

003585,
1
2EJM



Universidad Nacional Autónoma de México

FACULTAD DE CIENCIAS
DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO

DEPOSITO QUIMICO DE METALES CALCOGENUROS
COMO RECUBRIMIENTO CONTROLADOR DE LA
RADIACION SOLAR: DEPOSITO, CARACTERIZACION
Y PELICULA PROTECTORA.

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO ACADEMICO DE
DOCTOR EN CIENCIAS (CIENCIA DE MATERIALES)

P R E S E N T A

M. en F. M. ARTURO FERNANDEZ MADRIGAL

TESIS CON
FALDA DE ORIGEN

MEXICO, D. F.

1993



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

INDICE

	página
INTRODUCCION	2
CAPITULO I Recubrimientos ópticos para el control de la radiación solar	7
CAPITULO II Técnicas de depósito y caracterización para recubrimientos como controladores solares, elaborados por depósito químico	32
CAPITULO III Películas delgadas del tipo monocapa de metales calcogenuros por depósito químico como controladores de la radiación solar	57
CAPITULO IV Desarrollo y características de multicapa ZnS-NiS-CuS, como recubrimiento controlador de la radiación solar	94
CAPITULO V Recubrimientos protectores para los controladores de la radiación solar depositados químicamente	106
CAPITULO VI Resumen y conclusión	129
APENDICE I Radiación térmica	139
APENDICE II Programas de computación para la evaluación de los parámetros de control solar	144
REFERENCIAS	149

DEPOSITO QUIMICO DE METALES CALCOTENOS COMO RECUBRIMIENTO CONTROLADOR DE LA
RADIACION SOLAR: DEPOSITO, CARACTERIZACION Y PELICULA PROTECTORA

M. en F.M. ARTURO FERNANDEZ MADRIGAL

RESUMEN DE LA TESIS DE DOCTORADO EN CIENCIAS (CIENCIA DE MATERIALES)

Desde 1988, el Grupo de Sistemas Fotovoltaicos del Laboratorio de Energía Solar, ha propuesto y trabajado en la utilización de las películas delgadas de calcogenuros metálicos, elaboradas bajo el proceso de depósito químico, para su empleo como recubrimientos controladores de la radiación solar. De acuerdo a anteriores resultados [1,2,3], se ha demostrado que materiales como el CuS, PbS, SnS, NiS, ZnS, etc., presentan mejores características que los recubrimientos metálicos comerciales.

El presente trabajo tiene como finalidad el estudio de las películas delgadas de calcogenuros metálicos, haciendo énfasis en la influencia que tienen los parámetros de depósito sobre sus características ópticas, estructurales, eléctricas y térmicas, así como los cambios que experimentan cuando se les aplica una capa protectora del intemperismo, para evitar su degradación al medio ambiente. En la presente tesis se describen, las condiciones necesarias para realizar dichos depósitos en áreas grandes, del orden de 1 m^2 .

Uno de los problemas que se tiene que resolver para la aplicación de estos recubrimientos, tanto en los comerciales como en los propuestos en el presente trabajo, se refiere a su protección contra el intemperismo. En este sentido se muestra, en el presente trabajo los resultados obtenidos cuando se aplica una capa protectora, a base de polímeros, sobre las características ópticas, para el caso de configuraciones del tipo multicapa.

Se puede destacar, como una aportación importante de este trabajo, la optimización de las condiciones de depósito para mejorar las propiedades ópticas de las configuraciones del tipo multicapa. Como se discute en los Capítulos IV y V, los recubrimientos a base de ZnS-CuS, PbS-CuS y ZnS-NiS-CuS poseen características ópticas superiores a la de los controladores de la radiación solar del tipo comercial. Su bajo costo de fabricación y la simplicidad en la técnica de preparación, permiten que pueda desarrollarse tecnológicamente

[1] P.K. Nair, M.T.S. Nair, A. Fernández and M. Ocampo, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 22(1989) p.829.

[2] P.K. Nair, M. Ocampo, A. Fernández and M.T.S. Nair, *Solar Energy Materials*, 20(1990) p. 235.

[3] A.M. Fernández and P.K. Nair, *Thin Solid Films*, 204(1991) p. 459.

Vo. Bo.



DR. KARUNAKARAN NAIR PADMANABHAN PANKAJAKSHY

DIRECTOR DE LA TESIS

DEPOSITO QUIMICO DE METALES CALCOTENUROS COMO RECUBRIMIENTO CONTROLADOR DE LA
RADIACION SOLAR: DEPOSITO, CARACTERIZACION Y PELICULA PROTECTORA

M. en F.M. ARTURO FERNANDEZ MADRIGAL

ABSTRACT

Since 1988, the Photovoltaic System Group of the Laboratorio de Energia Solar is working in the developed of thin films of metal chalcogenide by chemical deposition for solar control applications. In our recent work [1,2,3] show the characteristics of these coatings are better than the commercial solar control coatings.

The mean objective of the present work is to study the characteristics of metal chalcogenide thin films and the influence of the deposition parameters. This work include the study of optical, structural, electrical and thermal characteristics when the applied a protective polymer coatings for reduce the ambient degradation. Also include the conditions for prepared in large areas $\approx 1 \text{ m}^2$.

In the Chapter IV and V show the characteristics of solar control coatings made by multilayers coatings of different metal chalcogenide. This configurations are made by ZnS-CuS, PbS-CuS and ZnS-NiS-CuS coatings and the optical characteristics are better than commercial solar control coatings. The low cost and simplicity of the deposition technique and versatility of the characteristics make these metal chalcogenide films prospective entrants in solar control technology.

[1] P.K. Nair, M.T.S. Nair, A. Fernández and M. Ocampo, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 22(1989) p.829.

[2] P.K. Nair, M. Ocampo, A. Fernández and M.T.S. Nair, *Solar Energy Materials*, 20(1990) p. 235.

[3] A.M. Fernández and P.K. Nair, *Thin Solid Films*, 204(1991) p. 459.

Vo.Bo.



DR. KARUNAKARAN NAIR PADMANABHAN PANKAJAKSHY

DIRECTOR DE LA TESIS

INTRODUCCIÓN

Desarrollo de materiales y el ahorro de energía.

En la actualidad, el gran desarrollo científico y tecnológico en el campo de la Ciencia de Materiales ha impulsado la creación de nuevos y mejores materiales, así como en sus aplicaciones, provocando un fuerte impulso al desarrollo industrial de las naciones. Dicho desarrollo se ha basado, en la instrumentación de numerosas técnicas de preparación de materiales. Por ejemplo la erosión iónica con campo magnético, el depósito en fase vapor, la implantación iónica, etc., es posible la elaboración de diferentes tipos de películas, que sobre sustratos, ya sean metálicos o de vidrio, pueden emplearse en diferentes áreas, como en la Energía Solar.

En el área de la Energía Solar se han desarrollado materiales que permiten su aprovechamiento, tanto en la conversión fototérmica como en la fotovoltaica, permitiendo la creación de nuevos y más eficientes dispositivos. Dentro de los materiales que podemos mencionar están los absorbedores y los semiconductores.

Por otro lado como se sabe, el uso de los combustibles de origen fósil, se agotará en un corto plazo, por lo que es necesario comenzar a utilizarlos de manera más racional, evitando los consumos innecesarios. Esto puede lograrse si se fomenta el ahorro de energía en todos los ámbitos.

Por ejemplo, sería muy importante el ahorro de la energía eléctrica empleada en los sistemas de aire acondicionado e iluminación artificial para casas habitación y edificios. Se sabe que la tercera parte de la energía producida por los EUA, es empleada con estos fines. Sería posible reducir estos consumos, si se emplean materiales que permitieran aislar térmicamente las edificaciones de las condiciones ambientales exteriores.

Tradicionalmente se han empleado materiales para la construcción de edificaciones del tipo cerámico (tabiques), los cuales permiten aislamiento térmico. Actualmente, con las tendencias en la arquitectura moderna, muchos de estos edificios se construyen utilizando al vidrio, lo cual implica que se realice en forma más rápida.

Uno de los grandes problemas que se presentan con el uso de estas cubiertas de vidrio es el incremento de la temperatura del interior, debido a que los vidrios permiten el paso de radiación solar infrarroja. Para proporcionar las condiciones bioclimáticas es necesario emplear sistemas de aire acondicionado, con grandes consumos de energía eléctrica.

Una de las soluciones más racionales para el ahorro de energía en los

edificios modernos es el uso de vidrios con recubrimientos espectralmente selectivos a la radiación solar. Con ellos se controlará las intensidades en el visible e infrarrojo de la radiación solar que se transmite y refleja en las cubiertas de ventanas en los edificios. Estos recubrimientos se han denominado como controladores de la radiación solar.

Como el objetivo principal de los controladores de la radiación solar es reducir la entrada de calor y proporcionar una adecuada luminosidad al interior, es necesario utilizar materiales que posean propiedades ópticas en las que la transmitancia al visible sea adecuada (del orden del 10-40%) y baja en el infrarrojo ($< 10\%$). Es decir, que tengan una selectividad espectral a la radiación solar.

En el mercado nacional, se fabrican tres diferentes tipos de estos recubrimientos: los denominados metálicos, los entintados y las películas metálicas. Los primeros se fabrican mediante un depósito de metales, como el acero inoxidable ó titanio, sobre una placa de vidrio de 6 mm de espesor, mediante un proceso denominado erosión iónica. El segundo, se obtiene por la adición de diferentes óxidos metálicos, durante el proceso de elaboración del vidrio. El tercero, consiste en aplicar una placa de plástico con película metálica, que generalmente es de aluminio, sobre las cubiertas de vidrio, previamente instaladas; la unión entre ellas se realiza con un pegamento especial. El uso de estos recubrimientos resuelve parcialmente el problema, ya que reducen la entrada de la porción infrarroja, pero también la del visible es decir, no son materiales espectralmente selectivos.

Los recubrimientos controladores de la radiación solar se elaboran de acuerdo a diversas técnicas de la Ciencia de Materiales, y su uso principal es en el ahorro de energía.

El presente trabajo

Desde 1988, el Grupo de Sistemas Fotovoltaicos del Laboratorio de Energía Solar, ha propuesto y trabajado en la utilización de las películas delgadas de metales calcogenuros para su empleo como recubrimientos controladores de la radiación solar. De acuerdo a sus resultados, se ha demostrado que materiales como el CuS, PbS, SnS, NiS, ZnS, etc., presentan mejores características que los recubrimientos metálicos comerciales.

El presente trabajo tiene como finalidad el estudio de las películas delgadas de metales calcogenuros, haciendo énfasis en la influencia que tienen los parámetros de depósito sobre sus características ópticas, estructurales, eléctricas y térmicas, así como los cambios que experimentan cuando se les

aplica una capa protectora del intemperismo, para evitar su degradación al medio ambiente. Se describen , además, las condiciones necesarias para realizar dichos depósitos en áreas grandes, del orden de 1m^2 .

En el Capítulo I de este trabajo se describe la teoría de la transmitancia y reflectancia óptica, en películas delgadas, así como las características de los recubrimientos energéticamente eficientes. También se incluyen la bases de la técnica del depósito químico para la elaboración de películas delgadas de metales calcogenuros.

El Capítulo II está dedicado a describir el desarrollo experimental tanto para el depósito de las películas como las técnicas empleadas en su caracterización. Se discuten los detalles sobre el depósito químico en áreas grandes. Se describe, también, la metodología para la evaluación de los parámetros de control solar.

La cinética de crecimiento de películas delgadas de sulfuros metálicos elaborados por depósito químico, se encuentra influida por las condiciones de depósito, tales como la temperatura del baño, temperatura de depósito, pH de la solución, estado superficial del substrato, composición del baño químico, etc.. En el Capítulo III, se menciona el efecto que tienen todos ellos sobre la estructura, morfología, características ópticas y los parámetros de control de la radiación. Los estudios se refieren a películas delgadas de CuS , PbS , NiS y ZnS sobre placas de vidrio. Se discuten las ventajas y limitaciones de películas del tipo monocapa como controladores de la radiación solar.

El Capítulo IV se refiere al desarrollo de recubrimientos del tipo multicapa, ZnS-NiS-CuS . Se reporta que con esta multicapa es posible obtener una variedad de valores en las propiedades ópticas, con solo fijar los tiempos de depósito de las películas.

Uno de los problemas que se tiene que resolver para la aplicación de estos recubrimientos, tanto en los comerciales como en los propuestos en el presente trabajo, se refiere a su protección contra el intemperismo. En este sentido se muestra, en el Capítulo V, los resultados obtenidos cuando se aplica una capa protectora, a base de polímeros, sobre las características ópticas, para el caso de configuraciones del tipo multicapa.

Se puede destacar, como una aportación importante de este trabajo, la optimización de las condiciones de depósito para mejorar las propiedades ópticas de las configuraciones del tipo multicapa. Como se discutirá más adelante, este tipo de configuraciones han demostrado poseer excelentes propiedades ópticas, por lo que resultan adecuadas para su aplicación como recubrimientos controladores de la radiación solar. Dichas propiedades son

ópticamente superiores a las de los recubrimientos comerciales.

Los resultados importantes logrados en el presente trabajo se resumen en el Capítulo VI.

En el desarrollo de este trabajo se han publicado diversos artículos, que se enlistan a continuación.

- [1] P.K. Nair, A. Fernández, M. Ocampo y M.T.S. Nair, "Depósitos de sulfuro de plomo para aplicaciones como controlador solar en climas cálidos", *Memorias de la XII Reunión Nacional del ANES*, Oct. (1992) p.100.
- [2] P.K. Nair, M.T.S. Nair, A. Fernández and M. Ocampo, "Prospects of chemically deposited metal chalcogenide thin films for solar control application", *Journal of Physics D: Applied Physics*, 22(1989) p.829.
- [3] P.K. Nair, A. Fernández y M.T.S. Nair, "Critical analysis of the solar control performance of chemically deposited metal chalcogenide thin films", *Proc. of SPIE-33rd. International Symposium on Optical Materials Tecnology for Energy Efficiency and Solar Energy Conversion VII*, 1149(1989) p.88.
- [4] P.K. Nair, M. Ocampo, A. Fernández and M.T.S. Nair, "Solar control characteristics of chemically deposited lead sulfide coatings", *Solar Energy Materials*, 20(1990) p. 235.
- [5] P.K. Nair, M.T.S. Nair, A.M. Fernandez, V.M. García y A.B. Hernandez, "Metal sulfide thin film on glass as solar control, solar absorber, decorative and photographic coating", *Proc. of SPIE- Reflective and Refractive Optical Materials for Earth and Space Appl.* 1485(1991) p.228.
- [6] P.K. Nair, V.M. García, A.M. Fernández, H.S. Ruíz and M.T.S. Nair, "Optimization of chemically deposited Cu_xS solar control coatings", *Journal Physics D: Applied Physics*, 24(1991) p. 441.
- [7] A.M. Fernández and P.K. Nair, "Characteristics of metal chalcogenide solar control films with a protective polymer coating", *Thin Solid Films*, 204 (1991) p. 459.
- [8] A.M. Fernandez, O. Gomez-Daza, P.K. Nair y M.T.S. Nair, "Desarrollo

tecnológico de recubrimientos de ZnS-CuS, para el ahorro de energía en edificaciones", *Memorias de la XVI Reunión Nacional del ANES*, Oct. (1992) p. 29.

[9] A.M. Fernandez, M.T.S. Nair y P.K. Nair, "ZnS-CuS y ZnS-NiS-CuS solar control coating: deposition technology and characteristics", *Procc. SURFACES MODIFICATION TECHNOLOGIES VI*, TMS (Warrendale:USA), 6 (1993) p. 93.

[10] A.M. Fernández, M.T.S. Nair and P.K. Nair, "Chemically deposited ZnS-NiS-CuS optical filters with wide range solar control characteristics", *Materials and Manufacturing Processes*, 8 (1993) p 535.

CAPITULO I

RECUBRIMIENTOS ÓPTICOS PARA EL CONTROL DE LA RADIACIÓN SOLAR

	página
1. Introducción	8
1.1 Teoría de las propiedades ópticas de las películas delgadas sobre un sustrato	9
1.1.1 Permeabilidad dieléctrica y magnética en materiales del tipo homogéneo	13
1.1.2 Teorías de medio efectivo	14
1.2 Recubrimientos energéticamente eficientes	16
1.2.1 Recubrimientos como controladores de la radiación solar	17
1.2.2 Recubrimientos denominados reflectores de calor	22
1.2.3 Recubrimientos denominados como ventanas inteligentes	23
1.2.3.1 Recubrimientos electrocrómicos	23
1.2.3.2 Recubrimientos termocrómicos	26
1.2.3.3 Recubrimientos fotocromicos	27
1.3 La técnica de depósito químico	28
1.3.1 Preparación de calcogenuros metálicos por inmersión química	29
1.3.2 Formación de películas delgadas de calcogenuros metálicos	30
1.3.3 Parámetros de depósito de los metales calcogenuros	30

1. Introducción.

En las aplicaciones de la Energía Solar se deben considerar las características ópticas de los materiales empleados, puesto que los cambios que experimenten éstas a lo largo del espectro electromagnético determinarán en cuál región del espectro será más conveniente su empleo.

El término de selectividad espectral se refiere al cambio que sufre una propiedad óptica en las diferentes regiones del espectro electromagnético [1]. Dicho cambio, permite distinguir una serie de aplicaciones de los materiales para obtener por ejemplo un ahorro de energía en las edificaciones, donde es necesario realizar un control de la entrada de calor y luz mediante el uso de recubrimientos y en la elaboración de materiales altamente absorbedores. Para el primer caso es posible utilizar los controladores de la radiación solar, los reflectores del calor, los termocrómicos, los electrocrómicos, etc.. En todos ellos la característica primordial es que sus valores espectrales de transmitancia y reflectancia son diferentes tanto en la región del visible como del infrarrojo. Esto permite utilizarlos como recubrimientos en las ventanas para lograr un confort bioclimático dentro de una edificación.

Existe otro tipo de aplicaciones en las cuales se aprovecha dicha selectividad, como en la absorción selectiva, en la que se realiza una transformación de la radiación solar a calor útil, mediante dispositivos denominados calentadores solares. Los materiales que poseen una baja absorción de la radiación solar dentro de un intervalo de longitudes de onda comprendido entre 8 y 13 μm , pueden ser empleados en realizar enfriamiento por radiación selectiva [2]. Para estas aplicaciones, generalmente se utiliza sustratos opacos en los que la transmitancia es prácticamente cero.

Todos estos cambios que presentan los materiales en las propiedades ópticas se encuentran relacionados con las propiedades de emisión radiativa de la materia [3]. Debido a la importancia de conocer los parámetros involucrados en ella, se ha decidido definirla en el Apéndice I.

Los materiales en general pueden clasificarse de diferentes formas, una de ellas podrá ser en base al número de constituyentes que poseen. Así es posible distinguir entre los materiales homogéneos e inhomogéneos. Los primeros se refieren a aquellos formados por un solo constituyente dentro del material, dicho en otras palabras, la permeabilidad tanto dieléctrica como magnética es la de un solo constituyente, la que generalmente es conocida. En el caso del tipo inhomogeneo, lo forman materiales con dos ó más constituyentes, en donde uno de ellos siempre se encuentra en mayor cantidad.

La determinación de los valores de las permeabilidades deberá realizarse mediante modelos que consideren la variación en la concentración de dichos constituyentes.

Existen diversos modelos con los que se pueden evaluar estas permeabilidades, para diferentes arreglos geométricos. Estos arreglos consisten en expresiones matemáticas que permiten relacionar geoméricamente los constituyentes del material con las permeabilidades.

Muchos de los materiales que se utilizan en las diferentes aplicaciones de la Energía Solar pueden ser clasificadas como del tipo inhomogéneo.

En éste Capítulo se hace un resumen de los conceptos teóricos involucrados en las propiedades ópticas de los materiales homogéneos e inhomogéneos. Además se hace mención de las características ópticas que definen las aplicaciones de recubrimientos útiles en el control de la radiación solar en las edificaciones. Al ser uno de los objetivos del presente trabajo, la elaboración de películas delgadas de metales calcogenuros por depósito químico, se mencionan en la tercera sección los conceptos básicos de dicha técnica, y los parámetros que en ella influyen.

1.1 Teoría de las propiedades ópticas de las películas delgadas sobre un sustrato.

El tratamiento que a continuación se expondrá, se refiere a las películas delgadas cuando éstas se consideran formadas por materiales homogéneos y elaboradas sobre un sustrato.

Cuando se estudian las propiedades ópticas de cualquier material, generalmente se realizan mediciones de la transmitancia y reflectancia como función de la longitud de onda y el ángulo de incidencia. Estas cantidades son además, funciones de la permitividad dieléctrica (ϵ) y permeabilidad magnética (μ) del material, las que podrán ser evaluadas escogiendo adecuadamente los datos experimentales de dicha transmitancia y reflectancia.

Para realizar la evaluación de éstas, considérese la Fig.1.1 (a). Aquí se representan dos medios, denominados como i y j . Cuando un haz de luz incide sobre la frontera de ambos medios, con un ángulo θ_i con la normal a la superficie, parte de ella es reflejada en dicha frontera r^{ij} y parte es transmitida t^{ij} , es conveniente distinguir en las componentes: polarizada s y transversal p de la radiación incidente. De las ecuaciones de Maxwell, es posible obtener las relaciones de Fresnel para las amplitudes reflejadas y transmitidas como [4]:

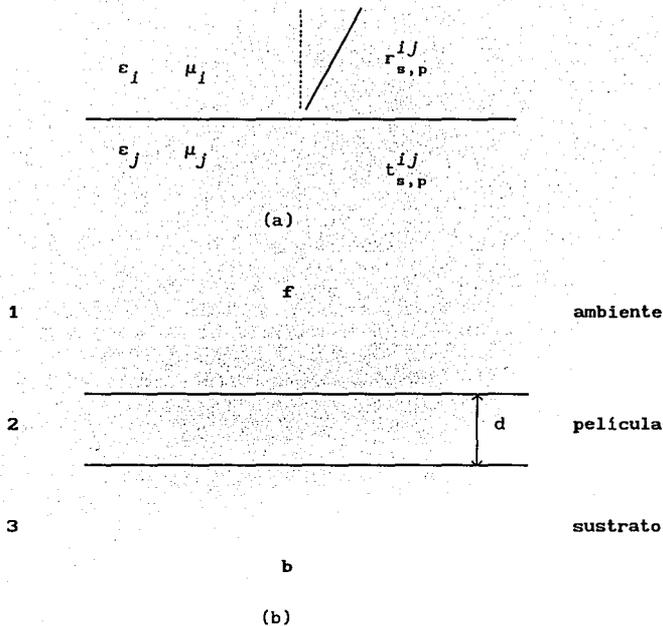


Fig. 1.1 (a). Definición de los símbolos para obtener la relación de Fresnel. (b) Geometría para una película delgada sobre un sustrato.

$$r_s^{ij} = \frac{n_i \cos \theta_i - \frac{\mu_i}{\mu_j} (n_j^2 - n_i^2 \sin^2 \theta_i)^{1/2}}{n_i \cos \theta_i + \frac{\mu_i}{\mu_j} (n_j^2 - n_i^2 \sin^2 \theta_i)^{1/2}}, \quad (1.1)$$

$$r_p^{ij} = \frac{\frac{\mu_i}{\mu_j} n_j^2 \cos \theta_i - n_i (n_j^2 - n_i^2 \sin^2 \theta_i)^{1/2}}{\frac{\mu_i}{\mu_j} n_j^2 \cos \theta_i + n_i (n_j^2 - n_i^2 \sin^2 \theta_i)^{1/2}}, \quad (1.2)$$

$$t_s^{ij} = \frac{2n_i \cos \theta_i}{n_i \cos \theta_i + \frac{\mu_i}{\mu_j} (n_j^2 - n_i^2 \sin^2 \theta_i)^{1/2}}, \quad (1.3)$$

$$t_p^{ij} = \frac{2n_i n_j \cos \theta_i}{\frac{\mu_i}{\mu_j} n_j^2 \cos \theta_i + n_i (n_j^2 - n_i^2 \sin^2 \theta_i)^{1/2}}. \quad (1.4)$$

En donde n_i y n_j indican el índice de refracción de cada uno de los medios, y que se puede evaluar mediante:

$$n_i = (\epsilon_i \mu_i)^{1/2}, \quad (1.5)$$

de forma analoga para n_j .

Estas mismas relaciones pueden utilizarse para encontrar las propiedades ópticas de una película delgada sobre un sustrato, que tiene la configuración mostrada en la Fig. 1.1 (b), en donde ahora (2) indica que la película tiene un espesor d , y (3) es el sustrato. Se pueden considerar dos casos: cuando la luz incidente proviene solo por la parte de frente f y segundo, por la parte de atrás b del sustrato. Tomando en cuenta las relaciones de Fresnel, es posible encontrar los valores de $r_s^{12}, r_s^{23}, t_s^{12}, t_s^{21}, t_s^{23}, t_s^{32}, r_s^{31}$ y t_s^{31} de todo el arreglo. Los índices y superíndices se refieren a la Fig. 1.1(b).

Considerando despreciables los efectos de la luz incidente, por la parte posterior b del sustrato, se puede evaluar la amplitud de la transmitancia y reflectancia para la película, mediante r_2 y t_2 , de la siguiente forma:

$$r_{2s}^f = \frac{r_s^{12} + r_s^{23} e^{2i\delta}}{1 + r_s^{12} r_s^{23} e^{2i\delta}} \quad r_{2s}^f = \frac{t_s^{12} t_s^{23} e^{2i\delta}}{1 + r_s^{12} r_s^{23} e^{2i\delta}}, \quad (1.6)$$

el cambio de fase δ es el del haz incidente al atravesar la película, y puede evaluarse por:

$$\delta = \frac{2\pi d}{\lambda} (\epsilon_2 \mu_2 - \epsilon_1 \mu_1 \sin^2 \theta_1)^{1/2} \quad (1.7)$$

donde λ es la longitud de onda de la luz. Se pueden encontrar expresiones similares para $r_{2s}^b, t_{2s}^b, r_{2p}^{f,b}, t_{2p}^{f,b}$. Como las cantidades ópticas que pueden medirse son las intensidades, entonces éstas se podrán relacionar con las ecuaciones de Fresnel de la siguiente forma:

$$R_{2s,p}^{f,p} = |r_{2s,p}^{f,p}|^2 \quad (1.8)$$

$$T_{2s}^f = \frac{(\epsilon_3 \mu_1)^{1/2} \cos \theta_3}{(\epsilon_1 \mu_3)^{1/2} \cos \theta_1} |t_{2s}^f|^2 \quad (1.9)$$

$$T_{2s}^f = \frac{(\epsilon_1 \mu_3)^{1/2} \cos \theta_3}{(\epsilon_3 \mu_1)^{1/2} \cos \theta_1} |t_{2s}^f|^2 \quad (1.10)$$

y las expresiones finales para la transmitancia y reflectancia son:

$$R_s = R_{2s}^f + \frac{T_{2s}^f T_{2s}^b R_{3s}}{1 - R_{2s}^b R_{3s}} \quad (1.11)$$

$$T_s = \frac{T_{2s}^f T_{3s}}{1 - R_{2s}^b R_{3s}} \quad (1.12)$$

Por otro lado, si se considera al sustrato del tipo metálico, entonces el valor que adquiere la transmitancia será cero y la reflectancia podrá ser evaluada siguiendo las ecuaciones anteriores para este caso

Si el sustrato es transparente, entonces se deben considerar las reflexiones múltiples de la luz en el sustrato.

Cuando se considera que el arreglo está formado por multicapas sobre un sustrato, debe recurrirse a la técnica de matriz [5,6] para la evaluación de la intensidad transmitida y reflejada.

1.1.1 Permitividad dieléctrica y permeabilidad magnética en materiales del tipo homogéneo

En la sección anterior se realizó un tratamiento general sobre las características importantes en la óptica de los materiales. A continuación se considera los factores que afectan a dicha óptica cuando se tienen materiales del tipo homogéneo e inhomogéneo.

En el caso de los materiales homogéneos se considera que la permeabilidad magnética adquiere un valor de uno, relativo al vacío, en longitudes de onda cortas (el ultravioleta UV, visible VIS y cercano infrarrojo NIR). Sin embargo el comportamiento de la permeabilidad dieléctrica es más complicado para estas mismas longitudes de onda, y se puede expresar como función de la frecuencia ω , de la siguiente forma:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega). \quad (1.13)$$

La función $\epsilon(\omega)$ para materiales del tipo homogéneo puede, en muchos casos, considerarse como una suma de contribuciones individuales originadas por diferentes excitaciones elementales de los constituyentes. En términos de las susceptibilidades, $\chi^i = \chi_1^i + i\chi_2^i$, pueden escribirse como:

$$\epsilon = 1 + \chi^{EV} + \chi^{PH} + \chi^{PL}, \quad (1.14)$$

en donde EV se refiere a los electrones de valencia, PH a los fonones y PL a los portadores libres, que usualmente son electrones. Dichas susceptibilidades tienen parte real e imaginaria, y cada una de ellas puede ser evaluada mediante diferentes relaciones, como la de Kramers-Kronig [7], la teoría de Drude [8] que determina la susceptibilidad de los portadores libres, χ^{PL} , o la de Lorentz [8], la cual puede ser útil para evaluar la de los electrones de valencia y portadores libres.

Para muchos de los materiales, como los metales, semiconductores y aislantes, que pueden considerarse como del tipo homogéneos, la permitividad dieléctrica sólo se puede obtener experimentalmente, cuyos valores han sido tabulados en manuales [7,8]

1.1.2 Teorías de medio efectivo.

En los materiales del tipo inhomogéneo las teorías de medio efectivo son útiles para evaluar las propiedades ópticas. En estos materiales, generalmente uno de los constituyentes se encuentra en forma de partículas por lo que es posible considerar la aproximación de límite cuasiestático, si éstas tienen un tamaño menor que la longitud de onda de la luz incidente. Es decir que $2\pi\epsilon_m^{1/2} a/\lambda \ll 1$, en donde a es el radio de la partícula y ϵ_m corresponde a la permitividad dieléctrica del material que se encuentra en mayor cantidad.

En este tipo de materiales es necesario determinar la permitividad dieléctrica efectiva $\bar{\epsilon}$, la cuál es el resultado de las permitividades de cada constituyente que conforman al material. En el caso cuasiestático, las propiedades ópticas son únicamente descritas por dicha permitividad efectiva.

Para deducir $\bar{\epsilon}$, es necesario considerar que el campo eléctrico es constante a lo largo de toda la partícula, además de conocer la distribución de éstas a lo largo del material. Existen métodos muy rigurosos [9,10] que proponen una distribución de partículas y se basan en las propiedades analíticas de $\bar{\epsilon}$ como una función de las permitividades de los constituyentes.

Uno de los más simples es la microestructura de Wiener, que consisten en una serie de capas alternadas, en posición vertical u horizontal, ver Fig. 1.2., a las que se les aplica un campo eléctrico. En este caso no se consideran partículas. Dichas microestructuras se consideran formadas por dos diferentes materiales. Dependiendo de la posición, es posible determinar las permitividades dieléctricas efectivas de ambos materiales.

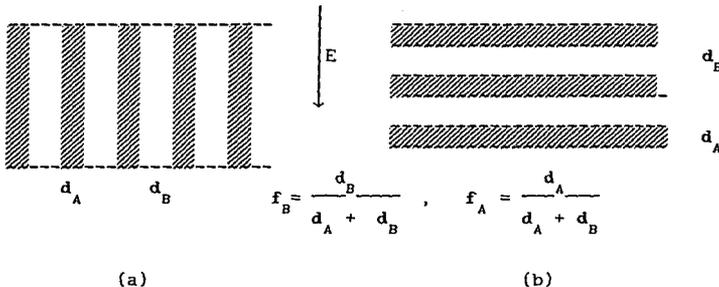


Fig. 1.2 Capas de material A y B usadas para deducir el arreglo de Wiener útil en la determinación de la permeabilidad dieléctrica efectiva. El campo eléctrico se denota por E.

Si a la anterior estructura se le adiciona mayor información, tal como que f_A y f_B son conocidas, entonces las permitividades dieléctricas de los materiales se podrán determinar [11]. Aún más, empleando correlaciones de orden alto, tales como la de McPhedran [12,13] es posible determinar dichas permitividades.

Hasta el momento se ha considerado la estructura compuesta por dos materiales, sin embargo, se han realizado otros modelos empleando más de dos componentes [14].

Existen otro tipo de arreglos en donde se representa a los modelos como celda unitaria al azar (CUA), con los cuales es posible realizar un tratamiento teórico más simple. Estos arreglos se encuentran formados por esferas, las cuales pueden ser distribuidas en dos formas: en el primero se tiene una esfera A cubierta por otra denominada B , y la segunda se tiene una sola esfera compuesta por A y B . Ambos tipos se encuentran dentro del medio efectivo. En el primer caso, el arreglo se denomina teoría de Maxwell-Garnet (MG) y el segundo a la de Bruggeman [15]. La Fig. 1.3 muestra un esquema de ambas.

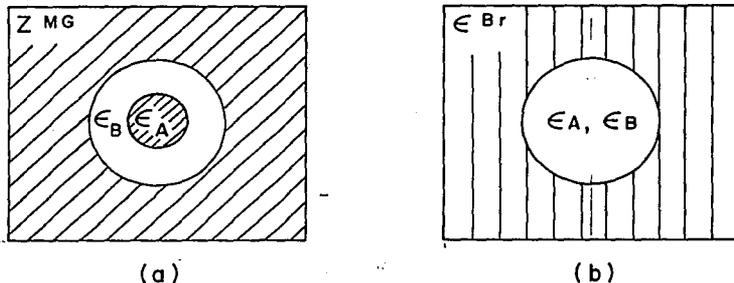


Fig. 1.3 Arreglo de las celdas unitarias al azar, derivadas de la (a) teoría de Maxwell-Garnett y (b) de teoría de la Bruggeman. Las celdas se encuentran embebidas dentro de un medio efectivo. [15]

Si el tamaño de la esfera más pequeña se encuentra en su límite, entonces la permitividad dieléctrica efectiva $\bar{\epsilon}$ será igual a la permitividad dieléctrica de MG, ϵ^{MG} . Lo cuál es el resultado de considerar que las fluctuaciones del campo local son despreciables. De igual manera sucede con la teoría de Bruggeman. En ambos casos dicho límite resulta cuando $f_A < 0.4$, siendo $f_A = a^3/b^3$, donde a y b son los radios de las esferas interna y externa respectivamente.

En la teoría de MG, cuando se emplean factores altos de llenado f_A , comienzan a aparecer desviaciones, y entonces ya que no es posible describir la interacción multipolares que suceden entre las partículas.

Recientemente ha resurgido el interés sobre la formulación de teorías de medio efectivo en las que se consideran los diferentes efectos de correlación, debidos a las fluctuaciones del campo local. Para ello han sido propuesto algunos modelos [16,17,18].

Empleando arreglos del tipo granular, en donde se intercambian las estructuras de las CUA, se han derivado modelos que permiten formular nuevas teorías del medio efectivo, como la de Pin Sheng [19] y la de Brueggeman-Hanai [20], las cuales pueden aplicarse adecuadamente a los materiales con una composición del tipo metal-aislante.

Empleando la aproximación dipolar cuasiestática, Barrera [21] obtiene una teoría simple, similar a la de Maxwell Garnet pero utilizando la polarizabilidad renormalizada, lo cual implica una ecuación algebraica de segundo grado que es una función de distribución de segundo orden para las partículas.

Todas estas teorías hacen entender mejor la física del problema pero para poderlas aplicarlas requieren conocer la función dieléctrica en base a la longitud de onda. Desafortunadamente para las películas elaboradas en este trabajo, como discutiremos más adelante, no se tiene esa información.

1.2. Recubrimientos energéticamente eficientes.

Los recubrimientos energéticamente eficientes son aquellos materiales, que al colocarlos como ventanas en edificaciones, permiten una buena iluminación al interior de éstas, además de un adecuado confort térmico durante el día y la noche, con un mínimo gasto de energía. El confort térmico, debe entenderse como el flujo de energía necesario para mantener las condiciones de temperatura y humedad al interior de una edificación, adecuadas para el cuerpo humano [22].

Dichos recubrimientos deben de depositarse sobre un sustrato que generalmente es el vidrio. Se ha escogido a este material debido a que posee diversas características ópticas y mecánicas que permiten su empleo.

Existen diversos métodos de preparación para estos recubrimientos, que varían de acuerdo a las características ópticas que se deseen, las que a su vez están determinadas por las condiciones climatológicas de la región en donde se encuentra la edificación.

Existen, en general tres tipos de climas; cálido, frío y templado. En base a estos climas son las necesidades de confort bioclimático en las edificaciones.

En las regiones con clima cálido es deseable reducir la entrada de calor al interior de las edificaciones, para lograr condiciones de confort. Esto se logra si los recubrimientos que se colocan en las ventanas cumplen con las siguientes características ópticas: una transmitancia en infrarrojo menor al 10%, junto con una transmitancia adecuada (del orden 10-40%) en el visible. Esta combinación asegura que la luminosidad al interior de la edificación permite un adecuado desempeño de las actividades que en ellas se realicen.

Los recubrimientos que presentan estas características se les denomina recubrimientos controladores de la radiación solar.

Para las regiones con clima frío es conveniente contar con una adecuada entrada de calor, y a su vez una mayor luminosidad. Por lo que los recubrimientos deberán poseer una alta transmitancia en el infrarrojo, junto con una alta transmitancia en la región del visible. Bajo estas condiciones será posible obtener un adecuado confort térmico al interior. A este tipo de recubrimientos se les conoce como reflectores de calor, con los que es posible obtener una alta reflectancia a la radiación térmica, emitida por el interior del edificio.

Para las regiones con clima templado, de acuerdo a la época del año es necesario reducir ó aumentar la intensidad de calor, que asegure adecuados niveles de confort bioclimático, ya que las condiciones meteorológicas de estas regiones cambian. Para ello será necesario contar con recubrimientos que posean características tanto del tipo controlador de radiación solar como también de espejos de calor. Aquellos que tienen dicho comportamiento se denominan comúnmente como ventanas inteligentes. Entre éstas se pueden distinguir los recubrimientos termocrómicos, electrocrómicos, fotocromicos, etc.

A continuación se hará mención a los diferentes materiales desarrollados para estos propósitos.

1.2.1. Recubrimientos como controladores de la radiación solar.

Los recubrimientos que controlan la radiación solar, elaborados sobre sustrato de vidrio y utilizados como ventanas en edificaciones, son materiales que poseen características ópticas que permiten el paso de la luz visible al interior de dicha edificación, mientras que reducen la correspondiente

transmitancia en el infrarrojo.

Los características ideales de transmitancia T y reflectancia R son sugeridas por la distribución espectral de la radiación solar E_{λ} y la sensibilidad espectral S_{λ} del ojo humano [23] a la luz. La Fig. 1.4 muestra las características ideales de los controladores solares de la radiación solar, las cuales han sido establecidas en los diferentes trabajos del Grupo de Sistemas Fotovoltaicos del LES.

Aquí los valores de la transmitancia y reflectancia están normalizados para un espectro solar E_{λ} de masa de aire (AM2), que representa un caso típico para regiones con clima cálido. La respuesta que posee el ojo a la luz es solamente en un intervalo de 0.4-0.7 μm , por lo que la transmitancia de la radiación solar incidente se requiere en dicho intervalo. Si se permite un aumento en luz transmitida, éste puede causar un inadecuado incremento en los niveles de iluminación al interior. Por otro lado si la intensidad transmitida en el infrarrojo es alta, se tendrá un exceso de radiación al interior, lo que causa una elevación de la temperatura interior. Para evitar dicho calentamiento, se requiere que los valores de la transmitancia, en el cercano infrarrojo sea menores al 10%. La reflectancia en dicha región deberá ser alta y baja en el visible, como se muestra en la Fig. 1.4.

Existe una gran variedad de técnicas que permiten elaborar estos recubrimientos con características cercanas a las ideales. Entre ellas podemos mencionar a los depósitos de metales como el Au, Ag ó Cu, sobre vidrio elaborados mediante evaporación. Las características de transmitancia y reflectancia de cada uno de ellos varía de acuerdo al espesor logrado. En el caso del Au con un espesor de 8.6 μm , la transmitancia es del 58% en la región del visible y 51% en el infrarrojo [24].

Algunos arreglos basados en el tipo dieléctrico/metal/dieléctrico, han mostrado similitudes en sus características ópticas con respecto a las ideales. Tal es el caso del $\text{TiO}_2/\text{Ag}/\text{TiO}_2$, elaborado mediante erosión iónica con campo magnético [25].

Actualmente, la producción comercial de este tipo de recubrimientos se basa en el empleo de sistemas de pulverización catódica, algunas con campo magnético, empleando cátodos metálicos de Ti, Acero inoxidable., Cu, etc.. Desafortunadamente las características ópticas de muchos de ellos no cumple con los requerimientos mínimos para su uso como controlador de la radiación solar [26].

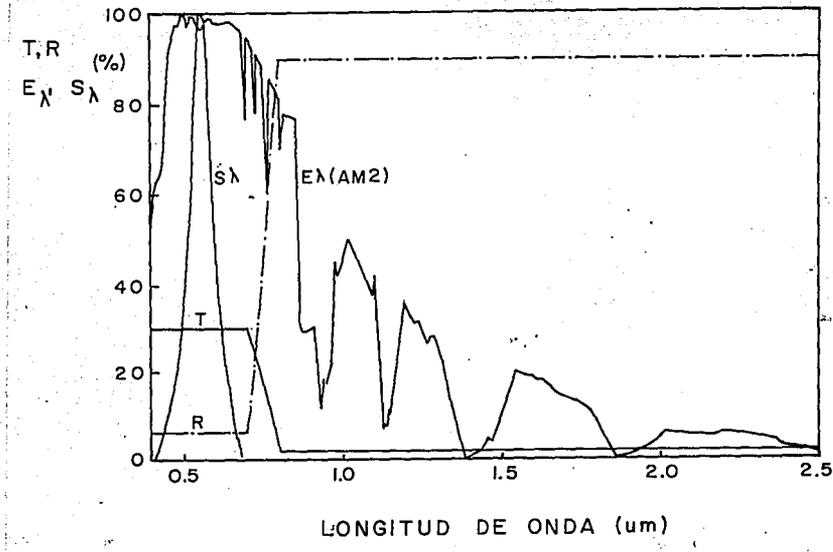


Fig. 1.4. Características de transmitancia T y reflectancia R espectral para los controladores de la radiación solar. Se muestra la distribución espectral normalizada de la radiación solar E_{λ} de un espectro solar con masa de aire AM2, además de la sensibilidad espectral S_{λ} del ojo humano a la luz [23].

Otros materiales que ofrecen idénticas cualidades lo constituyen los óxidos de semiconductores envenenados. Como se sabe, los semiconductores se caracterizan por el ancho de banda que poseen, y particularmente los óxidos de Sn, In, Zn, tienen una buena transmisión en la región visible. Si sobre ellos se realiza un envenenamiento utilizando metales, dicho semiconductor cambiará su comportamiento a metal, incrementándose la reflectancia y la conductividad eléctrica. Generalmente lo componen los óxidos de Zn, Cd y In, formando aleaciones con el Sb, del tipo $In_2O_3:Sn$, $SnO_2:F$, $ZnO:Al$ [27,28].

El empleo de los metales calcogenuros ha tenido un gran auge debido a que son materiales, que en general, cuentan con una gran absorción óptica [29], además de que su método de preparación es muy sencillo y de bajo costo.

Algunos metales calcogenuros han sido preparados, para diversas aplicaciones, como por ejemplo el PbS, que desde principios de 1940, fué empleado como detector de radiación infrarroja [30], y posteriormente en la

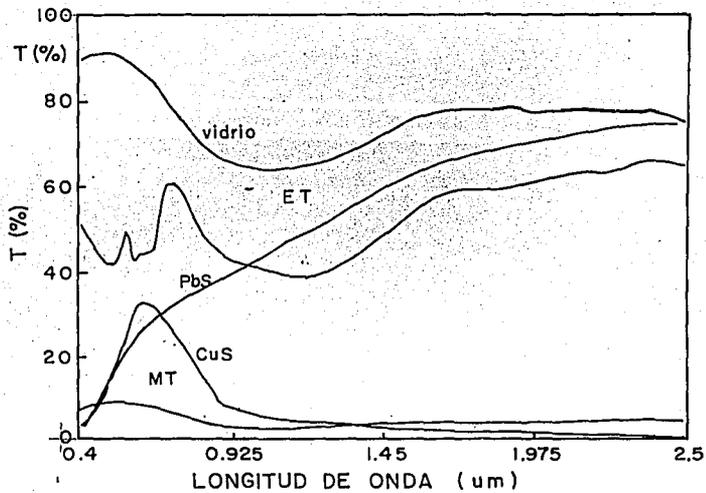
conversión fototérmica, sobre sustratos metálicos [31]. Así también el Cu_xS , que ha sido empleado en la formación de celdas solares [32,33,34] junto con el CdS. De igual forma el Bi_2S_3 [35], el SnS [36], el TlS [37], CuSe [38], que han mostrado algunas características ópticas adecuadas y pudieran ser utilizados como controladores de la radiación solar.

El Grupo de Sistemas Fotovoltaicos del Laboratorio de Energía Solar ha sido el primero en proponer tanto el uso de los calcogenuros metálicos como el método de inmersión química para desarrollar recubrimientos que posean características similares a los controles de la radiación solar.

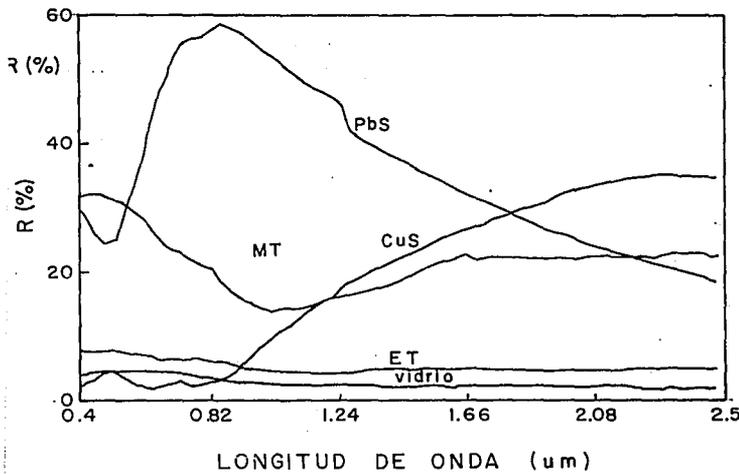
En trabajos reportados [39,40], se han mostrado las características ópticas de metales calcogenuros tales como el PbS y CuS. Estos compuestos muestran además una gama de colores que permiten una utilidad arquitectónica importante. La superioridad óptica que muestran estos materiales, con respecto a los del tipo comercial, se manifiesta en la Figura 1.5, en donde aparecen las características espectrales de la transmitancia y reflectancia para dichas muestras. Así mismo, se muestran los valores ópticos para los recubrimientos comerciales, disponibles en México.

Las películas delgadas de sulfuro de bismuto [41], son otro ejemplo importante de materiales que pueden ser empleadas como controladores solares. Dichas películas siguen el mismo proceso de preparación por depósito químico por inmersión, sin embargo se ha obtenido un mejor control de las características ópticas si de ésta se realiza un segundo depósito de Cu_xS [42], con el cuál se podrá reducir en un 68% la radiación solar incidente.

Las películas delgadas a base de $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$, poseen características ópticas que permiten su uso para este mismo propósito [43]. Su preparación se realiza utilizando la descomposición térmica de los compuestos CdSe y CdTe en una cámara a una presión de 10^{-5} Torr.



(a)



(b)

Fig. 1.5 Características de (a) la transmitancia T y (b) la reflectancia (R) como función de la longitud de onda, para muestras comerciales (metalizadas MT y entintadas ET [26]) y películas delgadas de CuS y de películas delgadas de PbS. Las condiciones de depósito se mencionan en [39]

1.2.2 Recubrimientos denominados reflectores del calor.

Como ya se ha mencionado, en climas fríos es necesario contar con recubrimientos que posean alta transmitancia en el visible y cercano infrarrojo, junto con altos valores de la reflectancia en esta última región. Esto proporciona una buena iluminación natural con mínimas pérdidas de calor al interior de la edificación. La Fig. 1.6 muestra las características ópticas ideales para este tipo de propósitos. Notese que la diferencia entre los controladores de la radiación solar y los espejos de calor la marca los valores de la transmitancia y la reflectancia, dentro de algunos intervalos del espectro electromagnético. Por ejemplo la transmitancia debe ser alta, para los espejos de calor, en una longitud de onda desde 0.3 hasta 3 μm , mientras que su reflectancia prácticamente debe ser cero en el mismo intervalo.

La configuración esencial de estos materiales es del tipo dieléctrico/metal/ dieléctrico, como son los óxidos metálicos envenenados. Los diferentes niveles de envenenamiento causan un cambio gradual en las propiedades ópticas. Así por ejemplo, la película de $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$, con un espesor de 0.36 μm y encima de ésta otra de MgF_2 , con un espesor de 0.1 μm , sobre un sustrato de vidrio, elaboradas con la técnica de evaporación [44], poseen características ópticas muy similares a las mostradas en la Fig. 1.6.

El ZnO, preparado por erosión iónica con radiofrecuencia, se envenena con Al erosionado iónicamente a corriente directa, sobre un sustrato de CaF_2 , el que ha mostrado tener características ópticas adecuadas para este propósito [45]. Algunos otros materiales, como el CeO_2 , elaborado mediante el mismo método, presenta similares propiedades [46]. El TiN [47,48], elaborado por erosión iónica reactiva, pueden utilizarse como recubrimientos reflectores del calor.

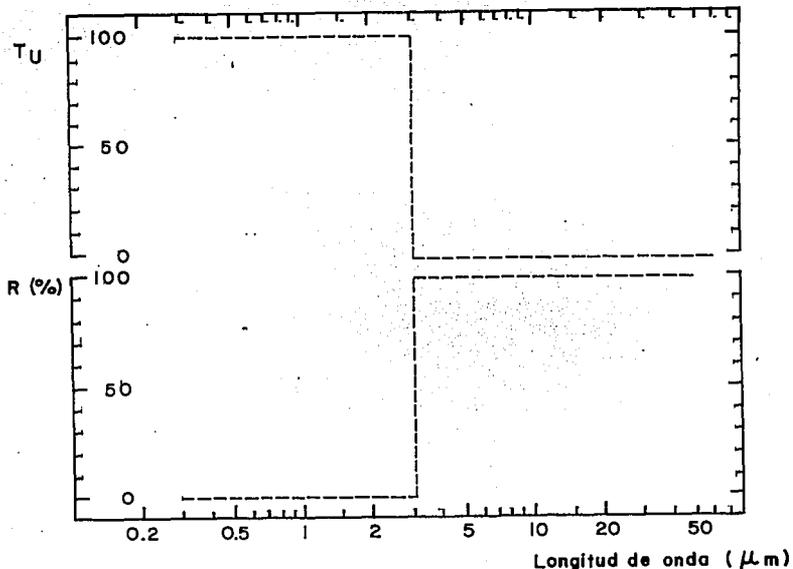


Fig. 1.6 Características ópticas ideales para un espejo de calor que puede ser empleado como recubrimiento, sobre sustrato de vidrio para su uso en edificaciones.

1.2.3 Recubrimientos denominados ventanas inteligentes.

Este tipo de recubrimientos, denominados ventanas inteligentes, comprende una serie de materiales que poseen diversas características ópticas, las cuales cambian de acuerdo a diversos factores externos, como son la temperatura ambiente, intensidad de la radiación incidente, aplicación de voltaje, etc. De acuerdo a estos cambios se han clasificado en electrocrómicos, termocrómicos, fotocromicos. A continuación se mencionan algunas características de ellos, así como algunos avances recientes.

1.2.3.1 Recubrimientos electrocrómicos.

Los óxidos de metales de transición (W, V, Ni, Mo, Tl, Ir, etc.), presentan el fenómeno de electrocromismo, el cuál se basa en el cambio de las propiedades ópticas debido a la inyección ó extracción de iones [49].

Los recubrimientos electrocrómicos son dispositivos que se construyen de manera tal que pueda aprovecharse dicho fenómeno de electrocromismo. El

arreglo se puede formar mediante la unión de cinco capas con las siguientes características: dos capas conductoras transparentes, una capa electrocrómica, una capa compuesta de solución de iones conductores y un almacenador de iones. Un esquema de dicha configuración se muestra en la Fig. 1.7.

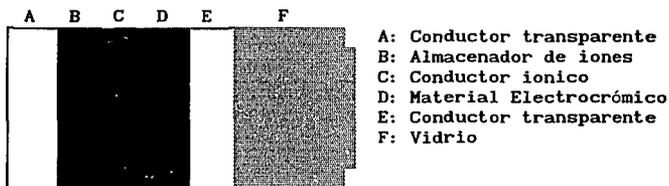
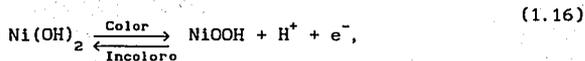
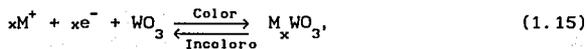


Fig. 1.7. Diseño básico de un recubrimiento electrocrómico para elaborar "ventanas inteligentes" [49].

Cuando dicha celda se ilumina con radiación solar, se provocan cambios en la coloración del dispositivo. Estos cambios se deben al paso de iones de la capa almacenadora de iones, a través de la capa con solución conductora y después por la capa electrocrómica. Dicho flujo de iones ocurre debido a que se aplica una diferencia de potencial al dispositivo, mediante los conductores transparentes. Las reacciones químicas que ocurre para el caso del óxido de tungsteno [50] y el de níquel [51] son las siguientes:



donde M^+ puede ser H^+ , Li^+ , Na^+ , etc.

En el conductor iónico pueden emplearse materiales como, LiF , $LiAlF_4$, $LiNbO_3$, etc. ó capas de polímeros conductores. Como capas transparentes se emplea al $In_2O_3:Sn$ ú otros óxidos semiconductores envenenados. El voltaje aplicado es de $\pm 1-10$ V. La Figura 1.8 muestra la configuración más conocida de este tipo de dispositivos.

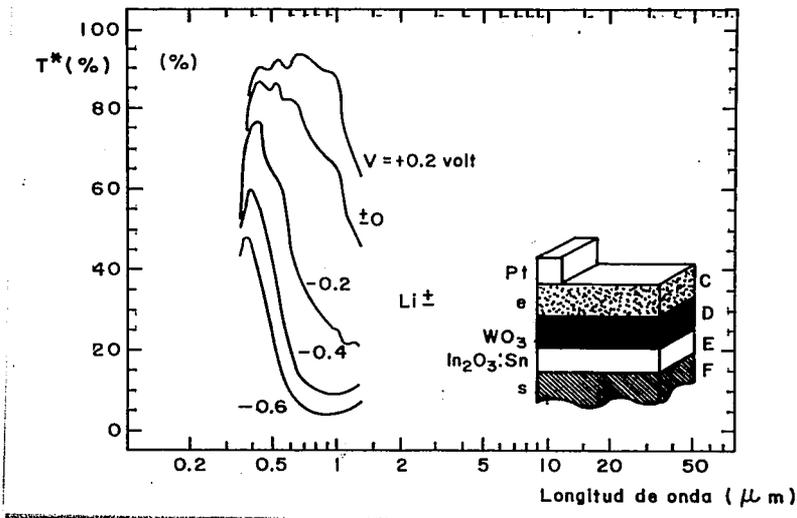


Fig. 1.8 Transmittancia espectral como función del voltaje, para un dispositivo electrocrómico a base de WO_3 sumergido en un electrolito de Li^+ [52]. Las letras F, D, E, etc. se refieren a la Fig. 1.7.

El WO_3 , junto con los óxidos de metales de transición (CoO , MnO , SnO , Co_3O_4 , Ir_2O_3), ha sido estudiado [53] para formar sistemas similares al de la Fig. 1.8. El $\text{WO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ en contacto con TiO_2 puede reducirse a $\text{WO}_{2.96} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, si se ilumina la celda con luz ultravioleta, dicho cambio sugiere una transferencia de un electrón [54]. Recientemente se ha logrado construir una celda empleando los siguientes materiales; Cuarzo/Película Semitrans /Etanol / WO_3 / vidrio ITO, con ella se han logrado cambios reversibles en sus propiedades ópticas y eléctricas [55].

Utilizando el método de preparación sol-gel, se han elaborado dispositivos que han demostrado una vida útil de hasta seis meses [56].

Una forma de mejorar la eficiencia de estos dispositivos, es empleando materiales ópticos pasivos, con los cuales se evita las reacciones de óxido-reducción que ocurren con los demás materiales. Algunos trabajos en este sentido [57] han mostrado sus ventajas.

Por otro lado, algunos otros materiales electrocrómicos empleados en sustitución del WO_3 , ha sido el V_2O_5 , con excelentes resultados [58].

1.2.3.2 Recubrimientos termocrómicos.

Los materiales como el VO_2 , sufren una transformación de sus propiedades ópticas, al elevar su temperatura. Esto se debe a una transformación estructural que experimenta dicho compuesto. La temperatura a la cuál ocurre dicho cambio se denominada crítica τ_c . Por debajo de ésta, el compuesto se comporta como un semiconductor transparente, mientras que por arriba de ella, se observa un comportamiento metálico.

La temperatura crítica del VO_2 ocurre a los 68°C . Si se desea aprovechar ésta transformación en las ventanas de edificaciones, entonces será necesario que dicha temperatura crítica se reduzca. Para ello se pueden realizar el siguiente cambio: reemplazar la molécula de oxígeno por una de fluor, mediante la inducción de esfuerzos mecánicos ó mediante el depósito de una capa antirreflejante como el SnO_2 . La Figura 1.9, muestra un ejemplo del cambio que sufre la transmitancia cuando se agrega fluor al VO_2 a diferentes temperaturas.

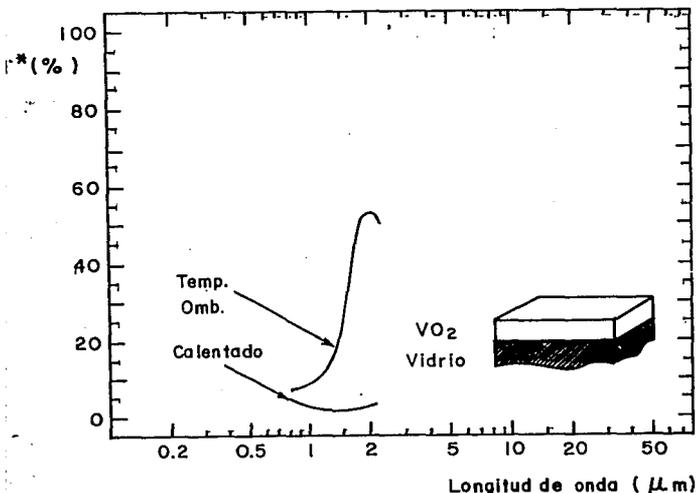


Fig. 1.9 Valores de la transmitancia óptica para un recubrimiento termocrómico, a base de oxifloruro de vanadio, a diferentes temperaturas. El sustrato utilizado es vidrio con bajo contenido de hierro [59].

1.2.3.3 Materiales Fotocrómicos.

Los materiales fotocrómicos son aquellos que cambian sus propiedades ópticas al iluminarlos con radiación solar, dicho cambio produce lo que se ha denominado selectividad espectral. Dependiendo del tipo de material empleado es el tipo de respuesta óptica. Así por ejemplo, la aplicación más común es en la construcción de lentes de protección, en objetos de ornamento, etc.. La mayoría de estos se hacen a base de compuestos inorgánicos y principalmente orgánicos. Por ejemplo, en el caso de los compuestos denominados spiroxazina preparados [60] sobre sustratos de plástico del tipo del acetato de celulosa butareno. Las características de su transmitancia, se muestran en la Fig. 1.10. En ella se observa el efecto que se produce sobre esta propiedad cuando se ilumina la película.

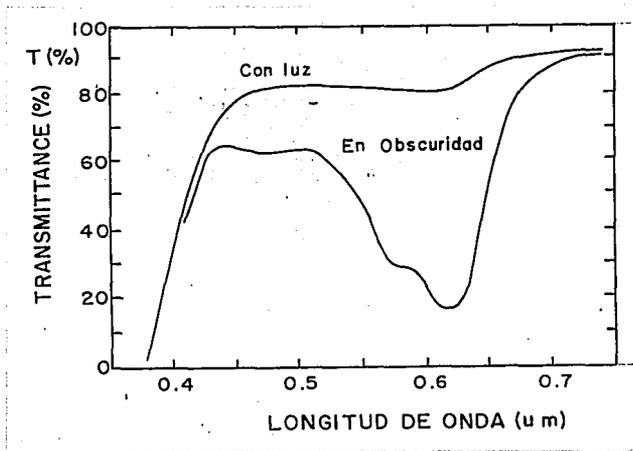


Fig. 1.10 Transmitancia óptica de una película plástica con aditivos fotocrómicos, cuando se ilumina (a) y cuando no esta iluminada (b) [60].

1.3 La técnica de depósito químico.

El desarrollo técnico de los diversos métodos para la elaboración de películas que presentan selectividad espectral, se ha incrementado fuertemente en los últimos años, debido a sus aplicaciones en una serie de dispositivos ópticos y optoelectrónicos. Las técnicas empleadas para su preparación son muchas y muy variadas; erosión iónica con campo magnético, implantación iónica, descomposición química en fase vapor, etc.. Sin embargo muchas de ellas solo permiten la fabricación de estos materiales en áreas pequeñas. Esto representa una limitante para su aplicación en la Energía Solar, ya que deberán emplearse métodos de preparación que permitan construir dispositivos en áreas grandes.

La técnica de elaboración a base de depósito químico, es quizá uno de las técnicas más populares para elaborar diversos tipos de materiales. Precisamente, dentro de las ventajas que posee se encuentra la posibilidad de utilizarla para realizar depósitos en áreas grandes.

Dicha técnica puede dividirse en:

la galvanoplastia que permite la preparación de metales, la cuál consiste en una solución electrolítica por la que se aplica una corriente eléctrica mediante un ánodo y cátodo.

la anodización, que permite el crecimiento de óxidos metálicos dentro de una celda electroquímica.

el rocío pirolítico, que se basa en la descomposición de una solución química, aplicada en forma de rocío, sobre un sustrato caliente, con el fin de elaborar policristales.

el sol-gel, para la formación de óxidos metálicos, mediante la inmersión de un sustrato a velocidad constante, en una solución química adecuada, y su posterior horneado.

la precipitación controlada y crecimiento por solución, para la formación de películas, mediante una reacción ión por ión, utilizando un agente complejante adecuado.

crecimiento térmico, para la formación de películas sobre sustratos metálicos en presencia de gases reactivos.

En todos estos procesos, la principal característica, la constituye la presencia de una reacción química que permite la formación, sobre diferentes tipos de sustratos, del material deseado. Muchos de éstos, no pueden ser aplicados para la elaboración de materiales selectivos útiles en ventanas

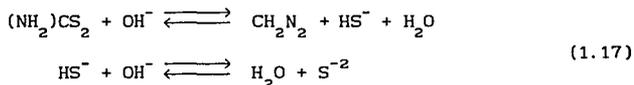
debido principalmente a que, en algunos casos se requiere de sustratos del tipo opaco.

Dentro de las técnicas anteriormente descritas, el crecimiento en solución es uno de los métodos de preparación que permite la fabricación de materiales en áreas grandes y bajo costo de calcogenuros metálicos. Las características ópticas de dichos materiales, depositados por este método son adecuadas para su empleo como recubrimientos controladores de la radiación solar.

1.3.1 Preparación de calcogenuros metálicos por inmersión química.

La mayoría de los metales, y especialmente los de transición, reaccionan directamente con los elementos del grupo VIA, de la tabla periódica, y en especial con el S y Se, formando compuestos binarios con diferentes tipos de estructuras. Los compuestos más conocidos se forman entre el metal y azufre. Pero también pueden realizarse con el Se y Te; y a todos ellos se les conoce como calcogenuros metálicos.

El método de preparación que se emplea comunmente se refiere al depósito químico por precipitación de sales insolubles de azufre, sin embargo es idéntico con el Se. Por lo que es necesario proveer los iones a la reacción, para formar el correspondiente sulfuro o selenuro metálico. Para ello se recurre al uso de un medio alcalino, utilizando NaOH; esto además permite que dicha disociación ocurra dentro de un pH 10-11. Los compuestos que se utilizan con mayor frecuencia para proporcionar dichos iones son, en el caso del azufre la tiourea ó tioacetamida; para el selenio el selenosulfato de sodio. La reacción de disociación que se lleva a cabo (tomando como ejemplo a la tiourea) es la siguiente [61]:



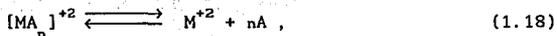
Esta reacción proporciona los iones de S^{2-} , que en contacto con alguna sal metálica forman el sulfuro, y de igual forma el selenuro forma los iones Se^{2-} .

La principal limitación en la formación de dichos compuestos es que el producto iónico (PI) debe ser mayor al producto de solubilidad (PS), con lo cual ocurrirá la precipitación y entonces la formación del compuesto [61].

1.3.2 Formación de películas delgadas de metales calcogenuros.

La formación de los metales calcogenuros, ocurre en forma de precipitado al reaccionar una sal metálica y un compuesto a base de sulfuro, teluró ó selenuro. Durante dicha reacción, debe formarse la película delgada, por lo cuál es necesario colocar un sustrato, que generalmente es el vidrio, para que sobre él crezca la película. Dependiendo del metal calcogenuro a formar, será la velocidad de reacción.

Es posible controlar la velocidad de crecimiento, utilizando compuestos químicos denominados agentes complejantes neutros con metales divalentes, los que permitan la formación de un complejo metálico intermedio durante la reacción química, de acuerdo a:



en donde M representa al metal y A al tipo de agente complejante, n es el número de A involucrado en la formación del complejo. Los diferentes agentes complejantes son compuesto tales como la EDTA, NH_3 , CN^- , etc., una lista completa se podrá encontrar en [62].

Entonces, de esta manera ocurre una reacción ión por ion, la que permite la formación de películas sobre el sustrato de vidrio, con un espesor que puede ser controlado mediante los diferentes parámetros que afectan al método de depósito. Para una ventana eficientemente energética, los espesores deberá ser menores a 1 μm . [61], con lo cual es suficiente para obtener un recubrimiento con propiedades ópticas selectivas.

Es necesario mencionar que las películas delgadas son capas con un espesor menor a 1 μm y mayores a 1 nm. [63].

1.3.3 Parámetros de depósito de los metales calcogenuros.

En la preparación de las películas delgadas, la cinética de crecimiento está determinada por el proceso ión por ión, que se verifica en sitios de nucleación del sustrato. Dicho crecimiento presenta tres regiones de importancia. Primero la de incubación, en la que se inicia el crecimiento de la película sobre los sitios de nucleación, durante esta etapa no se observa un incremento importante del espesor. En la segunda región, el espesor se incrementa rápidamente, hasta que la rapidez de crecimiento iguala a la

rapidez de disolución, es decir $PI < PS$. En la tercera región se observa un incremento prácticamente constante del espesor, el cuál se denomina espesor terminal, a partir del cuál, por más tiempo que se deje el sustrato dentro de la solución, no habrá incremento alguno de dicho espesor.

Existen diferentes formas de incrementar el espesor, de un calcogenuro metálico. Una de ellas es mediante un proceso de sensibilización, que consiste en realizar uno, dos o más depósitos sobre un mismo sustrato, utilizando cada vez soluciones químicas recién preparadas.

En la Figura 1.11 se muestra la cinética de crecimiento de las películas delgadas por inmersión cuando (a) no se han sensibilizado y (b) sensibilizadas.

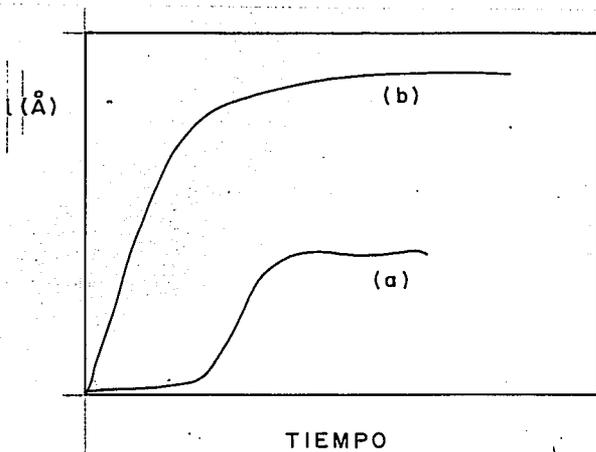


Fig.1.11 Cinética típica de crecimiento para películas elaboradas por solución química, en sustratos (a) sin sensibilizar y (b) sensibilizados [61].

La sensibilidad al sustrato influye en la cinética de crecimiento. Además es importante destacar que los parámetros de depósito, tales como; la naturaleza de la sal, el tipo de agente complejante, el valor del pH, la temperatura del baño y del sustrato, así como el tipo de sustrato, la afectan fuertemente. Cada uno de ellos tiene un efecto importante sobre las características físicas de los depósitos.

CAPITULO II

TÉCNICAS DE DEPÓSITO Y CARACTERIZACIÓN DE RECUBRIMIENTOS COMO CONTROLADORES DE LA RADIACIÓN SOLAR ELABORADOS POR DEPÓSITO QUÍMICO

	página
2. Introducción.	33
2.1 Equipo y condiciones experimentales para el depósito de recubrimientos en áreas grandes	33
2.1.1 Proceso para el depósito químico de películas delgadas de metales calcogenuros	34
2.1.2 Tipos de sustratos empleados para el depósito de áreas grandes y pequeñas	35
2.1.3 Método de limpieza para los sustratos	36
2.1.4 Optimización en la posición de los sustratos de área grande	37
2.2 Condiciones para el depósito químico de las películas delgadas	39
2.2.1 Películas delgadas de CuS sobre sustratos de vidrio	40
2.2.2 Películas delgadas de PbS sobre sustratos de vidrio	41
2.2.3 Películas delgadas de NiS sobre sustratos de vidrio	43
2.2.4 Películas delgadas de ZnS sobre sustratos de vidrio	44
2.3 Técnicas de caracterización	46
2.3.1 Evaluación de la transmitancia óptica y reflectancia especular	46
2.3.2 Evaluación de los parámetros de control solar y Análisis térmico para el diseño de recubrimientos como controladores de la radiación	48
2.3.3 Medidas de transmitancia total con fotoreistor	50
2.3.4 Evaluación de la emitancia térmica ϵ_{th}	51
2.3.5 Medida de espesores	51
2.3.6 Microscopía electrónica de barrido	52
2.3.7 Tipo de estructura y tamaño de grano	52
2.3.8 Análisis por medio de espectroscopía de rayos X	53
2.3.9 Caracterización eléctrica	54
2.3.10 Técnica de horneado	54
2.3.11 Medidas de dureza	54
2.3.12 Evaluación de la transmitancia mediante Piroheliómetro	55

2. Introducción.

La técnica empleada para el depósito de películas delgadas de metales calcogenuros es la de crecimiento en solución ó depósito químico. Con esta técnica es posible la realización de depósitos tanto en áreas pequeñas como grandes (mayores a 1 m^2).

Como se ha mencionado anteriormente, las técnicas usuales de preparación que se han empleado para la elaboración de materiales útiles en la fabricación de dispositivos empleados para el aprovechamiento de la Energía Solar, sólo es posible emplearlas para depositar áreas pequeñas. En cambio, con la técnica de crecimiento por solución es posible la fabricación de materiales en grandes áreas y con bajo costo, por lo que resulta muy conveniente utilizarla.

En trabajos realizados por el Grupo de Sistemas Fotovoltaicos, desde 1989 se ha reportado el uso de dicha técnica para el desarrollo de recubrimientos que permiten un adecuado control de la radiación solar en las edificaciones, empleando para ello a calcogenuros metálicos.

En la primera parte del presente Capítulo se realiza una descripción de la técnica y la infraestructura desarrollada con el fin de realizar dichos recubrimientos en áreas grandes. El equipo empleado permite la fabricación de películas delgadas de aproximadamente 0.7 m^2 , tanto para una sola capa como en multicapas. En la segunda parte se hace mención de las diferentes condiciones de depósito logradas para cada uno de los baños químicos utilizados. Por último, en la tercera parte se describen las diferentes técnicas de caracterización: óptica, estructural y eléctrica, empleadas a lo largo del presente trabajo.

2.1. Equipo y condiciones experimentales para el depósito de recubrimientos en áreas grandes.

A pesar de que la técnica de depósito químico por crecimiento en solución es muy simple y no requiere de una infraestructura costosa, es necesario considerar las diversas condiciones de depósito que influyen en la reproducibilidad y las características ópticas. Entre ellas se encuentra el tipo, la limpieza y la calidad óptica del sustrato utilizado y la inclinación del dispositivo experimental durante el crecimiento. A continuación se describirá el equipo de depósito desarrollado para áreas grandes y posteriormente se hará mención de los diversos factores que afectan al depósito.

2.1.1 Proceso para el depósito químico de películas delgadas de metales calcogenuros

La infraestructura utilizada en este trabajo para el depósito en áreas grandes de metales calcogenuros, consiste en una mesa hecha a base de estructura tubular, la cual se inclinó a 5° respecto a la horizontal. El área de dicha mesa es de 1.5 m^2 ($1.5 \times 1.5 \text{ m}$), con una altura de 1.20 m. Sobre ella se colocó una placa de madera triplay de 4 mm de espesor que sirve de soporte de las placas de vidrio que se depositen.

El procedimiento empleado para la elaboración de una película es como sigue:

a) Se limpian adecuadamente dos placas de vidrio, siguiendo el procedimiento marcado en la sección 2.1.3. El área de ambas placas debe ser la misma.

b) Se colocan las dos placas sobre la mesa, separándolas una de la otra mediante un tubo de poliuretano de 4 mm de diámetro, como se muestra en la Fig. 2.1.

c) Se sujetan las dos placas con una serie de prensas manuales, a lo largo de toda el área a depositar, procurando ejercer la misma presión a lo largo de todo el dispositivo.

d) Se introduce la solución química, mediante una bomba del tipo peristáltica, cuidando que la solución se introduzca de la parte baja a la alta.

e) Se remueve la solución química, una vez que se ha alcanzado el tiempo deseado, de forma rápida, removiendo todas las prensas casi simultáneamente. La solución se colecta en unas charolas que se colocan alrededor del dispositivo experimental, y se lava perfectamente la película.

f) Si se desean realizar depósitos múltiples, entonces se utiliza la placa superior ya depositada y se comienza desde el principio.

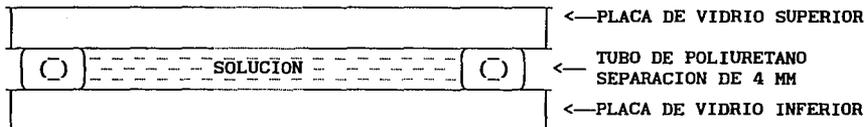


Fig. 2.1 Diagrama esquemático del método empleado para el depósito de las películas delgadas en áreas grandes.

Actualmente se emplean prensas mecánicas como sistema de sello para evitar fugas de solución química. Dicho sistema no es el más adecuado para ejercer una presión uniforme sobre el arreglo, sobre todo si realizan depósitos en áreas grandes (mayores a 0.7 m^2). Se está trabajando en el diseño de un nuevo sistema de sellado a base de prensas tipo muesca con las que se podrá ejercer una presión similar a lo largo de todo el costado del arreglo, con la particularidad de poderlo abrir rápidamente.

Dependiendo del área a depositar se sugiere colocar una serie de placas de vidrio extras sobre la placa superior del arreglo, esto es con el fin de evitar que la presión hidrostática del líquido incremente la separación entre las placas.

Para introducir la solución química entre las placas (Fig. 2.1), se utiliza una bomba del tipo peristáltica, marca Cole-Palmer modelo 7553-20, la cual se conecta a un tubo de poliuretano que se introduce en dicho arreglo: un extremo se coloca en la parte inferior de las placas. Se ha escogido esta forma debido a que se tiene un mejor control sobre el flujo de entrada, ya que de esta manera se evita el crecimiento inadecuado de la película. Como se sabe, desde el momento en que se prepara la solución se inicia la reacción química, por lo que el tiempo de llenado debe ser lo más corto posible, para evitar que durante éste haya crecimiento de la película y por ende del espesor.

Una vez alcanzado el tiempo necesario para realizar el depósito, la solución debe removerse lo más rápido posible, puesto que el dejarla un tiempo mayor puede causar la formación de "manchas" sobre el sustrato. Se ha encontrado que el quitar todos los sellos al mismo tiempo es el método más adecuado, dejando que la solución escurra por las orillas del arreglo y la que se colecta en una tina colocada por debajo de las placas de vidrio.

2.1.2 Tipos de sustratos empleados para el depósito de áreas grandes y pequeñas.

El sustrato que se utiliza es el vidrio, siendo éste de dos tipos; los denominados portaobjetos y los comerciales. El primero tiene las siguientes dimensiones 76 mm X 26 mm X 1 mm., y con éste se realizan las pruebas preliminares, es decir, depósitos en los cuales se realizan los estudios sobre las condiciones de preparación más adecuadas de los materiales para su uso como controladores de la radiación solar. Estas condiciones incluyen la temperatura de depósito, tiempo de depósito, posición del sustrato dentro del baño químico, homogeneidad de las películas, etc.. Bajo condiciones óptimas de

preparación, los depósitos se someten al estudio de caracterización para determinar sus propiedades ópticas y eléctricas, tanto en configuraciones simples como de multicapa.

Los sustratos del tipo comercial que se emplean para realizar depósitos en áreas grandes son de los siguientes espesores 4, 5 y 6 mm., y el área mínima de depósito, con este tipo de vidrio es de 0.16 m^2 y la máxima de 1 m^2 .

Los vidrios que se emplean para áreas grandes son adquiridos en el mercado nacional. El método de fabricación es el denominado por flotación [26], que en general presenta una mejor calidad óptica que los elaborados por rolado.

Los valores de la transmitancia para el vidrio claro del tipo comercial se encuentran entre un 82 y 85%, dependiendo del espesor y el método de preparación (ya sea rolado ó por flotación). Dichos valores pueden disminuir, del orden de 1% menos, si no se realiza una limpieza, tanto inorgánica como orgánica. A continuación se propone el método de limpieza que ha dado mejores resultados.

2.1.3 Método de limpieza para los sustratos.

Para obtener un depósito homogéneo y de buena calidad debe procurarse además de una metodología de depósito adecuada, seguir un proceso de limpieza muy riguroso, que permita asegurar que los sustratos se encuentran libres de cualquier contaminación, ya sea inorgánica u orgánica. Para ello se ha diseñado un procedimiento que consta de los siguientes pasos:

- i) lavar los sustratos de vidrio con detergente y esponja, para no rayar al vidrio, esto se realiza dos veces.
- ii) enjuagar los sustratos con agua abundante.
- iii) sumergir los sustratos en una solución ácida de dicromato de potasio y ácido sulfúrico durante 20 min. aproximadamente. (esto es con el fin de eliminar cualquier rastro de grasa que pudiese quedar sobre los vidrios al manipularlos).
- iv) enjuagar con agua abundante.
- v) secar con aire

Esta secuencia en el proceso de limpieza se utiliza para ambos tipos de sustratos, tanto para los empleados en áreas grandes como pequeñas.

Para el caso de lavado en áreas grandes, el ácido se aplica directamente

al vidrio mediante guantes especiales. Se enjuagan con agua abundante y secan con aire.

La protección contra el polvo y la humedad se realiza colocándolos en un desecador, para los portaobjetos, y en el caso de las áreas grandes, se les coloca un papel y se les apila.

La manipulación debe realizarse con guantes de plástico para evitar cualquier contaminación por grasa.

2.1.4 Optimización en la posición de los sustratos de área grande.

Como producto de la reacción química que se verifica en cada una de las soluciones, se observa la formación del precipitado respectivo. La cantidad de material precipitado es mayor, si la cinética de reacción lo es también. Así por ejemplo, se ha visto que durante la formación de las películas de NiS, se genera una gran cantidad de precipitado, a tiempos de crecimiento son cortos (del orden de 1 a 1:30 hrs.).

Dicho material desciende por las paredes de las placas de vidrio, acumulándose en el fondo de éste. En el de áreas pequeñas, se acumula en el fondo del vaso de precipitado, mientras que en áreas grandes se acumula en el fondo del arreglo. Un exceso de precipitado perjudica notablemente a la homogeneidad de los recubrimientos, ya que su acumulación en ciertas regiones del mismo produce la presencia de pequeños manchas.

Dicho problema se presenta fuertemente en los depósitos de áreas grandes, probablemente debido a que el espacio entre las placas es muy reducido, llenándose rápidamente por el precipitado. Si el depósito se realiza con el arreglo, mostrado en la Fig. 2.1, y se inclina 80° respecto a la horizontal, aparece una serie de pequeñas manchas sobre el sustrato, ver Fig. 2.2 (a), producto de la acumulación del precipitado; mientras que si se inclina a 5° , éstas desaparecerán, como se podrá ver en la Fig. 2.2 (c), la cual se refieren a las películas de PbS, sobre sustratos de vidrio comercial de 5 mm de espesor.

Se puede observar de esta misma figura que el tamaño de las manchas, no es grande, sin embargo cuando se emplea a este primer depósito como sustrato en el que se realizarán posteriores depósito de películas, entonces la inhomogeneidad afectará negativamente los valores ópticos de la configuración realizada.

En la tabla 2.1, se resumen las observaciones obtenidas sobre la formación de dichas manchas cuando se realizan los depósitos a diferentes

inclinaciones, para las películas de CuS, PbS, ZnS y NiS.

Fig. 2.2 Muestras de sulfuro de plomo depositadas sobre una placa de vidrio de 5 mm. de espesor, a temperatura de depósito de 25°C, y un tiempo de depósito de 90 min., utilizando un arreglo como el de la Fig. 2.1 inclinado a (a) 80°, (b) 45° y (c) 5° respecto a la horizontal.

Tabla 2.1. Observaciones encontradas cuando se realizan los depósitos a diferentes inclinaciones del dispositivo experimental (ver Fig. 2.1). Las condiciones de depósito de cada película se menciona en la secc. 2.2 de éste Capítulo.

Material	Inclinación 80° e [A]	Inclinación 45° e [A]	Inclinación 5° e [A]
PbS	700 La presencia de manchas es de relativa intensidad, su forma es tipo cúmulos.	600 Se observa una disminución de las manchas pero se observa una película de color blanca sobre la superficie.	500 La película se observa más homogénea, y la superficie más lisa.
CuS	2000 Pequeños cúmulos sobre la superficie hay cierta homogeneidad.	1000 Similares formas y tamaños de los cumulos, en menor cantidad.	800 La superficie no posee cúmulos, se observa gran homogeneidad.
ZnS	1000 No hay manchas pero se notan regiones con menor depósito. El color es plateado poco intenso.	900 El color, visto a la reflexión es más intenso las regiones sin manchas son mayores.	800 No hay manchas y el color es homogéneo.
NiS	1200 Se observan regiones con grandes manchas en forma de rayas. El color es café oscuro	1000 La cantidad y forma de las manchas disminuye. El color es café-plateado	500 Se observa la película homogénea de color café-plateado.

2.2 Condiciones para el depósito químico de las películas delgadas.

A continuación se describen las condiciones para el depósito químico de los diferentes compuestos de metales calcogenuros, indicando la composición química adecuada para obtener un recubrimiento que controle la radiación solar en las edificaciones. Se mencionan también, algunas consideraciones importantes para el crecimiento de dichas películas en áreas pequeñas y grandes.

2.2.1 Películas delgadas de CuS sobre substratos de vidrio.

El baño químico para la formación de este tipo de películas está constituido por una solución de cobre (II) a una concentración de 0.5 M., trietanolamina (TEA) diluida al 50% en volumen, hidróxido de amonio al 30% de concentración, solución de hidróxido de sodio NaOH 1 M., y solución de tiourea con una concentración de 1 M.

Para obtener un depósito homogéneo y de buena calidad debe procurarse seguir un proceso de limpieza, como el descrito en la sección 2.1.3.

Para el crecimiento de estas películas, se requiere la presencia de iones Cu^+ , Cu^{2+} y S^{2-} . La formación de los iones S^{2-} se logra mediante la hidrólisis de la tiourea (ecuación 1.15) en solución amoniacal a un pH entre 10 y 12. Dichos valores pueden ser controlados con el empleo de una solución 1 M de NaOH.

El equilibrio químico que se tiene es:



el cual puede ser desplazado en cualquier dirección a través de un proceso de complejación [62]. Se conoce que la constante de equilibrio ($K = (\text{Cu}^{+2}) / (\text{Cu}^+)$) es aproximadamente igual a 10^5 si se utiliza la etilendiamina (EN), y de 10^{-2} , cuando se emplea amoníaco; en este último caso se produce el compuesto iónico $(\text{Cu}(\text{NH}_3)_2)^+$, con lo que se verifica dicho desplazamiento del equilibrio.

La reacción que se realiza en la solución y la posterior formación de la película delgada, procede de la siguiente forma: la sal de Cu^{+2} se disuelve en el agua, dando como resultado la formación del siguiente compuesto $(\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6)^{+2}$ el cual se compleja mediante la adición de amoníaco NH_3 , para formar $[\text{Cu}(\text{NH}_3)(\text{H}_2\text{O})_5]^{+2}$, que cambia a una estructura final del tipo $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})]^{+2}$, la que depende de la disponibilidad de NH_3 .

Así mismo, la presencia simultánea de la TEA, NH_3 y tiourea, sugieren la formación de los siguientes compuestos $(\text{Cu}(\text{TEA})_n)^{+2}$, $(\text{Cu}(\text{NH}_3)_m)^{+3}$ y $(\text{Cu}_4(\text{Tu})_6)^{+4}$, que permitirán la formación del sulfuro de cobre [64].

En la preparación de estas películas se utilizaron diferentes cantidades volumétricas, que permiten la formación de las películas delgadas; dichas

cantidades se encuentran relacionadas con la concentración de cada constituyente utilizando la siguiente secuencia: Cu^{+2} , TEA, NH_3 , NaOH y Tu (Tiourea). Esta secuencia indica como se agregan los constituyentes en el baño químico, la que tiene que respetarse para lograr muestras homogéneas.

La composición del baño químico que presentó mejores resultados, desde el punto de vista de homogeneidad, y en la que se emplea como temperatura de depósito la ambiente y un tiempo de depósito de 3 horas, esta en la Tabla 2.2 [65]:

Tabla 2.2 Composición del baño químico para el depósito de películas delgadas de CuS sobre sustratos de vidrio

Cu^{+2} (0.5 M.)	-	5 ml.
TEA (50% Vol.)	-	2 ml.
NH_4OH (Conc.)	-	4 ml.
NaOH (1M.)	-	5 ml.
Tu (1 M.)	-	3 ml.
H_2O	-	31 ml.
Total		50 ml.

La composición reportada en la Tabla 2.2, se refiere a la utilizada en los depósitos sobre sustratos de vidrio del tipo porta-objetos. Sin embargo, se ha encontrado que es posible utilizar una dilución, de dicha composición hasta de un cuarto, sin afectar sustancialmente a los valores de las propiedades ópticas. Esto representa una ventaja desde el punto de vista económico debido a que es necesario una menor cantidad de reactivos, con lo que su industrialización resulta más viable. Algunos resultados empleando esta dilución, serán tratados en el Capítulo V. Se ha encontrado que para lograr la misma homogeneidad con esta dilución es necesario emplear el doble del tiempo, es decir 6 horas, con una temperatura de depósito T_D igual a la temperatura ambiente.

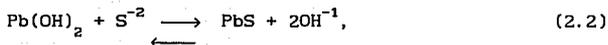
2.2.2 Películas delgadas de PbS sobre sustratos de vidrio.

Las películas delgadas de sulfuro de plomo se realizan a partir de un baño químico compuesto por: acetato de plomo ($\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) a una concentración de 1 M, tiourea (Tu) a una concentración 1 M, hidróxido de sodio a una concentración 1 M y trietanolamina a 1 M. La T_D que normalmente se

emplea es la ambiente, aunque se han realizado [66] depósitos a temperaturas diferentes a ésta, encontrándose resultados que no son satisfactorios desde el punto de vista de la homogeneidad y propiedades ópticas.

El tiempo de depósito empleado puede variar de 90 a 270 min., para obtener películas delgadas homogéneas.

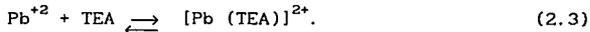
Durante la fase de nucleación, (ver sección 1.3.3) se promueve la formación de núcleos "críticos", mediante la participación de iones OH^{-1} y Pb^{+2} sobre la superficie del sustrato, estos iones pueden formar el compuesto $\text{Pb}(\text{OH})_2$, el cual reacciona con los iones S^{-2} , de la siguiente forma:



en donde la fase sólida $\text{Pb}(\text{OH})_2$ debe ser controlada [67]. Dicha fase se reduce mediante un incremento en la cantidad de iones, tanto de Pb^{+2} como OH^{-1} , de tal manera que el producto de solubilidad para el compuesto $\text{Pb}(\text{OH})_2$ no se exceda [68].

Si hay un exceso de iones OH^{-} dentro del baño, entonces se favorece la presencia del $(\text{Pb}(\text{OH})_4)^{2-}$ (plumbato). El control de los iones S^{2-} se logra mediante la hidrólisis de la tiourea (Tu), (ver reacción 1.15)

Por otro lado, la presencia de TEA ayuda a controlar la formación del compuesto $\text{Pb}(\text{OH})_2$, formando el ión complejo correspondiente:



El punto crucial para la optimización de este baño químico consiste en controlar la formación del plumbato, lo que puede realizarse con cantidades adecuadas de NaOH ó NH_4OH .

En este sentido se han realizado experimentos [69] de optimización que han recomendado el empleo del NaOH sobre el NH_4OH .

De las experiencias obtenidas para la preparación de estas películas, se encuentra que la mejor composición química es la reportada en la Tabla 2.3, puesto que se obtiene excelente homogeneidad en las películas. Es conveniente destacar que la T_D que se utiliza es la ambiente.

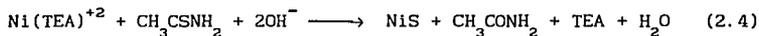
Tabla 2.3 Composición del baño químico para el depósito de películas delgadas de PbS sobre sustratos de vidrio.

Pb ⁺ (1 M.)	-	2.5 ml.
NaOH (1 M.)	-	10 ml.
Tu (1 M.)	-	3 ml.
TEA (1 M.)	-	2.5 ml.
H ₂ O	-	32 ml.
<u>Total</u>		<u>50 ml.</u>

La composición que se sugiere para el depósito en áreas grandes es idéntica a la anterior, por lo que esta última se considera la más adecuada.

2.2.3 Películas delgadas de NiS.

Los depósitos químicos de NiS se realizaron utilizando una solución de cloruro de níquel NiCl₂ · 5H₂O a una concentración de 0.5 M; una solución de trietanolamina (TEA) a 1.5 M; amoníaco NH₃ (aq.) con una concentración 3.5 M, solución de tioacetamida (CH₃CSNH₂) a una concentración 0.5 M. La secuencia de preparación es como se menciona. La reacción química involucrada en el proceso es la siguiente:



De acuerdo a como se sugiere en la literatura [70], la formación del ión complejo (Ni(TEA)_n)⁺² procede de la siguiente forma: la sal de níquel (II) forma un ión complejo del tipo (Ni(H₂O)₆)⁺², el cual fácilmente puede sustituir el ligante H₂O por el TEA, para formar el primero, (Ni(TEA)_n)⁺². La presencia de la tiourea en la solución permite el desplazamiento del ligante NH₃, para formar el NiS. Dicho proceso se realiza en un medio alcalino, que para este caso se logra con un exceso de NH₃ (acuoso).

Se realizaron diversas pruebas utilizando diferentes composiciones del baño químico con el fin de obtener aquél, que en el menor tiempo y con la menor cantidad de reactivos, produzca el depósito más homogéneo y estable, la

Tabla 2.4 muestra el resultado obtenido.

Tabla 2.4 Composición del baño químico para el depósito de películas delgadas de NIS sobre sustratos de vidrio.

Ni^{+2} (0.5 M.)	-	8 ml.
TEA (50% Vol.)	-	1 ml.
NH_4OH (50% Vol.)	-	10 ml.
TA (1 M.)	-	5 ml.
H_2O	-	26 ml.
Total		50 ml.

Los tiempos de depósito empleados, utilizando esta composición, se encuentran entre 60 y 90 min. y con los cuales se obtiene una coloración del tipo bronce, que aumenta su intensidad conforme se incrementa el tiempo de depósito. Una de las características importantes de esta reacción es la abundante formación de precipitado, lo que es indicativo de un rápido crecimiento de la película.

Respecto a la T_D utilizada, ésta se varió desde la ambiente hasta 50°C , empleando para ello una cámara (ver sección 2.3.10).

Al preparar la película en áreas grandes (desde 0.5 hasta 1 m^2) y pequeñas (las de un porta-objeto), se encontró que el principal parámetro que afecta a la homogeneidad de estas películas es la T_D .

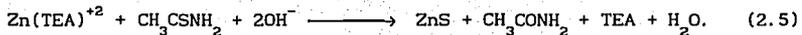
2.2.4 Películas delgadas de ZnS.

Para la preparación de las películas de ZnS se utilizan como reactivos el sulfato de zinc ($\text{ZnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) a una concentración 1 M; una solución buffer de $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ denominado pH 10; una solución de trietanolamina al 50% en volumen y una solución de tioacetamida a una concentración 1 M.

Al agregar iones del tipo Zn^{+2} en una solución buffer (pH = 10) se forma una solución lechosa, que indica la presencia del ión zincato (ZnO_2^{-2}), que puede representarse como $(\text{Zn}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O}))^-$, $(\text{Zn}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3)^-$ ó $(\text{Zn}(\text{OH})_4)^{-2}$. El ión zincato reacciona con la trietanolamina para formar el ión complejo $\text{Zn}(\text{TEA})^{+2}$, el cual se obtiene debido a que hay un desplazamiento del $(\text{Zn}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3)^-$ y del ión $(\text{Zn}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_5)^-$ que se forman simultáneamente en

la solución.

En presencia de bases fuertes como el amoníaco y tioacetamida, se favorece la formación del ZnS, de acuerdo a la siguiente reacción [62]:



La temperatura de depósito se varió desde la ambiente hasta 50°C, observándose que los recubrimientos hechos con la primera requerían de un tiempo de 6 h., mientras que a 50°C dicho tiempo se reduce a 2 h., para obtener películas homogéneas y estables.

El propósito fundamental en la elaboración de estas películas es el obtener una película delgada que sirva de sustrato para los siguientes depósitos y de esta manera incrementar la adherencia de las películas de NiS, CuS, PbS; sin detrimento de las propiedades ópticas. En base a esta necesidad, se realizó la optimización de los diferentes parámetros que influyen en su preparación. En la Tabla 2.5, se muestra la composición del baño químico encontrado, a partir de dicha optimización [71].

Tabla 2.5 Composición del baño químico para el depósito de películas delgadas de ZnS, sobre sustratos de vidrio.

Zn ⁺² (1 M.)	-	2.5 ml.
Sol. buffer (pH 10)	-	2.2 ml.
TEA (50% Vol.)	-	2.7 ml.
TA (50% Vol.)	-	1 ml.
H ₂ O -	-	41.6 ml.
<hr/> Total		<hr/> 50 ml.

2.3. Técnicas de caracterización.

A continuación se hará mención de las diferentes técnicas utilizadas en la caracterización eléctrica, estructural y óptica de las películas delgadas, tanto de configuración simple como de multicapa. Dichos estudios fueron realizados en muestras elaboradas sobre sustratos del tipo porta-objeto.

2.3.1. Evaluación de la transmitancia óptica y reflectancia especular

Para la evaluación de la transmitancia y reflectancia de todas las muestras elaboradas en este trabajo se empleó un espectrofotómetro UV-VIS-NIR de la serie 365, marca SHIMADZU de doble haz, el cual cuenta con una lámpara de deuterio y otra de tungsteno-iodo como fuentes de luz. Dicho instrumento cuenta además con dos aditamentos; uno para la medida de reflectancia especular y el otro para la difusa, para el primer caso se utiliza un espejo de aluminio evaporado, como referencia y en el segundo al BaSO_4 .

El procedimiento de medida consiste en comparar espectralmente los valores de transmitancia y reflectancia respecto a una referencia, en primer caso se emplea al aire, y para la reflectancia al espejo de aluminio evaporado. El intervalo de longitudes de onda para este equipo es de $0.19 \mu\text{m}$ hasta $2.5 \mu\text{m}$. Para el caso de la reflectancia difusa sólo es posible la medida de $0.338 \mu\text{m}$ a $0.85 \mu\text{m}$. Los datos se registran en una graficadora con que cuenta el instrumento y se grafican en un papel especial.

Estos datos posteriormente se transfieren a un disco flexible mediante un proceso de digitalización, el cual consiste en colocar la gráfica sobre la placa digitalizadora (Marca GRAPHTEC Mod. K63300), y mediante una plumilla oprimir los puntos de la gráfica que se quieren almacenar en el disco. Los datos son almacenados en un disco flexible para computadora. Como los datos así obtenidos están en referencia a las coordenadas de dicha placa digitalizadora, estos deberán modificarse para las coordenadas deseadas. Se han realizado algunos programas que permiten dicho cambio. En el Apéndice II se encuentran dichos programas.

2.3.2 Evaluación de los parámetros de control solar.

Es necesario referir la medida de transmitancia y reflectancia a la radiación solar (E_λ). Esto se logra multiplicando las funciones de la transmitancia (T_λ) ó reflectancia (R_λ), en porcentaje, evaluadas por el espectrofotómetro y la función de distribución para la radiación solar espectral (E_λ) [72], punto a punto. Los cálculos se realizan mediante

programas de computadora, los que se muestran en el Apéndice II.

Para poder comparar las características ópticas de los recubrimientos, es necesario definir las intensidades transmitida (I_T) y reflejada (I_R) para la región del visible y cercano infrarrojo, para un espectro solar apropiado, como [39]:

$$I_{T, \lambda_1 - \lambda_2} = \frac{1}{100} \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} E_{\lambda} T_{\lambda} d\lambda, \quad (2.6)$$

$$I_{R, \lambda_1 - \lambda_2} = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} E_{\lambda} R_{\lambda} d\lambda, \quad (2.7)$$

en donde $I_{\lambda_1 - \lambda_2}$ es la intensidad incidente para la radiación solar (AM2, AM1, etc.)

$$I_{\lambda_1 - \lambda_2} = \frac{1}{100} \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} E_{\lambda} d\lambda. \quad (2.8)$$

La transmitancia integrada (T^*) y la reflectancia integrada, en porcentaje para la región espectral $\lambda_1 - \lambda_2$ es

$$T_{\lambda_1 - \lambda_2}^* = 100 \frac{I_{T, \lambda_1 - \lambda_2}}{I_{\lambda_1 - \lambda_2}}, \quad (2.9)$$

$$R_{\lambda_1 - \lambda_2}^* = 100 \frac{I_{R, \lambda_1 - \lambda_2}}{I_{\lambda_1 - \lambda_2}}. \quad (2.10)$$

Las regiones en donde se reportan los valores de transmitancia y reflectancia especular, son el visible y el cercano infrarrojo; la región ultravioleta no se incluye debido a que el producto $E_{\lambda} T_{\lambda}$ ó $E_{\lambda} R_{\lambda}$ es muy pequeño comparado con el valor obtenido para las regiones del visible e infrarrojo.

Para este trabajo se ha tomado como referencia el valor de la masa de aire 2 (AM2), que es lo más adecuado para simular las condiciones de radiación en regiones con clima cálido.

La intensidad de la radiación transmitida y reflejada para una masa de aire 2 (AM2), en las diferentes regiones del espectro puede representarse en porcentaje de la radiación incidente, como sigue:

$$I_T(\text{uv}) = \frac{\int_{0.35}^{0.4} E_{\lambda} T_{\lambda} d\lambda}{754.27}, \quad (2.11)$$

$$I_T(\text{VIS}) = \frac{\int_{0.4}^{0.7} E_{\lambda} T_{\lambda} d\lambda}{754.27}, \quad (2.12)$$

$$I_T(\text{IR}) = \frac{\int_{0.7}^{2.5} E_{\lambda} T_{\lambda} d\lambda}{754.27}, \quad (2.13)$$

con relaciones similares para la reflectancia. La cantidad de 754.27 Wm^{-2} representa la intensidad de la radiación solar del tipo AM2. La radiación solar absorbida A^* puede expresarse como:

$$A^*(\%) = 100 - [I_T(\text{UV}) + I_T(\text{VIS}) + I_T(\text{IR}) + I_R(\text{UV}) + I_R(\text{VIS}) + I_R(\text{IR})]. \quad (2.14)$$

La radiación solar que se absorbe en la configuración vidrio-película, es emitida hacia los alrededores. Dependiendo de las propiedades de emisión (ver Apéndice I) del material de la película [73], será la cantidad de energía emitida. A continuación se describe brevemente el análisis térmico para estas configuraciones.

Análisis térmico para el diseño de recubrimientos como controladores solares de la radiación.

Las diferentes formas de transferencia de calor en los vidrios nos indican qué tipo de mecanismos son más importantes y como afectan éstos a las condiciones bioclimáticas de una edificación, cuando se expone a la radiación solar. Para entenderlos se debe partir de modelos que describan las ganancias

de calor, tanto al interior del vidrio como al exterior, y los parámetros que las afectan. En este sentido existen diversos modelos [74,75] que determinan dichas ganancias. Actualmente se trabaja en el Grupo de Sistemas Fotovoltaicos, en colaboración con el Grupo de Transferencia de Masa y Energía del LES, en el desarrollo de otro modelo, basado en las características ópticas de los recubrimientos de metales calcogenuros. A continuación se hará una breve exposición del mismo.

Para propósitos del análisis térmico de los recubrimientos realizados por depósito químico, es necesario realizar el balance de calor para el cálculo de la redistribución de la componente A^* , de la radiación solar al interior $Q(\text{int})$ y de la exterior $Q(\text{ext})$, suponiendo diversas consideraciones que han permitido sugerir un modelo matemático que describe el comportamiento térmico en estado estacionario [76].

En el modelo se considera los balances de energía, tanto por el lado externo como por el interno. Se recuerda que la posición como se colocan dichos recubrimientos se toma de la siguiente manera; la película delgada del metal calcogenuro se encuentra del lado interior, para evitar la degradación de la misma, y por el lado externo se encuentra el lado posterior de la placa de vidrio. Dichos balances resultan en las siguientes ecuaciones:

$$Q(\text{int}) = h_1(\theta_f - \theta_i) + \sigma \epsilon_f(\theta_f^4 - \theta_i^4), \quad (2.15)$$

$$Q(\text{ext}) = h_o(\theta_g - \theta_o) + \sigma \epsilon_g(\theta_g^4 - \theta_o^4), \quad (2.16)$$

donde $Q(\text{int})$ es el calor ganado al interior de la edificación y $Q(\text{ext})$ es el repelido por la configuración película-vidrio, h es el coeficiente de transferencia de calor, θ es la temperatura, σ es la constante de Stefan-Boltzmann, ϵ es la emisividad térmica y los subíndices g, o, i, f se refiere al vidrio, exterior, interior y película, respectivamente.

Empleando estos balances es posible definir el coeficiente de sombreado CS, para un vidrio como:

$$CS = \frac{Q(\text{int})(\theta_o) + GT_{\text{sol}}^* / 100 \text{ del recubrimiento}}{Q(\text{int})(\theta_o) + GT_{\text{sol}}^* / 100 \text{ del vidrio claro de 3 mm}}, \quad (2.17)$$

siendo T_{sol}^* la transmitancia integrada y G la potencia irradiada incidente.

De acuerdo a criterios comerciales [26], dicho coeficiente debe de ser menor a 0.3, para que el sistema recubrimiento-vidrio sea un excelente controlador de la radiación solar. Dicho coeficiente expresa en forma parcial las características de Idealidad, que fueron marcadas en la sección 1.2.1, por lo que no es posible considerarlo como un parámetro que pueda indicar la calidad de un recubrimiento respecto a otro.

Existe un factor desarrollado del análisis térmico, que indica de forma más directa la efectividad de cualquier recubrimiento controlador de la radiación [77] y que se denomina Factor de Rechazo Solar FRS, el cual se define como:

$$FRS = \frac{Q(\text{ext})(\theta_{\circ}) + GR_{\text{sol}}^{\bullet} / 100 \text{ del recubrimiento}}{G} \quad (2.18)$$

La cantidad en el denominador es el calor total transferido al exterior. La efectividad de cualquier recubrimiento es directamente proporcional al FRS, mientras que es inversamente proporcional al CS.

2.3.3 Medidas de transmitancia total con fotoresistor.

Utilizando un fotoresistor de CdS como detector, se construyó un dispositivo que nos permite evaluar la transmitancia para la región del visible $T^{\bullet}(\text{vis})$ conociendo la resistencia medida en el detector. El dispositivo cuenta con una fuente de luz, a base de una lámpara de tungsteno-halógeno, la que nos sirve para calibrar este dispositivo mediante el uso de un filtro de densidad neutra, de marca Oriel. La ecuación obtenida, a partir de dicha calibración es [78]:

$$\log I = 6.308 - 2.867 \log r + 0.183(\log r)^2, \quad (2.19)$$

de la cual podremos evaluar la transmitancia T_{LDR} que se define de la siguiente manera:

$$T_{\text{LDR}} = 100 \frac{I(r)}{I(r_{\circ})} \quad (2.20)$$

Dado que la fotorespuesta de la LDR está limitada a la región del visible [79] y que la distribución de la radiación espectral de la lámpara de tungsteno-halógeno es muy similar a la distribución AM2, es posible encontrar una relación entre $T^{\bullet}(\text{vis})$ y T_{LDR}^{\bullet} , la cual es:

$$T^{\circ}(\text{vis}) = 1.90 + 0.99 T_{\text{LDR}} \quad (2.21)$$

Al comparar estos valores con los que se obtienen por el espectrofotometro se ha encontrado buena concordancia [80].

2.3.4. Evaluación de la emitancia térmica ϵ_{th}

Para determinar los valores de la emitancia térmica de un material, éste se colocará debajo de un instrumento denominado emisómetro de la marca Devices and Service, mod AE, el cual mide la temperatura de equilibrio, entre la superficie del dispositivo y la superficie del material, al cual se le quiere determinar dicho valor. Debe realizarse una calibración previa utilizando para ello una pintura denominada Nextel de la compañía 3M. La medida se traduce a voltaje, y la relación entre los voltajes obtenidos, multiplicados por 0.93, que es una constante dada por el fabricante [81], nos da el valor de la emitancia. Este valor es válido para un intervalo de longitudes de onda entre 1 μm y 20 μm . La temperatura de equilibrio lograda con la referencia es de aproximadamente 28°C.

2.3.5 Medida de espesores.

Como se ha mencionado anteriormente (Capítulo I), los parámetros de depósito tales como tipo de agente complejante, valor del pH, la naturaleza de la sal, el tipo de sustrato, la temperatura del baño y sustrato son los que determinan la cinética de crecimiento para el caso del depósito de metales calcogenuros por la técnica de crecimiento por solución química. Una manera de controlar y/o conocer dicho crecimiento es mediante el control del espesor. Existen diversas técnicas [63] para realizar dicha medición, los del tipo eléctrico, de balance, de capacitancia, de microbalanza, ópticas, perfilométricas, elipsométricas, etc..

En las técnicas denominadas perfilométricas, se utiliza un dispositivo que contiene una aguja con punta de diamante de radio de 0.7 μm a 2 μm , la que ejerce una presión sobre la superficie en la película de 500 kilopascales/cm² (que corresponde a una masa de la punta de 0.1g.), moviéndose uniformemente a través de la superficie. Las irregularidades de la superficie provocan el movimiento vertical de la punta que se traduce en una señal eléctrica, que se amplifica y se imprime sobre un papel previamente calibrado. El espesor mínimo que puede determinarse con éste método es de 2.5 nm con una precisión de 2%. En el presente trabajo, las medidas de espesores han sido realizadas con un

perfilómetro marca Alfa-Step 100.

El procedimiento para evaluar los espesores en las muestras preparadas consistió en provocar una pequeña rayadura sobre la película y medir con este método la profundidad del escalón dejado por dicha rayadura. De esta forma se obtuvo un mejor resultado que si se enmascaraba una región del sustrato durante el crecimiento de la película.

2.3.6 Microscopía electrónica de barrido.

Para observar la morfología de la superficie, en las películas elaboradas en este trabajo, se recurrió al uso de la microscopía electrónica, en particular a la de barrido. El principio de dicha técnica descansa sobre el barrido periódico de la superficie por un haz deflectado con la ayuda de un dispositivo, similar a los usados en los cinescopios de las televisiones. Con esta técnica podemos observar la rugosidad y determinar el tamaño de grano realizando ampliaciones de la superficie. El dispositivo utilizado, en este trabajo, es de la marca Jeol, mod. JSM-T20, y pueden obtenerse ampliaciones hasta de 30,000 X.

2.3.7. Tipo de estructura y tamaño de grano.

Una de las clasificaciones que se distinguen de los materiales es de acuerdo a su cristalinidad y consiste en dividirlos en: policristalinas, monocristalinas y amorfas. Cada una de ellas presenta características particulares, las cuales pueden evaluarse mediante diversos métodos. Entre ellos se puede mencionar como el fundamental al análisis de difracción de rayos X. Este nos permite distinguir entre los tres tipos de estructuras. Aunque con él se pueden evaluar muestras en forma de polvos, es posible también utilizarla para películas delgadas, solo basta con aumentar la potencia en el filamento de la fuente que genera los rayos X.

El instrumento utilizado para la determinación de la estructura en las películas delgadas consistió en un Difractómetro marca Siemens mod. D500 con una radiación $\text{CuK}\alpha$ y un espectro 2θ desde 2 hasta 72° , dicho instrumento cuenta, además, con una computadora en la que se realiza la comparación de los espectros de difracción de la muestra a medir con los conocidos [82].

La determinación del tamaño de grano l , puede realizarse mediante la siguiente expresión [83]:

$$I = \frac{\lambda}{D \cos \theta} \quad (2.22)$$

en donde D es el semiancho de la línea de difracción más intensa, λ es la longitud de onda de los rayos X y θ es el ángulo promedio para ésta línea de difracción más intensa.

2.3.8. Análisis por medio de espectroscopia de fotoelectrones con rayos X.

Como un complemento para el análisis de la composición, se realizó el estudio de la superficie mediante la técnica denominada espectroscopia de rayos X, la cual consiste en la irradiación de las muestras mediante rayos X suaves monoenergéticos y el análisis de los fotoelectrones emitidos por éste proceso. Los rayos X utilizados, generalmente, son los de una fuente de MgK_{α} (1253.6 eV), los que penetran en la muestra hasta 10 μm . Debido a que el camino libre medio de los electrones en un sólido es pequeño, solamente los fotoelectrones que se emiten desde la parte superior, 100 Å (0.01 μm) de la película, podrán ser analizados. Dichos electrones emitidos tienen una energía cinética (E_k), que es igual:

$$E_k = h\nu - E_B - \Phi_s \quad (2.23)$$

en donde $h\nu$ es la energía del fotón, E_B es la energía de enlace de la órbita atómica, a partir de la cual los electrones son originados y Φ_s es la función trabajo del espectrómetro.

La energía de enlace puede considerarse como una energía de ionización del átomo para una capa en particular, existiendo una variedad de iones para cada tipo de átomo, a los cuales les corresponde una variedad de energías cinéticas de los electrones emitidos. Es decir, que los niveles p , d y f producen vacancias denominadas $p_{1/2}$, $p_{3/2}$, $d_{3/2}$, $d_{5/2}$, $f_{5/2}$ y $f_{7/2}$ con una relación 1:2 del nivel p , y 2:3 para los niveles d y 3:4 para los niveles f [84].

El equipo utilizado, es un sistema ESCA modelo PHI 5500 de la marca Perkin-Elmer, y tiene una fuente de radiación MgK_{α} . Además está provisto de un sistema de erosión mediante iones de Argón, los que provocan una remoción de material. El proceso de erosión se realiza por ciclos de 4 min. con iones de energía de 4 keV, erosionando la película delgada en aproximadamente de 0.04 μm a 0.05 μm de espesor por cada ciclo, dependiendo del tipo de material. De esta manera, se podrá realizar el análisis del perfil de composición por el

erosionado de la muestra.

2.3.9. Caracterización eléctrica.

Existen diversos métodos para determinación de la resistencia eléctrica de capa (r_{\square}) [85]. Con estos métodos podemos realizar además un control del proceso de crecimiento, puesto que la resistencia disminuye si el espesor aumenta. El proceso de medida empleado en este trabajo para todas las películas elaboradas, consistió en formar unos electrodos, utilizando pintura de plata, separados a la misma distancia. Las medidas de la resistencia puede realizarse mediante un multímetro ó en un sistema I-V, desarrollado en el Laboratorio y reportado en trabajos anteriores [86].

Las medidas de r_{\square} , que se realizan sobre una misma muestra despues de someterla al proceso de horneado debe de colocarse nuevos electrodos para su medida. Esto es debido a que durante dicho proceso, los electrodos de plata se convierten en Ag_2S .

2.3.10. Técnica de horneado.

Algunas de las muestras, tienen que ser sometidas a un proceso de horneado en aire, con la finalidad de provocar cambios en las propiedades ópticas, que les permitan mejorar su calidad como controladores solares. Para ello, se utilizó una camara de horneado de la marca FELISA mod. HS-41 de 1080 watts, en donde es posible elevar la temperatura desde la ambiente hasta $300^{\circ}C$ con intervalos de cada $5^{\circ}C$.

2.3.11 Medidas de dureza.

La dureza en un material es una medida de la resistencia que posee éste a la penetración de algún objeto sobre su superficie [87]. Existen diversas pruebas para la determinación de ella, pero en general la mayoría consisten en el empleo de un penetrador a base de un material que puede tener la forma de una esfera, pirámide o cono, con una dureza mayor a la del material a ensayar.

La prueba consiste en agregar cargas conocidas sobre el penetrador y dejarlas caer lentamente sobre la superficie del material a ensayar, por un periodo determinado de tiempo. Como resultado de dicha prueba, el penetrador deja una marca sobre la superficie, la cuál se denomina huella de indentación. La determinación del área de dicha huella, la carga aplicada y el tiempo bajo el cual se aplico dicha carga, son parámetros que indican la dureza de un

material.

Existen diversos números que relacionan los anteriores parámetros, y que sirven de comparación para la determinación de dicha dureza. Entre ellos podemos encontrar a la dureza Brinell, Rockwell, Knoop, Montron, Vickers, etc [88]. La diferencia entre ellas radica en el tipo de indentador que se utilice para la realización de la prueba.

En el caso de las películas delgadas es recomendable el empleo del número Vicker para determinar dicha dureza [89].

El número de Vickers se obtiene dividiendo la carga aplicada entre el área de indentación de la siguiente forma:

$$H_v = 1854.4 (P/d^2), \quad (2.24)$$

donde P es la carga en *gramos-fuerza*, gf , y d es el diametro de la indentación en μm . El empleo de este tipo de pruebas causa una deformación del tipo plástica en el material.

Para la evaluación de dicho número, se empleo un dispositivo denominado Durómetro de la marca Shimadzu, en el que es posible emplear cargas desde 10 gf hasta 1000 gf . La determinación de éste resulta de particular importancia ya que es posible determinar, además las características de adhesión de la película. Para ello debe recurrirse al empleo de modelos que determinen dicha adherencia, como el propuesto por Chiang [90].

2.3.12 Evaluación de la transmitancia mediante un Piroheliómetro.

El instrumento que mide la radiación solar directa se denomina piroheliómetro. Éste instrumento es como un telescopio, el cual tiene una diámetro que se denomina apertura. Este se coloca mirando al sol y siguiendo su movimiento. Existen muchos tipos de instrumentos que utilizan diversos sistemas como > sensores, entre los que destacan los de flujo de agua, de disco de plata, etc.. En todos ellos se emplea el principio calorimétrico, para detectar la radiación [72].

Las medidas de radiación solar que se obtienen de éstos son absolutas, por lo que dichos instrumentos pueden servir como sistemas de medición.

Considerando lo anterior, se realizaron las medidas de transmitancia de la siguiente forma: se midió la intensidad de la radiación solar directamente con el instrumento, durante el mediodía solar verdadero, posteriormente se colocó al vidrio con recubrimiento sobre la apertura del instrumento,

registrándose de nuevo el valor. La relación entre la intensidad medida con el recubrimiento y la medida sin él es la transmitancia obtenida por el piroheliómetro, es decir:

$$T_p = \frac{\text{milivolts con recubrimiento}}{\text{milivolts sin recubrimiento}} \quad (2.25)$$

Los valores de T_p fueron comparados con los valores de $T(\text{TOR})$, siendo $T(\text{TOR})$ igual a $T(\text{VIS})$ más $T(\text{IR})$, encontrándose una gran concordancia. Dicha concordancia se basa en que con la medida de T_p se puede evaluar la transmitancia tanto en la región del visible como en el infrarrojo.

El piroheliómetro utilizado se basa en el método de disco de plata [72].

CAPITULO III

PELÍCULAS DELGADAS DEL TIPO MONOCAPA DE METALES CALCOGENUROS POR DEPÓSITO QUÍMICO COMO CONTROLADORES DE LA RADIACIÓN SOLAR

	página
3. Introducción	58
3.1 Sistema de película delgada de CuS y vidrio	58
3.1.1 Cinética de crecimiento en áreas pequeñas	58
3.1.2 Cinética de crecimiento en áreas grandes	60
3.1.3 Morfología y medidas de dureza	62
3.1.4 Estructura y composición	63
3.1.5 Propiedades ópticas y eléctricas	68
3.2 Sistema de película delgada de PbS y vidrio	72
3.2.1 Cinética de crecimiento en áreas pequeñas	72
3.2.2 Cinética de crecimiento en áreas grandes	72
3.2.3 Morfología y medidas de dureza	73
3.2.4 Estructura y composición	74
3.2.5 Propiedades ópticas	76
3.3 Sistema de película delgada de NiS y vidrio	79
3.3.1 Cinética de crecimiento en áreas pequeñas	79
3.3.2 Cinética de crecimiento en áreas grandes	79
3.3.3 Estructura y composición	80
3.3.4 Propiedades ópticas y eléctricas	81
3.4 Sistema de película delgada de ZnS y vidrio	84
3.4.1 Cinética de crecimiento en áreas pequeñas	84
3.4.2 Cinética de crecimiento en áreas grandes	85
3.4.3 Morfología y medidas de dureza	86
3.4.4 Estructura y composición	87
3.4.5 Propiedades ópticas	90
3.5 Observaciones acerca de las propiedades de las películas delgadas sobre sustrato de vidrio con configuración simple	91

3. Introducción.

A continuación se describirán los resultados obtenidos en la caracterización de los metales calcogenuros en configuraciones del tipo vidrio-CuS, vidrio-PbS, vidrio-NiS y vidrio-ZnS obtenidas por crecimiento en solución, tanto en depósitos de áreas pequeñas y grandes. La caracterización consiste en un estudio de los diversos parámetros que afectan a las propiedades ópticas, estructurales y eléctricas de las configuraciones del tipo vidrio-película delgada. Muchos de los resultados que aquí se mencionan son contribuciones originales [39,65,73,92,107].

3.1 Películas delgadas de vidrio-CuS

3.1.1 Cinética de crecimiento en áreas pequeñas.

Usando la composición del baño químico, reportado en la Tabla 2.2, y utilizando sustratos de vidrio del tipo porta-objeto, se han elaborado películas delgadas de CuS. Su crecimiento se muestra en la Fig. 3.1. De dicha figura se observa que el espesor terminal se localiza en alrededor de 0.3 μm , empleando para ello un tiempo de 22 horas y una temperatura de depósito igual al ambiente.

Una forma de incrementar el espesor es mediante la realización de depósitos múltiples del mismo material. Es decir sumergir el sustrato varias veces un tiempo determinado en la solución, empleando cada vez una solución química recién preparada. Algunos experimentos han reportan [91] un espesor máximo de 0.4 μm , después de realizar al menos tres depósitos, utilizando la misma composición química del baño, tiempo y temperatura de depósito.

Si la composición del baño químico se cambia, el crecimiento de la película lo hará también, como se puede ver en la Fig. 3.2. Aquí se observa que la cantidad de tiourea (Tu) modifica la cinética de crecimiento; así a una concentración de 1:1 (Cu^{+2} :Tu), el tiempo empleado para la incubación aumenta, obteniéndose además un espesor terminal mayor. Por otro lado si la concentración es 1:2, entonces dicho periodo disminuye, así como su espesor terminal. Cabe destacar que ambos experimentos se realizaron a temperatura de depósito igual a la del ambiente.

El efecto que tiene el aumento de la temperatura del baño químico, sobre el espesor terminal se manifiesta en la reducción del tiempo de depósito. Como se puede ver en la Fig. 3.1, se encuentra un espesor terminal de 0.3 μm , empleando para ello un tiempo de 22 h., a temperatura ambiente. Pero si dicha

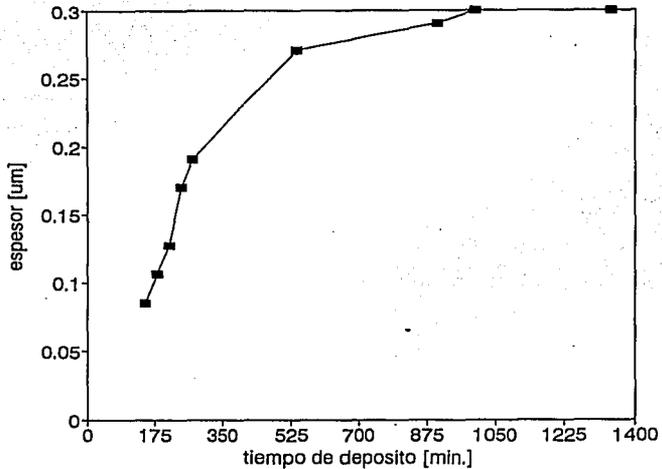


Fig. 3.1 Variación del espesor de películas de CuS respecto al tiempo de depósito, elaboradas bajo las condiciones mencionadas en la sec. 3.1.1.

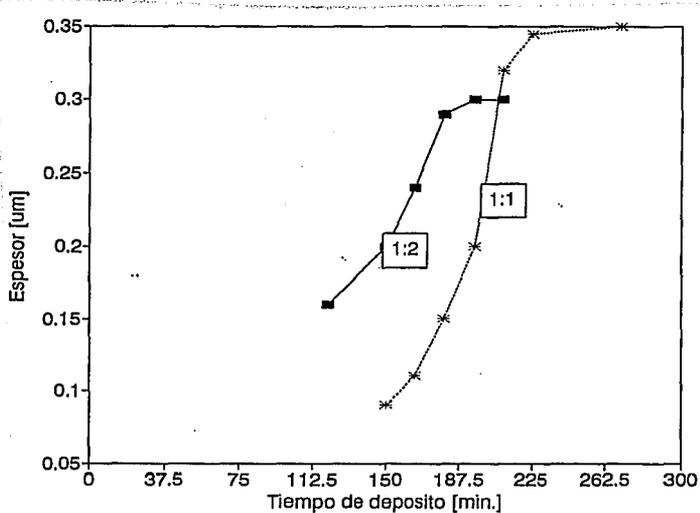


Fig. 3.2 Variación del espesor de la película de CuS como función del tiempo de depósito para dos diferentes composiciones del baño químico, $Cu^{+2}:Tu$, elaboradas a temperatura ambiente

temperatura se incrementa a 50°C, entonces el tiempo utilizado será de 2 h. 45 min., para obtener un espesor de 0.24 μm [40].

3.1.2 Cinética de crecimiento en áreas grandes

Las condiciones de depósito desarrolladas para obtener áreas pequeñas pueden emplearse para preparar depósitos en áreas grandes, sin embargo se deben considerar algunas variantes en el proceso de depósito.

Como se recordará, el arreglo que se emplea para elaborar áreas grandes fue descrito en la sección 2.1.3. Con él es posible obtener películas homogéneas, si dicho arreglo se inclina 5° respecto a la horizontal.

La metodología empleada para determinar el espesor en estas áreas, de manera cualitativa, consiste en observar el color que adquiere la placa superior durante el proceso de crecimiento. De esta observación ha sido posible distinguir la existencia de tres etapas, que se diferencian claramente por sus colores. Los siguientes resultados, se han observado al realizar los depósitos a una temperatura de 50°C.

En la primera etapa se puede distinguir el color amarillo que se presenta al cabo de tres horas, la segunda adquiere un color púrpura en un tiempo de tres horas y media. Por último se observa un color azul-verde para un tiempo de cuatro horas. Alcanzado éste último, debe tenerse un cuidado especial para no permitir que continúe el crecimiento, ya que de lo contrario es posible provocar el desprendimiento parcial de la película.

Aunque el método anterior no es el más adecuado para tener un buen control del espesor, éste ha sido útil para producir recubrimientos en áreas grandes. Actualmente se trabaja en implantar otro que, en base a métodos ópticos, pueda realizar en forma más precisa dicho control.

Durante el crecimiento de la película empleando la inclinación mencionada, se observa una mayor acumulación del precipitado sobre la placa inferior de vidrio, mientras que en la superior no existe prácticamente dicha acumulación. Si se remueve perfectamente el precipitado acumulado, en la placa inferior, se tiene una buena película, pero con un espesor mayor comparado con la superior.

Se observa la formación de manchas con una frecuencia mayor cuando se realizan los depósitos a inclinaciones superiores a los 5°, debido a que en ciertas regiones hay una acumulación preferente del precipitado, quizá debido a la calidad de la superficie del sustrato, ya que en algunos casos éstas presentan ciertas irregularidades, propiciadas por el propio método de

elaboración. Dichas manchas se observan cuando éstas se ven a contraluz, como se muestra en la Fig. 3.3.

Fig. 3.3. Fotografías que muestra los depósitos de CuS sobre vidrio, tomadas en el modo de contraluz, elaboradas cuando el arreglo experimental se inclió a (a) 5° , (b) 45° y (c) 80° respecto a la horizontal. La temperatura y el tiempo de depósito empleados son 50°C y 4 h., respectivamente, La composición del baño químico es la de la Tabla 2.2.

3.1.3 Morfología y medidas de dureza.

Con el empleo de la microscopía de barrido se observó la morfología que presentan algunas películas representativas de CuS. En la Fig. 3.4 se puede distinguir que la muestra antes de someterla al proceso de horneado (Fig. 3.4(a)) posee una cantidad notable de partículas adsorbidas sobre la superficie, posiblemente de origen orgánico. Estas desaparecen al hornear la muestra a 150°C (Fig. 3.4(b)) durante 30 min. en atmósfera de aire. Dicha observación es consistente, aún en películas elaboradas con tiempos de depósito menores que aquellos de los mostrados en la Figura 3.4.

Empleando dos muestras, una sometida al proceso de horneado, preparadas con el mismo tiempo (180 min) y la misma temperatura de depósito (50°C), se midió el número de Vickers (H_V), empleando el dispositivo mencionado en la sección 2.3.11. Para la película horneada a 150°C , éste es de 695.4, aplicándole una carga de 150 gf; mientras que para la muestra sin hornear, fue de 463.6, utilizando una carga de 25 gf. En ambos casos la carga se aplicó durante 30 seg. En este caso comparando las cargas empleadas, se observa que la película sometida al proceso de horneado posee un número mayor que el correspondiente a la muestra sin hornear. En principio esto podría indicar una mayor resistencia a la penetración, de la muestra horneada.

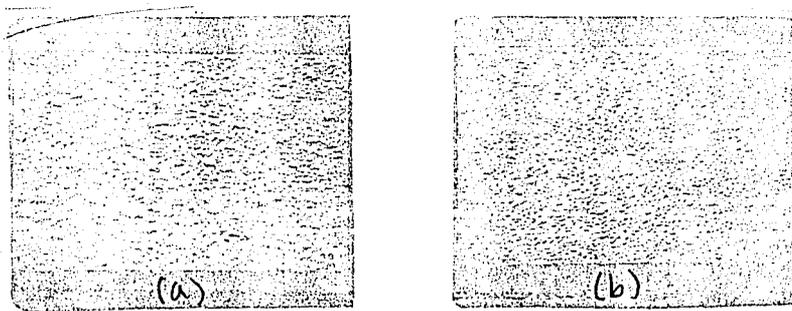


Fig. 3.4. Vista de la superficie de una muestra de CuS, elaborada a 270 min. y temperatura ambiente y la composición como se muestra en secc. 3.1.1, para antes de hornear (a) y después (b). Amplificación de 5000X.

3.1.4 Estructura y composición.

Los estudios de difracción de rayos X, tanto las películas delgadas como en polvo, realizados para el sulfuro de cobre, muestran diferentes características. Dichos estudios se realizaron en algunas muestras elaboradas bajo la composición reportada en la sección 2.1.1, y las condiciones de depósito mostradas en la Tabla 3.1.

Habría que remarcar que estos estudios fueron realizados en ambos tipos de muestras, películas sobre el sustrato de vidrio tipo porta-objeto y en el polvo que se obtiene como producto de la reacción química del crecimiento.

De los espectros de difracción obtenidos para el caso de las películas delgadas, se observa una estructura semejante a las del tipo amorfo (ver Fig.3.5 a). El mismo resultado se encuentra para las películas horneadas, como se puede observar en la Fig. 3.5 (b).

Para el caso del polvo, se observa la presencia de varias líneas de difracción, que indican que el polvo es policristalino (ver Fig.3.6(a)). Comparando los picos de difracción de estas muestras con las reportadas en la literatura, se observa que las primeras son muy similares a las del CuS del tipo Covalita [82].

Tabla 3.1 Condiciones de depósito y espesores obtenidos para películas delgadas de CuS sobre sustrato de vidrio tipo porta-objeto. La composición del baño químico utilizado se describe en la sección 2.1.1.

Muestra	Tiempo de depósito (min.)	Temperatura de depósito (°C)	espesor de la película en Å, a temperatura de horneado de:			
			25°C	150°C	200°C	240°C
a	150	50	850	750	550	550
b	180	"	1060	660	700	700
c	210	"	1270	1000	950	1200
d	240	"	1700	1200	1150	1300
e	270	"	1910	1400	1400	1500

Cuando se hornea el polvo a 150°C, se obtiene un incremento en la intensidad de los picos de difracción, como se observa en las Fig. 3.6(b). Si se continúa el proceso de horneado a temperaturas mayores de los 175°C se obtienen nuevos picos de difracción que corresponden al CuO (ver Fig. 3.7). Si dicha temperatura se incrementa a 250°C se obtendrá la conversión hasta sulfato de cobre hidratado, como se observa en la Fig. 3.8.

El análisis realizado por el método calorimétrico de barrido diferencial MCBD, sobre dicho polvo se ha reportado que, la conversión del CuS a sulfato de cobre hidratado ocurre a los 220°C , mediante un proceso endotérmico, el cual es seguido por otro proceso del tipo exotérmico, alrededor de los 240°C que culmina a los 260°C . El pico endotérmico se atribuye a la quimisorción del oxígeno en la muestra. El pico exotérmico, corresponde a la descomposición de CuS , lo cual sucede a 216°C [92,106].

El aumento en el tamaño de grano (ver tabla 3.2) del polvo, se atribuye al aumento en el tiempo de depósito, dicho aumento es debido a un reacomodo de los granos cuando se incrementa la temperatura de horneado.

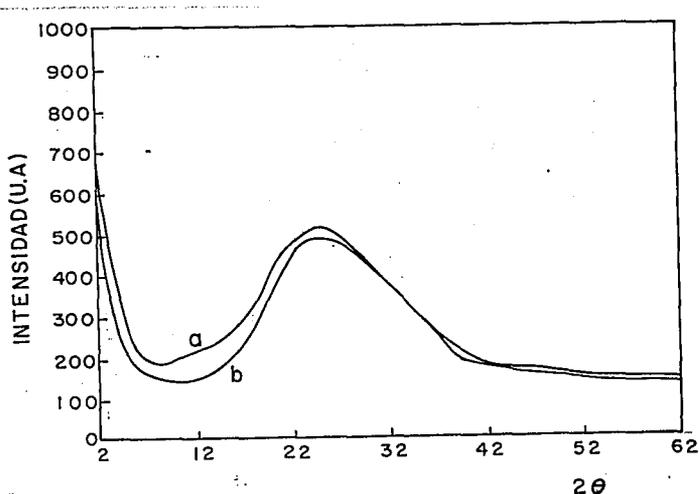


Fig. 3.5 Espectros de difracción de rayos X para muestras de sulfuro de cobre depositadas sobre sustratos de vidrio, (a) sin hornear, (b) horneada a 150°C . Las condiciones de depósito son las mostradas en la Tabla 3.1.

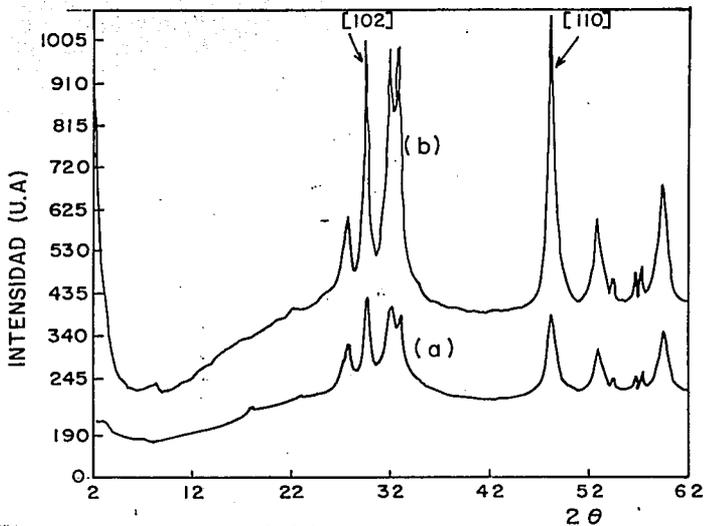


Fig. 3.6 Espectros de difracción del polvo obtenido en la preparación de las películas de sulfuro de cobre, cuando esta (a) sin hornear y (b) horneado a 150°C durante 1 h.. Las condiciones de depósito se muestran en la tabla 3.1.

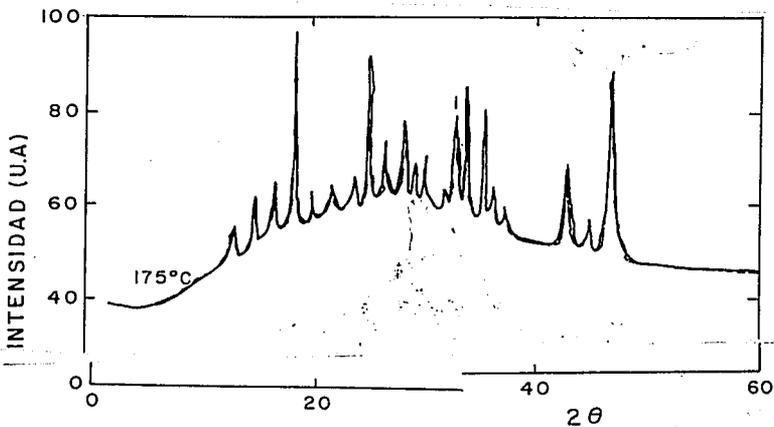


Fig. 3.7. Espectro de difracción para las muestras de la figura 3.6, horneadas a una temperatura de 175°C. Las condiciones de depósito se encuentran en la Tabla 3.1. Aquí se muestra la presencia del CuO.

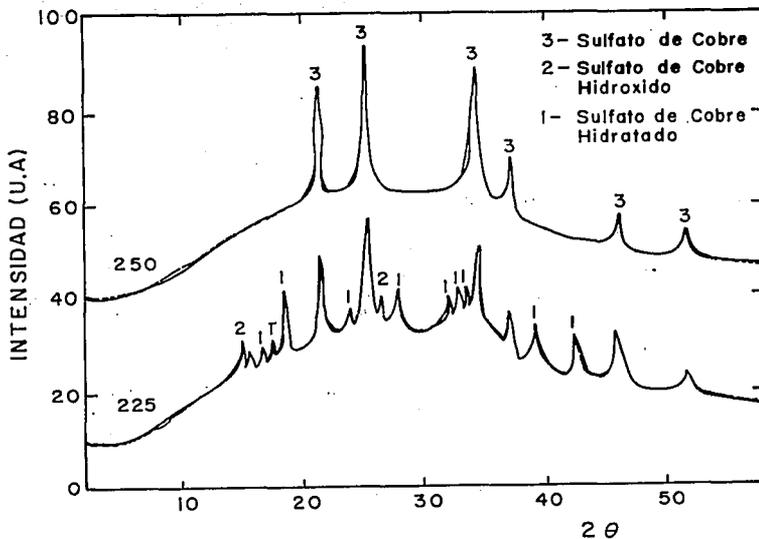


Fig. 3.8. Espectros de difracción de rayos X, para las muestras mencionadas en la Tabla 3.1, en donde aparecen las condiciones de depósito. Las muestras fueron horneadas a (a) 225°C y (b) 250°C.

Tabla 3.2 Valores del tamaño de grano l , obtenido a partir de los espectros de difracción de rayos X sobre el polvo, obtenido de la precipitación durante la formación de las muestras de sulfuro de cobre, preparadas mediante las condiciones reportadas en la sección 2.1.1, horneadas a 150°C en una cámara con atmósfera de aire. Las condiciones de depósito se muestran en la Tabla 3.1.

muestra	Tamaño de grano l (Å)	
	precipitado 25°C	precipitado 150°C
a	290	380
b	370	320
c	550	380
d	690	420
e	700	420

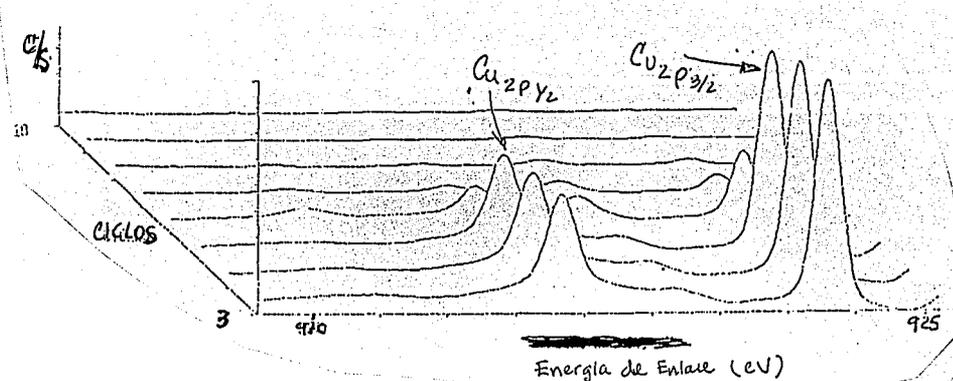


Fig.3.9 Perfil de la profundidad, utilizando iones de Ar para erosionar la muestra de sulfuro de cobre, realizado con espectroscopia de fotoelectrones con rayos X en cuentas por segundo (c/s) contra energía de enlace (eV). Las condiciones de depósito se muestran en la tabla 2.2.

Por otro lado, en estudios con espectroscopia de fotoelectrones con rayos X realizados en estas muestras, se ha observado que en las películas de sulfuro de cobre la estructura que predomina es la CuS del tipo covalita, ya que dicho análisis reporta la presencia solamente de las líneas de Cu $2p_{3/2}$ y $2p_{1/2}$ a los cuales les corresponde una energía de enlace de 934 eV y 954 eV respectivamente. La Fig. 3.9 muestra dicho espectro, cuando se someten las muestras a ciclos de bombardeo con iones de Argón, durante cada 4 min. (ver sección 2.3.8).

De los anteriores estudios, podemos mencionar lo siguiente:

i) La estructura encontrada para las películas depositadas sobre sustratos de vidrio es del tipo CuS, además se tiene un efecto de texturización superficial debido a las partículas adsorbidas sobre la superficie, las que pueden ser eliminadas mediante el proceso de horneado.

ii) El polvo que se obtiene de la reacción química, muestra diversos cambios en su estructura cuando se le somete al mismo proceso de horneado. Dichos cambios indican que la estructura cambia de CuS a la de $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Este mecanismo no es del todo claro, por el momento, sin embargo existen algunos modelos que intentan explicar dicho cambio [97].

En resumen, de los dos tipos de estudios realizados se puede proponer que la película formada sobre el sustrato de vidrio es el CuS, así como en el

polvo. Por otro lado se ha obtenido que el proceso de horneado, en estas películas, proporciona un número mayor de Vicker, lo que indica mayor dureza.

3.1.5 Propiedades ópticas y eléctricas.

Dado que el proceso de elaboración de estas películas dependen fuertemente de las condiciones de crecimiento, es necesario analizar su influencia en los parámetros ópticos y eléctricos. Es por esto que se ha dividido la sección para explicar el efecto que tiene cada parámetro sobre dichas propiedades.

Efecto de la temperatura y el tiempo de horneado.

Las muestras sometidas a un proceso de horneado en aire, muestran una fuerte disminución en los valores de la transmitancia óptica para la región del infrarrojo, desde 50% antes de y hasta el 5% después de hornearlas [78].

Los valores de la transmitancia para la región del visible tienen su máximo en una longitud de onda de $0.70 \mu\text{m}$, para las muestras antes de hornearlas y dicho máximo cambia a $0.55 \mu\text{m}$ cuando se hornear, considerando muestras con un tiempo de depósito fijo. Este cambio representa una ventaja, ya que su distribución espectral es similar a la distribución espectral de la sensibilidad del ojo humano, ver Fig. 3.10. Esto permite una sensación de mayor luminosidad al mirar a través de las películas.

El tiempo empleado para hornear las muestras y obtener un cambio en la transmitancia es de una hora. De igual manera ocurre con la resistencia de cuadro (r_{\square}), la que disminuye bruscamente en el mismo periodo, como se puede ver en la Fig. 3.11. En ésta se observa que dicho cambio es desde 10^{+7} hasta $10^{+3} \Omega/\square$, en un intervalo de temperaturas de horneado de aproximadamente 50°C , a partir del cual decrece, para permanecer prácticamente constante hasta los 200°C . Posterior a dicha temperatura, se ha observado un incremento en la resistencia de cuadro.

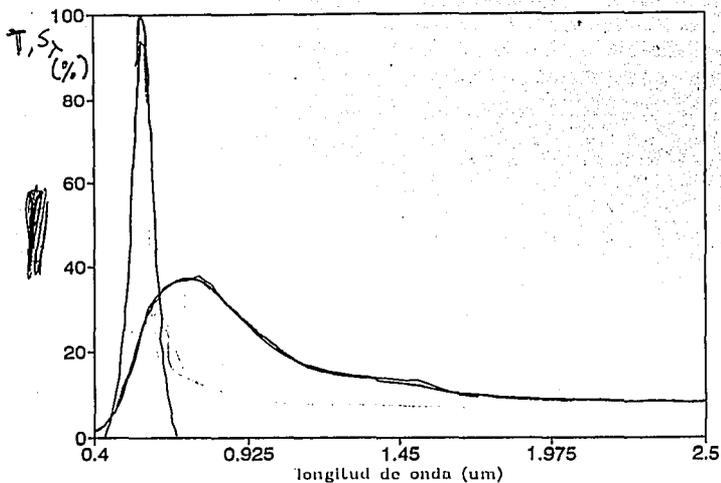


Fig. 3.10 (a) Transmittancia espectral de una película de CuS horneada a 150°C durante una hora, las condiciones de depósito se muestran en la tabla 2.2 y la temperatura de depósito es de 50°C (b) Distribución espectral de la sensibilidad del ojo humano [23]

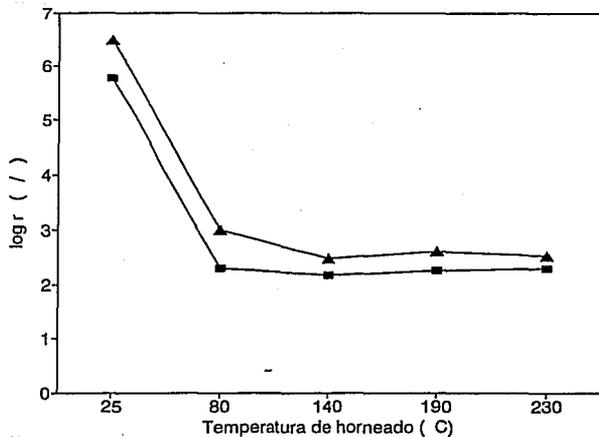


Fig. 3.11. Variación de la resistencia de cuadro, como función de la temperatura de horneado, para las películas de sulfuro de cobre depositadas con un tiempo de () 120 min. y (□) 150 min. y una T_D igual a 50°C.

De manera similar, se encuentra que los valores de $T^*(vis)$ y $T^*(tor)$ tienen un comportamiento idéntico en la resistencia de cuadro. La Fig.3.12 muestra las variaciones de dichos parámetros cuando se aumenta la temperatura de horneado.

Es importante mencionar que estos valores se obtienen de la integración realizada de los datos espectrales. Sin embargo, si estos mismos se comparan con los obtenidos mediante un piranómetro colocado como detector y una lámpara de tungsteno-halógeno como fuente de radiación se encuentra gran similitud (ver sección 2.3.12). Esto indica una gran ventaja ya que es posible determinar los valores de $T^*(tor)$ de manera rápida y confiable, empleando al piranómetro como detector.

La disminución en la transmitancia óptica en la región del infrarrojo y la disminución en la resistencia de cuadro r_{\square} (consecuentemente en la resistividad ρ), son características que se atribuyen a un mecanismo por absorción de portadores libres [93].

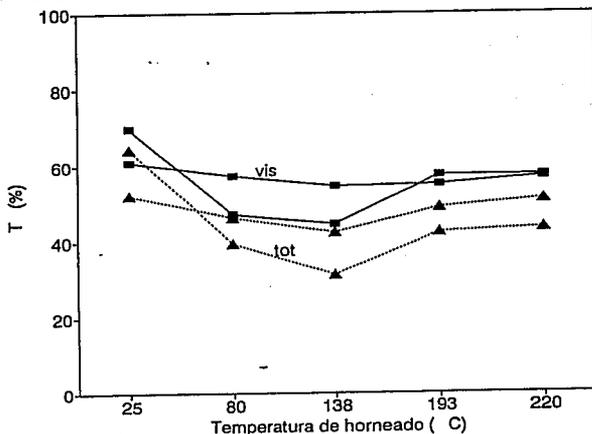


Fig. 3.12. Variación de los valores de $T^*(vis)$ y $T^*(tor)$ para las muestras dadas en la Figura 3.18. Aquí los valores de $T^*(tor)$ fueron medidos con un piroheliómetro (ver sección 2.3.12).

La reflectancia en el visible, $R^*(vis)$, presenta algunas diferencias, si las medidas se realizan por el lado del sustrato o por el lado de la película, y éstas son entre un 10-15%, dependiendo de las condiciones de depósito. Es recomendable utilizar aquellas películas que tengan los valores más bajos,

medidos por el lado del sustrato, pues será dicho lado el que se coloque al exterior. Para evitar problemas de deslumbramiento en edificaciones contiguas, el valor de $R^*(vis)$ deberá ser menor.

A manera de resumen podemos indicar que la temperatura de horneado más adecuada para obtener cambios importantes en la transmitancia óptica y reflectancia especular, así como en la resistencia de cuadro, se encuentra entre 120 y 150°C.

Efecto de la temperatura de depósito.

Al incrementar la temperatura de depósito se obtienen reducciones importantes en los tiempos de depósito, por lo que dicha temperatura realiza un efecto catalizador sobre la reacción. Es decir, permite obtener las películas delgadas a un menor tiempo del que usualmente se emplea, cuando se realizan a temperatura ambiente.

Los valores más comunes de $T^*(vis)$ para el CuS son entre 30-40%, después de haberse horneado a 150°C; para ello se debe emplear un tiempo de depósito, si éste se realiza a temperatura ambiente, de aproximadamente 300 min.. Pero si ésta se eleva a 50°C, el tiempo de depósito que ha de emplearse será de 100 min. Esto representa un ahorro en tiempo, de 200 min. los cuales pueden emplearse para realizar más depósitos.

De las características ideales para los recubrimientos controladores de la radiación, (ver sección 1.2.3.1) se sabe que $T^*(IR)$ debe poseer valores menores al 10%. Esto se logra si el espesor de éstas películas es de aproximadamente 0.2 $\mu m.$, que sería posible obtener en un tiempo menor, si se eleva la temperatura de depósito.

Valores bajos en la resistencia de cuadro indican recubrimientos con emitanancias térmicas igualmente bajas, por lo que en el caso de estas películas puede lograrse lo anterior si se emplean altas temperaturas de depósito. Algunos valores típicos que se han obtenido son del orden de 20 Ω/\square .

El uso de altas temperaturas de depósito provoca una mayor rapidez en la formación del precipitado, lo que impide un crecimiento homogéneo de las películas sobre el sustrato. Esto puede superarse si las condiciones de limpieza en el sustrato y la composición del baño químico se optimizan.

3.2 Películas delgadas de vidrio-PbS.

3.2.1 Cinética de crecimiento en áreas pequeñas.

En comparación con los espesores logrados para las películas de CuS, los de PbS son menores, esto indica que su crecimiento es muy lento.

La composición empleada para el depósito de PbS se muestra en la tabla 2.3, los espesores obtenidos se muestran en la Fig. 3.13. Empleando una temperatura de depósito igual a la del ambiente se obtiene un espesor terminal de 0.14 μm .

En trabajos anteriores [67] se ha mostrado que, si se emplean mayores volúmenes de tiourea, se reduce drásticamente la región de incubación, pudiéndose lograr espesores mayores, a tiempos de depósito menores.

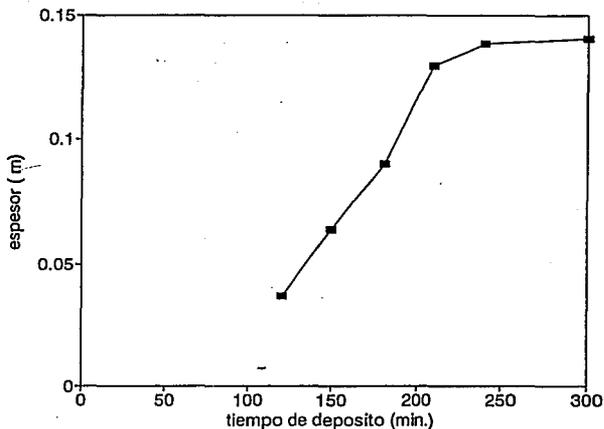


Fig.3.13 Variación del espesor de la película de PbS en función del tiempo de depósito, bajo las siguientes condiciones: composición del baño químico como la reportada en la Tabla 2.3, temperatura de depósito la ambiente. Los sustratos empleados son porta-objetos.

3.2.2 Cinética de crecimiento en áreas grandes.

Debido a que las condiciones para la elaboración de las muestras de PbS sobre áreas pequeñas son reproducibles, estas mismas son utilizadas para depositar áreas grandes.

El control del espesor durante el crecimiento de las películas en áreas grandes, se realiza en forma cualitativa, similar al utilizado para el caso del CuS. Aquí se observan tres colores en el modo de reflexión a la luz; el primero es el café-cobrizo, que se obtiene en aproximadamente dos horas. A las tres horas, se observa el color púrpura y a las cuatro horas el color azul. A partir de las cuatro horas de depósito, debe tenerse cuidado de no permitir más depósito, pues se obtienen manchas de color blancuzco, que posiblemente correspondan a un exceso de $Pb(OH)_2$. La temperatura de depósito que se emplea es la ambiente. Una buena limpieza del sustrato, como la mencionada en la sección 2.1.2, es importante para reducir la formación de manchas blancas sobre las películas.

El ángulo de inclinación para el arreglo es de 5° respecto a la horizontal, similar al caso del CuS. Cuando se realizan a 45° y 80° , se observan regiones en donde el crecimiento presenta irregularidades, las que pueden determinarse por la presencia de manchas de tonalidades blancuzcas en forma de rayas. Esto quiere decir que durante el crecimiento, el polvo formado "resbala" más en unas regiones que en otras, impidiendo la formación de la película. Estos cambios no son notables de inmediato, para determinarlos hay que observar los depósitos a contra luz.

De manera similar que con el CuS es importante mantener una adecuada limpieza del sustrato y un control en las condiciones de preparación, ya que de esta forma se obtienen depósitos homogéneos y reproducibles de PbS.

3.2.3 Morfología y medidas de dureza.

La técnica de microscopia de barrido se utilizó para estudiar las superficies de dos muestras de PbS, elaboradas a dos tiempos (180 y 240 min.) de depósito, empleando tres diferentes amplificaciones, con el objeto de mostrar su morfología. En la Fig. 3.14 se observa que ambas muestras presentan una superficie lisa con cierta cantidad de partículas, las cuales se pueden observar más detalladamente con una ampliación de 5000 X.

Utilizando el dispositivo mencionado en la sección 2.3.11, se determinó el número Vicker, obteniéndose que para la muestra elaborada a los 180 min., dicho número es de 463.6, aplicando una carga de 100 gf, durante 30 segundos. Para realizar la prueba se utilizó la temperatura ambiente.

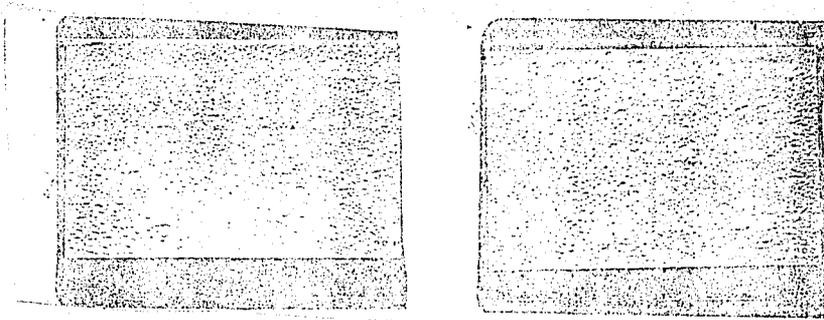


Fig. 3.14 Vista de la superficie de muestras de PbS depositadas a 180 min (a) y 270 min. (b), de acuerdo a la composición mencionada en la secc. 3.1.2. La amplificación es a 5000 X.

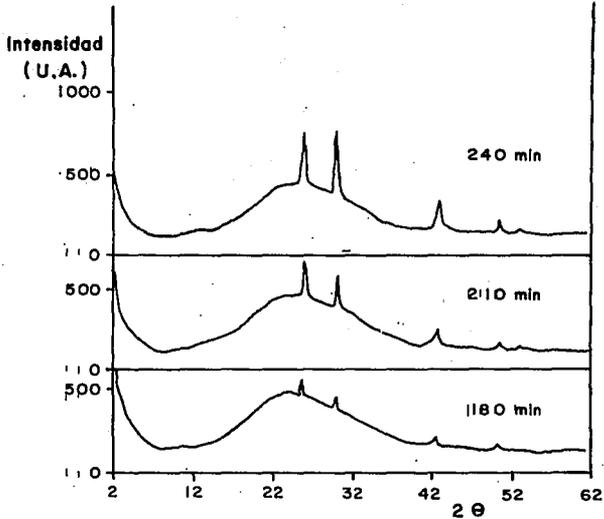
3.2.4 Estructura y composición

Se realizó el estudio de la difracción de rayos X en muestras elaboradas bajo las condiciones mostradas en la Tabla 2.2, empleando como temperatura de depósito la ambiente y sustratos del tipo porta-objeto. Los tiempos de depósito utilizados son 120, 150, 180, 210 y 240 min.. Dicho estudio se realizó sobre las películas y el polvo, producto de la reacción química.

La Figura 3.15 muestra los espectros de difracción para (a) las películas y (b) el polvo. De dicha figura se observa que, conforme se incrementa el tiempo de depósito, para las películas, la intensidad de los picos de difracción aumenta, observándose que los planos (111) son los que tienen fuertes líneas de reflexión. Esto es debido a que el crecimiento de estas películas tiene una orientación preferencial en la dirección perpendicular [111].

Los espectros de difracción encontrados para el polvo se muestran en la Fig.3.15(b), de aquí se observa que las muestras poseen una estructura del tipo policristalina, en donde los picos de mayor intensidad se encuentran en el plano (200).

De ambos espectros es posible obtener el tamaño de grano, mediante la ecuación 2.19. Los resultados encontrados se muestran en la Tabla 3.3.



(a)

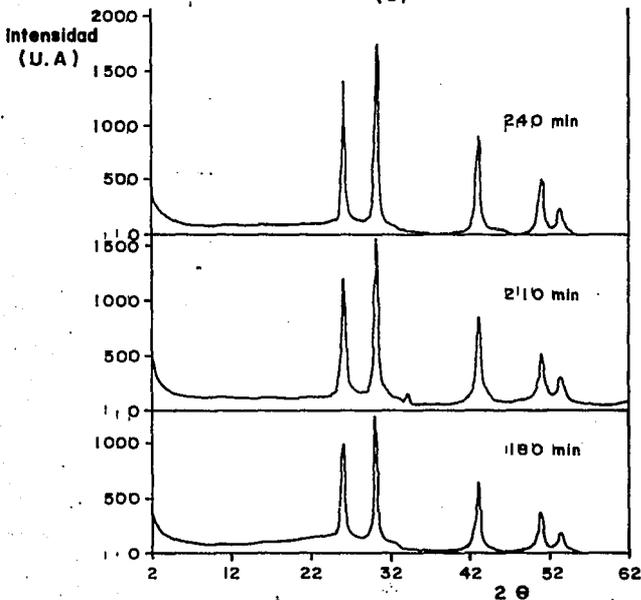


Fig. 3.15. espectros de difraccion para muestras de Pbs, (a) pelicula delgada sobre un sustrato de vidrio y (b) en polvo obtenido del precipitado para diferentes tiempos de depósito.

Tabla 3.3. Valores de espesor de la película (e), tamaño de grano l para la película como del precipitado en muestras de PbS utilizando la composición mencionada en la Tabla 2.2

tiempo de depósito (min)	espesor de película e (Å)	tamaño de grano l en:	
		película (Å)	polvo (Å)
120	370	176	274
150	638	294	370
180	1000	680	343
210	1480	720	428
240	1380	823	316

A partir de estos resultados podemos decir que para ambos casos, el tipo de estructura es del tipo Galena, presentándose una pobre cristalinidad en el caso de las películas.

3.2.5 Propiedades ópticas.

A continuación se realizará una descripción de los diferentes parámetros que influyen en la preparación de las películas sobre las propiedades ópticas.

Como se ha mencionado en la sección 2.1.2, la formación del $\text{Pb}(\text{OH})_2$, el cuál es un compuesto intermedio que permite la formación de la película delgada, puede controlarse mediante la adición de NaOH ó NH_4OH al baño químico, manteniendo a su vez los valores del pH entre 10 y 11. Los valores de la transmitancia óptica y reflectancia especular al usar cada uno de ellos en la composición del baño químico no muestra fuertes diferencias [69].

Experimentalmente se ha encontrado que el mejor tiempo de depósito para obtener un recubrimiento controlador de la radiación solar es alrededor de 4 hr. Con este tiempo, como se ha mencionado anteriormente, se obtiene un color púrpura.

Si comparamos la cantidad de energía transmitida y reflejada de esta película con la de un recubrimiento comercial del tipo vidrio entintado, encontramos lo siguiente (ver Figura 3.16): el recubrimiento comercial permite una transmisión, tanto en la región del visible como del infrarrojo, de no más de 150 W m^{-2} , en cambio, para las películas de PbS, que se preparan bajo las condiciones mencionadas arriba se obtiene que, para la región del visible

dicha cantidad es del orden de los 300 W m^{-2} , tomando como referencia a la radiación solar del tipo AM2 que es de 750 W m^{-2} . Esto indica una mayor sensación de luminosidad en las películas de PbS que en los recubrimientos comerciales. Dicha luminosidad se refiere a la del ojo humano. Por otro lado se observa que la intensidad reflejada, para la región del visible es mayor en los del tipo comercial.

Las muestras reportadas en la Tabla 3.4 se caracterizaron para determinar los parámetros de control solar, los cuales se reportan en la Tabla 3.5.

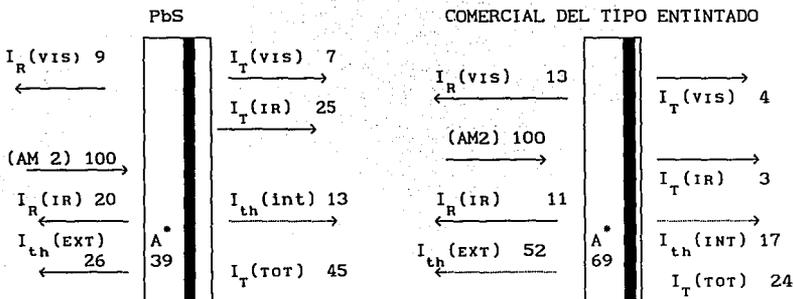


Fig. 3.16 Valores de los diversos parámetros ópticos en los controladores solares a base de PbS y comerciales. Las cantidades se expresan en porcentaje

Tabla 3.4 Condiciones experimentales para el depósito de películas delgadas de PbS sobre sustratos de vidrio del tipo portaobjeto. El baño químico utilizado se menciona en la Tabla 2.2.

No. de Muestra	Tiempo de depósito (min)	Temperatura de depósito (°C)	Compuesto para mantener el pH
a	90	22	NaOH
b	150	"	"
c	25	50	NH_4OH
d	210	22	NaOH
e	270	"	"

Tabla 3.5. Parámetros de control solar de películas de PbS, depositadas químicamente sobre sustratos de vidrio del tipo porta-objeto. La muestra g corresponde a el vidrio claro de 3 mm.

Muestras	$R^*(VIS)$ $I_R(VIS)$	$T^*(VIS)$ $I_T(VIS)$	$R^*(IR)$ $I_R(IR)$	$T^*(IR)$ $I_T(IR)$	A^*	$I_T(TOT)$	CS
a	15 7	27 12	16 9	62 34	38	59	0.72
b	17 8	19 9	22 12	55 30	41	53	0.65
c	25 11	13 6	36 20	39 22	41	42	0.51
d	18 8	14 6	37 21	44 25	40	44	0.54
e	19 8	7 3	35 19	37 21	49	40	0.49
g	8 4	84 37	7 4	71 40	15	82	1.00

De la Tabla anterior, podemos observar que las películas de PbS poseen altos valores de $R^*(IR)$, comparados con los obtenidos para el vidrio claro.

Los valores de la absorbancia total, A^* , varían de acuerdo a las condiciones de depósito, entre 40 a 50%, indicando que la cantidad de calor absorbida no dañará a la película por elevación brusca de la temperatura. A su vez, las cantidades $I_T(TOT)$, no corresponden a los valores idealmente buscados, pero definitivamente son mucho mejores que la del vidrio claro.

Como se mencionó en sección 2.3.2, el coeficiente de sombreado CS, es un parámetro que nos indica la eficiencia del controlador de la radiación solar, de acuerdo a criterios comerciales. Un excelente controlador de la radiación solar es aquel que posee un CS menor a 0.3. En el caso de las películas de PbS dichos valores son mayores a éste, pero similares a los vidrios comerciales del tipo entintado. Sin embargo, poseen una menor transmitancia en el infrarrojo que los comerciales.

Podemos entonces resumir que las películas delgadas a base de PbS tiene ciertas limitaciones, con respecto a su efectividad como controlador solar, debido principalmente a que presentan valores de $T^*(IR)$ por arriba de los necesarios para considerarse un buen material en dicha aplicación. Sin embargo la reflectividad en la región del infrarrojo, es su mayor atractivo.

3.3 Películas delgadas de vidrio-NiS

3.3.1 Cinética de crecimiento en áreas pequeñas.

Para las condiciones de depósito mencionadas anteriormente (Tabla 2.4), se pudo observar que la rapidez de crecimiento del NiS es alta, ya que desde el momento que se prepara su solución, se notan cambios apreciables en la coloración de ésta, aunados a una gran formación de precipitado. En aproximadamente media hora se obtiene una película sobre el sustrato, de color café-plateado, que de acuerdo a medidas hechas en el dispositivo para medir espesores, es de aproximadamente $0.04 \mu\text{m}$.

La presencia de gran cantidad de precipitado en la solución provoca la formación de zonas con una mayor concentración de material, formándose lo que comúnmente se denominan manchas.

El control del precipitado se logra mediante la adición de tioacetamida (TA) a la solución, y conforme se disminuye el volumen de ésta en la composición del baño químico, el espesor también disminuye. La Fig. 3.17 muestra cómo depende el espesor de estas películas respecto al tiempo de depósito, a diferentes concentraciones de TA.

Cuando se emplea una temperatura de depósito de 50°C , se obtienen espesores mayores, con tiempos de depósito más cortos, que cuando dicha temperatura es la del ambiente. Esto indica una tasa de crecimiento mayor, que repercute en un menor tiempo empleado. Sin embargo, se ha notado que las películas poseen irregularidades importantes en su superficie.

3.3.2 Cinética de crecimiento en áreas grandes.

Los depósitos en áreas grandes deben realizarse lo más rápido posible, ya que, de no ser así se obtienen las películas muy manchadas, reduciéndose los valores de la transmitancia óptica.

Debido a que el crecimiento de la película es rápido, la formación de precipitado también lo es, por lo que deben de realizarse los depósitos en posición cercana a la horizontal, asegurando de este modo, que el contacto de dicho precipitado no provocará irregularidades en la película.

Al igual que las anteriores películas, el control del espesor para estas dimensiones, se realiza mediante la observación del color que adquieren para un tiempo dado. En este caso, sólo se ha observado el color café-plateado durante el tiempo que dura el experimento. Medidas del espesor, conseguidas en áreas pequeñas han dado como resultado que éste se alcanza en 60 min. La área máxima depositada, de este material, utilizando el arreglo descrito en el

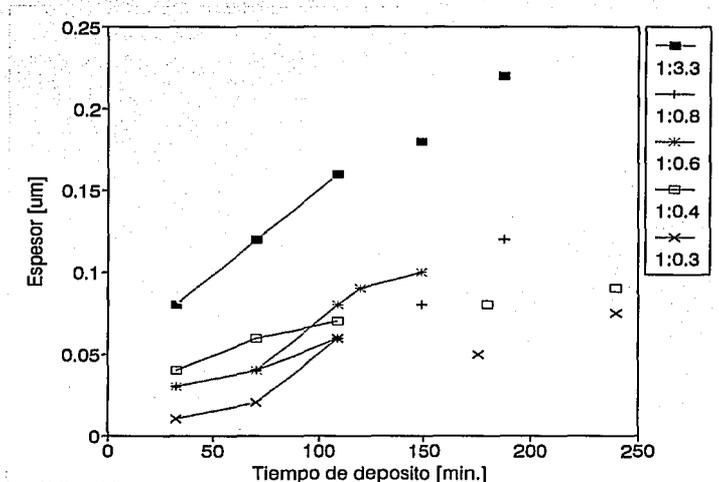


Fig. 3.17 Variación del espesor para películas delgadas de NiS respecto al tiempo de depósito, como función de la composición de Ni₂:TA. La temperatura de depósito fué la ambiente y los sustratos son del tipo portaobjeto.

3.3.3 Estructura y composición.

De los estudios realizados con difracción de rayos X para muestras elaboradas bajo las condiciones mencionadas en la sección 2.1.3, se encontró que las películas presentan una estructura similar a la amorfa, la cual persiste aún en muestras realizadas a diferentes tiempos de depósito.

Resultado similar se encontró en el polvo. Estas mismas muestras se sometieron a un proceso de horneado, para determinar si había algún cambio que indicara la conversión a otro compuesto, observándose que los espectros de difracción de rayos X indican una estructura similar a la amorfa.

Las películas mostraron que son muy inestables químicamente en la atmósfera, degradándose fácilmente. Prueba de ello es el cambio de color que experimentan de gris-azul a blanco. Actualmente se han iniciado estudios para determinar el origen del cambio de color.

Sin embargo en trabajos anteriores, en donde se emplea la misma técnica de depósito, se ha reportado que las muestras presentan una estructura

poli cristalina [94].

Empleando la espectroscopia de rayos X en algunas películas de ZnS-NiS-CuS, se encontró que el sulfuro de níquel esta presente en dicha combinación. Los espectros tomados con esta técnica, tienen picos tanto de Ni como de S, por lo que se considera que existe la formación del NiS, como se muestra en la Fig. 3.18.

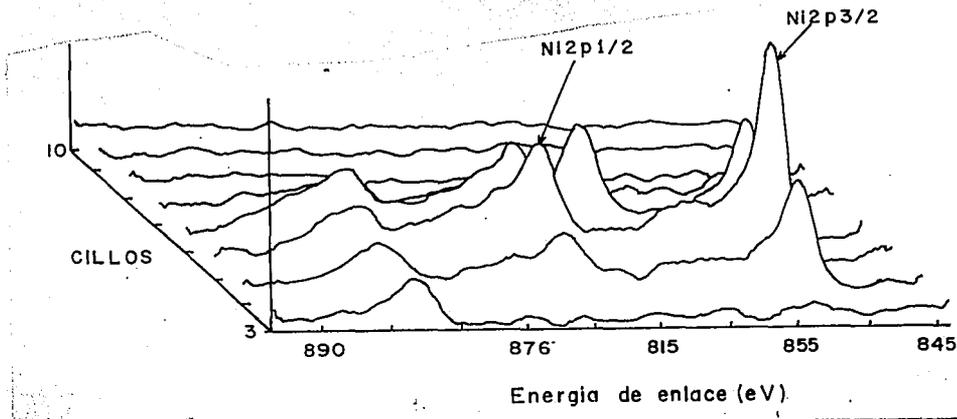


Fig. 3.18 Perfil de la profundidad para una muestra de NiS, erosionada con iones Argón, en cuentas por segundo (c/s) contra energía de enlace (eV).

3.3.5 Propiedades eléctricas y ópticas.

Como se mencionó anteriormente, las películas presentan una inestabilidad, ya que se degradan rápidamente al ambiente (en aproximadamente 24 hrs. cambian de tonalidad). Por ello, resulta necesario su protección, ya sea mediante el depósito de alguna otra película o en una atmósfera inerte.

A continuación se reportan algunas características ópticas encontradas, así como la influencia de ellas sobre las condiciones de depósito.

Composición del baño químico.

Los incrementos de concentración en la tioacetamida provocan variaciones en la transmitancia óptica, como se muestra en la figura 3.19. Sin embargo dichos cambios suceden sistemáticamente para todo el rango espectral, es decir, la transmitancia para la región del visible, así como para la del

infrarrojo disminuyen paulatinamente. De igual forma sucede si variamos el tiempo de depósito, y fijamos una composición, como se ilustra en la Figura 3.20.

De las figuras anteriores, se pudo observar que la transmitancia ópticamantiene sus valores a lo largo de todo el espectro, para un tiempo de depósito fijo. Esto indica que dichos recubrimientos poseen las características de un filtro de densidad neutra, es decir la variación en la transmitancia y reflectancia es independiente de la longitud de onda. Solo dichos valores aumentan ó disminuyen al variar la composición del baño químico y/ó el tiempo de depósito. Dicho comportamiento representa una ventaja desde el punto de vista de la aplicación como controladores de la radiación solar, ya que es posible mantener fijo uno de los dos parámetros.

El aumento en el volumen de amoniaco al baño químico, tiene un gran efecto sobre los valores de la resistencia de cuadro r_{\square} , como se ilustra en la Figura 3.21. Aquí se muestra la disminución de dicha resistencia, para dos tiempos de depósito diferentes. Se destaca, que el tiempo de depósito para obtener bajos valores de resistencia es a los 210 min.. Dicho comportamiento permite la formación de películas, con bajos valores de emitancia.

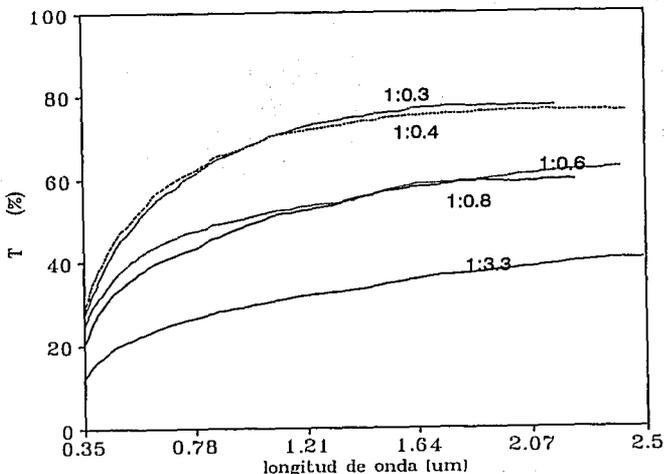


Fig. 3.19 Variación de la transmitancia óptica, medida por el lado del sustrato, contra la longitud de onda, de películas delgadas de NiS, sobre sustratos de vidrios, depositadas a tiempo de 120 min. con diferentes relaciones de Ni^{2+} :TA.

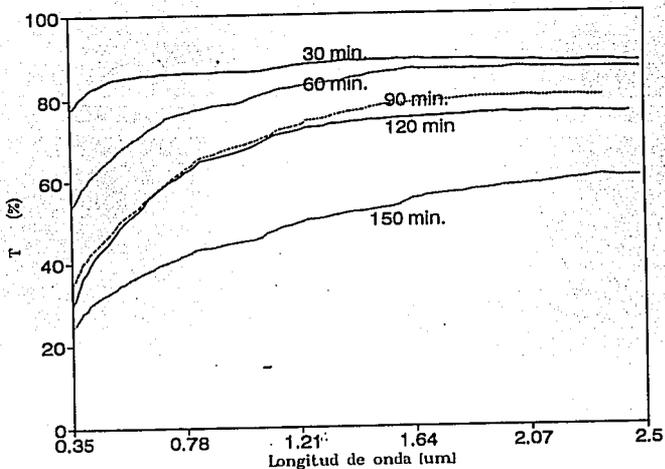


Fig.3.20 Variación de la transmittancia óptica, contra la longitud de onda, para películas delgadas de NiS, a diferentes tiempo de depósito y una concentración de $Ni^{2+}:TA$ de 1:0.8.

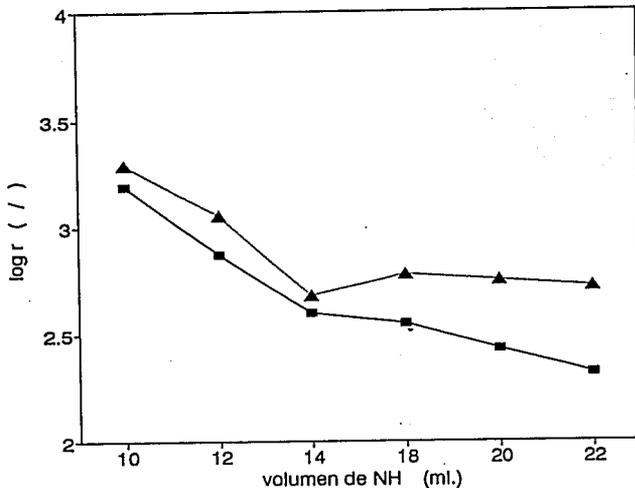


Fig.3.21. Cambio en la resistencia de cuadro r_{\square} para el depósito de NiS, como función del volumen de amoníaco (ml. de $NH_3/50$ ml. de solución), en la composición del baño químico, para dos tiempos de depósito () 210 min. y () 420 min.

A tiempos mayores de depósito se obtiene el mismo comportamiento, pero con valores de resistencia de cuadro mayores.

No es aconsejable, el empleo de altos volúmenes de NH_3 , puesto que provoca una mayor cantidad de vapores, que son nocivos para la salud.

3.4 Películas delgadas de vidrio-ZnS

3.4.1 Cinética de crecimiento en áreas pequeñas.

Las películas delgadas de ZnS preparadas bajo las condiciones mostradas en la sección 2.2.4 poseen espesores que van desde los 0.05 μm hasta 0.18 μm , empleando una temperatura de depósito de 50°C. Debido a estos espesores se da el uso del ZnS como sustrato para posteriores depósitos de películas delgadas, tales como PbS, CuS, etc., ya que el ZnS por sí sólo no presenta características adecuadas para ser utilizado como controlador de la radiación solar.

Cuando se realiza el depósito de estas películas a temperatura ambiente, el espesor alcanzado es de aproximadamente 0.14 μm , empleando para ello un tiempo de depósito de 16 hrs. [95]. Este sería suficiente para su empleo como sustrato en la elaboración de recubrimientos controladores de la radiación. Sin embargo, el tiempo necesario es muy alto para una producción industrial por lo que se considera necesario reducirlo, incrementando la temperatura de depósito.

La figura 3.22 muestra cómo es el crecimiento de una película de ZnS sobre sustrato de vidrio tipo porta-objeto, cuando se realiza un solo depósito a temperatura de 50°C. Aquí entonces, se indica la reducción en el tiempo de depósito por efecto de la temperatura.

En esta figura se observa que el crecimiento de la película sigue el comportamiento mostrado con anterioridad para el caso de CuS, PbS y NiS.

Otra forma de reducir dicho tiempo es con el empleo de "dobles" y "triples" depósitos, que permiten alcanzar el espesor requerido de 0.14 μm . Dicho espesor es el adecuado para emplearse como película intermedia, en la elaboración de recubrimientos controladores de la radiación solar. Como se ha mencionado, la forma de prepararlos es colocando el sustrato en el baño químico por un cierto tiempo, y posteriormente introducirlo en otro, recién preparado. Dicho proceso se repite el número de veces que se desee.

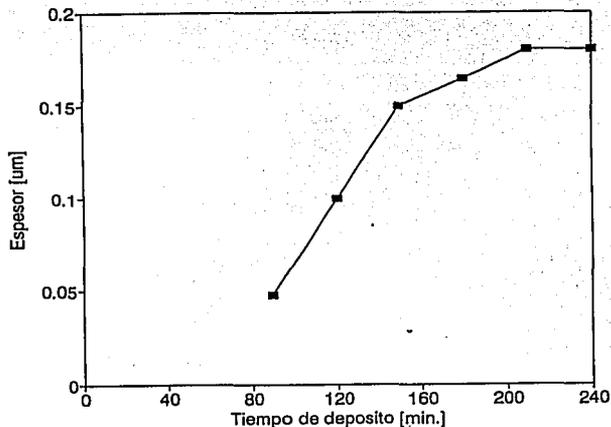


Fig. 3.22 Espesor de ZnS contra tiempo de depósito para películas delgadas de ZnS elaboradas por depósito químico, bajo las condiciones mencionadas en la sección 2.1.4. La temperatura de depósito empleada fue 50°C.

La presencia de manchas de color blanco, sobre las películas se obtiene cuando el espesor es muy superior al recomendado. Dichas manchas pueden reducirse si se realizan los depósitos dobles o triples.

3.4.2 Cinética de crecimiento en áreas grandes.

Las condiciones de depósito, marcadas en la sección 2.2.4, se emplearon para elaborar películas de ZnS sobre sustrato de vidrio del tipo comercial con una área de 0.7 m², para lo cual se utilizó el arreglo mencionado con anterioridad (ver Fig. 2.1).

Como se ha dicho, a una temperatura de depósito igual a la del ambiente es necesario emplear tiempos de depósito grandes, mientras que si se incrementa la temperatura el tiempo disminuye. En el caso de áreas pequeñas el problema se encuentra relativamente resuelto, puesto que existe buena cantidad de hornos que permiten realizar el crecimiento. Pero si se piensa en su industrialización, entonces los hornos que se puedan emplear son más costosos, repercutiendo en el costo del recubrimiento.

Con fines de mostrar la posibilidad de crecer áreas grandes, como la mencionada de 0.7 m², se ha decidido que para este trabajo se utilicen tiempos mayores de depósito en lugar de incrementar la temperatura del baño químico.

De igual manera, el control del espesor en estas áreas se realiza en forma ocular. Cuando la placa superior posee un color gris-plateado, es indicativo de que la película ha alcanzado un espesor de aproximadamente 0.04 μm . Al igual que en áreas pequeñas, si dejamos mayor tiempo de depósito, se obtendrán manchas blancuzcas sobre la película.

Para este caso, la inclinación adecuada continúa siendo los 5°, ya que a otras se observa la presencia de manchas con forma de rayadura. En este caso la formación del precipitado es menos abundante, pero presenta mayor compactación que lo hace más pesado, por lo tanto hay mayor posibilidad de que éste provoque rayaduras sobre la película.

La remoción del precipitado, de la placa inferior, debe realizarse con un algodón, para evitar rayar a la película, procurando hacerlo perfectamente, pues si quedan rastros, al secar la película se notara blancuzcas.

3.4.3 Morfología y medida de la dureza.

Se observaron las superficies empleando la microscopia de barrido, de tres muestras de ZnS, (ver Fig.3.23) elaboradas con una capa (a); con dos capas (b) y tres capas (c). Aparentemente no se encuentran fuertes diferencias, en cuanto a su morfología, las tres muestras presentan una superficie rugosa con una cierta cantidad de partículas adsorbidas.

Para una muestra elaborada a 23 hr. y temperatura ambiente, se determinó el número Vickers empleando una carga de 50 *gf* durante 30 segundos, obteniéndose un valor de 532.1. Para una segunda muestra, la cual ha sido preparada con tres depósitos realizados en un tiempo de dos horas y una temperatura de 50°C, el número de Vickers fue de 908.9, aplicando una carga de 50 *gf* durante un tiempo de 15 seg. Es importante mencionar que la diferencia que existe en el tiempo durante el cual se aplica la carga, se debe a que para la primera muestra, el área impresa por dicha carga a los 15 segundos no se encuentra bien definida, por lo que resulta difícil su medición. Sin embargo para la segunda muestra, a los 15 segundos ya se encuentra bien definida.

En trabajos anteriores, sobre medidas de dureza del ZnS, han mostrado que considerando el mecanismo de Petch, el cual indica que la dureza de un material se incrementa cuando el tamaño de sus granos disminuye, dicho material presenta una alta dureza cuando el tamaño de grano es de 8 μm [96].

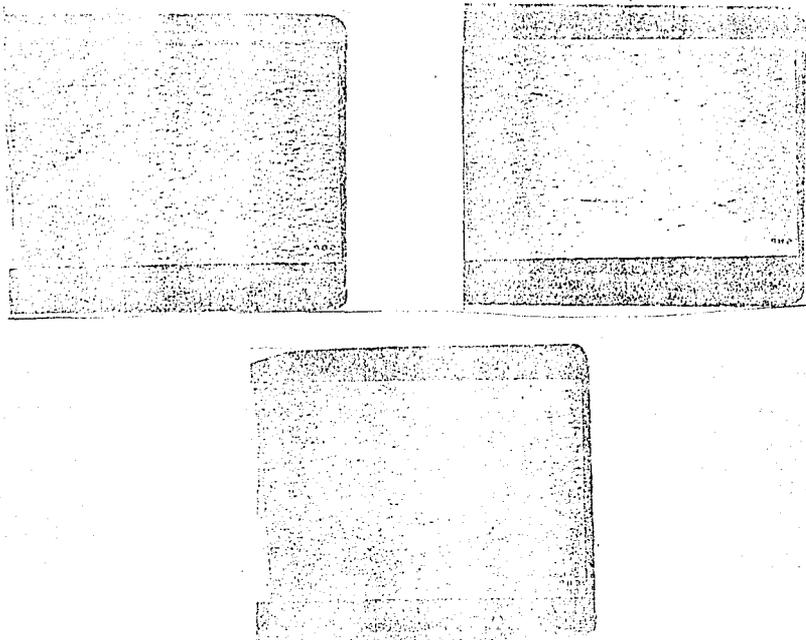


Fig. 3.23 Vista de la superficie, obtenida mediante microscopía de barrido, para películas delgadas de ZnS, con un depósito (a); con doble depósito (b) y con triple depósito (c). La amplificación es de 5000X.

3.4.4 Estructura y composición.

Se realizaron estudios con difracción de rayos X sobre muestras (tanto en polvos como en la película) de ZnS, preparadas bajo las condiciones enunciadas en la sección 2.1.4. El resultado obtenido para el caso del polvo, demuestra la presencia de ZnS con una estructura del tipo esfereidita con un pico de intensidad máxima (ver Fig. 3.24 (a)) con $d = 3.1 \text{ \AA}$. Para esta película (Fig. 3.24 (b)), el espectro muestra una baja cristalinidad, resultado del bajo espesor logrado ($\approx 0.2 \text{ \mu m}$) con las condiciones de depósito empleadas; lo que indican una tasa de crecimiento muy lento sobre el sustrato. Es importante

destacar que, a pesar de haber realizado depósitos dobles sobre un mismo sustrato, no se logró obtener una mayor intensidad en dichos picos de difracción, persistiendo la baja cristalinidad de las películas, después de haberse realizado estos depósitos dobles.

Un proceso que permite indicar la presencia de ZnS sobre el sustrato, es mediante su conversión a ZnO [92], por lo cual se sometieron algunas muestras a un horneado de 500°C en aire durante 2 horas. Dicho proceso se llevó a cabo sobre las muestras de la Fig. 3.24 (a y b). Los resultados del análisis de difracción de rayos X, se muestra en la Fig. 3.25, en donde se observa que tanto el polvo como la película aumenta su cristalinidad, apareciendo nuevos planos de reflexión (100), (002), (101), (110) y (112) que corresponden al ZnO. El mecanismo bajo el cual se realiza dicha conversión puede ser muy semejante al que sucede cuando el CdS se convierte a CdO [97], cuando se hornea en atmósfera de aire.

Como se ha mencionado, la función principal de las películas de ZnS, consiste en proporcionar una buena adherencia de éstas al vidrio, con el fin de utilizarlas como un sustrato para el crecimiento de diversos materiales. Para comprobar lo anterior, se realizaron estudios de espectroscopía de rayos X sobre estas muestras, como se observa en la Fig. 3.26. De esta figura se ve que, conforme se realiza la erosión, la intensidad de los picos del Zn $2p_{3/2}$, que le corresponde una energía de enlace de 1022 eV comienza a disminuir, junto con el S 2s. A partir del décimo ciclo, se observa la presencia de las líneas $2p_{1/2}$ y $2p_{3/2}$ del Si. Esto quiere decir que hay una interdifusión de los átomos de Zn y los de Si en la interfase, lo cual sugiere la existencia de una buena adherencia entre la película y el vidrio.

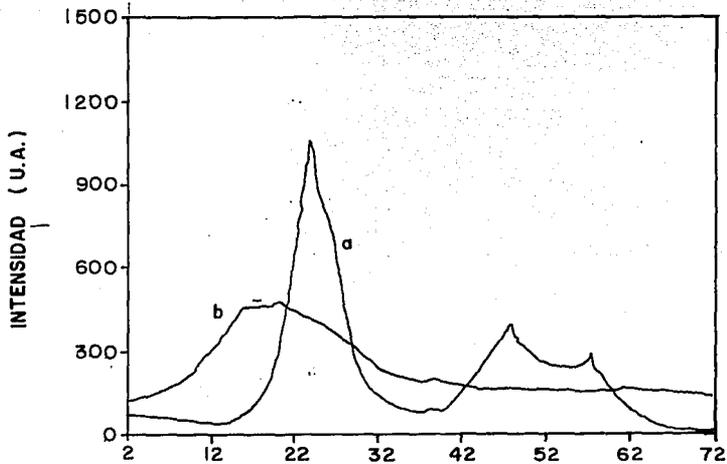


Fig. 3.24. Espectros de difracción de rayos X para polvo (a) de ZnS elaboradas a temperatura ambiente y (b) muestra depositada sobre sustrato de vidrio, también elaborada a temperatura ambiente.

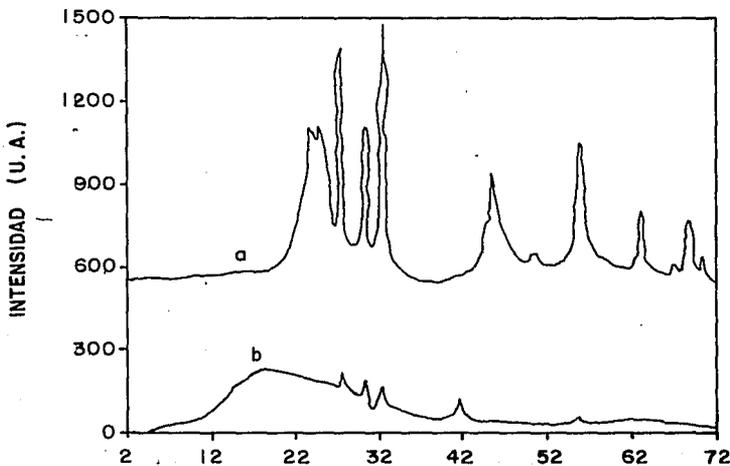


Fig. 3.25. Espectros de difracción de rayos X para las muestras de la Fig. 3.24 que han sido horneadas en aire a 500°C.

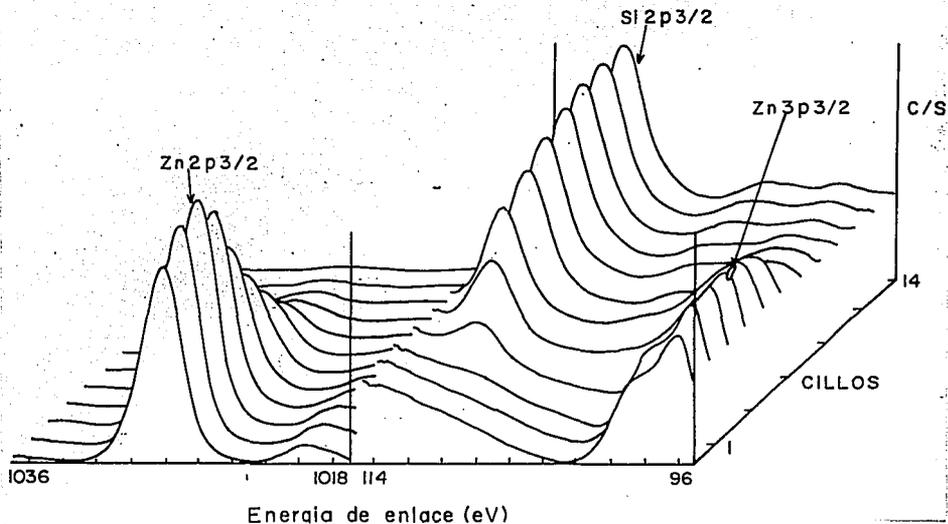


Fig. 3.26 Perfil de la profundidad de la erosión producida con iones de Ar y analizadas con espectroscopía de fotoelectrones con rayos X, en cuentas por segundos (c/s) contra energía de enlace (eV), para muestras de ZnS, elaboradas a temperatura ambiente y bajo las condiciones de la Tabla 2.5. La muestra ha sido erosionada con iones Ar, en ciclos de 4 minutos.

3.4.5 Propiedades ópticas.

Como la finalidad que se persigue con este tipo de películas, es la de utilizarlas como sustrato, es conveniente que las películas posean características ópticas similares a las del sustrato.

En la figura 3.27 se muestra la transmitancia óptica en función de la longitud de onda, para una muestra de ZnS, también, se grafica el comportamiento del vidrio comercial de 6 mm de espesor. De aquí, se observa que la transmitancia es ligeramente menor para el ZnS que para el vidrio comercial, lo cual no afectará fuertemente a las demás películas.

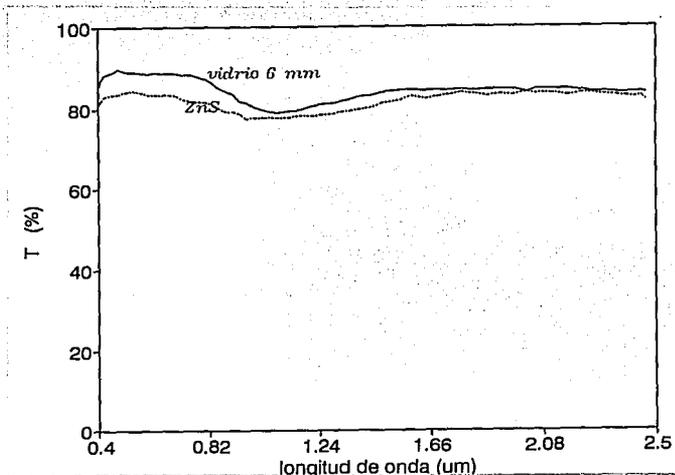


Fig.3.27. Valores de la transmitancia óptica en función de la longitud de onda para una muestra de ZnS elaborada bajo las condiciones reportadas en la sec. 2.2.4, empleando una temperatura y un tiempo de depósito de 50°C y 2 horas, respectivamente. El espesor que se encontró, bajo éstas condiciones es de aproximadamente 0.15 μm . El sustrato es vidrio del tipo comercial.

3.5 Observaciones acerca de las propiedades de las películas delgadas sobre sustrato de vidrio con configuración simple.

Las cuatro diferentes películas descritas anteriormente, muestran diferencias claras en cuanto a sus propiedades ópticas, eléctricas y estructurales. Esto permite que cada una de ellas posea características útiles para su uso como controlador de la radiación solar.

Así por ejemplo, se encuentra el caso de las películas delgadas de CuS, que al someterlas a un proceso de horneado en atmósfera de aire, cambian sus propiedades ópticas y con ello la posibilidad de emplearlas como recubrimientos para el control solar en ventanas. Este hecho, permite que puedan clasificarse como las más cercanas a las características de idealidad, mencionadas en la sección 1.3. Sin embargo, presentan graves problemas de adherencia al sustrato, lo que repercute en su estabilidad mecánica. Esto se ha podido constatar porque después de exponerlas al ambiente y los procesos de limpieza usuales, dichas propiedades cambian.

Otro caso lo constituye el NiS, el cual posee propiedades muy similares a las de un filtro de densidad neutra. Este material presenta graves problemas de estabilidad después de un cierto tiempo de exposición al medio ambiente. Sin embargo el material no se continua degradando si se le realiza el depósito de otra película delgada.

En el caso de las películas de PbS, se encontró que, de acuerdo a las condiciones de preparación, sus valores de reflectancia en la región del cercano infrarrojo son adecuados para los propósitos que se persiguen, no siendo así para la región del visible.

En el caso del ZnS, se ha mencionado que debido a la interdifusión de los átomos de Si y Zn, a través de la interfase que se forma con el vidrio, se espera tener una buena adherencia entre dicho material y el sustrato. Por lo que la función principal de estas películas es en éste sentido. Las propiedades ópticas encontradas muestran gran similitud con las que posee el vidrio, siendo atractivas para que puedan emplearse como sustrato.

Tabla 3.6. Valores del número de Vicker para las muestras de CuS, PbS, y ZnS, elaboradas con las condiciones reportadas en las Tablas 2.1, 2.2 y 2.4 respectivamente. Se indica aquí también el espesor alcanzado por cada una de ellas, de acuerdo a las condiciones mencionadas.

Material	Tiempo y Temp. de depósito		espesor	Carga P	tiempo aplica la carga (seg.)	d	Número de Vicker H_v^1
	(min.)	(°C)	(μ m)	(gf)		(μ m)	
CuS							
(sin hornear)	180	50	0.10	25	30	10	463.6
hornada	"	"	0.06	150	30	20	695.4
PbS							
	180	25	0.10	100	30	20	463.6
ZnS							
1 capa	1380	25	0.14	50	15	13	532
3 capas	60*	50*	0.18	50	30	10	908

Nota ¹ Se define como $H_v = 1854.4 (P/d^2)$, donde P es la carga y d el diámetro de la impresión de huella que produce la carga.

* Cada capa fue realizada con este tiempo y temperatura de depósito, tres veces.

En cuanto a las pruebas de dureza, se encontró que el número de Vickers, el cual puede relacionarse con ella, varían de material a material. A manera de resumen se indican dichos números en la Tabla 3.6.

Como se podrá observar cada una de ellas presenta diferentes limitaciones. Estas impiden que puedan utilizarse por sí solas para la fabricación de dichos recubrimientos. Entonces surge la necesidad de poder combinarlas para así obtener un recubrimiento que satisfaga las características ópticas deseadas en las aplicaciones como controlador de la radiación solar en ventanas.

En este sentido, se han desarrollado recubrimientos del tipo multicapa, empleando para ello el mismo método de preparación, aprovechando que con éste es posible producirlas sin detrimento de sus propiedades.

En los siguientes dos Capítulos se muestran los resultados encontrados para las diferentes combinaciones propuestas. Así como los resultados cuando estas multicapas se realizan en área grande.

CAPITULO IV

DESARROLLO Y CARACTERISTICAS DE MULTICAPA ZnS-NiS-CuS, COMO RECUBRIMIENTO CONTROLADOR DE LA RADIACIÓN SOLAR

	página
4 Introducción	95
4.1 Condiciones experimentales	95
4.1.1 Depósito en áreas grandes	95
4.2 Caracterización	97
4.2.1 Estructura y composición	97
4.2.2 Morfología y medidas de dureza	98
4.2.3 Propiedades eléctricas, ópticas y térmicas	100
4.3 Observaciones	104

4. Introducción.

Las diferentes películas delgadas, mencionadas en el Capítulo III, poseen ciertas limitaciones, como ya se ha dicho, desde el punto de vista óptico. Muchos de los valores en la transmitancia y reflectancia no son adecuados para su uso como recubrimiento controlador de la radiación solar. Estos valores pueden modificarse si se realiza la unión de diferentes películas delgadas, obtenidas por el mismo método, para aprovechar las características de cada una de ellas.

Por ejemplo, sabemos que la película de ZnS presenta una buena adherencia a los sustratos de vidrio y la película de NiS posee las características de un filtro de densidad neutra, con valores entre 20 a 70% de transmitancia en la región del visible, dependiendo de las condiciones de depósito. Ambas podrán unirse a la de CuS, para poder construir una configuración en la que se ofrezca un amplio intervalo de transmisión óptica, que permita su aplicación como recubrimiento controlador de la radiación solar muy cercano a los valores ideales.

A continuación se describirán las condiciones de preparación y características ópticas, de la configuración ZnS-NiS-CuS, realizada sobre sustratos de vidrio del tipo comercial, mediante el método del depósito químico.

4.1 Condiciones experimentales.

4.1.1 Depósito en áreas grandes.

Como se sabe el depósito químico de los sulfuros metálicos, mediante un baño químico involucra un proceso de condensación ión por ión [61]. Dicha condensación ocurre cuando el producto iónico excede al producto de solubilidad del compuesto: así 10^{-25} para el ZnS, 10^{-21} para el NiS, 10^{-36} para el CuS y 10^{-48} para el Cu_2S [98].

Al igual que en los depósitos de configuración simple (Capítulo III), los sustratos utilizados son placas de vidrio de 4 mm de espesor, a los que se les realiza un proceso de limpieza como el mencionado en la sección 2.1.2. Un arreglo esquemático de las diferentes películas, se muestra en la Figura 4.1 en donde se indica el valor de los espesores logrados después de cada depósito.

El dispositivo empleado para realizar los depósitos fue mencionado en la sección 2.1.3. Con él, se pueden realizar los depósitos, un primer depósito de ZnS sobre las placas de vidrio, posteriormente uno segundo de NiS y por

último uno de CuS. Después de cada depósito, se vuelve a ensamblar el dispositivo, no sin antes lavar y secar la película depositada, de acuerdo al procedimiento usual.

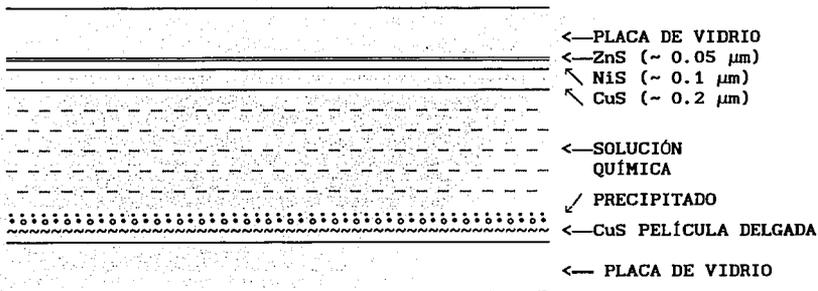


Fig. 4.1 Arreglo esquemático del proceso de depósito, utilizado para elaborar películas delgadas en áreas grandes.

Las condiciones para la preparación de cada una de las películas se describe a continuación:

Película de ZnS. Los diversos parámetros que influyen en la preparación para estas películas se han discutido en la sección 3.1.4. El baño químico utilizado para su elaboración a sido mencionado en la Tabla 2.5. Bajo esta composición se obtiene una película con un espesor de aproximadamente 0.3 μm. a una temperatura de depósito de 50°C, durante dos horas. Para la realización de esta configuración se utilizó una placa de vidrio de 50 cm. X 50 cm., la cuál se cortó a diferentes tamaños para realizar los siguientes depósitos, de NiS y CuS.

Película de NiS. El baño químico utilizado para la formación del NiS se mencionó en la Tabla 2.4. Los depósitos de NiS se realizaron a temperatura ambiente y a tiempos de depósito que van desde 30 hasta 75 min., tomando muestras cada 15 min.. El sustrato utilizado es el elaborado anteriormente, vidrio-ZnS, el que se cortó en cuadros de 10 x 10 cm para realizar los depósitos de NiS.

Películas de CuS. La composición utilizada para la elaboración de esta película es la reportada en la Tabla 2.2. Las diferentes muestras

obtenidas de vidrio-ZnS-NiS, realizadas a diversos tiempos, se emplearon para depositar el CuS, durante un tiempo de 1h., 1h 15min., 1h. 45min. y 2h., a una temperatura de 50°C.

A las muestras así obtenidas (vidrio-ZnS-NiS-CuS), se les sometió al proceso usual de horneado a 150°C, durante 30 min.

4.2 Caracterización

4.2.1 Estructura y composición.

A las muestras elaboradas se les realizó un estudio de difracción de rayos X, para determinar el tipo de estructura, obteniéndose que éstas son muy semejantes a una estructura del tipo amorfo. Es importante mencionar que dicho análisis se realizó en las muestras antes y después de hornearlas a 150°C, observándose que continúa con la estructura amorfa.

Con la técnica de espectroscopia de fotoelectrones con rayos X (descrita en la sección 2.3.8) se analizaron las muestras, para determinar el tipo de composición. Este proceso, eleva la temperatura de las películas hasta 100°C, por lo que es importante hornearlas, antes de realizar dicho estudio. En la figura 4.2 se muestra el perfil, en cuentas por segundo (c/s) contra la energía de enlace, para diferentes ciclos de bombardeo, realizados con iones de Ar durante 4 min. cada uno. En esta figura, podemos observar que la posición de los picos correspondientes al Zn $2p_{3/2}$ se encuentra ligeramente desplazada de su posición estandar, 1022 eV., esto se debe a la formación del ZnS. En el caso del NiS, se obtienen líneas que corresponden al Ni $2p_{3/2}$ y $2p_{1/2}$, las cuales, se encuentran muy cercanas a sus valores estandares, 850 eV y 873 eV, respectivamente, y la presencia de las líneas del S, sugieren la formación del NiS. Se observa, que a partir del sexto ciclo de bombardeo, la señal del níquel ha desaparecido completamente, esto indica que se ha llegado al sustrato.

Las posiciones estándares para las líneas del Cu son, 934 eV para la $2p_{3/2}$ y 954 eV para la $2p_{1/2}$; las encontradas para la presente configuración, son muy cercanas a estos valores, como se ve en la figura 4.2. Esto se debe a que la conductividad eléctrica del CuS elimina las cargas positivas creadas en la película por la emisión de los fotoelectrones.

Se ha observado una difusión de los iones de Zn y Ni dentro de las películas de sulfuro de cobre. Sin embargo, este análisis no permite distinguir si la difusión es a través de las fronteras de ambas películas ó se inicia durante el proceso de depósito, o cuando se somete al horneado. Para

esclarecer lo anterior se deberán realizar diferentes estudios, como sería el colocar una barrera con algún depósito metálico entre ambas, para descartar que dicha difusión se realice durante su depósito.

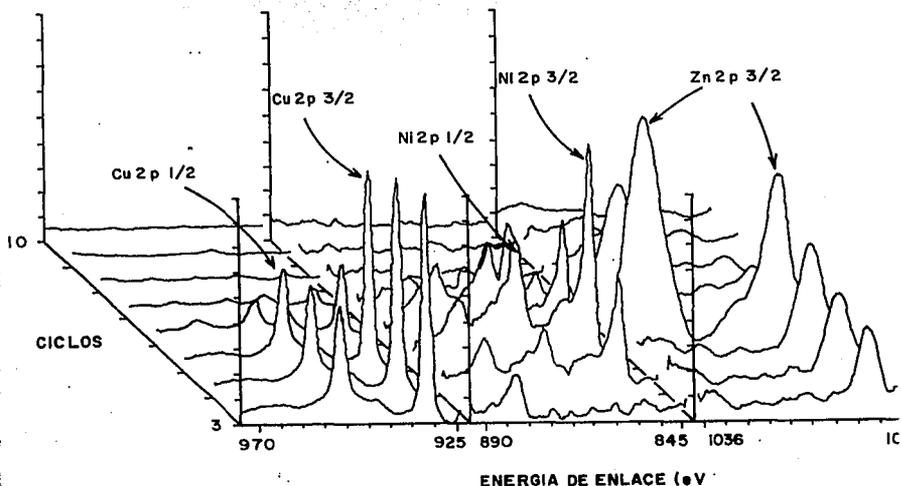


Fig. 4.2 Perfil de la profundidad analizada mediante un espectro de fotoelectrones por rayos X (XPS), en cuantas por segundo (c/s) contra la energía de enlace, para diferentes ciclos de erosionado. Dichos valores corresponden a la muestra 8 de la Tabla 4.1. En cada ciclo se utilizan 4 min de bombardeo de iones Argón.

4.2.2. Morfología y medidas de dureza.

Para efectuar los estudios de morfología se utilizó un microscopio de barrido (SEM), descrito en la sección 2.3.6. Con este dispositivo, se analizaron las muestras 8 y 12 de la Tabla 4.1. Las muestras se inclinaron 60° , dentro del microscopio para observar mejor su morfología. La Figura 4.3 presenta el resultado obtenido.

La muestra 12, presenta una mayor cantidad de partículas que la 8, posiblemente de origen orgánico, como se puede ver en la Fig.4.3 (a), la que se obtuvo a una amplificación de 3500. Cuando la amplificación se eleva a 5000 X, se observa que dichas partículas son más notorias.

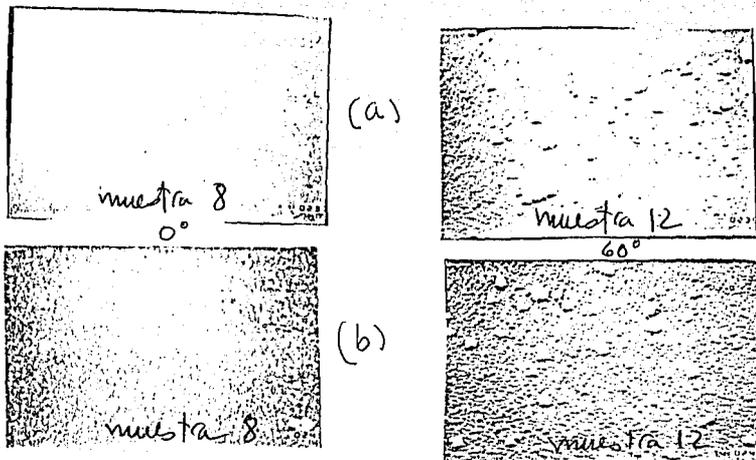


Fig. 4.3 Vista de la morfología que presentan las superficies, a base de películas delgadas de ZnS-NiS-CuS. Las muestras son la número 8 (a) y 12 (b) de la Tabla 4.1. Los grados se refieren cuando la muestra se rota 0° y 60° . La amplificación es de (a) 3500 X y (b) 5000 X.

En las medidas de dureza, para estas mismas muestras, crecidas a temperatura ambiente, se empleó una misma carga de 100 gf, aplicada durante un tiempo de 30 seg. Para la muestra 8 se obtuvo un número Vickers de 824.2, con un diámetro d de 15 μm , mientras que para la 12 le corresponde el 513.7 con una d de 19 μm .

Hay que tomar en cuenta que con esta prueba se causa una deformación plástica en la muestra [89].

4.2.3 Propiedades eléctricas, ópticas y térmicas.

La apariencia, que poseen estas muestras a la luz del día, así como los valores de resistencia de cuadro, r_{\square} y emitancia térmica, ϵ_{th} , realizadas a diferentes tiempos de depósito de NiS y de CuS, se muestran en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1 Detalles de la preparación y características de los controladores solares vidrio-ZnS-NiS-CuS. Los depósitos de ZnS se realizaron a 2 h. y 50°C. La resistencia eléctrica y la emitancia térmica se refieren a las evaluadas sobre la superficie de CuS después de haberse horneado a 150°C, durante 30 min..

No. Muestra	NiS(25°C) tiemp.dep. (min)	CuS(50°C) tiemp.dep. (min)	r_{\square} (Ω/\square)	ϵ_{th}	Apariencia lado sust.	Apariencia lado capa
1	30	60	24	0.52	azul	verde
2	30	75	19	0.48	azul	verde
3	30	105	17	0.43	azul	verde
4	30	120	14	0.40	azul	verde
5	45	60	33	0.47	purpura	verde
6	45	75	32	0.45	verde	verde
7	45	105	24	0.40	azul	verde
8	45	120	23	0.40	azul	azul
9	60	60	30	0.50	azul	verde
10	60	75	25	0.52	azul	verde
11	60	105	21	0.48	azul	azul
12	60	120	14	0.46	azul	azul
13	75	60	33	0.50	gris	verde
14	75	75	32	0.50	gris	verde
15	75	105	24	0.45	verde	verde
16	75	120	22	0.45	verde	verde

En esta tabla, podemos observar que a un tiempo de depósito fijo, de NiS, la resistencia de cuadro r_{\square} , disminuye al aumentar el tiempo de depósito de CuS, pero dicha resistencia aumenta, si el tiempo de depósito de NiS se incrementa. Cuando la resistencia de cuadro es baja en una película (del orden 10-100 Ω^{-1}), es posible obtener emitancias térmicas ϵ_{th} bajas [65], lo anterior podrá comprobarse al observar la columna de ϵ_{th} .

El espectro de transmisión y reflectancia para las muestras de vidrio-ZnS- NiS a diferentes tiempos de depósito, se muestra en la Fig. 4.4. De esta figura se pueden observar lo siguiente: la disminución en transmitancia, para la región de 0.75 μm a 1.5 μm , es debida a la absorción del vidrio. Este cambio se aprecia menos, conforme se aumenta el tiempo de depósito. Las curvas marcadas con etiqueta g y ZnS se refieren a las curvas

para el vidrio y el depósito del sulfuro de zinc sobre vidrio, respectivamente, y las marcadas con a hasta la d, son las películas de ZnS-NiS, a diferentes tiempos de NiS. El comportamiento de la película de NiS es como un filtro de densidad neutra, en donde sólo hay una disminución de la transmitancia, a lo largo de todo el espectro.

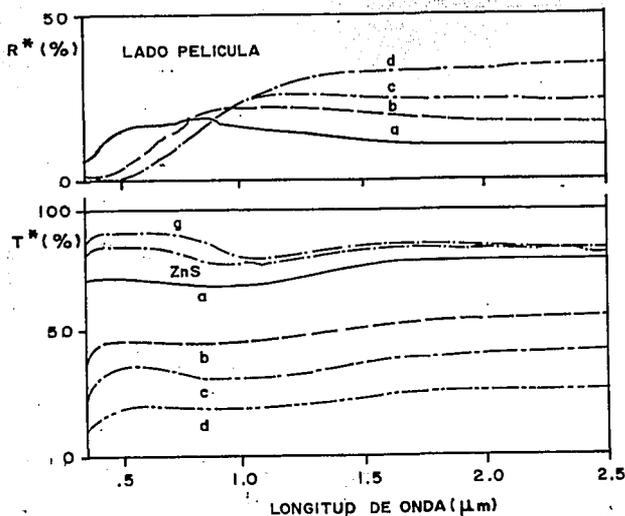


Fig. 4.4. Transmitancia óptica para el vidrio (g) de 4 mm de espesor y con depósito de ZnS (ZnS) con una capa absorbente de NiS, elaborada a diferentes tiempos de depósito, 30 min (a), 45 min (b), 60 min. (c), 75 min. (d). Para espesores grandes de NiS se obtiene alta reflectancia especular en la región del infrarrojo.

Los valores espectrales de la transmitancia y reflectancia especular para las muestras de ZnS-NiS-CuS se muestra en la figura 4.5. A partir de dicha gráfica, se transcribieron los datos a un archivo en computadora para que de esta forma se integraran sus valores y se pudiera obtener los parámetros, tales como: $T^*(uv)$, $T^*(vis)$, $R^*(vis)$, $T^*(IR)$, $R^*(IR)$, A^* , empleando como referencia a la radiación solar del tipo AM2. Los detalles para los cálculos se pueden encontrar en la sección 2.3.2.

De la figura 4.5, se observa los cambios de la transmitancia óptica, tanto en la región del visible como la del infrarrojo, cuando se incrementa el tiempo de depósito del NiS en las películas de ZnS-NiS-CuS. Por otro lado,

también se observa que la reflectancia especular, medida tanto por el lado del sustrato como de las películas, aumenta en estas mismas regiones. Estas muestras se encuentran referidas a la Tabla 4.1. El efecto que tiene el tiempo de depósito de NiS, representa una gran ventaja, puesto que permite obtener una serie de recubrimientos con características ópticas adecuadas para usarse como controladores de la radiación solar.

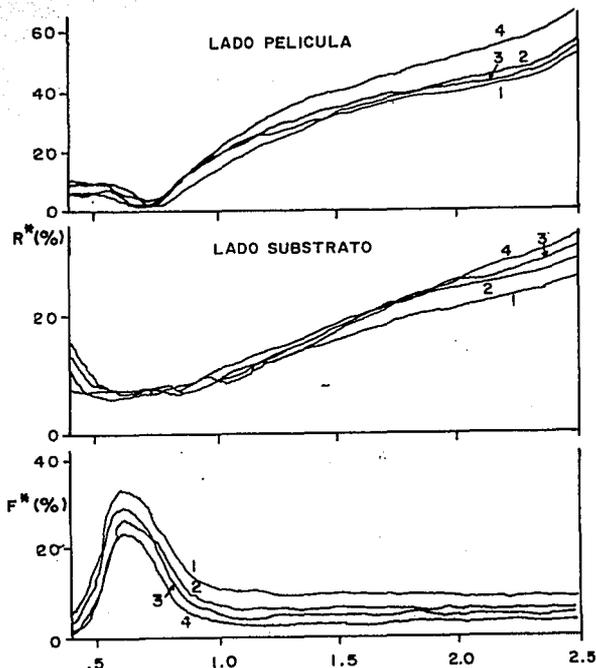


Fig.4.5 Transmittancia óptica para la configuración vidrio-ZnS-NiS-CuS con un tiempo de depósito de 60 min para NiS, a 25°C y diferentes tiempos de depósito de CuS, (1) a 60 min., (2) a 75 min., (3) a 105 min. y (4) a 120 min., realizados a 50°C. Las medidas se realizaron después de hornear las muestras a 150°C. Los valores de reflectancia especular se obtuvieron a 5°, se muestra aquí la medida de esta propiedad cuando se hace por el lado del sustrato y del lado de las películas.

En la Figura 4.6 se observa que al aumentar el tiempo de depósito para el NiS, se observa que hay un aumento en la absorbancia A^* , y una disminución de la T_{VIS}^* . Como se sabe, la absorbancia es igual a la suma de T_{VIS}^* y T_{IR}^* . Si se continúa aumentando dicho tiempo de depósito, se observará que ambos parámetros se igualarán, por lo que cambiarán las características del recubrimiento a las de un absorbedor.

La cantidad de calor absorbida A^* por la configuración, se emite mediante el mecanismo de radiación, tanto al lado exterior como por el interior. Dicha cantidad es función de las propiedades de emisión del recubrimiento y del vidrio.

A la cantidad de calor en el interior de la edificación contribuye la emisividad de los materiales de construcción con los que se construye, así como de la temperatura ambiente interior y exterior, la velocidad del viento tanto en el exterior como interior, la cantidad de calor emitida por las personas que se encuentran en la habitación, el número de veces que las puertas de la edificación se abran al exterior, etc.

Con la determinación de los anteriores parámetros es posible evaluar el calor transferido al interior de una edificación, empleando para ello modelos, en donde se incluyan las diferentes contribuciones que por convección, conducción y radiación se presentan. Existen programas de computadora que permiten realizar dicha evaluación [99,100,101]: en ellos se simulan diversas condiciones ambientales, las que determinan las cantidades de calor transmitida, reflejada y emitida por la edificación, para que de esta manera se puedan evaluar los diferentes coeficientes de transferencia de calor.

Siguiendo los criterios establecidos, con anterioridad [102] respecto a las condiciones típicas de operación de los controladores de la radiación solar en la Ciudad de México, la fracción de A^* disipada al interior es de $\approx 1/4$, para recubrimientos con valores bajos de emisividad ($\epsilon_{ch} < 0.5$) y de $1/3$ para los de altos valores.

El calor transferido (T_{TOT}^*) a través de la ventana puede ser evaluado mediante el valor de T_{VIS}^* , el cual puede determinarse fácilmente, por diversos métodos. En la figura 4.7 se muestran ambos valores, para las películas. La ventaja de representarlás de esta manera radica en la facilidad con la cual puede encontrarse el calor transferido, que es necesario evaluar para poder realizar los diferentes balances de calor, en el diseño térmico de edificaciones.

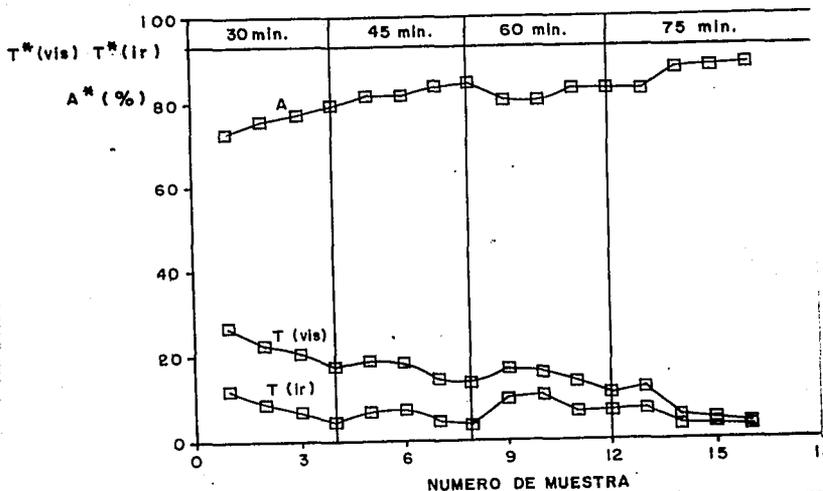


Fig. 4.6 Transmittancia integrada, $T^*(vis)$ y $T^*(ir)$, así como la absorbancia A^* de la configuración ZnS-NiS-CuS, para una radiación solar del tipo AM2. El número de muestra se refiere a los mencionados en la Tabla 4.1. Los valores indicados en la parte superior corresponde al tiempo de depósito para la película de NiS.

4.3 Observaciones.

Las características que poseen individualmente las películas, se han aprovechado en la preparación de la presente configuración. Sin embargo, existen todavía una serie de limitaciones que impiden la preparación a gran escala de estas películas. Entre ellas podemos mencionar las referentes a su inestabilidad mecánica. En relación con el proceso de depósito, aún se emplean altos volúmenes de amoníaco, lo cual podría resultar peligroso, si queremos industrializar el proceso.

Algunos de estos problemas pueden ser resueltos a corto plazo, por ejemplo la inestabilidad mecánica, mediante el empleo de materiales protectores que impidan el deterioro de las películas por abrasión o impacto. En el siguiente Capítulo se tratará a este respecto. En el caso de los volúmenes de amoníaco, esto se resolvería reduciendo dicha cantidad, de manera tal que se sigan obteniendo las características ópticas deseadas. En éste sentido, se ha propuesto por el Grupo de Sistemas Fotovoltaicos del LES, una

serie de composiciones que permiten obtener las películas correspondientes, reduciendo la cantidad de amoniaco en la solución química. Actualmente se encuentra en estudio la caracterización de esta serie de baños.

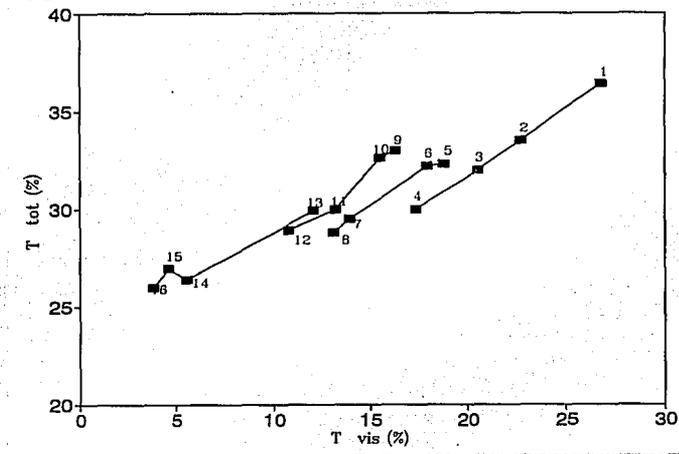


Fig.4.7 Radiación total y calor transferido (T_{tot} y T_{vis}) a través de los controladores solares de vidrio-ZnS-NiS-CuS, medidos por el lado del sustrato a una radiación de masa de aire 2, estimada de acuerdo a los criterios descritos en [102].

De las últimas figuras 4.5, 4.6 y 4.7 podemos observar algunas características importantes:

Mediante el control del espesor de NiS y del CuS se pueden lograr valores de T_{vis}^* que desde 6.5 hasta 27.7 %, lo que cubre el intervalo requerido para los controladores solares ideales, además de satisfacer los requerimientos de luminosidad.

La reflectancia de la configuración, para la región del visible es menor al 10%, lo cual resulta particularmente importante, ya que no provocará reflexiones indeseables de luz visible al exterior, además de que en comparación con los comerciales, en estos últimos es mayor.

CAPITULO V

RECUBRIMIENTOS PROTECTORES PARA LOS CONTROLADORES DE LA RADIACIÓN SOLAR

	página
5. Introducción	107
5.1 Técnicas de preparación de los diversos materiales protectores	108
5.1.1 Técnica de laminación	108
5.1.2 Materiales a base de resinas aromáticas	109
5.2 Caracterización de las configuraciones tipo multicapa con polímero como protección	110
5.2.1 Configuración del tipo vidrio-PbS-CuS con capa protectora	110
5.2.2 Configuración del tipo vidrio-ZnS-CuS con capa protectora	117
5.2.3 Configuración del tipo vidrio-ZnS-NiS-CuS con capa protectora	122
5.3 Evaluación de la estabilidad óptica al intemperismo	126

5. Introducción.

Como se ha mencionado anteriormente en el Capítulo IV, la principal ventaja en el uso de configuraciones del tipo multicapas, radica en aprovechar adecuadamente las características ópticas de cada una de las capas, para construir un recubrimiento controlador de la radiación solar con características muy similares a los ideales. Sin embargo, se ha mencionado que hay diversos factores que afectan su estabilidad térmica, entre los que podemos mencionar: el polvo, la forma de limpieza, los cambios bruscos de temperatura exterior, etc., que provocan la degradación de estas configuraciones. Es posible considerar a la protección mecánica como uno de los más importantes. Este podrá resolverse si se emplea una capa protectora que impida la exposición de las películas al medio tanto interior como exterior.

Las compañías productoras de recubrimientos metálicos, útiles para estos fines, han resuelto parcialmente este problema, colocando al recubrimiento por el lado interior de la edificación, evitando el contacto directo con el ambiente exterior. Esta solución no contempla el posible deterioro por los inadecuados procesos de limpieza, que afectan sensiblemente a su estabilidad, y que deben ser tomados en cuenta.

La garantía que ofrecen [26] algunas compañías comerciales, sobre estos productos, generalmente es de 5 años, a partir del momento de la compra, y considerando que la inversión inicial, para su adquisición, es elevada, entonces el periodo de tiempo para su amortización es largo. A esto habrá que añadir el que no cumplen con las características ópticas requeridas como un buen recubrimiento controlador de la radiación solar, principalmente porque $T^*(vis)$ y $R^*(vis)$ no son los adecuados.

En este aspecto, se ha realizado un estudio acerca de los posibles materiales que puedan servir como recubrimientos protectores para las diferentes configuraciones del tipo multicapa. En éste Capítulo se describirán los resultados de dicho estudio, haciendo énfasis en el comportamiento de los parámetros de control solar, para las tres configuraciones de multicapas desarrolladas en la presente tesis: ZnS-CuS, PbS-CuS y ZnS-NiS-CuS.

5.1 Técnicas de preparación de los diversos materiales protectores.

En trabajos anteriores, se ha mencionado que las películas de PbS [39,42] son estables y seguras como controladores de la radiación solar, a pesar de tener ciertas limitaciones desde el punto de vista óptico. Mientras que para las películas de CuS y PbS-CuS [40, 102] el horneado, es en sí mismo un proceso de intemperismo que provoca la estabilización. También, dicho proceso, provoca que la resistencia de cuadro, se reduzca hasta valores de $30 \Omega/\square$, lo cual influye en los datos de emitancia térmica [65]. Estas estructuras han mostrado degradación cuando los procesos de limpieza no son los adecuados

Existen diversos métodos y materiales que pueden emplearse como sistemas de protección, entre los que se encuentran:

- (i) las cintas metálicas adhesivas transparentes, hechas a base de láminas de poliéster en las que se aplica una película metálica, generalmente de Al, las que mediante un adhesivo, permiten su aplicación sobre el área a proteger.
- (ii) materiales a base de metil metacrilato, poliestireno, polieftalato, los cuales se aplican sobre las películas mediante diversos métodos [103].
- (iii) la técnica de laminación.
- (iv) utilizando diferentes tipos de resinas a base de compuestos aromáticos, las que necesitan de un solvente adecuado para su aplicación.

De las cuatro técnicas, las que se han utilizado con buenos resultados han sido las dos últimas que se describirán a continuación.

5.1.1 Técnica de laminación.

Para el proceso de laminación se requiere aplicar un compuesto, denominado polivinil butiral, el cual previamente se disuelve en un solvente apropiado, extendiéndose sobre la superficie de la configuración, procurando producir una capa homogénea y de espesor constante, aproximadamente de 3 mm. A continuación se coloca, por encima, una placa de vidrio claro de 2 ó 3 mm. de espesor para proteger dicho compuesto. Dicho arreglo se introduce en una cámara en donde se eleva la temperatura entre $40-50^{\circ}\text{C}$ para permitir que el polímero se adhiera mejor al vidrio. Posteriormente se enfría lentamente, evitando cambios bruscos de temperatura que pudieran provocar fracturas en las placas de vidrio. De esta forma se obtiene una estructura rígida y segura,

protegiendo a la configuración de la degradación por radiación ultravioleta, por una inadecuada limpieza y fracturas causadas por impacto de algunos objetos.

En principio, dicha técnica puede considerarse como la ideal, ya que cumple con dos propósitos principales: a) una protección mecánica a la abrasión y reducción de la radiación ultravioleta y b) la protección que ofrece al astillamiento del vidrio cuando se le arrojan objetos. Aunque, desde el punto de vista económico, no es la mejor opción debido a que se tendrá que agregar los costos de la placa de vidrio claro y del compuesto, éste último de difícil adquisición en el mercado nacional.

5.1.2 Materiales a base de resinas aromáticas.

Como una alternativa al método anterior, se puede mencionar la cuarta técnica, la cual ofrece buenos resultados, desde el punto de vista de la protección mecánica y que considera el uso de materiales denominados barnices, elaborados a base de resinas aromáticas de poliuretano, las cuales se emplean con mayor frecuencia para la protección de productos terminados de madera. Existen diversas clases de barnices que se emplean en diferentes usos, como por ejemplo para la protección de cascos de barcos, protección de muebles de madera que se exponen al intemperismo, etc.. Dependiendo de la aplicación, es su precio. De estos productos, existe una gran variedad de marcas comerciales, de las cuales resulta difícil conocer la composición exacta del producto. Generalmente estos productos necesitan mezclarse con un solvente apropiado para su empleo.

Como una medida comparativa, entre algunos barnices comerciales, se emplearon para la protección de nuestras configuraciones tres diferentes clases, de la misma compañía. En algunas de ellas se recurrió a su dilución, con el fin de optimizar material.

Los productos empleados aquí consisten en Polyform [104]:

- tipo brillante (BB),
- tipo cristal (BC),
- tipo comercial (BCO),

los que se prepararon con su solvente adecuado. Se realizaron diluciones de hasta un 25 % menores de las que normalmente se utilizan para la protección de productos de madera, con el fin de optimizar al material. En las siguientes secciones se darán algunos resultados de los cambios sobre las propiedades

ópticas.

El método que se utilizó para su aplicación consistió en verter el producto ya preparado sobre la configuración, previamente limpia y seca, cuidando de que se forme una capa homogénea de espesor constante sobre la superficie, evitando la formación de pequeñas burbujas de aire; se debe además realizarse una aplicación pareja sobre toda la superficie, puesto que si se dejan zonas sin recubrir, se corre el riesgo de aumentar el espesor de barniz sobre dicha región. El proceso debe realizarse lo más rápido posible para evitar que aparezcan regiones en donde no haya un adecuado secado y zonas en las se pueda provocar la fractura de dicha capa protectora. Posteriormente a la aplicación, es necesario que se sequen en un horno a una temperatura de 50°C , con el fin de eliminar restos de solvente.

5.2 Características de las configuraciones tipo multicapa con una capa de polímero para su protección.

Como se describió en los Capítulos anteriores, las configuraciones que presentan las mejores características ópticas, para ser utilizadas como controladores de la radiación solar, corresponden a las estructuras de multicapa, tales como el vidrio-PbS-CuS, vidrio-ZnS-CuS y vidrio-ZnS-NiS-CuS, los cuales son ejemplos de las combinaciones más relevantes, elaboradas para este trabajo.

A continuación se describirán las características ópticas de cada uno de ellas cuando se les aplica la capa protectora de barniz.

5.2.1 Configuración del tipo vidrio-PbS-CuS con capa protectora.

Utilizando las composiciones, para la preparación del PbS y CuS, mencionadas en el Capítulo II, se realizó la siguiente serie de películas, detalladas en la Tabla 5.1., en ella se menciona la apariencia que presentan a la reflexión de la luz, antes y después de aplicársele el recubrimiento polimérico, además se realiza una comparación con los controladores solares del tipo comercial. El barniz utilizado es el denominado tipo "brillante" (BB), el cual se aplica dejándolo escurrir sobre la película, de esta manera se logran espesores de aproximadamente $100\ \mu\text{m}$. (medida obtenida por un micrómetro), que son suficientes para los propósitos de protección.

La Figura 5.1, muestra las características ópticas de las películas de CuS, PbS-CuS y PbS, referidas a la Tabla 5.1. En todos los casos, la transmitancia de las películas con recubrimiento polimérico protector se

indica como líneas punteadas. Se puede observar que cuando se aplica dicha capa, la transmitancia, tanto en la región del visible como del infrarrojo, se incrementa, para el caso de las películas de PbS y CuS, mientras que para la configuración PbS-CuS, dicho incremento es más notorio para el infrarrojo.

Con la Figura 5.1 podemos construir la Figura 5.2, en donde los valores de T_{VIS}^* y T_{IR}^* corresponden a las muestras de 1 al 7 (de la Tabla 5.1). En el caso de las películas de CuS, los valores de T_{VIS}^* son dos veces mayores que los de T_{IR}^* , dicha diferencia se mantiene aún después de aplicarles la capa polimérica protectora.

Tabla 5.1. Condiciones de depósito y características de películas de PbS, CuS y PbS-CuS con película protectora de Barniz.

No. Muestra	Tiempo de depósito (min)		r_{\square} (Ω/\square)	Apariencia de la película			
	PbS	CuS		Sin polímero protector		Con polímero protector	
				lado sust.	lado peli.	lado sust.	lado peli.
1	-	225	275	verde	verde	verde	verde
2	-	300	110	bronce-púrpura	púrpura brillante	bronce-púrpura	bronce-púrpura
3	120	120	8500	gris-plata	bronce-amarillo	gris-plata	bronce-brillante
4	180	180	300	bronce-púrpura	azul-púrpura	bronce-púrpura	púrpura brillante
5	240	120	120	gris-plata	azul-verdoso	gris-plata	púrpura
6	165	-	10^6	bronce-amarillo	bronce-amarillo	bronce-amarillo	bronce-amarillo
7	225	-	10^6	púrpura-brillante	bronce-púrpura	púrpura-brillante	bronce-púrpura
8	Recubrimiento comercial		45	plata-brillante	cobrizo		

Para las películas de PbS, se ha observado que los valores T_{VIS}^* son bajos, (de 10 a 20%) pero T_{IR}^* es dos veces mayor, lo cual representa una seria limitación para su aplicación como recubrimiento controlador de la radiación solar. Sin embargo comparándolos con los vidrios comerciales del tipo entintado, presentan mejores características. Cuando se les aplica una película protectora, se provoca un incremento en la transmitancia óptica para la región del infrarrojo, como se puede observar en la Fig. 5.1 (c), pero dicho incremento no es muy grande.

Si a las películas de PbS se les agrega una película de CuS, para formar la multicapa PbS-CuS, entonces la transmitancia disminuye, principalmente en la región del infrarrojo, como se puede observar en la Fig. 5.1 (b). Cuando se protege la película con el polímero se obtiene ligero incremento en los valores de ésta.

Las componentes visible e infrarroja de la radiación solar transmitida a través de las configuraciones hacia el interior, determinan el nivel de iluminación y calor transferido, como previamente se ha apuntado, lo cual se puede ilustrar mediante la Figura 5.3. Si se comparan los valores de las $I_T(VIS)$ y $I_T(IR)$ para la muestra 8 con los demás, encontramos que ésta posee valores más bajos. Esto indica que la cantidad de calor transmitida por dicha muestra es bajo y de igual manera la luminosidad al interior.

También, se observa que para aquellas que se les aplica el polímero (etiquetadas con ') se incrementa su valor en menos del 1%, (para el caso de la muestra 5), y hasta un 5%, para el caso de las muestras 6 y 7. El nivel de iluminación puede encontrarse, a partir de $I_T(VIS)$, por ejemplo, para la muestra 5' (con polímero protector) la cual tiene un $I_T(VIS)$ de 6.7%, entonces la potencia radiada es de 50 W m^{-2} ($745 \text{ W m}^{-2} \times 0.067 = 50 \text{ W m}^{-2}$) por metro cuadrado para la región del visible.

Los valores de la reflectancia especular, evaluados tanto por el lado del sustrato como por el de las películas, suelen ser diferentes, especialmente cuando en el caso de la configuración PbS-CuS, en donde la película de PbS posee altos valores de reflectancia. La Figura 5.4, muestra dichos valores para las muestras con y sin polímero protector.

Generalmente se desea que la reflectancia especular, para la región del visible sea considerablemente baja, tanto por el lado interior como exterior, para evitar el "deslumbramiento" que se produce cuando se tienen altos valores de dicho parámetro. En particular, de la Figura 5.4, podemos encontrar que, para una reflexión intermedia, que está acorde con los valores deseados, la

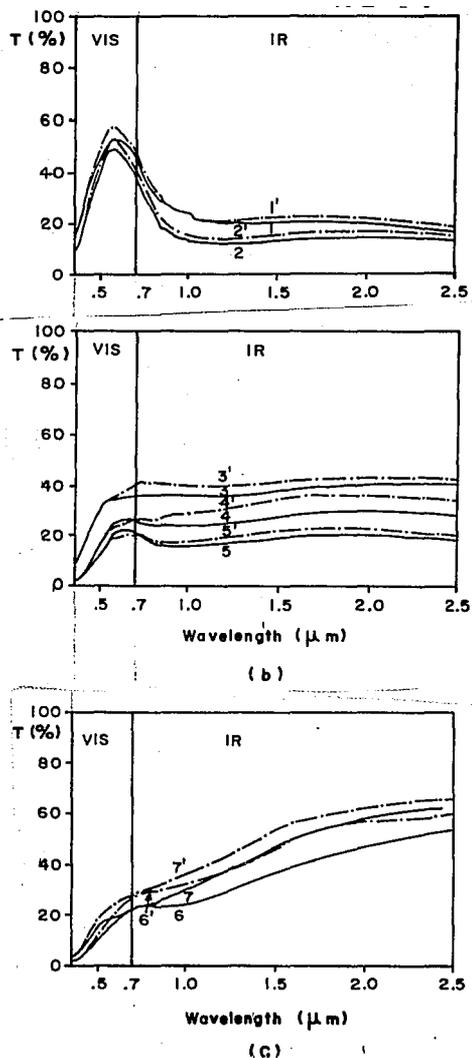


Fig. 5.1 Transmittancia óptica para las películas de CuS (a) sobre sustrato de vidrio de 5 mm de espesor, después de hornearla 150°C (—) antes y (---) después aplicarle el recubrimiento polimérico. (b) para muestras de PbS-CuS sobre sustratos de vidrio de 5 mm de espesor, las muestras se hornearon a 150°C y se les aplicó una película polimérica protectora. (c) corresponde a las muestras de PbS sin horneado y con capa polimérica protectora.

Fig. 5.2 Transmitancia integrada T_{VIS}^* y T_{IR}^* para las muestras 1-7 de la tabla 5.2, con () y sin (---) capa polimérica protectora.

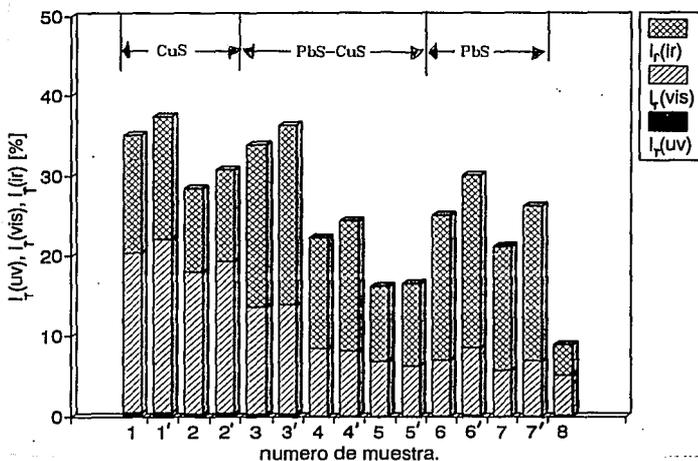


Fig. 5.3 Las componentes transmitidas $I_T(uv)$, $I_T(vis)$ y $I_T(ir)$ (como porcentaje de la radiación incidente del tipo AM2) a través de las muestras 1-7, que muestran el efecto del polímero sobre las componentes para la región de UV, visible e IR. La muestra 8 es un recubrimiento comercial [26].

le corresponde una R_s^* (vis) dada por las muestras 1,1',2,2' y 3-5 junto con las 3'-5'. Comparando estos valores con los de la muestra 8 (recubrimiento comercial) y con excepción de las muestras 3' y 6', podemos decir que las películas tanto de PbS, CuS como de la configuración PbS-CuS,

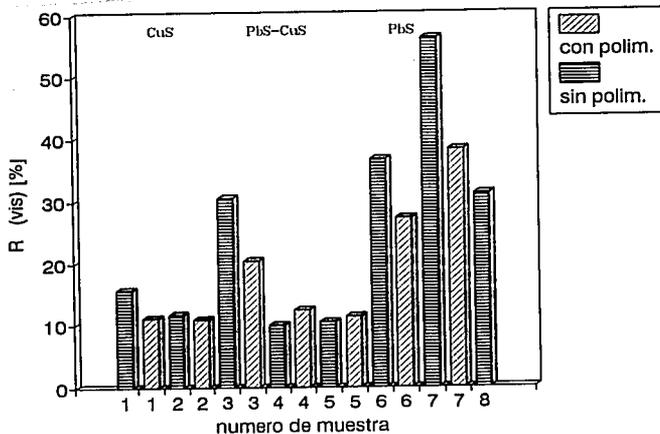
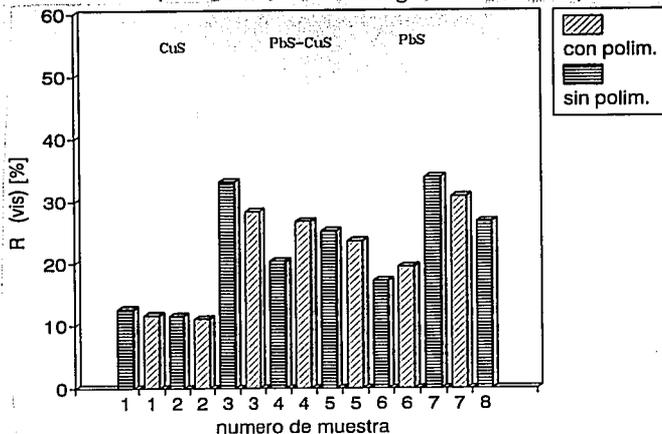


Fig. 5.4 Valores de reflectancia especular, medidas por el lado del sustrato $R_s^*(vis)$ (a) y de la película $R_f^*(vis)$ (b), para las muestras 1-8. El ', indica que la muestra se le aplicó la capa de polímero. Las condiciones de preparación se mencionan en la Tabla 5.1

poseen valores más bajos, lo cual repercute en un menor "deslumbramiento" al exterior. Se debe mencionar que el intervalo de colores obtenidos por estas películas, ver Tabla 5.1, es también un buen criterio para escoger el recubrimiento que controla la radiación solar.

Estudios detallados, sobre la cantidad absorbida A^* , han reportado valores para las películas de CuS entre 60-70%, para cuando $T^*(vis)$ va de 35% a 20% [64] y para las de PbS con valores de 25% a 40% cuando $T^*(vis)$ se encuentra entre 25-15%. [67]. Para la configuración PbS-CuS, el intervalo de A^* se encuentra entre 40-70% lo que da una $T^*(vis)$ 30-15%.

Para los controladores solares que poseen emitancias térmicas ϵ_{th} , cercanas a 0.1, se ha encontrado [26] que de la cantidad absorbida A^* , menos de un cuarto se disipa al interior por radiación y conducción, y cuando dicha emitancia tiende a 1.0, lo hará una tercera parte. De los recubrimientos comerciales, los del tipo entintados son los que presentan este último comportamiento.

La Figura 5.5, presenta los valores de ϵ_{th} para las muestras de la Tabla 5.1, junto con la del vidrio claro y recubrimiento comercial. Por otro lado sabemos que dichos valores se encuentran relacionados con r_{\square} de la siguiente manera: para r_{\square} bajas se obtienen ϵ_{th} bajas, además que para diferentes composiciones de los baños químicos, r_{\square} , alcanza valores de 25 Ω/\square para el CuS, y de 50 Ω/\square para PbS-CuS, lo que da una emitancia de 0.5. Sin embargo, al aplicar la capa protectora, este valor se incrementa hasta 0.8, en algunos casos, pero solamente una tercera parte podrá transferirse al interior, ya que la emitancia de las películas con la capa protectora tiende a 1.0.

Si consideramos un valor de A^* del 65%, encontramos que los controladores a base de CuS y PbS-CuS, que poseen una r_{\square} cercana a 30 Ω/\square y a los que se les ha aplicado la capa protectora, incrementan la energía transferida al interior del 16% al 21%. En la determinación de estos valores, se ha tomado en cuenta que hay una reducción del 2% en A^* debido al incremento de $I_T(vis)$ e $I_R(IR)$. Podemos considerar que dichos incrementos pueden admitirse en muchas de estas configuraciones, en beneficio de la duración que permite el aplicar dicha capa protectora.

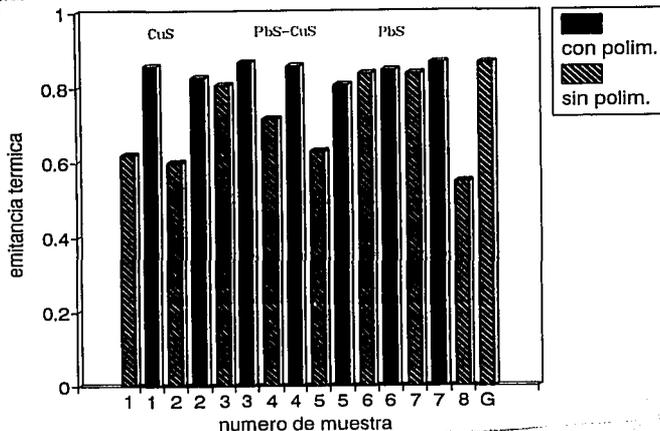


Fig. 5.5 Emitancia térmica ϵ_{th} para varios controladores de la radiación solar (muestras 1-8 de la Tabla 5.1) con y sin película polimérica protectora. La muestra G se refiere al vidrio claro de 5 mm de espesor.

5.2.2 Configuración del tipo vidrio-ZnS-CuS con capa protectora.

Dada las excelentes características ópticas que posee la configuración ZnS-CuS y debido a que se ha observado que la composición utilizada de reactivos (Tabla 2.1 y 2.5, Capítulo II) se encuentra en exceso, se ha decidido reducirla hasta una concentración del 25% de la que normalmente se utiliza. En la Tabla 5.2 se dan las condiciones utilizadas para preparar algunas muestras de esta configuración, empleando la reducción en la concentración. También se dan las condiciones de los diferentes barnices utilizados como capa protectora y su dilución.

Los espesores logrados en la película protectora son del orden de 100 μm y la técnica que se utilizó para aplicarlos consistió, como ya se describió, en dejar escurrir dicha solución sobre las muestras.

Las características de transmitancia óptica y reflectancia especular para las muestras antes de aplicarles el polímero y utilizando la reducción del 25% en la concentración, se muestran en la Figura 5.6. Los espesores medidos con el Alfa-Step son de, 0.14 μm para el ZnS y 0.3 μm para el CuS.

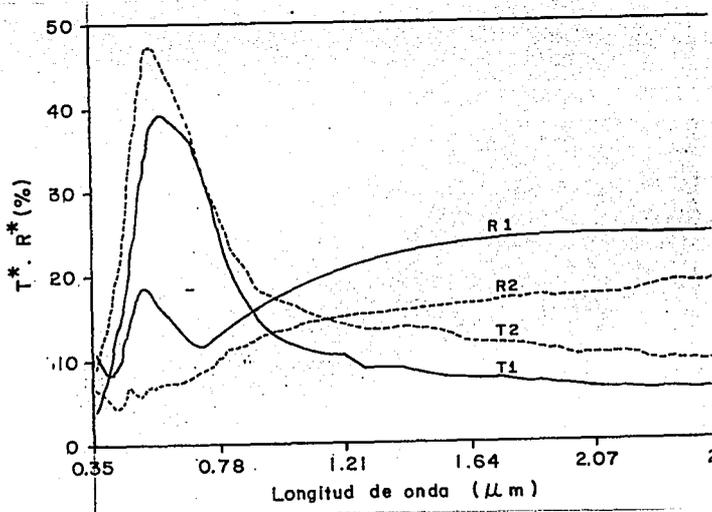


Fig. 5.6 Espectros de transmitancia óptica y reflectancia especular, medida ésta última del lado de las películas, para la configuración ZnS-CuS, sin aplicar la capa protectora. T1 y R1, se refieren a la muestra preparada con una composición sin diluir y T2 y R2 se refieren a la composición diluida a un 25 % de la original. Las muestras de ZnS y CuS se prepararon de acuerdo a la composición reportada en la Tabla 2.4 y 2.1, empleándose una temperatura de depósito de 50°C.

De la tabla 5.3, en donde se incluyen las características ópticas para dos recubrimientos comerciales, el entintado ET, y el metalizado MT, vemos que al aplicar la capa protectora BB, se obtiene un incremento de la T_{VIS}^* hasta de un 30% mayor, en comparación con el barniz BC. La intensidad transmitida $I_T(TOR)$, al interior, de las diferentes capas protectoras, no provoca un aumento significativo, por lo que es posible confiar en su uso.

Las medidas realizadas con el piroheliómetro (sección 2.3.12) muestran que la T_p^* es muy similar a $T^*(sol)$, lo que permite realizar evaluaciones, sin necesidad de utilizar los valores espectrales. Este resultado es muy significativo desde el punto de vista práctico, pues facilita la caracterización de cualquier muestra de una manera confiable

Como se puede observar, de la Figura 5.7, los valores de la emitancia térmica ϵ_{th} , sufren un incremento cuando se les aplica el polímero, y dicho aumento se hace más acentuado cuando se emplea el barniz BCO que el BC.

Para la configuración PbS-CuS, los valores de la emitancia se encuentran por arriba de 0.6, antes de aplicarles la capa protectora y experimentan un incremento, en general de 0.2, cuando se aplica dicha capa (ver Fig. 5.5); mientras que para la configuración ZnS-CuS las emitancias, antes de la capa protectora se encuentran entre 0.5 y 0.6, pero con la capa éstos aumentan hasta 0.70. Entonces hay una diferencia, entre ambas configuraciones, de 0.1, lo cual repercutirá en una menor entrada de calor al interior, para el caso de la configuración ZnS-CuS.

Tabla 5.2. Condiciones de depósito, tipo y relación de concentración barniz: solvente para las muestras de ZnS-CuS. La letra N se refiere a las condiciones normales de depósito, como las mostradas en las tablas 2.1 y 2.5.

# Mues	Conc. baño		tipo de barniz			Relación de barniz: solvente
	N	1/4N	BC	BB	BCO	
1	X		X			1:1
2	X		X			1:2
3		X	X			1:1
4		X	X			1:2
5	X			X		1:1
6	X			X		1:2
7		X		X		1:1
8		X		X		1:2
9	X				X	1:1
10	X				X	1:2
11		X			X	1:1
12		X			X	1:2

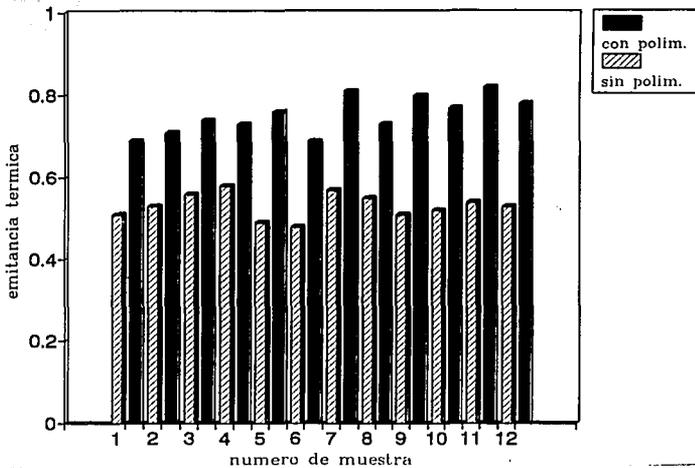


Fig. 5.7 Valores de la emitancia térmica, ϵ_{th} para las muestras preparadas bajo las condiciones reportadas en la Tabla 5.1.

Tabla 3.3 Características ópticas referidas a la distribución espectral de la radiación solar AM2 de las películas de ZnS-Cu_xS sobre sustratos de vidrio - comercial de 5 mm. de espesor, protegidos con tres tipos de polímero. Las condiciones de preparación de las películas y del polímero protector se encuentran en la Tabla 5.2.

# Muestra	T [*] (vis)	T [*] (IR)	R [*] (vis)	R [*] (IR)	A [*]	T [*] (SOL)	T _P [*]
	I _T (vis)	I _T (IR)	I _R (vis)	I _R (IR)		I _T (TOT)	
1	35	16	8	11	66	24	24
	16	8	3	6		41	
2	37	16	6	10	67	27	24
	16	9	3	6		42	
3	43	23	16	13	55	31	29
	19	13	5	9		45	
4	44	22	11	17	54	31	33
	19	12	5	9		45	
5	36	17	10	13	63	25	24
	16	9	5	7		41	
6	37	16	7	11	66	25	25
	16	9	3	6		41	
7	46	26	12	18	50	34	31
	20	14	5	10		47	
8	45	21	11	16	55	31	33
	19	11	5	9		45	
9	36	15	7	11	67	24	24
	16	8	3	6		41	
10	36	16	7	12	66	24	23
	16	9	3	6		41	
11	39	21	11	18	57	28	32
	17	11	5	10		43	
12	41	22	11	19	55	30	23
	17	12	5	10		44	
ET	45	49	6	4	48	47	
	20	27	3	2		63	
MT	9	6	29	20	69	7	
	4	3	13	11		24	

Nota. Todos los valores están dados en %

T_P^{*} - Es la relación de intensidad transmitida por el sistema película-sustrato entre la intensidad, medida por un pirheliómetro

5.2.3 Configuración del tipo vidrio-ZnS-NiS-CuS con capa protectora.

Con las condiciones mencionadas con anterioridad para la preparación de esta configuración, reportada en la sección 4.1.1, se han obtenido empleado para muestras a las que se les aplicó una capa protectora de barniz, mediante el metodo descrito en la sección 5.1.2.

La apariencia y los colores que se obtienen, una vez que se ha aplicado el barniz, no cambian drásticamente. El espesor de capa protectora es de aproximadamente 100 μm . Pero si los espesores de las películas son grandes, entonces dicha apariencia y color cambian, observándose una mayor "brillantez".

Cuando se aplica el barniz, los valores de transmitancia y reflectancia cambian, como se puede observar en la Figura 5.8, en donde la reflectancia especular medida por el lado del sustrato, $R_f^*(\text{vis})$, disminuye ligeramente, comparada con la obtenida sin capa protectora (ver Fig. 4.5), mientras que la transmitancia en el visible, $T^*(\text{vis})$, aumenta. Dichos cambios, causa una disminución sobre la absorbancia, como se muestra en la Tabla 5.4.

Los valores de la absorbancia disminuyen cuando se aplica el barniz protector, debido principalmente a un aumento en la transmitancia tanto para la región del visible como la del infrarrojo. Un aumento sucede con el incremento en el tiempo de depósito para el NiS.

Como se ha mencionado, la presencia del NiS en estas configuraciones, ofrece una gran ventaja sobre los valores de la transmitancia, ya que fijando el tiempo de depósito, es posible obtener un recubrimiento con características ópticas específicas. Los depósitos de NiS, son películas que fácilmente se oxidan, por lo que su protección es necesaria, y en este caso el barniz proporciona dicha protección.

El incremento que se observa de la emisividad, es de 0.5 a 0.85, lo cual resulta en un aumento en la cantidad de calor emitido hacia el interior. Sin embargo, si utilizamos un tiempo de depósito corto de NiS, tendremos valores de absorbancia bajos, y será menor el calor emitido al interior, aún con controladores solares con barniz protector. Pero si deseamos un controlador solar que posea un valor de $T^*(\text{vis})$ entre 15-10%, deberemos utilizar tiempos de depósito largos de NiS, y como consecuencia una absorción mayor, debido a que como se mencionó, la emitancia se incrementa.

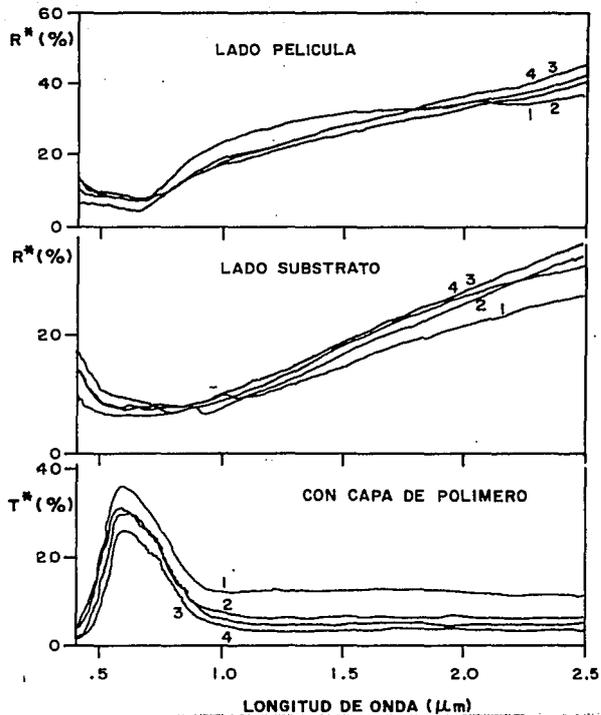


Fig. 5.8. Espectros de transmitancia y reflectancia para las muestras de vidrio-ZnS-NiS-CuS, despues de aplicarle el barniz polimérico protector. Las condiciones de depósito fueron mencionadas en la sección 4.1.1.

Tabla 5.4. Valores de T^* (vis), T^* (IR), R^* (vis), R^* (IR) y A^* para los controladores solares de vidrio-ZnS-NiS-CuS, con barniz polimérico protector.

No. de muestra	tiempo de depósito NiS (min.)	T^* (vis) (%)	T^* (IR) (%)	R^* (vis) (%)	R^* (IR) (%)	A^* (%)
1	30	28	14	9	24	70
2	30	25	8	6	11	75
3	30	23	7	12	8	76
4	30	18	7	13	8	79
5	45	22	11	5	10	77
6	45	20	7	5	10	79
7	45	18	7	7	12	78
8	45	15	5	7	13	80
9	60	19	10	6	8	80
10	60	17	11	6	10	80
11	60	15	7	7	11	82
12	60	13	6	5	11	83
13	75	12	7	7	7	83
14	75	6	10	4	7	88
15	75	5	7	3	4	88
16	75	4	6	3	4	89

En la Figura 5.9, se ve la intensidad transmitida para las muestras de la tabla 5.2, en ella se puede notar que la componente de la radiación ultravioleta es mínima y no provoca efecto alguno hacia el interior de estos controladores solares. La parte transmitida en el infrarrojo es menor con respecto a la obtenida en el visible. Dicha gráfica resulta útil, puesto que nos da una idea de las porciones que se transmiten a través del controlador solar.

Fig. 5.9. Componentes de la intensidad transmitida (uv), (vis) y (IR) en (%) del total de la radiación solar AM2 transmitida, a través de las configuraciones, con barniz protector.

5.3 Evaluación de la estabilidad óptica al intemperismo.

El estudio de la estabilidad óptica de estos materiales se basa en determinar bajo qué condiciones ambientales e intervalos de tiempo transcurridos dichas características cambian. Para ello se han sugerido dos métodos que permiten realizar estos estudios.

El primero consiste en colocar a las muestras dentro de una cámara en la que se introduce aire, a una temperatura constante de 50°C. Estas condiciones pueden ser semejantes a las ambientales, debido a que se produce un flujo de aire y se mantiene una temperatura mayor a la ambiente. Dicho sistema se encuentra en proceso de normalización, para poder determinar la equivalencia correcta a condiciones normales. Los resultados obtenidos sobre los cambios en las propiedades ópticas se presentan en la Tabla 5.5.

En dicha tabla, se observa una tendencia hacia el aumento en la transmitancia, al cabo de 2416 h. de exposición. El incremento no representa un aumento sustantivo, ya que en el caso extremo es de aproximadamente del 4%. La película protectora barniz que se aplicó es del tipo brillante marca Polyform.

Para el caso de la configuración PbS-CuS, igualmente no se presentan cambios fuertes en la transmitancia, pero se observó la presencia de pequeñas manchas blancuzcas.

Para el caso de la configuración vidrio-ZnS-CuS, protegida con barniz, se encontró un ligero aumento en la transmitancia, además de observarse decoloración de las películas al cabo de dicho tiempo. Dicha decoloración se debe a un posible cambio del compuesto. A este respecto se han realizado algunos estudios preliminares [105] que han mostrado la posible conversión de CuS a CuSO₄

La configuración, vidrio-ZnS-NiS-CuS con polímero protector no mostró fuertes cambios en la transmisión, ni en su homogeneidad bajo el calentamiento en aire, durante el tiempo arriba mencionado, por lo que se puede decir que es estable a dicho proceso.

El segundo método consiste en someter a las muestras a un intemperismo acelerado, en donde se crean condiciones ambientales más reales. Este método consiste en someter las muestras a ciclos de luz y agua. Cada ciclo consta de: 18 minutos rociando agua sobre la muestra, la que continuamente se ilumina con una lámpara de tungsteno-halógeno.

Tabla 5.5. Valores de los parámetros de control solar de las muestras de PbS, CuS, PbS-CuS, ZnS-CuS, y ZnS-NiS-CuS con capa de polímero protectora, sometidas a 50°C en aire, durante un tiempo de 2616 h.. Las muestras fueron preparadas de acuerdo a las condiciones reportadas en el Capítulo II.

muestra		I_T (vis) (%)	I_T (IR) (%)	I_R (vis) (%)	I_R (IR) (%)	A^* (%)	I_T (TOT) (%)
PbS	a	6	22	11	20	41	42
	d	8	23	9	18	42	43
CuS	a	20	11	2	8	59	46
	d	23	13	2	7	55	50
ZnS-CuS	a	16	9	3	6	66	42
	d	19	11	2	6	62	46
PbS-CuS	a	8	17	13	12	50	38
	d	9	18	12	12	51	40
ZnS-NiS-CuS	a	7	6	2	5	80	33
	d	9	7	2	4	78	36

Notas: a y d se refiere *antes de* y *después de* someterlas a proceso de intemperismo acelerado.

Las muestras que contienen CuS han sido horneadas previamente a 150°C durante media hora.

Se considera que la equivalencia de una hora de exposición, bajo intemperismo acelerado, es igual a una semana de exposición en condiciones reales. La Tabla 5.6 muestra las características de transmitancia encontradas para el caso de las configuraciones del tipo multicapa.

El tiempo de exposición fue de 360 h., lo cual representa aproximadamente siete años de exposición. Como comparación, se cubrió la mitad de una muestra con el barniz protector, mientras que la otra no se protegió, obteniéndose que para el caso de las muestras de vidrio-ZnS-CuS, la transmitancia no varía apreciablemente, solo se observa que la capa protectora sufre rayaduras sobre la superficie, mientras que el lado no protegido muestra una coloración blanquizca y los valores de la transmitancia se incrementan considerablemente. En forma análoga, en el caso de la configuración vidrio-PbS-CuS, el lado protegido no muestra un gran deterioro.

Tabla 5.6. Valores de los parámetros de control solar para las muestras denominadas multicapas, que se intemperizaron aceleradamente en una cámara, de la marca mod. , durante 360 h.. Las muestras, previamente se hornearon a 150°C y posteriormente se les aplicó la capa protectora de polímero.

muestra		I_T (vis) (%)	I_T (IR) (%)	I_R (vis) (%)	I_R (IR) (%)	A^* (%)	I_T (TOT) (%)
ZnS-CuS	a	16	9	3	6	66	42
	d	17	9	3	5	66	43
PbS-CuS	a	8	17	13	12	50	38
	d	9	18	14	12	47	39
ZnS-NiS-CuS	a	7	6	2	5	80	33
	d	9	7	3	5	76	35

Notas: a y d se refiere a las medalladas antes de y después de someterlas al proceso de intemperismo acelerado.

La configuración vidrio-ZnS-NiS-CuS, no presenta fuertes cambios en los valores de transmisión. Sin embargo, se observa la formación de manchas negras en algunas regiones, mientras que en otras la coloración cambia de verde-oscuro a gris.

Como se ha mencionado la protección de las configuraciones puede realizarse mediante el uso de una placa de vidrio que cubra a las películas, utilizando como sello al compuesto polivinilbutiral. Hemos empleado dicho sistema para proteger recubrimientos de vidrio-CuS y vidrio-PbS, que se sometieron al mismo proceso de intemperismo acelerado, encontrándose pequeñas manchas blancuzcas sobre el vidrio, lo cual es debido a la posible formación de sarro, además de algunas rayaduras, atribuidas al rayado de partículas de impurezas en el agua.

CAPITULO VI

DISCUSION Y CONCLUSIONES

	página
6.1 Discusión.	130
6.2 Conclusiones.	135
6.3 Trabajos a futuro.	137

6.1 Discusión.

El depósito químico de películas delgadas.

La técnica de depósito químico, utilizada para la preparación de los calcogenuros metálicos, es hasta el momento una de las económicamente más viables, de acuerdo a nuestro criterio, ya que puede escalar su producción desde el nivel de laboratorio hasta el de planta piloto, sin tener que realizar una fuerte inversión económica.

Con las condiciones de depósito, mencionadas en el Capítulo II, se ha logrado controlar la precipitación, obteniéndose un crecimiento adecuado. Principalmente cuando se realizan depósito en áreas grandes.

Se han determinado tres regiones de importancia durante el crecimiento de estos materiales, que son congruentes con las reportadas en trabajos anteriores. La primera es la denominada de incubación, en donde el estado superficial del sustrato es determinante para que se obtenga un crecimiento adecuado. Por lo cual el proceso de limpieza propuesto en la sección 2.1.3 ha dado buenos resultados, tanto para áreas pequeñas como para áreas grandes.

La segunda se refiere al crecimiento del material sobre el sustrato, éste en general, se realiza en forma lineal, y es en esta región donde se obtiene el un incremento de espesor mayor. En particular para los depósitos de CuS, PbS, NiS y ZnS, se ha encontrado que dicho espesor varía entre 0.15 μm y 0.2 μm (ver Fig. 3.1, 3.13, 3.17 y 3.22) con distintos tiempos de depósito.

La tercera región, corresponde a la denominada "terminal", en donde el crecimiento de la película es muy lento, manteniéndose prácticamente constante. Dicha región se localiza, para las muestras preparadas de CuS, PbS, NiS y ZnS en aproximadamente 0.3 μm . En algunos casos se observó el desprendimiento de la película.

Películas delgadas de CuS.

En la preparación de las películas delgadas de CuS, en áreas grandes, es importante destacar que la inclinación adecuada para el arreglo deberá ser de 5° , respecto a la horizontal. Con dicha inclinación se evitará la formación de inhomogeneidades en las películas, que puedan reducir los valores de la transmitancia y reflectancia especular. Dicha inclinación sólo permite aprovechar adecuadamente la placa superior; ya que en la inferior se acumula el precipitado formado durante la reacción química.

La principal recomendación que se puede hacer a este respecto, es que cuando se realicen depósitos en áreas grandes es preferible utilizar la placa

inferior varias veces, mientras que la superior, será la que se emplee para preparación de las configuraciones. Esto reduce la posibilidad de cubrir mayor área, sin embargo, se asegura un buen depósito.

Como se apuntó en su momento, el control del espesor, para el depósito de CuS, se realiza mediante la observación de los colores que aparecen durante el crecimiento. Así, hemos encontrado que cuando el color, visto a reflexión de la luz es azul-verde, es indicativo de que los valores de transmitancia y reflectancia especular son cercanos a los que posee un recubrimiento que controla la radiación solar; siempre y cuando se realice su correspondiente proceso de horneado a 150°C. Esta metodología ha resultado la más adecuada para el depósito en áreas grandes.

Las características ópticas de las películas de CuS muestran ventajas importantes desde el punto de vista óptico, puesto que después de someterlas a un proceso de horneado, se producen cambios importantes, que permiten recomendar dicha película como controlador de la radiación solar. Especialmente, debido a sus altos valores de transmitancia en la región del visible, en una longitud de onda de 0.55 μm . Los valores de la transmitancia en el infrarrojo, son menores al 10%, y los de la reflectancia especular del orden del 30%.

La principal ventaja de estas películas radica en que los valores de la transmitancia, en la región del visible son del orden del 30 % y los de la reflectancia especular menores al 10%. Este último dato, resulta particularmente importante, puesto que entre menor sea su valor, evitará las reflexiones de luz a los alrededores.

Películas delgadas de PbS.

La preparación del PbS en áreas grandes, no presenta grandes problemas, desde el punto de vista homogeneidad, ya que si se mantienen buenas condiciones de limpieza del sustrato y las cantidades adecuadas de los constituyentes del baño químico, se obtendrá un depósito homogéneo.

Una diferencia fundamental entre las películas y el precipitado, fue encontrada en los espectros de difracción de rayos X. El pico con mayor intensidad, para el caso de las películas corresponde a los planos (111), mientras que para el precipitado el pico más intenso corresponde a los planos (200); esta diferencia puede atribuirse a que existe, durante el crecimiento una dirección preferencial.

La transmitancia y reflectancia especular presentan valores altos para la

región del infrarrojo, en cambio para el visible, éstos no son los más adecuados como para ser recomendados como controladores de la radiación solar. Sin embargo, comparados con los vidrios comerciales del tipo entintado, los preparados en el presente trabajo son superiores.

Los valores del coeficiente de sombreado para las películas de PbS y los vidrios comerciales entintados son similares, lo que indica iguales ganancias de calor, en ambos sistemas. Además, los de PbS poseen menores valores de transmitancia al infrarrojo, con lo que se compueba su superioridad.

Películas delgadas de NiS.

Las características de transmitancia en la región del visible e infrarrojo para las películas de NiS, muestran un comportamiento similar al obtenido en los filtros de densidad neutra, en donde los valores, de dicho parámetro son constantes en el intervalo de 0.35 a 2.5 μm , y sólo cambian con el tiempo de depósito. Dicho comportamiento es el mismo que se obtiene para el caso de los vidrios comerciales denominados entintados.

Considerando que estas películas se degradan rápidamente al medio ambiente, es necesario protegerlas, por ejemplo mediante el depósito de otra película, como de CuS. Cabe recalcar que dicha combinación permite obtener un recubrimiento controlador de la radiación, con el que se puede obtener un intervalo en sus características ópticas, de acuerdo a las deseadas.

Películas delgadas de ZnS.

La formación del ZnS, presenta un comportamiento similar al del NiS, es decir tiene valores de transmitancia altos, pero controlables con el tiempo de depósito además de una excelente adherencia al sustrato. Estas características permiten proponerlo como otra película intermedia, que controle las propiedades ópticas de las posteriores películas que se coloquen.

La adherencia de estas películas al sustrato pudo inferirse mediante análisis ESCA, en donde se reporta (figura 3.26) que después de algunos ciclos de bombardeo con iones Ar, desaparecen los picos del Zn y comienzan los del Si. Esto indica la difusión de los primeros sobre los segundos, lo cual sugiere una buena adherencia.

Parámetros para el control solar de la radiación solar.

A manera de resumen, en la Tabla 6.1, se muestran algunas características importantes de las configuraciones simples.

Tabla 6.1. Algunas características de preparación y de parámetros de control solar de las películas delgadas de PbS, CuS, NiS, ZnS. El método de preparación en todos los casos es el depósito químico por inmersión y se encuentra resumida en la tabla 2.1, 2.3, 2.4 y 2.5. La temp. de depósito es la ambiente.

muestra	tiempo depósito	espesor	r_{\square}	T_{vis}^*	T_{IR}^*	R_{vis}^*	R_{IR}^*	Apariencia a la luz	
	(min.)	(μm)	(Ω^{-1})	(%)	(%)	(%)	(%)	Trans	Refl.
PbS	240	0.14	$\approx 30 M$	13	42	13	39	amarillo	azul
CuS	300	0.30	30	24	11	9	18	verde-amarillo	azul-púrpura
NiS	60	0.18	500	26	25	17	13	azul-gris	azul-negro
ZnS	150 ¹	0.06	3×10^{12}					plateado	plateado-bronce

¹Se empleó una temperatura de depósito de 50°C.

Como ya se mencionó, las películas con configuración simple, es decir vidrio-metal calcogenuro, poseen ciertas deficiencias debido al tipo de preparación, estabilidad y características ópticas, que limitan su aplicación como controladores de la radiación solar. Por lo que es conveniente realizar una combinación tal que se puedan aprovechar las propiedades de cada una de ellas, en una sola configuración. Esto ha llevado a proponer el uso de multicapas, empleando el mismo método de preparación.

Recubrimientos para el control de la radiación solar del tipo ZnS-NiS-CuS.

De las configuraciones de multicapa, propuestas en este trabajo, se puede destacar la formada por ZnS-NiS-CuS, ya que posee mejores características ópticas. En ella se combina la excelente adherencia del ZnS al sustrato de vidrio, con las propiedades de la película de NiS, como filtro de densidad neutra, con la cual podemos reducir o aumentar la transmitancia, mediante un solo parámetro, que es el tiempo de depósito. Si a estas dos películas se le añade la de CuS, que posee extraordinarias propiedades ópticas, se obtiene un recubrimiento con excelentes características.

En el Capítulo IV, se han mostrado los resultados más sobresalientes, del

estudio de esta configuración, y que al parecer resulta la más adecuada, puesto que ofrece la posibilidad de variar la transmitancia en el visible desde 6.5% hasta 27.7%, que de acuerdo a los requerimientos para los controladores de la radiación solar, se encuentra entre los valores ideales. Además, posee valores bajos de reflectancia especular en el visible, menor al 10%. Un atractivo más, consiste en la posible obtención de diversos colores, útiles en los diseños arquitectónicos modernos

El calor transferido (T_{TOT}^*) de esta multicapa se evalúa conociendo solamente el valor de T_{VIS}^* . Dicha evaluación resulta de particular interés, ya que permite evaluar el balance térmico de la configuración vidrio-películas. Este análisis resulta importante para evaluar la transferencia de calor dentro de la edificación, en donde se colocará las películas.

Capa protectora del tipo barniz transparente.

La protección del intemperismo que se debe realizar a cualquiera de estos depósitos se puede lograr mediante el uso de dos técnicas, descritas en el Capítulo V, que son el laminado y la aplicación de una capa de resinas aromáticas. Los resultados del estudio realizado en una cámara de intemperismo acelerado, a la que se sometieron las películas y las configuraciones de multicapa, protegidas previamente con las películas poliméricas, mostraron que las protegidas presentan una mayor estabilidad óptica que las que no lo estuvieron. El tiempo que permanecieron en la cámara corresponde a aproximadamente 7 años de exposición real.

Las pruebas que se realizaron con las multicapas de ZnS-CuS, PbS-CuS y ZnS-NiS-CuS, empleando las resinas aromáticas como capa protectora, mostraron pequeños incrementos en los valores de la T_{VIS}^* , lo que permite obtener una mayor iluminación al interior de las edificaciones que las contengan. Sin embargo se obtiene un aumento en los valores de T_{IR}^* , lo que no es conveniente para los fines que se persiguen.

En la Tabla 6.2 se observa en forma resumida el efecto de la capa protectora a base de resinas aromáticas, comparando las muestras con los recubrimientos comerciales, tanto del tipo metálico como del tipo entintado.

Tabla 6.2 Valores de T_{VIS}^* , T_{IR}^* , R_{VIS}^* , R_{IR}^* y A^* para las configuraciones de multicapa, ZnS-CuS, PbS-CuS y ZnS-NiS-CuS, elaboradas bajo las condiciones mencionadas en el Capítulo II. Las multicapas tienen una capa protectora de polímero. La preparación de las muestras comerciales se encuentra en [74].

muestra	T_{VIS}^* (%)	T_{IR}^* (%)	R_{VIS}^* (%)	R_{IR}^* (%)	A^* (%)
PbS-CuS	20	10	21	25	65
ZnS-CuS	37	16	6	10	67
ZnS-NiS-CuS	22	11	5	10	77
Entintado	45	49	6	4	48
Metálico	9	6	29	20	69
Controlador Solar ideal	<20-35>	>10	>10	<60	

6.2 Conclusiones.

Los controladores de la radiación solar son materiales que poseen selectividad espectral lo que implica diferentes valores de transmitancia y reflectancia especular. Los parámetros básicos que definen las características ideales lo constituyen la T_{VIS}^* , T_{IR}^* , R_{VIS}^* y R_{IR}^* . Estos deben tener valores del orden de 20 al 35% para la transmitancia en la región del visible y menor al 10% para la infrarroja. Mientras que para la reflectancia especular, la primera región deberá ser menor al 10%, mientras que para la región del infrarrojo tendrá que ser mayor al 80%. De esta forma se asegura, que con estos materiales se obtendrá una adecuada iluminación y una mínima entrada de calor, en los edificios que los contengan. Esto podrá repercutir en el ahorro de energía, ya que al disminuir los valores de la transmitancia en el infrarrojo, será menor la demanda de energía por concepto de aire acondicionado; al aumentar la transmitancia en la región del visible, se obtendrá una mayor luminosidad al interior, evitando el uso de luz artificial.

Se ha mostrado a lo largo de este trabajo, que las características obtenidas para los metales calcogenuros, que han sido elaborados por el método de depósito químico, permiten su empleo como recubrimientos que controlan la

radiación solar en las edificaciones. Aquí se han mencionado cuatro de estos compuestos, que de acuerdo a condiciones de depósito establecidas con anterioridad, demostraron su versatilidad para dicha aplicación.

La estructura y morfología de cada uno de ellos, ha sido estudiada, encontrándose buena concordancia con los reportes de la literatura Sin embargo, existen dudas sobre su composición química la cual en muchos caso no es muy convincente de acuerdo a las técnicas utilizadas, por lo que resultaría conveniente emplear otras.

El método de preparación por depósito químico, presenta una gran versatilidad para el crecimiento de materiales en áreas grandes ($< 1 \text{ m}^2$), como se ha mencionado a lo largo de este trabajo, puesto que no requiere de equipos de preparación sofisticados, y por lo tanto de poca inversión monetaria para su industrialización.

Los constituyentes químicos que se han utilizado para la fomulación de los baños químicos, así como los productos de las reacciones desarrolladas para el depósito de estos metales calcogenuros, no representan ninguna fuente de toxicidad ó contaminación.

Las características ópticas, de transmitancia y reflectancia especular, de las películas delgadas elaboradas en base a una sola capa, no satisfacen adecuadamente los principales requerimientos necesarios para ser un buen recubrimiento controlador de la radiación solar. Por lo que se deben aprovechar las propiedades que poseen cada una de ellas por separado y combinarlas para construir una configuración que presente propiedades ópticas más cercanas a las consideradas como ideales. De esta manera ha surgido la propuesta de elaborar multicapas con algunos de ellos. Las estudiadas aquí son ZnS-CuS, PbS-CuS y ZnS-NiS-CuS. Sus características ópticas han sido reportadas en este trabajo, encontrandose una superioridad respecto a los recubrimientos comerciales.

Las condiciones ambientales a las que deben estar sujetas estos materiales son el viento, lluvia, cambios bruscos de temperatura, polvo, etc.. por lo que deberán ser resistentes a ellos. Estos factores causan deterioros desde el punto de vista mecánico y térmico. El primero se debe a la poca resistencia a la adhesión, provocada por los métodos de limpieza que deben

soportar; y la segunda a los cambios de humedad y radiación que afectan su estabilidad química, deteriorandose al cabo de cierto tiempo.

Una solución que se propone en este trabajo, ha sido el empleo de una capa protectora que impida la exposición directa de las películas, la cual se basa en resinas aromáticas, y cuya efectividad ha sido demostrada, en el presente trabajo.

6.3 Trabajos a futuro.

Las características evaluadas y reportadas aquí, sobre el empleo de algunos metales calcogenuros para utilizarse como controladores solares, han demostrado que con la técnica de depósito químico se pueden obtener dichos materiales a escala superior a la del laboratorio.

Los cambios sugeridos para depositar áreas grandes han permitido elaborarlas hasta 0.7 m^2 . Sin embargo, existen algunos problemas que resolver, que se refieren a la protección de las películas al medio ambiente, un mejor control de las etapas de preparación del sustrato (como por ejemplo la limpieza), la evaluación térmica en condiciones reales, modelos que permitan predecir su comportamiento y, el más importante el establecimiento de normas que indiquen claramente los valores mínimos que deben de poseer los recubrimientos que se ofrezcan al mercado, desde el punto de vista óptico y térmico.

Como se ha mencionado en el Capítulo I, las diferentes teorías que modelan las propiedades ópticas de películas delgadas, son aplicadas cuando se conoce la función dieléctrica respecto a la longitud de onda. Dado que los resultados obtenidos mediante espectroscopia de rayos X, muestra claramente la existencia de difusión de una película en la otra, esto crea un nuevo compuesto, del cuál es necesario evaluar sus propiedades, y entre ellas se encuentra las de la función dieléctrica. Una de las mejores técnicas para su evaluación es mediante estudios de elipsometría espectral. Desafortunadamente es difícil encontrar dispositivos en México de éste tipo.

En el mismo capítulo, se estableció las relaciones de Fresnel, con las cuales es posible determinar los valores de la transmitancia y reflectancia para el caso de películas delgadas. Estas relaciones son adecuadas para el caso de películas en donde no se presente difusión de sus componentes, entre ellas. Sin embargo, este no es el caso de los recubrimientos desarrollados en este trabajo, por lo tanto no es posible aplicarlas dichas relaciones a los

materiales desarrollados aquí.

Entonces debemos plantear como actividades a desarrollar, para el complemento del presente trabajo, los siguientes:

i). Establecer un modelo teórico que permita evaluar las propiedades ópticas, en base a el fenómeno de difusión que ocurre cuando se someten los recubrimientos al proceso de horneado.

ii). Desarrollar la técnica de laminación, para proteger adecuadamente a las películas delgadas de metales calcogenuros, elaborados por depósito químico.

iii). Desarrollar nuevas técnicas de limpieza, especialmente para aquellos vidrios que se encuentran instalados y sobre los cuales se dese recubrilos con estos materiales. Dichas técnicas deberán contemplar la posibilidad de remover los residuos que se forman, tal como el sarro.

iv). Implementar un banco de pruebas que permita evaluar el calor transferido por convección, conducción y radiación a través de la configuración vidrio-películas-capa protectora en condiciones reales. En este sentido, los modelos desarrollados por el Laboratorio, para evaluar térmicamente dichos recubrimientos, solo han sido estudiados desde el punto de vista teórico. Es necesario su comprobación experimental, y para ello se planean diferentes soluciones.

v). Establecer una norma nacional que regule las características ópticas deseadas en un controlador solar. Dicha norma deberá basarse en estudios de la estabilidad mecánica y térmica de una configuración vidrio-película como controlador solar-capa protectora. Actualmente, a nivel mundial, no existen requerimientos, sobre estos dispositivos, para la compañías productoras, por lo que muchas de ellas fabrican estos recubrimientos que distan mucho de ser recubrimientos controladores de la radiación solar y sin embargo utilizan dicho término para comercializar sus productos.

APENDICE I.

RADIACION TERMICA

1.1 Conceptos generales y definiciones.

Cuando un cuerpo se calienta, parte de la energía térmica se transforma en energía radiante. Dicha energía radiante es el resultado de una serie de perturbaciones atómicas y moleculares que ocurren a expensas de la energía térmica.

La energía radiante se propaga por ondas electromagnéticas, de una longitud que va desde micrones (10^{-6} m) hasta kilómetros. Existen regiones, las cuales han adquirido diferentes tipos de nombres, dependiendo de su longitud, por ejemplo la región ultravioleta (0.19-0.36 μ m), la visible (0.37-0.7 μ m), la infrarroja (0.7- 50 μ m), etc., en cada una de ellas las propiedades son diferentes. El proceso de propagación de este tipo de energía se denomina radiación.

Al incidir energía sobre un cuerpo, éste absorbe parcialmente una cantidad, refleja otra y una fracción más atraviesa dicho cuerpo. Una fracción de la energía absorbida se transforma en energía térmica, la que a su vez, por el proceso de radiación es emitida continuamente. La fracción reflejada incide sobre los cuerpos que se encuentran alrededor, los que emitirán parte de ella sobre el primero. De igual manera sucede con la energía que atravesó dicho cuerpo. En general, podemos decir que cualquier cuerpo absorbe y emite energía continuamente, estableciéndose un ciclo del tipo térmico-radiación-térmico.

A este proceso se le denomina intercambio de calor radiativo. A una misma temperatura, se dice que el cuerpo absorbe y emite energía. Si hay un aumento en la cantidad absorbida, también habrá una cantidad igual emitida.

Al aumento de energía Q emitida por un cuerpo por unidad de tiempo y área (A), se le denomina potencia radiativa de un cuerpo, y se expresa como:

$$E = Q/A \quad [\text{kcal}/\text{m}^2\text{-hr}]. \quad (1.1)$$

De la energía incidente Q_o , una fracción Q_A es absorbida, otra Q_R es reflejada y por último Q_T transmitida a través del cuerpo, quedando así:

$$Q_A + Q_R + Q_T = Q_o, \quad (1.2)$$

dividiendo ambos lados de la ecuación por Q_0 , obtenemos los siguientes términos, el primero se denomina absorptividad α de un cuerpo, el segundo reflectividad ρ y el tercero transmitancia τ ; quedando entonces que:

$$\alpha + \rho + \tau = 1. \quad (1.3)$$

En el caso de cuerpos opacos, la τ es cero.

La potencia radiativa de un cuerpo depende de la temperatura a la cual se encuentre dicho cuerpo, así como de sus propiedades físicas. Dicha potencia se ve afectada por radiación incidente proveniente de los demás cuerpos.

A.2 Leyes básicas de la radiación térmica.

A.2.1 Ley de Planck.

La potencia radiativa para un cuerpo, por unidad de tiempo y área presenta una distribución diferente a lo largo del espectro electromagnético, a diferentes temperaturas, de la forma $E_\lambda = f(\lambda, T)$. Expresandose como:

$$E_\lambda = \frac{dE}{d\lambda}, \quad (1.4)$$

este valor se denomina intensidad espectral, expresada en $\text{kcal/m}^2\text{hr } \mu\text{m}$.

Planck, determinó que la ley que gobierna el cambio en la intensidad espectral, como función de la longitud de onda para un cuerpo negro es:

$$E_{\circ\lambda} = \frac{c_1 \lambda^{-5}}{e^{c_2/\lambda T} - 1}, \quad (1.5)$$

donde:

λ = longitud de onda, m;

T = temperatura absoluta, °K;

e = logaritmo natural;

c_1 = constante, igual a $3.17 \times 10^{-16} \text{ kcal/m}^6\text{-hr}$;

c_2 = constante, igual a $1.44 \times 10^{-2} \text{ m}^2\text{-}^\circ\text{K}$.

Gráficamente, dicha distribución es como la mostrada en la Fig. 1.

Fig. 1 $E_{o\lambda} = f(\lambda, T)$ de acuerdo a la ley de Planck.

Como se observa, la distribución presenta un máximo de longitud de onda λ_{max} , que disminuye a cero cuando $\lambda = 0$. Con el incremento de la temperatura, la máxima energía radiada se mueve hacia longitudes de onda más cortas. Wien relacionó a T y λ_{max} mediante la siguiente expresión:

$$\lambda_{max} T = 2897.8 \text{ } [\mu\text{m}^\circ\text{K}]. \quad (1.6)$$

El aumento total de energía emitido en todas las longitudes es:

$$E_o = \int_0^\infty E_{o\lambda} d\lambda. \quad (1.7)$$

El valor de E_o se denomina radiación total, y habrá que notar que se trata de la potencia radiativa de un cuerpo negro. La relación entre la potencia emitida por un cuerpo que no sea el negro y la del cuerpo negro, $E_\lambda/E_{o\lambda} = \text{constante}$. Si dicha relación, para todas las longitudes de onda, es constante, se trata de cuerpos denominados grises.

A.2.2 Ley de Stefan-Boltzmann.

El incremento total de energía emitida por metro cuadrado de un cuerpo

negro, por hora es:

$$E_o = \int_0^{\infty} E_{o\lambda} d\lambda = \int_0^{\infty} \frac{c_1 d\lambda}{\lambda^5 (e^{c_2/\lambda T} - 1)} \quad (1.8)$$

Integrando la ecuación, tenemos que:

$$E_o = \frac{6.494 c_1}{c_2^4} T^4 = \sigma_o T^4 \quad [\text{kcal/m}^2\text{-hr}]. \quad (1.9)$$

Aquí, σ_o es la constante de radiación del cuerpo negro, y es igual a 4.9×10^{-8} kcal/m²-hr-°K⁴.

Esto quiere decir que la energía radiante es proporcional a la cuarta potencia de la temperatura absoluta.

Si se comparan la energía radiante de un cuerpo gris con la de un cuerpo negro, a la misma temperatura, se obtiene la potencia radiada relativa o emisividad ϵ .

$$\epsilon = \frac{E}{E_o} \quad (1.10)$$

La emisividad varía de 0 a 1.

A.2.3 Ley de Kirchhoff.

La ley de Kirchhoff establece las relaciones entre la emisividad y absorptividad de un cuerpo. Estas relaciones se pueden obtener, estudiando el intercambio radiativo entre dos superficies. Consideremos dos superficies una gris y la otra completamente negra, que se encuentran arregladas en forma paralela, lo más cercano posible, ver Fig. 2. La temperatura, potencia emisiva y absorptividad de las superficies son: T , E , α y T_o , E_o , α_o , respectivamente, siendo $T > T_o$. Una unidad de área de la superficie gris emite por unidad de tiempo una cierta cantidad de energía E [kcal/m²-hr]. La energía incide sobre la superficie negra, absorbiéndose completamente. Entonces la superficie negra emite E_o [kcal/m²-hr]. Una porción αE_o es absorbida por el cuerpo gris, y el resto es igual a $(1-\alpha)E_o$ que es reflejada y absorbida completamente por el

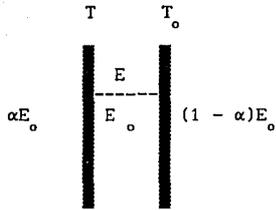


Fig. 2 Esquema para derivar la ley de Kirchhoff

cuerpo negro. Entonces sobre la superficie gris, la energía que entra es αE y la pérdida $-E$. Consecuentemente un balance radiativo es:

$$E_{\text{res}} = q = E - \alpha E_0. \quad (1.11)$$

El intercambio radiativo entre dos superficies, que tiene lugar cuando $T = T_0$ es cero, por lo que es posible obtener, de la ecuación 1.11:

$$E = \alpha E_0 \quad \text{ó} \quad E/\alpha = E_0. \quad (1.12)$$

En el caso de muchos cuerpos, se puede reescribir la ecuación 1.12, obteniéndose:

$$E_1/\alpha_1 = E_2/\alpha_2 = E_3/\alpha_3 = \dots = E_0/\alpha_0 = E_0 = f(T). \quad (1.13)$$

Esto puede expresarse como sigue: para todos los cuerpos, la relación de potencias emisivas entre la absorptividad es la misma, y es igual a la potencia emisiva del cuerpo negro para una misma temperatura.

APENDICE II

1. Programa para adecuar coordenadas.

Mediante el siguiente programa es posible adecuar las coordenadas de una gráfica que ha sido digitalizada. El lenguaje es el GWBASIC.

```

10 DIM RX(900),RY(900),X%(900),Y%(900)
20 INPUT "Nombre del archivo de lectura";N1$
30 INPUT "Nombre del archivo de salida";N2$
40 INPUT "Punto Inicial (xmin,ymin) en el nuevo sistema de coord";XO,YO
50 INPUT "Punto final (xmax,ymax) en el nuevo sistema de coord";XF,YF
55 IF N1$=N2$ THEN PRINT "ARCHIVO DE ENTRADA Y SALIDA IGUALES"; END
60 OPEN "A:"+N1$ FOR INPUT AS #1
80 INPUT #1,A$,B$,C$
85 PRINT A$,B$
90 AO=VAL(A$)
100 BO=VAL(B$)
105 PRINT AO,BO
110 INPUT #1,A$,B$,C$
120 A1=VAL(A$)
130 B1=VAL(B$)
140 INPUT #1,A$,B$,C$
150 A2=VAL(A$)
160 B2=VAL(B$)
170 FOR I=1 TO 999
180 IF EOF(1) THEN 230
185 INPUT #1,A$,B$,C$
190 N=N+1
200 X%(I)=VAL(A$)
210 Y%(I)=VAL(B$)
220 NEXT I
230 TETA=ATN((B1-BO)/(A1-AO))
240 YMIN=YO
250 XMIN=XO
260 REFV=(A1-AO)/COS(TETA)
270 REFY=(B1-BO)/COS(TETA)
280 ESCY=YF-YO
290 ESCX=XF-XO
300 FOR K=1 TO N
310 RX(K)=(((X%(K)-AO)*COS(TETA)+(Y%(K)-BO)*SIN(TETA))/REFV*ESCX+XMIN)
320 RY(K)=(((Y%(K)-BO)*COS(TETA)+(X%(K)-AO)*SIN(TETA))/REFY*ESCY+YMIN)
330 NEXT K
335 CLOSE #1
345 OPEN "A:"+N2$ FOR OUTPUT AS #2
350 FOR L=1 TO N
360 PRINT #2,RX(L);", ";RY(L)
370 NEXT L
380 END

```

2. Programa para la multiplicación de archivos.

Con éste programa es posible multiplicar dos archivos, punto a punto. Los archivos que se emplean en el trabajo son: la radiación espectral del sol AM2 [iqbal] y los valores de la transmitancia ó reflectancia que han sido digitalizados y corregidas las coordenadas con el programa anterior. El programa se encuentra en lenguaje PASCAL.

```
program norm(input,output);
(* programa norm p [ejecutable:norm] *)
(*lee de un archivo datos de Transmision (T) vs. longitud de onda (L)*)
(*lee de otro archivo datos de energia (E) vs. longitud de onda (L)*)
(*interpolo los datos de E para igualar ambas abscisas *)
(*calcular y crear un archivo de L vs (E*T) *)
```

```
type data=array[1..1000] of real;
var ne,nt,k,i: integer;
    nomt,nome,nome2,norme3: string[12];
    lt,le,t,e,el,e2: dato;
```

```
procedure sacar(var x,y: dato; var k: integer; var nom: string);
var nombre: text;
begin
  writeln('Nombre del archivo');
  readln(nom);
  reset(nombre,nom);
  k:=0;
  while not eof(nombre) do
  begin
    k:k+1;
    readln(nombre,x[k]);
    readln(nombre,y[k]);
  end;
  close(nombre);
end; (*sacar *)
```

```
procedure meter(x,y: dato; n: integer; var nom2: string);
var ano: text;
    i: integer;
begin
  rewrite(ano,nome2);
  writeln(ano,1);
  writeln(ano,nom2);
  for i:=1 to n do
  begin
    writeln(ano,x[i]);
    writeln(ano,y[i]);
  end;
  close(ano);
end; (* meter *)
```

```

procedure maxi(x: dato, kmin, kmax: integer; var xmax: real; kmax: integer);
var i: integer;
begin
  kmax:=1
  xmax:=x[1];
  for i:=kmin to kmax do
  begin
    if xmax<x[i] then
    begin
      xmax:=x[i];
      kmax:=i
    end;
  end; (* for *9
end; (* maximo *)

```

```

procedure normalizar(k: integer; x: dato; var z: dato);
var xmax: real;
    i, kxmax: integer;
begin
  maxi(x, 1, k, xmax, kxmax);
  for i:=1 to k do
  z[i]:=x[i]/xmax;
end; (* normalizar *9

```

```

function fun(ne: integer; a: real; x, y: dato): real;
var ic, d: integer;
begin
  c:=1;
  while ((x[c]<=a)and(c<ne)and(x[ne]>a)) do
  begin
    c:=c+1;
  end
  if c=1 then
  c:=c+1;
  d:=c-1;
  fun:=(y[d]-y[c])/(x[d]-x[c])*(a-x[c])+y[c];
end; (*function*)

```

```

procedure multiplicar(ne, nt: integer; x2, x1, y1, y2: dato; var z: dato);
var i: integer;
begin
  for i:=1 to nt do
  z[i]:=y1[i]*fun(ne, x1[i], x2, y2);
end; (* multiplicar *)
begin
  writeln;
  writeln;
  writeln(' Introduccion de los datos de Transmision o Reflexion');
  sacar(1t, t, nt, nomt);
  writeln;
  writeln;
  writeln(' Introduccion de los datos de Energia');
  sacar(1e, e, ne, nome);

```

```

multiplicar(ne,nt,le,lt,t,e,e2);
writeln;
writeln;
for i:=1 to ne do
writeln(i,le[i],e[i],lt[i],t[i],e2[i]);
writeln;
writeln;
writeln;
writeln('Nombre del nuevo archivo[Lo-(T*E)]?');
writeln;
readln(nome2);

meter(lt,e2,nt,nom2);
end. (*principal*)

end
if c=1 then

```

3. Programa para la integración numérica de los archivos.

Con este programa es posible realizar la integración numérica de el archivo obtenido al multiplicar el espectro de radiación solar AM2 y el archivo de Transmitancia ó Reflectancia. Dicha integración puede realizarse para cualquier intervalo de longitudes de onda, comprendido entre 0.35 μm a 2.5 μm . El programa se encuentra en lenguaje FORTRAN 77.

```

C          PROGRAM INT
C
      DIMENSION X(1000),Y(1000)
      REAL XMIN,XMAX
      LOGICAL*4SIEX
      CHARACTER NAMFI*40
C 1. - Request the name of the files to be used
C
10 WRITE(6,*)'----NOMBRE DEL ARCHIVO?---'
C
      READ(5,12) NAMFI
12 FORMAT(A40)
C 1.1. - Check whether the file exists or not
C
      INQUIRE(FILE=NAMFI,EXIST=SIEX)
      IF( .NOT. SIEX) THEN
        WRITE(6,*)' -- Ese archivo no existe.... intenta de nuevo'
        GO TO 10
      ENDIF
C
C 2.1 - eNQUIRE CHARACTERISTICS OF THE FILE
      WRITE(6,*)'---Cuantos puntos tiene tu archivo?'
      READ(5,'(I3)') NUM

```

```

WRITE(6,*) 'NUM=' NUM
WRITE(6,*) 'XMIN, XMAX'
READ(5,*) XMIN, XMAX
C
OPEN(UNIT=20, FILE=NAMFI)
READ(20,*)
READ(20,*)
C READ THE SEQUENTIAL -ACCES FILE
DO 20 I=1, NUM
READ(20,*) X(I)
READ(20,*) Y(I)
20 CONTINUE
C INTEGRATION BEGINE
C
SUM=0.0
DO 31 I =1, NUM-1
IF(X(I).GE.XMIN.AND.X(I).LE.XMAX) THEN
RINTEG=(X(I+1)-X(I))*(Y(I)+Y(I+1))/2. +SUM
SUM=RINTEG
END IF
31 CONTINUE
WRITE(6,*) 'AREA TOTAL=', RINTEG
9999 STOP
END

```

REFERENCIAS

- [1] C.G. Granqvist, *Physics Scripta*, 32(1985) 401
- [2] C.G. Granqvist, *Spectrally selective surfaces for heating and cooling applications*. (SPIE Optical Eng. Press: Washington, 1989) p.
- [3] R. Seigel y J.R. Hottel, *Thermal Radiative Heat Transfer*, (McGraw-Hill: New York, 1980) p. 256.
- [4] J.D. Jackson, *Classical Electrodynamics*, (Wiley: New York, 1975) p.
- [5] M. Born y E. Wolf, *Principles of Optics*, sixth ed., (Pergamon Press: Oxford, 1980) p.
- [6] O.J. Havens, *Optical Properties of Thin Solid Films*, (Butterworth: London, 1955)
- [7] E.D. Palik, editor, *Handbook of Optical Constants of Solids*, (Academic: New York, 1978) .
- [8] W.G. Driscoll y W. Vaughan editors, *Handbook of Optics*, (McGraw-Hill: New York, 1978).
- [9] D.J. Bergman, *Phys. Rev. Lett.*, 44(1980) 1285.
- [10] D.J. Bergman, *Phys. Rev. B*, 23(1981) 3058.
- [11] D.E. Aspnes, *Thin Solid Films* 89(1982) 249.
- [12] R.C. McPhedran y D.R. McKenzie, *Proc. Soc. Lond. A*, 359(1978) 45.
- [13] R.C. McPhedran y B.W. Milton, *Appl. Phys. A*, 26(1981) 207.
- [14] G.W. Milton, *Appl. Phys. Solids*, 34(1981) 333.
- [15] G.A. Niklasson y C.G. Granqvist, *J. Appl. Phys.* 55(1984) 3382.
- [16] B.N.J. Persson y A. Liebsch, *Solid State Communications*, 44(1982) 1683.
- [17] B.U. Felderhof, G.W. Ford y E.G.D. Cohen, *J. Stat. Phys.*, 28(1982) 649; *J. Stat. Phys.*, 28(1980) 135.
- [18] A.C. Sharamana, *Phys. Rev. B*, 36, No. 8, (1987) 4413.
- [19] P. Sheng, *Phys. Rev. Lett.*, 45(1980) 60.
- [20] T. Hanai, *Kolloid Z.*, 171(1960) 23.
- [21] R.G. Barrera, G. Monsivais y W.L. Mochan, *Phys. Rev. B.*, 38(1988) 5371.
- [22] A. Samano, *Notas del curso de actualización sobre Energía Solar*, (UACPyP-CCH-UNAM: Mexico D.F., 1989) p. 251.
- [23] D.C. Pritchard, *Lighting*, (Longman: London, 1978) p.8.
- [24] E. Valkonen, B. Karlsson y C.G. Ribbing, *Solar Energy*, 32(1984) 211.
- [25] C.G. Ribbing y E. Valkonen, *Proc. of SPIE*, 652(1986) 166.
- [26] Vidrio Plano de México S.A., manual de los productos Reflectasol, Vitrosol y Filtrasol.
- [27] I. Hamberg y C.G. Granqvist, *J. Appl. Phys.* 60(1986) R123.
- [28] Z.C. Jin, I. Hamberg y C.G. Granqvist, *Appl. Phys. Lett.* 51(1987) 149.

- [29] J.J. Loferski, *J. Appl. Phys*, 27(1965) 177.
- [30] H. Gerischer en: *Semiconductor Liquid-Junction Solar cells*, ed. A. Heller, (The Electrochemical Soc.: Princeton, 1977).
- [31] O.P. Agnihotri y B.K. Gupta, *Solar Selective Surfaces*, (Wiley: New York, 1981).
- [32] A. Vos, K. Stevens, L. Vandendriessche y M. Burgelman, *Solar Cells*, 8(1983) 33.
- [33] E. Vanhoecke, M. Burberlmann y L. Anaf, *Thin Solid Films* 144(1986)223.
- [34] T.J. Cumberbatch, P.E. Borden y J. Durrant, *Thin Solid Films* 167(1988) 169.
- [35] S. Biwas, A. Mondel, D. Mukherjee y P. Pramanik, *J. Electrochemical Soc.*, 133(1986)4852.
- [36] P. Pramanik, P.K. Basu y S. Biwas, *Thin Solid Films*, 150 (1987) 269.
- [37] A. Mondal y P. Pramanik, *Thin Solid Films*, 100(1983) 65.
- [38] A. Mondal y P. Pramanik, *J. Solid State Chems.* 55(1984) 116.
- [39] P.K. Nair, M.T.S. Nair, A. Fernandez y M. Ocampo, *J. Phys.D: Appl. Phys.*, 22(1989) 829.
- [40] M.T.S. Nair y P.K. Nair, *Semicond. Sci. Technol.*, 4(1989) 599.
- [41] P.K. Nair y M.T.S. Nair, *Surfaces Mod. Technol. V*, ed. por T.S.Sudarshan y J. Braza, (Institute of Metals: London, 1992) p. .
- [42] P.K. Nair y M.T.S. Nair, *Surfaces Mod. Technol IV*, ed. por T.S.Sudarshan, A.G. Bhat y M. Jeardin, (Metals and Materials Soc.:Virginia USA, 1991) p.609.
- [43] P.J. Sebastian, Tesis de Doctorado, I.I.T.-Madras, India, 1990.
- [44] I. Hamberg y C.G. Granqvist, *Appl. Opt.*, 22(1983) 609.
- [45] Z.C. Jin, I. Hamberg y C.G. Granqvist, *J. Appl. Phys.*, 645(1988) 117.
- [46] M.S. Sainz, A. Duran y J.M.Fernandez-Navarro, *J. Non. Cryst. Solids*, 121 (1990) 315.
- [47] D.G.Spencer, M Georgson, C.A. Bishop, E. Stenberg y R.P. Howson, *Solar Energy Mat.*, 18(1988) 87.
- [48] Y. Claeson, M. Georgson, A. Ross y C.G. Ribbing, *Solar Energy Mater.* 20(1990) 455.
- [49] C.G. Granqvist, *The Physics Teacher*, Sept., (1984) 372.
- [50] S.F. Cogan, T.D. Plante, R.S. McFadden y R.D. Rauh, *Proc. of SPIE*, 823 (1987) 106.
- [51] J.K. Lagzdone, G.E. Bajars y A.R. Lulis, *Phys. Stat. Solidi*, A84(1984) 197.
- [52] J.S.E.M. Svensson y C.G. Granqvist, *Solar Energy Mat.*, 11(1984) 29.
- [53] K. Kuwabara, S. Ichikana y K. Sugiyama, *J. Mat Sci.*, 22(1987) 4499.
- [54] K. Tennakone, O. Alleperuma, J.M.S. Bandara y W.C.B. Kiridena, *Semicond. Sci. Technol.*, 7(1992) 423.
- [55] M. Nagasu y N. Koshida, *J. Appl. Phys.*, 71(1992) 398.

- [56] P. Judeinstein, L. Livage, A. Zarundransky y R. Rose, *Solid State Ionics*, 28-30(1988) 1722.
- [57] R.D. Rauh y J.F. Cogan, *Solid State Ionics*, 28-30(1988) 1707.
- [58] S.F. Cogan, N.M. Nguyen, S.J. Perrotti y R.D. Rauh, *J. Appl. Phys.*, 66(1989) 1333.
- [59] K.A. Khan, G.A. Niklasson y C.G. Granqvist, *J. Appl. Phys.*, 64(1988) 3327.
- [60] Nori Y.C. Chu, *Solar Energy Mat.*, 14(1986) 215.
- [61] K.L. Chopra, R.C. Kainthla, D.K. Pandya y A.P. Thakoor, *Physics of thin films*, ed. por G. Hass, et. al., 12, (Academic:New York, 1980) p. 203.
- [62] F.A. Cotton y G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, (John Wiley and Sons:New York, 1980) p. 61.
- [63] K.D. Leaver y B.N. Chapman, *Thin Films*, No. 17, (The Wykebam Sci. Series:Great Britain, 1971) p. 7.
- [64] M.T.S. Nair y P.K. Nair, *Semicond. Sci. Technol.*, 4(1989) 191.
- [65] P.K. Nair, V.M. Garcia, A.M. Fernandez, H.S. Ruiz y M.T.S. Nair, *J. Phys. D:Appl. Phys.*, 24(1991) 441.
- [66] H. Ruiz, Tesis de Licenciatura, Fac. de Ciencias UNAM, 1991.
- [67] P.K. Nair y M.T.S. Nair, *J. Phys D:Appl. Phys.*, 23(1990) 150.
- [68] J. Bassett, R.C. Deimey, G.H. Jeffrey y J. Mendra, *Vogel's Textbook of Quantitative Inorganic Analysis*, (Longman Ltd: New York, 1978).
- [69] M. Ocampo, Tesis de Licenciatura, Fac. de Ciencias Químicas e Industriales, UAEM, 1990.
- [70] F. Basolo, *Química de los Compuestos de Cordinación*, (Ed. Reverté Mexicana: México D.F., 1967).
- [71] P.K. Nair y M.T.S. Nair, *Semicond. Sci. Technol.*, 7(1992) 239.
- [72] M. Iqbal, *An Introduction to Solar Radiation*, (Academic Press: Toronto, 1983).
- [73] P.K. Nair, M. Ocampo, A. Fernandez y M.T.S. Nair, *Solar Energy Mat.*, 20(1991) 235.
- [74] ASHRAE, *Handbook of Fundamentals*, (ASHRAE:New York, 1977) p. 27.1
- [75] D. Gracin y U. Desnica, *Energy Research*, 8(1989) 53.
- [76] M.T.S. Nair, G. Alvarez-García, C.A. Estrada-Gasca y P.K. Nair, *J. Electrochemical Soc.*, 140(1993) 212.
- [77] C.A. Estrada-Gasca, G. Alvarez-García y P.K. Nair, *International Journal of Renewable Energy*, 1993, en prensa.
- [78] V.M. García, Tesis de Maestría en Energía Solar, UACPYP-CCH-UNAM, 1991.
- [79] Manual de Productos Optoelectrónicos, División de AVCO Corp., Mayo 1985, USA.
- [80] P.K. Nair, O. Gomez-Daza y M.T. S. Nair, *Advanced Materials for Optics and Electronics*, 1(1992) 139.
- [81] Manual del emisometro, Devices and Services, Houston TX, 1980.
- [82] Catalogo de "The Podwer Diffraction ICDD", 1990.

- [83] B.D. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction*, (Addison-Wiley :New York, 1967).
- [84] Perkin Elmer, *Physical Electronics*, Capítulo II, 1980.
- [85] L. Eckertova, *Physics of thin films*, (Plenum Press:New York, 1986).
- [86] P.K. Nair, M.T.S. Nair y J. Campos, *Solar Energy Mat.*, 15(1987) 443.
- [87] H.W. Hayden, W.G. Moffatt y J. Wulff, *Propiedades Mecánicas*, Colección Introducción a la Ciencia de Materiales, (Ed. Limusa:Mexico D.F.)
- [88] J.H. Westbrook y H. Conrad, *The Science of Hardness Testing and Its Research Applications* (American Soc. of metals: USA, 1973).
- [89] I. J. McColm, *Ceramic Hardness*, (Plenum Press:New York, 1990).
- [90] S.S. Chiang, D.B. Marshall y A.G. Evans, *Mater Sci. Res.* 14(1989) 603.
- [91] P.J. Sebastian, resultados no publicados, 1993.
- [92] A.M. Fernandez y P.J. Sebastian *J. Phys. D:Appl. Phys.*, 1992, en revisión.
- [93] H.S. Randhawa, R.F. Bunshah, D.G. Brock, B.M. Basol y O.M. Staffsudd, *Solar Energy Mat.* 6(1982) 445.
- [94] P. Pramanik y S. Biswas, *J. Solid State Chemistry*, 65(1986) 145.
- [95] P.K. Nair y M.T.S. Nair, *Semicond. Sci. Technol.*, 7(1992) 239.
- [96] D. Townsend y J.E. Field, *J. Mat. Sci.*, 25(1990) 1347.
- [97] S. Kolhe, S.K. Kulkarni, *Solar Energy Mat.* 15(1987) 189.
- [98] *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (CRC Press: Boca Raton,1985) B-222.
- [99] W.M. Edmunds, *Energy Conservation and ASTM stand*, 1989.
- [100] Programa Window-3, disponible en computadora PC del Grupo Windows and Daylighting (MS-90-3111), Lawrence Berkeley, CA 94720, (USA).
- [101] Programa TRANSYS, disponible en computadora HP9000.
- [102] P.K. Nair y M.T.S. Nair, *Semicond. Sci. Technol.*, 4(1989) 807.
- [103] Hailin.
- [104] Producto: Barniz Transparente Brillante (Polyform de México S.A., Bellavista No. 559, México D.F. 09850).
- [106] P.J. Sebastian, *Solar Energy Mat. and Solar Cells*, (1993) en revisión.
- [107] A.M. Fernandez, Hailin Hu y P.J. Sebastian, *Int. Symposium on Heat and Mass Transfer in Energy Systems and Env. effects*, Agosto, Cancun Q.R. México, 1993.