida de 10 min en el horno. Luego se hizo RIE durante 10 min con una potencia de 200 W. Se removió la nanomáscara metálica con agua regia, se midió ángulo de contacto y transmitancia.

La muestra que tuvo una nanomáscara de 5 nm de Au (Figura 45) posee un diámetro promedio de 51 ± 9 nm (factor de forma 1.2) y las más amorfas (con un factor de forma

2.3 ± 1) miden 57 ± 10 nm. Esta estructura presenta un ángulo de contacto de $50^\circ \pm 4^\circ$ con un porcentaje de transmitancia del 88%.

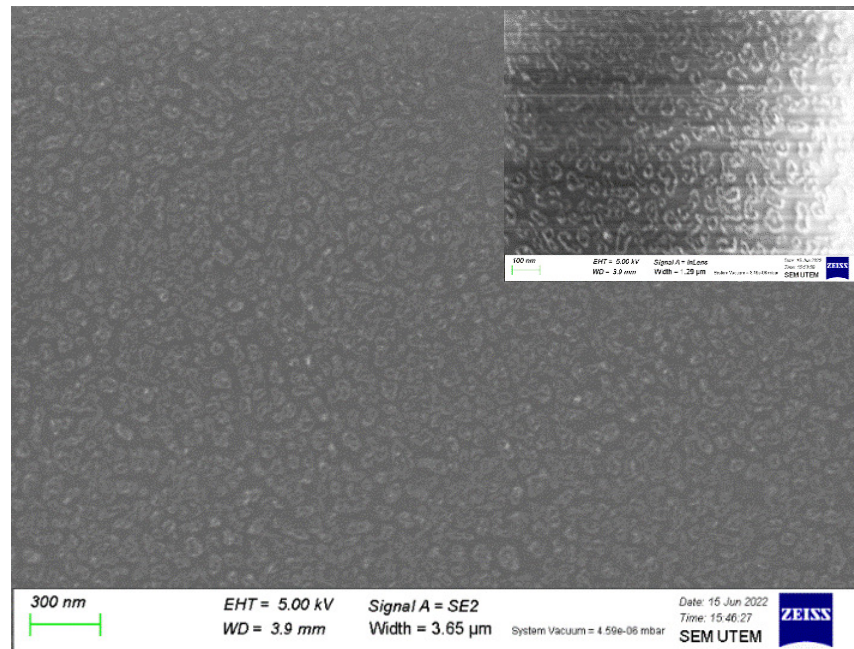


Figura 45: Imagen SEM de vidrio nanoestructurado a través 10 minutos de RIE con la nanomáscara de 5 nm de oro (recocida a 300°C), que luego fue removida con agua regia.

Las imágenes de la muestra que se estructuró a partir de 10 nm de oro no son concluyentes con respecto a la nanoestructura que puede presentar (Figura 46). Solo se pueden apreciar granitos de oro que quedaron en el vidrio con un diámetro promedio de 326 ± 75 nm con un factor de forma de 1.1, es decir el proceso de RIE más agua regia para eliminar la película no fue suficiente. La transmitancia es del 87% con un ángulo de contacto de $59^\circ \pm 10^\circ$. La nanoestructura adquiere un mayor ángulo de contacto que con la que se trabajó con 5 nm de oro, pero la transmitancia disminuye en un punto porcentual.

La nanoestructura que tuvo una nanomáscara de 20 nm de oro es la que mayor ángulo de contacto tiene de $67^\circ \pm 5^\circ$ con una disminución de un punto porcentual de transmitancia, es decir, del 87%. Además, posee un diámetro promedio de 206 ± 37 nm (factor de forma de 1.3) y las amorfas (factor de forma 2.4 ± 1) poseen 240 ± 32 nm (Figura 47).

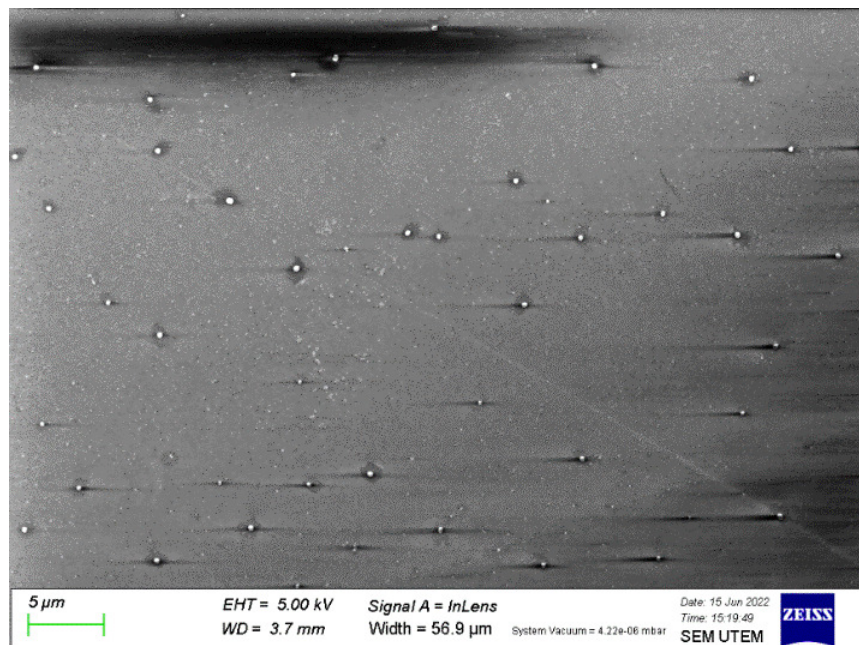


Figura 46: Imagen SEM de vidrio nanoestructurado a través 10 minutos de RIE con la nanomáscara de 10 nm de oro (recocida a 300°C), que luego fue removida con agua regia.

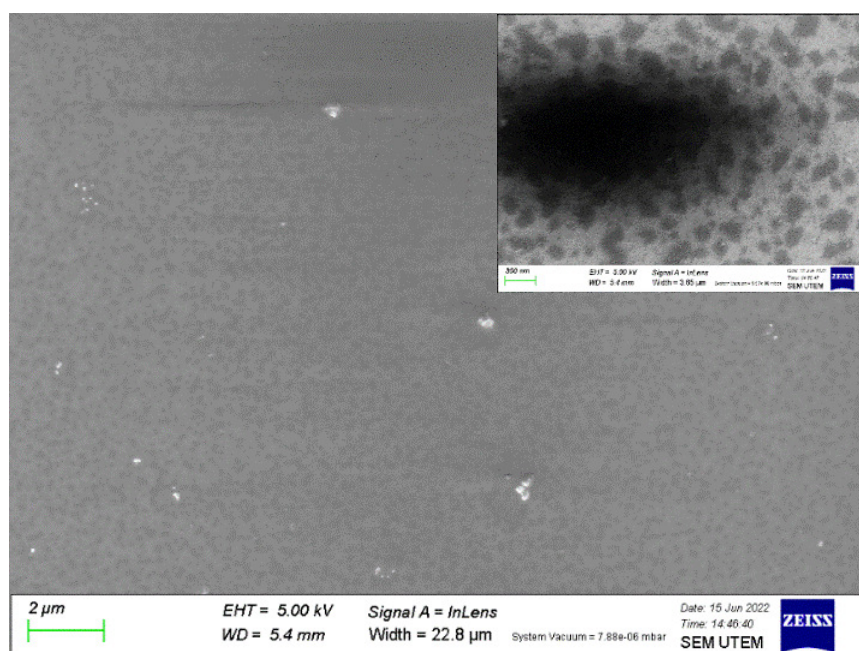


Figura 47: Imagen SEM de vidrio nanoestructurado a través 10 minutos de RIE con la nanomáscara de 20 nm de oro (recocida a 300°C), que luego fue removida con agua regia. Inset: Magnificación, la barra de escala es de 300.

Al igual que en las muestras de oro, se realizó el mismo procedimiento, pero esta vez con plata. Se depositó 5, 10 y 20 nm de plata sobre vidrio y se calentó a 300 °C durante una hora con una subida de 10 min en el horno. Luego se hizo RIE durante 10 min (con una potencia de 200 W). Se removió la nanomáscara metálica, se midió ángulo de contacto y transmitancia.

La muestra que tuvo la nanomáscara de 5 nm de plata posee un ángulo de contacto de $54^\circ \pm 3^\circ$ con una transmitancia del 87%. La muestra que corresponde a una nanomáscara de 10 nm de plata posee un ángulo de contacto de $51^\circ \pm 2^\circ$ con una transmitancia del 86%. Finalmente, la muestra que tuvo 20 nm de plata mostró un ángulo de contacto de $48^\circ \pm 8^\circ$ con una transmitancia del 86%.

En resumen, los ángulos de contacto del vidrio aumentan al usar como máscara, películas calentadas a 300°C (Figura 48). Este resultado es distinto a lo reportado en la literatura, donde con este método se obtienen vidrios con un ángulo de contacto menor que el del vidrio original. Como por ejemplo en los casos de Leem *et al.* [43], Jaesung Son *et al.* [51], Verma *et al.* [44] e Infante *et al.* [39]. Se observa también que a medida que aumenta el espesor depositado, para el oro el ángulo de contacto aumenta, caso contrario a la plata.

En nuestro trabajo hemos aumentado el ángulo de contacto sin una pérdida de transmitancia considerable. Además, si bien el comportamiento del ángulo de contacto versus el espesor nominal depositado es distinto cuando se ocupa una nanomáscara de plata u oro, la transmitancia se comporta de igual manera para ambas nanomáscaras. Es decir, cuando se pasa de 5 a 10 nm disminuye la transmitancia en un punto porcentual y cuando se pasa de 10 a 20 nm se mantiene la transmitancia. (Figura 49).

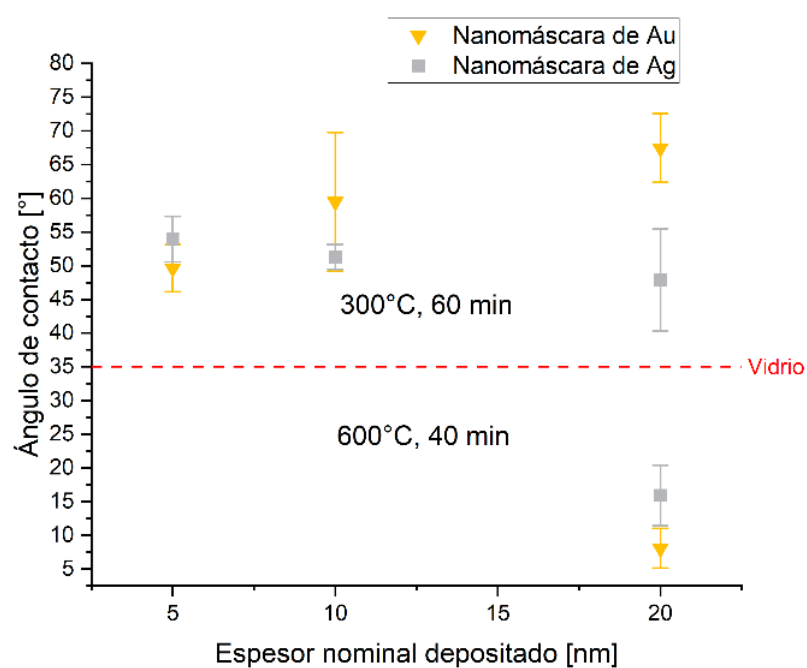


Figura 48: Resumen de los ángulos de contactos de las nanoestructuras generadas con grabado RIE a 600°C (debajo de la línea de referencia del ángulo de contacto del vidrio) y a 300°C de las muestras después de remover plata (cuadrado gris) y oro (triángulo amarillo), versus el espesor nominal depositado de las películas delgadas.

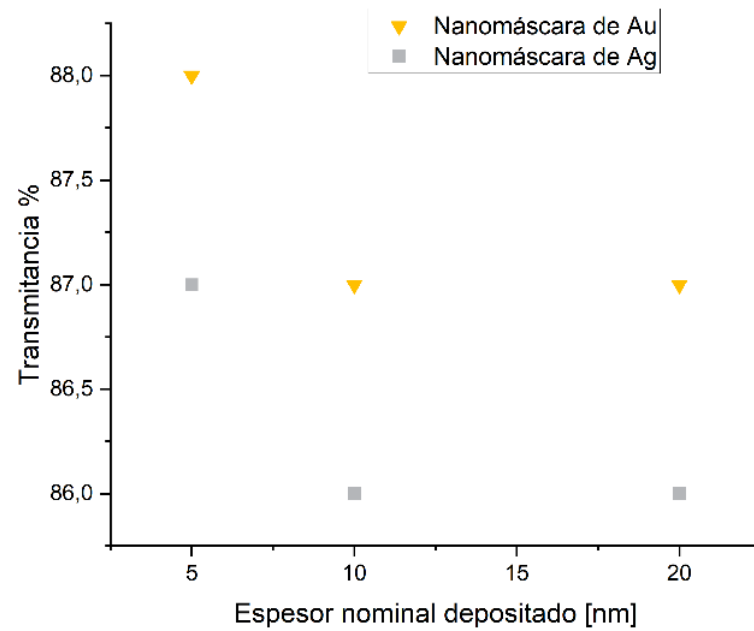


Figura 49: Resumen del porcentaje de transmitancia de las muestras después de remover las máscaras de plata (cuadrado gris) y oro (triángulo amarillo) que fueron recocidas a 300° , versus el espesor nominal depositado de las películas delgadas.

Los tamaños de grano de la nanomáscara de 5 nm de oro recocida tienen un diámetro promedio (entre formas redondas y amorfas) de 63 ± 7 nm, mientras que los poros que quedan en la superficie del vidrio después del proceso de estructuración poseen un diámetro promedio de 54 ± 7 nm. Por lo que podemos decir que el tamaño que existe entre las separaciones de las islas que dejan las nanopartículas de oro son del mismo tamaño que las propias islas. Este análisis no se pudo realizar con las películas de 10 nm y 20 nm porque no se observa una nanoestructura para el caso de 10 nm (Figura 46) y el *dewetting* no se muestra bien para 20 nm de oro (Figura 34).

Por otro lado, a pesar de la diferencia que existe entre las formas de los poros cuando se utiliza como nanomáscara 5 nm de oro, el diámetro es similar (en el rango de 50 nm). También se observa que el tamaño de poro cuando se trabajó con la nanomáscara de 10 nm de oro es mucho más grande, teniendo una diferencia de 275 nm de diámetro a comparación de la de 5 nm de oro (Figura 50).

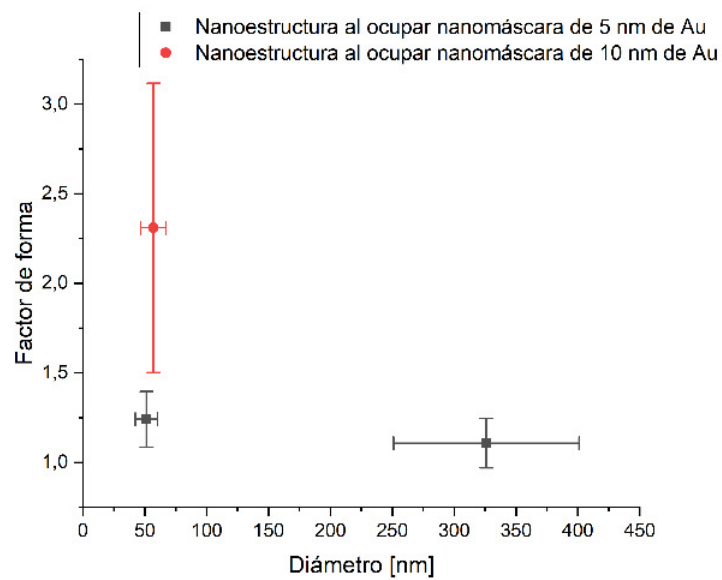


Figura 50: Factor de forma versus el diámetro de las nanoestructuras al usar nanomáscaras de 5 y 10 nm de oro.

5.4 Patrón ordenado

Para grabar un patrón ordenado en el vidrio se trabajó con la técnica de litografía suave. A continuación, se explica por qué elegimos los nanohilos de un DVD como patrón y los resultados de usar esta técnica.

5.4.1 Caracterización del DVD

El sustrato para trabajar fue el vidrio Soda Lima, que es el que ocupan en los módulos fotovoltaicos. Al vidrio, primero se le transfirió el patrón del DVD en PMMA (polimetilmetacrilato) a través de litografía suave. Se eligió el DVD debido a su estructura ordenada en nanohilos 1D e hidrofóbica con un ángulo de contacto promedio de $94^\circ \pm 5^\circ$ (Figura 51c). Como se observa en la Figura 51a, el ancho de los valles (zona oscura) es aproximadamente 174 ± 24 nm y el ancho de las crestas (zona iluminada) es 554 ± 18 nm con un periodo promedio de 744 ± 107 nm y una altura promedio de 83 ± 4 nm.

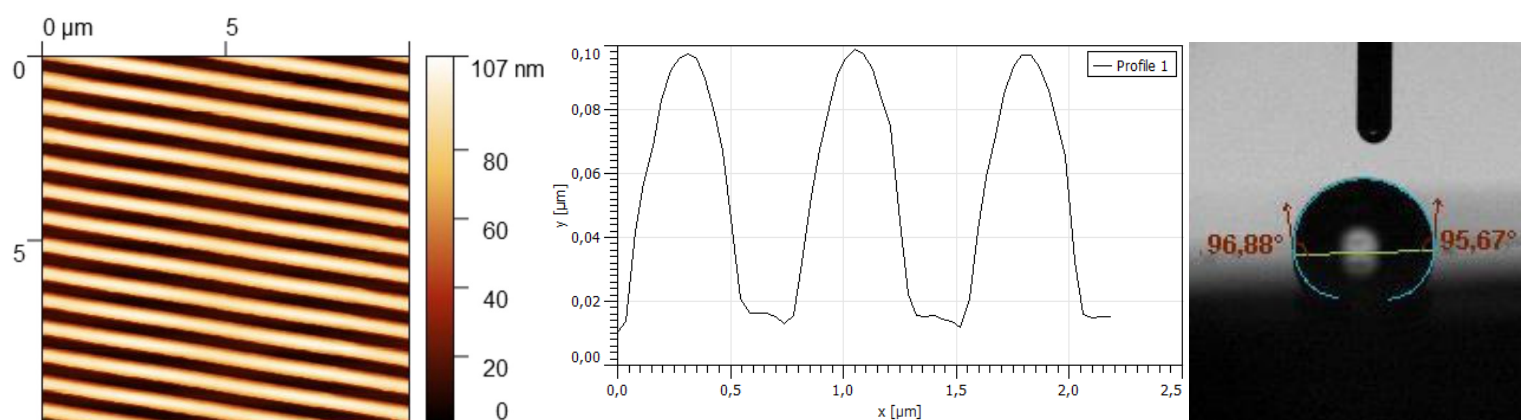


Figura 51: Imagen AFM de 10 μm del DVD. b) Perfil de altura de la imagen a). c) Ángulo de contacto de una gota de agua destilada de 7 μml encima del DVD.

Las imágenes SEM (Figura 52) revelan la estructura que tiene el DVD. El patrón que hemos analizado con AFM, se encuentra dentro de una estructura más grande. Pero lo que nos interesa son los nanohilos 1D ya que es lo que hace que el patrón sea hidrofóbico.

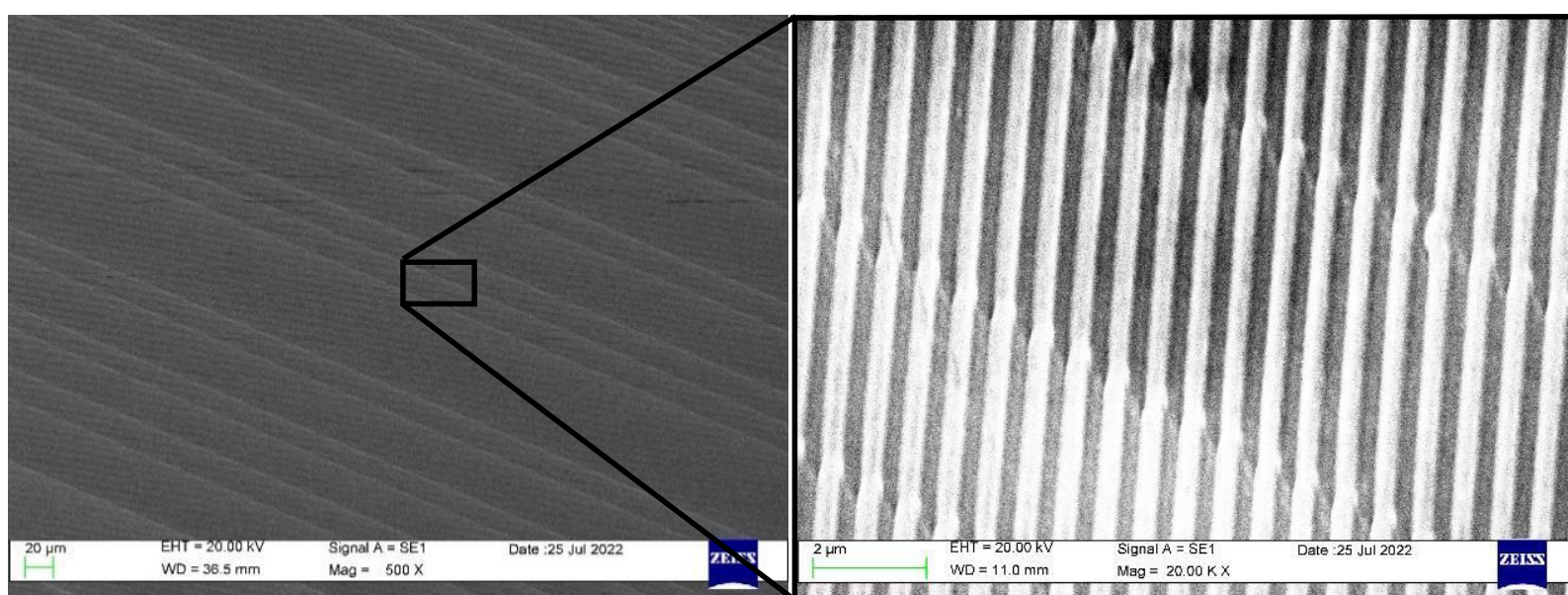


Figura 52: Imágenes SEM del DVD. El patrón de la imagen de la derecha se encuentra dentro del patrón de la imagen izquierda.

5.4.2 Superficie de vidrio con molde de PDMS sobre el PMMA

Como se explicó en el capítulo de metodología 4.2.1, se transfiere del patrón del DVD a una resina de PDMS que luego se usará como estampa para marcar el patrón en la película de PMMA sobre vidrio (Figura 18). El ángulo de contacto de una película plana de PDMS es $112^\circ \pm 9^\circ$ y el de la resina de PDMS con el patrón de DVD es de 121° , por lo que la nanoestructura aumenta el ángulo de contacto en la estampa.

Se verificó la transferencia del patrón a una película de 5 μm l PMMA sobre vidrio con AFM (Figura 53). Se obtuvo un periodo de 729 ± 153 nm con una altura 7 nm. El ancho de los valles y crestas corresponden a 291 ± 35 nm y 476 ± 23 nm respectivamente. Si comparamos el DVD que posee una altura de unos 83 nm con la estampa (7 nm de altura), vemos que la altura ha disminuido doce veces. Creemos que este cambio se debe a que se ha prensado de forma manual y por lo tanto no conseguimos la altura completa de los nanohilos que tiene el DVD.

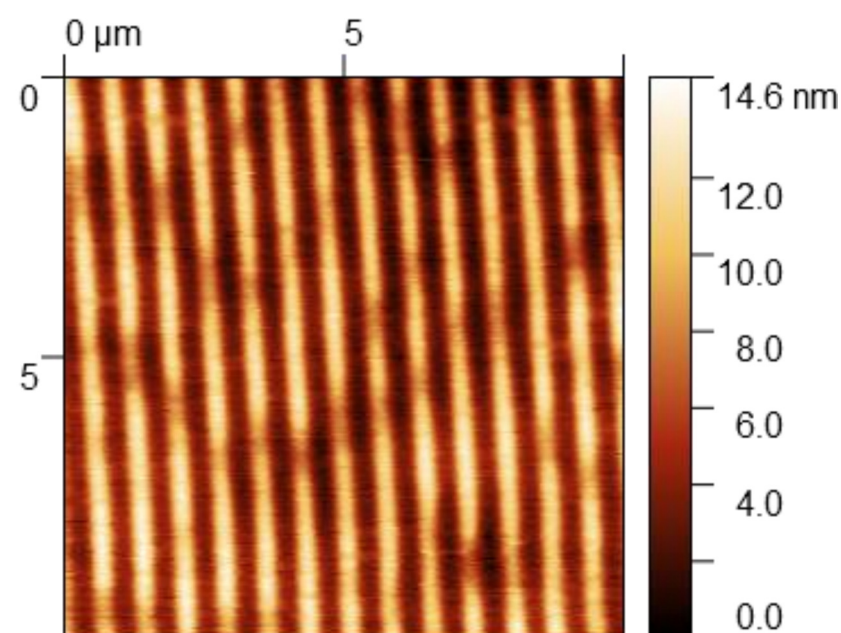


Figura 53: Imagen AFM de la nanomáscara de PMMA sobre vidrio luego de la transferencia del patrón de DVD.

Una vez lista la máscara de PMMA con el patrón del DVD sobre el vidrio, se grabó la muestra con RIE durante un minuto y luego se limpió ultrasónicamente con acetona para quitar el PMMA. El ángulo de contacto del vidrio ya nanoestructurado fue de $49^\circ \pm 2^\circ$. Para entender por qué no afectamos en mayor medida el ángulo de contacto del vidrio (el vidrio por sí solo posee un ángulo de contacto de $35^\circ \pm 8^\circ$) hicimos una réplica de la muestra, a la cual después de pasar por RIE durante un minuto se le hizo AFM sin haber removido el PMMA (Figura 54).

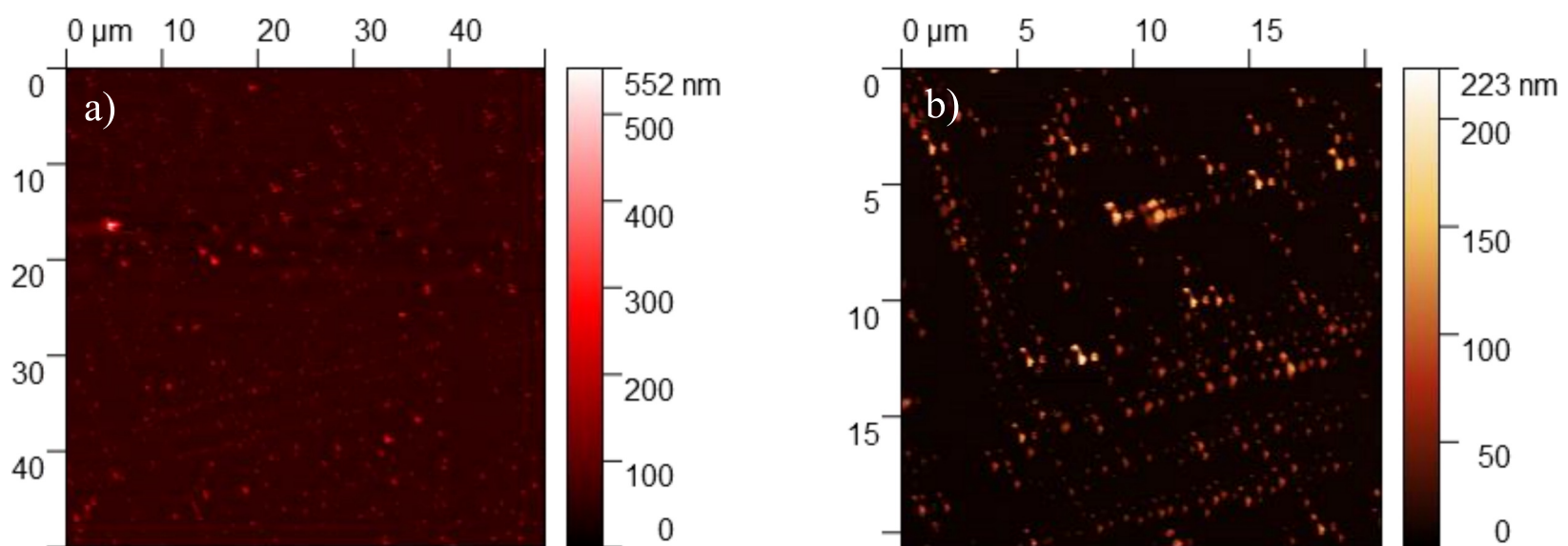


Figura 54: a) imagen AFM de 50 μm de 5 μml de PMMA sobre vidrio con un grabado de RIE durante un minuto. b) imagen AFM de 20 μm de 5 μml de PMMA sobre vidrio con un grabado de RIE durante un minuto.

La imagen AFM (Figura 54) nos indica que solo hemos dañado el PMMA sin entrar al vidrio. Se intentó con un grabado de 5min de RIE y el ángulo de contacto fue de $43^\circ \pm 10^\circ$. Por lo que no fue un cambio significativo (Figura 55).

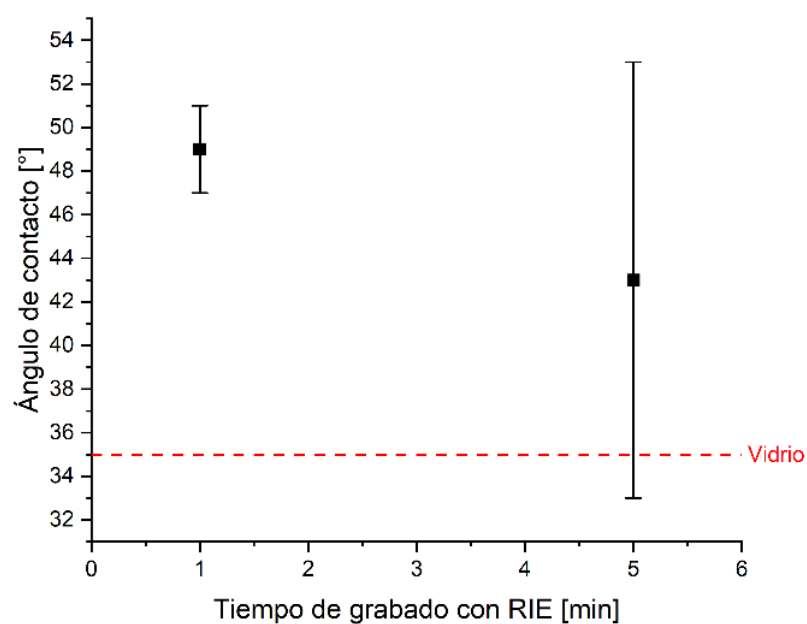


Figura 55: Ángulo de contacto con 1 min de RIE y 5 min de RIE para las muestras que se les transfirió el patrón de DVD.

Debido a que el RIE erosiona el PMMA sobre el vidrio con el patrón PMMA, se depositó una película de 20 nm de oro (Figura 57, paso 1). Con acetona se intentó remover el PMMA del vidrio para luego hacer el grabado con RIE. La idea es que el oro depositado halla

quedado dentro de los valles (Figura 57, paso 2) y así al hacer el grabado con RIE, se pueda nanoestructurar entre nanohilos de oro sobre el vidrio.

Para la litografía se colocó 5 μml de PMMA para transferir el patrón del DVD y posteriormente se depositó 20 nm de Au. La Figura 56 muestra una imagen AFM del patrón de PMMA sobre vidrio cubierto con oro. De este análisis se obtiene un periodo promedio de 738 ± 61 nm con una profundidad promedio de 20 ± 4 nm. El ancho de los valles y crestas es aproximadamente 242 ± 48 nm y 492 ± 39 nm respectivamente. Por otro lado, al sacar el PMMA con acetona, el oro también desapareció. Posiblemente se deba a que el oro no está entrando en los valles del nanopatrón ordenado o bien, la película de PMMA que queda en el vidrio es demasiado gruesa y no queda vidrio al descubierto en contacto directo con el oro.

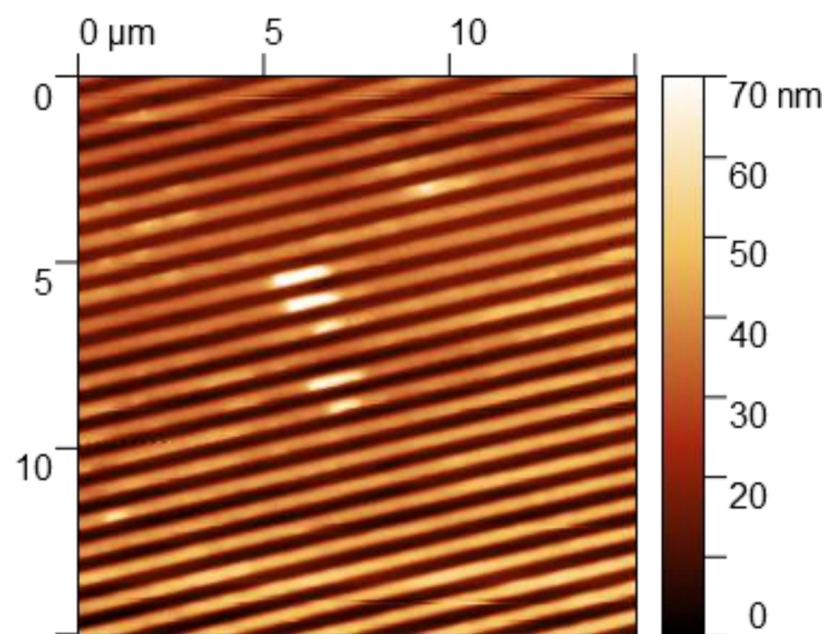
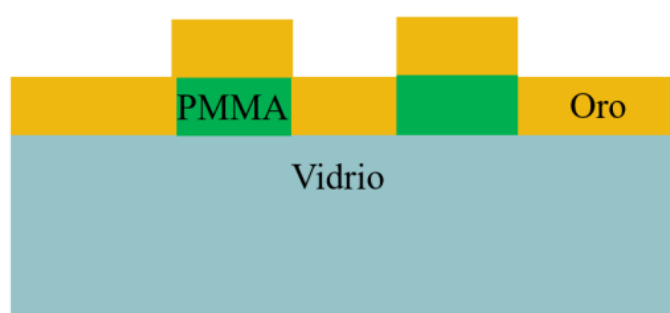


Figura 56: Imagen AFM de 15 μm de 20 nm de Au sobre PMMA en vidrio (paso 1).

Paso 1)



Paso 2)



Figura 57 : Paso 1: Despósito de 20 nm de oro sobre el vidrio con PMMA estructurado con el molde de DVD. Paso 2: Con acetona se remueve el PMMA para que quede el vidrio con el depósito de oro.

6. Conclusiones

En este trabajo se exploraron distintas técnicas de nanoestructuración para el vidrio con grabado químico y RIE con el fin de maximizar el ángulo de contacto y minimizar la pérdida de transmitancia en el vidrio. Se han variado distintos parámetros en las diferentes etapas del proceso. Se ocuparon distintas películas delgadas de cobre, plata y oro con espesores nominales de 5, 10 y 20 nm. Estas fueron recocidas a dos temperaturas distintas, 300 °C y 600 °C. Para verificar la nanoestructuración de la película metálica, se llevaron a cabo mediciones de morfología con SEM y AFM, de transmitancia y de ángulo de contacto. Con estas nanomáscara se pudo modificar con éxito la superficie del vidrio a través del grabado.

Las imágenes SEM que se obtuvieron de las películas de oro recocidas a 300 °C, dan cuenta de que el proceso de *dewetting* es más lento cuando aumenta el espesor nominal depositado, por lo que para observar el *dewetting* en la película de 20 nm tendríamos que esperar más tiempo al recocer la muestra.

Con respecto a la caracterización de grabado químico sin máscara, mientras mayor diámetro de poro menor ángulo de contacto, esto corresponde a un estado Wenzel debido a que este grabado hace que el vidrio se vuelva más hidrofílico. Por otro lado, se empieza a recuperar la transmitancia del vidrio a mayor tiempo de grabado químico, obteniéndose una transmitancia del 87% (vidrio original 88%) con un tiempo de grabado de 15 minutos. Además, el vidrio grabado por este método no supera el ángulo de contacto de origen del vidrio ($35^\circ \pm 8^\circ$).

Cuando se depositó una película delgada de metal sobre el vidrio, luego de ser recocida a 600 °C durante 40 minutos, se realizaron grabados químicos por 2.5 y 5 minutos. Como resultado se obtuvieron vidrios más hidrofílicos e incluso superhidrofílicos, ya que el ángulo más bajo fue de 6°. También se puede notar que, a mayor tiempo de grabado, el ángulo de contacto aumenta para las muestras que fueron tratadas con plata. Caso contrario a muestras tratadas con oro, ya que a mayor tiempo de grabado el ángulo de contacto disminuye. Cuando se

combina el grabado químico con un grabado de 10 minutos por RIE y se usa la nanomáscara de oro, se obtienen ángulos de contacto cercanos al original del vidrio.

Cuando se trabaja con RIE, las nanoestructuras que se generaron a través del *annealing* de plata, nos indica que no existe una relación directa entre el factor de forma, el diámetro de poro, el ángulo de contacto y la transmitancia. Lo que sí se observa es que, al trabajar con un mayor espesor depositado de plata sobre la muestra, existe un menor ángulo de contacto y una menor transmitancia. Es decir, caso contrario con lo que ocurre cuando se trabaja con películas delgadas de oro, en que aumenta el ángulo de contacto cuando se incrementa el espesor de la nanomáscara y a su vez, la transmitancia disminuye.

Uno de los resultados más importantes es que al bajar la temperatura de recocido de 600 °C a 300°C manteniendo fijo el tiempo y potencia de grabado de RIE, hay un cambio sustancial en el ángulo de contacto del vidrio nanoestructurado. Se consiguió elevar el ángulo de contacto de 16°, obtenido al usar una película de plata de 20 nm calentada a 600 °C, hasta 48° con la misma película recocida a 300°C. Por otro lado, al ocupar 20 nm de oro se elevó el ángulo de contacto de 8° (vidrio superhidrofílico) a 67° al disminuir la temperatura de recocido. La muestra que elevó su ángulo de contacto de 16° hasta 40° tiene una transmitancia del 88% y la de oro que acaba de ser mencionada tiene una transmitancia del 87%. Es decir, se ha maximizado el ángulo de contacto del vidrio, con una pérdida de transmitancia de un punto porcentual (transmitancia del vidrio original es del 88%). Por lo que la idea de alcanzar un vidrio hidrofóbico, sin tener pérdidas de transmitancias importantes fue llevado a cabo medianamente con éxito. Además, este último resultado nos hace inclinarnos más para ocupar el grabado con RIE que el grabado químico, ya que tiene muchos más parámetros de control para seguir perfeccionando el método y hacer que el grabado sea lo más controlado posible y así conseguir una estructura hidrofóbica.

Finalmente, con respecto a usar una nanoestructura ordenada, el RIE no logra traspasar el patrón del DVD al vidrio como lo muestra la Figura 55, ya que primero daña el PDMS y no se alcanza el grabado del vidrio. Es por eso que se obtienen ángulos de contacto de 50° y 43°

con 1 y 5 minutos de RIE respectivamente. De todas formas, se logra elevar un poco el ángulo de contacto.

Como trabajo a futuro, la idea es mejorar la técnica de litografía suave para traspasar el patrón del DVD al vidrio y así conseguir un vidrio con un ángulo de contacto de 90° . Se tiene pensado trabajar con una potencia de 50W (para que el grabado sea lo menos agresivo posible), e ir variando los tiempos de grabado. También se debe hacer la película de PMMA nanoestructurada con el molde de DVD lo más delgada posible para una penetración del grabado hacia el vidrio. Finalmente, también se desea depositar oro/plata sobre el patrón de PMMA nanoestructurado, para luego remover esa película y conseguir nanohilos de oro sobre el vidrio. Así nos aseguramos de que al grabar con RIE esté incidiendo preferentemente en el vidrio y no en la película de PMMA. Mejorar esta técnica nos permitirá comparar de mejor manera las propiedades de la superficie del vidrio entre los distintos métodos de grabado.

Por otro lado, se quiere relacionar la topografía de las nanoestructuras con la mojabilidad. Para esto se debe conocer la altura de las nanoestructuras obtenidas por RIE (con nanomáscaras recocidas a 300°C) a través de mediciones AFM o imágenes de corte transversal en SEM.

7. Anexo

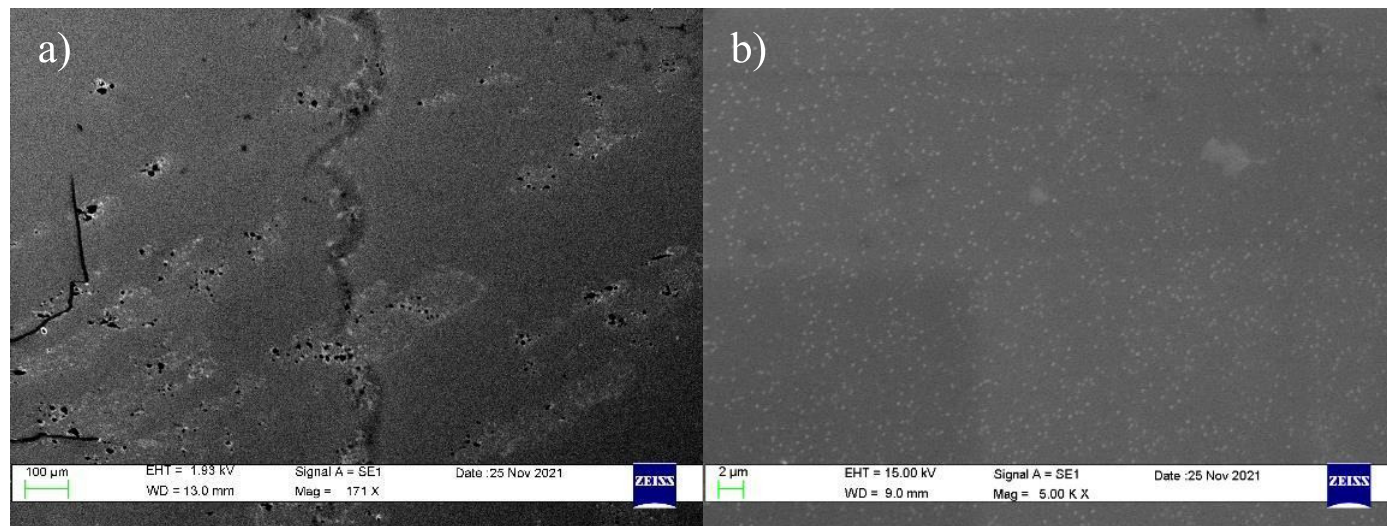


Figura 58: 5 nm de cobre depositado sobre vidrio. a) magnificación 171x. b) Magnificación 5kx.

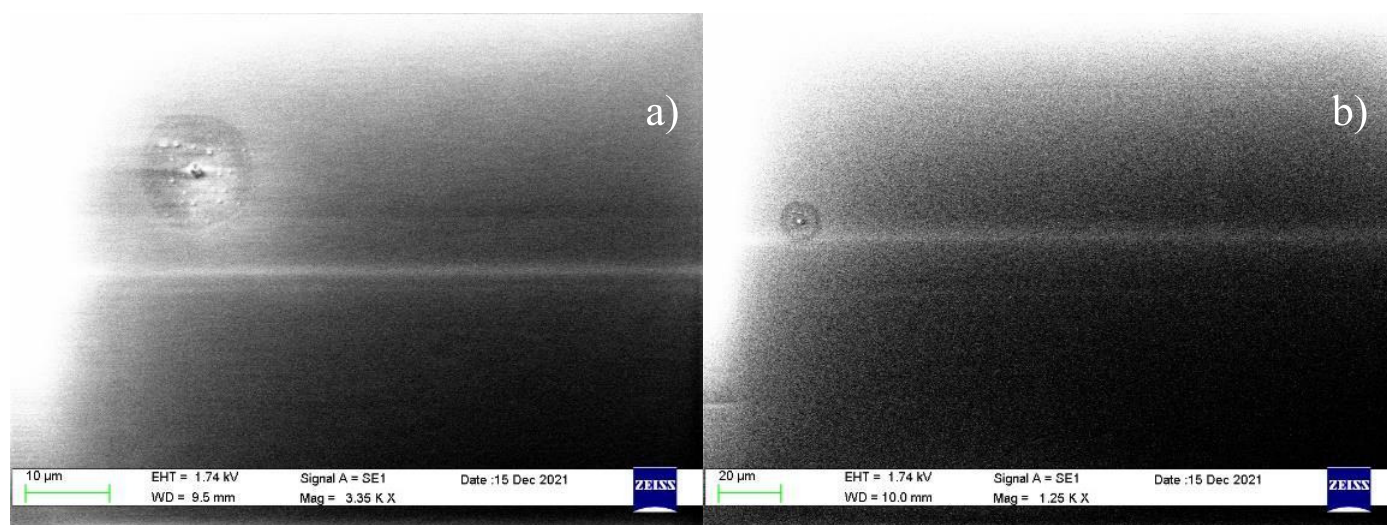


Figura 59: 5 nm de cobre depositado sobre vidrio luego de ser recocido en el horno a 600°C durante 40 minutos con una subida de 50 minutos para alcanzar la temperatura deseada. a) Magnificación 3.35kx. b) Magnificación 1.25 kx.

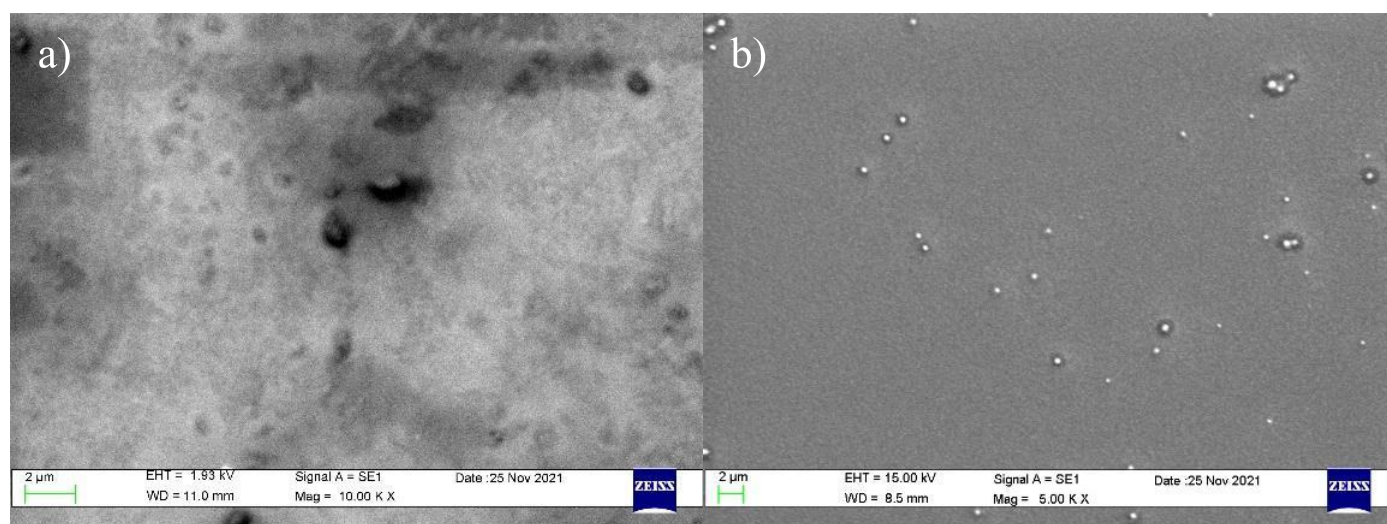


Figura 60: 10 nm de cobre depositado sobre vidrio. a) Magnificación 10kx. b) Magnificación 5kx.

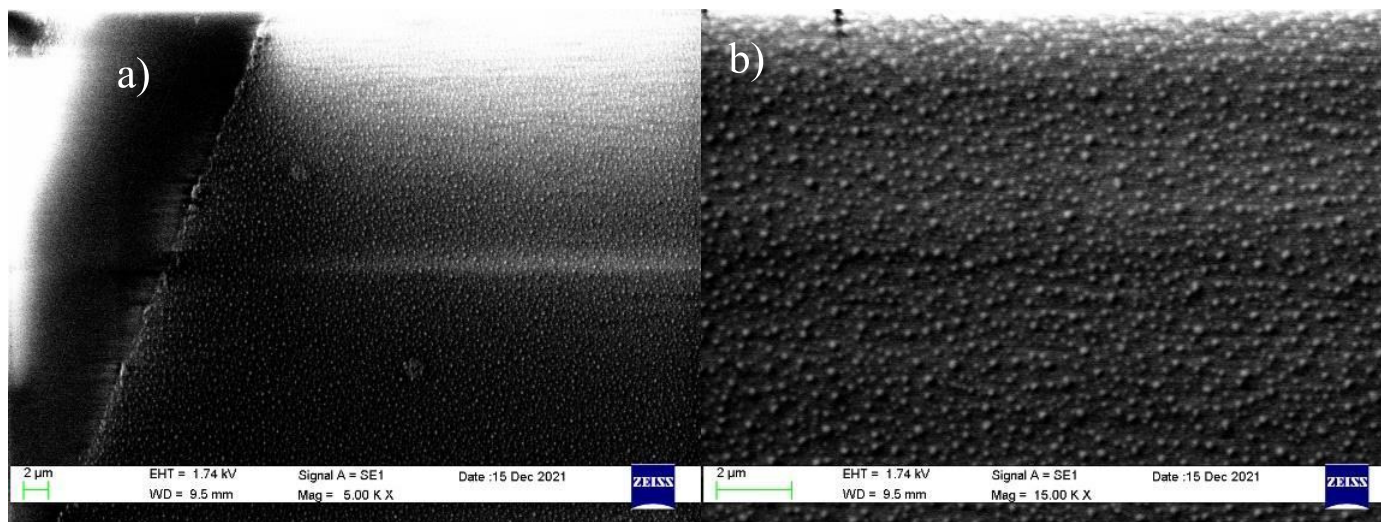


Figura 61: 10 nm de cobre depositado sobre vidrio luego de ser recocido en el horno a 600°C durante 40 minutos con una subida de 50 minutos para alcanzar la temperatura deseada. a) Magnificación 5kx.

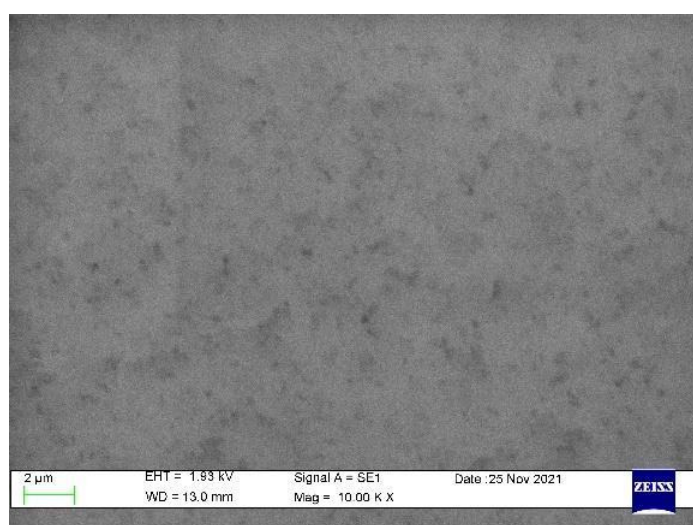


Figura 62: 5 nm de oro depositado sobre vidrio.

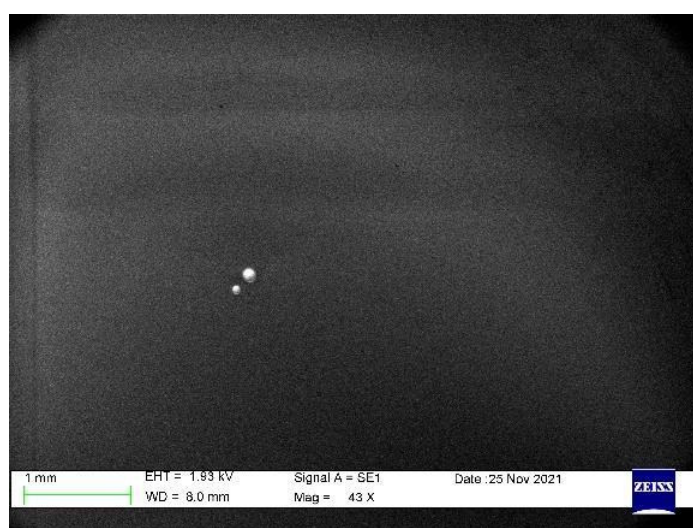


Figura 63: 5 nm de oro depositado sobre vidrio luego de ser recocido en el horno a 600 °C durante 40 minutos con una subida de 50 minutos para alcanzar la temperatura deseada.

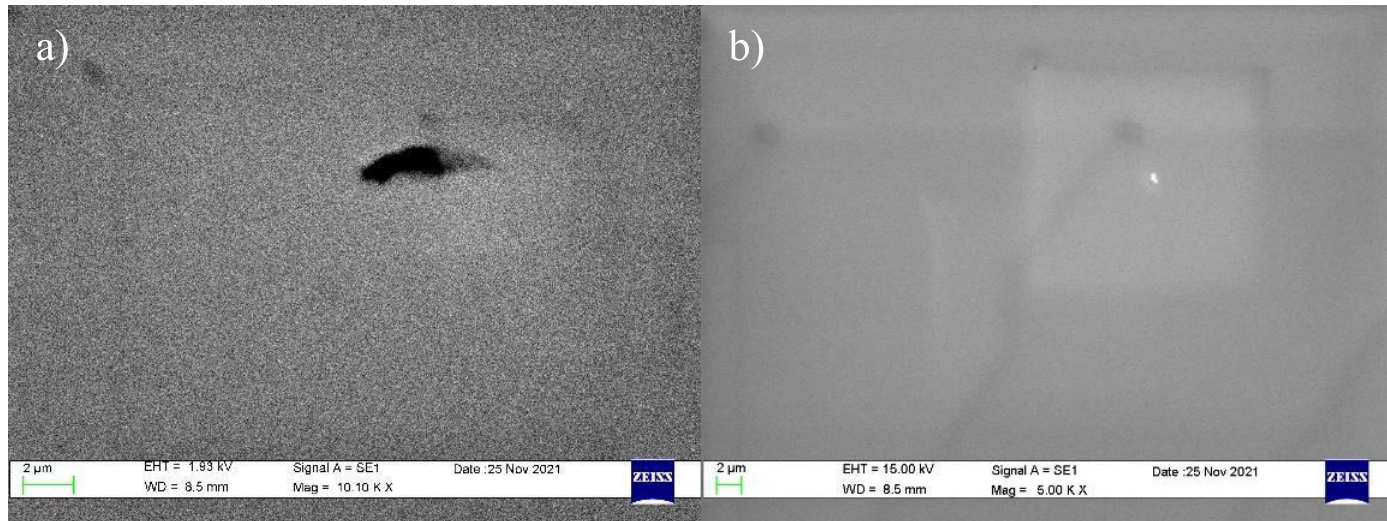


Figura 64: 10 nm de oro depositado sobre vidrio. a) Magnificación 10.10kx. b) Magnificación 5kx.

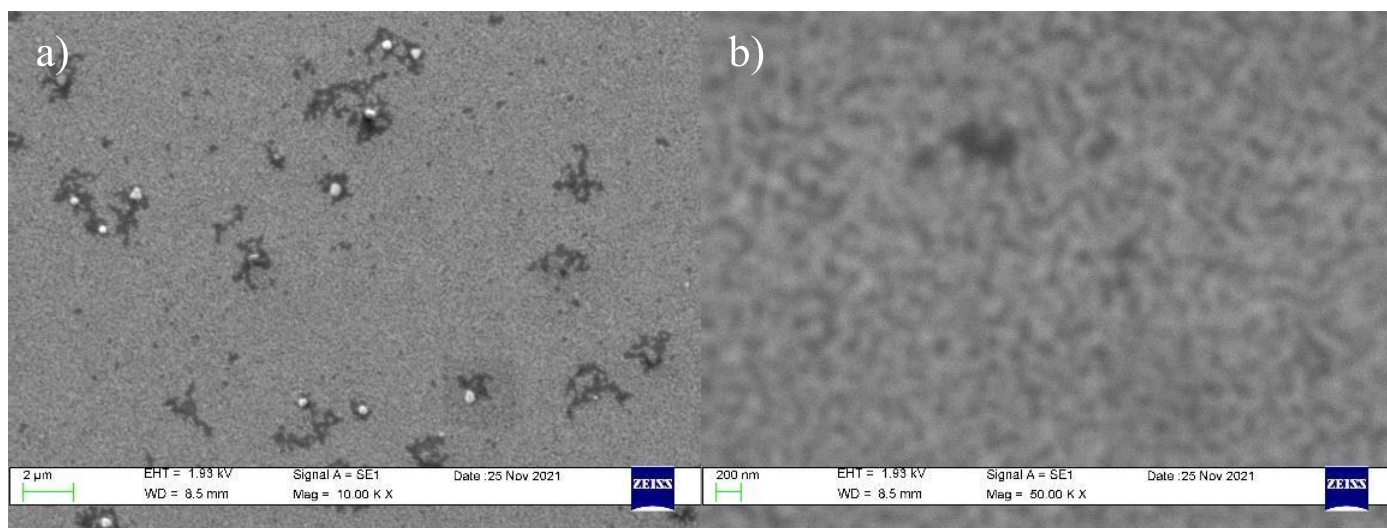


Figura 65: 10 nm de oro depositado sobre vidrio luego de ser recocido en el horno a 600°C durante 40 minutos con una subida de 50 minutos para alcanzar la temperatura deseada. a) Magnificación 10kx b) Magnificación 50kx

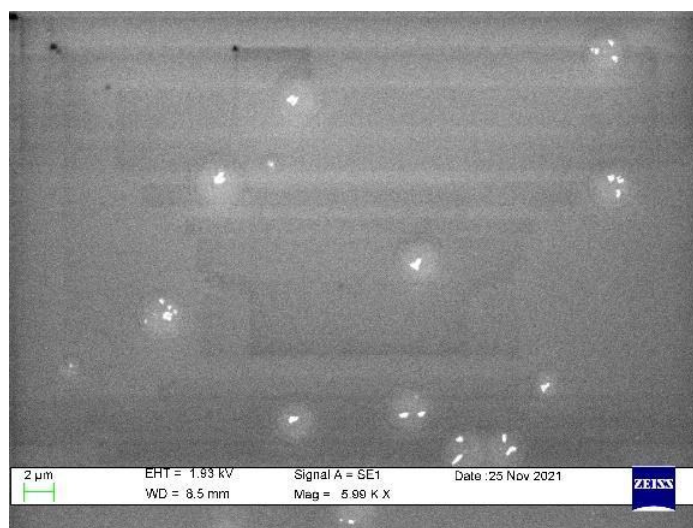


Figura 66: 20 nm de oro depositado sobre vidrio.

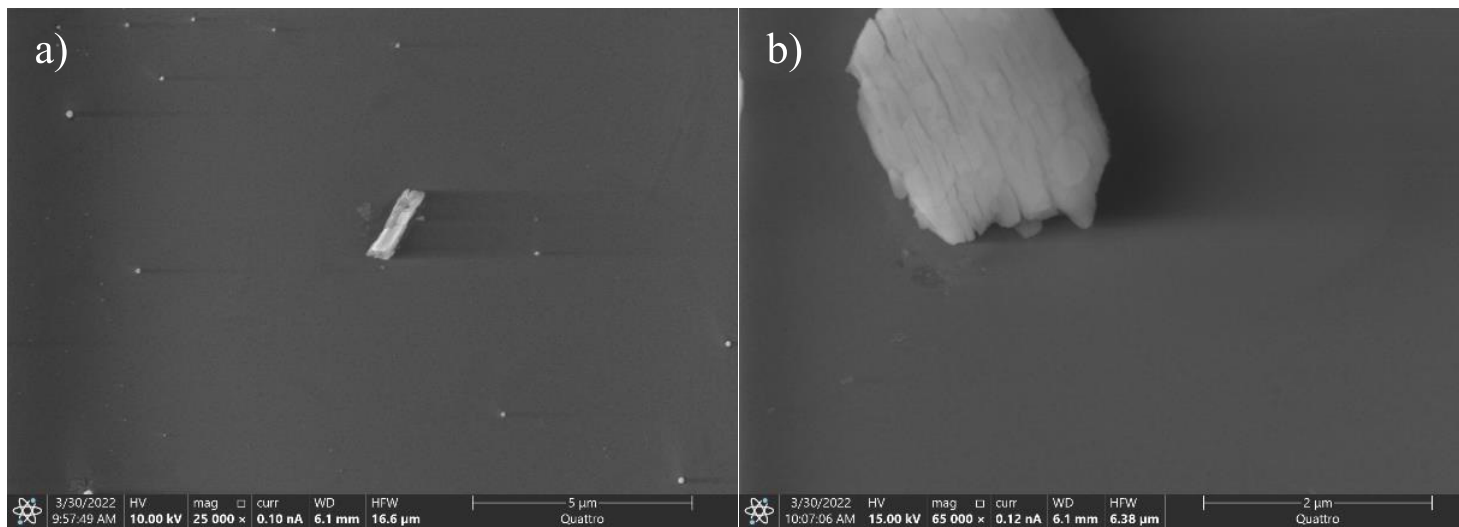


Figura 67: Imagen SEM de portaobjetos luego de un grabado químico con la solución HF/HCL 10:1 durante 10 minutos. a) Magnificación 25kx. b) Magnificación 65kx

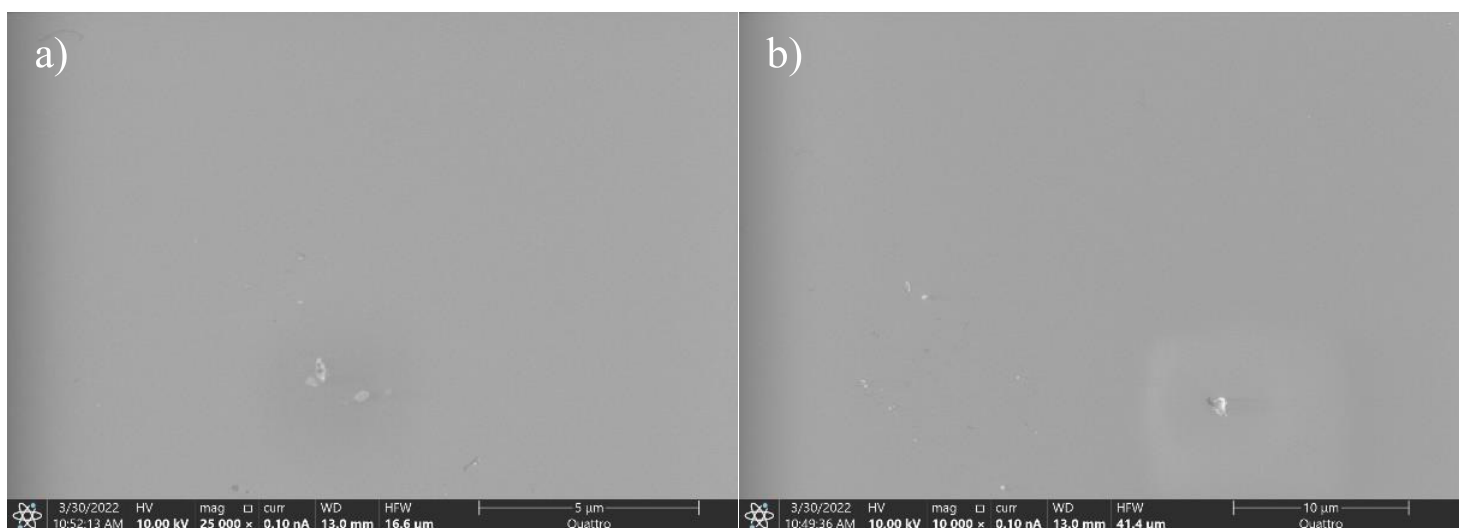


Figura 68: Imagen SEM de cubreobjetos luego de un grabado químico con la solución HF/HCL 10:1 durante 5 minutos. a) Magnificación 25kx. b) Magnificación 10kx

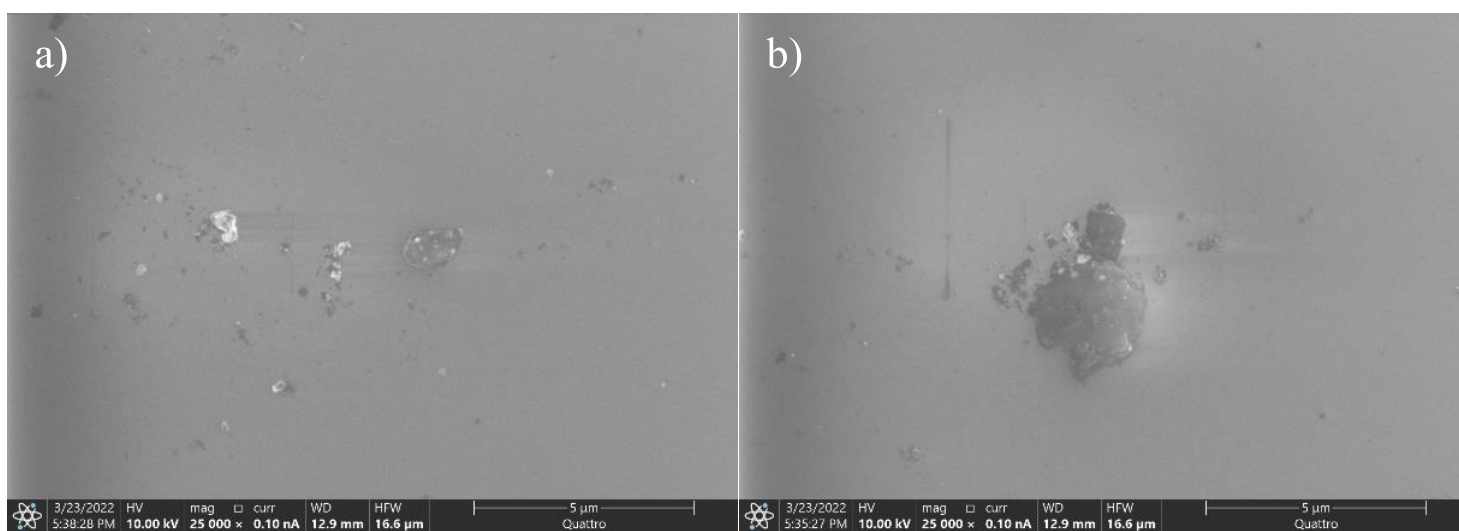


Figura 69: Imagen SEM de cubreobjetos luego de un grabado químico con la solución HF/HCL 10:1 durante 10 minutos. a) Magnificación 25kx. b) Magnificación 10kx

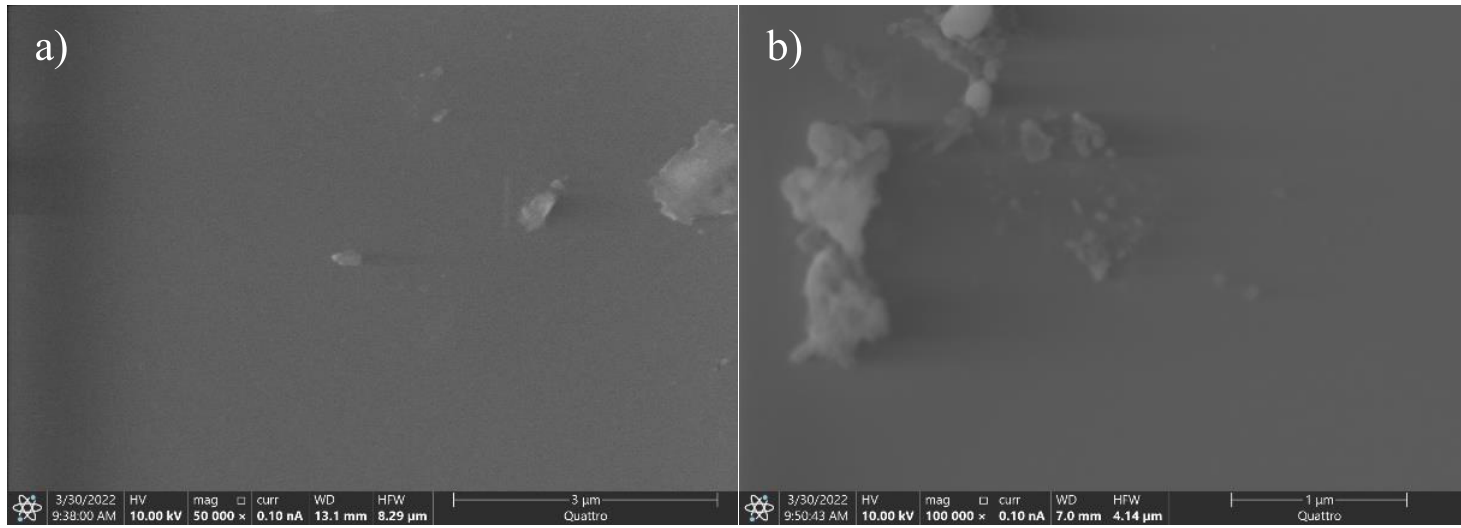


Figura 70: Imagen SEM de cubreobjetos luego de un grabado químico con la solución HF/HCL 10:1 durante 15 minutos. a) Magnificación 50kx. b) Magnificación 100kx.

8. Referencias

1. Sharma, P., Liu, C.Y., Hsu, C., Liu, N.W., Wang, Y.L., Sharma, P., Liu, C.Y., and Hsu, C. (2006) Ordered arrays of Ag nanoparticles grown by constrained self-organization Ordered arrays of Ag nanoparticles grown by constrained self-organization. **163110**, 1–4.
2. Lee, J., and Kim, B. (2007) Thermal dewetting of Pt thin film : Etch-masks for the fabrication of semiconductor nanostructures. **451**, 769–773.
3. Escobar, R.A., Ortega, A., Cortés, C., Pinot, A., Bueno, E., Martins, F.R., and Boland, J. (2014) Solar Energy Resource Assessment in Chile : Satellite estimation and ground station measurement. *Energy Procedia*, **57**, 1257–1265.
4. Ferrada, P., Olivares, D., del Campo, V., Marzo, A., Araya, F., Cabrera, E., Llanos, J., Correa-Puerta, J., Portillo, C., Román Silva, D., Trigo-Gonzalez, M., Alonso-Montesinos, J., López, G., Polo, J., Batlles, F.J., and Fuentealba, E. (2019) Physicochemical characterization of soiling from photovoltaic facilities in arid locations in the Atacama Desert. *Sol. Energy*, **187** (April), 47–56.
5. Kazmerski, L.L., Diniz, A.S.A.C., Maia, C.B., Viana, M.M., Costa, S.C., Brito, P.P., Campos, C.D., Neto, L.V.M., De Moraes Hanriot, S., and De Oliveira Cruz, L.R. (2016) Fundamental studies of adhesion of dust to PV module surfaces: Chemical and physical relationships at the microscale. *IEEE J. Photovoltaics*, **6** (3), 719–729.
6. Olivares, D., Ferrada, P., Marzo, A., Llanos, J., Miranda-Ostojic, C., Campo, V. del, Bravo, S., and Fuentealba, E. (2021) Microstructural analysis of the PV module cementation process at the Solar Platform of the Atacama Desert. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **227** (March 2020), 111109.
7. Said, S.A.M., Hassan, G., Walwil, H.M., and Al-Aqeeli, N. (2018) The effect of environmental factors and dust accumulation on photovoltaic modules and dust-accumulation mitigation strategies. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **82** (May 2017), 743–760.

8. Ilse, K.K., Figgis, B.W., Werner, M., Naumann, V., Hagendorf, C., Pöllmann, H., and Bagdahn, J. (2018) Comprehensive analysis of soiling and cementation processes on PV modules in Qatar. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **186** (June), 309–323.
9. Ilse, K.K., Figgis, B.W., Naumann, V., Hagendorf, C., and Bagdahn, J. (2018) Fundamentals of soiling processes on photovoltaic modules. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **98** (January), 239–254.
10. Ilse, K.K., Rabanal, J., Schönleber, L., Khan, M.Z., Naumann, V., Hagendorf, C., and Bagdahn, J. (2018) Comparing indoor and outdoor soiling experiments for different glass coatings and microstructural analysis of particle caking processes. *IEEE J. Photovoltaics*, **8** (1), 203–209.
11. Sarver, T., Al-Qaraghuli, A., and Kazmerski, L.L. (2013) A comprehensive review of the impact of dust on the use of solar energy: History, investigations, results, literature, and mitigation approaches. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **22**, 698–733.
12. Sheratte, M.B., Douglas, M., and Company, A. (1980) Sandia National Laboratories. **0** (May).
13. Roth, E.P., and Pettit, R.B. (1980) Chapter 6 the effect of soiling on solar mirrors and 1 techniques used to maintain high reflectivity. 511160.
14. When printing a copy of any digitized SAND Report, you are required to update the markings to current standards.
15. Sarver, T., Al-Qaraghuli, A., and Kazmerski, L.L. (2013) A comprehensive review of the impact of dust on the use of solar energy: History, investigations, results, literature, and mitigation approaches. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **22**, 698–733.
16. Biryukov, S.A. (1996) Degradation of optical properties of solar collectors due to the ambient dust deposition as a function of particle size. *J. Aerosol Sci.*, **27** (SUPPL.1), S37–S38.
17. Biryukov, S. (1998) An experimental study of the dry deposition. *J. Aerosol Sci.*, **29** (1–2), 129–139.

18. Berg, R.S. Heliostat Dust Buildup and Cleaning Studies.
19. Williams, R.B., Tanimoto, R., Simonyan, A., and Fuerstenau, S. (2007) Vibration characterization of self-cleaning solar panels with piezoceramic actuation. *Collect. Tech. Pap. - AIAA/ASME/ASCE/AHS/ASC Struct. Struct. Dyn. Mater. Conf.*, **1** (April), 512–520.
20. Niu, J.J., Wang, J.N., and Xu, Q.F. (2009) Synthesis of Superhydrophobic Silicon Oxide Nanowires Surface on Silicon Wafer. **9** (3), 1819–1824.
21. Isbilir, K., Maniscalco, B., Gottschalg, R., and Walls, J.M. (2017) Test Methods for Hydrophobic Coatings on Solar Cover Glass. *2017 IEEE 44th Photovolt. Spec. Conf.*, 2827–2832.
22. Liu, Y., Tan, X., Li, X., Xiao, T., Jiang, L., Nie, S., Song, J., and Chen, X. (2022) Eco-Friendly Fabrication of Transparent Superhydrophobic Coating with Excellent Mechanical Robustness, Chemical Stability, and Long- Term Outdoor Durability.
23. Luebert, F. (2011) Desierto de Atacama 1. *Rev. Geogr. Norte Gd.*, **50**, 105–133.
24. Ott, F. (2013) *Surface Science Techniques*.
25. Flores, S. (2022) Propiedades de mojabilidad de superficies nanoestructuradas.
26. Koopal, L.K. (2015) Chapter 2 , Interface Science 2008 : Interfacial tension and basic thermodynamics. (October 2008).
27. Osteoarthritis, I., Delamination, V., Wear, V., Energy, I.F., and Subjected, I. (2013) *Idiopathic Osteoarthritis* ►.
28. Dong, W. (2021) Thermodynamics of interfaces extended to nanoscales by introducing integral and differential surface tensions. **118** (3), 1–6.
29. Wenzel, R.N. (1936) Resistance of solid surfaces to wetting by water. *Ind. Eng. Chem.*, **28** (8), 988–994.
30. Cassie, A.B.D., and Baxter, S. (1944) Wetting of porous surfaces. *Trans. Faraday Soc.*, **40** (5), 546–551.

31. Banerjee, S., and Division, S.P. Simple derivation of Young, Wenzel and Cassie-Baxter equations and its interpretations. 1–10.
32. Venables, J.A., Spiller, G.D.T., and Hanbucken, M. (1984) Nucleation and growth of thin films. *Reports Prog. Phys.*, **47** (4), 399–459.
33. Henriquez, R., Bravo, S., Roco, R., Del Campo, V., Kroeger, D., and Häberle, P. (2019) Electrical Percolation and Aging of Gold Films. *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.*, **50** (1), 493–503.
34. Gentili, D., Foschi, G., Valle, F., Cavallini, M., and Biscarini, F. (2012) Applications of dewetting in micro and nanotechnology. *Chem. Soc. Rev.*, **41** (12), 4430–4443.
35. Pierre-Gilles de Gennes_ Françoise Brochard-Wyart_ David Quéré - Capillarity and wetting phenomena _ drops, bubbles, pearls, waves-Springer (2004).pdf.
36. Ruffino, F., and Grimaldi, M.G. (2015) Controlled dewetting as fabrication and patterning strategy for metal nanostructures. *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.*, **212** (8), 1662–1684.
37. Bonn, D., Eggers, J., Indekeu, J., Meunier, J., and Rolley, E. (2009) Wetting and spreading. **81** (June), 739–805.
38. de Gennes, P.-G., Brochard-Wyart, F., and Quéré, D. (2004) *Capillarity and Wetting Phenomena*, Springer New York, New York, NY.
39. Infante, D., Koch, K.W., Mazumder, P., Tian, L., Carrilero, A., Tulli, D., Baker, D., and Pruneri, V. (2013) Durable, superhydrophobic, antireflection, and low haze glass surfaces using scalable metal dewetting nanostructuring. *Nano Res.*, **6** (6), 429–440.
40. Švorčík, V., Kvítek, O., Lyutakov, O., Siegel, J., and Kolská, Z. (2011) Annealing of sputtered gold nano-structures. *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, **102** (3), 747–751.
41. Schaub, A., Slepíčka, P., Kašpárková, I., Malinský, P., MacKová, A., and Švorčík, V. (2013) Gold nanolayer and nanocluster coatings induced by heat treatment and evaporation technique. *Nanoscale Res. Lett.*, **8** (1), 1–8.
42. Doron-Mor, I., Barkay, Z., Filip-Granit, N., Vaskevich, A., and Rubinstein, I. (2004)

- Ultrathin gold island films on silanized glass. Morphology and optical properties. *Chem. Mater.*, **16** (18), 3476–3483.
43. Leem, J.W., Yeh, Y., and Yu, J.S. (2012) Enhanced transmittance and hydrophilicity of nanostructured glass substrates with antireflective properties using disordered gold nanopatterns. *Opt. Express*, **20** (4), 4056.
 44. Verma, L.K., Sakhuja, M., Son, J., Danner, A.J., Yang, H., Zeng, H.C., and Bhatia, C.S. (2011) Self-cleaning and antireflective packaging glass for solar modules. *Renew. Energy*, **36** (9), 2489–2493.
 45. Yoshimitsu, Z., Nakajima, A., Watanabe, T., and Hashimoto, K. (2002) Effects of surface structure on the hydrophobicity and sliding behavior of water droplets. *Langmuir*, **18** (15), 5818–5822.
 46. Baquedano, E., Torné, L., Caño, P., and Postigo, P.A. (2017) Increased efficiency of solar cells protected by hydrophobic and hydrophilic anti-reflecting nanostructured glasses. *Nanomaterials*, **7** (12).
 47. Baquedano, E., Martinez, R. V., Llorens, J.M., and Postigo, P.A. (2017) Fabrication of silicon nanobelts and nanopillars by soft lithography for hydrophobic and hydrophilic photonic surfaces. *Nanomaterials*, **7** (5).
 48. Twisp AFM wikipedia.
 49. Ali, A.S. (2016) Application of Nanomaterials in Environmental Improvement. *Nanotechnol. Environ.*, **i**, 13.
 50. Bahamondes, S., Donoso, S., Henríquez, R., and Flores, M. (2013) Morphological and electrical study of gold ultrathin films on mica. *Thin Solid Films*, **548**, 646–649.
 51. Son, J., Kundu, S., Verma, L.K., Sakhuja, M., Danner, A.J., Bhatia, C.S., and Yang, H. (2012) A practical superhydrophilic self cleaning and antireflective surface for outdoor photovoltaic applications. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **98**, 46–51.