



03073
3
29

Universidad Nacional Autónoma de México

COLEGIO DE CIENCIAS Y HUMANIDADES

Unidad Académica de los Ciclos Profesionales y de Posgrado

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

LABORATORIO DE ENERGIA SOLAR

Especialización en Helioidseño y Maestría en Energía Solar

Superficies Selectivas de Sulfuros Metálicos Químicamente Depositados para Aplicaciones Solares

TESIS CON
FALSA DE ORIGEN

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN ENERGIA SOLAR

P R E S E N T A
VICTOR MANUEL GARCIA SALDIVAR

FEBRERO 1991



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

PREFACIO	I
INDICE	IV
NOMENCLATURA	VI
INDICE DE FIGURAS	VIII
INDICE DE TABLAS	XIV
CAPITULO 1. INTRODUCCION.	
1.1. SUPERFICIES ESPECTRALMENTE SELECTIVAS	1
1.2. DEPOSITO QUIMICO DE PELICULAS DELGADAS	21
1.3. RELEVANCIA Y PERSPECTIVAS DEL PRESENTE ESTUDIO	35
1.4. OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO	37
CAPITULO 2. PELICULAS DELGADAS DE Cu_xS	
2.1. INTRODUCCION	39
2.2. FASES DEL Cu_xS .	39
2.3. DEPOSITO DE LAS PELICULAS DE Cu_xS	41
2.4. PROCESO DE HORNEADO	45
2.5. CARACTERIZACION	46
2.6. RESULTADOS Y DISCUSION	48
2.7. APLICACIONES	59
2.8. CONCLUSIONES	61
CAPITULO 3. PELICULAS DELGADAS DE PbS	
3.1. INTRODUCCION	63
3.2. DEPOSITO DE LAS PELICULAS DE PbS	64
3.3. PROCESO DE HORNEADO	69
3.4. CARACTERIZACION	70
3.5. RESULTADOS Y DISCUSION	77
3.6. APLICACIONES	92
3.7. CONCLUSIONES	96

CAPITULO 4. PELICULAS DELGADAS MULTICAPA

4.1. INTRODUCCION	98
4.2. DEPOSITO DE LAS PELICULAS	99
4.3. CARACTERIZACION	102
4.4. ESTABILIDAD DE LAS PELICULAS MULTICAPA	105
4.5. RESULTADOS Y DISCUSION	106
4.6. APLICACION EN CONTROL SOLAR	121
4.7. APLICACION EN COLECTORES SOLARES TUBULARES EVACUADOS	124
4.8. CONCLUSIONES	129

CAPITULO 5. CONCLUSIONES

5.1. CONCLUSIONES	131
Técnica de Deposición.	131
Recubrimientos Monocapa.	132
Recubrimientos Multicapa.	134
5.2. SUGERENCIAS DE TRABAJOS FUTUROS.	135
BIBLIOGRAFIA	137

NOMENCLATURA

A_{λ}	Absortancia monocromática normal.
A°	Absortancia normal en el intervalo espectral de 0.35 μm a 2.5 μm .
$A(\lambda_1-\lambda_2)$	Absortancia óptica normal, integrada en el intervalo espectral de λ_1 a λ_2 [adím.].
b	Longitud de electrodos [m].
C_0	Velocidad de la luz en el vacío [m s^{-1}].
C_1	Primera constante de Planck [W m^2].
C_2	Segunda constante de Planck [m K].
E_{λ}	Irradiancia monocromática [$\text{W m}^{-2} \mu\text{m}^{-1}$].
h	Constante de Planck.
I	Intensidad de radiación transmitida [adím.], corriente [amp.].
$I_T(\lambda_1-\lambda_2)$	Intensidad de radiación transmitida normal en el intervalo espectral de λ_1 a λ_2 , respecto al espectro solar con AM2 (0.35 - 2.5 μm) [adím.].
$I_R(\lambda_1-\lambda_2)$	Intensidad de radiación reflejada normal en el intervalo espectral de λ_1 a λ_2 , respecto al espectro solar con AM2 (0.35 - 2.5 μm) [adím.].
k	Constante de Boltzmann.
l	Separación entre electrodos [m].
R_{λ}	Reflectancia monocromática normal.
$R(\lambda_1-\lambda_2)$	Reflectancia óptica normal, integrada en el intervalo espectral de λ_1 a λ_2 [adím.].
R_{\square}	Resistencia de cuadro (Ω / \square).
r	Resistencia [Ω].
T_{λ}	Transmitancia monocromática normal.
T	Temperatura [K].
$T(\lambda_1-\lambda_2)$	Transmitancia óptica normal, integrada en el intervalo espectral de λ_1 a λ_2 [adím.].
t	Espesor de película.
V	Voltaje [V].

Griega

α_{λ}	Absortancia hemisférica monocromática [adim.].
ϵ_{λ}	Emitancia hemisférica monocromática [adim.].
λ	Longitud de onda [μm].
λ_{max}	Longitud de onda correspondiente al máximo de intensidad de radiación de cuerpo negro a la temperatura T [λm].
ρ_{λ}	Reflectancia hemisférica monocromática [adim.].
σ	Conductividad [$\Omega \text{ cm}^{-1}$].
τ_{λ}	Transmitancia hemisférica monocromática [adim.].

Abreviaturas:

AMO	Espectro de radiación solar extraterrestre.
AM2	Espectro de radiación solar con dos masas de aire.
IR	Infrarrojo, intervalo espectral comprendido entre 0.7 μm y 2.5 μm .
LDR	Fotorresistencia (<i>light dependent resistance</i>).
TA	Tioacetamida.
TEA	Trietanolamina.
TOT	Total, intervalo espectral comprendido entre 0.35 μm y 2.5 μm .
TU	Tiourea.
UV	Ultravioleta, intervalo espectral comprendido entre 0.35 μm y 0.4 μm .
VIS	Visible, intervalo espectral comprendido entre 0.4 μm y 0.7 μm .

Subíndices:

b	de cuerpo negro
R	Reflejada.
T	Transmitida.

INDICE DE FIGURAS

Fig. 1.1. Espectros de radiación de cuerpo negro [1] a temperaturas ordinariamente encontradas en nuestro entorno (-50, 0, 50 y 100 °C).	1
Fig. 1.2. Espectros de radiación solar [2], extraterrestre (AM0) y con dos masas de aire (AM2)	3
Fig. 1.3. Espectro de absorción atmosférica [3] a lo largo de una trayectoria vertical al nivel del mar.	4
Fig. 1.4. Sensitividad relativa del ojo humano [4], el máximo de sensibilidad ocurre en $\sim 0.56 \mu\text{m}$.	5
Fig. 1.5. Características de reflectancia (R) y absortancia (A) "ideales" para superficies convertoras de radiación solar a calor útil.	8
Fig. 1.6. Espectro de reflectancia "ideal" de superficies para enfriamiento radiativo (por emisión selectiva de radiación infrarroja)	12
Fig. 1.7.a. Espectro de transmitancia y reflectancia "ideales" para controladores solares [3].	15
Fig. 1.7.b. Espectro de transmitancia y reflectancia "ideales" para controladores solares [20, 21].	16
Fig. 1.8. Espectro de transmitancia y reflectancia "ideales" para superficies con alta transmitancia solar y alta reflectancia térmica.	18
Fig. 1.9. Cinética de crecimiento de una película químicamente depositada para (a) sustrato no sensibilizado y (b) sustrato sensibilizado [47]	27
Fig. 1.10. Efecto de la concentración de la solución portadora de los iones calcógeno, $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$, sobre el crecimiento de películas de PbS químicamente depositadas [64].	29
Fig. 1.11. Velocidad de depósito (σ) y espesor terminal (δ) como función de la concentración del agente complejante, NH_3 , para películas de CdSe químicamente depositadas [60].	30
Fig. 1.12. Velocidad de depósito (σ) y espesor terminal (δ) como función del pH de la solución para películas químicamente depositadas de PbSe [60].	31

- Fig. 1.13. Espesor terminal de películas de PbSe en función del tiempo de depósito, depositadas bajo las mismas condiciones pero sobre sustratos distintos [60]. 32
- Fig. 1.14. Velocidad de depósito (o) y espesor terminal (o) como una función de la temperatura de deposición para películas delgadas de CdSe químicamente depositadas en un baño conteniendo solución 0.048 M de $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, solución 0.053 M de Na_2SeSO_3 y solución 2.1 M de NH_3 [60] 33
- Fig. 1.15. Efecto de la concentración de $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ sobre el tiempo de incubación, para varias temperaturas de baño [64]. 33
- Fig. 2.1. Diagrama de fases para el sistema Cu - S [15]. 40
- Fig. 2.2. Representación esquemática del dispositivo experimental usado para la obtención de las películas delgadas de Cu_xS . Se muestra el baño contenedor de los sustratos y la posición de los mismos. 44
- Fig. 2.3. Electrodo de pintura de plata sobre la película de Cu_xS usados para la medición de la resistencia de cuadro. 47
- Fig. 2.4. Espectros de transmitancia óptica, T (%), de las películas delgadas de Cu_xS A - F (120 - 720 min., ver Tabla 2.1), depositadas a 25 °C. Las películas presentan una apariencia coloreada por reflexión de luz diurna: bronce, A; bronce - púrpura, B; púrpura, C; azulado, D; verdoso, E; y amarillo - verdoso, F. 48
- Fig. 2.5. Espectro de transmitancia óptica para las películas A - F horneadas. La apariencia que por reflexión de luz diurna presentan las películas cuando son observadas por el lado del sustrato, es: verdoso, A y B; oro - púrpura, C; púrpura, D; y azulado F. 49
- Fig. 2.6. Transmitancias integradas, $T^*(\text{vis})$ y $T^*(\text{IR})$, para el espectro solar AM2, de muestras de Cu_xS antes (o) y después (o) de ser horneadas. Observa el sustancial decremento de la $T^*(\text{IR})$ con el horneado, lo cual hace a las muestras más atractivas para aplicaciones de control solar. 50
- Fig. 2.7. T (%) para las muestras G - L de Cu_xS (60 - 150, ver Tabla 2.1), depositadas a 50 °C. 51
- Fig. 2.8. Efecto del proceso de horneado en los espectros de transmitancia presentados en la Fig. 2.7, para las muestras G - L. 52

- Fig. 2.9. $T^{\bullet}(\text{vis})$ y $T^{\bullet}(\text{IR})$, para las muestras G - L, antes (o) y después (a) del proceso de horneado. Los valores integrados fueron calculados de los espectros dados en las Figs. 2.7 y 2.8, para un espectro solar de AM2. 53
- Fig. 2.10. Porcentaje de intensidad de radiación transmitida, I_T , para los rangos (uv), (vis), (IR) y (tot), para muestras horneadas de Cu_xS depositadas a 25 °C 54
- Fig. 2.11. Porcentaje de Intensidad de radiación transmitida, I_T , para los rangos (uv), (vis), (IR) y (tot), para las muestras horneadas de Cu_xS depositadas a 50 °C. 54
- Fig. 2.12. Resistencia de cuadro, r_{\square} , para las muestras de Cu_xS 49 depositadas a 25 °C y a 50 °C, antes (o) y después (a) del proceso de horneado. 55
- Fig. 2.13. Resistencia de cuadro, r_{\square} , como función de la composición x (en Cu_xS), estimada por Nair & Nair [21] de los valores de resistividad del material [3]. 57
- Fig. 2.14. Variación de la resistencia de cuadro, r_{\square} , de películas de Cu_xS , como función de la temperatura de horneado, para muestras con tiempos de depósito de 120 min. () y 150 min. (a). 58
- Fig. 2.15. Variación de la resistencia de cuadro, r_{\square} , de películas de Cu_xS , como función del tiempo de horneado. Una muestra fué depositada a 25 °C (a), con tiempo de depósito de 120 min. y otra a 50 °C (), con tiempo de depósito de 90 min. 59
- Fig. 3.1. Correlaciones entre $T^{\bullet}(\text{IR})$, $R^{\bullet}(\text{vis})$, $R^{\bullet}(\text{IR})$ y A^{\bullet} con $T(\text{vis})$ para películas delgadas de PbS, obtenidas por regresión polinomial de los datos reportados en [11]. Validas para rangos específicos de $T(\text{vis})$ (ecs. 3.8 - 3.11). 72
- Fig. 3.2. Curva de intensidad de radiación incidente I (%) vs. resistencia r (Ω) para la fotorresistencia de CdS (LDR), obtenida mediante el uso de filtros de densidad neutral. 73
- Fig. 3.3. Correlación entre la $T(\text{vis})$ calculada de los espectros de T (%) y la T_{LDR} obtenida mediante la ec. 3.13. De los datos experimentales es posible obtener, por regresión lineal, una ecuación de primer orden (ec. 3.14), línea continua. 75
- Fig. 3.4. Representación esquemática de los parámetros geométricos involucrados en el cálculo de la fotoconductividad. 76

- Fig. 3.5. Diagrama del sistema experimental automatizado para la medición de la fotoconductividad. 76
- Fig. 3.6. Espectros de transmitancia óptica, T (%), para las muestras depositadas en sombra, $U - S - X$. Los números sobre las curvas indican el tiempo de depósito, en min. 78
- Fig. 3.7. Espectros de transmitancia óptica, T (%), para las muestras depositadas en sombra, $U - S - Y$. Los números sobre las curvas indican el tiempo de depósito, en min. 79
- Fig. 3.8. Espectros de transmitancia óptica, T (%), para las muestras depositadas bajo radiación solar, $U - P - X$. Los números sobre las curvas indican el tiempo de depósito, en min. 79
- Fig. 3.9. Espectros de transmitancia óptica, T (%), para las muestras depositadas bajo radiación solar, $U - P - Y$. Los números sobre las curvas indican el tiempo de depósito, en min. 80
- Fig. 3.10. Espectros de transmitancia óptica, T (%), para las muestras depositadas con simulación de temperatura, $U - T - X$. Los números sobre las curvas indican el tiempo de depósito, en min. 80
- Fig. 3.11. Espectros de transmitancia óptica, T (%), para las muestras depositadas con simulación de temperatura, $U - T - Y$. Los números sobre las curvas indican el tiempo de depósito, en min. 81
- Fig. 3.12. T (%) vs. λ para películas obtenidas sobre substratos U en los experimentos S (sombra), P (rad. solar) y T (temperatura controlada), para las dos composiciones de baño empleadas X (—) y Y (---). El tiempo de depósito es 45 min. 81
- Fig. 3.13. Variación de T (vis) de películas delgadas de PbS respecto al tiempo de depósito, obtenidas sobre substratos U en los experimentos S (o), P (o) y T (o), para las dos composiciones de baño empleadas X (—) y Y (---). Los colores dados en el lado derecho de la Fig. representan la apariencia de la muestra, vista del lado del substrato bajo luz diurna. 82
- Fig. 3.14. Colores por interferencia observados por el lado del substrato de muestras de películas delgadas de PbS , para diferentes tiempos de depósito (espesores): A, 30 min (0.048 μm , plateado); B, 45 min (0.086 μm , oro); C, 60 min (0.112 μm , azuloso); D, 75 min (0.13 μm , verdoso-plateado); E, 90 min (0.15 μm , púrpura) y F, 105 min (0.16 μm , azuloso-púrpura). 83
- Fig. 3.15. Transmitancia integrada, T (tot), en el espectro solar (0.35 - 2.5 μm) vs. tiempo de depósito de las muestras correspondientes a las curvas de T (vis) en la Fig. 3.13. 86

- Fig. 3.16. $T^{\bullet}(\text{vis})$ y $R^{\bullet}(\text{vis})$ vs. posición angular, para muestras depositadas en baño X sobre substratos cilíndricos (W), bajo radiación solar de 550 W/m^2 (—, M), bajo radiación de una lámpara de 100 W (— —, N). 86
- Fig. 3.17. Variación de la $T^{\bullet}(\text{vis})$ respecto a la altura de los substratos V (hojas de vidrio, recibiendo la del FRENTE radiación solar global y la de ATRAS sólo radiación difusa). Estos experimentos sugieren que la deposición fotoacelerada de películas delgadas de PbS es un efecto acumulativo de la conversión fototérmica en el baño y la deposición fotoactivada en la superficie de la película de PbS. 88
- Fig. 3.18. Conductividad de películas delgadas de PbS cuando son sometidas a iluminación y a obscuridad, en función del espesor de las mismas. La fotoconductividad exhibida por las muestra de PbS se debe a la generación de fotoportadores en el material, lo cual sustenta la fotoactividad de los iones Pb^{2+} y S^{2-} en las regiones iluminadas de la película. 89
- Fig. 3.19. Representación esquemática del número de superficie sobre la que se obtuvieron los depósitos, 1 primera superficie, 2 segunda superficie y 3 tercera superficie. 92
- Fig. 4.1 Espectro de radiación solar normalizado para AM2, E_{AM2} propiedades ideales de reflectancia y transmitancia para recubrimientos controladores solares y absorbedores solares. 107
- Fig. 4.2. Espectros de transmitancia para muestras testigo de PbS. 107
- Fig. 4.3. Espectros de transmitancia para muestras de $\text{PbS} - \text{Cu}_x\text{S}$, horneadas (*), para incidencia del lado del substrato. Los números sobre las curvas indican tiempo de depósito de la película "substrato" de PbS. 108
- Fig. 4.4. Espectros de reflectancia para muestras testigo de PbS. 109
- Fig. 4.5. Espectro de reflectancia especular para las mismas muestras de la Fig. 4.3, antes y después de ser horneadas. 110
- Fig. 4.6. Transmitancia y reflectancia integrada (*) en los rangos vis, IR y TOT para las muestras testigo de PbS. 111
- Fig. 4.7. T^{\bullet} y R^{\bullet} para los intervalos vis, IR y TOT para los recubrimientos de $\text{PbS} - \text{Cu}_x\text{S}$ horneados, como función del tiempo de depósito de la película substrato de PbS. La apariencia por reflexión observada por el lado del substrato bajo iluminación diurna, cambia de azul - verdoso a los 45 min. a amarillo - verdoso a los 75 min. y púrpura bronceado a los 120 min. 112

- Fig. 4.8. Características de absorptancia solar para los recubrimientos de PbS (o) y PbS - Cu_xS (o), para incidencia del lado del sustrato y para las geometrías plana (A1) y cilíndrica (A2), en función del tiempo de depósito de la película de PbS. Se muestra también la reflectancia total R (TOT), la cual constituye la principal limitante al valor de absorptancia (~ 80%). 113
- Fig. 4.9. Espectro de transmitancia para muestras testigo de Bi₂S₃. 114
- Fig. 4.10. Espectros de transmitancia para muestras de Bi₂S₃ - Cu_xS, antes y después (') de hornear. Los números sobre las curvas indican tiempo de depósito de la película "sustrato" de Bi₂S₃. 114
- Fig. 4.11. Espectro de reflectancia para muestras testigo de Bi₂S₃. 115
- Fig. 4.12. Espectro de reflectancia especular para las mismas muestras de la Fig. 4.10, antes y después de ser horneadas. 115
- Fig. 4.13. Transmitancia y reflectancia integrada (*) en los rangos VIS, IR y TOT para las muestras testigo de Bi₂S₃. 117
- Fig. 4.14. T^{*} y R^{*} integradas en los rangos VIS, IR y TOT para los recubrimientos de Bi₂S₃ - Cu_xS horneados, como función del tiempo de depósito de la película sustrato de Bi₂S₃. Su apariencia por reflexión cuando son observados por el lado del sustrato bajo iluminación diurna es verde, teniendo tonos distintos dependiendo del tiempo de depósito. 118
- Fig. 4.15. Características de absorptancia solar para los recubrimientos de Bi₂S₃ (o) y de Bi₂S₃ - Cu_xS (o), para incidencia del lado del sustrato y para las geometrías plana (A1) y cilíndrica (A2), en función del tiempo de depósito de la película de Bi₂S₃. Se muestra también la reflectancia total R (TOT), la cual constituye la principal limitante al valor de absorptancia (~ 85%). 119
- Fig. 4.16. Comparación de los espectros de transmitancia y reflectancia para los modos de incidencia, lado del sustrato y lado de la película, para los recubrimientos de PbS - Cu_xS (A) y Bi₂S₃ - Cu_xS (B), horneados. Las películas de PbS y de Bi₂S₃ fueron depositadas a 25 °C con tiempo de deposición de 120 min. Sustratos de vidrio comercial de 4 mm. 121

INDICE DE TABLAS

Tabla 1.1. Descripción de algunas técnicas que emplean métodos químicos para la deposición de películas delgadas de materiales empleados en procesos de conversión de energía solar.	23
Tabla 1.2. Iones metálicos y sus agentes complejantes comunes.	25
Tabla 2.1. Propiedades de transmitancia e intensidad transmitidas por las muestras de Cu_xS , obtenidas tanto a 25 °C como a 50 °C. Se presentan los resultados para antes y después de que las muestras fueron sometidas al proceso de horneado.	52
Tabla 2.2. Resistencia de cuadro medida para las muestras obtenidas tanto a 25 °C como a 50 °C, antes y después de ser sometidas al proceso de horneado. El voltaje aplicado fué para todos los casos de 0.1 V.	56
Tabla 3.1. Composición de los baños X y Y.	65
Tabla 3.2. Resumen de las condiciones de depósito para la obtención de las películas de PbS.	69
Tabla 3.3. Transmitancia integrada (ec. 2.5 del cap. 2) en los intervalos UV, VIS, IR y TOT para depósitos sobre substratos U, experimentos S, P y T y composiciones de baño X y Y.	84
Tabla 3.4. Intensidad de radiación transmitida para los intervalos VIS e IR. Se tabula también la reflectancia (R) y la absortancia (A) estimadas mediante las ecs. 3.11 y 3.7.	85
Tabla 3.5. Fotocorriente y fotoconductividad para algunas muestras de PbS en el intervalo de espesores de 0.048 - 0.16 μm . Se tabula también la razón $I_{Luz} / I_{obsc.}$ ó $\sigma_{Luz} / \sigma_{obsc.}$ denominada δ .	90
Tabla 4.1. Transmitancia integrada e Intensidad transmitida para los rangos VIS, IR y TOT, para las muestras de PbS - Cu_xS horneadas.	109
Tabla 4.2. Reflectancia integrada e intensidad reflejada para los rangos espectrales VIS, IR y TOT de las muestras de PbS - Cu_xS horneadas.	110
Tabla 4.3. Valores de A1 y A2 e I(INT), para las muestras de PbS - Cu_xS horneadas	111
Tabla 4.4. Transmitancia integrada e intensidad transmitida para los rangos VIS, IR y TOT, para las muestras de $Bi_2S_3 - Cu_xS$ antes de ser horneadas.	116

Tabla 4.5. Transmitancia integrada e intensidad transmitida para los rangos vis, IR y TOT, para las muestras de $\text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_x\text{S}$ horneadas.	116
Tabla 4.6. Reflectancia integrada e intensidad reflejada para los rangos espectrales vis, IR y TOT de las muestras de $\text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_x\text{S}$.	118
Tabla 4.7. Valores de A1 y A2 e I(UNT), para las muestras de $\text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_x\text{S}$ después de haber sido horneadas	119
Tabla 4.8. Comparación de las propiedades ópticas de recubrimientos de $\text{PbS} - \text{Cu}_x\text{S}$ (A) y de $\text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_x\text{S}$ (B) sobre sustratos de vidrio para incidencias del "lado del vidrio" (L.V.) y del "lado de la película" (L.P.).	120

CAPITULO 1. INTRODUCCION

Las superficies espectralmente selectivas son un elemento fundamental para el aprovechamiento de la energía solar. Su uso hace posible la diversificación de las fuentes de energía y contribuyen de manera notable al ahorro y uso eficiente de los recursos energéticos. Por lo anterior, considero necesario presentar una revisión de los tipos de superficies selectivas más importantes desde los puntos de vista de diversificación, ahorro y uso eficiente de la energía. Considero igualmente importante hacer una revisión de las técnicas mediante las cuales las superficies espectralmente selectivas son preparadas, y describir la técnica empleada para la preparación de las superficies objeto del presente estudio, *depósito químico*.

1.1. SUPERFICIES ESPECTRALMENTE SELECTIVAS

Todo objeto a nuestro alrededor cede energía al medio circundante y recibe energía de éste. Si cede más energía de la que recibe, su temperatura disminuirá, y si recibe más de la que cede, entonces su temperatura aumentará.

La transferencia de energía puede ocurrir por tres mecanismos: conducción, convección y radiación. La conducción y convección son los mecanismos dominantes mediante los cuales se transfiere la energía a baja temperatura. La transferencia de energía por radiación aumenta rápidamente con el incremento de la temperatura, y es normalmente dominante a temperaturas superiores a 100 °C.

Toda la materia emite radiación. Esta radiación se estudia tomando como base el "cuerpo negro ideal" cuyo espectro, conocido como "espectro de radiación de cuerpo negro", es consecuencia de la naturaleza cuántica de la radiación electromagnética. La emisión de radiación de un cuerpo negro a la temperatura T, está dada por la ley de Planck's [1]¹

$$E_{\lambda b} = \frac{C_1}{\lambda^5 [\exp(C_2/\lambda T) - 1]} \quad (1.1)$$

¹Los números entre corchetes indican referencias bibliográficas.

donde $C_1 = 2\pi h C_0^2$ (conocida como la primera constante de Planck), su valor estimado es $3.7405 \times 10^{-16} \text{ W m}^2$, y $C_2 = hc_0/k$ (conocida como la segunda constante de Planck), su valor estimado es 0.0143879 m K ; h es la constante de Planck, C_0 es la velocidad de la luz en el vacío y k es la constante de Boltzmann.

En la Fig. 1.1 se muestran algunos espectros de radiación de cuerpo negro para algunas temperaturas ordinariamente encontradas en nuestro entorno. Tales espectros de radiación se conocen comúnmente como "espectros térmicos". En el eje de las ordenadas se ha graficado la potencia emisiva espectral por unidad de área, y en el de las abscisas la longitud de onda. La potencia emitida se incrementa rápidamente con el incremento de la temperatura, dado que es proporcional a T^4 , donde T es la temperatura absoluta. El máximo de las curvas se desplaza hacia menores longitudes de onda conforme aumenta la

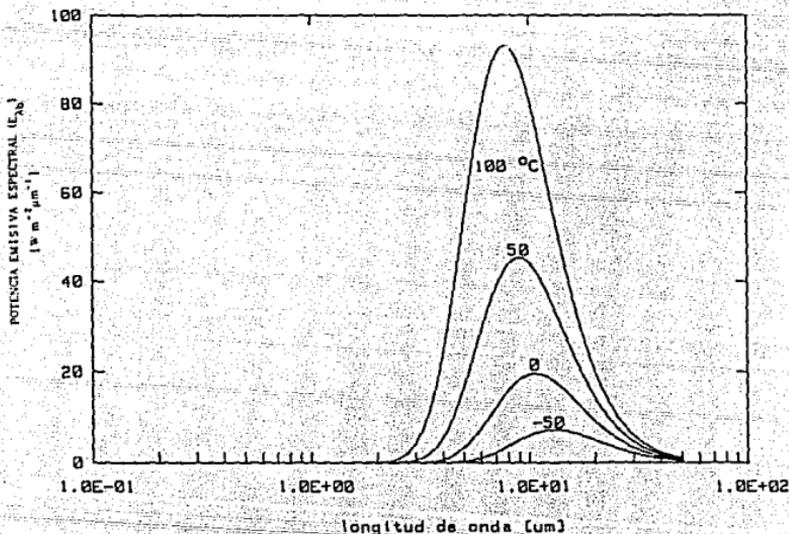


Fig. 1.1. Espectros de radiación de cuerpo negro [1] a temperaturas ordinariamente encontradas en nuestro entorno (-50 , 0 , 50 y 100°C).

temperatura. Este fenómeno se conoce como "ley de Wien", la cual puede ser escrita de la siguiente manera:

$$\lambda_{\max} T = 2897.8 \mu\text{m K} \quad (1.2)$$

donde λ_{\max} es la longitud de onda correspondiente al máximo de intensidad de radiación de cuerpo negro a temperatura T [1]. Obsérvese que para los espectros de las temperaturas mostradas, la energía emitida a longitudes de onda menores a 2 μm es prácticamente nula.

La radiación térmica de un "cuerpo real" es distinta de la de cuerpo negro, la cual puede expresarse multiplicando el espectro de Planck por un factor numérico -emitancia- el cual es menor a la unidad. Las superficies de metales nobles (por ejemplo, oro, plata o platino) pueden tener una emitancia tan baja como 1%, mientras que la emitancia de una capa de hollín puede ser mayor del 99%. En general la emitancia es función de la longitud de onda.

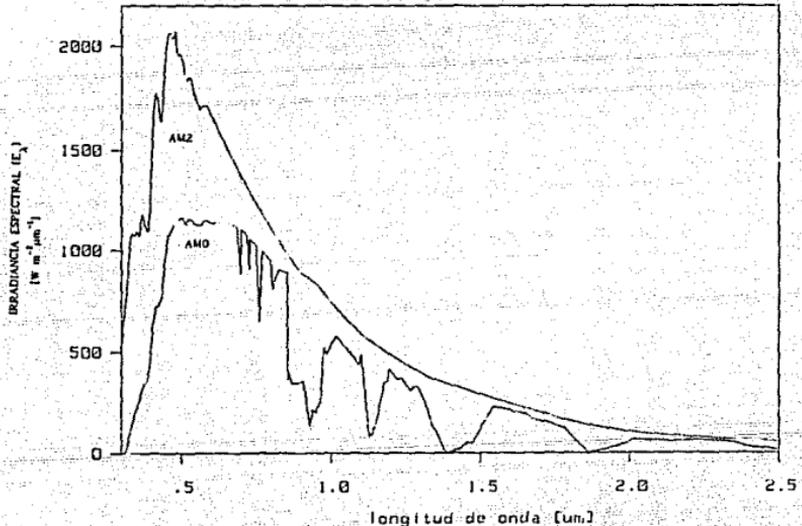


Fig. 1.2. Espectros de radiación solar [2], extraterrestre (AMO) y con dos masas de aire (AM2)

En la Fig. 1.2 se muestra los espectros de radiación solar extraterrestre (AM0) y a través de una atmósfera con dos masas de aire (AM2) [2]. La curva AM0 coincide con el espectro de radiación de cuerpo negro, si se considera que la superficie solar se encuentra a una temperatura de 6000°C . El cálculo del área bajo la curva AM0 arroja un valor de $\sim 1350 \text{ Wm}^{-2}$, el cual es conocido como "constante solar". Obsérvese que el espectro solar está confinado en el intervalo de $0.25 - 3.0 \mu\text{m}$, de tal forma que prácticamente no hay traslapamiento entre el espectro solar y los espectros térmicos para el intervalo de temperaturas observadas ordinariamente a nuestro alrededor (ver Figs. 1.1 y 1.2). Esto sugiere la idea de tener superficies cuyas propiedades radiativas sean completamente diferentes a las observadas de los espectros solar y térmico (superficies espectralmente selectivas).

La mayoría de las aplicaciones de superficies selectivas tienen lugar sobre la superficie terrestre, por lo que resulta importante considerar el papel de la atmósfera en este contexto. En la Fig. 1.3 se muestra el

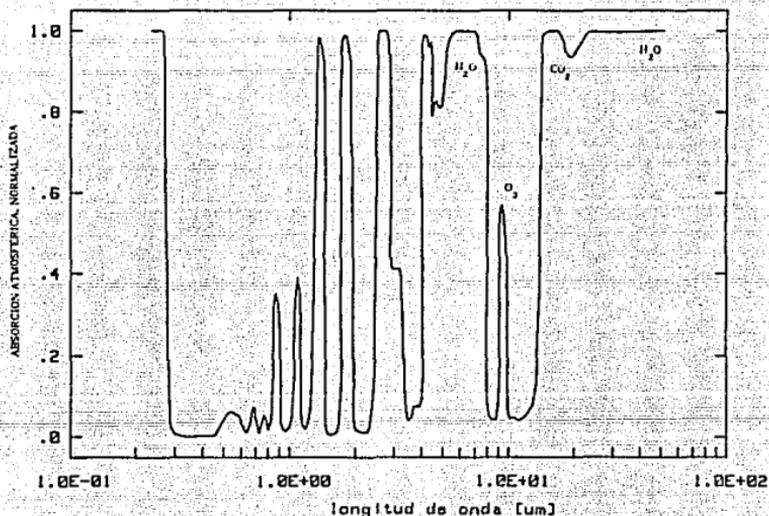


Fig. 1.3. Espectro de absorción atmosférica [3] a lo largo de una trayectoria vertical al nivel del mar.

espectro de absorción para una trayectoria atmosférica vertical [3]. Se observan bandas de alta absorción, las cuales son causadas por la absorción molecular del vapor de agua, dióxido de carbono y ozono. Obviamente, la absorción de radiación -particularmente la causada por el vapor de agua- está fuertemente ligada a las condiciones meteorológicas. La curva mostrada en la Fig. 1.3, es típica para un día claro. Obsérvese como la mayor parte de la radiación solar es transmitida a través de la atmósfera, siendo fuertemente absorbida solo en el extremo del ultravioleta ($\lambda < 0.3 \mu\text{m}$) y parte del extremo del infrarrojo ($\lambda > 0.7 \mu\text{m}$). En contraste, la radiación térmica emitida por una superficie viendo hacia arriba es fuertemente absorbida. Sin embargo, existe un intervalo de longitudes de onda, de 8 - 13 μm , para el cual la absorción es débil. Este intervalo coincide con el máximo del espectro de emisión de cuerpo negro a temperatura ambiente, de tal forma que parte de la radiación térmica que emite un cuerpo expuesto a un cielo claro, es transmitida al espacio exterior. Lo anterior causa una pérdida de energía del cuerpo, traduciendo esto en un decremento espontáneo de su temperatura.

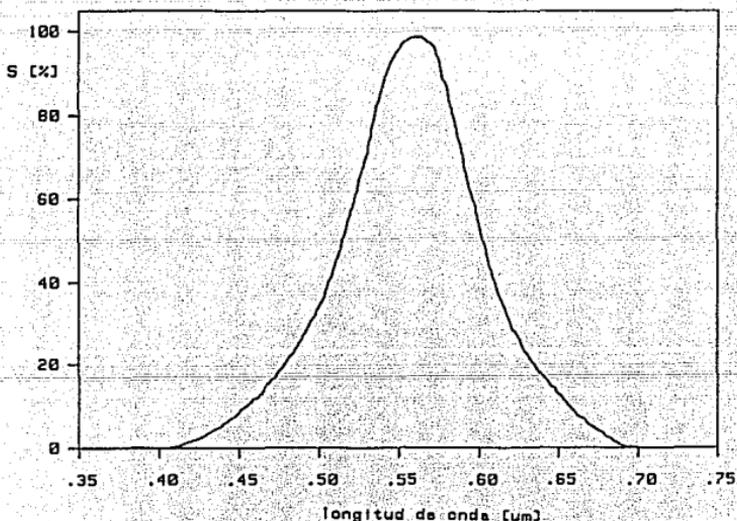


Fig. 1.4. Sensibilidad relativa del ojo humano [4], el máximo de sensibilidad ocurre en $\sim 0.56 \mu\text{m}$.

En la Fig. 1.4 se muestra la sensibilidad espectral relativa del ojo humano [4], en su estado adaptado a la luz (photopic), en el cual los receptores de la retina registran luz en el intervalo de 0.4 - 0.7 μm . En su estado adaptado a la oscuridad (scotopic), la sensibilidad del ojo se desplaza - 0.05 μm hacia menores longitudes de onda. La radiación solar útil para la vista y para la fotosíntesis, es aquella cuyas longitudes de onda sean menores a ~ 0.7 μm . Aproximadamente el 55% de la radiación solar cae dentro de este intervalo espectral. Para la discusión de las propiedades ópticas de superficies espectralmente selectivas, empleadas en el aprovechamiento de energía solar, se requiere del uso de dos correlaciones fundamentales. La primera de ellas es:

$$\alpha_{\lambda} + \rho_{\lambda} + \tau_{\lambda} = 1 \quad (1.3)$$

donde α_{λ} es la absorptancia (fracción de la energía absorbida de longitud de onda λ), ρ_{λ} la reflectancia (fracción de la energía reflejada de longitud de onda λ) y τ_{λ} la transmitancia (fracción de la energía transmitida de longitud de onda λ). Esta ecuación es un resultado obvio de la ley de conservación de energía. La segunda correlación, conocida como ley de Kirchhoff, establece lo siguiente:

$$\alpha_{\lambda} = \epsilon_{\lambda} \quad (1.4)$$

donde ϵ_{λ} es la emitancia (razón entre la radiación emitida por un cuerpo a la temperatura T y la emitida por un cuerpo negro a la misma temperatura, radiación de longitud de onda λ), siendo válida sólo para cuerpos en equilibrio térmico con sus alrededores. Las propiedades ópticas hasta aquí citadas son propiedades hemisféricas monocromáticas, es decir, integradas sobre las direcciones polar y azimutal [1].

Las propiedades ópticas monocromáticas, correspondientes a incidencia normal, la correlación 1.3 se transformará en:

$$A_{\lambda} + R_{\lambda} + T_{\lambda} = 1 \quad (1.5)$$

En el presente trabajo se midieron experimentalmente, mediante un espectrofotómetro UV-365 UV-VIS-NIR, las propiedades de transmitancia espectral a incidencia normal y la reflectancia espectral a incidencia "casi normal" (5°), de las películas delgadas de los materiales estudiados.

Las propiedades ópticas integradas en los intervalos ultravioleta (uv), visible (vis), infrarrojo (ir) y total (tot), serán designadas como

$T(\lambda)$, $A(\lambda)$ y $R(\lambda)$, donde (λ) indicará el intervalo correspondiente. La forma de calcular las propiedades integradas será establecida en los capítulos 2 y 3.

Los requerimientos ópticos espectrales "ideales" para las superficies selectivas que a continuación se describirán, serán establecidos para las propiedades ópticas correspondientes a incidencia normal.

1.1.1. Superficies absorbedoras de radiación solar.

Una superficie que convierta eficientemente la energía solar en calor útil, debe poseer dos propiedades esenciales: su absorptancia debe ser muy cercana a la unidad en todo el espectro solar, para que el máximo de energía pueda ser colectada; y su emitancia deberá ser muy cercana a cero en el espectro térmico. La segunda propiedad, la cual es más importante a temperaturas elevadas, disminuye las pérdidas de calor por radiación al medio ambiente, de tal forma que un máximo de energía sea entregada. De acuerdo a lo anterior podemos decir que idealmente, la absorptancia debe ser la unidad para $0.3 < \lambda < 3.0 \mu\text{m}$, y la emitancia debe ser cero para $3 < \lambda < 100 \mu\text{m}$. De las ecs. 1.4 y 1.5 para un material no-transparente ($T(\lambda) = 0$, opaco), los requerimientos sobre absorptancia pueden transformarse en requerimientos sobre reflectancia, la cual debe ser cero para $0.3 < \lambda < 3.0 \mu\text{m}$ y la unidad para $3 < \lambda < 100 \mu\text{m}$. Tal perfil espectral ideal se muestra en la Fig. 1.5. El cambio en la reflectancia de 0 a 100%, fijado en $3 \mu\text{m}$ (Fig. 1.5), en realidad depende de la temperatura de operación del colector solar. Para aplicaciones a alta temperatura (por ejemplo 200°C), es ventajoso que tal cambio de reflectancia ocurra a menores longitudes de onda, dado el corrimiento del espectro de emisión del colector operando a esa temperatura. En un colector solar ordinario, la superficie selectivamente absorbidora debe colocarse bajo un escudo convectivo transparente (vidrio o plástico), de otra forma, la eficiencia ganada por el control de la radiación emitida, sería perdida principalmente por convección al medio circundante. En la práctica, las superficies empleadas como absorbedoras solares deben poseer durabilidad por algunos años a la temperatura de operación, debiendo también ser capaces de soportar durante períodos cortos las elevadas temperaturas producto del estancamiento del fluido de intercambio de calor.

En las últimas décadas una gran cantidad de investigaciones han estado encaminadas a la obtención de superficies con reflectancia espectral muy cercana a la ideal. La mayoría de tales investigaciones han sido impulsadas por la así llamada "crisis del petróleo" de 1973, la cual hace que el mundo industrializado se concientice de que tanto las viejas fuentes de energía, incluyendo la solar, así como las políticas de conservación

energética, sean muy importantes e incluso decisivas. Algunas de estas investigaciones se han efectuado dentro de programas espaciales tanto de USA como de URSS. Es posible que la crisis actual en el Golfo Pérsico de un nuevo impulso a la investigación en materiales que posibiliten la conversión eficiente de la energía solar, y que ésta sea considerada como una importante alternativa energética.

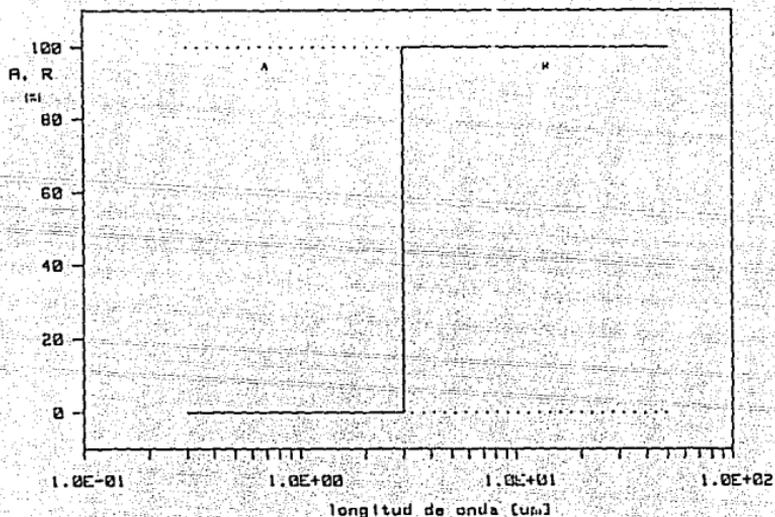


Fig. 1.5. Características de reflectancia (R) y absorptancia (A) "ideales" para superficies convertidoras de radiación solar a calor útil.

Diversos principios han sido explotados con el objeto de crear superficies selectivamente absorbedoras de la radiación solar. La más simple aproximación consiste en identificar un material másico, cuyas propiedades ópticas exhiban la selectividad espectral adecuada. Algunas superficies metálicas rugosas pueden mostrar la selectividad deseada. La distancia entre las protuberancias debe ser de alrededor de $3 \mu\text{m}$, de tal manera que la radiación pueda entrar y ser reflejada varias veces (reflexión múltiple) hasta ser absorbida, en tanto que la superficie debe aparecer "pulida" (reflejante)

para la escala de longitudes de onda de la radiación térmica, para que la emitancia térmica de ésta superficie sea mínima. Superficies rugosas de tungsteno son un buen ejemplo de este tipo de materiales. Los *recubrimientos semiconductores sobre sustratos metálicos* ofrecen otra posibilidad. La radiación de corta longitud de onda es absorbida por el material semiconductor, mientras que la alta reflectancia a longitudes de onda largas es proporcionada por el sustrato metálico. La mayoría de los semiconductores de interés poseen alta reflectancia (indeseable) para las longitudes de onda del espectro solar, lo cual obliga a usar recubrimientos antirreflectivos sobre éstos, complicando de esta manera el diseño y preparación de estos materiales. Los *recubrimientos en multicapa sobre sustratos metálicos* hacen posible el uso del efecto de interferencia combinado con el de absorción óptica, para obtener las propiedades que permitan satisfacer una demanda específica. Mediante la elección de los materiales y de los espesores adecuados, es posible predecir teóricamente y producir experimentalmente casi cualquier perfil espectral, siempre y cuando el número suficiente de capas sea incorporado al sustrato metálico. Un ejemplo interesante lo constituyen los recubrimientos *alúmina/molibdeno/alúmina*, surgido de un programa espacial de USA. La estabilidad y durabilidad de la estructura anterior, son extraordinariamente buenas. Los *recubrimientos compuestos metal-dieléctrico sobre sustratos metálicos* son la clase de superficies absorbedoras de la radiación solar más ampliamente estudiada. Estos materiales están constituidos por partículas extremadamente pequeñas (diámetros < 10 nm) de cierto material, incrustadas en una matriz de otro material. Esta clase de recubrimientos, aparentemente complejos, puede ser producida mediante el uso de varias técnicas. El entendimiento teórico de sus propiedades ópticas ha significado importantes avances, permitiendo la obtención de compuestos con una operación óptica específica.

Un ejemplo de película compuesta metal-dieléctrico es: $\text{Co-Al}_2\text{O}_3$ granular (60% en volumen de Co) de 70 nm de espesor y un recubrimiento antirreflectivo de Al_2O_3 de 70 nm de espesor, depositados sobre níquel [3]. Los materiales de ésta estructura son depositados por evaporación en vacío. La absorbancia en el espectro solar de este arreglo es de ~ 0.95 y la emitancia promediada sobre el espectro de cuerpo negro a 100°C es ~0.1.

Los recubrimientos más usados tanto en USA como en Europa son: cromo negro electrodepositado (Cr_2O_3) con absorbancia de 0.96 y emitancia de 0.12 [5]; alúmina anódica pigmentada (pigmentos orgánicos e inorgánicos pueden ser empleados, así como también partículas metálicas de níquel, cobalto, cobre y

estaño) sobre aluminio con absorptancia de 0.95 y emitancia de 0.15 [5]; en la misma referencia se reportan recubrimientos de acero inoxidable coloreado con absorptancia de 0.90 y emitancia de 0.12 y de óxido de níquel con absorptancia de 0.95 - 0.98 y emitancia de 0.08 - 0.12, los cuales son producidos por conversión química; recubrimientos de cobalto negro (depósito catódico) [6] cuya composición en % molar es Co 63%, CoS 10% y CoO 27%, con absorptancia solar de 0.93 y emitancia térmica de 0.06; y de PbS/óxido de cobalto (reclo pirólitico) [7], con absorptancia de 0.90 - 0.92 y emitancia de 0.15 - 0.32; recubrimientos de cobre negro obtenidos por conversión química, consistentes principalmente de Cu_2O y CuO [8], con absorptancia solar de 0.97 [8] y 0.97 - 0.98 [9] y emitancia de 0.16 [8] y 0.2 ± 0.02 [9]; y recubrimientos compuestos espectralmente selectivos de $Ni-Al_2O_3$ [10], preparados por pulverización magnética con radio frecuencia (r.f. planar), cuya absorptancia es de 0.94 y su emitancia (100 °C) de 0.07, estables a temperaturas superiores a los 500 °C en atmósfera de aire.

Las superficies selectivamente absorbedoras de radiación solar son un componente importante para la eficiente operación de los dispositivos de conversión fototérmica. Los dispositivos solares de conversión fototérmica empleados para el suministro de calor a temperaturas de ~ 100 °C, deben ser colectores de tubos evacuados del tipo vidrio - vidrio [11 - 16] para eliminar los serios problemas de las uniones metal - vidrio, en los cuales el vacío actúa como aislante térmico al minimizar las pérdidas de calor por conducción y por convección. La superficie absorbidora puede colocarse sobre el lado interior del tubo interior, con el objeto de evitar los problemas de degasificación que ocurrirían si se colocase sobre el lado del vacío. Deberán probarse en esta nueva modalidad las superficies ya existentes y/o iniciar trabajos de investigación que conduzcan a la obtención de nuevos y mejores materiales absorbedores de la radiación solar.

1.1.2. Superficies emisoras de radiación infrarroja.

En la Fig. 1.3 se muestra un espectro de absorción típico para una atmósfera clara (cielo claro). Se observa que la absorptancia (o equivalentemente la emitancia) es baja en la región $8 < \lambda < 13 \mu m$. Esta región es conocida normalmente como *ventana atmosférica*. Pueden observarse altas absorptancias en las siguientes regiones: centrada en $6.3 \mu m$, debida a vibraciones de moléculas de agua, y centrada en $15 \mu m$, debida a vibraciones de moléculas de dióxido de carbono. Un angosto máximo de absorción se presenta en $\lambda = 9.6 \mu m$ debido a la absorción del ozono. La rotación de las moléculas de agua ocasiona alta absorción a longitudes de onda mayores de $20 \mu m$.

Considérese un cuerpo expuesto a un cielo claro y veamos como puede, espontáneamente, enfriarse hasta bajas temperaturas. La radiación emitida por la superficie (a temperatura ambiente) puede no ser balanceada por la radiación atmosférica que está recibiendo; tal desbalance, y por lo tanto la potencia de enfriamiento, es importante si la emitancia de la superficie se aproxima a la unidad para longitudes de onda en el intervalo $8 < \lambda < 13 \mu\text{m}$. Consecuentemente, la temperatura del cuerpo tenderá a disminuir. La radiación atmosférica que incide sobre la superficie distinta de la "ventana atmosférica" es similar a la de cuerpo negro, lo cual tiende a mantener la superficie a temperatura ambiente. Sin embargo, tal limitación de la caída de la temperatura puede minimizarse si la superficie posee baja absortancia para $\lambda < 8 \mu\text{m}$ y para $\lambda > 13 \mu\text{m}$. La ec. 1.5 establecen que la reflectancia ideal, para aplicaciones de enfriamiento radiativo, debe ser cero para $8 < \lambda < 13 \mu\text{m}$ y la unidad para cualquier otra longitud de onda, tal como se ilustra en la Fig. 1.6. Enfriamiento nocturno puede obtenerse independientemente de las propiedades de la superficie en el intervalo espectral de la radiación solar, mientras que enfriamiento diurno puede ser obtenido solo si la reflectancia de la superficie es alta para el intervalo espectral $0.3 < \lambda < 3 \mu\text{m}$ (intervalo de longitudes de onda de la radiación solar).

La magnitud de la potencia de enfriamiento y de la diferencia de temperatura obtenida, solo puede ser calculada en base a la radiación atmosférica típica para el clima de interés. Algunos estudios revelan que es posible obtener una potencia de enfriamiento de $\sim 100 \text{ W m}^{-2}$ a temperatura ambiente [3]. Conforme la temperatura de la superficie decrece, la potencia de enfriamiento también lo hace. Considerando solo el balance de radiación, para una superficie selectiva infrarroja ideal se predice una diferencia máxima de temperatura de hasta $60 \text{ }^\circ\text{C}$, mientras que la predicción para una superficie de cuerpo negro ideal es solo de $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Estos resultados pueden parecer exagerados, y no pueden ser tomados como indicadores de los resultados obtenidos en la práctica. La razón es que entradas de calor a la superficie, debidas a fenómenos de conducción y convección, limitan la diferencia de temperatura obtenida en la práctica. Tal limitación puede ser muy pronunciada para el caso en el que en una superficie de características similares a las de cuerpo negro, en contacto con aire inmóvil, se pueda lograr una diferencia de temperatura no mayor de 6 a $9 \text{ }^\circ\text{C}$. Cuando un escudo de convección transparente al infrarrojo es usado en el diseño, la diferencia de temperatura puede ser mucho mayor. Se ha reportado [3] que para una potencia de enfriamiento de 30 W m^{-2} , la diferencia de temperatura alcanzable puede ser hasta de $20 \text{ }^\circ\text{C}$, siempre

y cuando el escudo convectivo sea eficiente (suponiendo que el coeficiente de transferencia de calor no radiativo sea de $1 \text{ W m}^{-2}\text{K}^{-1}$) y que una buena superficie selectiva al infrarrojo sea usada. Existe una inmensa cantidad de aplicaciones prácticas del fenómeno de enfriamiento radiativo, de las cuales probablemente la más importante sea para almacenamiento de alimentos y vacunas. Potencias de enfriamiento de 100 W m^{-2} a temperaturas cercanas a la ambiente han sido reportadas en aplicaciones del enfriamiento radiativo en condensación de agua atmosférica para irrigación [17], pudiendo colectar 400 g m^{-2} de agua en una noche.

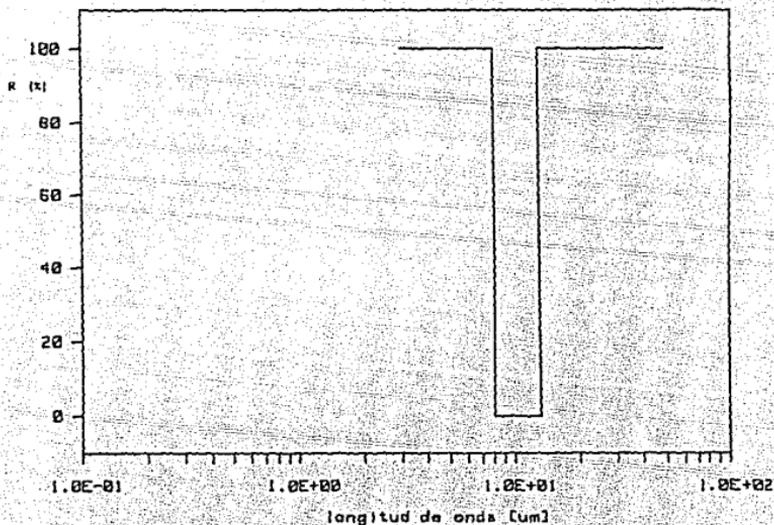


Fig. 1.6. Espectro de reflectancia "ideal" de superficies para enfriamiento radiativo (por emisión selectiva de radiación infrarroja)

Los usos prácticos del enfriamiento radiativo a bajas temperaturas están en función del desarrollo de nuevos materiales. Las investigaciones actuales están encaminadas a encontrar superficies selectivas que se aproximen al perfil ideal mostrado en la Fig. 1.6. Los esfuerzos están encaminados a

encontrar una superficie que posea las características adecuadas, depositada sobre un sustrato metálico. Uno de los materiales cuyo espectro de reflectancia se aproxima al espectro ideal es el $\text{SiO}_{0.6}\text{N}_{0.2}$ (oxinitruro de silicio) de 1.3 μm de espesor depositado sobre un sustrato de aluminio [18]. Este recubrimiento se aplicó por evaporación en vacío. Con este tipo de superficies colocadas bajo escudos convectivos de polietileno pueden lograrse diferencias de temperatura de 16 °C durante la noche. Estructuras en multicapa de óxidos y oxinitruros de silicio han sido reportados [19], tales estructuras consisten de $\text{SiO}_{1.2}$ (0.1 μm) / $\text{SiO}_{1.5}\text{N}_{0.4}$ (0.1 μm) / $\text{SiO}_{0.42}\text{N}_{1.6}$ (0.1 μm) / Al (0.2 μm) / Si (sustrato), la cual posee propiedades prometedoras. Otra alternativa consiste en la utilización de ciertos gases emisores selectivos confinados entre hojas de polietileno y aluminio. Los gases de mayor interés son: hidróxido de amonio, etileno y óxido de etileno. Estos dispositivos pueden producir diferencia de temperaturas mayores de 10 °C bajo sombra durante el día. Las aplicaciones prácticas del enfriamiento radiativo, dependen del desarrollo de superficies selectivamente radiativas de infrarrojo más eficientes, y de mejores escudos convectivos transparentes al infrarrojo.

1.1.3. Superficies transparentes reflectoras de infrarrojo.

Este tipo de materiales deben ser transparentes a longitudes de onda cortas y reflejantes de longitudes de onda largas. Tal reflectancia es acompañada por conducción eléctrica [3]. Este tipo de superficies espectralmente selectivas tiene importancia relevante en el contexto de la conservación de la energía en climas extremos. Existen varios tipos de reflectores de infrarrojo transparentes, de los cuales los siguientes tienen mayor interés:

a. *Recubrimientos con alta transmitancia visible y alta reflectancia infrarroja solar.*

La energía solar que entra a través de las ventanas de un edificio localizado en cualquier latitud, modifica la temperatura del interior de éste, lo que hace necesaria la intervención de sistemas de acondicionamiento de espacios interiores, a fin de mantener las condiciones de confort "térmico" para el humano. Tales sistemas acondicionadores de ambiente requieren del consumo de una gran cantidad de energía eléctrica durante su operación. Una cantidad considerable de esa energía puede ahorrarse mediante el uso de recubrimientos apropiados para "control solar" sobre los vidrios de las ventanas de edificios.

Los recubrimientos ideales para control solar, aplicables en climas generalmente cálidos, deben ser transparentes sólo en el intervalo visible ($0.4 < \lambda < 0.7 \mu\text{m}$) y reflectores para el resto del espectro solar ($0.7 \lambda < 3 \mu\text{m}$) [3]. En años recientes ha aparecido en la literatura [20, 21] una definición de recubrimientos "controladores solares" un tanto distinta, la cual es aplicable para climas generalmente cálidos. Esta definición establece que la transmitancia en el visible debe ser de 10 - 40%, dependiendo de la latitud, la reflectancia en el visible debe ser menor al 10% (para evitar problemas de deslumbramiento hacia los alrededores), la transmitancia en el infrarrojo solar deberá ser tan cercana a cero como sea posible, y la reflectancia en el infrarrojo deberá ser superior al 90%. Los requerimientos ópticos espectrales, para ambas definiciones, son ilustrados en Fig. 1.7.a y 1.7.b, respectivamente. El beneficio obtenido con el uso de estos recubrimientos depende en buena medida de las condiciones ambientales, pero como "regla", es posible disminuir el calentamiento solar en - 50% sin pérdida apreciable de la transmitancia visible (para climas cálidos).

Otra aplicación consiste en emplear recubrimientos en el interior de bulbos de luz. Estos recubrimientos transmiten la luz visible y reflejan la radiación infrarroja hacia el filamento, de tal forma que la potencia eléctrica requerida se verá significativamente disminuida. Los requerimientos para estos recubrimientos son los mismos que los exigidos para "control solar", excepto que su reflectancia de la radiación infrarroja debe ir más allá de $3 \mu\text{m}$. En principio, el beneficio obtenido por el uso de estos recubrimientos, en los generadores de luz incandescente, debe ser tan grande como para que su eficiencia sea similar o comparable a la de los generadores de luz visible por descarga o fluorescente.

Los recubrimientos obtenidos para ambas aplicaciones consisten de películas muy delgadas de metales nobles en mono o multicapa (cobre, plata y oro) [22, 23]. Se sabe que con espesores de $20 \mu\text{m} - 50 \mu\text{m}$ es posible tener una transmitancia adecuada [22] en el intervalo del visible, junto con una alta reflectancia de la radiación infrarroja. Se ha encontrado que para una sola capa metálica, la transmitancia en el visible no es mayor al 50%. La razón es que si se intenta aumentar la transmitancia con películas metálicas extremadamente delgadas, no se obtiene una capa continua, sino pequeños granulos separados; por lo que el recubrimiento se asemeja a un material compuesto metal-aire con una indeseable absorción selectiva de longitudes de onda corta, similar a la de los recubrimientos compuestos empleados para absorción selectiva de radiación solar. La disminución de la transmitancia de

los recubrimientos metálicos (suficientemente gruesos para ser capas continuas) se debe principalmente a la reflectancia en las interfaces vidrio-metal y metal aire. Estas pérdidas pueden disminuirse mediante el uso de recubrimientos antirreflectivos consistentes en dieléctricos con alto índice de refracción. Un recubrimiento con buenas propiedades consiste en capas de 18 μm de espesor de dióxido de titanio/plata/dióxido de titanio sobre vidrio. Estudios recientes con películas de nitruro de titanio (TiN) [24], preparadas por pulverización magnética con corriente directa, muestran que este material posee atractivas propiedades ópticas. Un recubrimiento atractivo consiste de la estructura compuesta de $\text{SnO}_2\text{-Ag-Al-SnO}_2$ [25], el cual posee una tenue coloración por reflexión y una absorptancia de IR de - 90%.

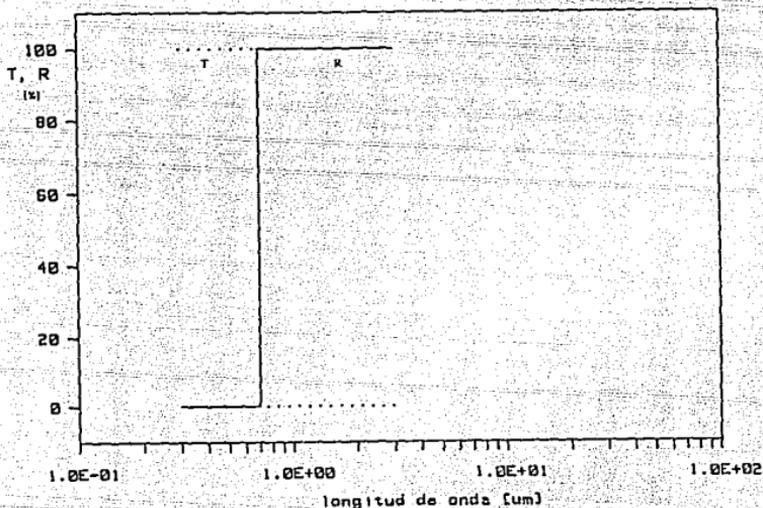


Fig. 1.7.a. Espectro de transmitancia y reflectancia "Ideales" para controladores solares [3].

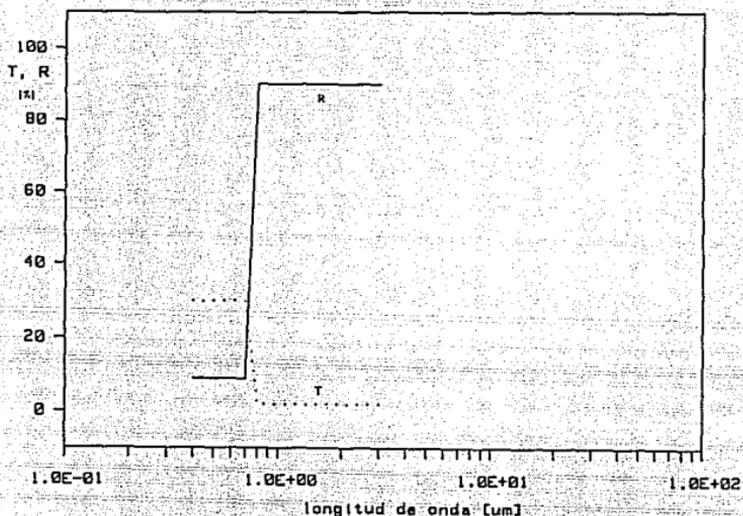


Fig. 1.7.b. Espectro de transmitancia y reflectancia "ideales" para controladores solares [20, 21].

Recubrimientos con alta transmitancia y alta reflectancia de IR actualmente se están usando a gran escala [3], y la tendencia es incrementar su uso. Recubrimientos para control solar con estructuras dieléctrico / metal / dieléctrico se producen en áreas grandes (algunos metros cuadrados) mediante procesos automáticos y semiautomáticos. Los dieléctricos empleados pueden ser óxidos de estaño, bismuto, titanio, zinc, etc., y los metales más comúnmente usados son cobre o plata. Los recubrimientos se aplican mediante técnicas de vacío (generalmente evaporación térmica). Actualmente se producen en pequeña escala, para usos especiales, lámparas luminosas con recubrimientos conservadores de energía. El alto costo de estos recubrimientos impide su uso generalizado a nivel doméstico.

b. Recubrimientos con alta transmitancia solar y alta reflectancia infrarroja térmica.

En regiones con clima frío, las ventanas causan pérdidas considerables de energía, debidas en gran parte a la radiación térmica hacia el ambiente. Resulta obvio que la eficiencia energética puede aumentarse mediante el uso de recubrimientos transparentes a la radiación solar ($0.3 < \lambda \leq 3 \mu\text{m}$), para obtener el máximo provecho de la energía solar, mientras la emitancia de radiación térmica es minimizada. Las propiedades ópticas requeridas son alta transmitancia en el intervalo $0.3 < \lambda \leq 3 \mu\text{m}$ y alta reflectancia en el intervalo $3 < \lambda < 100\mu\text{m}$ (Fig. 1.8). La ventaja de la baja emitancia de la ventana con recubrimiento puede verse de la siguiente forma: la misma capacidad de aislamiento se puede obtener mediante una ventana de doble vidrio con recubrimiento o mediante una con triple vidrio sin recubrimiento. El bajo peso de la primera alternativa representa un beneficio importante, digno de tomarse en cuenta en el diseño de edificios.

Otra aplicación consiste en que los escudos convectivos transparentes, utilizados en la conversión eficiente de energía solar a calor útil, sean recubiertos con una superficie reflectora del calor (debajo del cual podría colocarse un absorbedor de tipo cuerpo negro, en lugar del absorbedor solar). Esta superficie reflectora debe tener un comportamiento óptico similar al ilustrado en la Fig. 1.8. De esta forma, la radiación emitida por el absorbedor no se perderá, sino que será reflejada hacia éste. En este diseño, el recubrimiento espectralmente selectivo no operará a temperaturas elevadas, estando con esto menos propenso a degradarse con el tiempo, lo cual da a este diseño cierta ventaja sobre el diseño antes citado.

Se pueden producir recubrimientos del tipo dieléctrico / metal / dieléctrico que funcionen tanto como transmisores solares y como reflectores del calor, aunque la limitación sobre la transmitancia no es fácilmente evadida. Se ha trabajado con recubrimientos semiconductores de amplio ancho de banda (transparentes al espectro solar) suficientemente impurificado para que sean altamente reflectores en el intervalo infrarrojo térmico. Los materiales más comunmente usados son dióxido de estaño impurificado con flúor o antimonio y óxido de indio impurificado con estaño ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$) [23] los cuales prácticamente no absorben en el visible, pudiendo aumentar la transmitancia mediante el uso de recubrimientos antirreflectivos. Un ejemplo específico consiste en una capa de $0.36 \mu\text{m}$ de $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ con $0.1 \mu\text{m}$ de fluoruro de magnesio (MgF_2) como recubrimiento antirreflectivo, depositados sobre vidrio mediante técnicas que involucran bajas presiones (vacío). Las mejores películas poseen

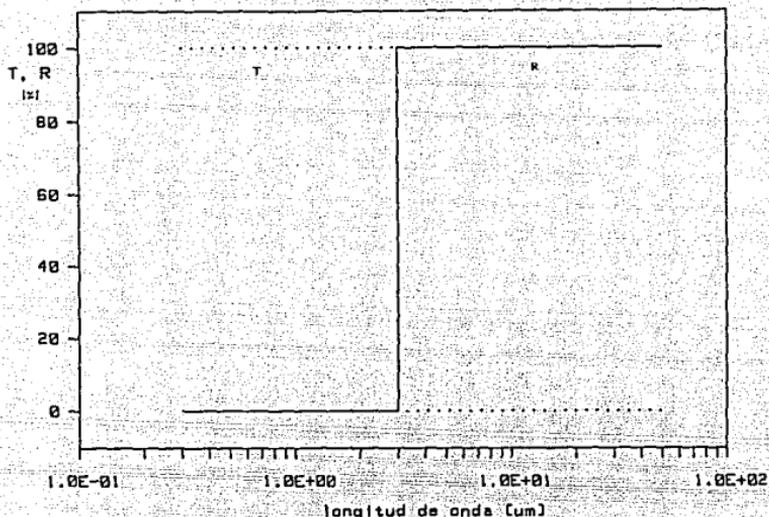


Fig. 1.8. Espectro de transmitancia y reflectancia "ideales" para superficies con alta transmitancia solar y alta reflectancia térmica.

una transmitancia en el visible del 95%, semejante a la transmitancia del vidrio sin recubrimiento y una muy alta reflectancia infrarroja térmica. La naturaleza incolora hace que tales recubrimientos sean atractivos para ser usados en ventanas de edificios. Se encuentra reportado también el uso de ZnO:Al depositados por pulverización magnética [26]. Recubrimientos de Zn y de ZnO con transmitancia solar superior a 80% se reportan en [27].

Los recubrimientos a base de semiconductores, presentan mayores transmitancias que los recubrimientos dieléctrico/metal/dieléctrico y metálicos.

En general, las películas de metales nobles poseen las mejores propiedades ópticas [22] para estas aplicaciones. Se han intentado también películas de metales de transición (Cr, Fe, Co, Ni y Al) [22], las cuales presentan propiedades ópticas más pobres que las de los metales nobles, aunque las primeras tienen la ventaja de que su transmitancia y reflectancia es incolora.

Actualmente, la producción de recubrimientos para uso en ventanas de edificios, con estrictos requerimientos sobre su uniformidad, se efectúa mediante técnicas de depósito en vacío.

1.1.4. Recubrimientos con transmitancia solar variable.

Los recubrimientos transparentes reflectores de infrarrojo, de los diferentes tipos, son de gran utilidad en ventanas energéticamente eficientes. Sin embargo, tienen la limitante de que sus propiedades ópticas son estáticas, impidiendo su ajuste de acuerdo a la demanda variable de calentamiento e iluminación durante el día y de acuerdo a la estación del año. Por ejemplo, un recubrimiento con excelentes propiedades ópticas durante el invierno, puede producir sobrecalentamiento durante el verano, etc. Es obvio que una "ventana inteligente" debe exhibir propiedades ópticas ajustables automáticamente, de acuerdo a las necesidades de calentamiento y de visibilidad.

Los recubrimientos con transmitancia solar variable, pueden ser clasificados de la siguiente manera:

- Recubrimientos "Fotocrómicos", son aquellos que tienen la capacidad de modificar sus propiedades ópticas en función de la irradiación.
- Recubrimientos "Termocrómicos", son aquellos que tienen la capacidad de modificar sus propiedades ópticas en función de la temperatura, y
- Recubrimientos "Electrocrómicos", son aquellos que tienen la capacidad de modificar sus propiedades ópticas en función de la magnitud y sentido de un campo eléctrico aplicado.

Los materiales "Fotocrómicos" son los más ampliamente conocidos, siendo usados, principalmente, en anteojos para sol con transmitancia variable. Aplicaciones en ventanas de edificios no se han reportado, dado que no se han aplicado como recubrimientos en vidrio común. Recubrimientos de $\text{CdCl}_2\text{-CuCl}$ [28], obtenidos por depósito simultánea en vacío, poseen buenas propiedades fotocrómicas, siendo necesaria su protección con una cubierta polimérica protectora para impedir su degradación. Propiedades fotocrómicas de "benzoindolinyprospirans" en solución han sido reportadas [29], tales soluciones se contienen en microesferas de nylon o acrílico, observándose un cambio de coloración de rosa a púrpura cuando son expuestas al sol. Otra solución orgánica con propiedades fotocrómicas consiste de la mezcla pireno - metanol [30].

Los materiales "Termocrómicos" actualmente son investigados, aunque sus posibles aplicaciones no están muy relacionadas con el ahorro y uso eficiente de energía. Se conoce poco de su potencial como recubrimientos de ventanas de edificios. En publicaciones recientes se han reportado algunos

materiales termocrómicos, tales como: películas de VO_2 [31], y tetraiodomercurato metálico (plata, cobre, oro y otros) [32].

Los materiales "Electrocrómicos" son de los más promisorios, actualmente existe un creciente interés científico por su desarrollo dentro del contexto de transmisión regulada de energía a través de ventanas, incluso a gran escala. Recientemente se han estudiado principalmente en el contexto de pantallas electrónicas de alta precisión.

El electrocromismo es uno de los fenómenos más comúnmente encontrados tanto en sustancias orgánicas como inorgánicas. Los materiales de mayor interés, para estas aplicaciones, son los óxidos de tungsteno y de molibdeno [33]. Se sabe que el óxido de tungsteno contiene extendidos defectos de red, lo cual facilita la difusión iónica. Sus propiedades ópticas dependen grandemente de la concentración iónica. Los iones son transportados mediante la aplicación de un campo eléctrico, y la dirección de su movimiento depende de la dirección del campo. Para explotar adecuadamente las propiedades únicas de los materiales electrocrómicos, se han usado recubrimientos en multicapa como el siguiente: un sustrato de vidrio se hace conductor mediante un electrodo solar transparente, aplicando después un recubrimiento electrocrómico; éste último está en contacto con un electrolito (líquido o sólido) conteniendo los iones, completando el circuito con el apropiado contra-electrodo, el cual no debe disminuir significativamente la transmitancia. Un diseño específico consta de un sustrato de vidrio, una capa de $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ como conductor eléctrico transparente, una capa electrocromática de trióxido de tungsteno (WO_3), el electrolito conteniendo iones de litio y un contra-electrodo de platino. Se ha encontrado que para este arreglo, la transmitancia solar promedio puede cambiar entre un 12% y un 86% [34].

Se ha reportado en la literatura [35] la obtención de materiales electrocrómicos, consistentes en óxidos metálicos. Los metales pueden ser tungsteno, niobio, níquel, iridio, vanadio, cromo y molibdeno. El depósito de estos materiales se hace mediante la técnica de "recubrimiento por inmersión" o crecimiento por inmersión, entre otras.

La literatura sobre materiales con propiedades electrocrómicas es abundante, sobre todo la del WO_3 producido por varias técnicas: por pulverización magnética - d.c. [36], por depósito iónico asistido [37], por depósito químico (depósito en solución y depósito por el método de sol - gel) [38 - 39], pulverización magnética r.f. [40] y por evaporación en vacío [41]. En general las propiedades electrocrómicas del WO_3 dependen del método de preparación empleado, dado que son función del grado de cristalinidad, de la

estructura y de la estequiometría de las películas [42]. Otros materiales reportados como poseedores de propiedades electrocrómicas son: ácido fosfotungsténico (PWA) [43], óxido de níquel (NiO, preparado por tres técnicas distintas; evaporación en vacío con rayo de electrones, sol-gel y técnicas de pulverización reactiva - d.c.) [44], dispositivo electrocrómico de $\text{ITO}/\text{WO}_3/\text{Mica}/\text{IrO}_x/\text{ITO}$ (ITO, óxido de indio titanio) [45] preparado mediante el empleo de un electrolito sólido de mica y técnicas de evaporación en vacío, entre otros.

La tecnología de los cristales líquidos aplicada al control de la radiación solar [46] es ya una realidad comercial. Esta nueva tecnología, fase alineada curvilinea nemática (NCAP), está basada en un material polimérico conteniendo pequeñas gotas de cristal líquido nemático, el cual es recubierto y laminado entre electrodos transparentes. Esta tecnología es económica y aplicable en áreas grandes. La transmisión de radiación solar es controlada por la orientación de los cristales líquidos, la cual a su vez es controlada por la aparición de campos eléctricos.

La investigación sobre recubrimientos para ventanas de edificios con propiedades ópticas variables está en sus inicios. Debe probarse que los promisorios resultados obtenidos en el laboratorio, son aplicables a dispositivos prácticos.

1.2. DEPOSITO QUIMICO DE PELICULAS DELGADAS

Existe una gran variedad de técnicas que pueden ser utilizadas para la preparación de películas delgadas de materiales cuya aplicación tenga relación con la conversión de energía solar. Estas técnicas pueden ser; técnicas de evaporación en vacío, pulverización física, técnicas de depósito por métodos químicos, entre otras. Consideraciones de simplicidad, económicas y energéticas indican que las técnicas de depósito de películas delgadas que emplean métodos químicos son las más interesantes y atractivas, desde estos puntos de vista.

Dentro de los métodos químicos de depósito de películas delgadas, existe una gran cantidad de técnicas, tales como galvanoplastia, anodización, electroforésis, depósito "electroless", rocío pirolítico, precipitación controlada, depósito en fase vapor, crecimiento térmico, crecimiento por inmersión, etc. Una breve descripción de estas técnicas se presenta en la Tabla 1.1 [47,48].

Las técnicas de depósito por métodos químicos dependen de una reacción química (como su nombre lo indica), pudiendo ser desde una separación

eléctrica de iones como en el caso de la galvanoplastia y la anodización, hasta de efectos térmicos como en el depósito en fase vapor y crecimiento térmico.

De las técnicas antes mencionadas, se ha seleccionado la "Precipitación Controlada" o "Crecimiento en Solución", a la cual me referiré en lo subsecuente simplemente como "Depósito Químico", como método para la preparación de las películas delgadas que constituyen el tema de este trabajo. Esta técnica es una de las más sencillas y simples (por tanto, económica), obteniéndose materiales de alta calidad no solo en áreas pequeñas, sino también en áreas grandes, a costos mínimos y sin la utilización de sofisticados sistemas y/o dispositivos no intensivos ni económica ni energéticamente.

En los capítulos posteriores se hará un poco de historia respecto a trabajos y publicaciones referentes al proceso de depósito químico de los calcogenuros metálicos que son tema del presente estudio.

Debe destacarse de manera importante el trabajo que recientemente han realizado los investigadores del Grupo de Sistemas Fotovoltáicos del Laboratorio de Energía Solar IIM - UNAM (México), cuyas contribuciones al desarrollo y comprensión de la técnica de depósito químico de calcogenuros metálicos son invaluable. Las referencias del trabajo de estos investigadores se citaran en el transcurso del presente trabajo.

1.2.1. Principios básicos.

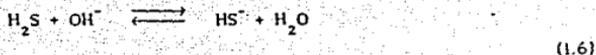
La técnica del crecimiento en solución fue desarrollada durante la Segunda Guerra Mundial, para depositar PbS. Ha sido objeto de los primeros trabajos por G. A. Kitaev y otros [49 - 54] del Ural Polytechnic Institute, URSS. D. E. Bode y otros investigadores [55 - 57] del Santa Barbara Research Center optimizó las condiciones para el depósito de películas de PbS y PbSe usados en detección de infrarrojo (IR).

El entendimiento de los procesos básicos de crecimiento de una película delgada por esta técnica, y su extensión para la preparación de películas multicompuestas, ha sido producto del arduo trabajo de laboratorio de muchos investigadores [58 - 61].

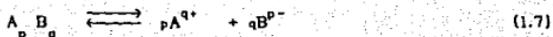
Esta técnica es, básicamente, una modificación de los bien conocidos procesos de precipitación química de sulfuros insolubles, mediante el burbujeo de H_2S en una solución acuosa de una sal metálica. La hidrólisis del H_2S en agua genera los iones S^{2-} de acuerdo con la reacción

Tabla 1.1. Descripción de algunas técnicas que emplean métodos químicos para la deposición de películas de materiales empleados en procesos de conversión de energía solar.

TECNICA	DESCRIPCION
GALVANOPLASTIA	INMERSION DE UN CATODO Y UN ANODO DENTRO DE LA SOLUCION ELECTROLITICA ADECUADA. LA PELICULA METALICA SE DEPOSITA SOBRE EL CATODO POR ACCION DE LA MOBILIDAD IONICA Y ATRACCION DEL ION METALICO HACIA ESTE, AL HACER CIRCULAR UNA CORRIENTE ELECTRICA A TRAVES DEL CIRCUITO [48].
ANODIZACION	CRECIMIENTO DE PELICULAS DE OXIDOS METALICOS SOBRE UN ANODO METALICO DENTRO DE UNA CELDA ELECTROLITICA [48].
ELECTROFORESIS	DEPOSITO DE PELICULAS DE IONES QUE PASAN A TRAVES DE UNA MEMBRANA POR LA ACCION DE UN CAMPO ELECTRICO [48].
DEPOSITO ELECTROLESS	DEPOSITO DE PELICULAS METALICAS DIRECTAMENTE, SIN LA INTERVENCION DE ELECTRODOS DE POTENCIAL, POR REDUCCION QUIMICA DEL COMPUESTO ADECUADO EN SOLUCION. SE CONOCEN CUATRO TIPOS DE REACCIONES: NO-CATALITICAS, CATALITICAS, CATALITICAS CON ACTIVADORES Y CATALITICAS CON ACTIVADORES Y SENSIBILIZADORES [49].
ROCIO PIROLITICO	ROCIO DE UNA SOLUCION, COMUNMENTE ACUOSA, CONTENIENDO SALES SOLUBLES DE LOS ATOMOS CONSTITUYENTES DEL COMPUESTO DESEADO, SOBRE EL SUSTRATO CALIENTE [47]. CUANDO LAS GOTAS DEL ROCIO LLEGAN AL SUSTRATO CALIENTE, SUFREN UNA DESCOMPOSICION PIROLITICA (ENDOTERMICA), FORMANDO MONO-CRISTALES O GRUPO DE CRISTALES DEL PRODUCTO DESEADO.
PRECIPITACION CONTROLADA <i>crecimiento en solucion</i>	DEPOSITO DE PELICULAS POR REACCION DE IONES EN SOLUCION CUANDO LOS REQUERIMIENTOS DEL PRINCIPIO DE PRODUCTO DE SOLUBILIDAD SON SATISFECHOS. ES UNA REACCION ION POR ION CONTROLADA MEDIANTE LA ADICION DE AGENTES COMPLEJANTES [47].
DEPOSITO EN FASE VAPOR	DEPOSITO MEDIANTE UNA REACCION QUIMICA OCURRIENDO EN FASE GASEOSA SOBRE LA SUPERFICIE DEL SUSTRATO. NORMALMENTE EL SUSTRATO ESTA MAS CALIENTE QUE SUS ALREDEDORES, PARA ACTIVAR LA REACCION. OTRAS FORMAS DE ACTIVARLA SON: DESCARGA INCANDESCENTE O RADIACION ULTRAVIOLETA [48].
CRECIMIENTO TERMICO	FORMACION DE PELICULAS SOBRE SUSTRATO METALICOS POR CALENTAMIENTO DE ESTOS EN PRESENCIA DE LOS GASES ADECUADOS (O PARA OXIDOS, CO PARA CARBUROS, N ₂ PARA NITRUROS, ETC.) [48].
SOL - GEL	INMERSION DEL SUSTRATO DENTRO DE UNA SOLUCION CONTENIENDO EL PRECURSOR ADECUADO DEL OXIDO DESEADO. EL SUSTRATO SE RETIRA DE LA SOLUCION A VELOCIDAD CONSTANTE. DESPUES DE UN PROCESO DE HORNEADO, SE OBTIENE FINALMENTE EL RECUBRIMIENTO DEL OXIDO METALICO [35].



El sulfuro metálico se forma por la reacción de los iones sulfuro y metálico, cuando se cumplen los requerimientos establecidos por el principio del producto de solubilidad [62]. En una solución saturada de un compuesto ligeramente soluble, el producto de la concentración molar de sus iones (cada término de concentración debe estar elevado a la potencia igual al número de iones dado por la fórmula del compuesto) es constante a una temperatura dada. En general, para un electrólito A_pB_q que se ioniza en iones pA^{q+} y qB^{p-}:



el producto de solubilidad (PS) estará dado por:

$$\text{PS} = [\text{A}^{q+}]^p \cdot [\text{B}^{p-}]^q \quad (1.8)$$

De acuerdo con el principio del producto de solubilidad, existe una relación numérica definida entre las concentraciones de los iones en una solución saturada de un electrólito que está en contacto con su fase sólida. No existe el equilibrio si esta relación no se satisface. Consecuentemente, o el compuesto disuelto precipitará o el sólido se disolverá, hasta que las concentraciones iónicas satisfagan la ecuación para la constante del producto de solubilidad.

La precipitación ocurre cuando el producto iónico (PI) excede el producto de solubilidad (PS), de modo que la solución contiene mas iones que los requeridos para su saturación. Cuando el PI es menor que el PS, la precipitación no ocurre.

Para la formación de una película delgada mediante una reacción ion por ion controlada, es necesario eliminar la precipitación espontánea. Esto puede lograrse induciendo la formación de un complejo bastante estable de los iones metálicos, el cual suministrará un número controlado de iones libres, de acuerdo a una reacción de equilibrio del tipo



La concentración de los iones metálicos libres a temperatura constante está dada por

$$[\text{M}^{2+}] [\text{A}] / [\text{M}(\text{A})^{2+}] = K_1 \quad (1.10)$$

donde K_1 es conocida como la constante de inestabilidad del ion complejo [62]. La concentración de los iones metálicos es controlada por la concentración y la temperatura del agente complejante. En la Tabla 1.2 se tabulan algunos iones metálicos y sus respectivos agentes complejantes más comunes [47].

Una precipitación espontánea localizada de sulfuro puede ocurrir si existe localmente una alta concentración de iones S^{2-} , de modo que el producto de solubilidad este excedido. Este problema se puede eliminar si la liberación de iones calcógenos en la solución se efectúa lenta y uniformemente. Lo anterior puede lograrse, por ejemplo teniendo tiourea, $(NH_2)_2CS$, en una solución acuosa básica, de acuerdo con la reacción

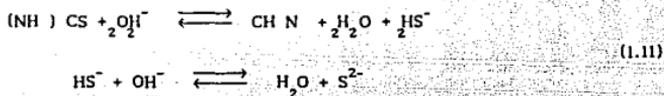


Tabla 1.2
IONES METÁLICOS Y SUS AGENTES COMPLEJANTES COMUNES [1]

ION	AGENTE COMPLEJANTE
Ag^+	CN^- , NH_3 , Cl^-
Cd^{2+}	CN^- , NH_3 , Cl^- , $C_6H_5O_7^{3-}$, $C_4H_4O_6^{2-}$, EDTA
Co^{2+}	NH_3 , CN^- , SCN^- , $C_6H_5O_7^{3-}$, $C_4H_4O_6^{2-}$
Cu^{2+}	NH_3 , Cl^- , CN^- , EDTA
Hg^{2+}	NH_3 , Cl^- , CN^- , EDTA
Mn^{2+}	$C_2O_4^{2-}$, $C_6H_5O_7^{3-}$, $C_4H_6O_6^{2-}$, CN^- , EDTA
Ni^{2+}	CN^- , SCN^- , EDTA, NH_3
Pb^{2+}	EDTA, $C_6H_5O_7^{3-}$, $C_4H_6O_6^{2-}$, OH^-
Sn^{2+}	$C_6H_5O_7^{3-}$, $C_4H_6O_6^{2-}$, $C_2O_4^{2-}$, OH^-
Zn^{2+}	CN^- , NH_3 , EDTA, $C_4H_6O_6^{2-}$, $C_6H_5O_7^{3-}$

La tiourea puede ser sustituida por alguno de sus derivados, tales como aliltiourea y N,N- dimetiltiourea.

Si la tiourea o sus derivados es reemplazada por selenourea o sus derivados, los iones Se^{2-} formaran peliculas de selenuros metálicos [50, 63]. En [53 y 60] se reportan trabajos en este sentido, siendo de gran importancia su contribución en este campo.

Cuando el producto iónico de los iones calcógeno y metálico excede el producto de solubilidad del calcogenuro correspondiente, el calcogenuro metálico es formado mediante una combinación de procesos ion por ion, sobre una superficie (substrato) inmersa en la solución para propiciar la formación de los centros de nucleación.

Los procesos de crecimiento en solución muestran las siguientes características:

- 1). Bajo condiciones dadas, la película debe alcanzar un espesor terminal determinado por la disponibilidad del número de iones calcógeno y metálico, es decir, el espesor de la película dejará crecer hasta que $PI < PS$.

- 2). Tanto la velocidad de depósito como el espesor de la película dependen de la naturaleza química de las soluciones, del agente complejante, de la concentración, de la temperatura del baño y del substrato.

- 3). Aunque la estructura cristalográfica y la microestructura de las películas dependen grandemente de los procesos de depósito, la estequiometría de las películas es relativamente insensible a las condiciones de depósito.

- 4). Si el producto iónico de cualquier impureza insoluble no excede el producto de solubilidad bajo las condiciones de depósito, no se espera que tales impurezas sean incorporadas a las películas.

- 5). Mediante la adición de otros cationes, la realización de procesos simultáneos de crecimiento en solución de dos o mas calcogenuros es posible, obteniendo compuestos múltiples mezclados. Similarmente, es posible realizar depósitos secuenciales para obtener películas en multicapa de diferentes calcogenuros.

1.2.2. Parámetros del crecimiento de la película y del depósito.

En estos procesos, la cinética de crecimiento de una película delgada esta determinada por el depósito ion por ion del calcogenuro sobre los centros de nucleación en las superficies inmersas en solución. Inicialmente, la velocidad de crecimiento de la película es despreciable, debido a que el depósito químico de las películas delgadas de calcogenuros metálicos se inicia con un período de *nucleación* (requerido para la formación de nucleos críticos de un sistema homogéneo sobre una superficie limpia del substrato), el cual

también es conocido como periodo de *incubación* o periodo de *inducción*. Posteriormente se presenta la fase de *crecimiento* en la que el espesor de la película se incrementa continuamente hasta que el producto iónico (PI) es menor al producto de solubilidad (PS), es decir, $PI < PS$. Finalmente se presenta la fase conocida como *terminal*, en la que el espesor de la película ya no aumentará, debido al agotamiento de los iones contituyentes del baño químico, obteniendo una película delgada de calcogenuro metálico con cierto espesor, al cual denominaremos *espesor terminal*.

Si un sustrato es "sensibilizado", el periodo de incubación se elimina, dado que los centros de nucleación ya existen sobre el sustrato. La sensibilización se logra mediante el predeposición de una película delgada de Sn(OH)_2 o de algún calcogenuro, sumergiendo el sustrato en la solución apropiada y lavándolo posteriormente con agua destilada (una vez que se ha depositado la película delgada del material sensibilizador) antes de introducirlo en la solución que dará origen a la película delgada del calcogenuro metálico correspondiente. En la Fig. 1.9 se muestra el efecto de la sensibilización del sustrato, se grafica el espesor de la película químicamente depositada como una función del tiempo de depósito.

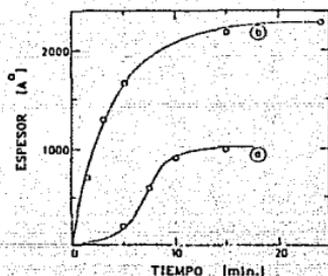


Fig. 1.9. Cinética de crecimiento de una película químicamente depositada para (a) sustrato no sensibilizado y (b) sustrato sensibilizado [47]

La velocidad de depósito y el espesor terminal dependen del número de centros de nucleación, del grado de supersaturación de la solución (definida como la razón entre PI y PS), y de la agitación. Entre mayor sea el número de centros de nucleación existentes, mayor es la velocidad del depósito y mayor es el espesor terminal. Si el área de depósito es grande, mayor será la cantidad de calcogenuro metálico colectado en forma de película delgada, sobre la superficie del sustrato. Si un sustrato recubierto con una película es sumergido nuevamente en una solución fresca (recién preparada), el depósito de calcogenuro continúa. Es posible obtener tanto películas de mayores espesores como películas en multicapa mediante el depósito por inmersiones sucesivas.

La cinética de crecimiento depende de la concentración de los iones, de sus mobilities iónicas en solución, y de los procesos de nucleación y crecimiento sobre el sustrato. El efecto de las condiciones de depósito sobre tales parámetros, será ahora discutido.

a. *Naturaleza de la sal.*

La cinética de crecimiento depende de las sales y compuestos empleados para que suministren los iones metálicos y calcogenuro. Se tiene poca información y se carece de un estudio sistemático orientado en este sentido. Sin embargo, se espera que la velocidad de depósito disminuya y el espesor terminal aumente, si un sulfato metálico (portador de los iones metálicos) es usado para depositar películas de selenuros metálicos, usando selenosulfato de sodio como portador de los iones selenuro. Se esperan resultados similares cuando se usa $CdCl_2$ para depositar películas de CdS y CdSe. En general, la velocidad de depósito y el espesor terminal son mayores para películas de sulfuros metálicos que para películas de selenuros metálicos, bajo las mismas condiciones de depósito [47].

Un incremento en la concentración inicial del ion calcogeno aumenta la velocidad de depósito y el espesor terminal (para cierto intervalo de concentraciones). En general, altas concentraciones inducen mayor precipitación del calcogenuro metálico (no colectado en forma de película delgada sobre la superficie del sustrato), disminuyendo el espesor de la película depositada sobre el sustrato.

La concentración de la solución portadora de los iones calcogeno afecta de manera importante al crecimiento de las películas de calcogenuros metálicos. Lo anterior puede ilustrarse para el caso del depósito químico de películas delgadas de PbS [64] a partir de soluciones de $Pb(NO_3)_2$ (nitrato de

plomo) y $SC(NH_2)_2$ (tiourea) en presencia de exceso de NaOH (hidróxido de sodio), mediante la Fig. 1.10, en la cual se ha graficado el espesor de la película vs. tiempo de depósito para varias concentraciones de $SC(NH_2)_2$.

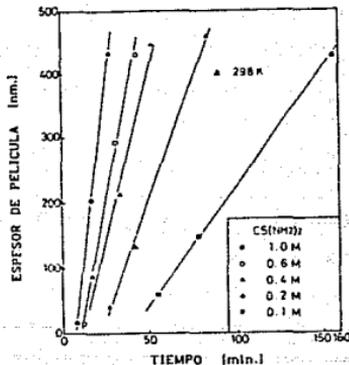


Fig. 1.10. Efecto de la concentración de la solución portadora de los iones calcógeno, $SC(NH_2)_2$, sobre el crecimiento de películas de PbS químicamente depositadas [64].

b. Agente Complejante.

La concentración de los iones metálicos disminuye conforme se incrementa la concentración de iones complejantes. Así, las velocidades de reacción y de precipitación son reducidas, propiciado la obtención de mayores espesores de película. Es posible la utilización de distintos agentes complejantes para el depósito de cierto calcógeno metálico, ver Tabla 1.2. En la Fig. 1.11 se muestra el comportamiento de la velocidad de depósito (o) y del espesor terminal (o) como una función de la concentración del agente complejante, NH_3 , para películas químicamente depositadas de CdSe. Las soluciones involucradas en el baño fueron: solución 0.048 M de $Cd(CH_3COO)_2$ y solución 0.053 M de Na_2SeSO_3 , siendo la temperatura de depósito de $77^\circ C$ [60]. Tal comportamiento se ha observado para el caso de películas de CdSe, CdS, PbSe y ZnS.

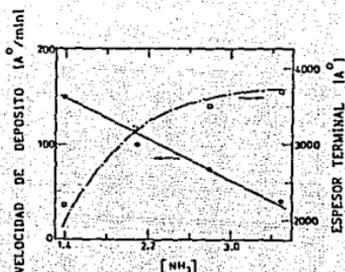


Fig. 1.11. Velocidad de depósito (●) y espesor terminal (○) como función de la concentración del agente complejante, NH_3 , para películas de CdSe químicamente depositadas [60].

c. Efecto del pH de la solución.

Si los iones OH^- están involucrados en la formación del ion complejo (como en $\text{Pb}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{2-}$, por ejemplo). La adición de más iones OH^- (incrementando el pH) aumenta la estabilidad de los complejos, reduciendo consecuentemente la concentración de iones metálicos libres. De esta manera, al aumentar el pH disminuye la velocidad de depósito y aumenta el espesor terminal, Fig. 1.12. La concentración de los compuestos portadores de los iones fue: solución 0.07 M de $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (acetato de plomo), solución 0.12 M de $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ (citrato de sodio), y solución 0.05 M de Na_2SeSO_3 (selenosulfato de sodio), a temperatura de baño de 60°C [60].

Cuando los iones OH^- no están involucrados en la formación del complejo (como en el caso de $\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, por ejemplo), la adición de iones OH^- inducirá la precipitación del hidróxido metálico correspondiente. Tal precipitación hace que el espesor terminal sea menor a pH elevado, para el caso del depósito de películas delgadas de calcogenuros de Cadmio. La presencia de iones OH^- para el depósito de los materiales objeto de estudio de la presente tesis, es importante para que ocurra la etapa de nucleación, lo cual se discutirá en capítulos posteriores.

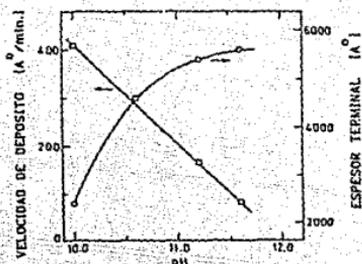


Fig. 1.12. Velocidad de depósito (α) y espesor terminal (σ) como función del pH de la solución para películas químicamente depositadas de PbSe [60].

d. Substrato.

Cuando la red y los parámetros de red del material depositado se asemejan a los del sustrato, la energía libre de nucleación es pequeña, lo cual facilita el proceso de nucleación. Consecuentemente, se obtienen mayores velocidades de depósito y mayores espesores de película para tales sustratos. Este efecto se ilustra en la Fig. 1.13 para el caso del depósito de películas de PbSe depositadas sobre sustratos de vidrio, cobre y monocristales de silicio y germanio [60]. El baño químico está constituido por los mismos compuestos y las mismas concentraciones dadas para la Fig. 1.11, la temperatura de depósito fue de 28 °C.

Notese que la mayor velocidad y espesor se obtienen sobre el sustrato de Ge, debido a la mayor coincidencia de los parámetros de red del PbSe con los del germanio.

e. Temperatura de baño.

Con el incremento de la temperatura de la solución se incrementa la disociación de los compuestos portador del ion calcogenuro y complejo metálico. El incremento en la concentración de los iones metálicos y calcogeno, junto con la mayor energía cinética de éstos, se refleja en una

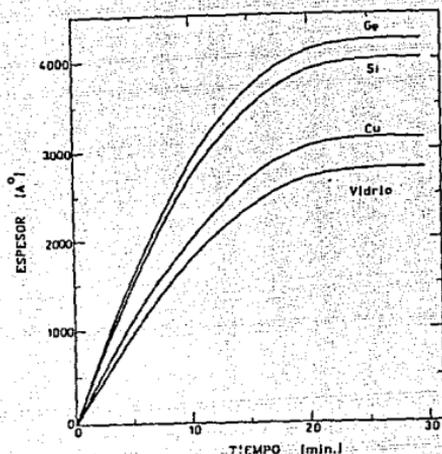


Fig. 1.13. Espesor terminal de películas de PbSe en función del tiempo de depósito, depositadas bajo las mismas condiciones pero sobre sustratos distintos [60].

mayor interacción de éstos con el sustrato y entre ellos mismos, incrementando la velocidad de depósito de la película de calcogenuro metálico. El espesor terminal puede aumentar o disminuir con el incremento de la temperatura del baño, dependiendo del grado de sobresaturación. El espesor terminal aumenta con incrementos moderados de la sobresaturación de la solución (debido a la mayor concentración iónica), pero disminuye a sobresaturaciones suficientemente altas, para las cuales la precipitación es dominante. La sobresaturación puede, sin embargo, ser controlada no solo por la temperatura del baño, sino también por la regulación de la concentración del agente complejante. El efecto de la temperatura de depósito se ilustra en la Fig. 1.14 para el caso de películas delgadas de CdSe químicamente depositadas.

Tanto la temperatura del baño como la concentración de la solución portadora de los iones calcógeno (tiourea) afectan considerablemente el tiempo de incubación, lo cual se ilustra en la Fig. 1.15 para el caso de depósito de películas delgadas de PbS [64], en la que se ha graficado el tiempo de incubación como función de la concentración de $SC(NH_2)_2$, a distintas temperaturas de baño.

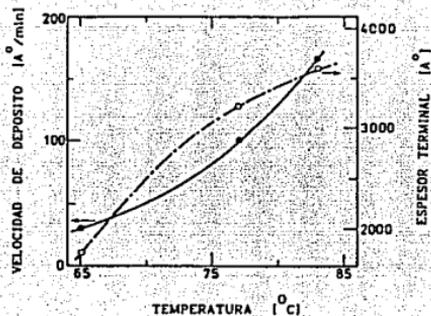


Fig. 1.14. Velocidad de depósito (●) y espesor terminal (○) como una función de la temperatura de deposición para películas delgadas de CdSe químicamente depositadas en un baño conteniendo solución 0.048 M de $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, solución 0.053 M de Na_2SeSO_3 y solución 2.1 M de NH_3 [60]

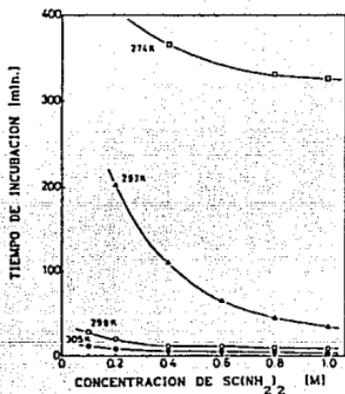


Fig. 1.15. Efecto de la concentración de $\text{SCN}(\text{H}_2\text{N})_2$ sobre el tiempo de incubación, para varias temperaturas de baño [64].

f. Impurezas y Efectos de Impurezas.

El depósito de películas delgadas, basada en procesos de reacción ion por ion, sobre la superficie del sustrato, asegura la composición estequiométrica de calcogenuros binarios. La relación metal/calcogeno en la película no depende significativamente de las condiciones de depósito. Las impurezas en los reactivos iniciales, pueden incorporarse a las películas solamente si estas impurezas son capaces de formar calcogenuros insolubles, bajo las mismas condiciones de depósito, y si su correspondiente producto iónico es mayor al producto de solubilidad. No existen muchas impurezas que cumplan con las condiciones mencionadas. Dicho lo anterior, es posible concluir que el grado de pureza de los reactivos iniciales no es un factor tan importante como para determinar la pureza de la película resultante, siempre que la concentración de impurezas sea baja y que su correspondiente producto iónico sea menor al producto de solubilidad.

A manera de ejemplo, se puede decir que, las sales de potasio y sodio (tales como hidróxidos), empleadas normalmente como reguladoras del pH del baño para el depósito de películas de CdS, PbS, Cu_xS, CdSe y PbSe, no son incorporadas a la película obtenida. Lo anterior obedece a que estos elementos (Na, K y Li) no forman calcogenuros insolubles u otros compuestos, lo que imposibilita su incorporación a las películas.

1.2.3. Depósito químico fotoacelerado.

Procesos de depósito de películas delgadas de sulfuro de cadmio (CdS) en baño químico, en los cuales se reporta el efecto de aceleración de la velocidad de depósito cuando el proceso ocurre bajo la influencia de radiación solar, al cual se le ha denominado como *depósito químico sfotoacelerado* [65, 66]. El proceso de oscurecimiento del baño químico incrementa la absorción de radiación solar en el baño, este proceso de fotoconversión eleva la temperatura de la solución obteniendo como resultado un incremento en la velocidad de depósito, obteniendo una considerable reducción en el tiempo de depósito de las películas para obtener el mismo espesor (película de CdS de 0.15 μm de espesor obtenida es - 2 h bajo radiación solar, contra - 15 h a las condiciones del interior del laboratorio).

Este fenómeno observado en el depósito de películas delgadas de CdS motivó los estudios de fotoaceleración que serán presentados en el presente trabajo, para el depósito de películas delgadas de PbS (presentados en el capítulo 3.)

1.3. RELEVANCIA Y PERSPECTIVAS DEL PRESENTE ESTUDIO.

Algunos tipos de superficies espectralmente selectivas, sus propiedades espectrales ideales, los materiales comunmente usados como tales y sus técnicas de preparación, han sido presentados en f 1.1. De entre estos, los de interés para este estudio son: *absorbedores de radiación solar y controladores solares* (superficies transparentes reflectoras de infrarrojo).

El desarrollo de nuevos materiales espectralmente selectivos y la modificación de los ya existentes, tendrá importantes beneficios en los campos de diversificación energética (con los materiales absorbedores solares) y de ahorro de energía (con los controladores solares), siendo este el contexto en el que se enmarca el presente estudio.

Los materiales con propiedades espectrales adecuadas para ser empleados como controladores solares, son aplicados principalmente como recubrimientos sobre los vidrios de ventanas de edificios. La variación de la cantidad de radiación solar incidente sobre los edificios con la latitud, exige que los recubrimientos controladores solares posean versatilidad en cuanto a sus propiedades ópticas, de tal manera que se adecuen a las condiciones de radiación solar de localidades a determinadas latitud y altitud. En este trabajo se mostrará que los materiales en estudio poseen tal versatilidad, la cual es limitada en los recubrimientos comercialmente disponibles.

El aprovechamiento de la energía solar para la obtención de calor a temperaturas superiores a 60 °C, requiere generalmente del empleo de colectores del tipo tubo evacuado. En tales sistemas, una componente importante es la superficie absorbedora, la cual comunmente es depositada sobre tubos metálicos. Estos sistemas tienen dos graves problemas; por un lado la degasificación de la superficie selectiva, dado que se encuentra del lado del vacío, conduciendo a la pérdida del mismo, y por otro el planteado por la junta vidrio - metal, lo cual conduce frecuentemente a la ruptura de la cubierta de vidrio. En años reciente se ha propuesto un diseño de tubo evacuado del tipo vidrio - vidrio, con lo que se elimina el problema de la junta vidrio - metal, y en este trabajo se propone que películas multicapa de sulfuros metálicos sean depositados sobre la superficie interior del tubo interior, eliminando de esta manera el problema de degasificación presente en diseños anteriores.

Se ha establecido (f 1.1) que las técnicas mediante las cuales se preparan las superficies selectivas de interés, son técnicas sofisticadas y de alto consumo energético, lo cual las convierte en técnicas económicamente

costosas y técnicamente complejas. Por lo anterior, resulta natural que se propongan y ejecuten proyectos de investigación cuyo objetivo sea la obtención de superficies espectralmente selectivas sobre vidrio, con las características antes establecidas, de materiales preparados mediante técnicas que por su simplicidad tecnológica, resulten ser menos costosas que las empleadas actualmente. Consecuentemente, es factible concebir una técnica económica para la producción de recubrimientos para colectores solares tubulares vidrio - vidrio, y sobre vidrio plano para su uso como en ventanas de nuevos edificios o renovación de los ya existentes.

De entre el gran número de técnicas para depositar películas delgadas de materiales espectralmente selectivos, con propiedades útiles para ser aplicados como absorbedores solares y como controladores solares, citadas en el f 1.2, la técnica de depósito químico es una de las más sencillas desde el punto de vista tecnológico, y menos costosas desde el punto de vista económico. Mediante esta técnica es posible obtener películas delgadas de sulfuros metálicos de buena calidad, entre otros.

La técnica de depósito químico, es una de las técnicas empíricas más antiguas, sin embargo, ahora existen bases científicas sobre las cuales está soportada. Las películas delgadas obtenidas mediante esta técnica resultan ser muy interesantes y útiles en aplicaciones a gran escala. Estas aplicaciones son [47]: celdas solares, celdas solares fotoelectroquímicas, recubrimientos absorbedores de radiación solar, recubrimientos controladores solares, recubrimientos conductores transparentes, recubrimientos reflectores de radiación térmica y detectores de luz visible e infrarrojo, entre otras.

Algunas de las ventajas más interesantes de esa técnica sobre otras, debido a las cuales se decidió emplearla para depositar las películas delgadas de los materiales en estudio, son:

- 1.- Simplicidad.
- 2.- Factibilidad de escalamiento a áreas grandes.
- 3.- Recubrimientos uniformes.
- 4.- Posibilidad de reciclar reactivos.
- 5.- Posibilidad de emplear reactivos grado industrial.
- 6.- Posibilidad de depositar dos o más compuestos, para obtener películas multicomponentes.
- 7.- Es posible efectuar depósitos secuenciales, lo cual permite la obtención de recubrimientos multicapa.
- 8.- Es posible obtener películas delgadas de una gran variedad de calcogenuros, principalmente sulfuros y selenuros metálicos.

1.4. OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO.

Los objetivos del presente estudio son los siguientes:

- Obtener películas delgadas monocapa de Cu_xS (sulfuro de cobre), de PbS (sulfuro de Plomo), Bi_2S_3 (sulfuro de bismuto) y multicapa de $\text{PbS} - \text{Cu}_x\text{S}$ y de $\text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_x\text{S}$, de buena calidad, mediante la técnica de depósito conocida como *depósito químico*.
- Caracterizar ópticamente las películas preparadas.
- Investigar su posible aplicación como recubrimientos controladores de la radiación solar.
- Investigar su posible aplicación como recubrimientos absorbedores de la radiación solar.

Para cumplir con los objetivos establecidos, se realizarán las siguientes actividades:

a. Películas monocapa.

→ Películas de Cu_xS

1. Obtener una composición de baño mediante la cual se obtengan películas delgadas monocapa de Cu_xS de buena calidad.
2. Preparar películas delgadas de Cu_xS , a 25°C y a 50°C , para mostrar el efecto de la temperatura sobre la velocidad de depósito.
3. Caracterizar ópticamente las películas de Cu_xS .
4. Hornear y caracterizar nuevamente las películas de Cu_xS , con objeto de determinar el efecto del horneado sobre las propiedades ópticas de las películas.
5. Discutir los resultados de la caracterización óptica.

→ Películas de PbS .

1. Emplear dos composiciones de baño para la deposición de películas delgadas de PbS , para mostrar el efecto de la composición del baño.
2. Obtener películas delgadas de PbS bajo condiciones de iluminación solar, de sombra y de simulación de temperatura, para mostrar el efecto de la iluminación y de la temperatura del baño sobre la velocidad de depósito.

Los pasos 3, 4 y 5 son los descritos para el caso de las películas de Cu_xS .

→ Películas de Bi_2S_3

La preparación de estas películas se hace de la forma descrita para el caso del Cu_xS , con la única diferencia de que el depósito de las películas de Bi_2S_3 se efectúa solo a 25°C .

b. Películas multicapa.

• Películas de $\text{PbS} - \text{Cu}_x\text{S}$

1. Depositar las películas de PbS de la manera en que se depositaron las películas monocapa dentro del laboratorio (sombra).

2. Depositar las películas de Cu_xS con tiempo de depósito, composición de baño y temperatura de baño constantes, para obtener el mismo espesor de película de Cu_xS en todas las muestras.

3. Hornear.

4. Caracterizar ópticamente.

5. Discutir sus propiedades ópticas, desde el punto de vista de su posible aplicación como superficies absorbedoras de la radiación solar.

• Películas de $\text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_x\text{S}$

1. Depositar las películas de Bi_2S_3 de la manera en que se depositaron las películas monocapa.

2. Depositar las películas de Cu_xS con tiempo de depósito, composición de baño y temperatura de baño constantes, para obtener el mismo espesor de película de Cu_xS en todas las muestras.

3. Hornear.

4. Caracterizar ópticamente.

5. Discutir sus propiedades ópticas, desde el punto de vista de su posible aplicación como superficies absorbedoras de la radiación solar.

CAPITULO 2. PELICULAS DELGADAS DE Cu_xS .

2.1. INTRODUCCION.

El Cu_xS es un material interesante, dado que la variación en x , $1 \leq x \leq 2$, produce un intervalo de fases cristalinas distintas dependientes de la temperatura [67, 68], produciendo variaciones significativas en la conductividad eléctrica [69] y en la brecha de banda óptica [70]. El interés generalizado en las películas delgadas de Cu_xS en las pasadas tres décadas se debió al descubrimiento en 1954 del efecto fotovoltaico en estructuras de $CdS-Cu_xS$ [71]. El interés y el eventual desinterés en la producción de celdas solares de $CdS-Cu_xS$ en gran escala, ha sido revisado por algunos investigadores a principios de los años 80 [2, 68, 72 y 73]. Sin embargo, en la segunda mitad de los años 80 aún se publicaron artículos en los que se busca la optimización de este tipo de celdas solares, donde se reporta la producción de Cu_xS mediante procesos de evaporación [74], pulverización reactivada [75] (reactive sputtering) y reacción topoaxial mejorada [76], con x aproximadamente 1.997, como se requiere para su aplicación en celdas solares [77, 78]. También se ha reportado en la literatura la obtención de películas delgadas de Cu_xS mediante las técnicas siguientes: evaporación al vacío [79], evaporación reactiva activada [80], pulverización reactiva en campo magnético [81], rocío pirolítico [82], baño químico [83] y por inmersión [84]. Las principales aplicaciones de las películas delgadas de Cu_xS han sido en heterouniones ($Cu_xS-CdS/Zn-CdS$) para aplicaciones fotovoltaicas en celdas solares [73] y como superficies absorbedoras en procesos de conversión fototérmica [85]. En artículos recientes [86], se ha revisado el estado del arte de las películas delgadas de Cu_xS y analizado las perspectivas de aplicación del Cu_xS químicamente depositado para control solar [20, 21, 87-89] en edificios y en conversión de energía solar.

2.2 FASES DEL Cu_xS .

El sulfuro de cobre se puede encontrar en cinco fases distintas a temperatura ambiente, las cuales son: Calcocita Cu_2S , Djurelita $Cu_{1.96}S$, Digenita $Cu_{1.8}S$, Anillita $Cu_{1.75}S$ y Covellita CuS . El valor de x en el Cu_xS no necesariamente es igual a los valores dados anteriormente, dado que existe un

intervalo de valores de x en el cual un miembro del sistema Cu-S puede existir, por ejemplo, la calcocita puede tener valores de x de entre 1.995 y 2.0, y la djurelita entre 1.91 y 1.96, etc. Valores de x fuera del límite de existencia de una fase da lugar a un material que es una mezcla de fases, por ejemplo, si x tiene un valor (a temperatura ambiente) entre 1.995 y 1.962 (límite superior de la djurelita), el compuesto será una mezcla de calcocita y djurelita [80].

En la Fig. 2.1 se presenta el diagrama de fases para el sistema Cu-S, se ha graficado la Temperatura vs. el valor de x en este sistema. Los miembros del sistema Cu-S son caracterizados por diferentes arreglos estructurales o cristalinos. Por ejemplo, la calcocita es ortorrómbica a temperatura ambiente, la cual se transforma a tetragonal si se calienta más allá de 78 °C. La digenita es cúbica. Las fases del sistema Cu-S pueden ser determinadas fácilmente con ayuda de un patrón de rayos X, los cuales son característicos para cada una.

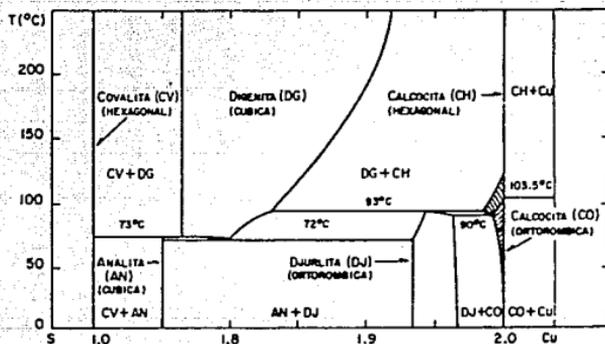


Fig. 2.1: Diagrama de fases para el sistema Cu - S [15].

Se sabe que de las fases del sistema Cu-S, la calcocita (Cu_2S) es un semiconductor tipo P y presenta tres estructuras cristalinas: ortorrómbica hasta los 100 °C, hexagonal entre los 100 °C y los 450 °C, y cúbica a temperaturas superiores a los 450 °C.

2.3. DEPOSITO DE LAS PELICULAS DE Cu_xS

Baño Químico.

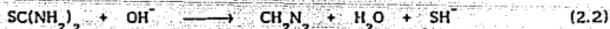
Requerimientos Iónicos.

El depósito de películas delgadas de Cu_xS , usando una sal de Cu(II) tal como $CuCl_2$ o $Cu(NO_3)_2$, involucra la conversión parcial de iones Cu(II) a Cu(I), lo cual es posible de acuerdo al equilibrio químico en el baño [90] el



cual puede ser desplazado en cualquier dirección, dependiendo del agente complejante empleado. Para que una gran variedad de aplicaciones de las películas delgadas de Cu_xS sean posibles, el valor de x en el Cu_xS deberá ser tan cercano a 2 como sea posible (típicamente de 1.75 a 2), por lo que la disponibilidad de iones Cu^+ es un requerimiento indispensable. Las sales de Cu^+ tales como $CuCl$ o $CuCN$, posibles portadoras de estos iones, son altamente insolubles en agua, por lo que se recurre generalmente a las sales de Cu^{2+} y se hace uso del equilibrio de la reacción (ec. 2.1) para producir los iones Cu^+ : Las sales de Cu^{2+} empleadas con este fin, obteniendo resultados satisfactorios, son el cloruro cúprico, $CuCl_2 \cdot 2H_2O$, y el nitrato cúprico, $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$.

La presencia de los iones Cu^+ y Cu^{2+} , así como del ion S^{2-} son indispensables para obtener el depósito [86]. Los iones S^{2-} son suministrados por la tiourea (TU), mediante su hidrólisis en un baño alcalino o amoniacal, cuyo pH debe ser generalmente entre 10 y 12 [91]. La hidrólisis de la tiourea es como sigue:



Composición del Baño.

Se determinó experimentalmente, que un amplio intervalo de composiciones de baño pueden producir una película delgada de Cu_xS . Sin embargo, la composición usada deberá tomar en cuenta consideraciones tales como las siguientes:

- (ii) economía,
- (iii) velocidad de depósito adecuada, y
- (iiii) eliminación o minimización de vapores químicos nocivos, de NH_3 para el presente caso de estudio.

Después de realizar un gran número de experimentos, en los cuales se modificaron sistemáticamente las proporciones de todos los reactivos empleados para el depósito de las películas delgadas de Cu_xS , se encontró que una composición que se ajusta satisfactoriamente a las consideraciones anteriormente mencionadas, y que produce películas de buena calidad, es la que a continuación se especifica:

- 10% de solución 0.5 M de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,
- 8% de solución 50% de $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$, trietanolamina (TEA),
- 8% de solución 30% de NH_4OH , hidróxido de amonio,
- 10% de solución 1 M NaOH, hidróxido de sodio,
- 6% de solución 1 M de $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$, tiourea (TU), y
- 58% de agua destilada.

Los porcentajes de solución establecidos para la composición del baño que producirá las películas delgadas de Cu_xS están dados en base volumétrica.

Substratos.

Las películas delgadas de Cu_xS obtenidas en este estudio, fueron depositadas sobre substratos de vidrio para microscopio (portaobjetos), cuyas dimensiones son 75 mm x 25 mm x 1 mm. El depósito se efectuó solo sobre el 70% de la superficie total del substrato, sobre ambas caras. Los substratos previamente lavados y secos, fueron colocados verticalmente sobre las paredes de vasos de precipitado de 50 ml.

Preparación

Un factor de importante para la obtención de películas delgadas de Cu_xS de buena calidad y sobre todo para la obtención de uniformidad en el recubrimiento, es el proceso de limpieza o lavado previo al depósito de las películas. Los substratos deben ser cuidadosamente lavados con esponjas especiales y una solución jabonosa, con el objeto de eliminar todo residuo de grasa y polvo existente en los substratos, deben ser enjuagados con agua en abundancia. El paso siguiente para la limpieza de los substratos, consiste en su inmersión en mezcla crómica (dicromato de potasio disuelto en ácido sulfúrico), con la finalidad de eliminar trazas de grasa. El tiempo de residencia de los substratos dentro de la mezcla crómica debe ser de al menos 30 min., después de los cuales, los substratos deben sacarse de ésta y ser

enjuagados perfectamente con agua destilada, colocandolos posteriormente en escurridores especiales para portaobjetos. El proceso de secado debe ser lo más uniforme posible, es decir, deberan evitarse corrientes de aire, las cuales podrian contaminar la superficie del sustrato con particulas suspendidas en el aire. Una vez secos, los sustratos deben ser almacenados en un espacio libre de corrientes de aire, polvo y humedad, con el objeto de garantizar que su estado de limpieza permanezca.

Los sustratos no deben estar, en momento alguno, en contacto directo con las manos, para evitar cualquier posible impregnación de grasa existente en éstas, debiendo siempre ser manipulados con guantes de latex y con pinzas de acero inoxidable.

Proceso de Depósito.

El proceso de depósito se efectua de acuerdo con el siguiente procedimiento:

- Preparación de las soluciones.
- Preparación de los sustratos.
- Medición de los volúmenes de soluciones en proporción directa al volumen total del baño requerido.
- Preparación del baño químico en el recipiente adecuado (vasos de precipitado de 50 ml, generalmente), perfectamente limpios. La adición de la soluciones se debe hacer en la secuencia indicada.
- Debe agitarse suficientemente hasta obtener una mezcla homogénea de reactivos.
- Introducir los sustratos previamente preparados. En la Fig. 2.2 se representa esquemáticamente el dispositivo experimental usado para el depósito de las películas delgadas de Cu_xS .
- La temperatura de depósito seleccionada deberá ser aproximadamente constante durante el tiempo de depósito.
- Procurar que la iluminación sea uniforme alrededor del baño, para garantizar espesores iguales sobre los sustratos colocados en posiciones distintas en el baño.
- Retirar sustratos recubiertos con Cu_xS , en los tiempos establecidos previamente.
- Lavar los sustratos recubiertos con agua destilada y secar lo más rápido posible.

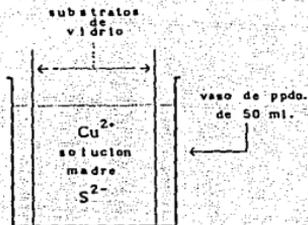


Fig. 2.2. Representación esquemática del dispositivo experimental usado para la obtención de las películas delgadas de Cu_xS . Se muestra el baño contenedor de los substratos y la posición de los mismos.

Se tienen ahora substratos sobre los cuales se ha depositado una película delgada de Cu_xS , listos para ser sometidos a las mediciones respectivas y/o tratamientos postdeposición.

La reacción en la solución y la formación de las películas sobre los substratos se producen de la manera que a continuación se describe. La sal de Cu^{2+} se disuelve fácilmente en agua, dando el ion acuoso $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, el proceso de complejación ocurre mediante el desplazamiento sucesivo de moléculas de agua por moléculas del agente complejante. Por ejemplo, en el caso del NH_3 , las especies complejas de $[\text{Cu}(\text{NH}_3)(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ a $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ son fácilmente obtenidas, dependiendo de la disponibilidad de NH_3 [92]. La presencia simultánea de diferentes agentes complejantes en el baño, induce a la formación de los correspondientes iones complejos [93]. Así, para el presente caso de estudio, donde están presentes en el baño TEA, NH_3 y TU, la literatura sugiere que los iones $[\text{Cu}(\text{TEA})_n]^{2+}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_m]^{2+}$ y $[\text{Cu}_x(\text{TU})_6]^{4+}$ pueden existir simultáneamente, y que la concentración relativa de tales especies deberá cambiar conforme transcurre el proceso de depósito.

El proceso de depósito se inicia en los primeros minutos de hecha la mezcla, cuando se deposita sobre la superficie del substrato una película de hidróxido de cobre, formando con esto los centros de nucleación, los cuales actuarán como catalizadores superficiales, promoviendo la adherencia de los iones [94, 95] necesarios para la formación de la película delgada de Cu_xS . Los iones de Cu^{2+} y Cu^+ serán liberados gradualmente conforme se van

estableciendo los sucesivos estados de equilibrio, y eventualmente, la disponibilidad iónica será tan baja, que no será posible la continuación del depósito, y por tanto la consecución de mayores espesores de películas.

Temperatura del Baño.

En este estudio se hicieron depósitos a dos temperaturas distintas, a 25 °C y a 50 °C. El depósito a 25 °C se efectuó dentro del laboratorio, aprovechando que su temperatura media promedio ambiente fué de 25 °C. El depósito a 50 °C se efectuó dentro de la cámara de un "intemperómetro", cuya temperatura en su interior permaneció constante durante el depósito.

Tiempo de Depósito.

El tiempo de depósito para el experimento a 25 °C fué de 2 h a 12 h, lo cual es posible gracias a la relativamente baja velocidad del depósito. Con tiempos de depósito superiores a las 12 h establecidas, no se obtendrán películas con mayor espesor, debido a que la concentración de los iones en solución es tan baja (o es nula) que ya no es posible el crecimiento posterior de la película.

El tiempo de depósito para el experimento a 50 °C fué de 1 h a 2 h 30 mín. Este tiempo de depósito es mucho menor que el del depósito a 25 °C, para obtener el mismo espesor de película, debido básicamente a la relativamente alta velocidad del depósito a esta temperatura. Si se excede el tiempo máximo de depósito establecido para depósitos efectuados a esta temperatura, el riesgo de que la película de Cu_xS se desprenda del sustrato es grande, por lo que no se recomienda sobrepasar el tiempo establecido (2 h 30 mín.).

2.4. PROCESO DE HORNEADO.

El proceso de horneado es un paso muy importante en la fabricación de los recubrimientos de Cu_xS espectralmente selectivos para aplicaciones solares, dado que mejora considerablemente las propiedades ópticas de las películas.

El horneado se efectuó en un Horno Felisa Mod. 293, con intervalo de temperaturas de operación de 50 - 300 °C, teniendo una diferencia máxima de temperatura de 10 °C en el interior de la cámara.

Después de una serie de experimentos en los que se cambió sistemáticamente tanto la temperatura de horneado como el tiempo de horneado, se concluyó que la temperatura de horneado debe ser de 150 °C y el tiempo de horneado de aproximadamente 30 min., después de los cuales las propiedades

ópticas y eléctricas no cambian de manera perceptible. Esas fueron las condiciones bajo las cuales se hornearon las películas delgadas de Cu_2S . Debe mencionarse que la atmósfera de la cámara del horno, fué aire.

2.5 CARACTERIZACION.

Optica.

La película de uno de los lados de los sustratos fué retirada mediante el empleo de limpiadores de algodón impregnados con ácido nítrico. La película retirada fué (siempre) la que ve al interior de la solución contenida en el vaso de precipitado.

El espectro de transmitancia óptica fué obtenido en el intervalo de $0.35 - 2.5 \mu\text{m}$ usando un espectrofotómetro Perkin Elmer Hitachi 340. El rayo de luz se hizo incidir del lado del sustrato de vidrio, teniendo aire en el rayo de referencia. Los espectros así obtenidos fueron digitalizados en un Graphtec Digitizer KD 300 usando una microprocesador PC Printaform para la captura de las curvas digitalizadas. Los archivos numéricos de las curvas espectrales fueron transferidas para su procesamiento a una microcomputadora HP 9000.

Los valores de irradiancia espectral, E_λ , para el espectro solar con AM2 [2] y los valores de transmitancia óptica, T_λ , de las muestras fueron usadas para calcular la transmitancia óptica integrada en un intervalo de longitudes de onda que va de λ_1 a λ_2 , $T^*(\lambda_1-\lambda_2)$, mediante la ecuación

$$T^*(\lambda_1-\lambda_2) = \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} E_\lambda T_\lambda d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} E_\lambda d\lambda} \quad (2.4)$$

Los intervalos espectrales considerados son los siguientes: ultravioleta (uv) $0.35 - 0.4 \mu\text{m}$, visible (vis) $0.4 - 0.7 \mu\text{m}$, Infrarrojo (IR) $0.7 - 2.5 \mu\text{m}$ y total (tot) $0.35 - 2.5 \mu\text{m}$.

El porcentaje de intensidad transmitida, I_T , para los distintos intervalos $(\lambda_1-\lambda_2)$ establecidos, del espectro solar para AM2 ($0.35-2.5 \mu\text{m}$) fueron también calculados mediante ecuaciones de la forma

$$I_T(\lambda_1-\lambda_2) = \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} E_\lambda T_\lambda d\lambda}{745 \text{ W m}^{-2}} \quad (2.5)$$

donde el valor de 745 Wm^{-2} es la intensidad de radiación solar para AM2, obtenida de los valores de irradiancia espectral disponibles en [2]. Por consiguiente,

$$I_T(\text{TOT}) \approx I_T(\text{UV}) + I_T(\text{VIS}) + I_T(\text{IR}) \quad (2.6)$$

donde se ha considerado que el intervalo espectral del uv es solamente de $0.35 - 0.4 \mu\text{m}$, dado que para valores de $\lambda < 0.35 \mu\text{m}$ los valores de E_λ y de T_λ son muy pequeños e insignificantes.

Eléctrica.

La caracterización eléctrica consistió en la medición de la resistencia de cuadro de las películas, mediante el uso de pares de electrodos de plata, de 5 mm de longitud y 5 mm de separación, aplicados sobre la superficie de las películas. En la Fig. 2.3 se ilustra la disposición de los electrodos de plata usados para la medición de la resistencia de cuadro. La resistencia por cuadrado de las películas fué medida con un picoamperímetro con fuente de voltaje de corriente directa (HP4140B). Se ha reportado [86] que el contacto de los electrodos de plata con la película de Cu_xS , es óhmico, dada la linealidad obtenida en las curvas corriente vs. voltaje.

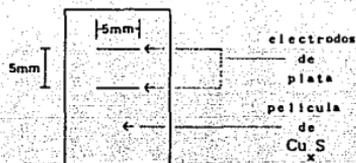


Fig. 2.3. Representación de los electrodos de pintura de plata sobre las muestras de Cu_xS , usados para la medición de resistencia de cuadro.

Se efectuaron mediciones de resistencia de cuadro a las películas antes de hornear (recién preparadas) y después de hornear. Se utilizaron siempre electrodos "nuevos" para cada medición.

2.6. RESULTADOS Y DISCUSION.

Depósito de las Películas.

Una serie de muestras fueron depositadas, con la composición de baño mencionada en § 2.3 y mediante el procedimiento descrito también en § 2.3, para evaluar las características ópticas y eléctricas de las películas.

El depósito a temperatura ambiente (25 °C), requiere de un periodo de incubación de aproximadamente 1 h 30 min antes de que el depósito de la película delgada de Cu_xS inicie. Se encontró que el crecimiento de la película después de 12 h es insignificante puesto que se han agotado los reactantes en el baño. Existe también el riesgo de que la película se desprenda del sustrato de vidrio si las muestras fuesen removidas del baño después de 12 h. Si la concentración de TU en el baño fuese reducida a la mitad, el depósito deberá durar alrededor de 20 h antes de que la película se desprenda del sustrato. Incrementando la concentración de TU más que lo establecido en 2.3, se incrementa la precipitación en el baño y la película no crecerá más allá de $\sim 0.1 \mu m$.

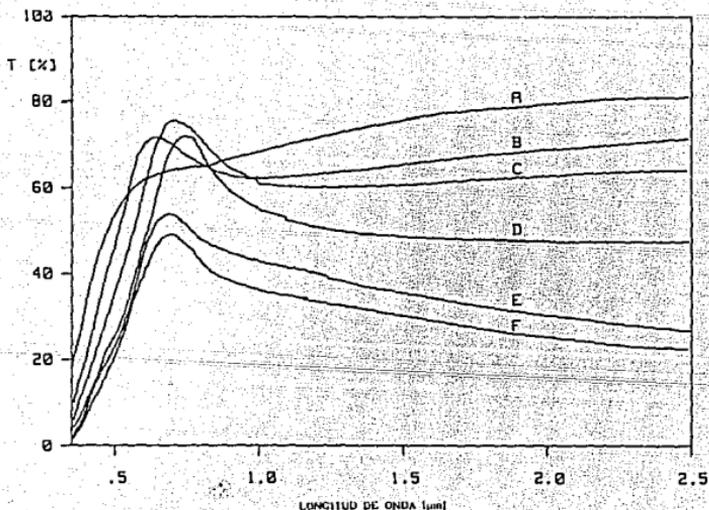


Fig. 2.4. Espectros de transmitancia óptica, T (%), de las películas delgadas de Cu_xS A - F (120 - 720 min., ver Tabla 2.1), depositadas a 25 °C. Las películas presentan una apariencia coloreada por reflexión de luz diurna: bronce, A; bronce - púrpura, B; púrpura, C; azulado, D; verdoso, E; y amarillo - verdoso, F.

El depósito a 50 °C fué considerablemente más rápido, el periodo de incubación es de alrededor de 30 min. Se observó que para depositos de 2 h 30 min. existe el riesgo de desprendimiento de la película del sustrato. Las películas delgadas de Cu_xS obtenidas en este intervalo de tiempo tienen la adherencia al sustrato y el espesor de película suficientes para ser consideradas como materiales para dispositivos de control solar.

Propiedades Ópticas.

Las Figs. 2.4 y 2.5 muestran el espectro de transmitancia óptica de las películas delgadas de Cu_xS antes y después de ser sometidas al proceso de horneado (30 min a 150 °C), para la serie de muestras A - F, las cuales fueron depositadas a 25 °C. El efecto dominante producido por el proceso de horneado,

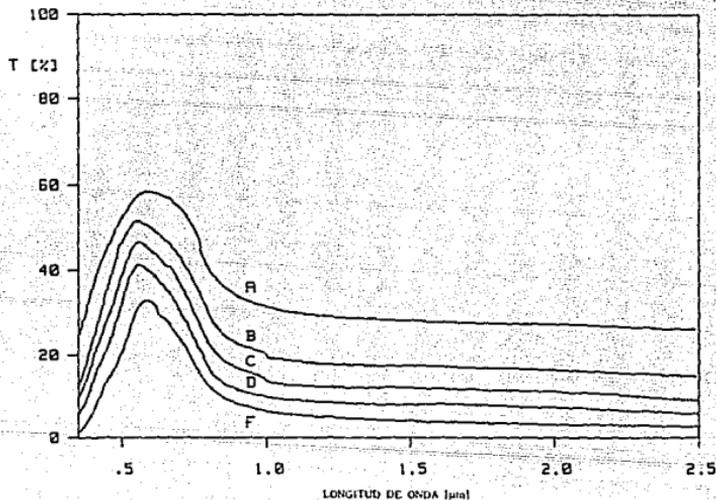


Fig. 2.5. Espectro de transmitancia óptica para las películas A - F horneadas. La apariencia que por reflexión de luz diurna presentan las películas cuando son observadas por el lado del sustrato, es: verdoso, A y B; oro - púrpura, C; púrpura, D; y azulado F.

se manifiesta principalmente en la región del infrarrojo, lo cual es ilustrado en la Fig. 2.6, donde los valores de T^{\bullet} (IR) muestran un decremento del 50% después del horneado de las películas. Se observa también una disminución en la T^{\bullet} (vis), la cual es mucho menor a la observada para la T^{\bullet} (IR) (ver Fig. 2.6). El máximo de transmitancia para todas las muestras de Cu_xS ocurre en el intervalo espectral de $0.5 - 0.6 \mu m$ (Fig. 2.5), región del espectro en la cual se produce una sensación placentera a la vista, con coloración amarillo-verdosa bajo luz diurna, cuando el exterior es observado a través de estas muestras. Los propiedades ópticas (transmitancias integradas) calculadas para las muestras A - F, mediante las ecs.2.4 y 2.5, se han tabulado en la Tabla 2.1.

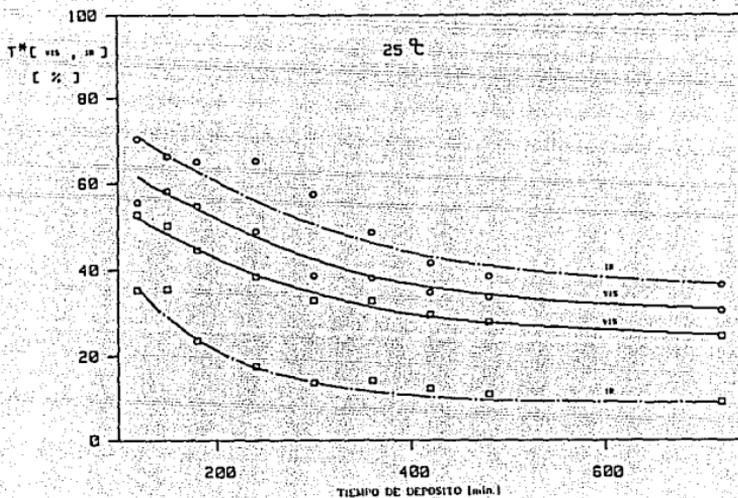


Fig. 2.6. Transmitancias integradas, T^{\bullet} (vis) y T^{\bullet} (IR), para el espectro solar AM2, de muestras de Cu_xS antes (o) y después (□) de ser horneadas. Observe el sustancial decremento de la T^{\bullet} (IR) con el horneado, lo cual hace a las muestras más atractivas para aplicaciones de control solar.

En las Figs. 2.7, 2.8 y 2.9 se muestran los resultados correspondientes para las muestras G - L, las cuales fueron depositadas a 50 °C. El comportamiento general de estas curvas es similar al observado para las muestras A - F (depositadas a 25 °C). Los propiedades ópticas (transmitancias integradas) calculadas para las muestras G - L, mediante las ecs.2.4 y 2.5, se han tabulado en la Tabla 2.1.

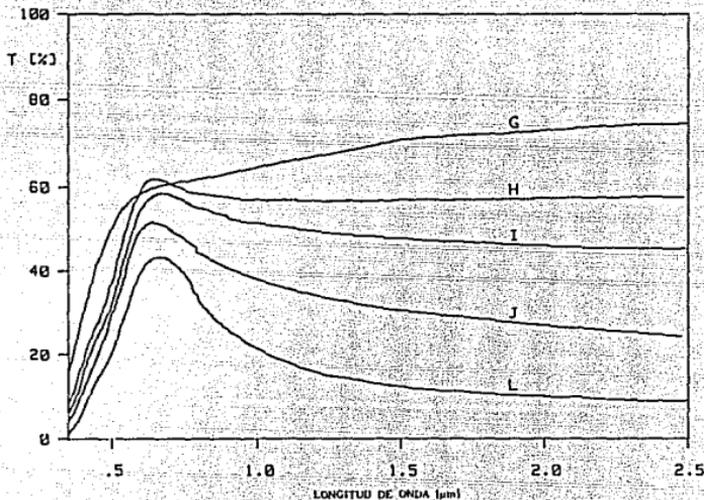


Fig. 2.7. T (%) para las muestras G - L de Cu S. (60 - 150, ver Tabla 2.1), depositadas a 50 °C.

Tabla 2.1. Propiedades de transmitancia e intensidad transmitidas, para las muestras de Cu_2S , obtenidas tanto a 25°C como a 50°C . Se presentan los resultados para antes y después del proceso de horneado.

Muestra	Espesor (mm)	Antes de Hornear					Después de Hornear				
		T^* (%)		I_T (%)			T^* (%)		I_T (%)		
		VIS	IR	TOT	IR	VIS	VIS	IR	TOT	IR	VIS
A	120	55.6	70.4	63.8	38.7	24.5	52.8	35.3	43.5	19.4	23.2
B	180	54.9	65.2	60.3	35.8	24.1	44.7	23.7	33.1	13.0	19.7
C	240	48.9	65.3	57.5	35.9	21.5	38.5	17.7	27.0	9.8	17.0
D	300	38.6	57.4	48.7	31.6	17.0	32.9	13.7	22.2	7.5	14.5
E	420	34.8	41.6	38.3	22.9	15.3	29.7	12.3	20.0	6.8	13.1
F	720	30.6	36.5	33.6	20.1	13.5	24.6	9.2	16.0	5.0	10.8
G	60	58.0	60.4	59.3	33.2	25.5	49.5	31.5	39.8	17.3	21.8
H	75	46.9	57.4	52.6	31.6	20.6	41.5	22.6	31.1	12.4	18.3
I	90	42.9	51.4	47.4	28.3	18.9	39.7	23.7	30.8	13.0	17.5
J	120	38.2	38.0	37.9	20.9	16.8	33.3	15.9	23.6	8.8	14.6
L	150	30.1	23.7	26.3	13.0	13.2	27.4	14.4	20.1	7.9	12.1

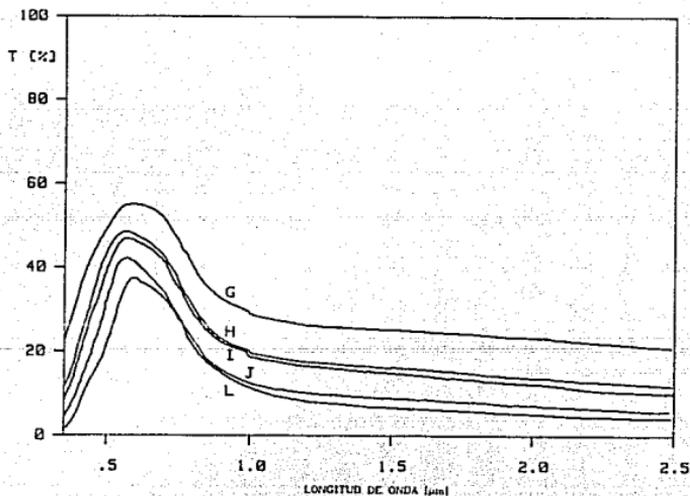


Fig. 2.8. Efecto del proceso de horneado en los espectros de transmitancia presentados en la Fig. 2.7, para las muestras G - L.

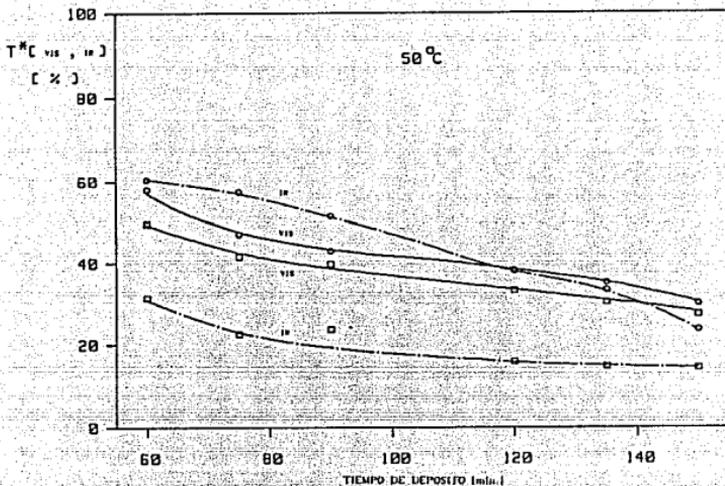


Fig. 2.9. T^{\bullet} (vis) y T^{\bullet} (IR), para las muestras G - L, antes (o) y después (□) del proceso de horneado. Los valores integrados fueron calculados de los espectros dados en las Figs. 2.7 y 2.8, para un espectro solar de AM2.

La ventaja de elevar la temperatura del baño, reside en el hecho de que la T^{\bullet} (vis) - 30 - 40 % (después del horneado), útil para aplicaciones de control solar de las películas, se obtiene en un tiempo de depósito de ~ 100 min (Fig. 2.9) contra los ~ 300 min (Fig. 2.6) requeridos para obtener el mismo espesor de película en el depósito efectuado a 25 °C. Sin embargo, espesores mayores de 0.3 μm y por tanto T^{\bullet} (IR) < 10 %, útiles en conversión fototérmica, fueron obtenidos solamente en los depósitos hechos a temperatura ambiente, dado que la mayor velocidad de precipitación en el baño a 50 °C no permite alcanzar tales espesores de película. La intensidad de radiación transmitida, I_T , para los intervalos espectrales UV, vis, IR y TOT, para las dos temperaturas de depósito, se ilustran en las Figs. 2.10 (25 °C) y 2.11 (50 °C), para las muestras horneadas. Los valores numéricos se encuentran tabulados en la Tabla 2.1.

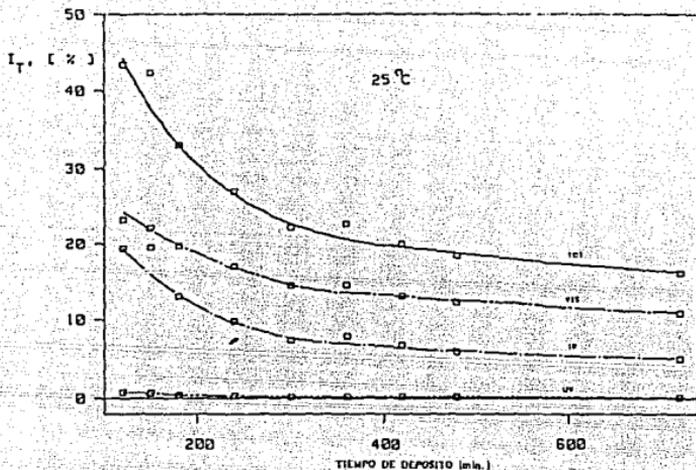


Fig. 2.10. Porcentaje de intensidad de radiación transmitida, I_T , para los rangos (uv), (vis), (ir) y (tot), para muestras horneadas de Cu_xS depositadas a 25 °C

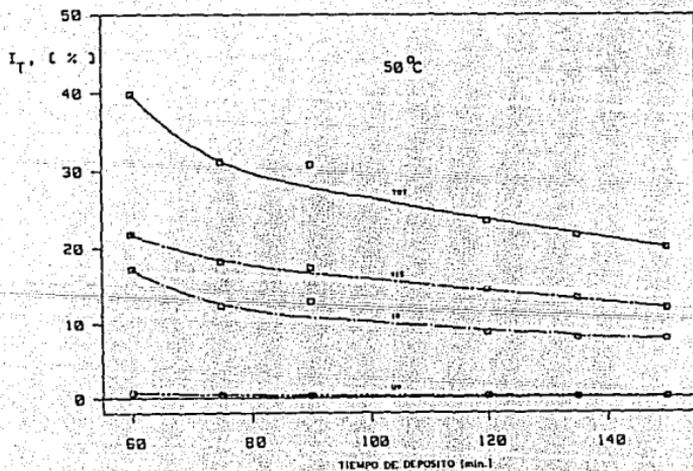


Fig. 2.11. Porcentaje de intensidad de radiación transmitida, I_T , para los rangos (uv), (vis), (ir) y (tot), para las muestras horneadas de Cu_xS depositadas a 50 °C.

Propiedades Eléctricas.

Las propiedades descritas en las Figs. 2.4 - 2.6 y 2.7 - 2.9 demuestran la importancia de la etapa del horneado en la producción de recubrimientos de Cu_2S para control solar, dada la significativa reducción de $T^*(\text{IR})$ obtenida mediante éste proceso. Mediante el horneado, se logra que la curva de transmitancia óptica se aproxime apropiadamente a la correspondiente para los controladores solares ideales ilustrada en la Fig. 1.8-b

En la Fig. 2.12 se muestra el comportamiento de la resistencia de cuadro, r_{\square} , para los dos depósitos, a 25°C y a 50°C , y para ambos casos, antes de hornear y después de hornear las muestras. En la Tabla 2.2 se muestran los resultados numéricos de resistencia de cuadro para las muestras en estudio. De acuerdo con este comportamiento, se puede decir que el decremento en $T^*(\text{IR})$ es causado por la reducción en la resistencia de cuadro,

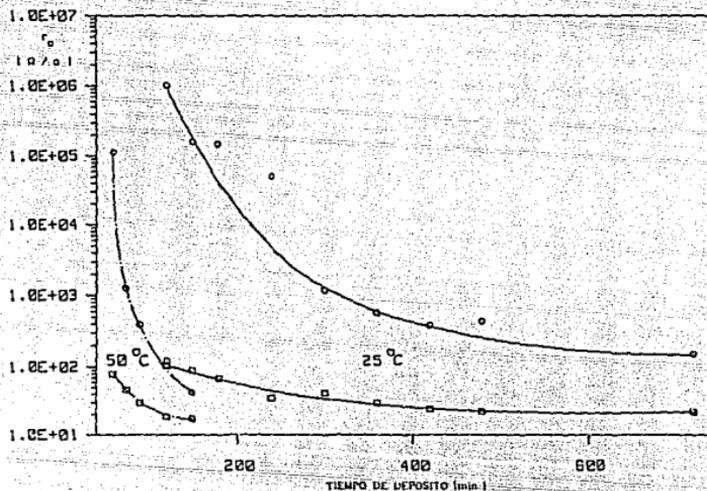


Fig. 2.12. Resistencia de cuadro, r_{\square} , para las muestras de Cu_2S depositadas a 25°C y a 50°C , antes (o) y después (□) del proceso de horneado.

Tabla 2.2. Resistencia de cuadro medida para las muestras obtenidas tanto a 25 °C como a 50 °C, antes y después de ser sometidas al proceso de horneado. El voltaje aplicado fué para todos los casos de 0.1 V.

Muestra	Tiempo de Deposición (min.)	Antes de Hornear		Después de Hornear	
		CORR. GEN. (Amp.)	r_{\square} (Ω / \square)	CORR. GEN. (Amp.)	r_{\square} (Ω / \square)
A	120	9.9E-8	1.01E+6	1.2E-3	105.07
B	180	6.9E-7	1.45E+5	2.2E-3	68.18
C	240	2.5E-6	5.00E+4	3.6E-3	34.72
D	300	8.4E-5	1.19E+3	3.6E-3	41.67
E	420	3.3E-4	3.79E+2	4.8E-3	24.17
F	720	5.5E-4	1.52E+2	5.5E-3	21.82
G	60	8.9E-7	1.12E+5	1.7E-3	78.43
H	75	8.4E-5	1.26E+3	2.6E-3	46.15
I	90	2.6E-4	3.85E+2	4.1E-3	29.27
J	120	8.3E-4	1.20E+2	6.5E-3	18.46
L	150	1.9E-3	4.21E+1	7.0E-3	17.14

o lo que es lo mismo, por el aumento de la conductancia eléctrica de las películas. El mecanismo fisicoquímico mediante el cual ocurre este fenómeno aún no está suficientemente claro, por lo es necesario seguir haciendo investigaciones en este sentido.

La variación de la resistencia de cuadro de las películas delgadas de Cu_xS como función de la temperatura de horneado y como función del tiempo de depósito, puede atribuirse a la desviación de la composición de las muestras, respecto a la composición estequiométrica del Cu_xS ($x = 2$) [68]. Sin embargo, existe en la literatura valores diferentes de resistividad para la misma composición, lo cual es inevitable dado que las diferentes técnicas de depósito producen diferentes tamaños de grano y espesores distintos de las películas. Resulta significativa la comparación de los valores de r_{\square} de las muestras preparadas, con los predichos por Nair & Nair [86] para una película delgada de Cu_xS de 0.3 μm , presentados en la Fig. 2.13 como función de la composición x , estimada de valores de resistividad del material del trabajo de Okamoto y Kawai [69]. Debe tenerse mucho cuidado en la interpretación de la gráfica, para éste caso, donde la cristalinidad de las películas es muy pobre, los valores de r_{\square} de la Fig. 2.13 pueden solo ser aceptados como el valor límite inferior para cualquier composición de película específica. De acuerdo con lo anterior, la composición x de las muestras de Cu_xS después de ser horneadas, tiene valores en el intervalo de 1.85 a 1.95.

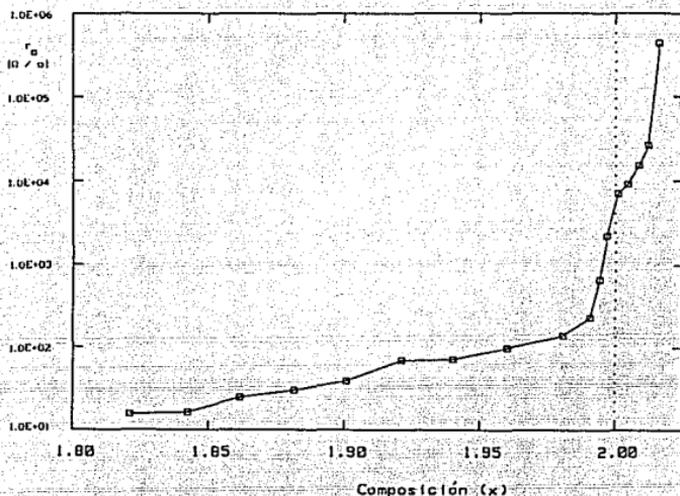


Fig. 2.13. Resistencia de cuadro, r_0 , como función de la composición x (en Cu_xS), estimada por Nair & Nair [21] de los valores de resistividad del material [3].

Estudios realizados [96] sobre dos muestras de aproximadamente 0.1 μm , horneadas a distintas temperaturas y durante distintos tiempos, Figs. 2.14 y 2.15, indican que la temperatura "ideal" de horneado es 150 °C, y que la reducción en la resistencia de cuadro después de 10 min de horneado es mínima. De acuerdo a lo anterior, se considera que un tiempo de horneado de 30 min. es más que suficiente para conseguir el menor valor de r_0 , con lo que se garantiza también que el valor de $T(1R)$ será el menor posible para una muestra dada.

Bajo condiciones normales de operación de vidrios controladores solares, con películas delgadas de Cu_xS aplicadas del lado interior, la absorbancia solar de los recubrimientos de Cu_xS es del 60 - 70 % si su $T(vis)$ es de 20 - 30 % [87]. Tal absorción de radiación eleva la temperatura de los

vidrios recubiertos hasta temperaturas del orden de 50 - 60 °C [87]. Sin embargo, la baja resistencia por cuadrado - 10 - 100 $\Omega \square^{-1}$ de los recubrimientos, hace que los valores de emitancia térmica sean - 0.1 [87], lo cual limita la transferencia de calor al interior. En general, el 75 - 85 % de la energía absorbida es disipada al exterior con [87, 21, 97].

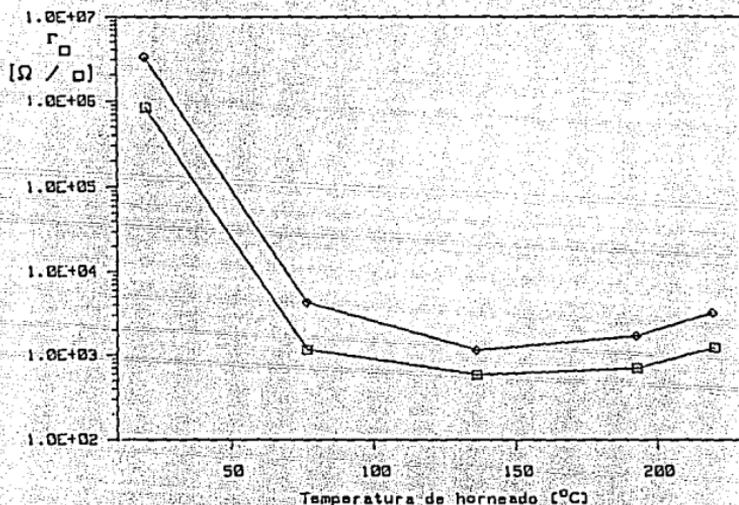


Fig. 2.14. Variación de la resistencia de cuadro, r_s , de películas de Cu_xS , como función de la temperatura de horneado, para muestras con tiempos de depósito de 120 min. (o) y 150 min. (□).

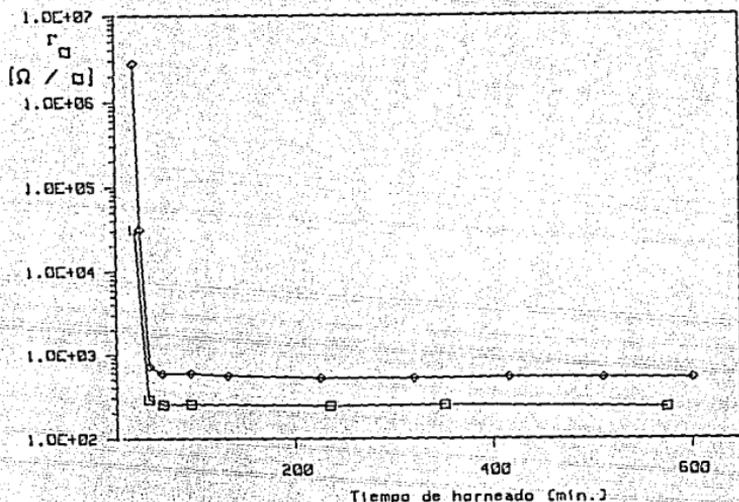


Fig. 2.15. Variación de la resistencia de cuadro, r_{\square} , de películas de Cu_2S , como función del tiempo de horneado. Una muestra fué depositada a 25 °C (\square), con tiempo de depósito de 120 min. y otra a 50 °C (Δ), con tiempo de depósito de 90 min.

2.7. APLICACIONES.

Control Solar.

Los recubrimientos de películas delgadas de Cu_2S depositadas en baño químico, tienen un alto potencial para ser aplicadas sobre cristales de ventanas de edificios, teniendo la función de controlar el paso de la radiación solar, de acuerdo con las propiedades descritas en las secciones anteriores.

El tiempo de depósito para aplicaciones de control solar depende de los parámetros que determinan la cantidad de radiación solar incidente sobre los edificios en los cuales se instalaran los vidrios recubiertos [88]. Un requerimiento esencial de los dispositivos controladores solares, es la adecuada iluminación del interior con luz diurna, de tal manera que el requerimiento de iluminación artificial sea nulo. La T_{vis} de vidrios controladores solares comerciales (base metálica) cae en el intervalo de 8 -

30 % y valores de $T^{\bullet}(\text{IR})$ de 6 - 22 % respectivamente [97] a menos que estructuras dieléctrico-metal tales como $\text{SnO}_2:\text{Ag}:\text{SnO}_2$ [98] sean usadas. Así, la reducción de $T^{\bullet}(\text{IR})$ a valores menores al 10 % impide el calentamiento del interior, pero el nivel de iluminación será muy bajo dados los bajos valores de $T^{\bullet}(\text{vis})$. En la Fig. 2.6 se observa que es posible tener vidrios controladores solares recubiertos con Cu_xS con $T^{\bullet}(\text{IR})$ de ~ 10 % y $T^{\bullet}(\text{vis})$ en el intervalo de 30 - 35 %. Este intervalo de valores de $T^{\bullet}(\text{vis})$ proporciona el nivel de iluminación suficiente para realizar la mayor parte de las actividades que tienen lugar en interiores de edificios, sin recurrir al uso de iluminación artificial.

De las Fig. 2.10 y 2.11 se puede elegir el tiempo de depósito a 25 ° o a 50 °C tal que suministre el nivel de iluminación requerido en el interior de las habitaciones de un edificio localizado en cualquier latitud. Se grafican los porcentajes de intensidad de radiación solar incidente para AM 2 ($\approx 745 \text{ Wm}^{-2}$) distribuida en sus componentes uv, vis e ir de la radiación transmitida a través de los vidrios recubiertos. Los valores de $I_T(\text{tot})$ es la suma de sus componentes y no incluye ni la rerrradiación ni la disipación convectiva de la energía solar absorbida de los vidrios calientes al interior del edificio. Discusión y detalles del cálculo se dan en [87 y 88]. Para $T^{\bullet}(\text{vis}) = 33$ % el porcentaje de la radiación absorbida en el vidrio es ≈ 60 % [87]. Dado el bajo valor de la emitancia térmica de los recubrimientos, solamente la cuarta parte de la energía térmica es disipada al interior. Tomando en cuenta el efecto anterior, para $I_T(\text{vis}) \approx 12 - 25$ % correspondiente a $T^{\bullet}(\text{vis}) \approx 28 - 33$ % (lo cual se obtiene con un tiempo de depósito de 5 - 10 h a 25.°C), la radiación total y la energía térmica disipada transmitidas a través del vidrio al interior bajo incidencia de radiación solar para AM2 es 33 - 38 %. Considerando que se añade al vidrio recubierto una película protectora polimérica, cuyo efecto es aumentar $I_T(\text{vis})$ en < 3 % y $I_T(\text{IR})$ en < 1 %, el valor de radiación total transmitida al interior aumentará a 35 - 40 %.

Conversión Fototérmica.

La aplicación de las películas delgadas de Cu_xS como recubrimientos absorbedores de la radiación solar, en dispositivos de conversión fototérmica, está limitada por su escasa absorbancia del orden del 60%. El incremento de ese valor de absorbancia podría lograrse si fuera posible la obtención de películas de mayores espesores, sin embargo, como se mencionó en secciones anteriores, el espesor de las películas está limitado por la relativa débil adherencia al sustrato mostrada por estas películas.

Una posibilidad de que éstas películas puedan ser empleadas en los dispositivos fototérmicos, consiste en la fabricación de películas en multicapa, en las cuales la primer película depositada directamente sobre el vidrio, sea una que tenga una fuerte adherencia al sustrato. La película de Cu_xS puede ser aplicada sobre la primera sin riesgo de desprendimiento, produciendo de ésta manera películas en multicapa atractivas desde el punto de vista de la conversión fototérmica de la radiación solar. Tales sistemas en multicapa serán estudiados en el capítulo 4.

2.8. CONCLUSIONES.

En este capítulo se han discutido varios aspectos de la optimización del depósito químico de películas de Cu_xS , tales como composición química, temperatura de baño y tiempo de depósito; se ha discutido también la importancia que tiene el proceso de horneado sobre las propiedades ópticas y eléctricas de las películas, por lo que se puede concluir lo siguiente:

- Con la composición de baño dada en § 2.3, es posible obtener películas delgadas de Cu_xS de buena calidad, con propiedades ópticas y eléctricas semejantes a las reportadas para películas de Cu_xS producidas mediante distintas composiciones de baño.

- Las principales mejoras hechas a la composición de baño, respecto a las composiciones reportadas [20, 86], son: la reducción de la cantidad de NH_4 en aproximadamente 20%, disminuyendo los riesgos que implica el uso y manejo de éste, y la reducción en 40% de la cantidad de TU empleada. Se ha demostrado que es posible sustituir parcialmente el NH_4 por NaOH, sin mermar la calidad de la película. Tales modificaciones de la composición tienen gran importancia si se desea producir depósitos sobre áreas grandes.

- El incremento de la temperatura del baño ($50\text{ }^{\circ}C$), reduce en 30 - 50% el tiempo de depósito necesario para obtener un determinado espesor de película de Cu_xS .

- El espesor terminal de las películas depende de la temperatura de depósito y de la adherencia de estas al sustrato, siendo menor a mayores temperaturas de depósito.

- El proceso de horneado de las películas debe efectuarse a $150\text{ }^{\circ}C$ durante 30 min.

- Las características ópticas y eléctricas de las películas, las acercan al comportamiento ideal de los controladores solares, lo cual las convierte en materiales muy atractivos para ser usados como recubrimientos en el diseño arquitectónico y térmico de edificios.

- Su uso como recubrimientos controladores solares tendría además de las ventajas arquitectónicas antes citadas, la de contribuir al ahorro y uso eficiente de energía convencional consumida por concepto de acondicionamiento de espacios. - Su aplicación en convertidores fototérmicos está limitada por su relativamente débil adherencia al sustrato. - Los mecanismos físico-químicos mediante los cuales ocurren los procesos de depósito y horneado de las películas no son suficientemente conocidos, por lo que se requiere de investigación básica en este sentido.

CAPITULO 3. PELICULAS DELGADAS DE PbS.

3.1. INTRODUCCION.

Películas delgadas de PbS químicamente depositadas han sido preparadas desde el año 1910 [99], reportes posteriores sobre ésta técnica de depósito y este material han sido publicados en [100 - 104]. El PbS es un material semiconductor de brecha de banda directa de 0.4 eV, su coeficiente de extinción se incrementa continuamente desde el infrarrojo hasta la región del visible ($\gamma \approx 150 \text{ cm}^{-1}$ a $3 \mu\text{m}$), usado principalmente en detectores de infrarrojo desde los años 40 [57, 104 y 105]. Los procesos típicos de depósito se efectúan mediante la inmersión de sustratos de vidrio en una solución alcalina de plomo-tiourea, la cual produce películas de PbS con espesores de 3 - 5 μm en aproximadamente 24 h. [103, 105]. En los años 70 y 80 las aplicaciones de estas películas en la conversión fototérmica de la radiación solar han sido exploradas, como recubrimientos de PbS sobre sustratos metálicos [58, 106], como estructuras en multicapa PbS-CdS-PbS [107], como capas compuestas (PbS)_{1-x}(CdS)_x [108] y como combinaciones PbS - capa no reflectiva [109]. Recientemente se han estudiado las películas delgadas de PbS para aplicaciones de control solar, con un rango de espesores de 0.05 - 0.15 μm , depositadas sobre sustratos de vidrio [20, 110 y 111] o en multicapa con una película delgada Cu_xS [88, 89].

Ha causado gran controversia el uso de plomo y compuestos que contienen plomo en ductos para agua [112], en pinturas y como agentes antidetonantes en gasolinas [113] y como ingrediente del vidriado en la industria cerámica y vidriera [114 - 116]. El PbS en particular, con su alto punto de fusión de 114 °C, su muy baja presión de vapor (1 mm de Hg a 852 °C) y su muy baja solubilidad en agua (0.86 $\mu\text{g/ml}$), es un semiconductor termodinámicamente estable y ambientalmente sin riesgo [112, 117]. Además, las sales de plomo necesarias para la obtención de películas delgadas de PbS por depósito químico, son relativamente baratas debido al bajo costo del plomo (US \$624.50 por tonelada [118]).

La investigación continua sobre películas delgadas de PbS como recubrimiento óptico y optoelectrónico es de mucha importancia, particularmente porque ofrece la posibilidad de preparar películas con brecha

de banda variable, del tipo PbSnS [119], las cuales pueden mostrar el efecto fotovoltaico reportado para películas de PbS químicamente depositadas, donde se observó un voltaje a circuito abierto de 300 mV mediante la formación de una capa tipo p en la superficie, debida a la quimisorción de oxígeno [120].

En este capítulo se estudia el efecto de la iluminación, de la temperatura y de la composición de baño sobre las propiedades ópticas y la velocidad de depósito de películas de PbS químicamente depositadas. Se discute el posible mecanismo del depósito fotoacelerado y sus posibles aplicaciones solares.

3.2. DEPOSITO DE PELICULAS DE PbS.

Baño Químico.

Requerimientos Iónicos.

El baño químico que dará origen a las películas delgadas de sulfuro de plomo, debe contener iones Pb^{2+} y iones S^{2-} en las concentraciones tales que los requerimientos del principio de producto de solubilidad sean satisfechos (§ 1.2.1). Los iones Pb^{2+} serán suministrados mediante la disolución de una sal de plomo, específicamente acetato de plomo, mientras que los iones S^{2-} serán suministrados por la tiourea hidrolizada. Requerimientos adicionales son la presencia de agentes complejantes, cuya función es la liberación controlada de los iones Pb^{2+} .

Composición del Baño.

En los experimentos para la obtención de películas delgadas de PbS se encontró que existe una gran variedad de composiciones de baño que pueden producir películas de buena calidad. La elección de las composiciones de baño empleadas se hizo en base a consideraciones tanto económicas (optimización de las cantidades de reactivos usados), como de tiempos de depósito razonables.

Se emplearon dos composiciones de baño distintas, en las cuales los reactivos constituyentes son los mismos, siendo la única diferencia la cantidad de tiourea empleada. En la tabla 3.1. se muestran las composiciones de los baños designados como X y Y.

Substratos.

Los substratos empleados para el depósito de películas delgadas de PbS en este estudio fueron los siguientes:

Tabla 3.1. Composición de los baños X y Y.

REACTIVO	Conc. (M)	Baño, % vol.	
		X	Y
Acetato de Plomo, $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$	1	5	5
Hidróxido de Sodio, NaOH	1	20	20
Tiourea, $SC(NH_2)_2$	1	5	8
Trietanolamina, $N(HOCH_2CH_2)_3$	1	5	5
Agua destilada, H_2O	1	65	62

- *Substratos U.* Vidrios para microscopio (portaobjetos) de dimensiones 75 mm x 25 mm x 1 mm, soportados verticalmente dentro de un vaso de precipitado de 50 ml, previo tratamiento de limpieza.

- *Substratos V.* Hojas de vidrio de 15 cm x 80 cm x 5 mm, mantenidas en posición vertical durante el depósito de las películas.

- *Substratos W.* Superficies de vidrio cilíndricas, consistentes en vasos de 500 y 1000 ml de capacidad, de 8.5 cm de diámetro y 10 y 15 cm de alto.

Preparación.

El tratamiento de limpieza, para los tres tipos de substratos, U, V y W, es el mismo descrito en la f 2.3.

Proceso de Depósito.

El procedimiento seguido para el depósito de las películas delgadas de PbS es el descrito en la f 2.3.

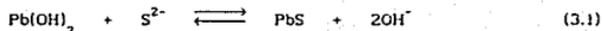
El mecanismo mediante el cual ocurre el depósito de las películas delgadas de PbS es el que a continuación se detalla.

El depósito química de las películas delgadas inicia con una fase de *nucleación* (también conocida como *incubación* o *período de inducción*), seguida por una fase de *crecimiento* en la cual el espesor de las películas se incrementa continuamente, y finalmente termina en la fase conocida como *terminal* en la cual el espesor ya no crece más (a éste espesor se le conoce como *espesor terminal*), debido al agotamiento de los iones constituyentes del baño, necesarios para la formación de las películas (f 1.2.2). Durante la fase

de nucleación ocurre la formación de los "nucleos críticos" sobre la superficie del sustrato, mediante la participación de los iones OH^{-1} y Pb^{2+} presentes en el baño acuoso alcalino/amoniacoal [2, 47 y 61]. Algunos investigadores han usado sustratos previamente sumergidos en baños del hidróxido metálico, por ejemplo, $\text{Cd}(\text{OH})_2$ para el depósito de CdSe [60, 95] y $\text{Sn}(\text{OH})_2$ para el depósito de PbSe [50], de tal forma que la fase de nucleación es eliminada o minimizada su duración.

Para nuestro caso, películas delgadas de PbS sobre sustratos de vidrio, reportadas en este estudio, los centros de nucleación provienen del $\text{Pb}(\text{OH})_2$ dentro del baño. El proceso de depósito de la película no ocurre si la solución inicial es cristalina, lo cual indica la ausencia de hidróxido de plomo. Tal situación ocurre cuando los baños son agitados vigorosamente durante un tiempo grande, o cuando contienen una mayor concentración de NaOH o una cantidad de trietanolamina (TEA) ligeramente superior a la indicada en la Tabla 3.1. Por tanto, un requisito indispensable para el satisfactorio depósito de las películas consiste en la apariencia turbia que deben presentar los baños recién preparados.

Mientras que la presencia del $\text{Pb}(\text{OH})_2$ en el baño recién preparado es esencial para la obtención de procesos de nucleación homogéneos sobre los sustratos de vidrio, lo cual conduce a la formación de películas delgadas de PbS , mediante la reacción



la prolongada presencia de la fase-sólida $\text{Pb}(\text{OH})_2$ en el baño afecta negativamente a el depósito de las películas delgadas de PbS de buena calidad. Esto se debe a que el $\text{Pb}(\text{OH})_2$ sólido se incorpora a la película, dándole una apariencia humosa a su superficie. Es necesario optimizar el pH de la solución, el cual controla la abundancia relativa de $\text{Pb}(\text{OH})_2$ y $[\text{Pb}(\text{OH})_4]^{2-}$ (plumbato), debido a las siguientes reacciones:



También es necesario controlar la disponibilidad de iones S^{2-} mediante la hidrólisis de la tiourea, ver Ecs. 2.2. y 2.3. Para éste caso, la incorporación de $\text{Pb}(\text{OH})_2$ a la película, durante su fase de crecimiento, es suprimida mediante la reducción de la disponibilidad de iones Pb^{2+} a través de la formación de el ión complejo



Deposito Fotoacelerado Bajo Luz Solar (§ 1.2.3.).

El depósito sobre los portaobjetos de vidrio fué hecho con las composiciones de baño X y Y, entre las 12:00 y las 14:00 hrs (tiempo local) y bajo una intensidad de radiación solar promedio de 725 Wm^{-2} (medida mediante un piranómetro Epley, cuya constante es $12.23 \text{ W/m}^2 \text{ mV}$). Para asegurar que los portaobjetos dentro de cada vaso de 50 ml reciban la misma cantidad de radiación solar, los vasos fueron colocados sobre un tornamesa girando a 33 rpm. Se hicieron mediciones de temperatura cada 5 min durante los 80 min que duró el depósito. Se obtuvieron películas de PbS a intervalos de tiempo definidos. La velocidad de incremento de la temperatura en los baños X y Y difieren: la mayor velocidad de depósito en el baño Y debida a la mayor concentración de TU, provoca la rápida pigmentación y por consiguiente el más rápido incremento de la temperatura. La temperatura final del baño no excede los 36°C (28°C temperatura ambiente) debido al efecto de enfriamiento producido por el flujo de aire sobre los vasos en constante movimiento. La variación de temperatura registrada para cada baño fue después simulada dentro del laboratorio usando un baño de agua, con objeto de depositar películas bajo el efecto de la temperatura solamente. Una serie mas de películas fué obtenida a temperatura ambiente (28°C).

El depósito sobre cilindros de vidrio de 8.5 cm de diámetro, se realizó colocando una botella de 250 ml en forma coaxial dentro del cilindro antes de llenarlo con el baño X, de tal forma que el volumen de solución requerido sea de 300 ml. El objetivo de este estudio fué aislar el efecto de la luz del de la temperatura, el depósito se efectuó entre las 9:30 y las 10:00 hrs (tiempo local) cuando los rayos del sol inciden en forma oblicua (de 51° a 41° respecto al zenith), manteniendo el cilindro fijo durante los 40 min que duro el depósito, teniendo de esta manera iluminación no-uniforme.

En el depósito sobre el par de hojas de vidrio, la hoja del *FRENTE* recibe tanto radiación solar directa como difusa, mientras que la hoja de *ATRAS* recibe solamente radiación difusa, excepto por la radiación directa transmitida a través de la hoja del *FRENTE* con la película de PbS creciendo y los 5 ml de solución con los pigmentos oscuros de PbS suspendidos en ésta. El depósito se efectuó de las 12:30 a las 13:15 hora local, el 21 de marzo de 1990, con lo que para los 19° latitud norte de este laboratorio le corresponde un ángulo de incidencia de la radiación solar directa de $\approx 70^\circ$ sobre el substrato mantenido verticalmente.

Depósito Fotoacelerado Usando Lámpara Eléctrica.

Este depósito se efectuó dentro del laboratorio usando una lámpara incandescente de tungsteno con recubrimiento reflectivo, produciendo aproximadamente 750 Wm^{-2} de iluminación a la parte frontal de la superficie cilíndrica (vaso de 500 ml) arreglado en la misma forma que para el depósito bajo radiación solar. El baño X fué usado en este experimento.

Temperatura del baño.

Las temperaturas a las cuales se realizaron los experimentos correspondientes a éste estudio fueron las siguientes (ver Tabla 3.2.):

→ **Substratos U.** Se realizaron tres experimentos sobre este tipo de substratos: a temperatura ambiente ($28 \text{ }^\circ\text{C}$) bajo sombra, experimento S; bajo radiación solar uniforme ($\approx 750 \text{ W/m}^2$) con incremento de temperatura de $27.5 \text{ }^\circ\text{C}$ a $36 \text{ }^\circ\text{C}$ para el baño X y de $27.5 \text{ }^\circ\text{C}$ a $35 \text{ }^\circ\text{C}$ para el baño Y, experimento P; y con reproducción, dentro del laboratorio, del patrón de temperatura observado en el experimento P, para ambos baños, experimento T.

→ **Substratos V.** Se estima que la elevación de temperatura para el depósito sobre éste tipo de substratos es muy similar a la observada en el experimento P, es decir, de $27.5 \text{ }^\circ\text{C}$ a $35 \text{ }^\circ\text{C}$, para ambas hojas (la del *FRENTE* y la de *ATRAS*).

→ **Substratos W.** Dos experimentos se efectuaron sobre éste tipo de substratos: substrato bajo radiación solar ($\approx 550 \text{ W/m}^2$) con incremento de temperatura de $27 \text{ }^\circ\text{C}$ a $34 \text{ }^\circ\text{C}$, experimento M; y substrato bajo iluminación artificial (con lámpara de luz difusa de 100 W), con elevación de temperatura de $26 \text{ }^\circ\text{C}$ a $33 \text{ }^\circ\text{C}$, experimento N.

Tiempo de depósito.

El tiempo de depósito para los substratos empleados (ver Tabla 3.2), se indica a continuación:

→ **Substratos U.** Experimento S, baño X, 45 - 135 min.

baño Y, 30 - 120 min.

Experimento P, baño X, 25 - 80 min.

baño Y, 20 - 80 min.

Experimento T, baño X, 25 - 80 min.

baño Y, 20 - 70 min.

→ **Substratos V.** El tiempo de depósito para estos substratos fué de 45 min, el depósito se efectuó simultáneamente sobre las hojas del *FRENTE* y de *ATRAS*.

→ **Substratos W.** Experimento M, 40 min.

Experimento N, 60 min.

Tabla 3.2. Resumen de las condiciones de depósito para la obtención de películas delgadas de PbS.

Sust.	Exp.	Baño	Tin. °C	Tfin °C	T. Dep. min.	Observaciones
U	S	X	27	28.5	45-135	BAJO SOMBRA
		Y	27	30	30-120	BAJO SOMBRA
	P	X	27	35.1	25-80	BAJO RAD. SOLAR ($\approx 750 \text{ W/m}^{-2}$) GIRANDO, INCREMENTO DE TEMP.
		Y	27	36.3	20-80	BAJO RAD. SOLAR ($\approx 750 \text{ W/m}^{-2}$) GIRANDO, INCREMENTO DE TEMP.
	T	X	27	35	25-80	TEMPERATURA CONTROLADA
		Y	27	36.3	20-70	TEMPERATURA CONTROLADA
V	FRENTE	X	27	-	45	BAJO RAD. SOLAR ($\approx 750 \text{ W/m}^{-2}$) INCREMENTO DE TEMPERATURA
	ATRAS	X	27	-	45	BAJO RAD. SOLAR ($\approx 750 \text{ W/m}^{-2}$) INCREMENTO DE TEMPERATURA
W	M	X	27	34.0	40	BAJO RAD. SOLAR ($\approx 550 \text{ W/m}^{-2}$) INCREMENTO DE TEMPERATURA
	N	X	26	-	60	BAJO RADIACION ARTIFICIAL INCREMENTO DE TEMPERATURA

3.3. PROCESO DE HORNEADO.

Las películas delgadas de PbS preparadas de la forma indicada en f 3.2., fueron sometidas al proceso de horneado descrito en f 2.4., encontrándose que éste proceso no afecta de manera notable a sus propiedades ópticas, pero las propiedades eléctricas sí son afectadas, principalmente su sensibilidad de respuesta bajo iluminación y en oscuro.

3.4. CARACTERIZACION.

Optica.

Mediciones con Espectrofotómetro.

Los espectros de transmitancia óptica de las películas de PbS depositadas sobre portaobjetos de vidrio fueron obtenidos mediante un espectrofotómetro Shimadzu UV-365 UV-VIS-NIR, en el rango espectral de 0.35 a 2.5 μm . Para esto, la película depositada sobre el lado de los portaobjetos que ve hacia el interior del vaso fue eliminada mediante un escobillón de algodón impregnado con ácido clorhídrico (HCl). La transmitancia T (%) de las muestras fue medida haciendo incidir el rayo del lado del sustrato, con aire en el rayo de referencia. La reflectancia especular casi-normal (5°) fue medida en el espectrofotómetro Shimadzu, manteniendo la incidencia del lado del sustrato y con un espejo aluminizado de segunda superficie en el rayo de referencia. Estos datos espectrales fueron usados para calcular la transmitancia, reflectancia y absorbancia integradas de varias muestras para datos de irradiancia espectral, E_λ ($\text{Wm}^{-2}\mu\text{m}^{-1}$) [2]. La transmitancia integrada T^\bullet para los rangos visible (vis), infrarrojo (IR) y total (TOT), así como la integración de la intensidad transmitida para los mismos rangos del espectro de radiación solar están dadas por las ecuaciones 2.4. y 2.5. en la § 2.5. De manera similar, se puede obtener para R (vis), R (IR) y R (TOT), cuando T_λ es reemplazada por R_λ , dando por resultados las siguientes expresiones, dadas para el rango espectral $\lambda_1 - \lambda_2$:

$$R^\bullet(\lambda_1 - \lambda_2) = \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} E_\lambda R_\lambda d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} E_\lambda d\lambda} \quad (3.5)$$

$$I_R^\bullet(\lambda_1 - \lambda_2) = \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} E_\lambda R_\lambda d\lambda}{745 \text{ W/m}^{-2}} \quad (3.6)$$

La integración de E_λ en las regiones espectrales vis, IR, y TOT da 327 Wm^{-2} , 409 Wm^{-2} y 745 Wm^{-2} respectivamente para radiación solar con AM2. El porcentaje de radiación solar absorbida (A) en la muestra para incidencia del lado del sustrato está dada por:

$$A^\bullet = 100 - [T^\bullet(\text{TOT}) + R^\bullet(\text{TOT})] \quad (3.7)$$

Los valores de $T^{\circ}(\text{vis})$, $T^{\circ}(\text{ir})$, $R^{\circ}(\text{vis})$, $R^{\circ}(\text{ir})$ y A° cambian con el espesor de la película (tiempo de depósito), el cual se mide con una unidad de medición de espesores Alpha step 100.

Puesto que la $T^{\circ}(\text{vis})$ puede ser fácilmente determinada en cualquier laboratorio, consideramos importante relacionar los otros parámetros ópticos con $T^{\circ}(\text{vis})$. Usando los datos dados en [11], se encontró, mediante programas de regresión polinomial, que tales parámetros pueden ser relacionados con $T^{\circ}(\text{vis})$ mediante las siguientes relaciones empíricas:

$$T^{\circ}(\text{ir}) = 40.20 - 0.112 T^{\circ}(\text{vis}) + 0.0233 [T^{\circ}(\text{vis})]^2, \quad (3.8a)$$

para $10\% < T^{\circ}(\text{vis}) < 45\%$ y,

$$T^{\circ}(\text{ir}) = 27.34 + 2.870 T^{\circ}(\text{vis}) - 0.1480 [T^{\circ}(\text{vis})]^2, \quad (3.8b)$$

para $0\% < T^{\circ}(\text{vis}) < 10\%$;

$$R^{\circ}(\text{vis}) = -3.98 + 2.056 T^{\circ}(\text{vis}) - 0.0320 [T^{\circ}(\text{vis})]^2, \quad (3.9a)$$

para $18\% < T^{\circ}(\text{vis}) < 45\%$,

$$R^{\circ}(\text{vis}) = 32.39 - 3.530 T^{\circ}(\text{vis}) - 0.0320 [T^{\circ}(\text{vis})]^2, \quad (3.9b)$$

para $6\% < T^{\circ}(\text{vis}) < 18\%$ y,

$$R^{\circ}(\text{vis}) = 9.15 + 5.990 T^{\circ}(\text{vis}) - 0.7600 [T^{\circ}(\text{vis})]^2, \quad (3.9c)$$

para $2\% < T^{\circ}(\text{vis}) < 6\%$;

$$R^{\circ}(\text{ir}) = 57.14 - 0.473 T^{\circ}(\text{vis}) - 0.0136 [T^{\circ}(\text{vis})]^2, \quad (3.10a)$$

para $20\% < T^{\circ}(\text{vis}) < 45\%$,

$$R^{\circ}(\text{ir}) = 11.06 + 3.810 T^{\circ}(\text{vis}) - 0.1130 [T^{\circ}(\text{vis})]^2, \quad (3.10b)$$

para $11\% < T^{\circ}(\text{vis}) < 45\%$ y,

$$R^{\circ}(\text{ir}) = 26.04 + 0.055 T^{\circ}(\text{vis}) + 0.1070 [T^{\circ}(\text{vis})]^2, \quad (3.10c)$$

para $2\% < T^{\circ}(\text{vis}) < 11\%$;

$$A^{\circ} = 60.08 - 1.620 T^{\circ}(\text{vis}) + 0.1520 [T^{\circ}(\text{vis})]^2, \quad (3.11)$$

para $2\% < T^{\circ}(\text{vis}) < 45\%$.

Estas correlaciones harán posible la predicción del resto de las propiedades ópticas de una película delgada de PbS químicamente depositada, conociendo solamente su respectiva $T^{\circ}(\text{vis})$, la cual puede ser medida mediante una fotorresistencia previamente calibrada, por ejemplo. Con lo anterior se predecirán las propiedades ópticas de estas películas, sin la necesidad de usar un espectrofotómetro. Representaciones gráficas de estas ecuaciones se muestran en la Fig. 3.1. Estas relaciones son válidas para incidencia del lado

del substrato con películas delgadas de PbS de buena calidad, probada por reflexión especular, independientemente de la composición del baño del cual provienen. El error es menor a 5% para $10\% < T^*(vis) < 45\%$ y es menor a 10% para $2\% < T^*(vis) < 10\%$ cuando se hace la comparación con los datos experimentales reportados en [III].

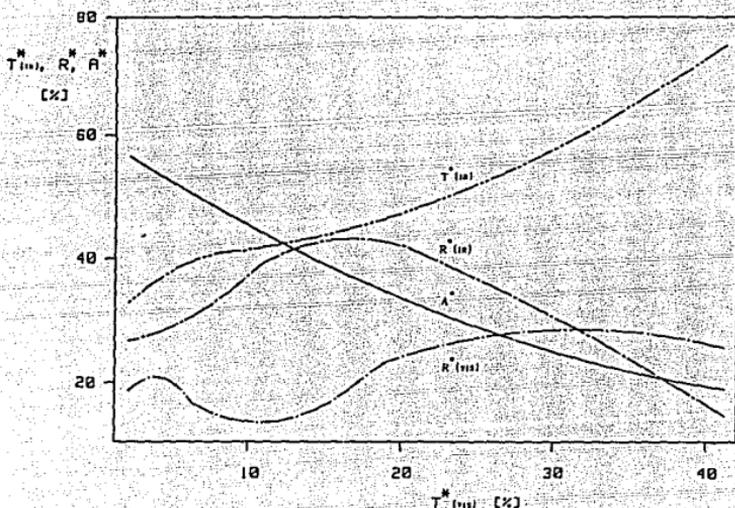


Fig. 3.1. Correlaciones entre $T^*(ir)$, $R^*(vis)$, $R^*(ir)$ y A^* con $T^*(vis)$ para películas delgadas de PbS, obtenidas por regresión polinomial de los datos reportados en [III]. Validas para rangos específicos de $T^*(vis)$ (ecs. 3.8 - 3.11).

Mediciones Transmítancia con Fotorresistencia (LDR).

Una Fotorresistencia de CdS, LDR por sus siglas en inglés (*light dependent resistance*), fué empleada en este trabajo para medir la transmitancia óptica de las películas delgadas de PbS obtenidas sobre los substratos V y W. Un proyector "standard" con lámpara de tungsteno-halógeno de 300 W fué alineado con: a). los substratos V y la LDR cerca de la pared de

éstos, y b): un tornamesa, sobre el cual se encontraba fija la LDR dentro del cilindro (substratos W), cerca a la pared del mismo y viendo directamente a la lámpara del proyector, de tal forma que la incidencia de la luz sobre los substratos (V y W) y por tanto sobre la LDR, fuese normal. Inicialmente la distancia proyector - LDR se ajustó hasta registrar un valor de resistencia $r_0 = 50 \Omega$, que corresponde al valor de r sin muestra (100% de transmitancia integrada en el rango espectral al cual es sensible la LDR), asignándole un valor de intensidad transmitida, I_0 , del 100 %. Usando filtros de densidad neutral, una curva de calibración para la LDR fué obtenida (Fig. 3.2), de la cual se obtiene la siguiente correlación entre I (%) y r (Ω):

$$\log I = 6.308 - 2.867 \log r + 0.183 (\log r)^2 \quad (3.12)$$

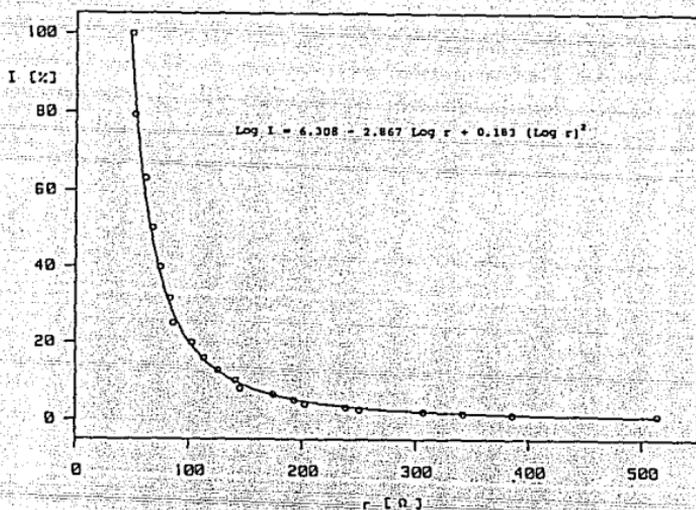


Fig. 3.2. Curva de intensidad de radiación incidente I (%) vs. resistencia r (Ω) para la fotorresistencia de CdS (LDR), obtenida mediante el uso de filtros de densidad neutral.

Se ha determinado que los errores de esta correlación empírica son menores al 5% para el rango de intensidad transmitida de $1.25\% < I < 80\%$, correspondiendo a los valores de resistencia de 52Ω a 386Ω , intervalo en el cual se encuentran la mayor parte de las mediciones efectuadas sobre las películas obtenidas en este estudio. Si las mediciones son inicializadas para algún valor particular r_0 de la LDR, y se mide r con la muestra interpuesta entre el proyector y la LDR, en la forma antes descrita, la transmitancia $T_{LDR}(\%)$ para la muestra se define de la siguiente manera:

$$T_{LDR} = 100 I(r) / I(r_0) \quad (3.13)$$

Para el caso particular en el que $r_0 = 50 \Omega$, la T_{LDR} puede leerse directamente de la Fig. 3.2 como $I(\%)$.

Dado que la fotorespuesta de la LDR de CdS está limitada a la región del visible [121] y dado que el perfil de irradiancia espectral de la lámpara de tungsteno-halógeno es similar a la del espectro solar con AM2, es posible encontrar una correlación entre T_{LDR} y $T^{(vis)}$. Esta correlación se estableció usando los valores de $T^{(vis)}$ de 36 muestras diferentes de PbS, calculados mediante la integración del espectro de transmitancia óptica obtenido del espectrofotómetro, usando ec. 2.4. dada en f 2.5, y usando el valor de T_{LDR} determinado para las mismas muestras de acuerdo con la ec. 3.13. En la Fig. 3.3 se muestran los valores experimentales obtenidos, así como la correlación establecida por regresión lineal entre estos dos parámetros. La correlación empírica encontrada es la siguiente:

$$T^{(vis)} = 1.90 + 0.99 T_{LDR} \quad (3.14)$$

obteniéndose buena concordancia con los valores experimentales, a excepción de aquellos muy cercanos a cero. De esta manera, una simple medición de T_{LDR} puede conducirnos a la estimación de $T^{(vis)}$, $T^{(IR)}$, $R^{(vis)}$, $R^{(IR)}$ y A , mediante el uso de las correlaciones dadas en las Figs. 3.1 y 3.3. Para medir la transmitancia sobre superficies cilíndricas (substratos W), el cilindro colocado sobre el tornamesa fué girado a intervalos de 15° , con la LDR colocada inmediatamente detrás del lado interior del cilindro. Los valores de $T^{(vis)}$, $R^{(vis)}$ fueron obtenidos de las resistencias medidas. En el caso de los substratos V (hojas largas de vidrio), se obtuvieron valores para T_{LDR} a lo largo de 80 cm tanto de la hoja del FRENTE como de la de ATRAS, convirtiendo esos valores a $T^{(vis)}$, $R^{(vis)}$.

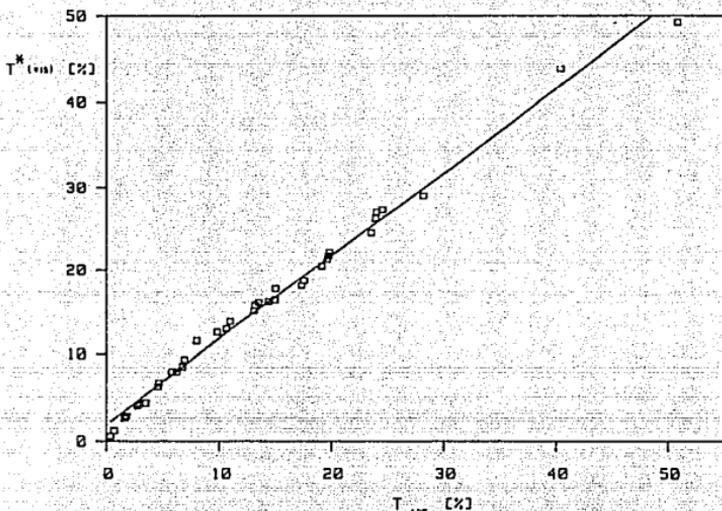


Fig. 3.3. Correlación entre la $T^*_{(vis)}$ calculada de los espectros de T (%) y la T_{LDR} obtenida mediante la ec. 3.13. De los datos experimentales es posible obtener, por regresión lineal, una ecuación de primer orden (ec. 3.14), línea continua.

Eléctrica.

Resistencia de Cuadro.

La medición de la resistencia de cuadro de las películas delgadas de PbS se efectuó mediante el uso de pares de electrodos de plata de 5 mm de longitud y 5 mm de separación entre ellos, aplicados directamente sobre la superficie de las películas. Las mediciones se hicieron con un picoamperímetro HP4140B con fuente de voltaje de corriente directa.

Fotoconductividad.

Las muestras de PbS obtenidas en este trabajo son fotoconductoras. Es importante determinar este efecto para determinar si el depósito químico fotoacelerado debe ser relacionada con el depósito fotoactivado, el cual involucra la aparición de portadores fotogenerados en la superficie de la película de PbS. Para realizar estas mediciones, se aplicaron sobre la película de PbS pares de electrodos de pintura de plata de 25 mm de largo y 1

depósito (aumento del espesor de la película), además, como hay un desplazamiento hacia la derecha de la cresta de máxima transmitancia conforme aumenta el tiempo de depósito. Los espectros de transmitancia, para tiempos similares de depósito, decrecen en el orden S, T y P, debido a la creciente velocidad de depósito en el mismo orden.

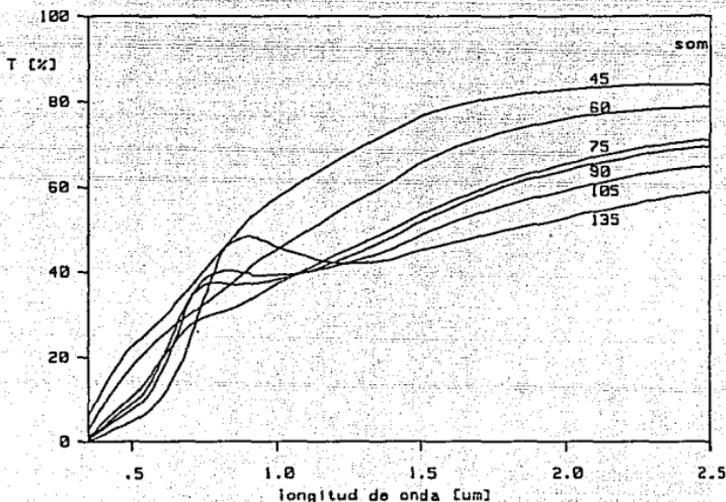


Fig. 3.6. Espectros de transmitancia óptica, T (%), para las muestras depositadas en sombra, U - S - X. Los números sobre las curvas indican el tiempo de depósito, en min.

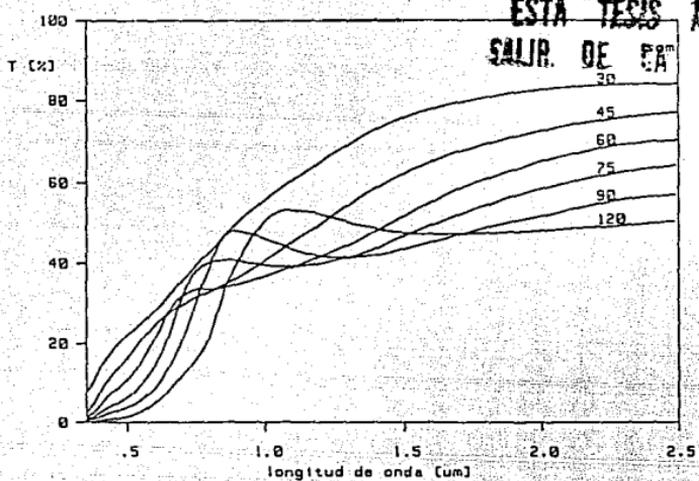


Fig. 3.7. Espectros de transmitancia óptica, T (%), para las muestras depositadas en sombra, U - S - Y. Los números sobre las curvas indican el tiempo de depósito, en min.

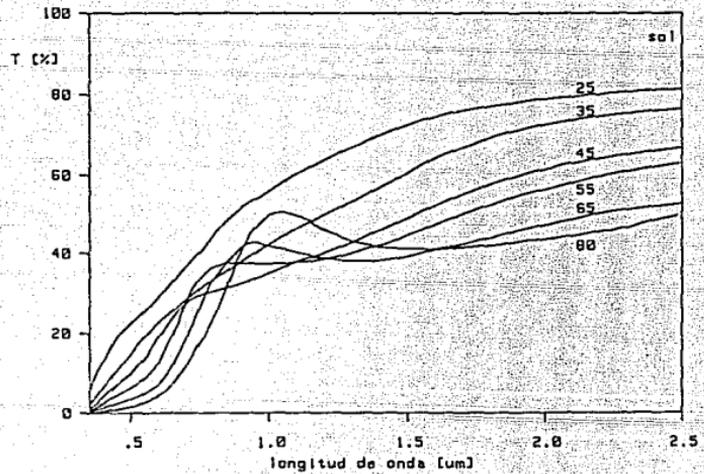


Fig. 3.8. Espectros de transmitancia óptica, T (%), para las muestras depositadas bajo radiación solar, U - P - X. Los números sobre las curvas indican el tiempo de depósito, en min.

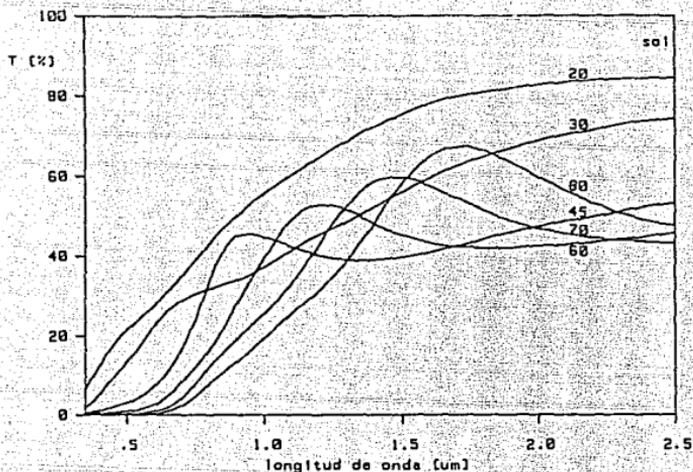


Fig. 3.9. Espectros de transmitancia óptica, T (%), para las muestras depositadas bajo radiación solar, U - P - Y. Los números sobre las curvas indican el tiempo de depósito, en min.

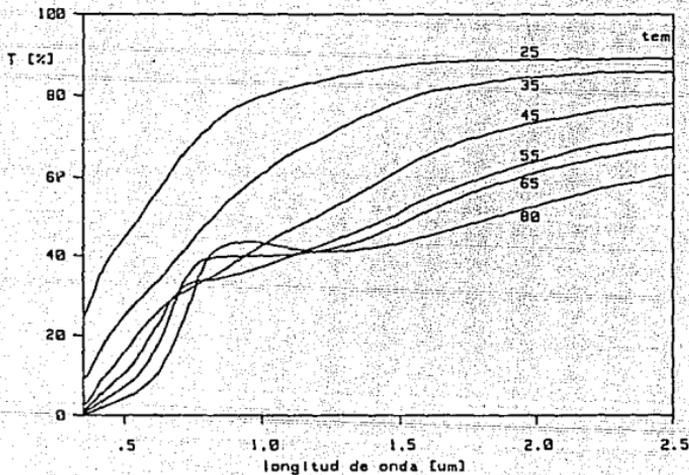


Fig. 3.10. Espectros de transmitancia óptica, T (%), para las muestras depositadas con simulación de temperatura, U - T - X. Los números sobre las curvas indican el tiempo de depósito, en min.

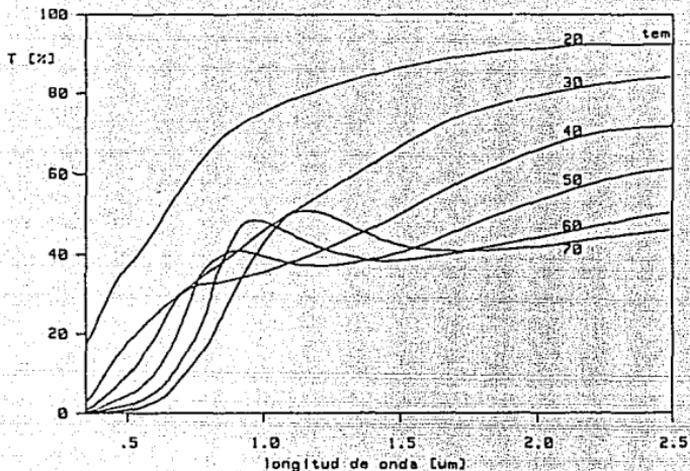


Fig. 3.11. Espectros de transmitancia óptica, T (%), para las muestras depositadas con simulación de temperatura, U - T - Y. Los números sobre las curvas indican el tiempo de depósito, en min.

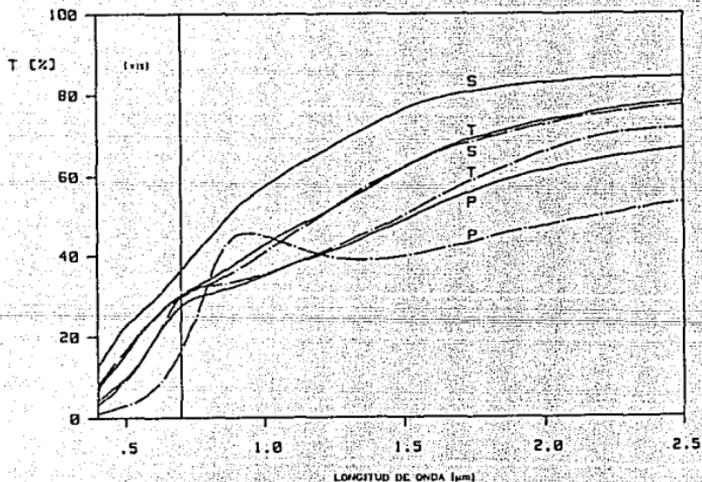


Fig. 3.12. T (%) vs. λ para películas obtenidas sobre substratos U en los experimentos S (sombra), P (rad. solar) y T (temperatura controlada), para las dos composiciones de baño empleadas X (—) y Y (---). El tiempo de depósito es 45 min.

En la Fig. 3.12 se muestran curvas de T (%) de muestras representativas de películas delgadas de PbS, con tiempo de depósito de aproximadamente 45 min, sobre los substratos U para los experimentos S, P y T, para ambas composiciones de baño X y Y. De la observación de esa Fig., resulta evidente el relativo mayor crecimiento de las películas depositadas bajo radiación solar (P) en ambas composiciones de baño, dada su menor transmitancia óptica, originada por el mayor espesor de estas películas. Es igualmente evidente que el espesor obtenido en el depósito acelerado con radiación solar uniforme, no puede ser igualado con solo elevar la temperatura (dentro del laboratorio) de la misma forma que el patrón de elevación observado durante el depósito P. Tales observaciones son más notorias en la Fig. 3.13 donde se ha graficado la $T^*(vis)$ vs. tiempo de depósito.

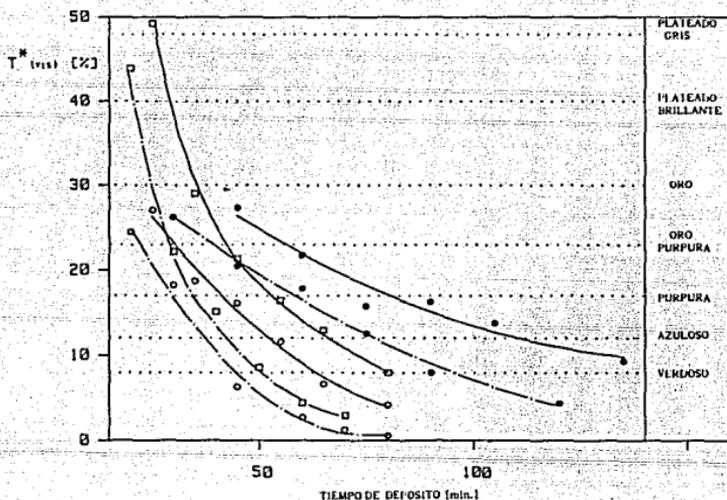


Fig. 3.13. Variación de $T^*(vis)$ de películas delgadas de PbS respecto al tiempo de depósito, obtenidas sobre substratos U en los experimentos S (●), P (○) y T (□), para las dos composiciones de baño empleadas X (—) y Y (- -). Los colores dados en el lado derecho de la Fig. representan la apariencia de la muestra, vista del lado del substrato bajo luz diurna.

Cada valor de $T^{\bullet}(\text{vis})$ corresponde a un espesor particular y éste a su vez corresponde a un color por reflexión de luz diurna, debido al fenómeno de interferencia especificado en Fig. 3.13 e ilustrado en la Fig. 3.14. Por lo anterior, la menor velocidad de depósito para las muestras depositadas a la temperatura del laboratorio (S) y las depositadas con simulación de temperatura (T) para cada baño, es fácilmente detectable usando el código del color establecido en la Fig. 3.13. La variación de $T^{\bullet}(\text{tor})$ mostrada en Fig. 3.15 sigue un comportamiento similar al de $T^{\bullet}(\text{vis})$, es decir, muestra un retraso en el crecimiento tanto de las películas obtenidas a la temperatura del laboratorio (S) como de las obtenidas con simulación de temperatura (T).

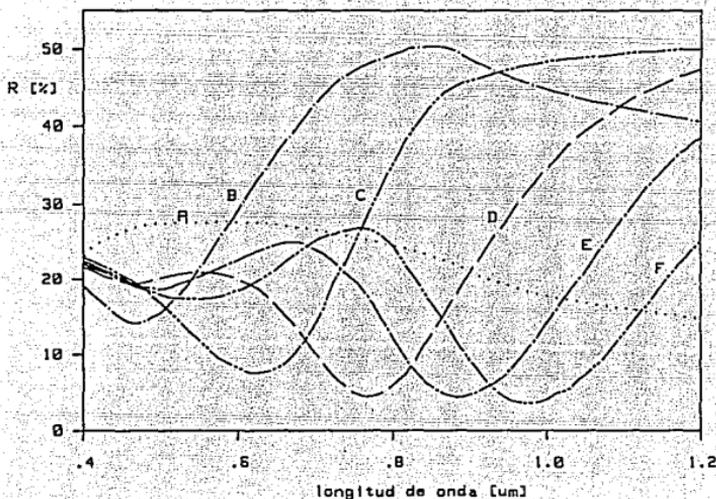


Fig. 3.14. Colores por interferencia observados por el lado del sustrato de muestras de películas delgadas de PbS, para diferentes tiempos de depósito (espesores): A, 30 min (0.048 μm , plateado); B, 45 min (0.086 μm , oro); C, 60 min (0.112 μm , azuloso); D, 75 min (0.13 μm , verdoso-plateado); E, 90 min (0.15 μm , púrpura) y F, 105 min (0.16 μm , azuloso-púrpura).

En la Tabla 3.3. se tabula la transmitancia integrada en los intervalos espectrales indicados en la misma, calculada mediante la ec. 2.4. del cap. 2, para depósitos hechos sobre los sustratos U para los experimentos S, P y T, y para ambas composiciones de baño. La Transmitancia integrada en todo el intervalo espectral (0.35 - 2.5 μm), $T^*(\text{TOT})$, se puede obtener tanto de la ecuación 2.4. como de la ecuación 2.5., en cuyo caso puede verse como una intensidad transmitida total, $I_T(\text{TOT})$

Tabla 3.3. Transmitancia integrada (ec. 2.4, cap. 2), en los intervalos uv, vis, ir y tot para depósitos sobre sustratos U, experimentos S, P y T y composiciones de baño X y Y.

$T^* (\%)$										
Composición de baño X					Composición de baño Y					
	m ñ.	UV	VIS	IR	TOT	m ñ.	UV	VIS	IR	TOT
E	45	8.63	27.34	56.52	43.34	30	10.78	26.26	55.72	42.47
x	60	5.74	21.72	47.70	35.94	45	4.95	20.47	45.56	34.20
p	75	3.09	15.74	40.47	29.26	60	2.65	17.77	40.72	30.28
	90	2.86	16.23	42.18	30.42	75	2.03	12.51	42.20	28.77
S	105	1.74	13.78	43.21	29.88	90	1.37	8.01	41.61	26.45
	135	1.32	9.34	42.47	27.51	120	0.38	4.38	38.20	22.95
E	25	11.64	27.04	55.46	42.69	20	10.41	24.50	56.80	42.28
x	35	5.52	18.69	45.32	33.29	30	3.34	18.17	42.36	31.38
p	45	4.18	16.07	37.70	27.91	45	0.82	6.30	37.76	23.57
	55	1.78	11.51	39.62	26.91	60	0.45	2.68	32.87	19.27
P	65	1.51	6.66	36.79	23.21	70	0.21	1.23	28.99	16.49
	80	0.34	4.14	35.85	21.55	80	0.14	0.57	26.03	14.57
E	25	32.76	49.22	77.38	65.03	20	26.32	43.88	70.50	58.74
x	35	10.99	28.98	60.97	46.56	30	4.82	22.15	48.61	36.60
p	45	4.81	21.33	44.84	34.17	40	2.59	15.07	40.31	28.87
	55	3.50	16.41	41.48	30.13	50	0.98	8.57	38.48	24.97
T	65	2.64	12.92	42.42	29.08	60	0.30	4.12	36.47	22.01
	80	1.24	7.99	40.49	25.82	70	0.06	2.93	33.10	19.50

En la Tabla 3.4. se muestran los resultados de intensidad de radiación solar transmitida para los intervalos VIS e IR, calculada mediante la ec. 2.5 (cap. 2). De la ecuación 3.11., la cual relaciona la $T^*(vis)$ con la absorbancia (A), es posible obtener la absorbancia para el intervalo espectral solar (0.35 - 2.5 μm). La absorbancia así calculada junta con la $T^*(tor)$ (o lo que es lo mismo $I_T(tor)$), hacen posible la estimación de la intensidad de radiación reflejada por la muestra cuando la incidencia ocurre por el lado del sustrato. La absorbancia y la reflectancia se han tabulado también en la Tabla. 3.4., para los experimentos S, P y T, y para ambas composiciones.

Tabla 3.4. Intensidad de radiación transmitida para los intervalos vis e ir. Se tabula también la reflectancia (R) y la absorbancia (A) estimadas mediante las ecs. 3.11 y 3.7.

		I_T, R y $A, (\%)$								
		Composición de baño X				Composición de baño Y				
	mín.	VIS	IR	R	A	mín.	VIS	IR	R	A
E x p	45	12.03	31.09	29.61	27.05	30	11.56	30.65	29.61	27.92
	60	9.56	26.24	32.08	31.98	45	9.01	25.06	32.59	33.21
	75	6.93	22.26	32.46	38.28	60	7.82	22.40	33.70	36.02
	90	7.14	23.20	31.85	37.73	75	5.51	23.21	29.09	42.14
S	105	6.06	23.77	29.53	40.59	90	3.53	22.89	25.51	48.04
	135	4.11	23.36	26.25	46.24	120	1.93	21.02	23.79	53.26
E x p	25	11.90	30.51	30.02	27.29	20	10.78	31.24	28.30	29.42
	35	8.23	24.93	31.67	35.04	30	8.00	23.30	33.03	35.59
	45	7.07	20.74	34.18	37.91	45	2.77	20.77	25.98	50.45
	55	5.07	21.80	29.69	43.40	60	1.08	18.08	24.90	55.83
P	65	2.93	20.24	26.85	49.94	70	0.54	15.95	25.41	58.10
	80	1.82	19.72	24.84	53.61	80	0.25	14.32	26.27	59.16
E x p	25	21.66	42.52	17.96	17.01	20	19.31	38.78	23.14	18.12
	35	12.75	33.54	27.65	25.79	30	9.74	26.74	31.83	31.57
	45	9.38	24.67	33.47	32.36	40	6.63	22.18	32.07	39.06
	55	7.22	22.82	32.35	37.52	50	3.77	21.17	27.75	47.28
T	65	5.68	23.34	29.29	41.63	60	1.94	20.06	24.79	53.20
	80	3.51	22.27	26.11	48.67	70	1.29	18.21	25.05	55.45

La posibilidad de aplicación de las películas delgadas de PbS como superficies absorbedoras en sistemas de conversión fototérmica, está limitada por el hecho de que la reflectancia de éstas es relativamente alta, de entre un 24% y un 34%. Este hecho se ve claramente reflejado en la absorbancia estimada para las películas en estudio, la cual oscila de entre un 17% hasta un 60%, dependiendo del espesor de la película.

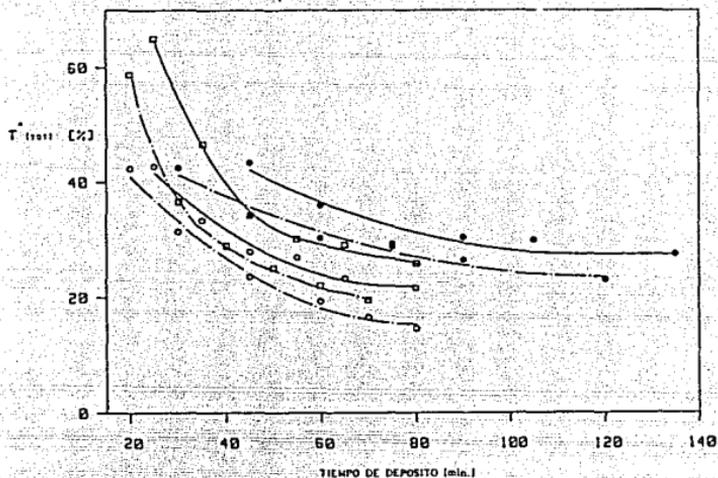


Fig. 3.15. Transmittancia integrada, $T_{(vor)}$, en el espectro solar (0.35 - 2.5 μm) vs. tiempo de depósito de las muestras correspondientes a las curvas de $T_{(vis)}$ en la Fig. 3.13.

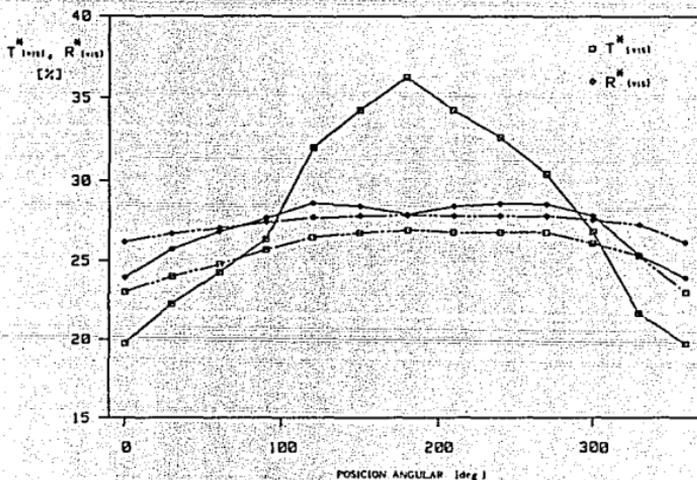


Fig. 3.16. $T_{(vis)}$ y $R_{(vis)}$ vs. posición angular, para muestras depositadas en baño X sobre substratos cilíndricos (W), bajo radiación solar de 550 W/m^2 (—, M), bajo radiación de una lámpara de 100 W (---, N).

Depósito Fotoacelerado Bajo Iluminación No-uniforme

• *Superficies Cilíndricas (Substratos W):* La T (vis) y R (vis) para los depósitos obtenidos sobre las superficies cilíndricas (W) para ambos experimentos M y N, se grafican en la Fig. 3.16, como una función de la posición angular. Estas propiedades se determinaron haciendo uso de la fotorresistencia LDR, mediante el procedimiento indicado en § 3.4. Las curvas continuas son para el depósito obtenido bajo $\approx 750 \text{ Wm}^{-2}$ de iluminación proveniente de una lámpara de tungsteno de 100 W con reflector (experimento N) y las curvas línea-punto son para el depósito obtenido bajo radiación solar de $\approx 550 \text{ W/m}^2$ incidiendo oblicuamente (experimento M). La posición angular de 0° corresponde a la región del cilindro que ve directamente a la fuente luminosa, esta región está bien definida para el caso del experimento N, dado que el dispositivo experimental se encuentra fijo durante el tiempo de depósito, no ocurriendo lo mismo para el caso del experimento M, debido al movimiento aparente del sol (y por lo tanto de los rayos solares) tanto en el plano vertical como en el horizontal durante los 40 min que duró el depósito. La diferencia en la velocidad de depósito entre la posición 0° y la región que se encuentra exactamente atrás (180°), es muy pronunciada para el caso del depósito hecho con bajo radiación de la lámpara, y menos pronunciada para el caso del depósito hecho bajo radiación solar, debido a la presencia de radiación difusa alrededor de la superficie cilíndrica, la cual provoca que la diferencia de espesores entre las regiones citadas sea pequeña. La mayor velocidad de depósito (mayor espesor de película) en la posición angular de 0° es fácilmente distinguida por el color que por reflexión presenta el cilindro cuando es observado bajo luz diurna, siendo púrpura en esta posición (0°) y oro u oro-plata en la posición de 180° , lo cual indica la presencia de una película de menor espesor en la última posición.

• *Hojas de Vidrio (Substratos V):* El depósito fotoacelerado es también evidente en las películas delgadas de PbS obtenidas sobre sustratos planos de vidrio de 80 cm de altura y 15 cm de ancho, sujetos a iluminación no-uniforme bajo radiación solar. En la Fig. 3.17 se muestra como la hoja de vidrio del FRENTE que recibe la radiación solar global alcanza una velocidad de depósito mayor que la hoja de vidrio de ATRAS, la cual solo recibe radiación difusa, hecho que se refleja en la menor T (vis) de la primera, debida al mayor espesor de película. El color por reflexión cambia de un púrpura-tenué en la posición inferior a un púrpura-azuloso en la posición superior del sustrato del FRENTE, mientras que en el sustrato de ATRAS el color por reflexión cambia de oro en la posición inferior a oro-púrpura en la

posición superior. Este cambio en el espesor (coloración por reflexión) con la altura de los substratos V se debe posiblemente a la existencia de diferencias de temperatura en la misma dirección.

Los resultados de los depósitos de películas delgadas de PbS sobre los substratos V y W, ilustrados en las Figs. 3.16 y 3.17, permiten llegar al posible mecanismo del depósito químico fotoacelerado de éstas películas, el cual será planteado y discutido en f 3.5.

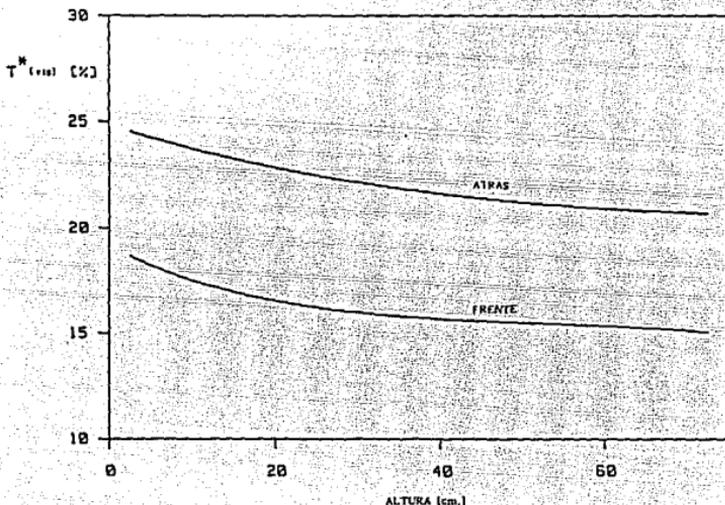


Fig. 3.17. Variación de la $T^*(vis)$ respecto a la altura de los substratos V (hojas de vidrio, recibiendo la del FRENTE radiación solar global y la de ATRAS sólo radiación difusa). Estos experimentos sugieren que la deposición fotoacelerada de películas delgadas de PbS es un efecto acumulativo de la conversión fototérmica en el baño y la deposición fotoactivada en la superficie de la película de PbS.

Propiedades Eléctricas.

La medición de la corriente generada, tanto con iluminación como con oscuridad, al aplicar 10 V a los electrodos colocados sobre las muestras, se hizo sobre películas delgadas de PbS con un intervalo de espesores de 0.048 - 0.16 μm . Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 3.5. Se tabula

también la razón de corriente con iluminación / en oscuridad, δ , así como sus respectivas conductividades, las cuales son graficadas en la Fig. 3.18.

Notese como tanto la corriente como la conductividad con iluminación son mayores a las correspondientes en oscuridad, lo cual indica que la iluminación induce la generación de portadores de carga, conocidos como fotoportadores por su origen.

Debe hacerse notar también que a medida que aumenta el espesor de la película, la capacidad de respuesta de ésta a la iluminación se va perdiendo (insensibilización), lo cual se refleja en la disminución de la razón δ ($I_{\text{luz}} / I_{\text{obs.}}$ ó $\sigma_{\text{luz}} / \sigma_{\text{obs.}}$) tabulada en la Tabla 3.5.

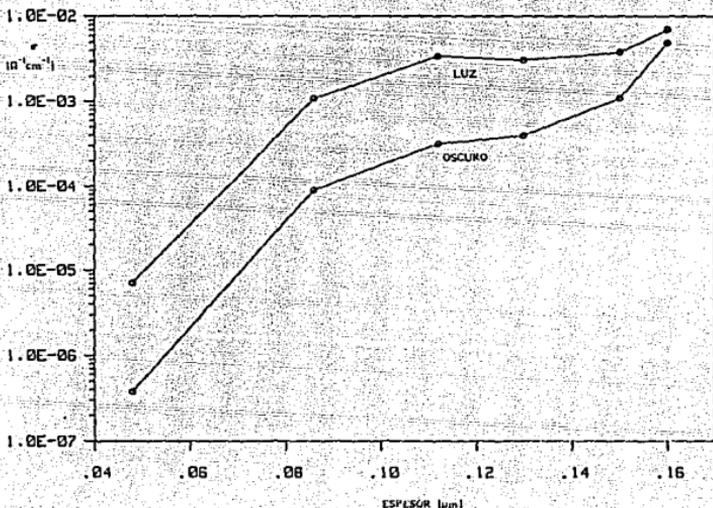


Fig. 3.18. Conductividad de películas delgadas de PbS cuando son sometidas a iluminación y a oscuridad, en función del espesor de las mismas. La fotoconductividad exhibida por las muestra de PbS se debe a la generación de fotoportadores en el material, lo cual sustenta la fotoactividad de los iones Pb^{2+} y S^{2-} en las regiones iluminadas de la película.

Tabla 3.5. Fotocorriente y fotoconductividad para algunas muestras de PbS en el intervalo de espesores de 0.048 - 0.16. Se tabula también la razón $I_{luz} / I_{obs.}$ ó $\sigma_{luz} / \sigma_{obs.}$, denominada δ .

Espesor (μm)	I_{luz} (amp.)	$I_{obs.}$ (amp.)	δ	σ_{luz} ($\Omega \text{ cm}$) ⁻¹	$\sigma_{obs.}$ ($\Omega \text{ cm}$) ⁻¹
0.048	3.00×10^{-10}	5.63×10^{-9}	18.77	3.75×10^{-7}	7.04×10^{-6}
0.086	1.30×10^{-7}	1.57×10^{-6}	12.08	9.07×10^{-5}	1.10×10^{-3}
0.112	8.10×10^{-7}	8.85×10^{-6}	10.93	3.18×10^{-4}	3.48×10^{-3}
0.130	1.30×10^{-6}	1.02×10^{-5}	7.85	4.00×10^{-4}	3.14×10^{-3}
0.150	3.80×10^{-6}	1.32×10^{-5}	3.47	1.11×10^{-3}	3.87×10^{-3}
0.160	2.00×10^{-5}	2.84×10^{-5}	1.42	5.00×10^{-3}	7.10×10^{-3}

Deposición Química Fotoacelerada: Posible Mecanismo.

Los baños químicos preparados para el depósito de películas delgadas de PbS tienen un apariencia turbia en la etapa inicial, la cual se va oscureciendo debido a la aparición de pigmentos de PbS suspendidos en el baño, conforme el proceso de depósito pasa de la fase de nucleación a la de crecimiento. De esta forma, la conversión fototérmica de la radiación incidente durante el oscurecimiento de la solución, eleva la temperatura del baño conforme transcurre el depósito. Lo anterior conduce a una mayor velocidad de depósito sobre toda superficie en contacto con el baño, debido a la disociación termo-activada de los iones complejos metálicos. Una vez que la fase de crecimiento se ha iniciado, la radiación puede ser absorbida por la película de PbS recién depositada. La zona colocada en la dirección de incidencia absorberá radiación global (directa más difusa), mientras que la que está en la posición opuesta (180°) absorberá solo radiación difusa. La absorción de radiación en la película conduce a la generación de fotoportadores, lo cual se hace evidente de la fotoconductividad observada en la películas de PbS en estudio, ilustrada en la Fig 3.18. La variación relativa de la conductividad con iluminación y en la oscuridad respecto al espesor, se debe al hecho de que la fase inicial del depósito ocurre con el concurso de granos más pequeños, la movilidad de los portadores de carga

aumenta con la iluminación debido a que la disminución de la barrera entre granos es más pronunciada [122]. La disponibilidad de portadores de carga fotogenerados en la superficie de la película, puede inducir la condensación de iones Pb^{2+} y S^{2-} disponibles en el baño, traduciéndose esto en una mayor velocidad de depósito. La mayor velocidad de depósito se obtuvo en las regiones iluminadas con radiación global, fenómeno que puede ser explicado por la aparición de más portadores fotogenerados en estas regiones, comparado con los portadores fotogenerados en las regiones del sustrato que solo reciben radiación difusa, tanto para el caso de iluminación solar como para el de iluminación artificial.

En el caso de depósitos sobre sustratos W, la temperatura dentro del baño se uniformizó en todo el volumen debido a movimientos convectivos en el volumen de solución contenido en los cilindros, pero en el caso de depósitos sobre sustratos V (Fig. 3.17), el decremento de T^* (vis) a lo largo de ellos, tanto del *FRENTE* como de *ATRAS*, prueba la existencia de un incremento continuo de temperatura de abajo hacia arriba. Tal incremento de temperatura es esperado, dada la geometría del arreglo durante el depósito, es decir, una columna de líquido de ≈ 15 cm de ancho, 0.5 cm de profundidad y 80 cm de altura contenida por hojas de vidrio y sujeta a iluminación uniforme (fuente de calor). Mientras exista esta variación de temperatura con la altura, se espera que regiones a la misma altura de las hojas del *FRENTE* y de *ATRAS*, se encuentren a la misma temperatura, por lo que el efecto térmico será de la misma magnitud, mientras que el efecto de fotogeneración de portadores es distinto para estas regiones, por lo que resulta lógico que se obtengan espesores de película distintos. De esta forma, la menor velocidad de depósito de la hoja de *ATRAS* puede ser explicada por la carencia de radiación directa sobre ella. La influencia de la iluminación sobre el crecimiento de películas de PbS es evidente en la hoja del *FRENTE*, donde franjas de aprox. 3 cm de ancho en los bordes de este sustrato (los cuales fueron mantenidos unidos mediante una estructura de madera y prensas en forma de U), mostraron una menor velocidad de depósito (menor espesor), cuyo color por reflexión es oro, existiendo una clara demarcación de estas franjas con la región iluminada, cuyo color por reflexión es púrpura, a pesar de que ambas regiones estuvieron a la misma temperatura. Un argumento similar puede darse para el caso de los depósitos sobre superficies cilíndricas ilustrados en la Fig. 3.16, donde la posición angular de 180° muestra una menor velocidad de depósito, comparada con la observada en la posición de 0° , a pesar de que ambas posiciones estuvieron en contacto con el baño de temperatura uniforme.

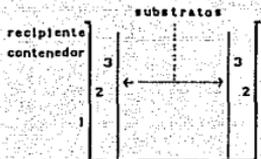


Fig. 3.19. Representación esquemática de el número de superficie sobre la que se obtuvieron los depósitos, 1 primera superficie, 2 segunda superficie y 3 tercera superficie.

Debe mencionarse que los depósitos obtenidos bajo iluminación uniforme cuyos resultados se muestran en la Fig. 3.13, son depósitos obtenidos sobre la tercera superficie, considerando que la primera es la pared exterior del recipiente contenedor. En la Fig. 3.19 se ilustra esquemáticamente el número de superficie a que se ha hecho referencia anteriormente. Dado que la radiación es predominantemente absorbida por la película de PbS depositada sobre la pared interior del vaso (segunda superficie), el efecto de iluminación sobre la velocidad de crecimiento, para depósitos sobre tercera superficie, será menos pronunciado a medida que transcurre el depósito. Esto es observado de la tendencia a converger de las curvas para los depósitos fotoacelerados (P) y para los obtenidos con simulación de temperatura (T) dadas en Fig. 3.13.

3.6. Aplicaciones.

El depósito fotoacelerado puede ser usado para alcanzar mayores velocidades de depósito cuando se desea obtener películas delgadas de PbS de buena calidad. Tales velocidades de depósito no es posible obtenerlas con la pura elevación de la temperatura del baño por calentamiento. Se observó que el depósito de películas delgadas de PbS a temperaturas del orden de 50 °C o mayores, frecuentemente conduce a la incorporación de la fase hidróxido de plomo a la película.

El incremento en el espesor de la película de abajo hacia arriba (Fig. 3.17), cuando se deposita sobre substratos fijos de aproximadamente 1 m de altura, es tolerable. Si el depósito se efectúa sobre substratos planos o cilíndricos colocados sobre un tornamesa, y bajo radiación solar, el crecimiento uniforme de la película sobre regiones a la misma altura está asegurado. Además, el movimiento puede mejorar la uniformidad de la temperatura (y por consiguiente la uniformidad del espesor) en dirección vertical.

Recubrimientos Controladores Solares.

De acuerdo con las propiedades descritas en secciones anteriores de este capítulo, las películas delgadas de PbS son adecuadas para ser usadas como recubrimientos controladores de la radiación solar, depositándolos sobre los vidrios de las ventanas de edificios. Los beneficios que se obtienen con el uso de recubrimientos controladores solares en edificios son principalmente el ahorro energético, debido a una sustancial disminución del tiempo de operación de los sistemas de acondicionamiento de espacios, además de dar a éste una apariencia estética, armoniosa con el medio circundante.

En base a la experiencia obtenida en este estudio (depósito fotoacelerado por radiación solar), se propone que los recubrimientos cuya función sea la de control solar, sean producidos sobre el lado interior de pares de hojas planas de vidrio, bajo techos difusivos transparentes, con sustratos fijos si el depósito se efectúa al medio día en lugares tropicales. Se obtendrá un depósito similar al de la curva de la hoja de ATRAS mostrada en Fig. 3.17, con una variación en $T^*(vis)$ de $\approx 2.5\%$ en 1 m de altura y los colores por reflexión variarían entre oro y oro-púrpura. La $T^*(vis)$ y el color por reflexión pueden modificarse incrementando o disminuyendo el tiempo de depósito (espesor de películas), lo que permite la obtención de recubrimientos con propiedades específicas que se ajusten a las distintas condiciones climatológicas de las latitudes donde se pretendan emplear estos recubrimientos.

Dispositivos de Conversión Fototérmica.

El depósito fotoacelerado por radiación solar de películas delgadas de PbS sugiere que nuevas tecnologías de colectores solares de tubos evacuados pueden ser intentadas, diferentes de aquellas que emplean películas de acero inoxidable-cobre-carbono depositadas por "pulverización magnética" [11] o películas de plata-níquel-carbono obtenidas por el método químico/electroquímico/pirólisis [123].

Una posibilidad consiste en obtener, sobre tubos de vidrio, películas delgadas de PbS por depósito fotoacelerado, sobre la que se podría depositar una película antirreflectiva de ZnO o SnO₂ por rocío pirolítico, con lo que se alcanza una absorbancia solar, α_s , de 0.93 y una emitancia térmica, ϵ_T , de 0.16 sobre sustratos planos [109]. Estos tubos pueden ser sellados al vacío dentro de una cubierta de vidrio, con los que se obtendría un colector solar de tubos evacuados vidrio-vidrio con superficie absorbidora selectiva del lado exterior del tubo interior. Una opción más simple consiste en obtener el

recubrimiento de PbS, químicamente depositado acelerado por radiación solar, sobre el lado interior de un tubo de vidrio (segunda superficie), sellándolo al vacío dentro de una cubierta de vidrio. Con este último diseño de colector solar de tubos evacuados vidrio-vidrio se evita el problema de posible degasificación del recubrimiento, por el hecho de estar sobre el lado interior del tubo interior. Sin embargo, las curvas de correlación de la Fig. 3.1 muestran que debido a que los valores límite de $R^*(IR)$, $R^*(vis)$ y $R^*(TOT)$ permanecen en $\approx 25\%$ para $T^*(vis) \approx 0$, no es posible obtener valores de α_s mayores de 0.75 (es decir, $A_s \approx 75\%$) con solo películas delgadas de PbS, como se requiere para aplicaciones de conversión fototérmica. Una alternativa para aumentar α_s consiste en aplicar un segundo recubrimiento de Cu_xS , con lo que se podrían obtener resultados muy interesantes, aunque es dudoso que se puedan lograr $\alpha_s > 0.9$, como se requiere para dispositivos antes citados. Esta posibilidad se estudiará en el capítulo siguiente.

Fotodetectores.

Las películas delgadas de PbS pueden ser empleadas también en aplicaciones de fotodetección, dadas sus propiedades de fotorrespuesta ilustradas en la Fig. 3.18. Estas películas tal como son preparadas son débilmente fotoconductoras, debiendo ser sometidas a un tratamiento de horneado (post-depósito) a baja presión y en atmósfera de oxígeno, para mejorar sus características fotoconductoras [57, 104], para lograr razones de conductividad bajo iluminación / oscuridad mayores a 100, a temperatura ambiente. Estudios de espectroscopia electrónica Auger revelan que la "sensibilización" mediante el tratamiento de horneado de las películas delgadas de PbS, involucran la evaporación de azufre y la presencia dominante de oxígeno (más del 50% atómico) en la superficie a través de la formación de fases de óxidos, tales como PbO , PbO_2 y $PbO.PbO_2$ [124].

Recubrimientos Decorativos.

En la industria del vidrio algunos compuestos de plomo han sido empleados para incrementar el índice de refracción del vidrio, tomando un lustre más brillante, particularmente en el caso de *crystal-cut* [114] y como un ingrediente para impresión sobre artículos de vidrio [115, 116]. Los agradables colores por reflexión (Fig. 3.13 y 3.14) que pueden obtenerse sobre el vidrio, ofrecen algunas posibilidades de aplicación en artículos decorativos de vidrio, tales como floreros, lámparas, etc. El depósito fotoacelerado de películas de PbS sobre vidrio puede ser muy útil en este contexto, dada la variedad de tonos que es posible obtener, tales como plata y

oro, oro y púrpura, etc., si el depósito es hecho bajo condiciones de iluminación no uniforme. Un segundo recubrimiento de una película delgada de Cu_xS sobre la de PbS ofrecería una mayor variedad de tonos dependiendo del tiempo de depósito de las películas. Una ventaja más consiste en que los recubrimientos obtenidos mediante la técnica de "baño químico" pueden obtenerse tanto del lado interior como del exterior de sustratos de vidrio, y/o del lado interior de artículos de vidrio de doble pared (con una separación entre ellas mayor de 2 mm). Estos recubrimientos pueden protegerse de la acción del medio ambiente y de un eventual rayado, mediante el uso de una capa polimérica resistente. Las modificaciones que implica la cubierta protectora sobre las propiedades ópticas (transmitancia y la reflectancia) de estas películas, han sido discutidas en [125].

Impresión de Imágenes.

Los resultados obtenidos en los depósitos hechos bajo radiación no-uniforme, sugieren la posibilidad de aplicar esta técnica de depósito, depósito fotoacelerado, en la impresión de imágenes sobre superficies de vidrio. La forma imprimir una imagen sobre un sustrato, consiste en proyectar la imagen sobre el sustrato de vidrio plano, mediante un proyector de transparencias o mediante la colocación de positivos y/o negativos directamente sobre el sustrato sobre el que se desea hacer la impresión. El objetivo es lograr que sobre el sustrato existan zonas iluminadas y zonas no iluminadas o menos iluminadas, produciendo los contrastes de iluminación suficientes para que el espesor de película (y por lo tanto su color por reflexión) sea distinto en cada zona, logrando con esto la impresión de la imagen deseada. El principal problema consiste en encontrar la diferencia en intensidades óptima, entre las regiones oscuras e iluminadas, de tal manera que se obtenga el mayor contraste posible en la imagen impresa, de lo contrario se obtendrá un pobre contraste, por ejemplo, púrpura sobre fondo oro-púrpura ó azul sobre fondo azul-púrpura.

Una forma simple de lograr la impresión de imágenes consiste en tener la imagen deseada sobre un acetato, el cual será colocado sobre la hoja que recibe la radiación solar directa, es decir, sobre la que se desea imprimir la imagen, exponiendo este arreglo a la radiación solar, en la forma citada en secciones anteriores. El contraste, por reflexión, de la imagen obtenida es controlado mediante el tiempo de depósito.

3.7. CONCLUSIONES.

En este capítulo se ha reportado el depósito fotoacelerado de películas delgadas de PbS a partir de baños químicos y sus posibles aplicaciones.

Se ha establecido que las propiedades ópticas de las películas delgadas de PbS, químicamente depositadas, pueden ser calculadas si se dispone del valor de la transmitancia integrada en el intervalo del visible, $T^{\cdot}(\text{vis})$, haciendo uso de las correlaciones empíricas dadas por las ecs. 3.8 - 3.11. La $T^{\cdot}(\text{vis})$ puede ser calculada si se dispone de una fotorresistencia de CdS (LDR), mediante las ecuaciones 3.12 - 3.14. Lo anterior permite estimar las propiedades de T^{\cdot} y R^{\cdot} para los intervalos (vis) e (IR) y A^{\cdot} , sin la necesidad de recurrir al uso de los costosos equipos de caracterización óptica (espectrofotómetros).

La incidencia de radiación (solar o artificial) influye de manera notable en la velocidad de crecimiento de las películas delgadas de PbS, aumentándola de manera considerable. El incremento en la temperatura de baño acelera también el proceso de depósito, con lo que un determinado espesor de película de PbS se puede obtener en tiempos de depósito relativamente pequeños, realizando los depósitos bajo iluminación (solar o artificial), comparado con los tiempos de depósito bajo sombra.

Se ha establecido que el mecanismo del depósito fotoacelerado es un efecto combinado del depósito termoactivado debido a la elevación de la temperatura del baño por conversión fototérmica, y del depósito fotoactivado de los iones Pb^{2+} y S^{2-} en la superficie de la película de PbS iluminada.

Se han observado claramente ambos fenómenos, el depósito termoactivado sobre los sustratos V (variación de la $T^{\cdot}(\text{vis})$ con la altura del sustrato, a mayores temperaturas en la parte superior le corresponde un valor menor de $T^{\cdot}(\text{vis})$, ver Fig. 3.17), y el depósito termoactivado sobre la superficie cilíndrica (sustrato W, variación de la $T^{\cdot}(\text{vis})$ siendo menor en la región iluminada y aumentando sistemáticamente con la posición angular, hasta ser máxima en la región opuesta, ver Fig. 3.16)

Las aplicaciones más importantes de las películas delgadas de PbS podrían ser: como *recubrimientos controladores solares* dada su variedad de colores que ofrece por reflexión, cuando es vista bajo luz diurna por el lado del sustrato, y el rango de niveles de transmitancia de radiación solar y visible, ver Tabla 3.3; en *dispositivos de conversión fototérmica* su aplicación como película individual está fuertemente limitada por su alta reflectancia, la cual es superior al 20%, su aplicación en estos dispositivos

podría resultar más atractiva si se emplea como parte de un recubrimiento multicapa, los cuales podrían ser $\text{PbS-Cu}_x\text{S}$, $\text{Cu}_x\text{S-PbS}$, etc.; en *sistemas fotodetectores* dadas sus aceptables propiedades de fotorrespuesta; su aplicación como *recubrimientos decorativos* tiene gran futuro, dados los llamativos colores que por reflexión ofrecen, además de la posibilidad de ser depositados sobre cualquier geometría del sustrato (tubular, cilíndrica, helicoidal, etc); y finalmente, su más novedosa aplicación, la cual consiste en la *impresión de imágenes*, basada en el depósito bajo iluminación no uniforme, mediante la obtención de distintos espesores (distintos colores) de películas sobre un mismo sustrato.

Mientras que las aplicaciones fototérmica, de control solar y de fotodetección de las películas delgadas de PbS, no necesariamente requieren de la mayor velocidad de depósito alcanzable con el depósito fotoacelerado, en las nuevas aplicaciones en recubrimientos decorativos y técnicas de impresión de imágenes, el crecimiento de las películas delgadas en las regiones iluminadas está basado en el depósito fotoacelerado.

CAPITULO 4. PELICULAS MULTICAPA.

4.1. INTRODUCCION.

El uso de películas delgadas químicamente depositadas de Cu_xS y PbS sobre sustratos de vidrio, como recubrimientos controladores solares y otras aplicaciones, se ha discutido en los capítulos 2 y 3. En este capítulo se propone el uso de películas delgadas en estructuras multicapa como materiales potencialmente aplicables en el aprovechamiento de la energía solar, control y absorción solar. Se presenta un estudio sistemático de la variación de la transmitancia, reflectancia y absorptancia de energía en el intervalo del espectro solar ($0.35 - 2.5 \mu\text{m}$), de películas delgadas de $\text{PbS-Cu}_x\text{S}$ y $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-Cu}_x\text{S}$ (arreglos en multicapa), químicamente depositadas sobre sustratos de vidrio, como una función del tiempo de depósito de las capas "sustrato" de PbS y Bi_2S_3 . Los resultados nos permitirán elegir el tiempo de depósito de las películas cuyas propiedades ópticas permitan su aplicación como controladores solares (en el diseño arquitectónico de fachadas de edificios), y como recubrimientos absorbedores solares para aplicaciones de conversión fototérmica de la energía solar (colectores solares tubulares evacuados, por ejemplo). Debe mencionarse que el proceso de depósito empleado ofrece la posibilidad de obtener películas delgadas tanto del lado exterior como del lado interior de superficies cilíndricas en sus varias geometrías (U, W, Z o helicoidal), entre otras.

¿ Porqué Películas en Multicapa ?

La propuesta de usar arreglos de películas delgadas en multicapa surge de la necesidad de mejorar y ofrecer mayor versatilidad en las propiedades ópticas de los recubrimientos producidos, y dadas las siguientes consideraciones:

(a). Control Solar.

- Los recubrimientos de Cu_xS aunque exhiben características cercanas a las "ideales", no es posible la obtención de espesores de película mayores de $0.25 \mu\text{m}$, dado que para espesores mayores la adhesión de la película al sustrato es pobre. Por lo anterior, el valor límite inferior de $T(\text{vis})$ es de $\sim 25\%$, aunque la $T(\text{IR})$ puede ser menor del 10%. En regiones tropicales, una $T(\text{vis})$ del orden del 10% es suficiente para proporcionar el nivel adecuado de

Iluminación al interior de edificios durante el día, por lo que la entrada de un exceso de iluminación calentará su interior, siendo necesaria la eliminación de este calor por medio de sistemas de acondicionamiento de espacios. La situación anterior puede ser evitada por el uso de recubrimientos en multicapa, por ejemplo.

- Con los recubrimientos de PbS es posible obtener $T^{\cdot}(\text{vis})$ menores del 10%, con valores de $T^{\cdot}(\text{IR})$ y $R^{\cdot}(\text{vis})$ relativamente grandes, a pesar de lo cual, estos recubrimientos operarán en forma más eficiente que los vidrios entintados (comerciales) desde los puntos de vista lumínico y térmico.

- Consideraciones similares a las hechas para el caso de recubrimientos de PbS, pueden hacerse para el caso de recubrimientos de Bi_2S_3 .

- Se ha observado que el depósito de una capa muy delgada de PbS reduce considerablemente el periodo de incubación del proceso de depósito de las películas delgadas de Cu_2S , mejorando la estabilidad química y mecánica de éstas [88]. Los valores de $T^{\cdot}(\text{vis})$ obtenidos de esta manera deberán ser considerablemente menores. Además, se ampliará el intervalo de colores que estos recubrimientos ofrezcan por reflexión. Comportamientos similares para el caso en el que la primera película depositada sea de Bi_2S_3 , son esperados.

(b). Absorción Solar.

- La alta transmitancia en los intervalos espectrales vis e IR, y por lo tanto en el intervalo tot, debe ser abatida, lo cual es difícil de lograr aumentando el espesor de las películas monocapa (dados los problemas de desprendimiento o de adición de la fase hidróxido). Una atractiva posibilidad es ofrecida por los arreglos de películas en multicapa.

- Debe también ser disminuida al mínimo la reflectancia de las películas constituyentes de los recubrimientos, de tal forma que la absorptancia solar de éstos se aproxime lo más posible a la unidad.

4.2. DEPOSITO DE LAS PELICULAS

a. Películas delgadas de PbS.

La composición del baño para el depósito de películas delgadas de PbS de buena calidad, fué la composición X (ver Tabla 3.1, cap. 3). El tiempo de depósito fué de 45 min. a 135 min., a temperatura de baño de 25 °C.

b. Películas Delgadas de Bi_2S_3 .

Se debe mencionar que el Bi_2S_3 es conocido como un compuesto extremadamente insoluble, debido a que su producto de solubilidad es $1.8 \times 10^{-99} \text{ mol}^5 \text{ dm}^{-15}$ [126]. Lo anterior significa que el depósito químico de este material, puede obtenerse a partir de concentraciones bajas de los iones constituyentes de la solución. Aún cuando el Bi_2S_3 es un material conocido y usado como fotodetector desde 1917 [127], con una brecha de banda de 1.3 eV [105], su estudio como material útil para aplicaciones relacionadas con la energía solar fué iniciada hasta el año de 1978 cuando películas delgadas de sulfuro de bismuto fueron desarrolladas, primero por formación anódica [128] y después por depósito en baño químico [129, 130], para su aplicación en celdas solares fotoelectroquímicas. Recientemente se ha reportado la obtención de películas fotoconductoras de Bi_2S_3 de alta calidad [131, 132], las cuales tienen un futuro promisorio desde el punto de vista de su aplicación en energía solar.

Para el depósito de las películas delgadas de Bi_2S_3 , el primer problema a resolver es la preparación de la solución de Bi^{3+} . Las sales de Bi(III) se hidrolizan en agua, obteniendo suspensiones coaguladas de oxosales. Por ejemplo, el nitrato de bismuto pentahidratado, $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, coagula en agua mediante la formación del oxonitrato. Sin embargo, esta sal de bismuto puede ser disuelta en trietanolamina (TEA) [129]. Los iones S^{2-} para este baño son suministrados por la tioacetamida (TA), la cual fué usada como agente sulfidante, dado que las películas obtenidas mediante el uso de la tiourea (como agente sulfidante) resultaron ser extremadamente delgadas para cualquier posible aplicación tecnológica.

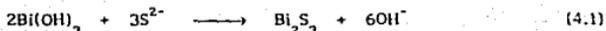
La composición del baño (solución) empleada en este estudio, para la obtención de películas delgadas de Bi_2S_3 con espesores de aproximadamente 0.15 μm a temperatura ambiente, consistió de:

- 10% de solución 0.5 M de nitrato de bismuto (III) pentahidratado,
- 8% de solución al 50% de trietanolamina (TEA),
- 8% de solución 0.5 M de tioacetamida (TA), y
- Agua destilada en cantidad suficiente para completar un volumen de solución de 100 ml.

La solución de nitrato de bismuto usada, fué preparada disolviendo 24.25 gr. de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (grado reactivo analítico) en 65 ml. de trietanolamina (TEA) al 50%, adicionando agua destilada y desionizada en

cantidad suficiente para completar un volumen de 100 ml. La concentración de la solución así obtenida es 0.5 M. Los porcentajes dados se han estimado en base volumétrica.

El proceso de depósito de películas delgadas de sulfuro de bismuto es similar mucho a los descritos en capítulos anteriores (para el caso de PbS y Cu_2S), es decir, se requiere de una *fase de nucleación*, en la cual una capa de hidróxido de bismuto se deposita sobre la superficie del sustrato, una *fase de crecimiento*, la cual es iniciada a través de la siguiente reacción:



y una *fase terminal*, la cual marca el término del depósito. La presencia de la fase hidróxido de Bismuto puede ser distinguida por la apariencia de cierta turbidez color café que aparece antes de que la solución se torne completamente café, cambiando finalmente a un café oscuro. Se ha encontrado que la adición de NaOH o $\text{NH}_3(\text{aq.})$ para elevar la velocidad de reacción, conduce a la obtención de películas delgadas de sulfuro de bismuto a las cuales se les ha incorporado la fase hidróxido de bismuto. La incorporación de la fase hidróxido es detectada por la apariencia gris de la película, en lugar de la apariencia café oscura característica de las películas de buena calidad, cuando son observadas por reflexión.

La fase terminal de las películas delgadas de sulfuro de bismuto químicamente depositadas se manifiesta de la siguiente forma; las películas alcanzan cierto espesor, dependiendo de la composición del baño, después de lo cual la película comienza a desprenderse del sustrato. Se ha observado que la adherencia de la película al sustrato es menor en los meniscos que en el resto de la misma. Es posible que el desprendimiento de la película ocurra durante el proceso de lavado de la película, si este no se efectúa con la rapidez y cuidado suficientes.

Es posible obtener mayores espesores de película, mediante el depósito sucesiva usando baños frescos cada vez.

Películas delgadas de Bi_2S_3 fueron obtenidas en el intervalo de tiempo de 90 min. a 480 min., a temperatura de baño de 25 °C. Si el tiempo de depósito excediera los 480 min., aumenta el riesgo de que la película se desprenda del sustrato al sacarla de la solución o durante el proceso de limpieza.

c. Películas delgadas de Cu_xS .

La composición de baño empleada para el depósito de las películas delgadas de Cu_xS es la misma que se usó en el estudio descrito en el capítulo 2 (sección 2.3). Estas películas fueron depositadas como segunda capa sobre películas "substrato" de PbS y de Bi_2S_3 previamente depositadas sobre los substratos de vidrio correspondientes. Su tiempo de depósito fue de 120 min. a temperatura de baño de 50 °C.

Substratos.

El depósito de las películas preparadas para este estudio, fueron hechos sobre substratos de vidrios para microscopio (portaobjetos) de dimensiones 75 mm x 25 mm x 1 mm, soportados verticalmente dentro de vasos de precipitado de 50 ml.

También se prepararon películas en multicapa sobre vidrio comercial de 4 mm en áreas de aproximadamente 0.01 m². Las películas depositadas sobre estos substratos fueron aquellas que presentaron las mejores propiedades ópticas, desde el punto de vista de su aplicación como superficies selectivas absorbedoras solares (mayor absorción solar).

Proceso de horneado.

Los recubrimientos multicapa preparados de la manera descrita anteriormente, fueron sometidos a un proceso de horneado, el cual consiste en introducir las muestras dentro de un horno dentro del cual la temperatura permanecerá constante en 150 °C durante aproximadamente 30 min. La atmósfera dentro de la cámara está constituida por aire.

El proceso de horneado reduce significativamente la transmitancia infrarroja solar y la emitancia térmica de las películas Cu_xS (y por lo tanto de los recubrimientos multicapa, dado que contienen una película de Cu_xS), acompañada de una importante reducción en su resistencia de cuadro.

4.3. CARACTERIZACION.

Óptica.

Para las mediciones ópticas, la película de uno de los lados de los substratos planos fue removida mediante el uso de escobillones de algodón mojados en HNO_3 y/o HCl . La transmitancia óptica, T (%), en el intervalo de longitudes de onda de 0.35 a 2.5 μm , para incidencia del lado del substrato y para incidencia del lado de la película, fue obtenida con un espectrofotómetro Shimadzu UV 365. El medio por el que cruza el rayo de referencia es aire. La reflectancia especular de las películas R (%), casi normal (incidencia de -

5^o), fue medida teniendo en el rayo de referencia un espejo aluminizado de primera superficie. Las mediciones de reflectancia también fueron hechas para incidencia del lado del sustrato y para incidencia del lado de la película.

Los datos de transmitancia y reflectancia de las muestras así como los de irradiancia espectral (EA, W m⁻² (μm)⁻¹) para un espectro solar con dos masas de aire (AM2) [2], fueron usados para el cálculo de la transmitancia T^{*} y reflectancia R^{*} integradas en los intervalos espectrales uv (ultravioleta, 0.35 - 0.4 μm), vis (visible, 0.4 - 0.7 μm), ir (infrarrojo, 0.7 - 2.5 μm) y tot (total, 0.35 - 2.5 μm, espectro de la radiación solar para AM2 que representa aproximadamente el 98% de la energía contenida). Las ecuaciones de Integración usadas para este efecto, son las ecuaciones 2.4 y 3.5 dadas en los capítulos 2 y 3 respectivamente.

La cantidad total de radiación solar absorbida por la muestra, está dada por la ecuación

$$A = 100 - (R^*(\text{tot}) + T^*(\text{tot})) \quad (4.2)$$

En este estudio, se definirá una absorbancia solar A1 para las muestras depositadas sobre sustratos planos, la cual está dada por la ec. 4.2, y una absorbancia solar A2 correspondiente al valor proyectado de absorbancia solar para muestras depositadas del lado interior de tubos de vidrio, cuya aplicación será en colectores solares tubulares vidrio - vidrio. En la estimación del valor de A2, se ha considerado que la cantidad de radiación solar transmitida hacia el interior del tubo, T^{*}(tot), en el punto de incidencia, es parcialmente reflejada por el recubrimiento en el punto diametralmente opuesto del lado interior del tubo, siendo absorbida casi completamente por el recubrimiento debido a reflexiones múltiples y al relativamente alto valor de absorbancia solar del mismo. De acuerdo con lo anterior y asumiendo, por simplicidad, que R^{*}(tot) y A1 tienen aproximadamente el mismo valor para incidencia del lado del sustrato y para incidencia del lado de la película, se propone que el valor de A2 sea calculado mediante la siguiente ecuación:

$$A2 = 100 - R^*(\text{tot}) - T^*(\text{tot}) \cdot \left(1 - \frac{R^*(\text{tot})}{100}\right) \cdot \left(1 - \frac{A1}{100}\right) \quad (4.3)$$

A pesar de que la forma más común de expresar los valores de absorbancia solar (α_{solar}) es como fracción decimal, cuando la incidencia es hemisférica, en este capítulo los valores de absorbancia serán expresados en forma porcentual, para ser consistentes con los otros parámetros de control

solar, además de denotar con esto que tales parámetros fueron calculados para incidencia normal.

Si consideramos que los vidrios recubiertos además de transmitir hacia el interior de edificios la cantidad $I_T(\text{tot})$, radian hacia el interior aproximadamente el 25% de la energía que absorben [133], es posible escribir una ecuación para calcular la cantidad de radiación total, $I(\text{int})$, que se transmite al interior de edificios considerando el efecto de rerradiación de los recubrimientos. Dicha ecuación es la siguiente

$$I(\text{int}) \approx I_T(\text{tot}) + A_l / 4 \quad (4.4)$$

La aplicación principal de los valores estimados mediante ésta ecuación, es en el diseño de edificios en los que se emplean estos recubrimientos sobre los vidrios de sus ventanas, como controladores solares.

En este estudio se midió también la emitancia térmica, ϵ_{th} , de los recubrimientos en multicapa que poseen los mayores valores de absorptancia. No se hicieron mediciones de emisividad para todas las muestras, puesto que para ello es necesario que sean preparadas sobre sustratos de mayor área (sustratos de 10 cm. x 10 cm.). La medición se efectuó mediante un *emisómetro* mod. AE de Devices & Services Co.

Eléctrica.

Las mediciones eléctricas de las películas delgadas preparadas en este estudio, consistieron en la determinación de la resistencia de cuadro de las muestras. El procedimiento y el equipo usado para la medición de ésta propiedad son los mismos que los descritos en capítulos anteriores (§ 2.5 y § 3.4)

La resistencia de cuadro de los recubrimientos multicapa resultó ser del orden 150 Ω/\square para prácticamente todos los recubrimientos recién preparados, es decir, antes de ser sometidos al proceso de horneado. Tal valor de resistencia de cuadro corresponde al valor reportado en el capítulo 2 (Tabla 2.2) para las películas de Cu_xS depositadas a 50 °C (tiempo de depósito aproximado de 120 min.). Se encontró que la resistencia de cuadro, r_{\square} , para los recubrimientos multicapa de $\text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_x\text{S}$ y de $\text{PbS} - \text{Cu}_x\text{S}$ es independiente del espesor de las películas "sustrato", Bi_2S_3 y PbS respectivamente, y que solo depende del espesor de la película de Cu_xS , el cual es igual para todos los recubrimientos de este estudio.

La resistencia de cuadro para ambos tipos de recubrimientos después de haber sido sometidos al proceso de horneado a 150 °C por 30 min., se encuentra en el intervalo de valores de 35 - 45 Ω/□.

4.4. ESTABILIDAD DE LAS PELICULAS MULTICAPA.

Adhesión.

Todos los recubrimientos de $PbS - Cu_xS$ y de $Bi_2S_3 - Cu_xS$, así como los recubrimientos monocapa tienen la adhesión suficiente para ser empleados en las aplicaciones de control solar y de absorción solar. La prueba de adhesión a la cual fueron sometidos los recubrimientos consistió en adherir fuertemente una cinta adhesiva (asegurando que la adhesión fuese lo mejor posible) sobre la superficie de los recubrimientos, procediendo posteriormente a desprenderla. Se observó que todos los recubrimientos preparados tanto multicapa como monocapa (para los tiempos de depósito establecidos en los capítulos y secciones correspondientes), pasan satisfactoriamente la prueba, es decir, no se desprenden del sustrato de vidrio, por lo que se concluye que la adhesión de los recubrimientos sobre los sustratos de vidrio es mayor a la adhesión de los mismos a la cinta adhesiva. Las pruebas se hicieron usando cinta adhesiva "transparente", obteniendo siempre resultados satisfactorios de adhesión de los recubrimientos sobre el sustrato.

Estabilidad Química.

Se encontró que los recubrimientos estudiados son estables químicamente cuando se ponen en contacto con algunos aceites orgánicos (aceites térmicos u otros). Se hicieron pruebas consistentes en la inmersión de los recubrimientos, sin película protectora, en un recipiente conteniendo aceite a 150 °C. Las muestras fueron mantenidas durante tiempos razonables a esas condiciones.

También es posible decir que no se recomienda mantener en contacto directo los recubrimientos con agua, dado que su contacto con ellos durante tiempos prolongados puede afectarlos seriamente (ataque químico).

Estabilidad en Vacío.

Las muestras que presentaron las mejores propiedades de absorción (aquellas cuyos tiempos de depósito fueron de 120 min., fueron sometidas a un proceso que pretende reproducir las condiciones de operación de los recubrimientos en el caso de que fuesen usados como superficies absorbedoras solares en dispositivos de conversión fototérmica de tubos evacuados vidrio - vidrio. Este proceso consistió en introducir las muestras a una cámara en la

que se mantiene un vacío de 1×10^{-3} mbar., y una temperatura de 150°C , durante periodos de tiempo determinados (no muy grandes por limitaciones en el tiempo de operación de los equipos empleados). Las condiciones antes mencionadas son las que se espera actuen sobre la película, si ésta se deposita sobre la superficie exterior del tubo interior de colectores solares tubulares evacuados vidrio - vidrio. Los recubrimientos antes de ser sometidos al proceso descrito, fueron horneadas en atmósfera de aire a 200°C durante 60 min. Después de determinado tiempo bajo las condiciones antes citadas, las muestras fueron sacadas de la cámara (no sin antes restablecer la presión y temperatura ambiente, mediante admisión de aire a la cámara y el uso de agua circulando en circuito cerrado, respectivamente), procediendo inmediatamente a la aplicación de electrodos de plata (en la forma ya conocida) para medir su resistencia de cuadro.

Las propiedades de transmitancia y reflectancia no cambian significativamente con el tiempo de residencia dentro de la cámara a las condiciones establecidas anteriormente. Se observó que la resistencia de cuadro de ambas muestras, disminuye en 25%, lo cual indica que la emitancia de las muestras disminuye ligeramente, sin embargo, tal disminución en la resistencia de cuadro puede deberse a la pérdida de algún elemento presente en las muestras, es decir, se presenta el fenómeno conocido como degasificación. La posible degasificación impediría el uso de estos recubrimientos bajo condiciones de vacío.

4.5. RESULTADOS Y DISCUSION.

En la Fig. 4.1 se muestran los valores de irradiancia espectral de un espectro solar con AM2 junto con las características ideales requeridas para control solar; reflectancia, $R(\text{sc})$ y transmitancia $T(\text{sc})$, establecidas en base a la discusión dada en [20], y las características requeridas para un absorbedor solar ideal; reflectancia, $R(\text{sa})$ y transmitancia, $T(\text{sa})$.

A continuación se describirán las propiedades ópticas más importantes, medidas experimentalmente para las películas delgadas multicapa de $\text{PbS} - \text{Cu}_x\text{S}$ y $\text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_x\text{S}$, enfatizando en sus aplicaciones de control solar y de absorción solar.

a. Películas de $\text{PbS} - \text{Cu}_x\text{S}$.

Los espectros de transmitancia, $T(\%)$, para las muestras testigo de PbS [Fig. 4.2] y para las muestras multicapa de $\text{PbS} - \text{Cu}_x\text{S}$ [Fig. 4.3] con tiempos de depósito de la película de PbS de 45, 75 y 135 min., después ($'$) de

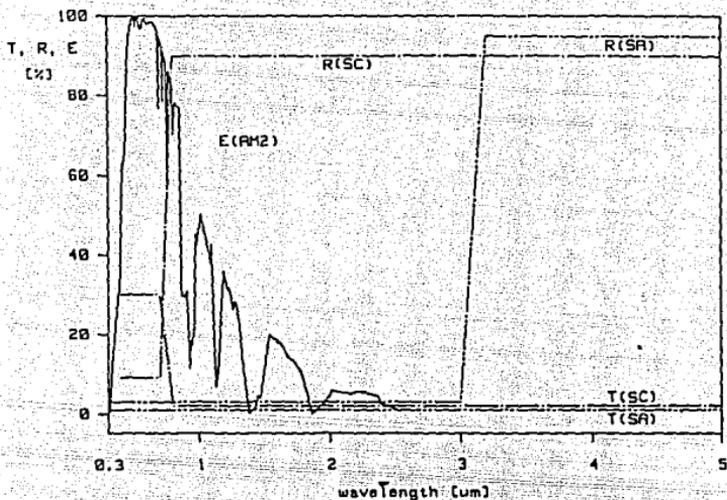


Fig. 4.1 Espectro de radiación solar normalizado para AM2, propiedades ideales de reflectancia y transmitancia para recubrimientos controladores solares y absorbedores solares.

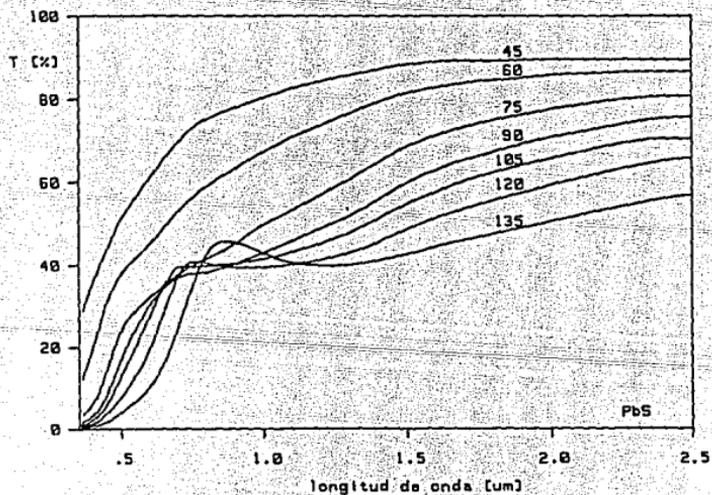


Fig. 4.2. Espectros de transmitancia para muestras testigo de PbS.

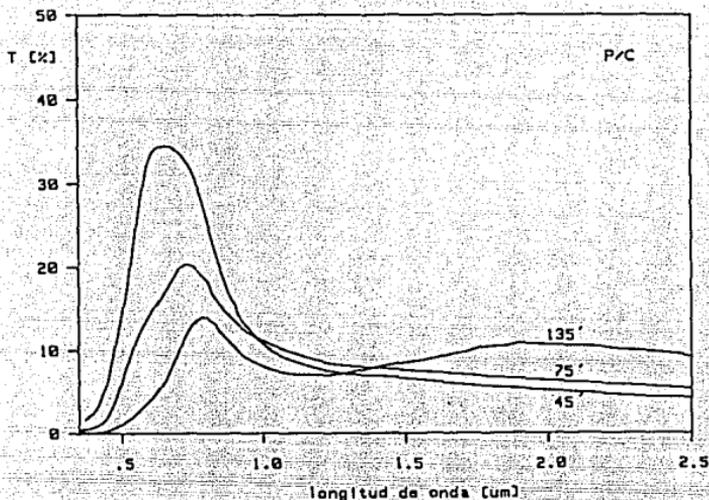


Fig. 4.3. Espectros de transmittancia para muestras de $\text{PbS} - \text{Cu}_x\text{S}$, horneadas ($^{\circ}$), para incidencia del lado del sustrato. Los números sobre las curvas indican tiempo de depósito de la película "sustrato" de PbS .

haber sido horneadas, se observa que la transmittancia en la región del infrarrojo cambia de - 80% para los testigos de PbS , hasta - 10% para las muestras multicapa de $\text{PbS} - \text{Cu}_x\text{S}$. En las Figs. 4.4 y 4.5 se muestran los espectros correspondientes a la reflectancia casi normal (5°), R (%), para las mismas muestras de la Figs. 4.2 y 4.3. El máximo de reflectancia en el visible tiene un significativo corrimiento hacia menores longitudes de onda y la tendencia de la misma a longitudes de onda en el intervalo del infrarrojo es a aumentar, cuando se deposita la película de Cu_xS sobre la película sustrato de PbS . Los espectros mostrados en estas figuras corresponden a incidencia del lado del sustrato.

Las propiedades ópticas integradas de las películas delgadas multicapa de $\text{PbS} - \text{Cu}_x\text{S}$ se presentan en las siguientes Tablas: en la Tabla 4.1 se muestran los valores de transmittancia integrada, T^{\bullet} para los rangos vis, IR y TOR, así como los valores de intensidad transmitida, I_T , para los mismos rangos; en la Tabla 4.2 se tabula los valores de reflectancia integrada, R^{\bullet} , e intensidad reflejada, I_R , para los rangos y para las muestras especificados en

la misma; y la Tabla 4.3 muestra los valores de absorptancia calculados mediante las ecs. 4.2 (películas sobre sustratos planos) y 4.3 (película sobre el lado interior de superficies cilíndricas), así como también los respectivos valores de $I(1/R)$ calculados mediante la ec. 4.4.

Tabla 4.1. Transmitancia integrada e intensidad transmitida para los rangos VIS, IR y TOT, para las muestras de PbS - CuS horneadas.

T. Dep. (min.)	T^* (%)			I_T (%)	
	VIS	IR	TOT	IR	VIS
45	23.80	14.66	18.54	8.05	10.45
60	13.41	12.83	12.96	7.04	5.89
75	10.61	12.75	11.69	7.00	4.66
90	7.59	11.64	9.73	6.39	3.33
105	6.73	11.70	9.39	6.43	2.96
120	6.20	10.99	8.76	6.03	2.72
135	3.16	10.03	6.90	5.51	1.39

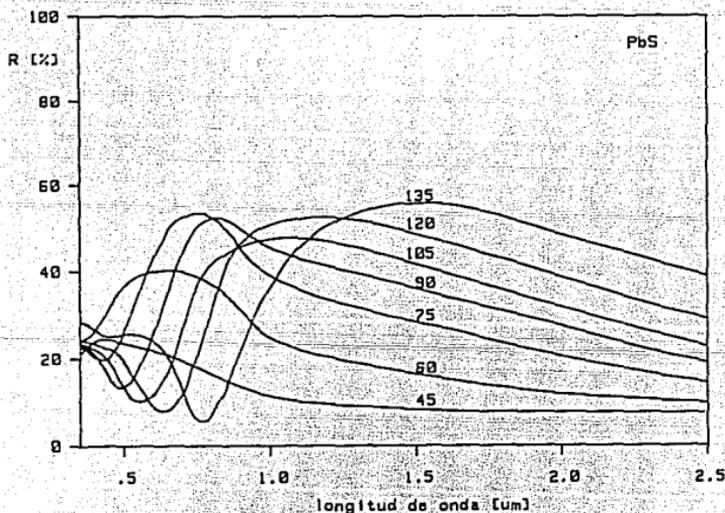


Fig. 4.4. Espectros de reflectancia para muestras testigo de PbS.

Tabla 4.2. Reflectancia integrada e intensidad reflejada para los rangos espectrales vis, IR y TOT de las muestras de PbS -Cu_xS horneadas.

T. Dep. (min.)	R* (%)			I _R (%)	
	vis	IR	TOT	IR	vis
45	10.08	22.83	17.35	12.54	4.43
60	20.74	14.22	17.71	7.81	9.11
75	23.98	13.22	18.53	7.26	10.53
90	23.01	17.20	20.28	9.45	10.11
105	16.61	18.52	18.34	10.17	7.30
120	14.94	19.53	18.01	10.72	6.56
135	18.40	22.60	21.40	12.41	8.08

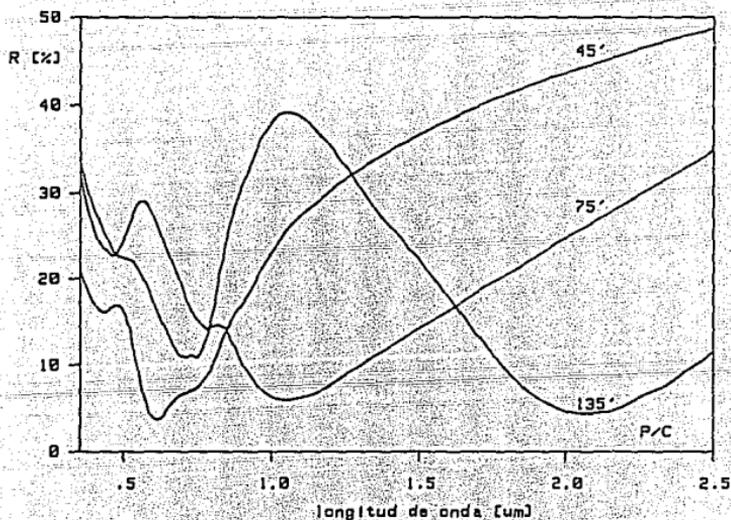


Fig. 4.5. Espectro de reflectancia especular para las mismas muestras de la Fig. 4.3, antes y después de ser horneadas.

Tabla 4.3. Valores de A1, A2 e I(INT), para las muestras de PbS - Cu S horneadas.

T. Dep. (min.)	A1	A2 (%)	I(INT)
45	64.12	76.67	34.57
60	69.33	78.72	30.29
75	69.79	78.29	29.13
90	69.99	77.09	27.22
105	72.26	79.31	27.46
120	73.22	79.88	27.07
135	71.69	76.84	24.83

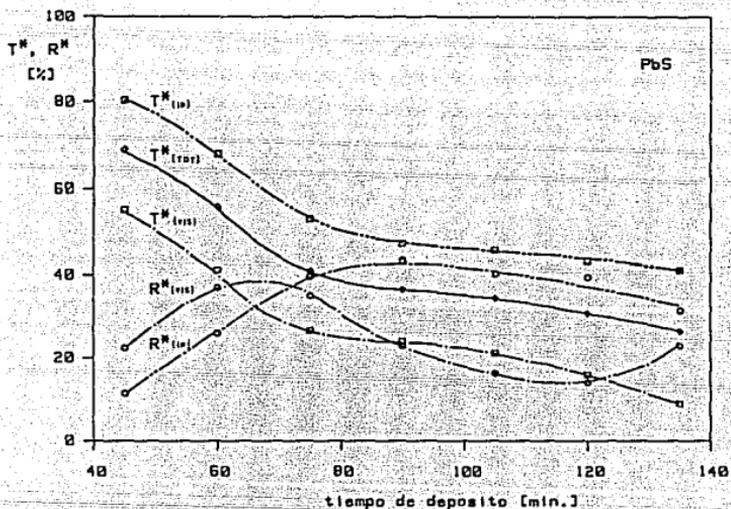


Fig. 4.6. Transmitancia y reflectancia integrada (%) en los rangos VIS, IR y TOT para las muestras testigo de PbS.

En las Figs. 4.6 y 4.7 se han graficado los parámetros de control más importantes para las aplicaciones de control solar, y en la Fig. 4.8 los parámetros correspondientes para aplicaciones de absorción solar. Observece que en general las propiedades ópticas graficadas disminuyen de manera notable, para el arreglo multicapa, por ejemplo, $T^{\bullet}(\text{TOT})$ cambia de 70% a 19% para un tiempo de depósito de 45 min. de la película sustrato, y $R^{\bullet}(\text{TOT})$ cambia de 38% a 19% para un tiempo de depósito de 75 min., reducciones valiosas para aplicaciones solares. Las curvas mostradas en la Fig. 4.8 corresponden a AI, AZ y $R^{\bullet}(\text{TOT})$ como función del tiempo de depósito, para los recubrimientos monocapa de PbS y multicapa de PbS - Cu_2S . Las propiedades mostradas en ésta figura son prácticamente constantes para el caso de la multicapa y mucho mejores desde el punto de vista de aplicaciones solares, respecto a las propiedades correspondientes a las películas monocapa. El significado de tales parámetros será discutido con detalle en § 4.6 y § 4.7, correspondientes a las aplicaciones de estos recubrimientos.

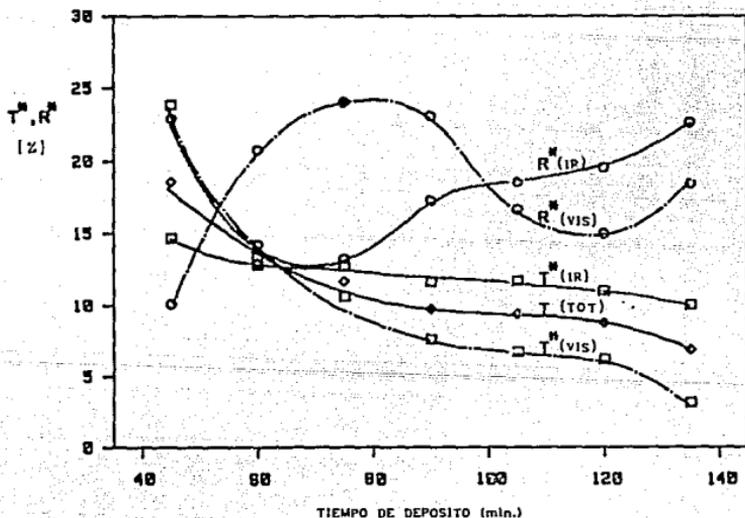


Fig. 4.7. T^{\bullet} y R^{\bullet} para los intervalos vis, IR y TOT para los recubrimientos de PbS - Cu_2S horneados, como función del tiempo de depósito de la película sustrato de PbS. La apariencia por reflexión observada por el lado del sustrato bajo iluminación diurna, cambia de azul - verdoso a los 45 min. a amarillo - verdosa a los 75 min. y púrpura bronceado a los 120 min.

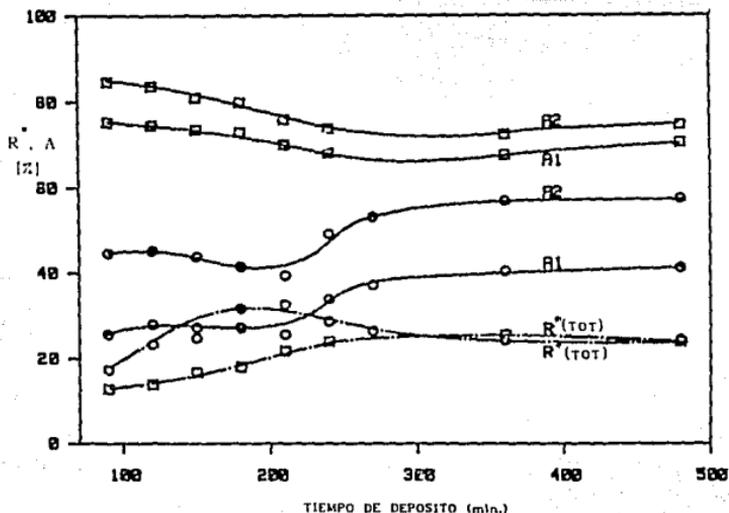


Fig. 4.8. Características de absorbancia solar para los recubrimientos de PbS (o) y PbS - Cu_xS (□), para incidencia del lado del sustrato y para las geometrías plana (A1) y cilíndrica (A2), en función del tiempo de depósito de la película de PbS. Se muestra también la reflectancia total R (tot), la cual constituye la principal limitante al valor de absorbancia (~ 80%).

b. Películas de Bi₂S₃ - Cu_xS.

Los espectros de transmitancia, T (%), para las muestras monocapa Bi₂S₃ [Fig. 4.9] y muestras multicapa de Bi₂S₃ - Cu_xS [Fig. 4.10], para distintos tiempos de depósito de la película de Bi₂S₃, para antes y después (') de ser horneados. Queda demostrada la notable reducción de la transmitancia en el intervalo del infrarrojo de las películas multicapa. En la Figs. 4.11 y 4.12 se muestran los espectros de reflectancia casi normal (5°), R (%), para las mismas muestras. Los espectros mostrados en estas figuras corresponden a incidencia del lado del sustrato.

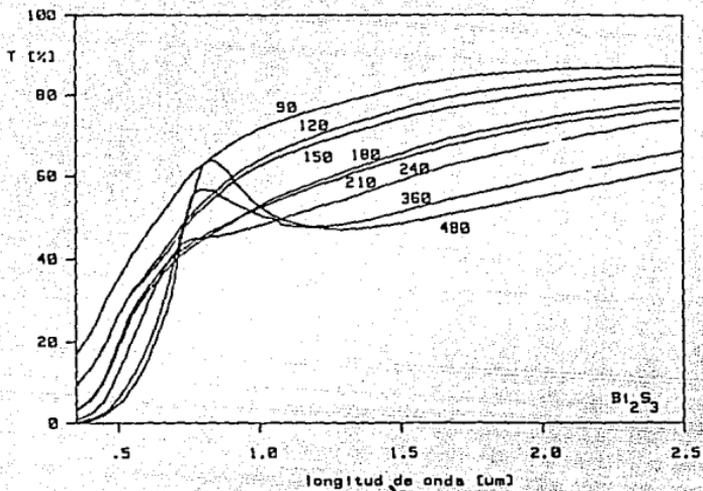


Fig. 4.9. Espectro de transmitancia para muestras testigo de Bi_2S_3 .

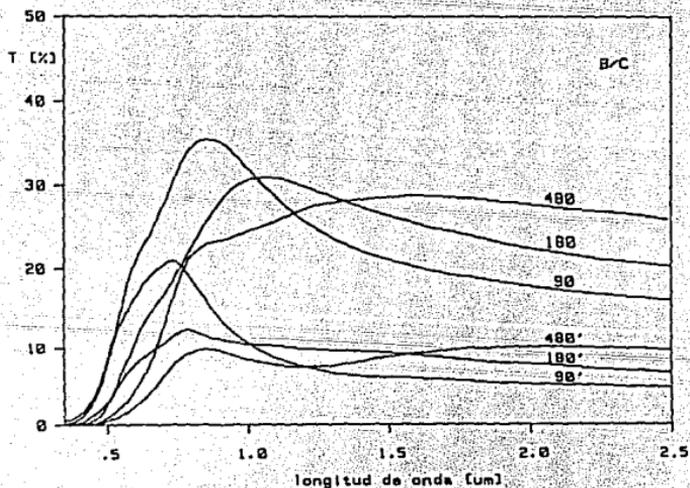


Fig. 4.10. Espectros de transmitancia para muestras de $\text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_x\text{S}$, antes y después (') de hornear. Los números sobre las curvas indican tiempo de depósito de la película "substrato" de Bi_2S_3 .

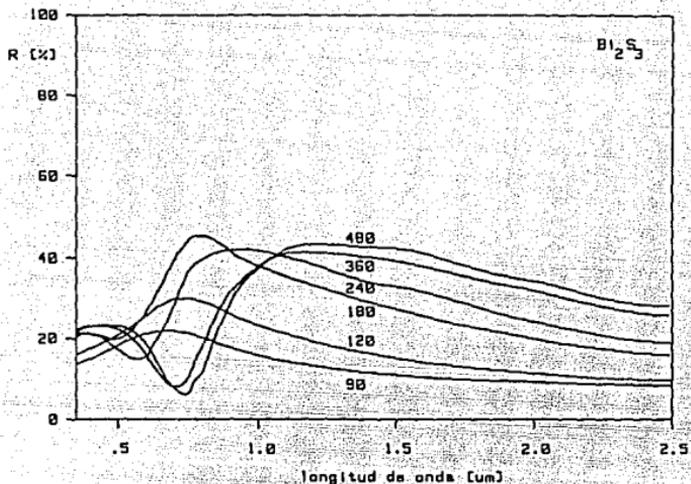


Fig. 4.11. Espectro de reflectancia para muestras testigo de Bi_2S_3 .

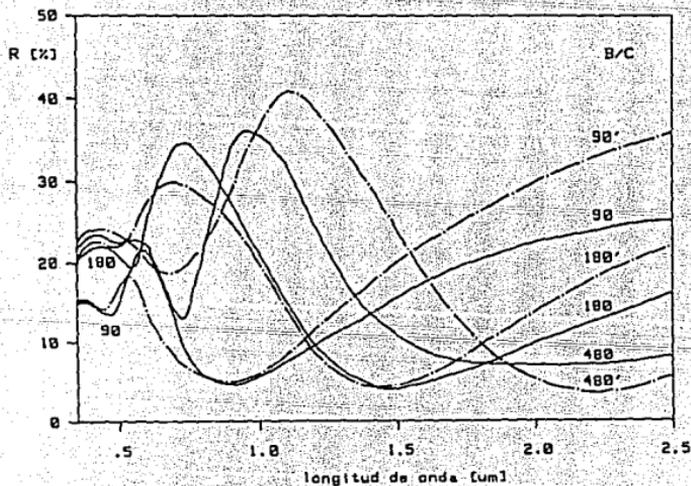


Fig. 4.12. Espectro de reflectancia especular para las mismas muestras de la Fig. 4.10, antes y después de ser horneadas.

Las propiedades de transmitancia y reflectancia de las muestras de Bi_2S_3 y de $\text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_x\text{S}$ horneadas, integradas en los rangos VIS, IR y TOR se grafican en las Figs. 4.13 y 4.14, como una función del tiempo de depósito de la película de Bi_2S_3 . Observa la notable disminución de todos los parámetros, en las películas multicapa, comparadas con las propiedades respectivas de las películas monocapa de Bi_2S_3 . La reflectancia de las muestras multicapa para tiempos de depósito superiores a 220 min., es de -25%, lo cual constituye el principal inconveniente de estos recubrimientos, desde el punto de vista de conversión fototérmica. El comportamiento de las absorbancias A_1 y A_2 , así como de la $R(\text{tor})$ se muestra en la Fig. 4.15, como función del tiempo de depósito de la película de Bi_2S_3 , para los recubrimientos horneados de Bi_2S_3 y de $\text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_x\text{S}$. Se observa de esa figura que las mejores propiedades para la conversión fototérmica de los recubrimientos multicapa, se obtienen a tiempos de depósito menores a 200 min. Una discusión en detalle de las figuras anteriores se dará en la sección siguiente, correspondiente a las aplicaciones de estos recubrimientos.

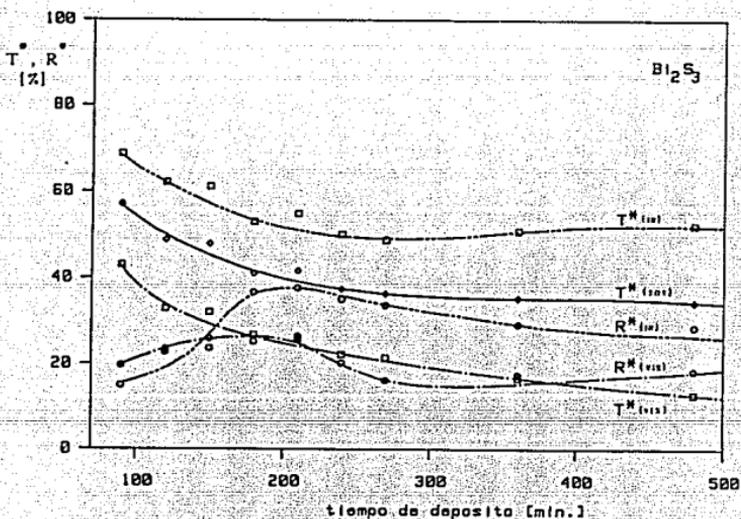


Fig. 4.13. Transmitancia y reflectancia Integrada (%) en los rangos VIS, IR y TOR para las muestras testigo de Bi_2S_3 .

Tabla 4.6. Reflectancia integrada e intensidad reflejada para los rangos espectrales vis, IR y TOT de las muestras de $\text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_x\text{S}$

T. Dep. (min.)	Antes de Hornear					Después de Hornear				
	R			I _R		R			I _R	
	vis	IR	TOT	IR	vis	vis	IR	TOT	IR	vis
90	16.94	9.80	13.16	5.38	7.44	13.80	11.46	12.69	6.29	6.06
120	21.33	10.54	15.73	5.79	9.37	17.37	10.45	13.81	5.74	7.63
150	22.45	13.01	17.47	7.14	9.86	21.73	12.09	16.70	6.64	9.54
180	22.91	17.14	19.93	9.41	10.06	22.47	13.88	17.99	7.62	9.87
210	24.55	19.36	22.00	10.63	10.78	24.65	18.96	21.84	10.41	10.83
240	23.82	25.19	25.13	13.83	10.46	25.80	22.01	23.97	12.08	11.33
360	21.21	25.09	23.58	13.77	9.32	24.44	25.85	25.55	14.19	10.74
480	20.78	20.95	21.17	11.50	9.13	21.45	25.53	23.96	14.02	9.42

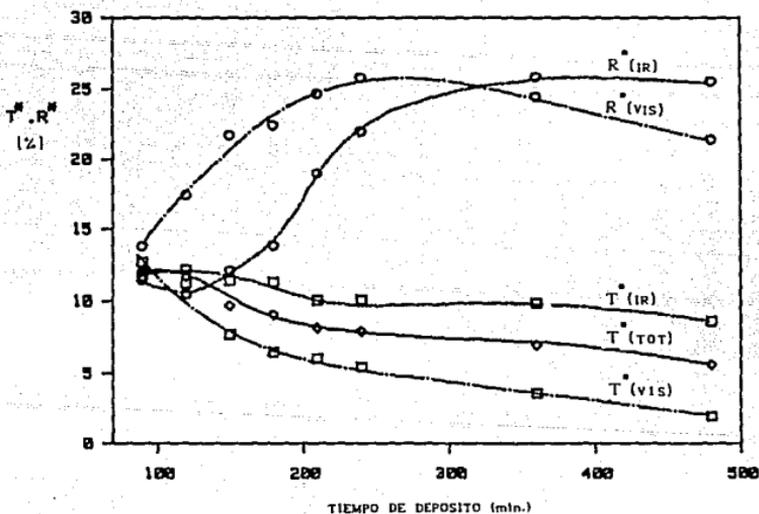


Fig. 4.14. T^* y R^* integradas en los rangos vis, IR y TOT para los recubrimientos de $\text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_x\text{S}$ horneados, como función del tiempo de depósito de la película sustrato de Bi_2S_3 . Su apariencia por reflexión cuando son observados por el lado del sustrato bajo iluminación diurna es verde, teniendo tonos distintos dependiendo del tiempo de depósito.

Tabla 4.7. Valores de A1 A2 e I(1TR), para las muestras de $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-Cu}_x\text{S}$ después de haber sido horneadas.

T. Dep. (min.)	Antes de Hornear			Después de Hornear		
	A1	A2 (%)	1TR	A1	A2 (%)	1TR
90	65.04	79.98	38.06	75.27	84.63	30.86
120	62.94	77.16	37.07	74.55	83.53	30.28
150	63.13	76.10	35.19	73.62	81.01	28.09
180	61.55	73.66	33.91	72.93	79.80	27.31
210	60.85	71.96	32.36	70.00	75.96	25.66
240	56.95	67.93	32.16	68.09	73.75	24.96
360	59.46	70.23	31.86	67.46	72.40	23.86
480	64.14	74.09	30.72	70.43	74.55	23.22

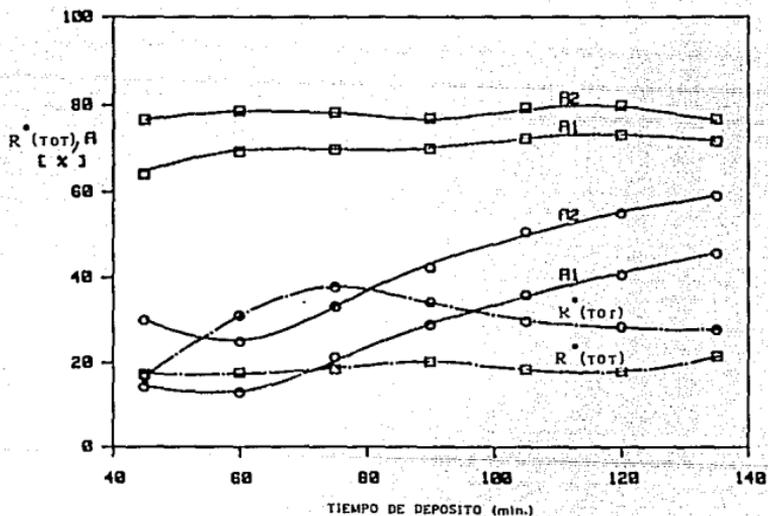


Fig. 4.15. Características de absorción solar para los recubrimientos de Bi_2S_3 (o) y de $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-Cu}_x\text{S}$ (o), para incidencia del lado del sustrato y para las geometrías plana (A1) y cilíndrica (A2), en función del tiempo de depósito de la película de Bi_2S_3 . Se muestra también la reflectancia total R (tor), la cual constituye la principal limitante al valor de absorptancia (~ 85%).

Películas Multicapa Sobre Vidrio Comercial.

Se prepararon una muestra multicapa de $PbS - Cu_xS$ y otra de $Bi_2S_3 - Cu_xS$. Se decidió que el tiempo de depósito de las películas sustrato (PbS y Bi_2S_3) debería ser de 120 min. para obtener las mejores propiedades de absorción (ver Tablas 4.3. y 4.7) de los recubrimientos multicapa. Para este experimento, las películas de Cu_xS fueron depositadas a temperatura ambiente (al igual que las películas sustrato), con un tiempo de duración de 360 min. a 20 °C, tiempo de depósito equivalente (películas de aproximadamente igual espesor) a 120 min. a 50 °C.

El objetivo de este estudio es establecer la diferencia en las propiedades ópticas de los recubrimientos depositados sobre sustratos de vidrio, para dos casos: incidencia del lado del sustrato e incidencia del lado de la película, además de poder medir la propiedad de emisión térmica de tales recubrimientos. Las propiedades de transmitancia y de reflectancia integradas, así como la de absorptancia se presentan para ambas muestras después de haber sido horneadas. La resistencia de cuadro, r_{\square} , y la emitancia de las películas están dadas tanto para antes como para después del proceso de horneado.

Espectros de transmitancia y de reflectancia especular (casi normal S°), para los recubrimientos de $PbS - Cu_xS$ (A) y de $Bi_2S_3 - Cu_xS$ (B) después de ser horneados, para ambos casos de incidencia (*lado del sustrato* y *lado de la película*), se muestran en la Fig. 4.16.

Las propiedades ópticas de las muestras depositadas sobre sustratos de vidrio comercial (4 mm) se tabulan en la Tabla 4.8.

Tabla 4.8 Comparación de las propiedades ópticas de recubrimientos de $PbS - Cu_xS$ (A) y de $Bi_2S_3 - Cu_xS$ (B) sobre sustratos de vidrio para incidencias del "lado del vidrio" (L.V.) y del "lado de la película" (L.P.).

Muestra	Lado de Incidencia	T^* (%)			R^* (%)			(ϵ)			r_{\square} (Ω)		ϵ_{th}	
		VIS	IR	TOT	VIS	IR	TOT	A1	A2	I_{TR}	ANT	DES	ANT	DES
		A	L.V.	0.8	2.4	1.7	21.6	16.9	19.3	79.0	80.3	21.4	-	-
	L.P.	0.8	1.9	1.4	7.8	14.6	11.6	87.0	88.3	23.2	451	32	0.72	0.46
	L.V.	5.4	5.1	5.2	21.7	15.0	18.4	76.5	80.6	24.3	-	-	0.86	0.86
B	L.P.	5.4	5.1	5.2	10.0	21.8	16.7	78.1	82.3	24.7	175	42	0.74	0.48

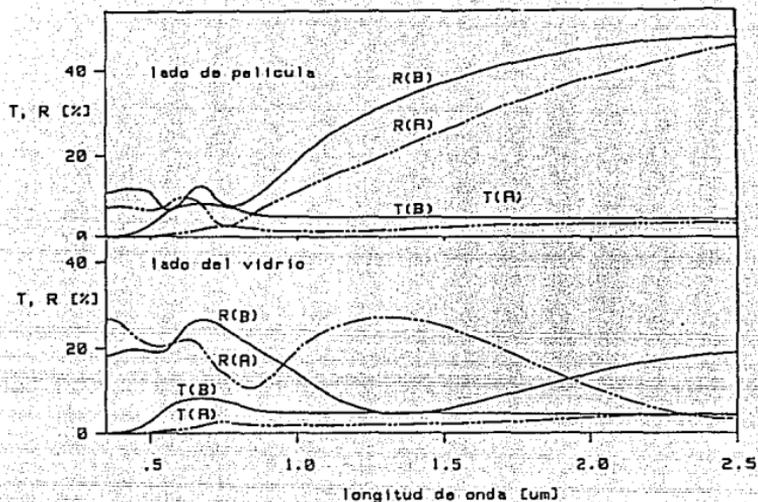


Fig. 4.16. Comparación de los espectros de transmitancia y reflectancia para los modos de incidencia, *lado del sustrato* y *lado de la película*, para los recubrimientos de $PbS - Cu_xS$ (A) y $Bi_2S_3 - Cu_xS$ (B), horneados. Las películas de PbS y de Bi_2S_3 fueron depositadas a $25^\circ C$ con tiempo de deposición de 120 min. Sustratos de vidrio comercial de 4 mm.

4.6. APLICACION EN CONTROL SOLAR.

Las propiedades de control solar de las películas delgadas de Cu_xS y de PbS han sido discutidos ampliamente en los capítulos 2 y 3 respectivamente. El objetivo de su presentación en este capítulo es permitir una comparación precisa de las propiedades exhibidas por las películas de PbS como recubrimientos monocapa, y por los correspondientes recubrimientos bicapa $PbS - Cu_xS$, para el mismo tiempo de depósito de la película de PbS en ambos tipos de recubrimientos.

Las propiedades de las películas delgadas de Bi_2S_3 no han sido presentadas ni discutidas en algún capítulo anterior, por lo que se hará en esta sección.

Como puede observarse de la Fig. 4.13, prácticamente para todo tiempo de depósito de las películas de Bi_2S_3 , la $T^*(\text{vis})$ se mantiene en el rango establecido como deseable (10 - 30 %), excepto para tiempos muy pequeños (menores a 120 min.) o muy grandes (mayores a 500 min.), por lo que es posible adecuar el nivel de transmitancia de acuerdo a la latitud y a las intensidades de radiación solar típicas. La $R^*(\text{vis})$ es relativamente alta respecto de la ideal mostrada en la Fig. 4.1, siendo de 16 a 26 %. La transmitancia en el infrarrojo de este tipo de películas es bastante alta (~ 50 - 60 %), lo cual constituye una de sus principales desventajas. A pesar de que los recubrimientos de películas delgadas de Bi_2S_3 no tienen propiedades que se asemejen suficientemente a los patrones ideales de controladores solares, es posible su uso como tales, dada su versatilidad en cuanto a sus propiedades ópticas; transmitancia en el visible, apariencia coloreada por reflexión de luz diurna, etc., y su fuerte adherencia a los substratos de vidrio, lo cual dá al recubrimiento estabilidad mecánica y química aceptable.

Recubrimientos de $\text{PbS} - \text{Cu}_x\text{S}$.

En la Fig. 4.7 se presenta la variación sistemática en las características ópticas de los recubrimientos multicapa de $\text{PbS} - \text{Cu}_x\text{S}$. Las características ópticas presentadas son: la $T^*(\text{vis})$, la cual controla el nivel de iluminación en el interior de edificios, la $R^*(\text{vis})$, la cual determina la existencia o no de resplandor hacia los alrededores exteriores al edificio, y la $T^*(\text{tot})$, la cual representa el porcentaje de radiación solar transmitida directamente hacia el interior del edificio. Considerando que para aplicaciones de control solar la transmitancia en el visible ($T^*(\text{vis})$) requerida debe ser de 10 - 30 % (rango de transmitancia para el cual existen recubrimientos comerciales disponibles [133]), el máximo tiempo de depósito permisible para el depósito de la película de PbS es de 75 min. para las condiciones de depósito establecidas en § 4.2. Para este tiempo de depósito la $T^*(\text{vis})$ es de $\approx 10\%$ y la $T^*(\text{tot})$ es $\approx 12\%$. Considerando el hecho de que alrededor del 25% de la radiación absorbida en el vidrio con este recubrimiento (ver ec. 4.4) es disipada al interior, la radiación total y la transferencia de calor a través de este hacia el interior, $I(\text{int})$, bajo radiación solar con AM2 es $\approx 30\%$. Sin embargo, para recubrimientos controladores solares es deseable que la $T^*(\text{vis})$ sea mayor que $T^*(\text{IR})$, de acuerdo a lo cual y a la Fig. 4.7 se puede establecer que el tiempo de depósito de la película de PbS no debe ser mayor a 65 min. (tiempo en el cual se observa una inversión de la condición establecida). La condición antes

mencionada solo es posible satisfacerla con los recubrimientos multicapa y no con los recubrimientos monocapa, lo cual puede ser observado en las Figs. 4.6 y 4.7. Para el caso de los recubrimientos monocapa, la transmitancia en la región del infrarrojo solar es de 2 a 3 veces mayor que en la región del visible, cosa que no sucede con los recubrimientos multicapa para los cuales se observa que las curvas correspondientes intersectan en un cierto tiempo, lo cual es indicativo de que sus valores numéricos son semejantes, al menos en cierto intervalo de tiempo de depósito. El tiempo de depósito de 65 min. para la película de PbS conduce a la obtención de un recubrimiento multicapa con $T^*(vis)$ de $\sim 12.5\%$ y $R^*(vis)$ de $\sim 22\%$, con lo que la apariencia del vidrio recubierto es de un color amarillo-verdoso cuando es visto desde el exterior, bajo iluminación solar. Si las películas son usadas como recubrimientos decorativos dentro de tubos de vidrio, por ejemplo, se dispondrá de un valor $R^*(vis)$ de aprox. 24% para un tiempo de depósito de la película de PbS de 75 min. a 90 min., tiempo en el cual el color por reflexión de luz diurna cambia de un amarillo-verdoso a un púrpura-amarillo.

Recubrimientos de $Bi_2S_3 - Cu_xS_x$.

La Fig. 4.14 muestra que para las condiciones de depósito mencionadas en § 4.2, el tiempo de depósito del Bi_2S_3 para el recubrimiento de $Bi_2S_3 - Cu_xS_x$ está limitado a 100 min., si se desea que los recubrimientos operen como controladores solares, asegurando con este tiempo de depósito que $T^*(vis)$ sea $> 10\%$ y a su vez mayor a $T^*(IR)$. La condición anterior solo se cumple para algunos de los recubrimientos multicapa, y no para los de Bi_2S_3 para los cuales la transmitancia en el rango del infrarrojo solar es muy superior a la correspondiente para el rango visible, ver Tabla 4.4, y las Figs. 4.13 y 4.14. Para un tiempo de depósito de la película de Bi_2S_3 de 90 min., la $T^*(vis)$ es 12.7% y $R^*(vis)$ es 13.8%, teniendo el recubrimiento una apariencia verdosa por reflexión de luz diurna cuando es observado del lado del sustrato de vidrio.

Los recubrimientos multicapa poseen valores de $T^*(IR)$ menores al 12%, lo cual es bueno para efectos de inhibición del calentamiento al interior de los edificios, pero tales valores son acompañados por valores de $T^*(vis)$ menores al 10%, haciendo obligatoria la iluminación artificial. Puede decirse entonces, que el uso de los recubrimientos multicapa como controladores solares está limitado por su reducida $T^*(vis)$.

Recubrimientos en Cristales Automotrices.

Aunque no se conoce alguna regulación restrictora (en nuestro país) del valor de $R^*(vis)$ para vidrios recubiertos empleados en fachadas de edificios, para aplicaciones de recubrimientos sobre cristales automotrices, la $R^*(vis)$ debe ser menor del 15% y $T^*(vis)$ debe ser mayor al 75% de acuerdo a leyes de Gobiernos Europeos [134]. De acuerdo con el requerimiento de reflectancia en el visible, los recubrimientos $PbS-Cu_xS$ y $Bi_2S_3-Cu_xS$ pueden calificar para ser usados como recubrimientos de cristales automotrices, solo para tiempos de depósito < 55 min. para PbS y < 100 min. para Bi_2S_3 .

Por lo que respecta a los recubrimientos monocapa de PbS y de Bi_2S_3 , ellos no satisfacen el requerimiento de reflectancia establecido, aunque su mayor transmitancia en el visible los hace también atractivos para ser usados como recubrimientos sobre cristales automotrices.

El uso de alguno de los materiales en estudio sobre los cristales de automoviles, traería como consecuencia una sustancial reducción en el nivel de calentamiento del interior del mismo, debido a la disminución de la cantidad de radiación solar que pasaría a través de los vidrios recubiertos hacia el interior, además de producir un efecto estético en ellos por la apariencia coloreada de los recubrimientos debida a la reflexión de luz solar visible.

4.7. APLICACION EN COLECTORES SOLARES TUBULARES EVACUADOS.

A mediados de los años 70 se desarrollaron los colectores solares tubulares, motivado por los requerimientos industriales de calor de proceso. Muchas industrias requieren para sus procesos vapor a temperaturas de $100 - 150$ °C o mayores, y se ha buscado la forma de usar la energía solar a través de su conversión fototérmica para satisfacer tales requerimientos de calor. Cuando la temperatura requerida del fluido de trabajo es superior a los 80 °C los colectores planos tradicionales resultan ser poco eficientes, dado que las pérdidas de calor por convección, conducción y radiación, las cuales se incrementan rápidamente conforme se incrementa la temperatura de operación del colector. Una opción para aumentar la eficiencia de los colectores tubulares es la de reducir al mínimo las pérdidas por conducción y convección mediante el empleo de cubiertas transparentes a la radiación solar, las cuales permitan ciertos niveles de vacío, el cual actuará como aislante térmico. En la literatura han aparecido un gran número de artículos al respecto, de entre los que se pueden citar los trabajos de B. Window et. al.[12 - 14] y de G. L. Harding et. al. [11, 15 y 16].

La principal ventaja de los colectores solares tubulares sobre los colectores solares planos es que la cubierta cilíndrica empleada en los primeros, permite la evacuación del espacio existente entre la cubierta absorbedora y ésta, reduciendo sustancialmente las pérdidas por convección, por conducción y por radiación. Otra ventaja de los colectores solares tubulares es que pueden ser transportados e instalados por una sola persona. Este tipo de colectores pueden ser usados con concentradores fijos de no-imagen, usando plásticos aluminizados o plateados o espejos de vidrio como superficies reflectoras, con lo que es posible obtener razones de concentración de 2 - 5. Tales sistemas de conversión solar suministrarán a los sectores doméstico e industrial el fluido de intercambio a mayores temperaturas que los colectores solares planos.

Los colectores solares tubulares tienen cierto tipo de problemas, siendo el principal la unión metal - vidrio que sea capaz de formar un sello suficientemente hermético para mantener el vacío. Los colectores solares evacuados del tipo vidrio - vidrio desarrollados en Owens-Illinois, General Electric y Universidad de Sydney [13, 16, 135] además del desarrollado en la Universidad Estatal de San Diego [136, 137] fueron propuestos con el propósito de resolver el problema de esfuerzos térmicos asociados a las uniones metal - vidrio. Tales colectores consisten de dos tubos concéntricos de vidrio con una superficie espectralmente selectiva depositada sobre la superficie exterior del tubo de vidrio interior.

El caso de incidencia del lado de la película corresponde al modo de operación de los recubrimientos absorbedores solares obtenidos por pulverización magnética [11], de los recubrimientos absorbedores solares de Ag-Ni-C obtenidos por procesos químicos/electroquímico/pirólítico [137] y de los recubrimientos de los colectores solares del tipo Owens-Illinois. Los procesos antes citados son altamente intensivos en capital. Para este modo de incidencia los recubrimientos deben ser tales que resistan las altas temperaturas (~ 400 °C) del horneado al cual deben ser sometidas, con el propósito de minimizar las pérdidas de vacío por degasificación de la superficie selectiva.

En este estudio se explorará la posibilidad de depositar las películas absorbedoras sobre la superficie interior de el tubo interior, para los diseños de colectores vidrio - vidrio antes citados. Esta alternativa ofrece la ventaja de que se elimina el problema de posible degasificación de la película absorbedora, con la consecuente pérdida de vacío (aislamiento térmico).

Casos de Incidencia.

Se explorarán las propiedades de los recubrimientos estudiados, para dos casos; incidencia del lado del sustrato de vidrio e incidencia del lado de la película o recubrimiento.

a. Incidencia del lado del Sustrato.

En la Fig. 4.8 se muestra la absorptancia solar A1 para la geometría planar y A2 para los valores estimados para una geometría tubular (referidas a ecs. 4.2 y 4.3), de los recubrimientos de PbS (muestras testigo, monocapa) y de los recubrimientos de PbS-Cu_xS (muestras multicapa) como función del tiempo de depósito del PbS. En la Fig. 4.15 se muestran los valores de absorptancia correspondientes para los recubrimientos de Bi₂S₃ (muestras testigo, monocapa) y de Bi₂S₃-Cu_xS (muestras multicapa). Los valores de A2 son menores de 80% para el recubrimiento multicapa de PbS-Cu_xS, debido principalmente a las altas pérdidas por reflexión, $R^*(\text{tor}) \approx 18\%$ para prácticamente cualquier tiempo de depósito de la película de PbS. Este recubrimiento multicapa posee mayor absorptancia solar que el recubrimiento monocapa de PbS, debido a la reducción sustancial de las propiedades de transmitancia (principalmente en la región del infrarrojo solar) y reflectancia para el rango total. Los beneficios obtenidos del depósito de una película delgada de Cu_xS sobre la película de PbS y el posterior proceso de horneado, se hacen evidentes en la Fig. 4.8 y de la comparación de las Figs. 4.6 y 4.7. Puede concluirse que la película multicapa de PbS - Cu_xS que posee las mejores propiedades de absorción es aquella cuyo tiempo de depósito de la película de PbS es de 120 min., siendo la que se recomienda para su empleo en dispositivos conversores térmicos de radiación solar.

Para el caso de los recubrimientos multicapa de Bi₂S₃-Cu_xS, el valor máximo de absorptancia obtenido es de $\approx 85\%$ (ver Tabla 4.7 y Fig. 4.15), para tiempos cortos de depósito de la película delgada de Bi₂S₃, de entre 90 y 120 min., permaneciendo como principal fuente de pérdidas de radiación la reflectancia, la cual es de $\sim 15\%$ ($R^*(\text{tor})$). El efecto del depósito de una película de Cu_xS sobre la de Bi₂S₃ y el posterior horneado, se puede ver claramente por comparación de las curvas mostradas en las Figs. 4.13 y 4.14, e incluso en la misma Fig. 4.15, además de las tablas correspondientes.

De acuerdo a los resultados mencionados y dados en las tablas y figuras correspondientes, se puede decir que el recubrimiento multicapa de Bi₂S₃-Cu_xS es un absorbedor solar más eficiente que el de PbS - Cu_xS y que cualquier recubrimiento monocapa de estos materiales, cuando son depositados

en el lado interior de un tubo de vidrio (conversor térmico de radiación solar), en cuyo caso la incidencia del lado del sustrato es la de importancia.

Por todo lo anterior, los recubrimientos de $\text{PbS} - \text{Cu}_x\text{S}$ y de $\text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_x\text{S}$ pueden ser usados como superficies absorbedoras solares en dispositivos de conversión fototérmica del tipo tubo evacuado vidrio - vidrio en la modalidad de incidencia del lado del sustrato (vidrio), teniendo como principal limitante su relativa alta reflectancia.

Se debe mencionar también que tales recubrimientos deben ser protegidos mediante una película de tipo polimérica u otra, con el objetivo de garantizar su duración por tiempos razonables, eliminando la posibilidad de contaminación del fluido de trabajo.

b. Incidencia del Lado de la Película.

Espectros de transmitancia y de reflectancia especular (casi normal, 5°) para los casos de incidencia del lado del sustrato y del lado de la película son mostrados en la Fig. 4.16. Notece la marcada diferencia existente entre el espectro de reflectancia para incidencia del lado de la película y el espectro de reflectancia para incidencia del lado del sustrato, mientras que los espectros de transmitancia son muy parecidos, es decir, son independientes del lado sobre el que la radiación incide.

De la Tabla 4.8 se puede observar que para el recubrimiento de $\text{PbS} - \text{Cu}_x\text{S}$ es posible obtener una absorbancia solar de $\sim 88\%$, si la incidencia de radiación ocurre por el lado de la película, debido a la considerable reducción en el valor de $R(\text{tot})$ de 19.3% para incidencia del lado del sustrato a 11.6% para incidencia del lado de la película, para este recubrimiento multicapa. Para el caso del recubrimiento multicapa de $\text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_x\text{S}$, la absorbancia para el caso de incidencia del lado de la película es ligeramente superior de la correspondiente para el caso de incidencia del lado del sustrato, debido a que los valores de $R(\text{tot})$ son muy cercanos, 16.7% y 18.3% , respectivamente. Notece que a pesar de que en ambos tipos de recubrimientos multicapa la película sobre la que incide la radiación es de Cu_xS , las propiedades de reflexión son distintas, lo cual que la película "sustrato" influye sobre $R(\text{tot})$.

Resulta interesante hacer notar que para el caso de incidencia del lado del sustrato el recubrimiento multicapa que mejores propiedades de absorción presenta es el de $\text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_x\text{S}$, sin embargo, si la incidencia ocurre por el lado de la película, el recubrimiento de $\text{PbS} - \text{Cu}_x\text{S}$ resulta ser mejor.

En los colectores solares tubulares vidrio - vidrio, los dos modos de colocar la superficie absorbadora, sobre la superficie exterior del tubo interior que transporta el fluido de transferencia de calor (incidencia del *lado de película*, forma convencional) o sobre la superficie interior (incidencia del *lado del substrato*), plantean problemas técnicos distintos. En el primer modo de incidencia, empleado en los colectores solares tubulares comercialmente disponibles, la lenta degasificación de los recubrimientos combinada con tiempos de operación prolongados, puede conducir a la pérdida del vacío, incrementando consecuentemente el coeficiente de transferencia de calor por convección, lo cual afectaría substancialmente a la eficiencia de los colectores cuando la temperatura de operación sea $> 100^{\circ}\text{C}$, temperaturas de operación esperadas para colectores tubulares evacuados [138]. En el segundo modo de incidencia, el vacío es garantizado, obteniendo una adecuada transferencia de calor al fluido compatible con los recubrimientos de los materiales químicamente depositados (con o sin recubrimiento protector). La limitante en este modo es que las pérdidas de calor por radiación son controladas por la emitancia térmica del vidrio (≈ 0.86) y no por la emitancia del recubrimiento de Cu_2S la cual es ~ 0.5 , ver Tabla 4.8.

En el caso del modo de operación con incidencia del *lado de la película*, los resultados encontrados al someter las películas a las condiciones de operación esperadas para los sistemas de conversión térmica solares correspondientes a este modo de incidencia (1×10^{-3} mbar de presión y temperatura de $\sim 150^{\circ}\text{C}$), se puede establecer que las propiedades ópticas permanecerán o se modificaran positivamente (desde el punto de vista de su aplicación como superficies absorbadoras solares), específicamente la emitancia térmica disminuirá ligeramente, sin embargo, la disminución de la resistencia de cuadro de las películas puede deberse a degasificación de ciertos elementos presentes en éstas. Se puede decir pues, que los recubrimientos A y B operando a las condiciones de operación citadas, pueden presentar problemas de degasificación, por lo que se requiere de iniciar investigaciones en este sentido. Su uso en sistemas colectores solares del tipo tubo evacuado vidrio - vidrio en la modalidad de incidencia del *lado de la película*, por el momento no se recomienda.

4.8. CONCLUSIONES.

En este capítulo se presentó un estudio sistemático de las características ópticas de las películas multicapa de $PbS - Cu_xS$ y de $Bi_2S_3 - Cu_xS$, desde el punto de vista de su aplicación como recubrimientos controladores solares y como recubrimientos absorbedores solares, enfatizando en los parámetros relevantes a ser considerados en futuros trabajos sobre la utilización de estos recubrimientos, particularmente en su utilización como recubrimientos absorbedores solares, donde las pérdidas de radiación por reflexión son un factor crucial para la obtención de absorptancias solares máximas. Es en este sentido en el que trabajos futuros deben orientarse, para lograr mejores propiedades ópticas de estos recubrimientos. Los resultados más interesantes encontrados en la presente investigación son:

- Las películas delgadas monocapa de los tres materiales estudiados tienen características aceptables para ser usados como recubrimientos controladores solares.

- Los recubrimientos multicapa poseen pobres propiedades para control solar, dada su escasa transmitancia en el visible, pudiendo ser usados solo en regiones con clima cálido.

- Las aplicaciones de absorción solar de las películas monocapa no es recomendable, por su escasa absorptancia debida a su relativamente alta transmitancia y reflectancia.

- Los recubrimientos multicapa (bicapa) ofrecen absorptancias de ~ 75% en el intervalo de 0.35 a 2.5 μm , si se depositan sobre sustratos planos, y de ~ 80% si se depositan en el interior de tubos de vidrio.

- La emitancia de los recubrimientos es grande, 0.46 - 0.48.

- Los recubrimientos son aptos para ser usados en el modo de incidencia del lado del sustrato, en colectores solares tubulares evacuados vidrio - vidrio. Aun cuando en el modo de incidencia del lado de la película se pueden obtener absorptancias de ~ 88%, su aplicación del lado del vacío (colectores solares tubulares vidrio - vidrio) no es recomendable debido a su posible degasificación.

- La principal limitante para conseguir mayores absorptancias en el modo de incidencia del lado del sustrato es la alta reflectancia (~ 15%), siendo necesaria la continuación de la investigación en este sentido.

- El contacto directo de los recubrimientos con el fluido de intercambio, no es recomendable, por lo que es necesaria la búsqueda de los recubrimientos protectores adecuados. Deben ser estudiados los efectos que tales

recubrimientos protectores tendrán sobre las propiedades ópticas de los recubrimientos absorbedores, y como afectarían el intercambio de calor al fluido.

- Deben estructurarse proyectos cuyo objetivo sea la caracterización térmica de los recubrimiento multicapa, depositados en colectores solares tubulares del tipo vidrio - vidrio.

- Se requiere de un estudio sistemático para determinar con precisión su estabilidad bajo condiciones de operación reales.

- Nuevos materiales absorbedores multicapa deberán ser preparados, con el objetivo de superar las propiedades de absorción exhibidas por los materiales estudiados en este capítulo.

CAPITULO 5. CONCLUSIONES

5.1. CONCLUSIONES.

Técnica de Deposición.

En este trabajo se usó exitosamente la técnica de depósito conocida como "Depósito Químico". Se obtubieron películas delgadas de Cu_xS , PbS y Bi_2S_3 de buena calidad. Se observó que los principales parámetros que afectan el proceso de depósito son: la concentración de los reactivos portadores de los iones metálico (M^{x+}) y calcógeno (S^{2-}), la del agente complejante y la de los reactivos que proporcionan las condiciones de basicidad del baño; la temperatura de baño, la cual incrementa la velocidad de depósito de las películas; y finalmente, las condiciones de iluminación tienen una gran influencia (particularmente en el caso del depósito de películas delgadas de PbS) en el proceso de depósito.

El proceso de limpieza de los substratos sobre los cuales se depositan las películas es muy importante, dado que si éste no se realiza adecuadamente, la calidad de las películas será deficiente, manifestándose en la falta de uniformidad de las mismas.

La técnica de depósito químico requiere, en forma general, sólo de los reactivos correspondientes para el depósito de las películas de sulfuros metálicos, mantener constantes las condiciones de depósito (temperatura, por ejemplo), y de los substratos sobre los cuales se desea depositar las películas.

Por lo anterior, esta técnica es sencilla y relativamente económica, al no requerir de complejos dispositivos, y ser energéticamente "no consumidora" (depósitos a temperatura ambiente), obteniendo películas de buena calidad.

En las composiciones de baño empleadas para depositar las películas estudiadas, se emplearon menores cantidades (respecto de los reportados en la literatura) de ciertos reactivos, a la vez que se redujeron los tiempos de depósito, con lo que se reduce el costo del depósito.

Recubrimientos Monocapa.

Los recubrimientos monocapa obtenidos en este trabajo consistieron en películas de Cu_xS , PbS y Bi_2S_3 , teniendo como principales características las que a continuación se mencionan:

Películas de Cu_xS .

La composición del baño con la que se obtienen películas delgadas de Cu_xS de buena calidad, es la establecida en f 2.3. El tiempo máximo de depósito es de 6 h. a temperatura ambiente y de 2 h. a 50 °C. El espesor terminal de las películas depende de la temperatura de depósito, siendo mayor a temperaturas de depósito menores.

El proceso de horneado de las películas debe ser efectuado a 150°C durante 30 min. (al menos), siendo éste un paso indispensable en la preparación de estos recubrimientos.

Las propiedades ópticas de las películas indican que su principal aplicación podría ser como recubrimientos controladores de la radiación solar, dado que su $T^*(vis)$ es de 24 - 53%, dependiendo del espesor de la película, el cual es dependiente del tiempo de depósito y de la composición del baño químico.

Su aplicación como superficie absorbidora de radiación solar está limitada por la imposibilidad de obtener películas con espesor suficiente para reducir la $T^*(vis)$ al máximo, debido a su relativamente débil adherencia.

Películas de PbS .

Películas delgadas de PbS de buena calidad, fueron obtenidas de distintas composiciones (por ejemplo, X y Y), observando que un pequeño aumento en la concentración de Tiourea (TU) conduce invariablemente a una mayor velocidad de crecimiento de la película, para las distintas condiciones de depósito usadas. Los tiempos de depósito varían dependiendo de las condiciones bajo las cuales éste se efectúa.

Las películas de PbS se adhieren fuertemente a los sustratos.

La temperatura y las condiciones de iluminación influyen de manera notable en la velocidad de crecimiento de la película. La mayor velocidad de crecimiento se observó en el experimento efectuado bajo incidencia de radiación solar.

El efecto de fotoaceleración del proceso de depósito de películas de PbS, se debe a la combinación de dos fenómenos: el depósito termoactivado, producido por conversión térmica de la radiación solar, manifestándose como un incremento de la temperatura del baño, y el depósito fotoactivado, consistente en la generación de fotoportadores de carga en la superficie de la película de PbS, induciendo el depósito de los iones Pb^{2+} y S^{2-} . La fotoaceleración ha sido demostrado mediante los resultados de los depósitos hechos sobre sustratos cilíndricos bajo iluminación artificial, y de los efectuados sobre sustratos de áreas grandes bajo radiación solar. El efecto de la temperatura se manifiesta en el último experimento citado, en el cual se observa una distribución ascendente con la altura del espesor de la película.

Las propiedades ópticas de estas películas indican que su principal aplicación será como recubrimientos controladores solares sobre los vidrios de las ventanas de edificios, dada la variedad de colores que éstos presentan cuando son observados desde el exterior por el lado del sustrato, bajo iluminación diurna, lo cual daría a los edificios una apariencia arquitectónicamente agradable. Se puede elegir la transmitancia de los recubrimientos, dependiendo de las necesidades de iluminación interior, dado que presentan una $T^{(vis)}$ de 10% - 60% y una $T^{(tot)}$ de 15 - 60%, dependiendo del espesor de la película (tiempo de depósito).

La posible aplicación de estos recubrimientos como superficies absorbedoras de la radiación solar, está fuertemente limitada por su reflectancia, la cual es de 20 - 30%, conduciendo a valores de absorptancia de ~ 50%.

Otras aplicaciones de estos recubrimientos son posibles, dadas sus propiedades y la benevolencia de la técnica de depósito (permite depositar sobre prácticamente cualquier superficie, tubular, cilíndrica, helicoidal, etc.), tales como: recubrimientos decorativos, en dispositivos fotodetectores dada su capacidad de fotorrespuesta, y en la impresión de imágenes por depósito fotoacelerado no uniforme (iluminación no uniforme, para la obtención de zonas con espesores de película distintos).

Películas de Bi_2S_3 .

Se obtubieron películas delgadas de Bi_2S_3 químicamente depositadas, a partir del baño químico descrito en el cap. 4. La adherencia al sustrato de estos recubrimientos es buena.

Es posible el uso de estos recubrimientos en aplicaciones de control solar, dado que la $T^{\bullet}(\text{vis})$ varía de 10 - 43% dependiendo del tiempo de depósito, su $R^{\bullet}(\text{vis})$ es de 19 - 25%.

La máxima absorptancia solar que puede ser lograda con estos recubrimientos es de 44%, debido a la alta $T^{\bullet}(\text{tot})$ de ~ 32% y su alta reflectancia ~ 24%, por lo que no es posible su uso como recubrimientos absorbedores solares.

Recubrimientos Multicapa.

El objetivo de estudio sobre recubrimientos multicapa fue obtener materiales químicamente depositados, cuyas propiedades se aproximen lo más posible a las propiedades ideales de las superficies absorbedoras de la radiación solar.

Los recubrimientos multicapa poseen propiedades poco atractivas para control solar, dada su reducida transmitancia en el visible, lo cual limita esta aplicación.

La absorptancia que estos recubrimientos (bicapa) ofrecen son de ~ 75% si los recubrimientos se depositan sobre sustratos planos, y de ~ 80% si se depositan en el interior de tubos de vidrio.

El uso de estos recubrimientos como superficies absorbedoras de la radiación solar, en colectores solares tubulares evacuados vidrio - vidrio, solo se recomienda para el caso de incidencia del lado del sustrato, a pesar de que para el modo de incidencia del lado de la película se pueden lograr absorptancias superiores (~ 88%), dado que podrían presentarse problemas de degasificación, lo cual originaría la pérdida del vacío y modificaría las propiedades ópticas del recubrimiento. Se requieren de estudios específicos para probar la existencia de la degasificación.

La principal limitante para conseguir mayor absorptancia en el modo de incidencia del lado del sustrato es la alta reflectancia (~ 15%), siendo necesaria la continuación de las investigaciones en este sentido, así como también en la búsqueda de los recubrimientos protectores adecuados y sus efectos sobre las propiedades ópticas de los recubrimientos absorbedores.

Si la incidencia de radiación ocurre por el lado del sustrato, la emittancia térmica está determinada por la emittancia del vidrio, la cual es de 0.86, pero si por el contrario, la incidencia ocurre por el lado de la película, dicho valor se reduce a 0.46 para el caso del recubrimiento de $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-Cu}_x\text{S}$, y a 0.48 para el caso del recubrimiento de $\text{PbS-Cu}_x\text{S}$.

Las propiedades ópticas de los dos recubrimientos multicapa son muy parecidas desde el punto de vista de superficies absorbedoras de radiación solar, aunque se podría establecer una ligera ventaja de las propiedades mostradas por el recubrimiento de $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-Cu}_x\text{S}$ si la incidencia es por el lado del sustrato, y en el caso contrario (incidencia por el lado de la película), el recubrimiento de $\text{PbS-Cu}_x\text{S}$ es ligeramente superior, dada su mayor absorción y menor emisión.

Estudios preliminares de estabilidad, muestran que los recubrimientos multicapa son estables al menos hasta una temperatura de 150 °C, cuando son sumergidos por períodos cortos en aceite orgánico.

Los recubrimientos multicapa presentados en este trabajo han sido depositados sobre el lado interior del tubo interior de un tubo evacuado del tipo vidrio - vidrio, encontrándose actualmente en el proceso de caracterización térmica dicho dispositivo.

5.2. SUGERENCIAS DE TRABAJOS FUTUROS.

En esta sección daré algunas sugerencias de trabajos que deberán realizarse en esta línea de investigación, las cuales considero necesarias para la completa caracterización de los materiales estudiados.

➤ Se deberá efectuar la caracterización óptica en el intervalo de longitudes de onda del infrarrojo térmico.

➤ Ensayar nuevas estructuras multicapa (tricapas, por ejemplo), para reducir al máximo la reflexión de las películas.

➤ Explorar distintas formas de tratamiento postdeposición de las películas, por ejemplo, horneado en atmósfera inerte.

➤ Estudiar la estabilidad de las películas (térmica, mecánica, etc.)

➤ Medir espesores de película.

➤ Determinar composición y estructura de las películas, mediante técnicas de rayos X, microscopía, etc.

➤ Emplear sustratos de vidrio tratados con materiales fuertemente adherentes a éstos, por ejemplo, una película delgada de barniz polyform.

➤ Ensayar formas distintas de encapsular los recubrimientos para evitar su deterioro cuando se ponen en contacto con agua, durante tiempos prolongados.

→ Estudio de las propiedades ópticas de los materiales a distintos ángulos de incidencia de la radiación (no solo normal), es decir, obtención de propiedades ópticas hemisféricas.

→ Determinar experimentalmente otras propiedades, tales como índice de refracción, coeficiente de extinción, etc.

→ Escalar satisfactoriamente los procesos de depósito para obtener películas de buena calidad en áreas grandes.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Duffie J.A. and Beckman W.A. *Solar Engineering of Thermal Processes* (John Wiley & Sons, Inc.: New York) 1980.
- [2] Chopra K.L. and Das S.R. *Thin Film Solar Cells* (Plenum Press: New York, 1983) p. 507.
- [3] Granqvist C.G. *The Physics Teacher* sept. 1984, 372-383.
- [4] Pritchard D.C. *Lighting* (Longman: London, 1978) p. 8.
- [5] Mason J.J. *Solar Optical Materials* Edit. by M. G. Hutchins (Pergamon Press) april 1988, p. 77.
- [6] Vitt B. *Proc. SPIE* 823 (1987) 218
- [7] Bo-How C., Xiang-Ming L. and Lu-Zheg Z. *Proc. SPIE* 823 (1987) 231
- [8] Vuletin J., Lampert C.M., Kuljic P., Bosanac M. and Mastelic J. *Solar Energy Mater.* 19 (1989) 249 -256.
- [9] Richharia P. and Chopra K.L. *Solar Energy Mater.* 19 (1989) 365 - 382.
- [10] Stephen Sathiaraj T., Thangaraj R., Al Sharbaty H., Bhatnagar M. and Agnihotri O.P. *Thin Solid Films* 190 (1990) 241 - 254.
- [11] Harding G.L. *Solar Energy Mater.* 2 (1980) 469.
- [12] Window B. and Harding G.L. *Solar Energy* 32 (1984) 609.
- [13] Window B. *Solar Progress* 1 (october 1980) 19.
- [14] Window B. and Zybert J. *Solar Energy* 26 (1981) 325.
- [15] Harding G.L. and Moon T.T. *Solar Energy* 26 (1981) 281.
- [16] Harding G.L. *Solar Progress* 4 (January 1983) 20.
- [17] Lushiku E.M. and Kivaisi R.T. *Proc. SPIE* 1149 (1989) 111 - 114.
- [18] Eriksson T.S., Lushiku E.M. and Granqvist C.G. *Solar Energy Mater.* 11 (1984) 149 - 161.
- [19] Diatezua M.D., Dereux A., Ronda A., Vigneron J.P., Lambin Ph. and Caudano R. *Proc. SPIE* 1149 (1989) 80 - 87.
- [20] Nair P.K., Nair M.T.S., Fernandez A. and Ocampo M. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 22 (1989) 829
- [21] Nair P.K., Fernandez A. and Nair M.T.S. *Proc. SPIE* 1149 (1989) 88
- [22] Valkonen E., Karlsson B. and Ribbing C.G. *Solar Energy* 32 (1984) 2
- [23] Ritchie I. and Kittler W.C. Jr. *Proc. SPIE* 823 (1987) 3
- [24] Skerlavaj A., Claesson Y. and Ribbing C.G. *Thin Solid Films* 186 (1990) 15 - 26.

- [25] Howson R.N. *Solar Optical Materials* Edit. by M. G. Hutchins (Pergamon Press) april 1988, p. 1.
- [26] Jin Z.C. and Granqvist C.G. *Proc. SPIE* 823 (1987) 28
- [27] Figures C.C. and Hutchins M.G. *Solar Optical Materials* Edit. by M. G. Hutchins (Pergamon Press) april 1988, p. 15.
- [28] Marquez H., Rincon J. Ma. and Celaya L.E. *Thin Solid Films* 189 (1990) 139 - 147.
- [29] Novison T. *Proc. SPIE* 823 (1987) 138
- [30] Sutherland R.L., Tondiglia V.P. and Brandelik D.M. *Proc. SPIE* 823 (1987) 151.
- [31] Babulanam S.M., Eriksson T.S., Niklasson G.A. and Granqvist C.G. *Solar Energy Mater.* 16 (1987) 347.
- [32] Novison T. *Proc. SPIE* 823 (1987) 138
- [33] Benson D.K., Tracy C.E. and Svensson J.S.E.M. *Proc. SPIE* 823 (1987) 72
- [34] Svensson J.S.E.M. and Granqvist C.G. *Solar Energy Mater.* 12 (1985) 391.
- [35] Lynam N.R., Moser F.H. and Hichwa B.P. *Proc. SPIE* 823 (1987) 130
- [36] Demiryont H. and Schulz S.C. *Proc. SPIE* 1149 (1989) 28 - 39.
- [37] Arntz F.O. Goldner R.B., Morel B. and Haas T.E. *Proc. SPIE* 1149 (1989) 40 -45.
- [38] Habib M.A. *Proc. SPIE* 1149 (1989) 46 - 55.
- [39] Habib M.A. and Glueck D. *Solar Energy Mater.* 18 (1989) 127 - 141.
- [40] Kaneko H., Miyake K. and Teramoto Y. *J. Appl. Phys.* 53 (June 1982) 4416.
- [41] Yoshimura T. *J. Appl. Phys.* 57 (feb. 1985) 911.
- [42] Christie S.M. and Hutchins M.G.
- [43] Maheswari S.P. and Habib M.A. *Proc. SPIE* 1149 (1989) 20 - 27.
- [44] Lampert C.M. and Caron-Popowich R. *Proc. SPIE* 1149 (1989) 56 - 71.
- [45] Fehner F.P., Beall G.H. and Wein W.J. *Proc. SPIE* 1149 (1989) 72 - 77.
- [46] Konyonenburg P.V., Marsland S. and McCoy J. *Solar Energy Mater.* 19 (1989) 27 - 41.
- [47] Chopra K.L., Kainthla R.C., Pandya D.K. and Thakoor A.P. *Physics of Thin Films* ed. G. Hass, Maurice H. Francombe and J.L. Vossen (Academic Press: New York) 12 (1982) p.201
- [48] Capbell D.S. *Handbook of Thin Film Technology* ed. L.I. Malissel and R. Glang (McGraw - Hill Book Company) 1970.
- [49] Kitaev G.A., Urtskaya A.A. and Mokrushin S.G. *Russ. J. Phys. Chem.* 39 (1965) 1101.
- [50] Lundin A.B. and Kitaev G.A. *Inorg. Mater.* 1 (1965) 2107.
- [51] Kitaev G.A., Mokrushin S.G., and Urtskaya A.A. *Colloid J.* 27 (1965) 38.

- [52] Fofanov G.M. and Kitaev G.A. *Russ. J. Phys. Chem.* 14 (1969) 322.
- [53] Kitaev G.A. and Terekhova T.S. *Russ. J. Phys. Chem.* 15 (1970) 25.
- [54] Kitaev G.A. and Sokolova T.P. *Russ. J. Phys. Chem.* 15 (1970) 167.
- [55] Bode D.E. *Proc. Natl. Electron. Conf.* 19 (1963) 630.
- [56] Bode D.E., Jhonson T.H. and Maclean B.N. *Appl. Opt.* 4 (1965) 327.
- [57] Bode D.E. *Physics of Thin Films* ed. G. Hass and R.E. Thun (Academic Press:New York) 3 (1966) p. 275.
- [58] Sharma N.C., Pandya D.K., Sehgal H.K. and Chopra K.L. *Mater. Res. Bull.* 11 (1976) 1109.
- [59] Sharma N.C., Kainthla R.C., Pandya D.K. and Chopra K.L. *Thin Solid Films* 60 (1979) 55.
- [60] Kainthla R.C., Pandya D.K. and Chopra K.L. *J. Electrochem. Soc.* 127 (1980) 277.
- [61] Kaur I., Pandya D.K. and Chopra K.L. *J. Electrochem. Soc.* 127 (1980) 943
- [62] Bassett J., Denney R.C., Jeffery G.H. and Mendham J. *Vogel's Textbook of Quantitative Inorganic Analysis* (Longman Group Limited) 1978.
- [63] Skovlin D.O. and Zingaro R.A. *J. Electrochem. Soc.* 111 (1964) 42.
- [64] Isshiki M., Endo T., Masumoto K. and Usui Y. *J. Electrochem. Sci.* 137 (1990) 2697 - 2700.
- [65] Nair P.K. and Nair M.T.S. *Solar Energy Mater.* 15 (1987) 431 - 440.
- [66] Nair M.T.S., Nair P.K. and Campos J. *Thin Solid Films* 161 (1988) 21.
- [67] Loferski J.J., Schewchun J., Mittleman S.D., De Meo E.A., Arnott R., Hwang H.L., Beaulieu R. and Chapman G. *Solar Energy Mater.* 1 (1979) 157.
- [68] Savelli M. and Bognot J. *Solar Energy Conversion, Topics in Applied Physics* vol 31 ed. B.O. Seraphin (Berlin: Springer) 1979 p. 213.
- [69] Okamoto K and Kawai S. *Japan J. Appl. Phys.* 12 (1973) 1130
- [70] Couve S., Gousskov L., Szepessy L., Vedel J. and Castel E. *Thin Solid Films* 15 (1973) 223.
- [71] Reynolds D.C., Lies G., Antes L.T. and Marburger R.E. *Phys. Rev.* 96 (1954) 533.
- [72] Rothwarf A., Meakin J.D. and Barnett A.M. *Polycrystalline and Amorphous Thin Films and Devices*, ed. L.L. Kazmerski (New York: Academic) 1980 p. 229.
- [73] Fahrenbruch A.L. and Bube R.H. *Fundamentals of Solar Cells* (New York: Academic) 1983 p. 417.
- [74] Goldenblum a., Popovici G., Elena E., Oprea A. and Nae C. *Thin Solid Films* 141 (1986) 215.
- [75] Vanhoecke E., Burgelman M. and Anaf L. *Thin Solid Films* 144 (1986) 223.

- [76] Cumberbatch T.J., Barden P.E. and Durrant J. *Thin Solid Films* 167 (1988) 169.
- [77] Böer K.W. *Phys. Status Solidi* 40 (1977) 355
- [78] Hewig G.H., Pfisterer F., Schock H.W., Arndt W. and Bloss W.L. *Proc. 16th IEEE Photovoltaic Specialists Conf.* (San Diego, New York: IEEE) 1982 p. 713
- [79] Rezig B., Duchernin S. and Guastavino F. *Solar Energy Mater.* 2 (1979) 53.
- [80] Randhawa H.S., Bunshah R.F., Brock D.G., Basol B.M. and Stafstudd O.M. *Solar Energy Mater.* 6 (1987) 445.
- [81] Thornton J.A., Corning D.G., Anderson W., Hall R.B. and Phillips J.E. *Proc. 16th IEEE Photovoltaic Specialists Conf.* (San Diego, New York: IEEE) 1982 p. 737
- [82] Jordan J.F. *Proc. 13th IEEE Photovoltaic Specialists Conf.* (Scottsdale, New York: IEEE) 1975 p. 508.
- [83] Bhattacharya R.N. and Pramanik P. *Bull Mater. Sci.* 3 (1981) 403.
- [84] Rezig B., Bougnot J., Elhammouti M., Perotin M. Vu Bay and Savelli M. *Solar Energy Mater.* 9 (1983) 189.
- [85] Agnihotri O.P. and Gupta B.K. *Solar Selective Surface* (Wiley: New York) 1981 p. 105.
- [86] Nair M T S and Nair P K *Semicond. Sci. Technol.* 4 (1989) 191
- [87] Nair M T S and Nair P K *Semicond. Sci. Technol.* 4 (1989) 599
- [88] Nair P K and Nair M T S *Semicond. Sci. Technol.* 4 (1989) 807
- [89] Nair M T S and Nair P K *Proc. 3rd International Conference on Surface Modification Technologies* (Neuchatel), (Warrendale: Minerals, Metals and Materials Society) 1989 p. 131.
- [90] Cotton F A and Wilkinson G 1980 *Advanced Inorganic Chemistry IV* edn. (New York: Wiley-Interscience) p. 801
- [91] Nair P.K. and Nair M.T.S. *Solar Cells* 22 (1987) 103.
- [92] Hathaway B.J. and Tomlinson A.A.G. *Coord. Chem. Rev.* 5 (1970) 1.
- [93] Mondal A. and Pramanik P. *J. Solid State Chem.* 55 (1984) 116.
- [94] Pavaskar N.R., Menezes C.A. and Sinha A.B.P. *J. Electrochem. Soc.* 124 (1977) 743
- [95] Boudreau R.A. and Rauh R.D. *J. Electrochem. Soc.* 130 (1983) 513.
- [96] Nair P K, Garcia V M, Fernandez A, Ruiz H S and Nair M T S *J. Phys. D: Appl. Phys.* 1990 (at Press)
- [97] Vidrio Plano de México S A (ex-hacienda de Sta. Cruz, Edo. de México, México-14710) *Product Brochures on Vitrasol, Filtrasol & Reflectasol.*

- [98] Szezyrbowski J., Dietrich A. and Hartig K. *Proc. SPIE* 823 (1987) 21.
- [99] Houser O. and Biesalski Chem. - Ztg. 34 (1910) 1079 (como se cita en Zingaro R. And Skolvin D.O. 1964 *J. Electrochem. Soc.* 111 42).
- [100] Brückman G. *Kolloid - Z* 65 (1933) 148.
- [101] Kicinsky F. *Chem. and Ind.* (1948) 54.
- [102] Pick H. *Ann. Physics* 3 (1948) 255.
- [103] Genzel L. and Müser H. *Z. Phys.* 137 (1953) 419.
- [104] Moss F.S. *Proc. IRE* 43 (1955) 1869.
- [105] Bube R.H. *Photoconductivity of Solid* (New York: Wiley) 1960 p. 234.
- [106] Gupta B.K. Thangaraj R. and Agnihotri O.P. *Solar Energy Mater.* 1 (1979) 471.
- [107] Reddy G.B., Dutta V., Pandya D.K. and Chopra K.L. *Solar Energy Mater.* 15 (1981) 187.
- [108] Reddy G.B., Pandya D.K. and Chopra K.L. *Solar Energy Mater.* 15 (1981) 383.
- [109] Reddy G.B., Pandya D.K. and Chopra K.L. *Solar Energy Mater.* 15 (1981) 153.
- [110] Nair P. K., Ocampo M., Fernandez A and Nair M T S *Sol. Energy Mater.* 20 (1990) 235.
- [111] Nair P. K and Nair M T S *J. Phys. D: Appl. Phys.* 23 (1990) 150.
- [112] Sax N.I. *Dangerous Properties of Industrial Materials* 6th Edn. (New York: Van Nostrand Reinhold) 1984.
- [113] Weaver J.C. *ASTM Standardization News* 17 (april 1989) 34.
- [114] *Materials Handbook for Refractories, Traditional and Advanced Ceramics, Ceramic Industry* 132 (jan. 1989) 75.
- [115] Gillier D. *Ceramic Industry* 132 (feb. 1989) 21.
- [116] Randall N.R. *Ceramic Industry* 132 (jan. 1989) 17.
- [117] *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (Boca Raton: CRC Press) 1985 p.B-107.
- [118] *Commodity Price Index South* (jan. 1989) p. 85.
- [119] Chopra K.L., Kainthia R.C., Pandya D.K. and Thakoor A.P. *Physics of Thin Films* ed. G. Hass, Maurice H. Francombe and J.L. Vossen (Academic Press: New York) 12 (1982) p.167.
- [120] Bloem J. *Appl. Sci. Res.* 6B (1956) 92.
- [121] Nair P.K., Campos J. and Nair M.T.S. *Semicond. Sci Technol.* 4 (1988) 134.
- [122] Orton J.W., Goldsmith B.J., Chapman J.A. and Powell M.J. *J. Appl. Phys.* 53 (1982) 1602.

- [123] Garrison J.D., Hlad J.C. and Averett A.J. *Proc. SPIE* 823 (1987) 225.
- [124] Kovalev A.N. and Korablev V.V. *Thin Solid Films* 161 (1988) 281.
- [125] Fernández A.M. and Nair P.K. *Thin Solid Films* 1990 (enviado).
- [126] *CRC Hand Boock of Chemistry and Physics* (CRC Press, Boca Raton, 1985) p. B-222.
- [127] Case T.W. *Phys. Rev.* 9 (1917) 305.
- [128] Miller B., Menezes S. and heller A. *J. Electrochem. Soc.* 127 (1980) 2087.
- [129] Pramanik P. and Bhattacharya R.N. *J. Electrochem. Soc.* 127 (1980) 2087.
- [130] Bhattacharya R.N. and Pramanik P. *J. Electrochem Soc.* 129 (1982) 332.
- [131] Biswas A., Mondal A., Mukherjee D., Pramanik P. *J. Electrochem Soc.* 133 (1986) 480.
- [132] Nair M.T.S. and Nair P.K. *Semicond. Sci. Technol.* (1990, en prensa).
- [133] Vidrio Plano de México (ex-hacienda de Sta. Cruz, México 14710) 1989 technical Manual.
- [134] Szcyrbowski J., Dietrich A. and Hartig K., *Proc. SPIE* 823 (1987) 21.
- [135] Rajan S.T. and Gomkale S.D. *Solar & Wind Technology* 1 (1984) 249.
- [136] Garrison J.D. *Solar Energy Mater.* 9 (1984) 471.
- [137] Garrison J.D., Hlad J.C. and Averett A.J. *Proc. SPIE* 823 (1987) 225.
- [138] Sawney R.L., Inderjit and Bansal N.K., *Solar & Wind Technology.* 1 (1984) 237