

01190

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE INGENIERÍA



FABRICACIÓN DE FILTROS SOLARES
PARA AHORRO DE ENERGÍA CON
RECUBRIMIENTOS DE $\text{Cu}_2\text{O-CuS}$ y VO_2

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

DOCTOR EN INGENIERÍA

PRESENTA:

GENARO ALBERTO CORREA MIRANDA

Tutor: Rafael Almanza Salgado

MÉXICO, D.F.

2002

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



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 esta 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.

*DEDICO ESTE TRABAJO DE 5 AÑOS
A Gaby, el amor de mi vida y a mis maravillosos hijos Uriel y Nicolás.*

Sin su fuerza y apoyo no hubiera sido posible.

México, D.F., marzo de 2002.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Índice

AGRADECIMIENTOS	i
Resumen	ii
Abstract	iii
INTRODUCCIÓN	iv
Metas propuestas	iv
Descripción capitular de esta tesis	v
Ventanas desarrolladas en esta tesis. Filtros solares	vi
CAPÍTULO 1	
ANTECEDENTES	
1.1 Presentación	1
1.2. La importancia de las ventanas en el confort	1
1.2.1. La necesidad del confort	4
1.2.2. Balance térmico en el cuerpo humano	6
1.2.3 Irradiancia solar	10
1.2.4. La ventana como elemento de control térmico	11
1.2.4.1 El vidrio común	13
1.2.4.2 Los efectos de los recubrimientos en vidrios arquitectónicos	15
1.2.5 Cromogénesis	16
CAPÍTULO 2	
PROPIEDADES ÓPTICAS DE UN SISTEMA VIDRIO-PELÍCULA DELGADA	
2.1 Transmisividad, reflectividad y absortividad	20
2.2 Modelos teóricos para la estimación de propiedades ópticas	21
2.2.1 Modelo radiométrico externo	21
2.2.2 Modelo radiométrico interno	22
2.2.3 Modelo de índices ópticos	23
2.2.4 Propiedades promedio	24
2.2.4.1 Promedios espectrales	24
2.2.4.2 Promedios direccionales	24
2.3 Propiedades ópticas de un sistema vidrio-película delgada	25
CAPÍTULO 3	
PROCEDIMIENTO DE FABRICACIÓN DE LAS VENTANAS	
3.1 Erosión iónica con magnetrones	29
3.2 Descripción del equipo	30
3.2.1 Magnetrones	30
3.2.2 Fuente de corriente directa	32
3.2.3 Cámara de evaporación	32
3.2.4 Cátodo para descarga luminosa	33
3.2.5 Sistema generador de vacío	34
3.2.6 Sistema de movimiento y calentamiento del vidrio	34
3.3 Procedimiento de depósito de las películas delgadas sobre el vidrio	35
3.3.1 Limpieza del sustrato de vidrio	35
3.3.2 Erosión iónica del cobre y el vanadio	38

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

3.3.2.1 Depósito de la película de óxido cuproso (Cu_2O)	38
3.3.2.2 Protección del Cu_2O con cuarzo	42
3.3.2.3 Depósito de la película de bióxido de vanadio (VO_2)	43

CAPÍTULO 4

PROPIEDADES Y COMPORTAMIENTO DE LAS VENTANAS ESPECTRALMENTE SELECTIVAS

4.1 Propiedades y comportamiento de las ventanas espectralmente selectivas	46
4.1.1 Desempeño de las películas de óxido cuproso y sulfuro de cobre	46
4.1.2 Ventana de cobre-óxido cuproso	51
4.1.3 Ventana de bióxido de vanadio	52
4.1.3.1 Proceso experimental de fabricación de la película	53
4.1.3.2 Propiedades ópticas de la ventana de bióxido de vanadio	58
4.2. Predicción del comportamiento de una ventana híbrida (termocrómica-controladora de la radiación)	62
4.3 Propiedades térmicas de las ventanas de Cu_2O	63
4.4 Microscopía electrónica de barrido del Cu_2O	65

CAPÍTULO 5

ESTABILIDAD QUÍMICA DE LAS VENTANAS ESPECTRALMENTE SELECTIVAS

5.1 Estudio de intemperismo de ventanas con Cu_2O	68
5.1.1 Corrosión	69
5.1.2 Preparación del sustrato	70
5.1.3 Pruebas de corrosión de las películas	70
5.1.3.1 Resultados	71
5.1.3.2 Ensayos en XENOTEST	73
5.1.3.3 Ensayos en CÁMARA DE NIEBLA SALINA	76
5.1.3.4 Exposición en AMBIENTE MARINO	80
5.1.4 Análisis de las muestras por espectrofotometría de infrarrojo	81
5.2 Espectroscopía de fotoelectrones generados por rayos X (XPS)	86
5.2.1 Fundamentos y características generales	86
5.2.2 Discusión de resultados	87
5.3 Análisis de la composición de la película $\text{Cu}_2\text{O-CuS}$ por RBS	90

CAPÍTULO 6

ESTIMACIÓN DEL AHORRO DE ENERGÍA EN UN DEPARTAMENTO CON VENTANAS INTELIGENTES

6.1. Alcances propuestos	92
6.2. Ecuaciones generales de balance de energía en una edificación	93
6.2.1. Balance de energía para ventanas	94
6.3. Simulación energética de un departamento	95
6.3.1. Simulación con ventanas de $\text{Cu}_2\text{O-CuS}$	95
6.3.2. Simulación con ventanas de VO_2	100
6.3.2.1 Resultados para Mexicali, B.C.	100
6.3.2.2 Simulación para la Ciudad de México	101

CONCLUSIONES	104
--------------	-----

REFERENCIAS	111
-------------	-----

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

AGRADECIMIENTOS

Al Instituto de Ingeniería de la UNAM por quien esta tesis pudo realizarse y en especial al Dr. Rafael Almanza por todo el apoyo otorgado y su amistad a lo largo de estos años.

Al Instituto de Física de la UNAM., quien proporcionó la infraestructura para la fabricación de las películas.

La Dirección General de Estudios de Posgrado (UNAM).

La Dirección General de Asuntos del Personal Académico (UNAM).

La Dirección General de Intercambio Académico (UNAM) financió parte de la estancia de investigación realizada en Argentina.

Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT).

A los señores Gabriel Mendoza y Alejandro Núñez por su generosa colaboración.

Al Dr. P.K. Nair por sus valiosas sugerencias y las facilidades brindadas para el análisis de transmisividad de las películas.

Al Dr. Juan Carlos Cheang Wong quien hizo los análisis de RBS

Al M.C. Héctor Cruz por las facilidades prestadas para la medición de transmisividades y sus valiosas sugerencias .

La Dra. Cristina Oviedo de la Comisión Nacional de Energía Atómica, Centro Atómico Constituyentes, en Argentina, proporcionó el equipo para las pruebas de espectroscopia de fotoelectrones (ESCA).

A la Dra. Blanca Rosales, directora del Departamento de Corrosión de Centro de Investigaciones Científicas y Técnicas de las Fuerzas Armadas (CITEFA), en Argentina, por la invitación y facilidades prestadas para efectuar esta Estancia de Investigación.

Para Alejandro Fernández del Departamento de Corrosión en CITEFA por su inapreciable ayuda y consejos en los experimentos.

A Dante Jiménez del Departamento de Corrosión en CITEFA quien realizó las microfotografías por SEM y los espectros EDX.

Al Dr. Raúl Tarulla del Departamento de Química Analítica de CITEFA quien hizo los análisis de la composición química de las muestras por FTIR.

Al Prof. Chen Jiefeng del Shanghai Institute of Ceramics, en China, por sus valiosos comentarios y sugerencias durante su estancia en México.

Finalmente, un agradecimiento al Comité Doctoral de esta tesis, quienes realizaron una valiosa revisión, comentarios, sugerencias y enseñanzas.

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

Abstract

This work shows an effort to contribute to the search of better building materials, on this case, windows for energy saving purposes. The windows developed in were Cu_2O , $\text{CuS}|\text{Cu}_2\text{O}$, $\text{Cu}|\text{Cu}_2\text{O}$ and VO_2 . Excluding the first, others presented an adequate control of the infrared irradiance, allowing the heat flow control through the window.

Along some heating conditions, these windows permit, under the worse performance, that only half of the heat incomes, so reducing the thermal load inside the building. Under cooling conditions these windows reduces the outwards flow of heat at half of the rate, keeping for a longer time the inside comfort.

Such layers already mentioned were fabricated using the sputtering technique along planar magnetrons with high purity copper and vanadium targets (99.99%) through a plasma of argon-oxygen (70-30 respectively), in order to get Cu_2O ; the argon oxygen ratio for VO_2 was 90-10. The glass substrates used were of sizes of 600x300mm of the soda-lime type.

For the Cu_2O window, only 50% is blocked in the infrared when applied to thermal comfort. So, it was necessary to add other layer (CuS), which allowed a reduction up to 20% in NIR.

The spectral behavior of $\text{Cu}+\text{Cu}_2\text{O}$ window showed transmittance of about 50% in VIS range, while in the NIR transmittance decreases from 40% up to 20%. VO_2 thermochromical window had a transmittance of ~50% in VIS, and ~40 in NIR; total reflectivity was about 20%. If VO_2 glazing temperature is lower than 68 °C thermochromism disappears and total transmittance increases at ~65% while total reflectivity reduces a little extent. The composite windows, which contain CuS and Cu , together with Cu_2O and thermochromical VO_2 are suitable as solar control materials.

A simple simulation of the performance of $\text{Cu}_2\text{O}+\text{CuS}$ and VO_2 windows along a whole year, in order to detect the amount of energy savings, was carried out with the ENERGY-10 and TRNSYS software for two cities of México: Mexico City and Mexicali, being the last one under extreme conditions (over 40°C in Summer and below 0°C in Winter). The total energy savings was approximately 25% of the total energy consumption for Mexicali and for Mexico City about 16%. Higher savings are in cooling, 30%, and heating, 40%, for Mexicali, .

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Resumen

Este trabajo presenta un esfuerzo por contribuir al desarrollo de mejores materiales de construcción, en este caso, ventanas más eficientes que permitan el ahorro de energía en casas habitación y edificios. Las ventanas que se proponen en esta tesis fueron Cu_2O , $\text{CuS}+\text{Cu}_2\text{O}$, $\text{Cu}+\text{Cu}_2\text{O}$ y VO_2 . Salvo la primera, el resto presentó un buen desempeño en el control del infrarrojo, lo que se traduce en una ventana selectiva que impide una circulación excesiva del calor a través de ella.

Si el clima es caluroso, estos recubrimientos permiten que, en el peor de los casos, entre a la habitación la mitad de la radiación infrarroja de la que pasaría por un vidrio común. Es decir, reducen el flujo térmico hacia el interior. Si existe baja temperatura en el exterior, éstas películas lo disminuyen a la mitad ($U \approx 3 \text{ W/m}^2 \text{ K}$) manteniendo por más tiempo el confort del interior y reduciendo la demanda de calefacción.

Los mencionados recubrimientos fueron fabricados empleando la técnica de erosión iónica o sputtering. Se utilizaron magnetrones planos, de 12x25 cm, con blancos de alta pureza de vanadio y cobre (99.99%) junto con un plasma de argón-oxígeno (70%-30% respectivamente). Se obtuvieron películas de Cu_2O y de VO_2 . La proporción en el plasma de argón oxígeno para el vanadio fue de 90%-10%. Los sustratos de vidrio tuvieron un tamaño de 60x30cm, fueron del tipo cal-sosa.

La película de Cu_2O bloqueó solo el 50% del infrarrojo por lo que se tuvo que agregar otra película que hiciera más eficiente a la ventana, ésta fue el CuS , el cual permitió que el paso del infrarrojo se redujera hasta en 20%.

Por su parte, el recubrimiento compuesto de $\text{Cu}+\text{Cu}_2\text{O}$ mostró una transmisividad de 50% en el visible, mientras que en el IR ésta decrece de 40% a 20%. El filtro termocrómico de VO_2 tuvo una transmisividad de 50% en el visible y de 40% en el IR; Su reflectividad total fue de alrededor de 20%. Si la temperatura del recubrimiento de VO_2 es inferior a 68 °C, desaparece el fenómeno de termocromismo y la transmisividad total aumenta hasta ~65% mientras que la reflectividad total se reduce un poco, 2-3%. Los filtros solares obtenidos al agregar CuS o Cu al Cu_2O junto con el VO_2 termocrómico, son adecuados como materiales para el control de la radiación solar.

Se realizó una simulación del desempeño de ventanas con $\text{Cu}_2\text{O}-\text{CuS}$ y VO_2 a lo largo de un año, para estimar la cantidad de energía que es posible ahorrar en un departamento de interés social. Se hizo para dos ciudades: México y Mexicali. Se trabajó con los programas ENERGY-10 y TRNSYS. Los ahorros totales para Mexicali fueron de 25% aproximadamente, y para la Cd. de México de 16%. El mayor ahorro se obtiene en Mexicali con el aire acondicionado (30%) y en la calefacción (40%).

INTRODUCCIÓN

El principal objetivo de este trabajo de investigación es el de aplicar el conocimiento de la fabricación de películas delgadas para destinarlo a los usos y aprovechamiento de la energía solar.

Se pretendió llevar a cabo el depósito de películas delgadas sobre sustratos de vidrio para obtener filtros solares selectivos a la radiación solar. Se desea que estos filtros solares constituyan el recubrimiento de ventanas para propiciar el ahorro de energía en casas habitación y edificios.

Se trabajó la hipótesis de producir películas delgadas de óxido cuproso y de bióxido de vanadio por medio de la erosión iónica o sputtering. Se buscó que mediante un plasma controlado, se realice una reacción química que permita producir recubrimientos de grandes áreas, muy homogéneos y de gran adhesión a bajo costo, puesto que este procedimiento facilita la producción en gran escala.

Metas propuestas

- ❖ Se busca fabricar recubrimientos selectivos a la radiación solar, particularmente a la luz visible y el infrarrojo. El infrarrojo es particularmente indeseable en climas calurosos; se desea disminuir la entrada de esta radiación al interior de la edificación y al mismo tiempo, bajo las condiciones de baja temperatura que se presentan durante el invierno, reducir la fuga del calor interior al medio externo.
- ❖ Se propone producir ventanas de óxido cuproso-sulfuro de cobre y bióxido de vanadio, principalmente.
- ❖ La selección de los materiales y las propiedades selectivas buscadas pretende que los filtros obtenidos sean acordes con las características climáticas de países como México.
- ❖ Se analiza la resistencia al ataque al medio ambiente de dichos recubrimientos.
- ❖ El desarrollo de una metodología de fabricación de estos filtros, que sea de bajo costo se pretende con el empleo de la tecnología de erosión iónica con magnetrones.

- ❖ La idea de la producción a bajo costo propiciará que los costos de inversión requeridos para la utilización de estos acristalamientos no resulte tan grande como para desincentivar su uso, de manera que estas ventanas tengan penetración en el mercado de la industria de la construcción.
- ❖ De esta forma, el presente trabajo de investigación estará contribuyendo a tener edificaciones más confortables y de bajo consumo energético. Estos ahorros de energía principalmente son en electricidad —para iluminación, para calefacción y aire acondicionado— que resulta cada vez más un energético caro y de gran impacto ambiental.

Descripción capitular de esta tesis

En el **capítulo 1** se señalan todas las consideraciones y factores técnicos y fisiológicos que influyen en el desempeño de una ventana. Se indica la importancia del confort, en qué consiste y los mecanismos termorreguladores que tiene el cuerpo humano para adaptarse a los cambios de humedad y temperatura del ambiente. Se habla básicamente de lo que se conoce como confort térmico. Posteriormente se continúa con la descripción de la influencia que tienen las ventanas en el confort de una casa y en general de cualquier edificación; se indican los mecanismos de transferencia de calor que suceden a través de un vidrio y se dan las características químicas del vidrio utilizado en este trabajo. Se describen de manera general a los vidrios arquitectónicos, disponibles en el mercado, que cuentan con algún recubrimiento selectivo y la necesidad de emplear materiales de este tipo con mucho mayor eficiencia y selectividad a la radiación proveniente del Sol. Se da la definición de cromogénesis, que es la propiedad de selectividad al paso de la radiación luminosa y calorífica que tienen los sistemas traslúcidos y que se manifiesta en sistemas que cuentan con color o mediante un cambio de color.

En el **capítulo dos** se describen las principales ópticas de las ventanas empleadas en este trabajo: reflectividad, absorptividad y transmisividad. Se indica el porqué de la terminología al hablar de estas propiedades incorporando el sufijo “ividad” en lugar de la conocida “ancia” que proviene de una traducción literal del inglés. Se indican las ecuaciones principales empleadas para predecir los valores de estas propiedades, y que se incorporan en los programas de computación disponibles en el mercado para predecir el comportamiento de las ventanas.

El **capítulo tres** presenta la descripción del equipo de laboratorio utilizado y la descripción de la metodología seguida para fabricar las ventanas propuestas. Por su parte

el **capítulo cuatro** indica la caracterización y análisis de las propiedades de los recubrimientos a base de cobre y de vanadio que se hicieron. Se hace el estudio de la viabilidad de las películas delgadas producidas para los fines de selectividad al visible y al infrarrojo por medio de sus espectros de transmisividad y reflectividad.

Con objeto de demostrar su factibilidad técnica, para el ahorro de energía, de las ventanas o filtros solares selectivos que se produjeron en este trabajo de investigación, se hicieron simulaciones para dos ciudades de la República Mexicana de un departamento de interés social que incorpore estas ventanas.

El **capítulo cinco** brinda los resultados de pruebas de intemperismo y corrosión para demostrar la estabilidad y resistencia al medio ambiente de las películas delgadas fabricadas con erosión iónica con magnetrones. Los estudios se hicieron a películas de óxido cuproso (Cu_2O). Posteriormente se indican los análisis químicos de caracterización de esta misma película y la medición de su resistencia térmica y el coeficiente de transferencia de calor de ventanas con este recubrimiento.

Con objeto de demostrar la viabilidad, para el ahorro de energía, de las ventanas o filtros solares selectivos que se produjeron en este trabajo de investigación, se hicieron simulaciones para dos ciudades de la República Mexicana de un departamento de interés social que incorpore estas ventanas. La simulación consistió en hacer un estimado de los flujos de energía en la edificación y cuantificar la cantidad de energía que se requiere para mantener condiciones de confort en el interior. Los resultados se presentan en el **capítulo seis** y son muy promisorios. Se utilizaron los programas TRNSYS y ENERGY-10. Se desarrolló una metodología para crear archivos con información climatológica para cualquier ciudad de la República Mexicana.

Por último, se establecen las conclusiones del trabajo.

Ventanas desarrolladas en esta tesis. Filtros solares

Se fabricaron una serie de películas delgadas con base en el cobre y que constituyen un aporte a la tecnología de filtros solares espectralmente selectivos. El cobre es un compuesto que no se había tenido mucho en cuenta para las ventanas disponibles comercialmente. No se encontró en la extensa revisión bibliográfica sobre recubrimientos selectivos, propuestas para el uso de óxido cuproso o la combinación de óxido cuproso+cobre, salvo en Nair P.K., et al., 1989 y en Nair M.T.S, et al., 1997d, donde hacen referencia al sulfuro de cobre II como compuesto para el control solar. Existen

otras investigaciones acerca del aprovechamiento del Cu_2O , sin embargo, el objetivo en ellas es el desarrollo de celdas fotovoltaicas de bajo costo.

Las propiedades reportadas de emisividad y comportamiento espectral de éstos compuestos fueron parte del inicio de este trabajo de investigación. Previamente se había planteado la posibilidad de utilizar óxido cuproso (Cu_2O) como una película delgada que controlara el paso de la radiación infrarroja (Meinel, 1976).

De esta forma, este trabajo de tesis inicia con la fabricación de dichas películas cuyo resultado final fue la obtención de dos ventanas del tipo pasivo, compuestas por óxido cuproso+sulfuro cúprico ($\text{Cu}_2\text{O}+\text{CuS}$) y cobre+óxido cuproso ($\text{Cu}+\text{Cu}_2\text{O}$), las cuales, tal y como se expone en el capítulo 4 de esta tesis, reducen el paso hasta del 80% del infrarrojo.

Éstas ventanas con base en cobre son, al igual que las ventanas disponibles comercialmente, sistemas pasivos que no interactúan con los cambios del medio ambiente. Es por ello que la segunda parte del trabajo de investigación fue desarrollar un recubrimiento de bióxido de vanadio.

El bióxido de vanadio es un compuesto utilizado para producir un recubrimiento termocrómico —se vuelve selectivo a la radiación solar según sea su temperatura—; se decidió trabajar con él para producir nuevo tipo de ventana, cuyas propiedades de conductividad y resistividad se modifican al alcanzar la película una temperatura superior a 68°C (Lampert y Granqvist 1989); en ese momento la película se vuelve selectiva a la radiación solar bloqueando el 65% del infrarrojo que incide sobre ella. Estudios acerca del comportamiento de las películas de VO_2 se han reportado ampliamente (Shigesato, Enomoto y Odaka, 2000; Francine, 1990; Burkhardt, Christmann, et al., 1999; Kusano y Theil, 1988).

Lo novedoso de esta tesis en lo que concierne al bióxido de vanadio es la fabricación del recubrimiento en sustratos de mayor tamaño y composición diferente a los reportados en la literatura, en este trabajo de investigación se hace uso de vidrio claro tipo cal-sosa de 3 mm de 600×400 mm. En la literatura se ha trabajado únicamente con sustratos de cuarzo de 1 a 2 cm^2 y depósitos con magnetrones pequeños. En el trabajo experimental en esta tesis se ha tenido que enfrentar a variables que modifican la calidad del recubrimiento, resultado de utilizar cámaras de depósito mucho mayores (1.5 m^3) y magnetrones también más grandes (150×250 mm). Se deseaba producir los recubrimientos a un nivel de planta piloto, es decir semi-industrial para conocer las nuevas variables que influyeran en la calidad del recubrimiento para tener conocimiento que pudiera trasladarse al futuro fabricante en gran escala de estas ventanas. Cabe hacer la mención que es la primera vez

que se produce este tipo de recubrimiento en América Latina. Y en el resto del mundo hay trabajos pero siempre a pequeña escala (nivel de laboratorio). En los citados trabajos se ha menospreciado la posibilidad de aplicación inmediata del bióxido de vanadio debido a que su temperatura de transición termocrómica resulta muy elevada (68°C), sin embargo, en esta tesis se demuestra su viabilidad de aprovechamiento para ventanas que permitan el ahorro de energía.

Adicionalmente, como otra conclusión importante, se propone, una nueva ventana que incorpore los recubrimientos de la ventana de óxido cuproso-sulfuro de cobre. El sulfuro de cobre es un compuesto que absorbe la radiación, lo que permitirá que actúe como reservorio de calor para mantener caliente por más tiempo a la película de VO_2 y además facilitará que su calentamiento sea más rápido. Se hizo un análisis teórico de esta nueva ventana, sus espectros y una discusión de los mismos se incluyen también en el capítulo 4.

Queda como posibilidad de un trabajo posterior, para el mejoramiento de las ventanas con bióxido de vanadio, la inclusión de algún compuesto o dopante que haga que la temperatura de transición sea más baja, lo que se traduce en más tiempo de acción de la misma como filtro solar y también se pueda destinar su uso en regiones más "frescas" o que no alcancen temperaturas tan altas.

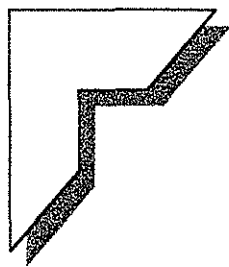
Las ventanas que incorporan bióxido de vanadio no han sido lanzadas de manera comercial debido a que se requieren condiciones de depósito muy estrictas, tales como la proporción de oxígeno, la presión de trabajo del plasma, la velocidad de depósito y la temperatura del sustrato de vidrio, que dificultan su fabricación. Además, estas ventanas tienen su mejor desempeño en aquellas regiones geográficas cuya insolación promedio permita el calentamiento necesario del VO_2 para que la ventana pueda actuar como un filtro solar capaz de bloquear el infrarrojo. Dichas regiones no se encuentran en la Unión Europea ni en la mayor parte de los Estados Unidos (siendo ambos los que producen la mayor variedad de ventanas disponibles comercialmente). Resulta evidente que no se ha justificado la producción de este tipo de películas en aquellos países dado que sus mercados locales no requieren de ellas, sin embargo, es de esperarse que las compañías multinacionales en el entorno de mercado globalizado actual comience a contemplar la posibilidad de atacar ese nicho y a producir las para venderlas en países más viables, como México o Brasil. Al mismo tiempo, y como se explica a continuación en los antecedentes, la preocupación cada vez mayor por el ahorro de energía y el diseño arquitectónico de edificios "verdes" o sustentables hace que este tipo de acristalamientos tenga más demanda y aceptación.

Compañías como Pilkington, Vidrio Plano, Saint Gobain, y otras, tradicionalmente han sido fabricantes de vidrios denominados arquitectónicos, con diversas coloraciones o con recubrimientos de cierta selectividad a la radiación solar, particularmente de alta reflectividad y absorptividad, para impedir el paso de luz y calor; sin embargo, resultan ineficientes en cuanto se considera la situación de poco confort que generan, particularmente en días cálidos. Estos productos se pueden consultar en internet (www.pilkington.com, www.saint-gobain-glass.com, www2.vto.com) y cabe mencionar que en el mercado internacional sí es posible encontrar ventanas eficientes y de gran selectividad al paso de la luz y del calor, sin embargo, para alcanzar dicha selectividad se requieren ventanas con dos o tres vidrios y que además están diseñadas para los climas templados de Europa y Estados Unidos lo que las hace poco apropiadas para climas más cálidos y poco extremos donde lo principal es disminuir la carga térmica que pasa al interior de la edificación.

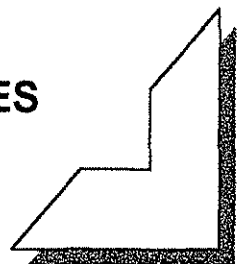
Estas son las razones que explican y justifican las películas delgadas producidas y estudiadas en la presente tesis, es necesario desarrollar tecnología para la fabricación de ventanas inteligentes, mediante la solución de problemas de ingeniería, con aplicación inmediata, que permita hacer uso de los recursos de nuestro país resultando en beneficios para la población y el medio ambiente. Esta tesis resultó multidisciplinaria, pues es interesante como una ventana tiene tantas implicaciones o conexiones; la tesis incursiona en arquitectura, ciencia de materiales, energía solar, química, física, transferencia de calor, ingeniería energética, corrosión, medicina y óptica.

Por último cabe señalar que con el fin de ubicar mejor los beneficios que este tipo de ventanas traen consigo se hicieron adicionalmente estudios de durabilidad de las películas al medio ambiente para demostrar su viabilidad de fabricación con la técnica de magnetrones y también balances energéticos de casos sencillos de una edificación donde se cuantifica el ahorro de energía que implica instalar las ventanas producidas en el laboratorio. Con ello se desea proveer de más herramientas al profesional interesado para el trabajo en el diseño de mejores edificaciones y concientizar de su importancia.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



CAPÍTULO 1
ANTECEDENTES



1.1 Presentación

En este capítulo se señalan la gran diversidad de factores que tienen relación con el elemento arquitectónico que son las ventanas. Se menciona la importancia que tienen en el bienestar del ser humano dentro de una edificación y se describen los principales aspectos técnicos que se estudiaron, con el fin de ubicar al interesado en el problema que pretendió atacar este trabajo de tesis.

La irradiancia solar, el comportamiento térmico del vidrio y su composición química así como la definición de cromogénesis, que es la propiedad de selectividad al paso de la radiación luminosa y calorífica que tienen los sistemas traslúcidos, y que se manifiesta en sistemas que cuentan con color o mediante un cambio de color. Constituyen los temas a considerar.

1.2. La importancia de las ventanas en el confort

El mantenimiento del confort hacia el interior de las edificaciones modernas se realiza normalmente mediante calefacción, enfriamiento, humidificación, o bien deshumidificación; sin embargo, son requeridas importantes cantidades de energía eléctrica para conseguirlo. Si consideramos que en México aproximadamente 80% de la electricidad se produce mediante la quema de algún combustible fósil, como el gas natural, combustóleo, carbón y diesel (Secretaría de Energía, 2000), resulta que esta clase de edificaciones contribuyen indirectamente, por su diseño, al dispendio de recursos no renovables y a la contaminación del medio. Hablando a nivel país, la suma de los edificios y unidades habitacionales técnicamente bien diseñados, daría lugar a significativos ahorros en el consumo de combustibles.

El problema específico que atiende el trabajo que a continuación se presenta es el desarrollo de ventanas con un recubrimiento que permita controlar el paso de la radiación solar. De esta manera se pueden regular los flujos de energía que circulan a través de las ventanas y así mejorar las condiciones ambientales en el interior de las edificaciones, pero permitiendo aprovechar la luz natural, reduciendo al mismo tiempo los requerimientos energéticos de los mismos. Este tipo de sistemas hacen que se tenga que utilizar menos el aire acondicionado o la calefacción.

Cuando se menciona a las edificaciones climáticamente confortables y energéticamente eficientes, los conceptos de arquitectura vernácula y bioclimática adquieren especial importancia. La arquitectura vernácula, es decir, el estilo y construcción propia de un lugar edificado en siglos anteriores—y esto aplica para cualquier región del mundo—, surge como la manifestación de la realidad de un pueblo, representa su devenir histórico,

sus circunstancias culturales y la síntesis de sus orígenes e influencias. Parece congruente a la situación geográfica y las particularidades del paisaje. Esta arquitectura mantiene cierta unidad con el entorno ya que los materiales usados en la construcción son productos que en su base los ofrece el medio físico y cuya manufactura es posible a por medio de modos preindustriales y repetitivos. Las técnicas constructivas son tradicionales, de repetición empírica y basadas en la autoconstrucción.

La arquitectura vernácula puede considerarse entonces como el origen y antesala de lo que hoy se conoce como arquitectura bioclimática. En aquélla, de forma intuitiva, aparecen aplicaciones formales que llevan a una arquitectura confortable, adaptada al medio y que hace un uso eficiente y racional de los recursos naturales. La arquitectura bioclimática, por su parte, establece la posibilidad de proponer y realizar proyectos arquitectónicos que se desenvuelvan en armonía y respeto con su entorno, como una unidad total y como una acertada solución frente al inminente y excesivo consumo de recursos energéticos no renovables.

Si se hace un estudio de la arquitectura vernácula, se descubrirá que cuentan con detalles particulares en sus diseños; los cuales proporcionan las condiciones deseadas de confort sin la necesidad de recurrir a grandes consumos energéticos o inclusive sin hacer uso de ellos. La forma y orientación de los edificios, la distribución de puertas, ventanas, aleros, el uso de árboles, otro tipo de vegetación y agua, son algunos ejemplos; muros muy gruesos y el agrupamiento de casas eran las maneras más comunes de reducir los efectos de las grandes fluctuaciones de temperatura.

La inmensa mayoría de las viviendas y de los edificios que se construyen en los países en vías de desarrollo, y según el tipo de clima que se trate, no tienen equipos adecuados de calefacción o de aire acondicionado para el enfriamiento del aire de la habitación. Esto supone que es sólo el edificio, por su diseño, orientación, materiales y dispositivos, el que ha de defender a los ocupantes de la agresividad térmica del medio.

No debe haber un solo ingeniero y arquitecto capaz de negar la importancia del confort térmico en una vivienda. Sin embargo, las ciudades están plagadas de errores y despreocupaciones en esta materia. El conocimiento del diseño bioclimático es fundamental y resulta necesario crear conciencia sobre su importancia para evitar continuar con esos errores, resultado de la necesidad de resolver las enormes exigencias de todo orden que intervienen en un diseño de edificación.

Actualmente en muchos países alrededor del mundo se está logrando una amplia difusión temática del diseño bioclimático; en otros, apenas resurge el tema con un notable afán de hacerse presente de manera permanente y como un real "cambio de actitud". Con el

creciente interés por el ahorro de energía y la protección del medio ambiente, se ha despertado la necesidad de construir edificaciones rediseñadas de forma tal que proporcionen comodidad haciendo uso de medios sustentables.

Estos conceptos de arquitectura ambientalista, ecológica, bioclimática, solar, “*green architecture*”, etc., han sido establecidos años atrás y no son de ninguna manera recientes. Hacia la década de los años cincuenta y tomando como punto de partida los conceptos de progreso gestados en la Revolución industrial, la máquina de vapor y los combustibles fósiles, la sociedad evolucionó hacia un consumismo desmedido.

Veinte años más tarde, y a raíz de la fuerte crisis del petróleo producida en ese decenio (1973), la sociedad en general comenzó a aceptar que los energéticos que hasta el momento le habían dado soporte, no tenían un carácter ilimitado y por lo tanto no podían seguir siendo explotadas sin mesura ni prevención. Empezó una época de recesión que llevó a que los países industrializados redujeran su elevado consumo energético y que comenzara el interés por el desarrollo de nuevos sistemas que permitieran un considerable ahorro de energía, así como por un mayor estudio y conocimiento sobre las energías renovables. Fue en ese momento que suscitaron interés las dos nuevas opciones: energía eólica y energía solar. Actualmente la humanidad se dirige a una nueva época “energética”, de convivencia entre la de los hidrocarburos, la de las energías renovables y la energía nuclear.

Hoy día se cuida el medio ambiente más que en ningún otro momento de la historia. Se hacen estudios de impacto ambiental prácticamente para cualquier nuevo emprendimiento humano, y de esos estudios recientes ha surgido una nueva discusión acerca del uso de las presas para generación de hidroelectricidad. Se ha descubierto que las presas han sido causa de extinción de algunas especies a lo largo del tiempo, y si se considera también el impacto regional que provoca su construcción (impactos climáticos, estéticos al alterar el paisaje, humanos al tener que reubicar poblaciones completas), entonces, se ha comenzado a plantear la posibilidad de desaparecer algunas de ellas (Swirbul, 2001, Montaigne, 2001 y Gleick, 2001). Durante mucho tiempo se consideró a la hidroelectricidad una energía “limpia” y muy barata, ahora este concepto está cambiando; por tal razón y debido a la escasez de nuevas cuencas, es de esperarse que en el futuro dejen de existir nuevos proyectos hidroeléctricos de grandes proporciones.

Las investigaciones acerca de la relación arquitectura-energía se remontan más de treinta años atrás. Entre estos trabajos destacan los presentados por los hermanos Victor y Aladar Olgyay, quienes ya hacia los años cincuenta, y con una visión futurista, se atrevieron a plantear una arquitectura distinta a la que se había hecho hasta entonces.

Víctor Olgyay planteaba una "interpretación bioclimática" de la arquitectura en la que se especifican y definen los efectos que tiene el clima sobre el ser humano. A partir de numerosos trabajos de investigación y diversas publicaciones, Olgyay se convirtió en el autor de referencia fundamental para aquellos que posteriormente decidieron seguir el camino bioclimático (Olgyay, 1963).

1.2.1. La necesidad del confort

La búsqueda del confort pretende proveer un clima en el interior de las edificaciones que resulte agradable a los individuos o bien, que les sea de fácil adaptación. Hay que distinguir entre confort térmico, de iluminación y acústico. El más importante de éstos es el confort térmico, que a su vez está controlado por la temperatura del aire, la temperatura radiante de los cuerpos, humedad y ventilación o circulación del aire. Algunos autores hacen distinción entre el confort térmico y el higrotérmico, con el entendido que el térmico hace referencia a condiciones de temperatura del aire, mientras que, el higrotérmico incluye la influencia de la humedad. La carta bioclimática de Olgyay es la más apropiada para percibir la influencia de las variables climatológicas del entorno pues incluye a la temperatura del aire, la humedad, la irradiancia solar y la velocidad del aire.

Estos factores no son aditivos necesariamente y nunca lineales. La Sociedad Norteamericana de Ingenieros en Calentamiento, Refrigeración y Aire Acondicionado, ASHRAE (ASHRAE, 1989), por sus siglas en inglés, ha definido el confort térmico como "*aquella condición de la mente que expresa satisfacción con la temperatura ambiente*".

La primera condición del confort es que el balance térmico de toda la energía generada y la pérdida por el organismo sea igual a cero. Si esto no sucede, el organismo se defiende poniendo automáticamente en acción a los mecanismos termorreguladores. En la figura 1.1 se presentan los límites del confort según la actividad física realizada, mientras que, en la tabla 1.1 se muestra la cantidad de calor disipada según sea la actividad física y que es la que determina de cierta manera el límite del confort. Cabe señalar que es difícil establecer un límite específico para el confort, dado que no todas las personas presentan la misma sensibilidad ni las mismas costumbres; por esta razón, siempre que se habla de confort es conveniente manejar zonas de confort. Pero lo que sí está probado es la consecuencia perjudicial de los medios inconfortables, que producen fatiga, agotamiento físico y nervioso, disminución del rendimiento, aumento de los errores y riesgo de accidentes en el trabajo, además de exponer al organismo a contraer diversas enfermedades.

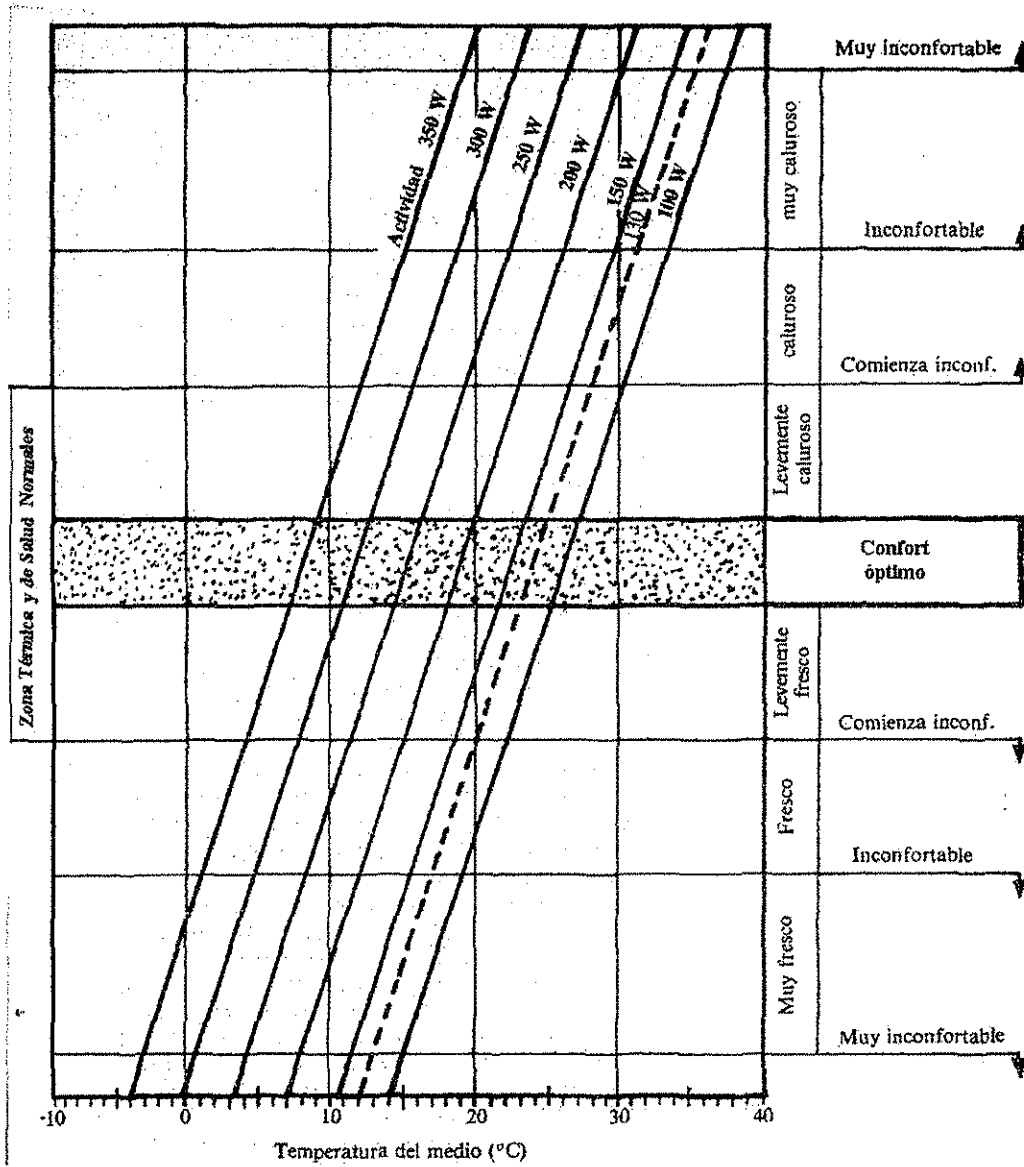


Figura 1.1 Representación del área de confort humano en función de la temperatura y la actividad realizada (Rivero, 1988).

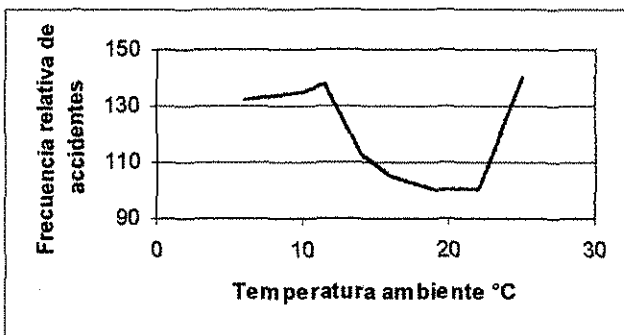


Figura 1.2 Frecuencia de accidentes de trabajo en función de la temperatura del medio (Rivero, 1988).

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

Tabla 1.1. Disipación de calor por actividad para el ser humano (Bansal, 1994).

Actividad	Tasa producción de calor	
	W	W/m ²
Dormir	60	35
Descansar acostado	80	45
Sentado. Trabajo normal de oficina	100	55
Escribir en la computadora	150	85
Caminata (3km/h)	200	110
Caminata rápida (6km/h)	250	140
Trabajo pesado	más de 300	más de 170

En la figura 1.2, se muestra el resultado de una investigación sobre la frecuencia de los accidentes en una fábrica (Rivero, 1988). Se comprueba que a medida que el medio es térmicamente más hostil, va en aumento la preocupación del sujeto sobre ese problema, apartando su atención de la actividad específica que está realizando, lo que favorece la distracción y la consiguiente pérdida de eficiencia y seguridad en el trabajo.

Si se considera la función como sitio de descanso que se cumple en la vivienda, se advierte que el confort térmico tiene una importancia singular. El hombre puede pasar más tiempo sin comer que sin dormir. El descanso es una necesidad fisiológica ineludible en la que el organismo recompone los efectos del gasto realizado durante el período de actividad. El proceso de la reconstrucción de las células y la eliminación de los detritos no es instantáneo; esto es, por otra parte, la razón por la cual el ser humano no puede realizar ciertas tareas pesadas sin descansos intermedios. Para que esta recuperación fisiológica realmente sea efectiva, debe realizarse con la menor tensión posible tanto térmica, como lumínica, acústica, muscular o nerviosa. De no ser así, la recuperación será insuficiente y el problema se irá agravando progresivamente. Este aspecto se convierte así en una de las funciones más importantes de la vivienda (Correa P.G., 2000).

1.2.2. Balance térmico en el cuerpo humano

El cuerpo humano genera calor como un producto secundario de las reacciones metabólicas celulares, y parte de este calor lo cede al medio ambiente.

En promedio, 55% de la energía de los alimentos se transforma en calor durante la formación del ATP (Trifosfato de adenosina). Del 45% restante, el metabolismo celular sólo aprovecha poco más de la mitad, es decir, 25% de la energía suministrada por los alimentos. Sin embargo, continúa transformándose en calor la mayor parte de ese 25%:

síntesis de proteínas, energía de la contracción muscular, bombeo de la sangre por el corazón, etcétera.

Por lo tanto, podemos decir que prácticamente toda la energía producida por el metabolismo de los alimentos en el organismo se convierte en calor. La única excepción es la realización de un trabajo exterior por los músculos.

La cantidad de calor perdido por cada uno de estos procesos varía considerablemente según las condiciones atmosféricas. En una habitación a temperatura normal un cuerpo desnudo elimina por radiación 60% de su pérdida total de calor (Olgyay, 1963). Al tiempo que el cuerpo irradia calor en todas direcciones, le llega radiación térmica, proveniente de las paredes, de otros cuerpos y objetos vecinos. Si la temperatura del cuerpo es mayor que la temperatura del medio que lo rodea, fluirá una cantidad de calor mayor desde el cuerpo hacia el exterior, aunque en general, la superficie del cuerpo humano absorbe extraordinariamente la radiación de onda larga.

El calor perdido por radiación varía en proporción directa de la diferencia entre la cuarta potencia de: 1) la temperatura de la superficie corporal, y 2) la temperatura media del medio ambiente. Por lo tanto, es imposible afirmar en forma exacta qué porcentaje del calor corporal se perderá por radiación, a menos que se definan todas las condiciones que en un momento determinado rodean al cuerpo. Generalmente sólo se pierden pequeñas cantidades de calor del cuerpo por conducción directa desde la superficie corporal a los demás objetos como sillas, camas etcétera.

Por otro lado, la pérdida de calor por convección (hacia el aire) representa aproximadamente el restante 40% del calor perdido por el cuerpo. El movimiento vibratorio de las moléculas de la piel puede aumentar el movimiento de las moléculas del aire que entran en contacto directo con ella. Sin embargo, una vez que la temperatura del aire inmediatamente vecino de la piel, resulta igual a la temperatura de ésta, ya no hay intercambio de calor desde el cuerpo hacia el aire. Por lo tanto, la conducción de calor del cuerpo al aire termina automáticamente, a menos que éste se desplace de manera que aire nuevo no calentado esté constantemente en contacto con la piel, presentándose, de esta manera el fenómeno de la convección. Una persona desnuda sentada en una habitación de temperatura agradable (condiciones de comodidad), sin corrientes de aire, pierde casi 12% de su calor por convección natural (Butera, 1998).

El efecto de enfriamiento del viento a baja velocidad es proporcional a la raíz cuadrada de su velocidad. Sin embargo, cuando la velocidad del viento excede de unos cuantos kilómetros por hora deja de producirse enfriamiento adicional en grado considerable pues el viento ha enfriado la piel hasta la temperatura del propio aire. La velocidad con la cual

el calor pasa del interior del organismo a la piel, es entonces el factor que rige la rapidez con la cual se pierde calor.

Cuando el agua se evapora de la superficie corporal, se pierden 2.5 kJ (0.6kcal) por cada gramo de agua evaporada. El agua se evapora insensiblemente pero de manera constante por la piel y los pulmones. Ello provoca una pérdida continua de calor del orden de 50 a 75 kJ (12 a 18 kcal) por hora. Esta evaporación insensible de agua no se puede controlar para regular la temperatura, pero la pérdida de calor por evaporación se puede moderar regulando la intensidad del sudor.

Cuando la temperatura del medio es mayor que la de la piel, en lugar de perder calor el cuerpo lo gana por radiación y conducción procedente del medio vecino. En tales circunstancias, el único medio por el cual el cuerpo puede perder calor es la evaporación.

El clima húmedo tiene influencia sobre la pérdida de calor por evaporación. Los días de verano calientes y húmedos son muy molestos debido a que el sudor corre por la superficie corporal más profusamente que en estado normal; ello ocurre porque el aire ya está humedecido casi hasta la saturación. Por lo que la intensidad de evaporación puede estar considerablemente disminuida, o totalmente anulada, de manera que el sudor secretado persiste en estado líquido. Así la temperatura del cuerpo se acerca a la temperatura del medio, o se eleva por encima de ella a pesar de que el cuerpo sigue sudando.

La falta de movimiento del aire evita la evaporación, que significa el enfriamiento eficaz por conducción de calor hacia el aire. La ropa aprisiona capas de aire junto a la piel y en la textura de aquélla, por lo cual aumenta el espesor de la zona aislada y disminuyen las corrientes de convección. Entonces, la intensidad de pérdida calorífica del cuerpo por conducción disminuye considerablemente. Casi la mitad del calor transmitido desde la piel a los vestidos se pierde por radiación en ellos, en lugar de ser transmitido a través de los espacios pequeños que quedan. La eficacia del vestido para evitar la pérdida de calor desaparece casi por completo si el tejido de la ropa se humedece, pues el aire aprisionado que es el que actúa como aislante, es sustituido por agua; de hecho, los intersticios del vestido quedan llenos de agua. La ropa húmeda posee una tasa de transferencia de calor de 20 veces o más que la tasa de la ropa seca.

El vestido, que es permeable para la humedad, permite una pérdida casi normal de calor por el cuerpo, gracias a la evaporación; cuando hay producción de sudor, éste puede empapar el vestido y se produce la evaporación, no en la piel sino en la superficie del vestido. Ello enfría el vestido, lo cual, a su vez, significa enfriar la piel. El límite inferior de la temperatura a la cual puede llegar el vestido, es la temperatura de bulbo húmedo del

aire atmosférico; en zonas desérticas esta temperatura está muy por debajo de la temperatura de bulbo seco del ambiente.

Si el organismo llega a tener una temperatura debajo de 37°C son activados diversos mecanismos que aumentan la producción de calor, especialmente el aumento de actividad muscular que culmina en escalofríos.

Además del mecanismo termostático para el control de la temperatura corporal, el cuerpo tiene otro mecanismo destinado al mismo fin y más potente todavía, que consiste en el control de conducta del individuo con relación a la temperatura, que puede explicarse así: siempre que la temperatura se eleva demasiado, señales provenientes del hipotálamo proporcionan la sensación psíquica de un exceso de calor.

Por lo anterior, la persona efectúa ajustes adecuados al ambiente para restablecer su sensación de bienestar y comodidad. Esto, generalmente conlleva a la disminución en la productividad del individuo, razón por la cual es importante tratar de establecer las condiciones de comodidad térmica dentro de las habitaciones. Los tipos evidentes de ajuste de conducta incluyen: selección de vestidos, desplazamiento del cuerpo hacia un ambiente diferente, aumento de calor o de frío proporcionados ya sea por calentadores adecuados o por acondicionamiento del aire, etcétera.

Hasta ahora hemos centrado la importancia del tema en sus repercusiones sobre la salud del hombre y en su eficiencia en el trabajo, aunque esto no quiere decir que no tenga otras implicaciones. A continuación, este trabajo de tesis se enfoca a los aspectos técnicos de la fabricación de ventanas especiales para el control de la radiación solar. Las cuales representan un elemento constructivo importante para un edificio o un barrio, técnicamente bien diseñados. Mucha de la ganancia o pérdida de calor en una edificación se da principalmente a través de las ventanas, razón por la cual el control de esos flujos de energía por medio de filtros solares se traduce en ahorros significativos en el consumo energético de los equipos térmicos y de iluminación que estén instalados en la edificación.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

1.2.3 Irradiancia solar

La mayor parte del aprovechamiento de la energía solar se realiza en la superficie terrestre y entonces, resulta de interés considerar cómo influye la atmósfera en la radiación que llega del Sol.

La figura 1.3 reproduce el espectro solar fuera de la atmósfera terrestre, es decir, la irradiancia que llega directamente desde el espacio proveniente del Sol. Se representa al espectro de emisión de un cuerpo negro a una temperatura aproximada de 6000 K, que es la temperatura superficial del Sol. Integrando el área bajo la curva se obtiene que se conoce como la "constante solar" ($1353 \pm 21 \text{ W/m}^2$); ésta es la máxima cantidad de energía que recibe una superficie orientada perpendicularmente al Sol en ausencia de atmósfera en un instante dado. Se observa que la irradiancia solar se restringe a un intervalo de longitud de onda de 250 a 3000 nm. Las hendiduras que se observan se deben a la absorción de partes de la radiación solar por algunos de los gases de la atmósfera.

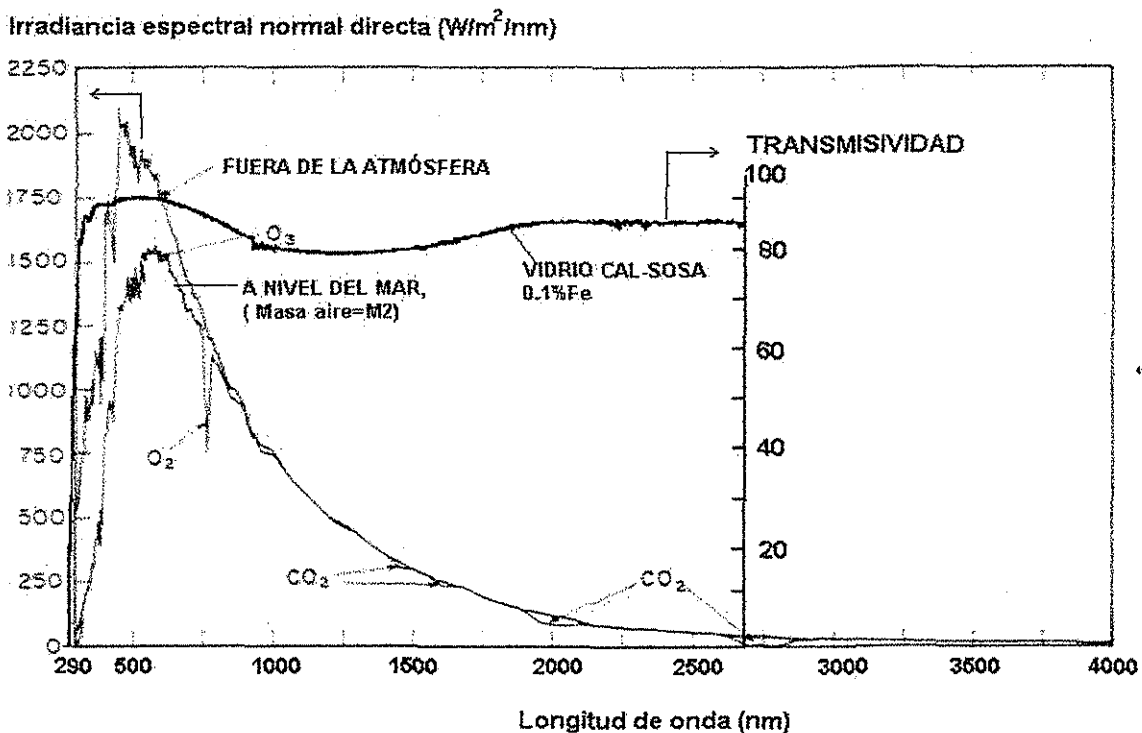


Figura 1.3. Traslape de la irradiancia solar que recibe la Tierra y la transmisividad* del vidrio cal-sosa común. Ambos espectros están a la misma escala en el eje de las abscisas (la longitud de onda). Nótese que el vidrio es muy transparente a la luz solar y al infrarrojo cercano.

* A lo largo del trabajo se usa el sufijo "-ividad" al hablar de la radiación transmitida, reflejada y absorbida. De acuerdo con las definiciones discutidas por Siegel y Howell en su libro: *Thermal Radiation Heat Transfer*.

1.2.4. La ventana como elemento de control térmico

Tradicionalmente se piensa en la ventana de una edificación como algo inherente a la edificación misma, un elemento decorativo e indispensable para la conexión psicológica del interior con el exterior y así crear la ilusión de un único espacio.

La arquitectura contemporánea, con sus estructuras de acero y hormigón, ha revolucionado su uso, extendiéndolo hasta convertir a los edificios en verdaderas cajas de cristal. El cambio fue rápido, propio del vertiginoso desarrollo tecnológico, encontrando al arquitecto muy preocupado por los aspectos formales, pero poco informado sobre las consecuencias técnicas. Se ha dejado llevar muchas veces por influencias foráneas, sin analizar la adecuación de los ejemplos a medios diferentes del propio. Sin embargo, los arquitectos tienen cada vez más en cuenta su utilidad como un elemento que proporciona un servicio "ecológico"; esto es cierto puesto que con la ayuda de las ventanas, se puede hacer más confortable una habitación, en primer lugar con el control de la iluminación del interior y en segundo como un control del paso del calor; estos dos factores contribuyen bastante en el ahorro en el consumo energético de la edificación.

Cuando la irradiación solar incide en un cuerpo, ésta se absorbe, refleja y/o transmite. Entendiéndose por transmitida la energía que atraviesa el cuerpo por transparencia, como ocurre en el aire o el vidrio. La energía absorbida se transforma en energía térmica o calor.

El vidrio es el material más utilizado para la fabricación de ventanas; es variada su composición química, la cual depende de la materia prima que se utiliza y del proceso de elaboración. La sustancia que comunica color a un vidrio convencional es, en general, el hierro, el cual, incluso en proporciones de centésimas por ciento colorea; según sea el estado de oxidación de este metal, en verde azulado, verde amarillento o incluso pardo negruzco cuando está en presencia de azufre. El hierro ferroso (Fe^{2+}) colorea con más intensidad que el férrico (Fe^{3+}). En el vidrio coexisten ambos grados de oxidación. Los vidrios con 1% de óxido de hierro son todavía azules si el 0.3% está en forma de óxido ferroso (FeO) y el 0.7% como óxido férrico (Fe_2O_3). Los vidrios con 3% de óxido de hierro son verdes si cuentan con 0.7% de FeO y 2.3% de Fe_2O_3 (Salmang, 1962).

Para las aplicaciones en energía solar, su contenido de hierro 2^+ es de suma importancia. Si es baja la cantidad de óxido ferroso, el vidrio absorberá muy poco de la radiación solar, y por el contrario, tendrá baja transmisividad en el intervalo del infrarrojo del espectro solar si el contenido de FeO es alto, es decir, será muy absorbente del infrarrojo (figura 1.4). El Fe_2O_3 absorbe en el ultravioleta. En México, el vidrio que más se utiliza es el de cal-sosa (soda-lime), con contenido de óxidos de hierro de aproximadamente 0.10%. La composición química aproximada de este vidrio es como sigue: 67.7% SiO_2 , 15.6%

Na_2O , 5.6% CaO , 0.6% K_2O , 2% BaO , 4% MgO , 2.8% Al_2O_3 , 1.5% B_2O_3 , 0.1% $(\text{FeO}+\text{Fe}_2\text{O}_3)$. (Martínez, 1997). A este tipo de vidrio se le denominará a continuación como *vidrio común*.

La conductividad térmica del vidrio común es $1.2 \text{ W/m}^\circ\text{C}$, un valor relativamente alto; similar al de un hormigón o un ladrillo macizo; pero en el caso que estudiamos, lo que cuenta es el pequeño espesor del vidrio junto con la elevada capacidad de conducir el calor, que lo convierte en un material por el cual circula la mayor parte del calor que entra o sale de una habitación. Una lámina de vidrio común de 5 mm de espesor tiene una resistencia térmica y una capacidad de amortiguación iguales a un ladrillo de 4 mm de espesor. Una ventana compuesta por dos vidrios con cámara de aire no ventilada presenta una resistencia equivalente a una pared de ladrillos macizos de 14 cm y una amortiguación similar a una de 10 cm de espesor. Las cortinas y otros dispositivos de protección que forman parte del cerramiento no modifican estos valores; no se toman en cuenta en los cálculos ya que siempre dejan intersticios por donde circula el aire y además porque nunca se tiene la seguridad de que los habitantes del edificio los manejen correctamente en el momento oportuno.

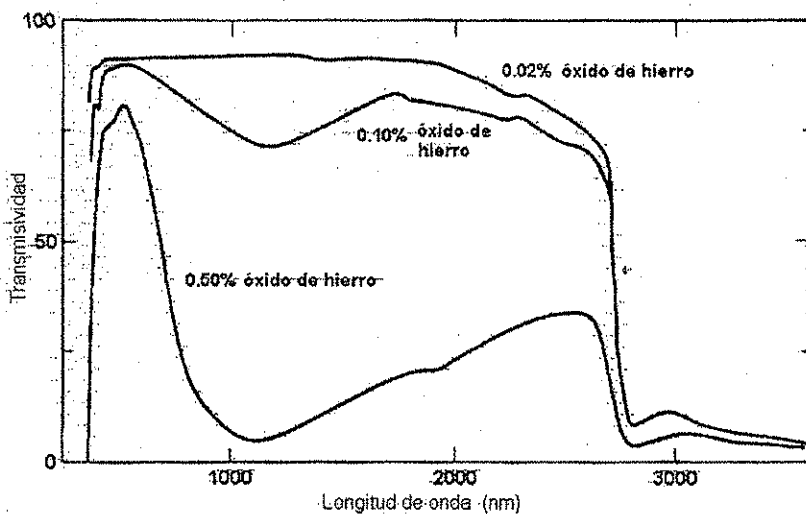


Figura 1.4. Transmisividad espectral para vidrios de 6 mm a diferentes proporciones de óxido de hierro (Duffie y Beckman, 1991).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Normalmente el problema creado por la baja resistencia térmica de construcciones que emplean los materiales citados se resuelve con equipos calefactores o de aire acondicionado. La elevada conductividad térmica de la ventana hace que, para climas templados, la temperatura superficial del vidrio llegue a 6°C o 7°C en algunos días de invierno; creando condiciones inadecuadas de habitabilidad térmica, aun cuando la temperatura del aire interior se mantenga en los 20°C . En este caso existe una elevada pérdida de calor hacia el exterior a través del vidrio y este calor es necesario suministrarlo

artificialmente para conservar la temperatura de la habitación. En el verano las consecuencias son todavía peores pero en sentido opuesto.

1.2.4.1 El vidrio común

El comportamiento de los cuerpos cuando reciben energía radiante es selectivo, lo que significa que la cantidad de energía que absorben, reflejan o transmiten depende de la longitud de onda del rayo incidente. Con el vidrio sucede un fenómeno similar; una lámina de vidrio común de unos 4 mm de espesor, transmitirá el 80% de la radiación que incide sobre ella y el 20% restante será reflejada y absorbida (figura 1.5). El vidrio común es muy transparente a las longitudes de onda entre 400 y 2800 nanómetros, es decir, en una banda que incluye a las radiaciones visibles, al infrarrojo cercano y a parte del infrarrojo medio (véase figura 1.3). A partir de este límite la transmisión desciende bruscamente hasta que después de los 4000 nm el vidrio pasa a comportarse como un material opaco a la radiación incidente; sólo se refleja una pequeña cantidad de la energía incidente; el resto es absorbida por el vidrio y convertida en calor de longitud de onda larga.

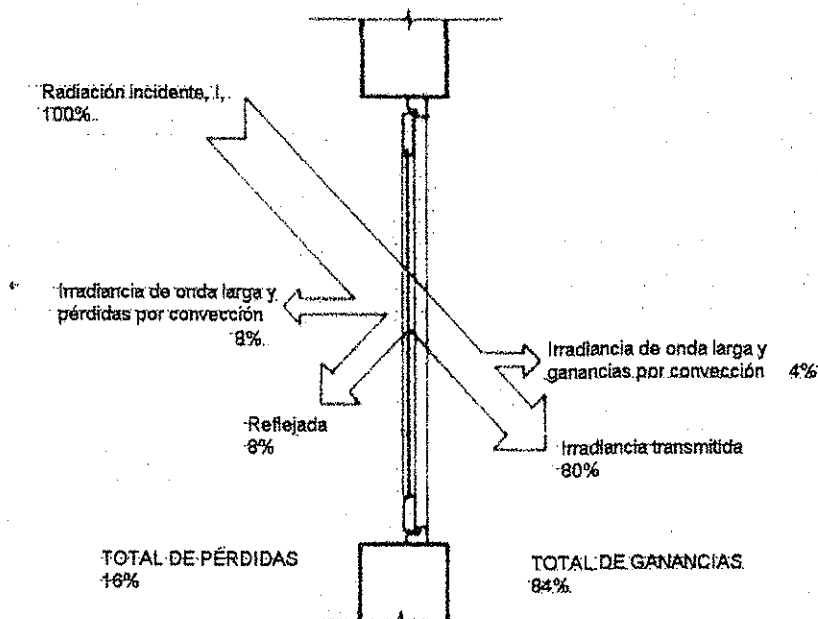


Figura 1.5. Balance de energía para la irradiación incidente en una ventana de vidrio común.

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

Cuando el ángulo de incidencia de la radiación solar no es normal a la superficie del vidrio plano, sino que aumenta, la energía reflejada se hace cada vez mayor a partir de 60°, en tanto la transmitida y la absorbida van disminuyendo, aunque conservando aproximadamente, entre ellas, la proporción establecida anteriormente.

En la figura 1.3 se representa la composición del espectro solar y el espectro de transmisividad del vidrio común, tomando en abscisas la misma escala. Analizando las dos gráficas de la figura llegamos a la conclusión de que **el vidrio común es muy transparente a toda la radiación solar**.

Se analizarán ahora los fenómenos térmicos que ocurren en una habitación cerrada con una ventana, figuras 1.6 y 1.7, cuando un rayo del Sol incide sobre un vidrio del tipo de vidrio cal-sosa, con comportamiento espectral similar al de la figura 1.3. La mayor parte de esa energía pasa, por transparencia, hacia el interior, donde calienta el aire y es absorbida y reflejada por los cuerpos del espacio interior. La energía absorbida por los cuerpos se transforma en calor, por lo que provocará una elevación de la temperatura del medio. ¿Qué posibilidades tiene esta irradiancia que atravesó el vidrio de regresar al exterior? Dicha energía saldrá a través de la ventana principalmente por convección y por radiación. También existirá transferencia de calor por conducción pero sólo en el momento de atravesar al vidrio. A continuación se detalla este mecanismo:

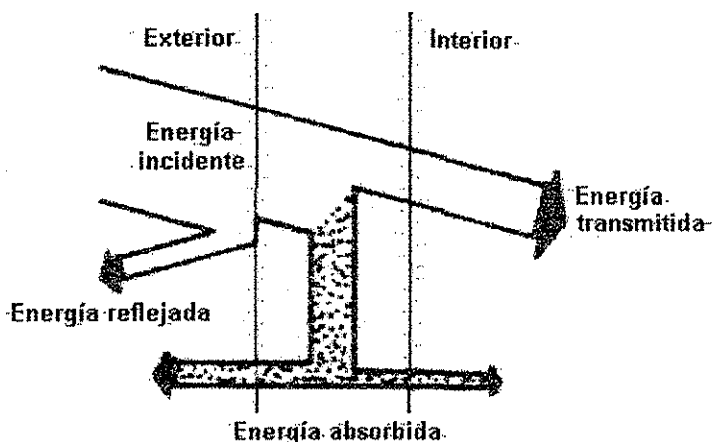


Figura 1.6. Distribución de la energía incidente sobre un vidrio, la energía absorbida se irradia hacia el interior y hacia el exterior.

En locales cerrados la transmisión del calor por convección constituye un proceso lento ya que primero debe calentarse el aire; después, mediante movimientos convectivos, éste llegará hasta la cara interna del vidrio, de ahí se transmite por conducción hasta la cara externa del vidrio, el cual lo transmitirá en parte al exterior por convección nuevamente.

La otra forma de transmisión del calor es por radiación, sin embargo, la energía que viaja a través de la habitación por radiación es la emitida por los cuerpos presentes en el interior siendo energía radiante de onda larga (alrededor de 9000 nm). El vidrio es opaco a esa longitud de onda. Opacidad al infrarrojo significa comportarse como un cuerpo

negro. Entonces, el vidrio actúa como una esponja en la presencia de la radiación infrarroja que ha sido reirradiada por los objetos del interior; absorbe esa radiación y después la reirradia al exterior (figura 1.7).

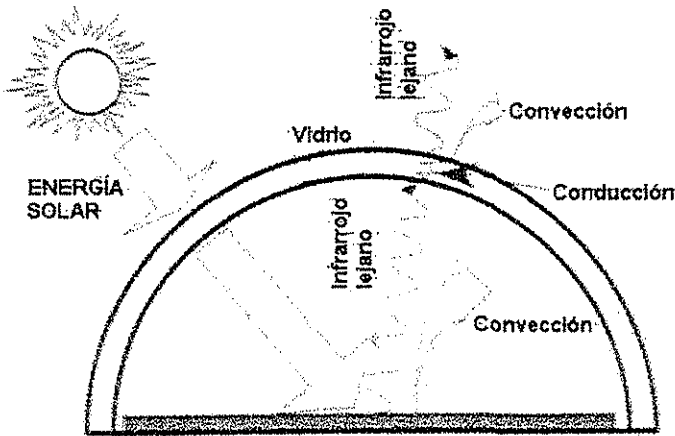


Figura 1.7. Representación del fenómeno de reemisión de energía desde el interior de una habitación hacia el exterior. (Bansal, 1994).

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

1.2.4.2 Los efectos de los recubrimientos en vidrios arquitectónicos

Los grandes edificios modernos con fachadas cubiertas casi por completo por cristales, son cada vez más numerosos y muy valorados en nuestra sociedad. Si bien son atractivos visualmente, tienen la desventaja que hacia el interior de la construcción existe una alta o baja ganancia térmica —debido a las condiciones del tiempo a lo largo del año, pues habrá días cálidos y días fríos— a causa del elevado porcentaje de vidrio exterior. Este problema se suele enfrentar con el aumento de los dimensionamientos de los equipos de aire acondicionado y/o de calefacción, lo que conduce a que se incrementen los gastos de instalación y operación del edificio:

Existe otra solución, cada vez más frecuente; al exceso de ganancia térmica hacia el interior. Ésta es colocar a los vidrios recubrimientos altamente reflejantes, pero que generalmente tienen elevadas absorptividades, con respecto a los vidrios normales. Dichos recubrimientos le confieren al vidrio las coloraciones verdosas, azuladas y grisáceas que todos hemos visto en los grandes edificios.

Surgen entonces otras dificultades. La primera es la reducción de la transmisividad en el intervalo visible del espectro, sin embargo, el ojo humano no percibe gran disminución de la visibilidad puesto que el flujo luminoso del interior es menor al exterior. La segunda, consecuencia de la primera, es que la iluminación natural dentro del edificio se ve disminuida y por tanto se vuelve necesario recurrir a mayor iluminación artificial.

Además de los costos que representa la instalación de la iluminación eléctrica, su baja eficiencia provoca aumento en la carga térmica por la disipación de calor de las lámparas.

La solución se encuentra entonces en ventanas selectivas a la radiación, que impidan el paso del calor pero que no afecten a la luz visible. La fabricación de vidrios con bajo coeficiente de transferencia de calor (U) basados en películas de baja emisividad, o empleando varias películas, con diferentes propiedades, depositadas sucesivamente sobre la superficie del vidrio, son una de las soluciones; otra es la instalación de ventanas con doble vidrio en las que el espacio entre los vidrios está al vacío (presiones muy bajas) o se encuentra relleno con algún gas de baja conductividad térmica.

1.2.5 Cromogénesis

Recubrimientos de películas delgadas ópticamente activos, son aquellos capaces de modificar sus propiedades ópticas conforme a cambios en las condiciones a las que se hallen expuestos. Esta capacidad de respuesta a los efectos del medio ambiente se puede conseguir mediante una serie de procesos físicos y químicos en un gran número de sustancias. Dicho fenómeno recibe el nombre de "cromogénesis", término derivado de las palabras $\chi\rho\omicron\mu\alpha$ = croma (color) y $\gamma\epsilon\nu\epsilon\sigma\iota\xi$ = génesis (creación), creación de color. Son cuatro los mecanismos principales, responsables de la variación reversible de las propiedades ópticas. Sin embargo, los sistemas pasivos son los más conocidos y los más empleados por su relativa simplicidad y facilidad de fabricación; los sistemas activos son más complejos e incorporan diversos componentes, a excepción de los fotocromicos y los termocromicos. Los vidrios arquitectónicos ampliamente utilizados en la construcción de edificios son un ejemplo. Un sistema pasivo no modifica sus propiedades sea cual sea la condición del medio, su transmisión y absorción de radiación solar, por ejemplo, permanecerá constante ya sea de día o de noche.

Fotocromismo. Se define como un cambio en su absorción óptica, que se realiza cuando el material se expone a diferentes tipos de radiación ($h\nu$)*. Las propiedades originales se restablecen cuando dejan de recibir la radiación. Este tipo de materiales resultan los más conocidos, pues han tenido gran aplicación en vidrios, básicamente en la fabricación de anteojos, sin embargo, su estudio en películas delgadas es reducido.

Termocromismo. Es el cambio de las propiedades ópticas en función de la temperatura. Los compuestos al calentarse modifican de manera reversible su reflectividad,

* La energía de una onda electromagnética es igual al producto $h\nu$; ν es la frecuencia de la onda (la velocidad de la luz multiplicada por el inverso de la longitud de onda, c/λ); h es la constante de Planck (6.6262×10^{-34} J s)

transmisividad, absorptividad, conductividad, etc., y regresan a sus propiedades originales cuando se enfrían.

Electrocromismo. Se presenta exclusivamente en películas delgadas; y es el cambio de las propiedades ópticas por la aplicación de una diferencia de potencial, que tiende a restablecerse al aplicarse el voltaje opuesto. Tecnológicamente son los más atractivos, pues se puede controlar a voluntad la transmisividad, dado que el voltaje es regulado según los intereses del usuario.

Sistemas de cristal-líquido. Es parecido en cierto modo al electrocromismo. El mecanismo básico es el campo eléctrico producido por dos electrodos transparentes: cuando se modifica la dirección del campo eléctrico, las moléculas de cristal líquido cambian de orientación. La modulación óptica se da con la ayuda de moléculas de un colorante disperso entre el cristal líquido.

Los procesos físicos y químicos que ocurren en el fenómeno de la cromogénesis son varios y están relacionados entre sí, por lo que resultan de gran interés científico: se presentan transporte iónico, transporte electrónico, cambios en la composición química, variación del potencial químico, formación de centros de color, aparición de efectos de barrera interfacial, etc. Para entender toda esta serie de procesos, mecanismos y efectos, es necesario el uso de herramientas tales como química y física del estado sólido, ciencia y tecnología para la fabricación de películas delgadas, fenómenos de superficie, electroquímica, técnicas de análisis y caracterización de compuestos, y física de polímeros, entre otras. A la fecha se han descubierto una gran variedad de recubrimientos ópticamente activos.

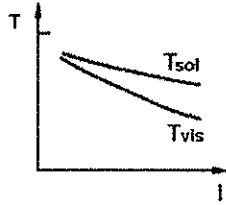
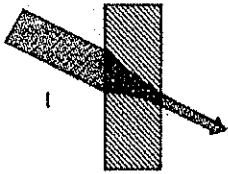
La mayoría de las investigaciones han documentado óxidos de metales de transición (Lampert y Granqvist, 1989) y, predominan los estudios del electrocromismo (Lampert, 1995b), que ya se mencionó; resultan los más atractivos comercialmente por la gran gama de aplicaciones.

Otra serie de compuestos que ganan más popularidad son los polímeros para aplicaciones también en electrocromismo.

Este trabajo, se ha enfocado en compuestos de cobre y vanadio, óxidos principalmente, fáciles de manejar y de fabricar, con propiedades ópticas apropiadas para los usos y clima de nuestro país.

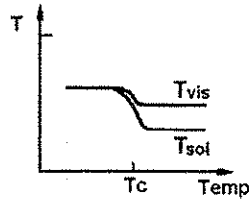
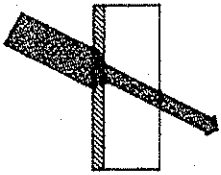
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

VIDRIO FOTOCRÓMICO



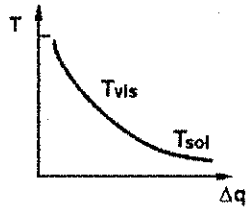
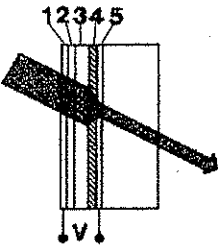
$\Delta t \approx 100s$

VIDRIO CON RECUBRIMIENTO TERMOCRÓMICO



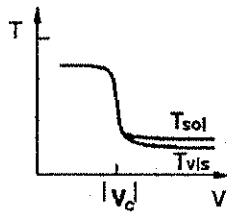
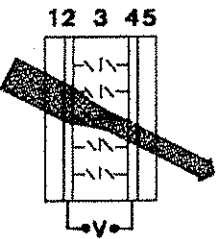
$\Delta t \approx 10^{-9}s$

SISTEMA ELECTOCRÓMICO



$\Delta t \approx 10s$

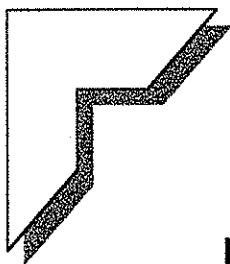
SISTEMA POR CRISTAL LÍQUIDO



$\Delta t \approx 0.1s$

Figura 1.8. Los cuatro mecanismos principales causantes de la cromogénesis. T_{sol} es la transmisividad solar o total, T_{vis} es la transmisividad en el visible, Δq es la variación de corriente o carga eléctrica aplicada. En el termocromismo y en el sistema por cristal líquido, es instantáneo el cambio de la transmisividad y suceden a una temperatura crítica (T_c) y a un voltaje crítico (V_c), respectivamente (Lampert, 1989).

TESIS CON FALLA DE ORIGEN



CAPÍTULO 2

PROPIEDADES ÓPTICAS DE UN SISTEMA VIDRIO-PELÍCULA DELGADA



2.1 Transmisividad, reflectividad y absorptividad

Si llamamos E_i a la energía de la radiación incidente en un cuerpo traslúcido y E_α , E_ρ y E_τ a las porciones de energía absorbida, reflejada y transmitida, respectivamente, tendremos:

$$E_\alpha + E_\rho + E_\tau = E_i$$

Dividiendo por E_i :

$$\frac{E_\alpha}{E_i} + \frac{E_\rho}{E_i} + \frac{E_\tau}{E_i} = 1$$

Los cocientes $\frac{E_\alpha}{E_i}$, $\frac{E_\rho}{E_i}$ y $\frac{E_\tau}{E_i}$ se conocen como coeficientes de absorción (α), de reflexión (ρ) y de transmisión (τ), respectivamente. Por lo tanto:

$$\alpha + \rho + \tau = 1 \quad (2.1)$$

Estos coeficientes reciben el nombre de Absortividad (α), Transmisividad (τ) y Reflectividad (ρ); para el caso de la ecuación 2.1, estas tres propiedades son totales pues consideran la direccionalidad con que inciden o son emitidas por la superficie y están integradas para todas las longitudes de onda del espectro electromagnético.

Los parámetros ópticos, transmisividad, τ , reflectividad, ρ , y absorptividad, α , son función del ángulo de incidencia así como de la longitud de onda. La notación en letras griegas empleada hasta ahora para dichas propiedades se utiliza para el caso de sustancias puras ideales y homogéneas.

En este trabajo cuando se mencionen sistemas compuestos por varios materiales o sustancias, la energía reflejada, absorbida y transmitida de todo el conjunto se simbolizará de la siguiente forma: R, para la reflectividad; T, para la transmisividad y A, para la absorptividad. Se ha seguido la nomenclatura establecida por Siegel y Howell en su libro: *Thermal Radiation Heat Transfer* y discutida a lo largo de él en sus capítulos 3,5 y 18.

Los materiales se comportan selectivamente con respecto a la radiación incidente; esto significa que la cantidad de energía que absorben, reflejan y transmiten es diferente para cada longitud de onda y para la dirección con que incide esta energía. Así por ejemplo, al estudiar el comportamiento de un vidrio común ante las diferentes longitudes de onda, se llega a una representación de sus propiedades donde se grafican la transmisividad vs la longitud de onda (véase figura 1.4, en el capítulo 1).

Tal y como se indicó ya en el capítulo anterior, para una superficie transparente, como lo es una ventana hecha de vidrio común, sólo una parte de la irradiancia solar incidente la atraviesa, la restante es reflejada y absorbida por el material; parte de la energía absorbida más tarde será emitida como infrarrojo de onda larga. Esto se representa en la figura 1.5, donde la energía solar admitida hacia el interior es de 84% aproximadamente; cifra que se obtiene de sumar la transmisividad y la energía absorbida reirradiada al interior.

Para saber si una ventana es apropiada o no para un determinado edificio es necesario conocer primero sus propiedades espectrales: transmisividad, reflectividad y absorptividad.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Estos datos determinarán en parte los flujos de energía que ocurren en una edificación. Variables climáticas y la orientación de la construcción son también importantes.

Teniendo a mano una tabla con las especificaciones espectrales del sistema vidrio-película delgada permitirá una adecuada toma de decisiones acerca de qué ventana utilizar en un emplazamiento dado.

2.2 Modelos teóricos para la estimación de propiedades ópticas

En este capítulo se explican las principales variables que intervienen para definir las propiedades espectrales de una ventana. Hay dos formas de conocer estas propiedades, la medición directa y los modelos teóricos basados en las leyes más elementales de óptica. En esta tesis se trabajaron las mediciones directas con espectrofotómetros y medidores de infrarrojo, sin embargo, se dan a continuación una descripción de los modelos teóricos que existen para explicar estas mismas propiedades y que resultan de suma utilidad sobre todo si se desea integrar un modelo completo de simulación de un edificio. Se puede desarrollar una utilería que haga todos los cálculos de la cantidad de energía, a distintos ángulos de incidencia, que se transmite, se refleja y se absorbe para una ventana.

Existe comercialmente un programa desarrollado en la Universidad de California, por el Laboratorio Nacional de Lawrence Berkeley (LBNL), en Estados Unidos, su nombre es WINDOW, actualmente en la versión 5.0, el cual permite hacer un balance de energía del sistema ventana-marco de la ventana, mejor conocido como fenestración. Es posible obtener una versión gratuita de demostración del programa en la dirección de internet: <http://windows.lbl.gov>

Según sea la información disponible, se pueden definir tres modelos diferentes basados en la reflectividad y transmisividad (propiedades radiométricas), las cuales son función de la longitud de onda, ángulo de incidencia y polarización de la luz. Son el modelo radiométrico externo, el modelo radiométrico interno y el modelo de índices ópticos.

2.2.1 Modelo radiométrico externo.

Las propiedades espectrales de T y R se obtienen utilizando ecuaciones que consideran las múltiples reflexiones entre los componentes de la ventana, es decir, entre las distintas películas y el sustrato. Dentro de este modelo hay tres enfoques que definen a los 3 métodos más conocidos: 1) El método de los rayos (Rubin, 1982); 2) El método de balance de energía (Edwards, 1977); 3) El método por matrices (Harbecke, 1986).

El método de los rayos se define en las siguientes ecuaciones:

$$R_{m+n} = R_m + R_n T_m^2 (1 + R_m R_n + R_m^2 R_n^2 + \dots) = R_m + \frac{R_n T_m^2}{1 - R_m R_n} \quad 2.2$$

$$T_{m+n} = T_m T_n (1 + R_m R_n + R_m^2 R_n^2 + \dots) = \frac{T_m T_n}{1 - R_m R_n} \quad 2.3$$

$$A_{m+n} = 1 - T_{m+n} - R_{m+n} \quad 2.4$$

La R total (R_{m+n}) es la suma de todos los rayos que salen de la película m al exterior.
 La T total (T_{m+n}) es la suma de todos los rayos que salen de la película n hacia el interior.

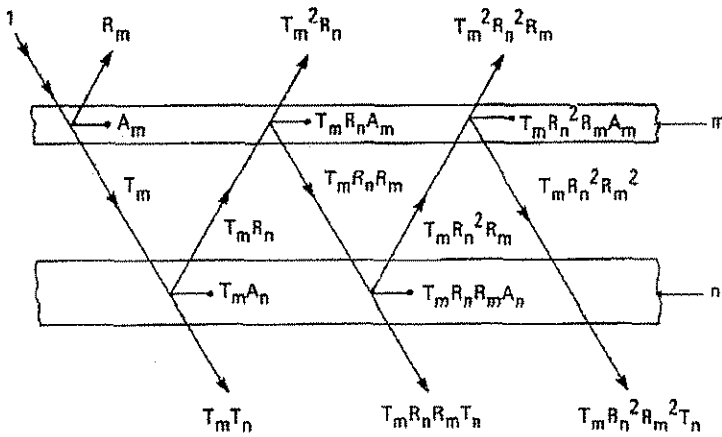
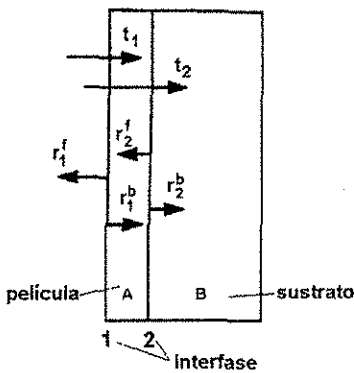


Figura 2.1
 Método de los rayos
 para dos capas, m y n,
 separadas por un
 espacio. Las capas son
 traspáculas.

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

2.2.2 Modelo radiométrico interno

Considera las propiedades internas de los materiales pero desde el punto de vista de la interfase entre dos medios o dos materiales. Se basa en la transmisión a través de una interfase (zona de cambio de un material a otro) o la absorción de un material. En el modelo anterior se trabajaba con las propiedades resultantes de un rayo de luz que entraba y emergía del material, en el modelo interno se trabaja con las zonas limítrofes (Rubin, 1998). Al comparar las ecuaciones de ambos métodos se observa que son similares. A este modelo se agrega un término τ_i , que contabiliza la posibilidad de absorción del material i .



$$T_{1,2} = \frac{t_1 t_2 \tau_A}{1 - r_1^f r_2^f} \quad (\text{transmisividad total de las 2 interfases}) \quad 2.5$$

$$R_{1,2} = r_1 + \frac{t_1^2 r_2 \tau_A^2}{1 - r_1 r_2 \tau_A^2} \quad (\text{reflectividad total de las 2 interfases}) \quad 2.6$$

$$R_{2,1} = r_2 + \frac{t_2^2 r_1 \tau_A^2}{1 - r_1 r_2 \tau_A^2} \quad (\text{reflectividad total de las 2 interfases}) \quad 2.7$$

$$A_2 = 1 - t_2 - r_2 \quad (\text{absortividad de la interfase 2}) \quad 2.8$$

Figura 2.2. Modelo radiométrico interno para dos capas en contacto. Se analizan las interacciones en las interfases 1 y 2.

El número 1 y el número 2 denotan las interfases; A y B son los materiales; t simboliza la transmisividad de las interfases; r representa su reflectividad; f indica la radiación reflejada por la parte delantera y b denota la radiación reflejada por la parte trasera del sistema sustrato-película.

La ecuación 2.6 y la ecuación 2.7 son diferentes porque consideran diferentes direcciones para la radiación incidente. Ésta viaja de la interfase 1 a la interfase 2 en la ecuación 2.6, mientras que, en la ecuación 2.7, la radiación se dirige de la interfase 2 a la interfase 1.

Esta última consideración se hace porque las interfases se consideran con espesor finito, si se toma un espesor infinitesimal, entonces $R_{1,2}$ y $R_{2,1}$ son iguales, no dependen de la dirección de incidencia normal a la superficie.

2.2.3 Modelo de índices ópticos

En algunos casos es necesario calcular la transmisividad y la reflectividad a partir de las propiedades ópticas fundamentales, como el índice de refracción, el coeficiente de extinción y el espesor.

Si estas propiedades se conocen, entonces, T , R y A pueden obtenerse como función de los ángulos de reflexión (θ) y refracción (χ) —con los cuales se calcula el índice de refracción—, o de la polarización de la radiación (\perp, \parallel).

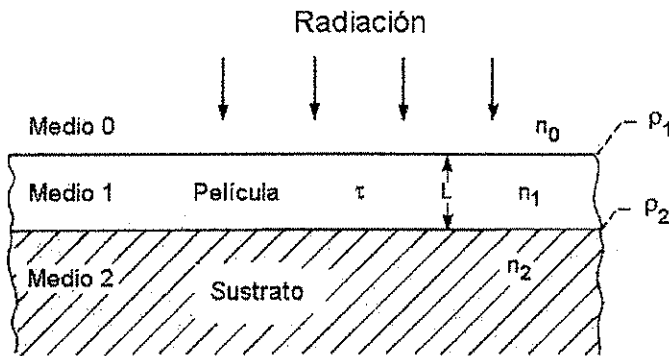


Figura 2.3. Dos capas en contacto. ρ_1 y ρ_2 son la reflectividad de las interfases 1 y 2 respectivamente. Cada capa tiene su índice de refracción (n). La radiación incide normal a la superficie. τ es la transmisividad interna del medio 1.

En la figura 2.3 se ejemplifica el modelo de una película sobre un sustrato. La película y el sustrato tienen índices de refracción n_1 y n_2 respectivamente. Al igual que en el modelo radiométrico interno, se considera la interfase entre los dos materiales, y de acuerdo a las ecuaciones de Fresnel, la reflectividad en este punto es:

$$\rho_1 = \left(\frac{n_1 - n_0}{n_1 + n_0} \right)^2 ; \rho_2 = \left(\frac{n_2 - n_1}{n_2 + n_1} \right)^2 \quad 2.9$$

La ecuación 2.9 es la ecuación de Fresnel para el caso en que la radiación incide en dirección normal a la interfase.

Para obtener la expresión de la transmisividad hay que sustituir el índice de refracción (n) por su índice de refracción complejo ($n-ik$), donde k es el coeficiente de extinción.

Si el material absorbe poco, la reflectividad depende sólo de la parte real del índice de refracción y de la transmisividad interna o del material (τ). A su vez, y de acuerdo con la ley de Beer, la transmisividad interna depende solo de k (Rubin, 1985; Rubin, 1998):

$$\tau = e^{\left[-\frac{4\pi k d}{\lambda \cos\theta} \right]} \quad 2.10$$

Donde: d es el espesor del material o de la película
 k es el coeficiente de extinción
 λ es la longitud de onda de la radiación
 θ es el ángulo de incidencia

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

Entonces, para un sistema sustrato-película delgada, las ecuaciones finales para la reflectividad y transmisividad total resultan:

$$R = \frac{\rho_1 + \rho_2(1 - 2\rho_1)\tau^2}{1 - \rho_1\rho_2\tau^2} \quad 2.11$$

$$T = \frac{(1 - \rho_1)(1 - \rho_2)\tau}{1 - \rho_1\rho_2\tau^2} \quad 2.12$$

Éstas son las ecuaciones más empleadas en los programas de computadora para calcular las propiedades ópticas de ventanas y recubrimientos. Requieren información de los índices de refracción, coeficientes de extinción y espesor de las películas.

Sucesiones de varias películas delgadas se tratan cada una por separado debido a la interferencia que se presenta entre las películas. En estos casos se introduce un término de retardo de la onda electromagnética, que en este caso es la luz solar en función de su longitud de onda (Heavens, 1960).

2.2.4 Propiedades promedio.

Las propiedades radiométricas internas y externas señaladas en los apartados 2.2.2 y 2.2.3, dependen de la longitud de onda, ángulo de incidencia y polarización. Por su parte, el índice de refracción y el coeficiente de extinción sólo dependen de la longitud de onda. Con el fin de simplificar el manejo de estas cantidades se han definido las propiedades promedio. Estas propiedades promedio se definen para intervalos de longitud de onda.

2.2.4.1 Promedios espectrales

Valores promedio para un intervalo deseado de longitud de onda se obtienen con la siguiente ecuación:

$$P_x = \frac{\int_a^b P(\lambda)\Phi_x(\lambda)\Gamma_x(\lambda)d\lambda}{\int_a^b \Phi_x(\lambda)\Gamma_x(\lambda)d\lambda} \quad 2.13$$

Donde: P es la propiedad estudiada.

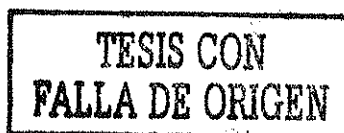
Φ es una función de ajuste del flujo de la radiación incidente.

Γ es una función de ajuste de la respuesta del detector con el que se hicieron las mediciones.

a y b son los valores máximo y mínimo del intervalo de λ deseado.

2.2.4.2 Promedios direccionales

Cuando la radiación llega desde todos los ángulos de un hemisferio, es decir, hay múltiples ángulos de incidencia (θ) y direcciones (ϕ), se hace una integración de la siguiente forma para obtener el promedio direccional de la propiedad P:



$$P = \int_{\varphi=0}^{2\pi} \int_{\theta=0}^{\pi/2} P(\theta) \cos(\theta) \sin\theta d\theta d\varphi$$

2.14

De esta forma se calcula, por ejemplo, la reflectividad direccional hemisférica.

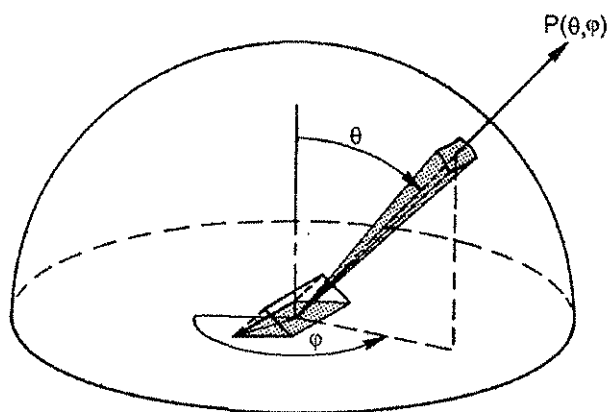


Figura 2.4. Representación de un hemisferio y los ángulos θ y φ .

2.3 Propiedades ópticas de un sistema vidrio-película delgada

Para mejorar la apariencia y propiedades de las ventanas, se recubren los vidrios con otros materiales y de esta manera se consiguen ventanas o dicho de modo más preciso, filtros de radiación solar. Existen varias clases, por ejemplo, unos con características de alta reflectividad y poca transmisividad de luz visible y calor, como serian algunos tipos de vidrios automotrices, otros son vidrios más selectivos que bloquean el paso del infrarrojo pero permiten una mayor cantidad de luz visible.

A fin de conocer el comportamiento de un filtro solar, se evalúan sus propiedades ópticas y radiantes. Experimentalmente, no es posible medir todas las propiedades, de hecho las más comunes son la transmisividad y reflectividad espectral. La transmisividad espectral se mide a un ángulo de incidencia normal a la superficie (perpendicular), misma que se realiza por medio de espectrofotómetros. En lo que respecta a la reflectividad espectral, ésta puede ser especular o difusa y se mide con los reflectómetros; la reflectividad especular mide el flujo de energía de los rayos reflejados a un ángulo de 5° con respecto a la normal, mientras que la difusa colecta aquella parte de la radiación difusa que es reflejada por la superficie de la muestra en una dirección determinada.

La predicción de las propiedades de sistemas compuestos como en el caso de un sustrato de vidrio con recubrimiento sobre una de sus caras, requiere de más información, para lo cual se tienen las siguientes ecuaciones (Rubin, 1998), que nos permiten caracterizar a la ventana y poder simular su comportamiento a diferentes ángulos de incidencia y diferentes condiciones climatológicas:

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

$$T_c = \frac{(1-r_s)t_c\tau_s}{1-r_s r_c^f \tau_s^2} \quad (2.15)$$

$$R_c^f = r_s + \frac{(1-r_s)^2 r_c^f \tau_s^2}{1-r_s r_c^f \tau_s^2} \quad (2.16)$$

$$R_c^b = r_c^b + \frac{t_c^2 r_s \tau_s^2}{1-r_s r_c^f \tau_s^2} \quad (2.17)$$

Donde:

- El subíndice c se refiere al recubrimiento
- El subíndice s se refiere al sustrato
- El superíndice f se refiere a la cara frontal
- El superíndice b se refiere a la cara posterior
- t denota la transmisividad de la interfase
- r denota la reflectividad de la interfase
- τ denota la transmisividad interna
- T es la transmisividad total
- R es la reflectividad total

A fin de conocer la influencia del ángulo de incidencia, se introduce el siguiente término en τ_s :

$$\tau_s = \frac{I_t}{I_i} = e^{\left(\frac{-KL}{\cos\theta}\right)} \quad (2.18)$$

- Donde: I_i es la irradiancia incidente
- I_t es la irradiancia transmitida
- K es el coeficiente de extinción
- L es el espesor de la película
- θ es el ángulo de incidencia

La luz solar en muy raras ocasiones incide perpendicularmente sobre la superficie de una ventana, llegando en ángulos bajo los cuales la transmisividad y la reflectividad difieren de modo importante de los valores medidos en el laboratorio. Las especificaciones ópticas que se reportan por los fabricantes no indican la mayoría de las veces de los valores a diferentes ángulos de incidencia. Es por eso que se necesitan ecuaciones confiables que incorporen el efecto del ángulo de incidencia y poder calcular las propiedades de las ventanas a diferentes circunstancias más cercanas a la realidad. Véase la figura 2.5, en ella, un ángulo de incidencia de 0° significa también incidencia perpendicular a la superficie. Las ecuaciones anteriores tienen la ventaja de incorporar tal efecto.

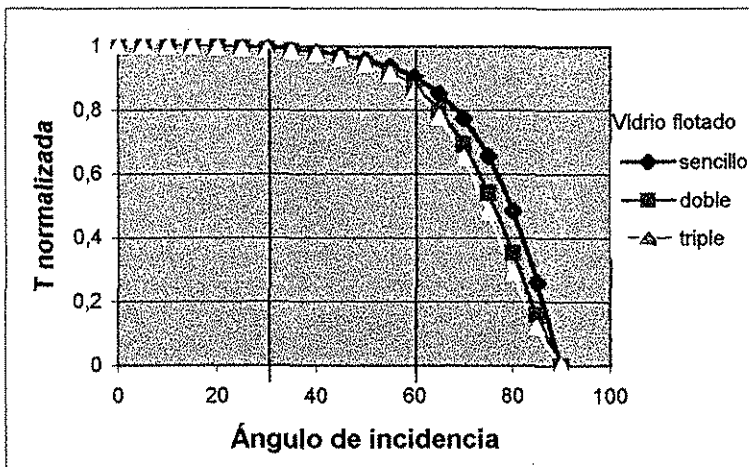
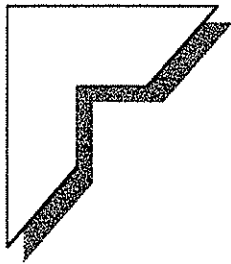


Figura 2.5. Se observa la dependencia de la transmisividad, en una ventana de vidrio flotado común, al del ángulo de incidencia de la luz solar. (Karlsson, 2001). A partir de 60° ocurren cambios importantes.

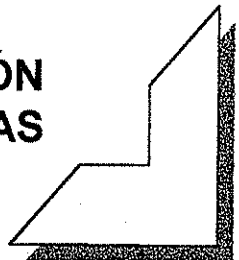
TESIS CON FALLA DE ORIGEN

Del gráfico anterior se deduce que la cantidad de radiación que atraviese a una ventana disminuirá considerablemente a ángulos mayores a 60 grados. Para mejor comprensión del fenómeno, hay que indicar que un ángulo de incidencia de 0° corresponde a la vertical con respecto a superficie de la ventana, mientras que un ángulo de incidencia de 90° indica que la radiación llega rasante a la superficie de la misma.



CAPÍTULO 3

PROCEDIMIENTO DE FABRICACIÓN DE LAS VENTANAS



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

3.1 Erosión iónica con magnetrones

La erosión iónica con magnetrones fue propuesta por primera vez por Denning en 1936. A comienzos de los sesenta le reconsideró como un proceso útil en el depósito de películas delgadas y ya para la década siguiente era ampliamente usada para la elaboración de circuitos de silicio. Hoy en día sus aplicaciones a gran escala más importantes se encuentran en la microelectrónica, industria automotriz y en vidrios destinados a la industria de la construcción.

Existen dos tipos de magnetrones de acuerdo a la forma del blanco, el cilíndrico y el plano o rectangular; en ambos, se incluyen imanes permanentes por atrás del material a erosionar, con un campo magnético paralelo a su superficie y con una intensidad de cientos de gauss. La configuración perpendicular entre sí de los campos eléctrico y magnético induce a los electrones en el plasma a seguir un movimiento helicoidal (Figura 3.1.) y en el cual el centro de su órbita se desplaza en la dirección del producto vectorial entre los dos campos ($E \times B$). El campo magnético está orientado de tal manera que los electrones al moverse en dicha dirección $E \times B$ quedan confinados en un toroide sobre la superficie del blanco. Este confinamiento crea un plasma con mayor densidad de partículas, y por lo tanto más eficiente, que en los sistemas de erosión iónica donde el campo magnético está ausente (*diode sputtering*).

Figura 3.1 Trayectoria helicoidal de un electrón bajo un campo eléctrico y magnético perpendiculares entre sí.

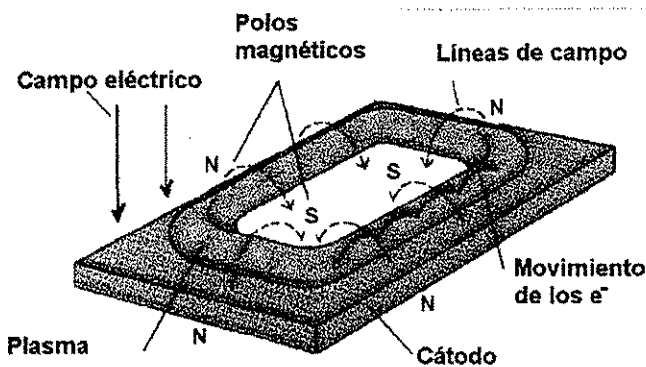


Figura 3.2 Movimiento de los electrones y confinamiento del plasma en magnetrones planos.

El resultado final es una mayor corriente y menor voltaje para mantener el plasma. 500 volts y 5 amperes son valores típicos que contrastan contra los 2500V y 0.5A que se requieren cuando no existe campo magnético (Kiyotaka,1992). Así mismo, el movimiento cicloidal de los electrones incrementa la probabilidad de colisiones con las moléculas de gas y con ello la eficiencia de ionización, lo que se traduce en un descenso

de la presión de trabajo del sistema hasta 1×10^{-4} Torr. Valores usuales se sitúan entre 1 y 10mTorr (Stephen et al., 1990). Con una menor presión se incrementa la velocidad de depósito del material erosionado, dado que aumenta su camino libre medio (mean free path).

3.2 Descripción del equipo

Los equipos principales, empleados para la fabricación de los filtros solares fueron los siguientes: sistema generador de vacío, cámara de evaporación, magnetrones planos, fuente de corriente directa de 1.5 kW, sistema de resistencias y soporte móvil para el sustrato de vidrio.

3.2.1 Magnetrones

La figura 3.3 muestra al cátodo, en cuyo interior se encuentran los imanes. La figura 3.4 es un diagrama de los magnetrones planos utilizados. Consisten en un blanco de la sustancia a erosionar, una placa trasera que actúa como medio de contacto entre el agua de enfriamiento y el blanco; imanes con un campo magnético uniforme de aproximadamente 0.03 Tesla (300 gauss) que dan lugar a un confinamiento del flujo de electrones en una trayectoria toroidal como la que se describe en la figura 3.1; un marco de acero inoxidable colocado en la parte frontal del magnetrón y sobre el blanco. Este marco, actúa como escudo (protección) de la parte frontal de la cubierta o carcasa del magnetrón y está conectado a tierra física, evitando que las partículas de plasma que rodean al magnetrón ataquen la carcasa de acero. Por ser el acero un material difícil de erosionar, es poco probable que alguna descarga llegase a contaminar la película.

La presión máxima de trabajo es de 133 Pa (1 Torr), sin embargo, las mejores eficiencias de operación se dan entre 0.8 y 0.13 Pa (0.006-0.001 Torr). La presión mínima a la cual la fuente de corriente directa puede formar el plasma es de 0.067 Pa (5×10^{-4} Torr).

Se contó con dos magnetrones planos; fueron fabricados por la empresa Materials Science, y el modelo es el Sun Source. Los imanes son la parte más importante de los mismos, se encuentran cubiertos por una resina epóxica especial y confinados en una especie de estuche hecho de bronce por cuya superficie circula agua de enfriamiento. Para que el depósito sea uniforme el campo magnético debe ser el mismo a lo largo de toda el área de erosión del blanco, debe de tener una diferencia máxima entre dos puntos cualquiera, de $\pm 5\%$.

Los imanes deben mantenerse sellados y evitar que alcancen altas temperaturas; así se previene daño en ellos que ocasione degradación en la intensidad de su campo magnético. Si la resina epóxica se daña por la alta temperatura puede haber entrada de agua que oxide los imanes. Figura 3.3

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

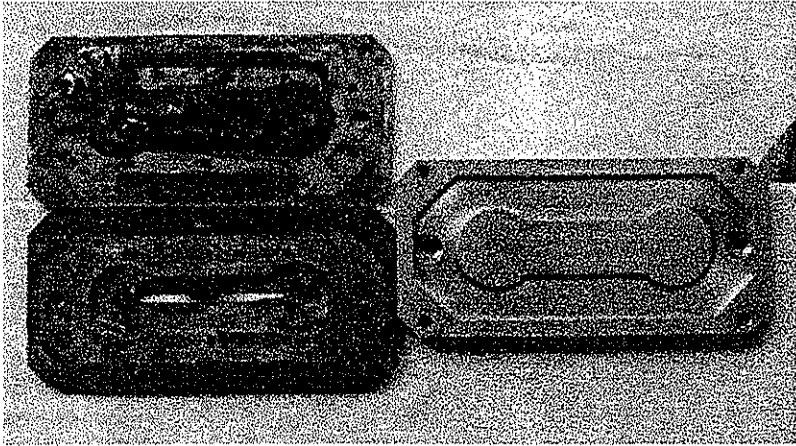


Figura 3.3.
 En la izquierda de la fotografía se observa el interior de un cátodo cuyos imanes se oxidaron por una entrada de agua y sobrecalentamiento. En la parte superior izquierda se ven dos imanes, tienen forma de pequeños trapecios. A la derecha se aprecia un cátodo nuevo.

El agua de enfriamiento entra al magnetron a través de dos mangueras de 9.525 mm (3/8"). Debe tener una resistividad superior a 50 kΩ con respecto a tierra para que pueda tomarse como aislante y evitar que alguna corriente eléctrica se pueda transmitir a través de ella. Se recomienda agua destilada o desmineralizada. El flujo de agua debe ser de 1 galón/min por cada 5 kW de potencia suministrada y la presión del agua debe ser como máximo de 0.24 MPa (2.44 kg/cm²). El agua se conduce a través de dos mangueras de 9.525 mm.

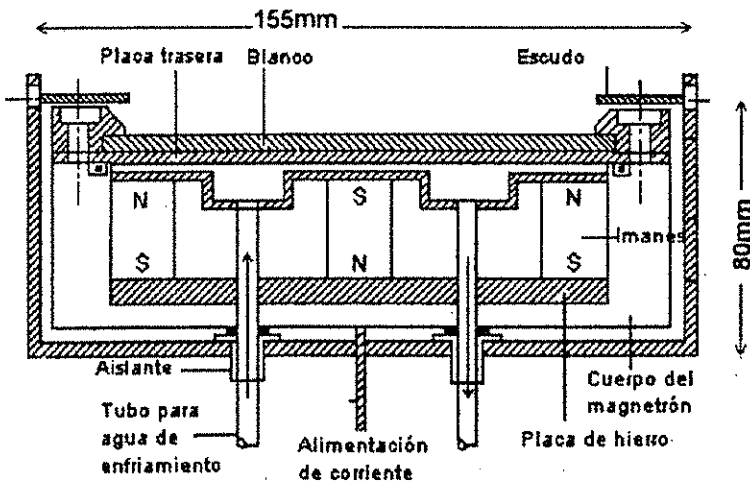


Figura 3.4.
 Diagrama del interior de los magnetrones y conexiones principales.

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

Tabla 3.1. Materiales de construcción de los magnetrones.

Parte del magnetrón	Material de construcción
Cuerpo del magnetrón	Cobre OFHC
Sujetadores del blanco	Acero AISI 304
Placa trasera del blanco	Acero estándar AISI
Aislantes	Teflón
Aro-sellos (o-rings)	Vitón
Imanes	Aleación de Nd-Fe-B (Neodimio-hierro-boro), encapsulados en una resina epóxica de alta duración
Cátodo (estuche de los imanes)	Bronce
Conexiones para líneas de agua	Latón
Líneas de agua	Polipropileno
Marco o escudo	Acero AISI 304

3.2.2 Fuente de corriente directa

Se utilizó una fuente de corriente directa de 1500 W de Advanced Energy, modelo MDX-1.5K. Especificaciones físicas: 175.3mm (alto), 266.7 mm (ancho) y 400 mm (largo), peso de 8.6 kg. Trabaja a 208/220V de corriente alterna, 50/60 Hz \pm 10%. Es capaz de proporcionar una salida máxima de 1000 V y 2 A. Cuenta con un voltaje de encendido de 1600 V y circuito especial para suprimir arcos y picos de voltaje que lleguen a producirse en el plasma cuando se trabaja con corriente directa. El operador puede controlar la salida de la fuente ya sea por medio de potencia, corriente o voltaje; esto permite gran flexibilidad para operar según las condiciones a las que se desee dar prioridad.

Se recomienda trabajar controlando con potencia, pues la aparición de alguna inestabilidad en el plasma no causará que la corriente se dispare y provoque alguna descarga o arco. Este es el caso que puede presentarse cuando se controle con voltaje, pues la fuente, para alimentar un voltaje constante al sistema plasma-blanco, compensa subiendo y bajando la corriente; como ya se dijo, esto puede ser riesgoso.

Suponiendo la situación en que llegase a haber una variación en la presión o apareciera alguna alteración súbita de las condiciones del plasma, la fuente, al tratar de compensar esta variación dispararía súbitamente la corriente. Al principio de la tesis se intentó trabajar con una fuente en la que la alimentación de energía al magnetrón se controlaba por voltaje, y nunca funcionó más de 20 minutos, aparecían descargas que hacían actuar a las protecciones de la fuente, sin embargo, precisamente una súbita descarga resultado de un cambio en la presión en el interior de la cámara, quemó a uno de los transformadores.

3.2.3 Cámara de evaporación

La cámara de evaporación consiste en lo siguiente: un tanque de acero al carbón (figura 3.5) sin recubrimiento interno. Diámetro interno: 1.35 m; longitud: 1.55 m y, por tanto,

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

volumen de 2.25m^3 . Originalmente fue diseñada para la aluminización de equipos ópticos para telescopios y para la nitruración de aceros. Cuenta con varias boquillas habilitadas como ventanas que sirven para observar el desarrollo de las pruebas, así como también para colocar dispositivos y medidores de vacío, termopares, etc. Una de las tapas del tanque sirve como puerta para el acceso al interior.

La longitud del tanque es la limitante para el tamaño máximo posible de las ventanas fabricadas en este trabajo. En el interior se tienen dos magnetrones colocados justo al centro de la cámara y es necesario que el vidrio pase por completo enfrente de cada uno de ellos. Sobran 610 mm a la izquierda de uno de los magnetrones, 610 mm a la derecha del otro y la separación entre ellos es de 150 mm; por lo tanto, la máxima longitud posible de nuestros sustratos debe ser de 600 mm

3.2.4 Cátodo para descarga luminosa

Un cátodo circular de 90 cm de diámetro, fabricado a partir de una barra de aluminio, se suspende en el interior de la cámara de evaporación, cercano al sustrato de vidrio y aislado de las paredes del tanque. Se conecta a una fuente de alto voltaje de corriente directa capaz de alcanzar 5000 volts y 1 A. La función del cátodo circular es realizar la última etapa en la limpieza de los vidrios, ionizando las moléculas de oxígeno u argón que son introducidas al interior de la cámara, formando un plasma; dichos iones bombardean la superficie de los vidrios desorbiendo gases que aún están presentes inclusive después de una limpieza química previa, como es discutido más adelante.

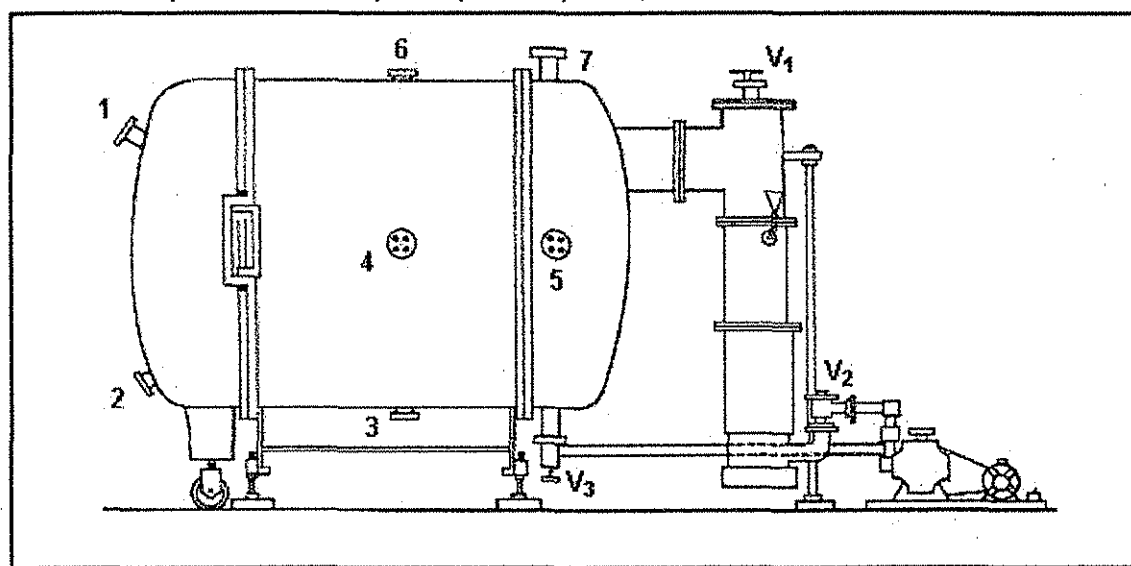


Figura 3.5. Diagrama del sistema de vacío. A la derecha de la cámara de vacío se encuentran la bomba de difusión y la bomba mecánica, respectivamente.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

3.2.5 Sistema generador de vacío

Está formado por una bomba de mecánica para hacer un vacío preliminar y una bomba de difusión con la que se alcanza el alto vacío. La bomba mecánica evacúa el gas del interior, que se encuentra inicialmente a presión atmosférica (586 Torr en la Cd. de México), alcanzando una presión máxima de 1×10^{-3} Torr. Es una bomba de desplazamiento positivo que descarga los gases a la atmósfera, marca Sargent Welch, modelo 1397, con capacidad de 500 L/min. Por su parte, la bomba de difusión es una bomba marca Leybold con capacidad de 4000 L/s y utiliza aceite de baja tensión superficial tipo D.G. 704. Se puede alcanzar con este equipo una presión de 1 a 4×10^{-5} Torr. Una descripción detallada de ambas se encuentra en Correa, (1996).

3.2.6 Sistema de movimiento y calentamiento del vidrio

Se adaptó equipo disponible en el laboratorio para completar el equipo auxiliar que se necesitaba. En este caso se construyó un mecanismo para mover el sustrato a distancia y sin romper el vacío. Se construyó un carro a partir de los desperdicios de una máquina de escribir. Aprovechando un motor eléctrico ya en desuso, se hizo el mecanismo móvil a control remoto utilizando una flecha de acero como acoplador al motor y a la cremallera soldada sobre el carro. El motor es de 1/15 hp y 50 W marca Dayton

El soporte del sustrato fue fabricado empleando soleras de hierro de 6.35 mm ($\frac{1}{4}$ " de ancho y ganchos de cobre para sostener el vidrio a las soleras. Tiene un tamaño de 610 x 350 mm.

Se fijó a la estructura que sostiene al vidrio otra estructura hecha también de soleras de hierro de 6.35 mm a la cual se le colocaron tres resistencias, de nicromel, cada una de 1000 W y conectadas en serie. Figura 3.6. Las resistencias se controlan por medio de un variac y están sostenidas a la estructura metálica por una serie de aisladores de porcelana. Se encuentran aproximadamente a 80 mm del vidrio. De esta forma se tuvo un arreglo para calentar el sustrato de vidrio hasta 350°C. Esta temperatura se alcanza en un tiempo de 2 horas y media, pues el calentamiento tiene que ser gradual y a una velocidad máxima de 2°C por minuto. El sistema de calentamiento consume bajo demanda máxima 33 amperes. Esto se hizo con el fin de desarrollar un recubrimiento termocrómico de vanadio.

Para aumentar la eficiencia, reducir el calentamiento de la cámara —que como ya se vio es muy grande y disipa rápidamente el calor— y acelerar el tiempo de calentamiento del sustrato de vidrio se instaló un panel, de alta reflectividad, de aluminio. Se situó atrás de las resistencias y también arriba de la zona donde se encuentra el vidrio y los magnetrones, con el objeto de “encerrar” en un volumen más reducido el calor irradiado por las resistencias.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Cabe mencionar que todo este sistema no lleva ningún tipo de lubricación dentro de la cámara debido a que la grasa contaminaría el vacío y pureza del medio que se necesita, además, cuando se tenga necesidad de calentar el sustrato, las elevadas temperaturas vaporizarían al lubricante. Sólo se recurrió a una grasa de silicon especial para alto vacío cuando se presentó la situación que, por el uso, el carro frenaba su recorrido. Se aplicó en muy poca cantidad y cuando se trabajaba sin calentamiento.

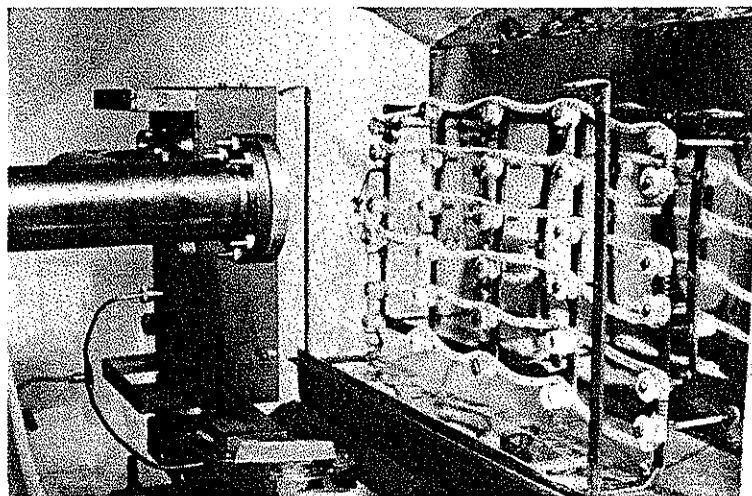


Figura 3.6. Vista del magnetrón, soporte para el vidrio, sistema de calentamiento del vidrio y pantalla reflejante del calor. El soporte del vidrio y las resistencias están montados sobre un carro para darle movimiento. El movimiento permite cubrir un área de vidrio de 600x400 mm.

3.3 Procedimiento de depósito de las películas delgadas sobre el vidrio

3.3.1 Limpieza del sustrato de vidrio

El material más comúnmente usado en aplicaciones solares es el vidrio, a causa de su transparencia, costo y comercialización. Sólo se deteriora ligeramente con los agentes atmosféricos y responde eficientemente a los esfuerzos mecánicos (dilatación y contracción).

En el proceso de su elaboración, los componentes del vidrio son fundidos a una temperatura de 1610°C. Después de pasar por varias etapas de refinamiento, en las que adquiere todas sus características, el vidrio fundido es vaciado a una línea continua de estaño fundido; donde por diferencia de densidades queda sobre la superficie del estaño, resultando además con ambas caras esencialmente planas. La cara está en contacto con el estaño queda impregnada con algo de este material. Este vidrio se conoce comercialmente como vidrio plano.

Mientras se le expone a una temperatura baja con el objeto de solidificarlo, es necesaria una atmósfera reductora para controlar la oxidación del metal fundido.

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

Es posible estirar el vidrio durante su proceso de solidificación, llegándose hasta el punto de fabricar láminas de vidrio flotado con espesores de 1.5 mm. Después del proceso de estiramiento, pasa por otro de recocimiento, el cual sirve para aliviar la tensión en su estructura, producto del estiramiento, y así eliminarle esfuerzos.

Finalmente, la lámina de vidrio ya enfriada se pasa por una serie de cortadores suspendidos en el aire que dan la medida deseada. A continuación, se lavan y empaquetan, obteniéndose así vidrios con dos caras sumamente lisas y planas.

La limpieza del sustrato es un paso muy importante en el depósito de cualquier película o recubrimiento, puesto que así se consigue una buena adherencia. El proceso de limpieza requiere que sean rotos los enlaces entre las moléculas contaminantes, así como entre el contaminante y el sustrato (Ramírez, 1990). De tal forma que la elección de la técnica depende de los materiales que componen al sustrato, el tipo de contaminantes y el grado de limpieza que se quiera lograr.

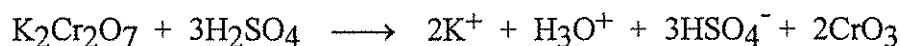
Esta limpieza es esencial tanto para aumentar la adhesión entre las películas y el vidrio, como para minimizar la corrosión de los espejos. Se debe remover de las hojas de vidrio polvo, grasa, algún gel (capa del gel natural del vidrio, depositada en la superficie del cristal durante su fabricación), capas de cierto óxido, etc, antes de colocarse dentro de la cámara de evaporación.

Cualquier contaminación en la superficie del vidrio, por pequeña que sea, es causa de defectos en la película depositada y trae como consecuencia la reducción de la vida media de la ventana.

El proceso de limpieza puede ser inducido por medios químicos o administrando la suficiente energía para remover la impureza; ya sea con calor o mediante un bombardeo con partículas (Almanza et al., 1992).

Un simple proceso mecánico tal como tallar, puede ser eficiente si se realiza cuidadosamente para evitar daños en la superficie. Los métodos químicos más usuales se basan en la limpieza con ácidos, cuyo efecto limpiador se debe a la conversión de óxidos y grasas en compuestos solubles.

Uno de los métodos químicos más socorridos en el ámbito del laboratorio es la limpieza con mezcla crómica. Su uso como agente limpiador del sustrato se fundamenta en el poder oxidante extremadamente fuerte que tiene; producto de la adición de sales crómicas al ácido sulfúrico concentrado. No se trata de una simple disolución, en realidad se produce la siguiente reacción:



TESIS CON FALLA DE ORIGEN

Independientemente de la técnica utilizada para la limpieza del sustrato, siempre existe un tratamiento final denominado "descarga luminosa" y que se realiza dentro de la cámara de evaporación. En este tratamiento final se pueden usar voltajes de corriente alterna o de corriente directa, sin embargo, es más común el empleo de corriente directa.

En la limpieza por descarga luminosa, la eliminación de impurezas es resultado de los siguientes mecanismos: (Brawn, 1970)

1. Calentamiento directo debido al choque de partículas cargadas.
2. Desorción de impurezas por el bombardeo continuo de electrones.
3. Desorción de impurezas como resultado del bombardeo de iones de baja energía o partículas neutras.
4. Modificación de la superficie del vidrio por la adición continua de las partículas que conforman el plasma.

El mecanismo 4 es muy importante, particularmente para sustratos con alto contenido de SiO₂ porque ayuda a la formación de puentes oxidantes (zonas deficientes en electrones) entre el vidrio y elementos químicos reactivos como el vanadio, aluminio o el cromo. En el caso de los dos óxidos fabricados en este trabajo, se favorecen también la formación de enlaces entre el oxígeno de los óxidos y la red de cuarzo del vidrio; dado que la superficie del vidrio por el bombardeo de la descarga luminosa cuenta con sitios deficientes en oxígeno. Ello favorece la nucleación y la adhesión durante la subsecuente deposición de la película selectiva.

Las técnicas empleadas fueron baño en una solución ácida (mezcla crómica) y bombardeo con iones. El procedimiento de limpieza fue como sigue:

- ▲ Un vidrio de 600x300x3mm se lava con detergente comercial y esponja suave; se enjuaga con agua corriente hasta eliminar por completo de la superficie la sensación jabonosa.
- ▲ Ya lavada, la hoja de vidrio se sumerge en una solución de mezcla crómica a 80°C durante media hora.

La composición es la siguiente:

K ₂ Cr ₂ O ₇	24g
H ₂ SO ₄	408mL
H ₂ O	144mL

- ▲ Los vidrios se sacan cuidadosamente de la mezcla crómica y se dejan enfriar unos minutos, se enjuagan con agua y limpian con un trapo hasta eliminar los residuos de la solución; después, para quitar parte del agua, se dejan secar al ambiente o por medio de una pistola de aire caliente.
- ▲ Ya para terminar el proceso, el sustrato se enjuaga con agua destilada; al final se colocan los vidrios dentro de un recipiente con alcohol isopropílico. Por último, se secan con aire caliente a una temperatura de 90-110°C durante 10 minutos.

A lo largo de esta etapa es necesario examinar el mojado de las superficies con el fin de determinar si el sustrato está limpio. A esto se le conoce como "water-break-test" (Maissel, 1970): " si un sustrato limpio se extrae de un recipiente con agua pura, una película continua de agua permanece en su superficie". Esto quiere decir que hay un buen

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

mojado entre el sustrato y el agua. De esta forma, se puede comprobar el grado de limpieza de los vidrios.

3.3.2 Erosión iónica del cobre y el vanadio

La evaporación y la erosión iónica son dos métodos muy usados a nivel industrial y que se llevan a cabo dentro de cámaras especiales de vacío, para evitar que las sustancias que se vayan a depositar estén contaminadas. Es por ello que se recomiendan para la fabricación de películas delgadas de alta pureza. Se ha probado sin embargo, que la evaporación térmica produce depósitos con menos adhesión, por eso se sugiere el trabajo con magnetrones para fabricar depósitos en áreas extensas y en grandes cantidades.

A continuación se describe el proceso de depósito con magnetrones planos desarrollado en este trabajo.

3.3.2.1 Depósito de la película de óxido cuproso (Cu_2O)

Una vez instalado el vidrio frente a los magnetrones y habiéndosele hecho la limpieza con descarga luminosa, se procede a depositar la película de óxido cuproso. Para ello se utiliza la técnica de erosión iónica con reacción química partiendo de un blanco de cobre. Las partículas arrancadas del metal se oxidan en el plasma y depositan sobre el vidrio.

Se introduce argón al interior del tanque hasta una presión de 1.07 Pa (8×10^{-3} Torr) y con la fuente de corriente directa se le aplica al sistema un voltaje de 810V, con baja potencia (50W). De esta forma se genera una corriente eléctrica que produce la ionización del gas; manifiesta por la aparición de luminosidad sobre la superficie del magnetrón; se dice entonces que "encendió el magnetrón".¹ En el magnetrón se monta una placa de cobre de alta pureza (99.9%) y dimensiones: 254 x 127 x 12.7mm (10x5x1/2 pulgadas).

La mencionada descarga eléctrica recibe el nombre de descarga luminosa y al gas ionizado se le dice plasma. Se enciende el magnetrón a elevadas presiones porque así hay una mayor cantidad de moléculas expuestas a la corriente que se alimenta, que provoca un aumento en la probabilidad de ionización y, por el efecto cascada —donde la ionización de los primeros átomos de argón genera más electrones que ionizan a más átomos— se verifica rápidamente la ionización.

Se recomienda utilizar alta presión sobre todo cuando permanecieron los magnetrones y los blancos sin utilizarse por mucho tiempo o se han dejado expuestos al aire atmosférico.

¹ La energía de ionización para el átomo de argón es 15.7eV, la radiación ultravioleta del plasma de argón tiene una energía de 12eV y la radiación visible de 2eV. Los átomos adsorbidos tienen una energía de enlace inferior a 0.5eV.

Se forman óxidos superficiales y se absorben otra clase de contaminantes presentes en el aire que hay que eliminar por lo que se requiere que la descarga eléctrica sea mayor y esto se logra subiendo la presión.



Figura 3.7. Fotografía tomada en el momento de la erosión iónica. Se observa el reflejo violeta del plasma en el vidrio. A la izquierda se encuentra una banda vertical angosta y de color negro, es el soporte del vidrio y se aprecian también las resistencias y los aisladores de porcelana. Al fondo se percibe un reflejo dorado producido por la pantalla reflejante.

Una vez formado el plasma, el voltaje disminuye automáticamente hasta valores entre 200 a 300V, mientras que la corriente pasa de casi cero a $\sim 0.5A$. Este valor de corriente indica que se ha establecido un flujo de electrones entre los electrodos que mantiene "encendido" al plasma. Se deja el sistema bajo estas condiciones por unos minutos para asegurar que sean eliminadas las sustancias indeseables que se hayan absorbido en la superficie del blanco. La manifestación de que esto ocurre se observa conforme transcurren los minutos, pues el voltaje se incrementa gradualmente a expensas del descenso en la corriente (ya que la potencia suministrada permanece constante). Un blanco "sucio" o contaminado en su superficie va a ser causa que el voltaje no suba mucho al aplicar poca corriente y sólo hasta que esas impurezas se eliminan, el voltaje se incrementa por sí solo. Hasta ese momento se puede iniciar la erosión iónica.

Una vez alcanzada esta condición de operación, se aumenta la potencia de la fuente hasta casi 300 W o dejar en 200 W, dependiendo de la velocidad de depósito de cobre que se desee. La erosión iónica inicia al momento en que el potencial entre los electrodos llega a valores de 400-500 V. Como el blanco de cobre está negativamente polarizado, los iones Ar^+ lo bombardean arribando con energías del orden de 100-500 eV. Los átomos en la superficie del aluminio están unidos por energías de 2-10 eV (energía de sublimación) y la energía promedio de aquellos que son desprendidos es de 10-40 eV (Pulker, 1994), el resto de la energía se disipa en el magnetrón en forma de calor, por ello es muy importante el enfriamiento en estos aparatos para asegurar su durabilidad, evitar la fusión o cristalización del blanco y el daño a los imanes que conforman el magnetrón.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

El gas de trabajo para obtener Cu_2O consiste en una mezcla de oxígeno argón. Para el depósito películas de óxido cuproso, se probaron diferentes proporciones de oxígeno, desde 35% hasta 5%, se encontró el óptimo entre 15 y 20% de oxígeno. Si la cantidad de oxígeno era superior al 25%, la película que se obtenía era de color café oscuro, con ninguna propiedad selectiva a la radiación solar. El espectro de este material se representa en la figura 4.1, en el siguiente capítulo.

Como el cobre sólo tiene dos posibles óxidos, se infirió que se trataba de óxido cúprico donde el estado de oxidación del cobre es 2^+ . El cobre 1^+ da origen a óxido cuproso. Si el depósito se realizaba a 5% de oxígeno o menos se percibía algo del brillo del cobre como metal, es decir, cobre erosionado que no había alcanzado a reaccionar con el oxígeno.

Ahora bien, trabajando a las presiones que se encontró eran las óptimas, 15 a 20%, si se incrementaba la potencia de la fuente por arriba de los 400W la película se oscurecía indicando presencia de óxido cúprico. Esto se explica por la elevada oxidación favorecida por la alta densidad de radicales oxígeno generados en el plasma.

Hay que mencionar que la presencia de oxígeno hace que la velocidad de erosión iónica disminuya, pues este gas al ser reactivo, se adsorbe y recubre la superficie del blanco de cuarzo, lo que provoca que para poder arrancar una molécula de SiO_2 , hay que gastar un ion para quitar de enmedio al oxígeno que se interpone. Esta cinética fue estudiada por Jones(1968)

Elevadas concentraciones de oxígeno —35% a 50%— vuelven lento el proceso y se pierde estabilidad del plasma con pequeñas oscilaciones en la presión.

La presión de trabajo fue 6 a 8×10^{-3} Torr y el tiempo de depósito de 3 a 8 minutos a una potencia de 200W a 250W.

Al momento de realizar la erosión iónica, el sustrato de vidrio se mantiene en continuo movimiento con ayuda de un motor adaptado para tal fin y cubrir más área. Esto permite fabricar espejos de 600x300mm con un depósito prácticamente uniforme. El tamaño de la ventana lo determinaron las limitaciones de espacio que impone la cámara de evaporación.

Las tablas 3.2 y 3.3 presentan los valores típicos de las condiciones de operación a las cuales se trabaja durante el depósito del Cu_2O y de cobre solo.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Tabla 3.2. Parámetros del depósito de Cu_2O por medio de erosión con corriente directa.

Presión del sistema (Torr)	Potencia alimentada(W)	Corriente (A)	Voltaje (V)	Tiempo real	Tiempo efectivo (min)
$P_{base}=4.4 \times 10^{-5}$		15% O_2			
8.0×10^{-3}	50	0.13	357	11:46	0
8.0×10^{-3}	100	0.24	401	11:46:30"	0
8.1×10^{-3}	150	0.35	432	11:47	0
6.0×10^{-3}	200	0.44	464	11:47:30"	0*
6.2×10^{-3}	200	0.42	479	11:49	1.5
6.0×10^{-3}	250	0.50	495	11:53	6.5
6.2×10^{-3}	250	0.51	491	11:54:30"	8
* Se coloca el vidrio frente al magnetron con blanco de cobre e inicia el recubrimiento				Espesor de la película: ~1500Å	

Tabla 3.3. Parámetros del depósito de Cu por medio de erosión con corriente directa.

Presión del sistema (Torr)	Potencia alimentada (W)	Corriente (A)	Voltaje (V)	Tiempo real	Tiempo efectivo (min)
$P_{base}=5.4 \times 10^{-5}$		100% Ar			
7.3×10^{-3}	50	0.11	395	12:48:30"	0
8.0×10^{-3}	100	0.21	471	12:50:30"	0
8.0×10^{-3}	150	0.29	500	12:51	0
8.1×10^{-3}	200	0.37	523	12:51:30"	0
8.2×10^{-3}	250	0.46	540	12:52	0
8.2×10^{-3}	300	0.53	558	12:54	0*
8.1×10^{-3}	300	0.53	562	12:55	1
6.2×10^{-3}	300	0.53	562	12:57	3
* Se coloca el vidrio frente al magnetron con blanco de cobre e inicia el recubrimiento				Espesor de la película: ~500Å	

La velocidad de la erosión se determinó experimentalmente con los datos de espesor de la película formada y tiempo de depósito. El ritmo de depósito depende también del ángulo de incidencia de los iones de argón del plasma que llegan al blanco, tomando como referencia a la normal de la superficie del blanco. En ángulos superiores a 80° hay mayor probabilidad de que el ion sea reflejado, mientras que un golpe a ángulos de $60-80^\circ$ respecto a la normal produce el máximo desprendimiento de partículas del cátodo (Rosnagel,1990). Figura 3.8. Las partículas desprendidas llegan al sustrato después de sufrir

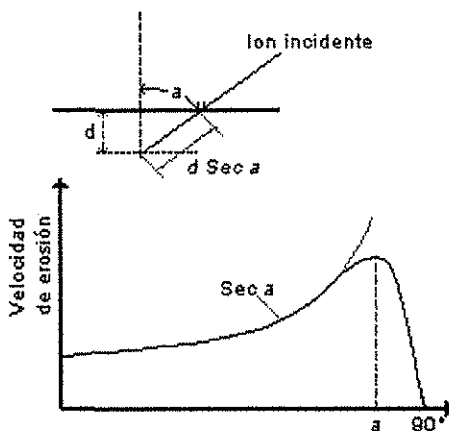


Figura 3.8. Dependencia de la cantidad de partículas desprendidas del blanco con el ángulo de incidencia de los iones. Se observa que se sigue una distribución secante en ángulos inferiores a $\sim 60^\circ$ con relación a la normal a la superficie.

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

varias colisiones. El resultado neto es el arribo de átomos a un ángulo sólido máximo (abarcando todo un hemisferio) (Gambino, 1978).

3.3.2.2 Protección del Cu₂O con cuarzo

Cuando se alcanza el espesor deseado de la película de Cu₂O, se procede con el depósito de una película protectora de cuarzo. El cuarzo al ser un dieléctrico se requiere que la erosión iónica se realice con radiofrecuencia en vez de corriente directa. Esta película únicamente se depositó sobre algunas muestras de Cu₂O. La mayoría de las películas fabricadas ya no fueron recubiertas con este compuesto debido a que el objetivo era obtener los parámetros óptimos para depositar las mejores películas selectivas. La erosión iónica de cuarzo duplica el tiempo de fabricación y sólo se justifica sobre las muestras definitivas. La función del cuarzo es proteger a la película selectiva de la agresividad del medio ambiente.

Tabla 3.4. Parámetros del depósito de cuarzo por erosión iónica con radiofrecuencia.

Presión del sistema (Torr)	Potencia (W)			Polarización de electrodos (V)	Tiempo real	Tiempo efectivo (min)
	Seleccionada	Reflejada	Alimentada			
7.8×10^{-3}	3	1	5	0	12:21	0
2.2×10^{-3}	100	1	102	-12	12:23	2:20
2.0×10^{-3}	300	1	302	-31	12:27	6:40
2.3×10^{-3}	500	1	503	-47	12:31	10:40
2.2×10^{-3}	700	1	703	-59	12:35	14:40
2.5×10^{-3}	800	1	803	-59	12:37	16:40
2.4×10^{-3}	800	1	803	-59	12:39 *	18:00*
2.1×10^{-3}	790	1	792	-64	12:49	28:00
2.6×10^{-3}	790	1	792	-65	12:59	38:00
2.7×10^{-3}	790	1	792	-64	13:19	58:00
2.1×10^{-3}	790	1	793	-63	13:29	68:00
3.2×10^{-3}	790	1	793	-63	13:39	78:00
25% O ₂	* Se coloca el recubrimiento de Cu ₂ O frente al magnetrón con cuarzo e inicia el recubrimiento				Espesor de la película: ~3200Å	

Es importante señalar que la velocidad de erosión en radiofrecuencia depende de la polarización negativa que presenta el cátodo con respecto al plasma. Mientras más grande sea la polarización más se verán atraídos los iones y en el trayecto adquirirán mayor energía cinética. Así, durante el experimento, a polarizaciones de -65V, la velocidad de depósito del cuarzo era prácticamente el doble que a -40V.

La magnitud de la polarización dependerá de la presión del sistema. Si la presión aumenta manteniendo la potencia constante, la polarización disminuye, en parte por el descenso en el voltaje, ocasionado por el aumento de las partículas neutras.

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

3.3.2.3 Depósito de la película de bióxido de vanadio (VO_2)

Para fabricar la ventana termocrómica de bióxido de vanadio utilizando erosión iónica con reacción química, se sigue el mismo proceso descrito anteriormente para el cobre, únicamente cambian los tiempos de depósito, la presión de trabajo, la composición del gas y la potencia de la fuente de corriente directa.

Con la fuente de corriente directa se le aplica al sistema una potencia final de 400 W. La erosión iónica inicia cuando el potencial entre los electrodos (blanco de vanadio uno y vidrio el otro) alcanza valores de 400-500 V y la corriente es ligeramente superior a 1A.

Al argón que compone el plasma, se incorporó un 10 a 15% de oxígeno, para que las moléculas de V reaccionaran al momento de viajar a través del plasma para depositarse en el sustrato. La fuente de corriente directa se ubica a una potencia de 400 W para hacer la oxidación del metal, en ese momento, el sustrato de vidrio se mantiene en continuo movimiento con ayuda de un motor adaptado para tal fin y abarcar el área ya señalada de 600x400 mm con un depósito uniforme.

La presión óptima de la mezcla de gases es de 13.3×10^{-2} Pa (1×10^{-3} Torr). Sin embargo, al igual que con el cobre, el magnetrón se enciende a una presión más alta, 1.07 Pa (8×10^{-3} Torr) para después disminuirla.

Es muy importante que el flujo de oxígeno sea constante y en la proporción adecuada. Durante los experimentos se observó que si la presión del sistema sufría oscilaciones superiores a un 25% la composición de la película no era la deseada y la ventana que se obtenía era oscura o parda. Por otro lado, si el movimiento del sustrato no era completamente uniforme y por alguna circunstancia se dejaba el vidrio detenido frente al plasma por un tiempo superior a 30 segundos, también se obtenía una película parda o de un tono entre amarillo y café. Esto concuerda con lo señalado en la bibliografía donde establecen que el flujo de oxígeno, en porcentaje de 15%, es la clave para obtener películas de VO_2 (Kusano, 1989). En nuestro caso no hubo diferencia entre 10 y 15%.

La presión de trabajo se mantuvo en 0.13 Pa (1×10^{-3} Torr) en ocasiones había variaciones, pero siempre se procuró que se conservara en el intervalo entre 0.11 Pa (0.9×10^{-3} Torr) y 0.15 Pa (1.1×10^{-3} Torr.) Cuando la presión pasó de estos límites frecuentemente durante un depósito, la ventana no resultó uniforme ni del color esperado.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

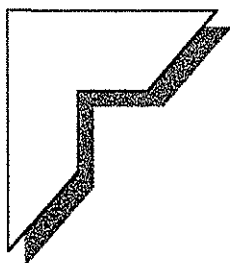
Tabla 3.5. Parámetros del depósito de vanadio por erosión iónica con corriente directa

Presión del sistema (Torr)	Potencia alimentada(W)	Corriente (A)	Voltaje (V)	Temp. sustrato (°C)	Tiempo real	Tiempo efectivo (min)
$P_{base}=5.6 \times 10^{-5}$		10% Ar				
6×10^{-3}	20	0.07	289	326	18:29'	0
6×10^{-3}	50	0.15	331	329	18:30'	0
3×10^{-3}	150	0.39	390	331	18:37'	0
3×10^{-3}	200	0.51	396	331	18:37':30"	0
3×10^{-3}	300	0.74	405	331.5	18:38'	0
3×10^{-3}	400	0.99	409	333	18:39'	0
1×10^{-3}	400	0.98	412	340	18:41'	0*
1×10^{-3}	400	0.97	415	342	18:48'	8
1×10^{-3}	485	1.16	420	364	19:00'	19
1×10^{-3}	500	1.20	420	368	19:13'	32
1×10^{-3}	450	1.08	418	369	19:19	38
9×10^{-4}	450	1.09	418	370	19:27	46
9×10^{-4}	450	1.09	418	370	19:31	50
* Se coloca el vidrio frente al magnetron con vanadio e inicia el recubrimiento				Espesor de la película: ~1500Å		

Si se comparan los valores de la tabla 3.5 con los de la tabla 3.3 y 3.2, se observará que la erosión iónica en el vanadio requiere más energía y más tiempo, esto significa que la eficiencia de la erosión es menor comparada con la del cobre. Para arrancar un átomo de vanadio se requieren aproximadamente el doble de los iones de Argón necesarios para arrancar un átomo de cobre. Los metales nobles como el oro, la plata y el cobre, son los que menos energía requieren, para realizar la erosión iónica (sputtering). No sucede así con el aluminio (Pulker, 1984) y el vanadio.

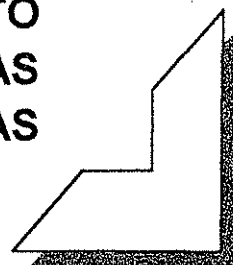
TESIS CON FALLA DE ORIGEN

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



CAPÍTULO 4

PROPIEDADES Y COMPORTAMIENTO
DE LAS VENTANAS
ESPECTRALMENTE SELECTIVAS

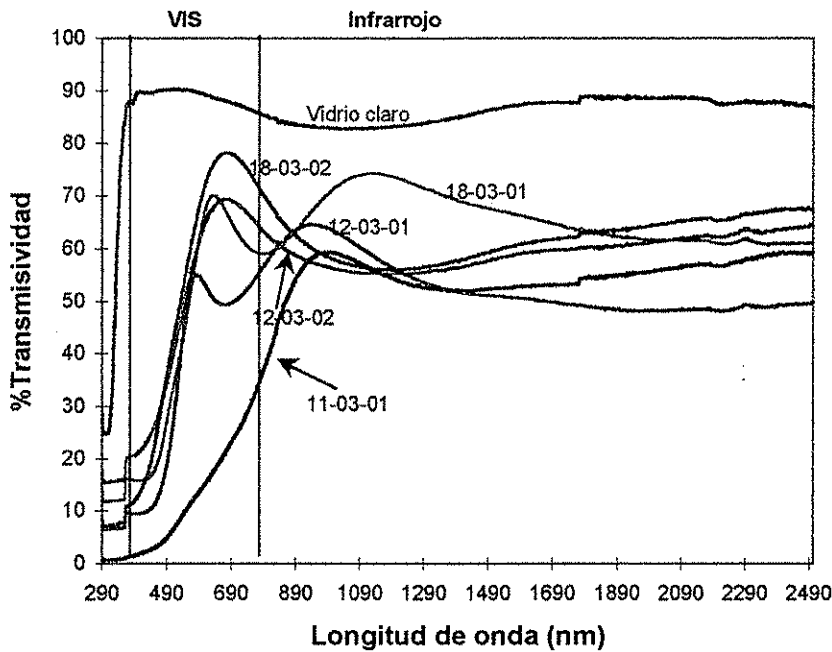


4.1 Propiedades y comportamiento de las ventanas espectralmente selectivas

4.1.1 Desempeño de las películas de óxido cuproso y sulfuro de cobre

A continuación se presenta el comportamiento espectral de diferentes muestras, con depósitos de óxido cuproso, figura 4.1. Las películas presentan una agradable coloración amarilla y alta luminosidad, salvo la muestra 11-03-01.

Los espectros se obtuvieron en los laboratorios del Centro de Investigación en Energía, en Temixco, Morelos. Se utilizó un espectrofotómetro Shimadzu UV-VIS-NIR modelo 3101



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 4.1 Transmisividad de muestras de Cu_2O depositadas sobre vidrio claro de 3 mm.

En todas ellas se observa que en el infrarrojo hay una transmisividad* (T) de aproximadamente 50 a 60% de la radiación. Con relación al visible, la radiación es bloqueada de un 25 a 40% (transmisividad del 75-60%). Es en el visible (380 a 760 nm) y en el infrarrojo cercano (hasta 1100 nm) donde las muestras alcanzan sus valores más altos; lo que manifestará una alta luminosidad en el interior de una habitación que cuente con este tipo de ventanas. En conclusión, se puede decir de manera general que este depósito reduce a la mitad la transmisión de calor y sólo un tercio de luz visible.

* Se usa el sufijo “-ividad” para estas propiedades, de acuerdo con las definiciones discutidas por Siegel y Howell en su libro: *Thermal Radiation Heat Transfer*.

La muestra 11-03-01 presenta un corrimiento, resultado de una diferente composición química respecto a las demás. De hecho, esta muestra presenta presencia de óxido cúprico, como lo comprueban los estudios en espectrofotometría de infrarrojo, cuyos resultados se dan en el capítulo siguiente. Por otra parte, el comportamiento que siguen las muestras 12-03-01 y 18-03-01 se debe a su mayor espesor con referencia a la 18-03-02 y la 12-03-02. Un espesor grande resultará en la aparición de más picos y en un desplazamiento hacia abajo del espectro este desplazamiento indica que se está dejando pasar menos radiación —la transmisividad es menor—. Se advierte que los picos principales coinciden en las tres muestras aproximadamente a los 650 nm, esto es indicio de su misma composición química, que en este caso es óxido cuproso.

Excepción es la muestra 11-03-01, lo que indica que la película tiene presencia de otro compuesto diferente (CuO). Al revisar las condiciones de depósito de esta muestra se pudo comprobar que hubo un exceso de potencia en la fuente de corriente directa que propició que la película se oxidara más de lo deseado, obteniéndose un recubrimiento de óxido cúprico. Muestras con un color y comportamiento espectral similar fueron obtenidas cuando se aumentaba la proporción de oxígeno en la mezcla de gas.

En los espectros de la figura 4.1 se hace evidente que la transmisividad no es constante en el visible, ni en el ultravioleta o el infrarrojo. Lo mismo sucede con la reflectividad (R) y la absorptividad (A). Con el fin de clasificar y de simular el comportamiento de un filtro solar por computadora para conocer cómo sería su desempeño a lo largo de un año ya puesto como ventana, es necesario obtener un valor promedio de sus propiedades ópticas, de esta manera la codificación del programa de computadora es más simple.

Hablar de un promedio de las propiedades ópticas (transmisividad, reflectividad, absorptividad) de un cuerpo traslúcido no es lo más apropiado, pero esta palabra brinda una idea de cómo es que se convierte un espectro como el de la figura anterior en una cifra que, a la postre, es el parámetro empleado para medir la calidad de dicho objeto.

Los valores correctos para cada región del espectro, ultravioleta, visible e infrarrojo, se obtienen de la siguiente forma: cada región se divide en pequeños intervalos de igual energía (que no significan intervalos iguales de longitud de onda) y se integran todas las áreas bajo la curva que se definieron por los intervalos.

Con ayuda del programa TRABSOL desarrollado en el Centro de Investigación en Energía de la UNAM, se hicieron estos cálculos para algunas muestras. Estos fueron utilizados posteriormente en la simulación por computadora con TRNSYS y Energy-10 de las ganancias térmicas de una ventana que tenga estos recubrimientos.

A fin de obtener un filtro solar eficiente, se requiere que la transmisividad en el infrarrojo sea la más baja posible y en el visible lo más elevada, de esta manera se tendría una ventana que bloquea en su mayor parte el calor incidente sin disminuir su visibilidad. La

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

película sola de óxido de cobre resulta insuficiente para tener un filtro solar capaz de ser comercializado, es necesario optimizarlo para que su bloqueo del infrarrojo sea mayor, es por ello que se diseñaron sistemas de varias películas.

Se fabricaron otro tipo de películas muy delgadas (de 10 a 20 nm de espesor) de sulfuro de cobre II sobre la de óxido cuproso. Con el fin de obtener una ventana con menor transmisividad en el infrarrojo, sin afectar el comportamiento en el visible de la misma, se seleccionó este compuesto (Nair M.T.S. y Nair P.K., 1991). De esta forma se tuvo una ventana capaz de controlar más eficientemente el paso del calor teniendo un par de capas que proporcionen poca transmisividad del infrarrojo. Estas ventanas presentaron una coloración gris-amarillenta, resultado del amarillo del Cu_2O y el tono grisáceo del CuS .

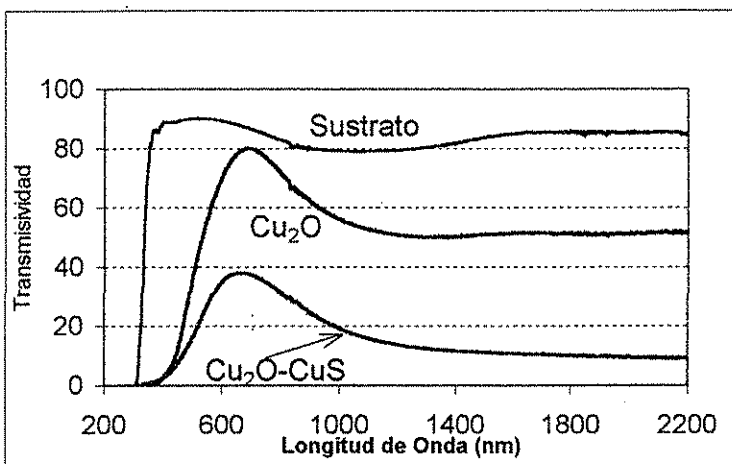


Figura 4.2. Transmisividad espectral de los filtros de óxido cuproso (Cu_2O) y de óxido cuproso-sulfuro de cobre ($\text{Cu}_2\text{O-CuS}$).

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

La figura 4.2 presenta la transmisividad espectral VIS-NIR de las películas de óxido cuproso y la de la combinación de óxido cuproso-sulfuro de cobre.

En ella se aprecia el efecto de incorporar el sulfuro de cobre. Los espectros de las ventanas mostraron tener una transmisividad en el infrarrojo inferior a 20%, cifra que puede ser menor si se aumenta el espesor de la película de sulfuro, sin embargo, esto implica disminuir la transmisividad en el visible. Obsérvese la mejoría en la zona del infrarrojo a expensas del visible. De hecho en el visible su transmisividad está cercana a 30%, lo que coincide con las mediciones reportadas por Nair et al., (1997d).

Se buscó que la combinación de las dos películas produjera una ventana que deje pasar la mayor cantidad de luz visible y bloquee lo más posible de infrarrojo. Su característica principal consiste en no disminuir la visibilidad al momento de evitar la excesiva entrada de radiación infrarroja durante el día y, durante la noche, reducir la tasa de pérdida de calor hacia el exterior.

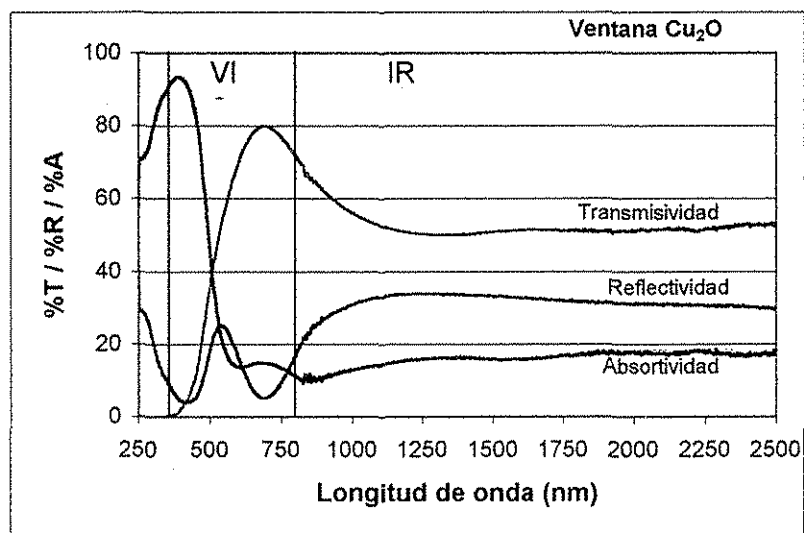


Figura 4.3.
Reflectividad y Transmisividad de una muestra de Cu₂O. La absorptividad es calculada: $A=100-(T+R)$.

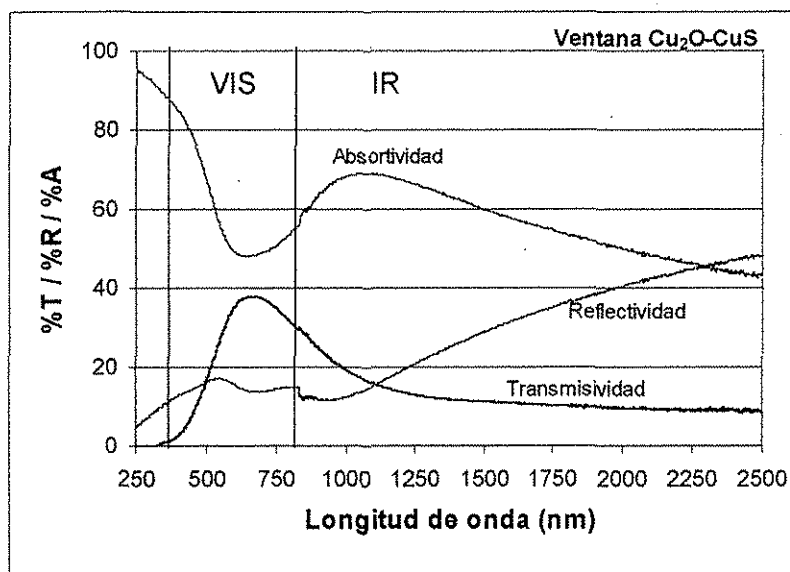


Figura 4.4.
Reflectividad y Transmisividad de una muestra de Cu₂O-CuS. La absorptividad es calculada: $A=100-(T+R)$.

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

En las figuras 4.3 y 4.4 se observan los espectros de transmisividad, reflectividad y absorptividad para los dos tipos de ventanas señalados hasta ahora. El sistema de dos películas Cu₂O-CuS tiene una tendencia de comportamiento parecido al esperado para una ventana de baja emisividad: baja reflectividad en el visible y alta en el infrarrojo, mientras que la transmisividad sigue el comportamiento opuesto. En la figura 4.5, se representan los espectros idealizados de una película de baja emisividad.

Una película de baja emisividad, como su nombre lo indica retarda la emisión de energía que contiene, es decir, la energía se emite más lentamente. Y esta energía es emitida como radiación infrarroja de onda larga (mayor a 2500nm).

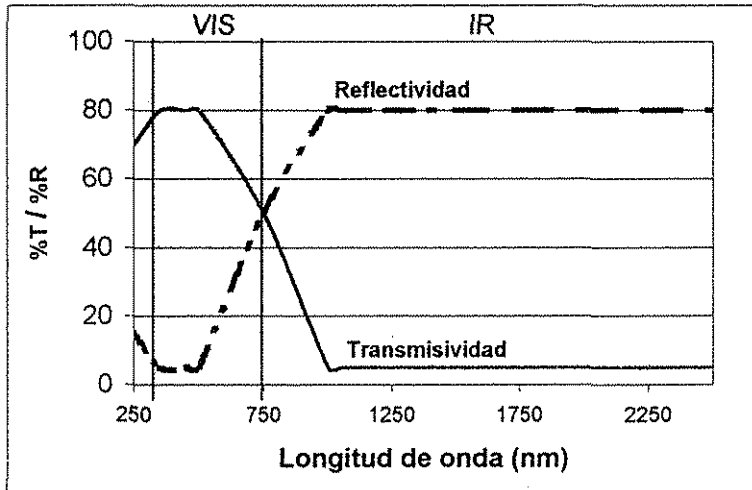


Figura 4.5. Representación de la reflectividad y transmisividad ideal en un recubrimiento de baja emisividad (Johnson, 1991, Almanza y Muñoz, 1994)

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

Una ventana de baja emisividad reduce notablemente el flujo de calor a través de ella, en otras palabras, aumenta la resistencia térmica de la ventana. Esto se debe a que absorbe energía solar y emite energía radiación infrarroja de onda larga característica de su temperatura. A una superficie con alta absorción en el espectro solar y baja emisividad en el intervalo de emisión del cuerpo negro (a 6000K) se le llama superficie selectiva a la radiación solar.

La transmisividad es casi cero para la mayor parte de los materiales en la zona del infrarrojo con longitud de onda superior a 2500 nm, eso significa que una superficie de baja emisividad tiene alta reflectividad ($\epsilon=1-R$) en esa región del espectro. Si el cuerpo es semigris $A = \epsilon = 1-R$ (Duffie y Beckmann. 1991).

El conocimiento de cómo se comporta el infrarrojo es útil para evaluar el desempeño de las ventanas. Una ventana de baja emisividad rechaza (refleja) la radiación infrarroja si la temperatura exterior es mayor; por el contrario, en invierno evitará (nuevamente lo refleja pero hacia adentro) que todo el calor del interior se escape. Pero esto es verdad sólo para el infrarrojo de más de 2500nm. Para la radiación de longitud de onda inferior, la baja emisividad va dejando de significar alta reflexión conforme aumenta la transmisividad.

La tabla 4.1 indica los valores obtenidos de T y R (para las tres regiones del espectro solar) de las muestras de Cu_2O y de Cu_2O-CuS que aparecen en la figura 4.2.

Tabla 4.1. Valores, integrados por zonas del espectro solar, de reflectividad y transmisividad. Corresponden a las muestras que aparecen en la figura 4.2.

Composición de la película	R_{UV}	R_{VIS}	R_{IR}	T_{UV}	T_{VIS}	T_{IR}	T_{TOT}	R_{TOT}	A
Cu_2O	7.26	13.3	25.2	0.93	51.7	60.8	55.2	19.6	25
Cu_2O-CuS	11.2	15.1	19.5	1.4	25.1	21.4	22.4	17.4	60.1

La transmisividad total de la muestra de óxido cuproso es de 55%, refleja el 20% y absorbe el 25% de la radiación solar que incide sobre ella; mientras que la muestra mejorada compuesta por una película de Cu_2O y encima de ella otra de CuS posee una transmisividad total de 22%, refleja 17% y absorbe 60% de la radiación solar. A continuación se habla de ésta muestra con película de Cu_2O - CuS .

4.1.2 Ventana de cobre-óxido cuproso

El procedimiento de fabricación de la ventana de Cu_2O - CuS utilizado en este trabajo, resulta, en ciertos aspectos, poco práctico debido a que no se pueden fabricar las dos películas en una sola sesión; es necesario abrir la cámara de evaporación para depositar el sulfuro y eso induce algo de contaminación en la interfase de las dos películas por la adsorción de impurezas del aire. Sin embargo, este problema queda eliminado si la producción del recubrimiento se efectúa de manera industrial; ahí es necesario que el proceso sea continuo para manejar grandes volúmenes de producto terminado. La restricción que se tiene en nuestro caso es el poco espacio para introducir más magnetrones que permitan depositar las películas sucesivamente sin necesidad de romper el vacío. En el mercado se dispone de blancos de CuS .

Esto significó diseñar otro tipo de filtro solar que empleara cobre en lugar del sulfuro. Las películas metálicas en vidrio fueron las primeras ventanas utilizadas como sistemas pasivos y resultan ser muy reflejantes en el infrarrojo. Comercialmente hay disponibles ventanas con recubrimientos muy delgados de plata y de aluminio. Se esperaba que el cobre confiriera a la ventana un comportamiento similar al del CuS . En la figura 4.6 se presenta el espectro de transmisividad espectral de dicho sistema de dos películas.

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

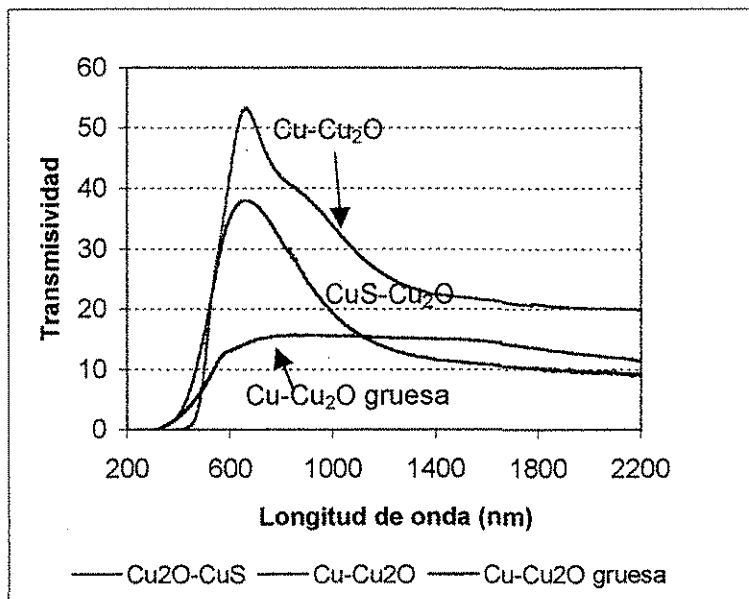


Figura 4.6. Transmisividad espectral comparativa entre filtros que incorporan a la película de óxido cuproso el sulfuro de cobre o el cobre.

Según se puede observar, las propiedades del filtro de cobre-óxido cuproso son similares a las del filtro que incorpora sulfuro; su luminosidad (transmisividad en el visible) se ubica en 40% aproximadamente; en el infrarrojo la transmisividad es de 15 a 20%.

Con estos resultados, se puede asumir que los filtros elaborados a base de cobre-óxido cuproso y sulfuro de cobre-óxido cuproso, son viables para su uso como sistemas pasivos en edificios y casas para el ahorro de energía.

4.1.3 Ventana de bióxido de vanadio

Las ventanas producidas con base en cobre son ventanas novedosas que requieren insumos y tecnología fácilmente disponibles que las hacen viables para países como México: con poco desarrollo tecnológico en su industria y con climas templados y cálidos. Considerando precisamente las condiciones climáticas para seleccionar el emplazamiento adecuado de las ventanas de óxido cuproso-sulfuro de cobre y cobre-óxido cuproso, resulta que son ideales para climas templados con oscilación térmica diaria moderada.

Las razones para recomendar dicho tipo de clima se derivan del hecho de que estas ventanas de cobre son pasivas, es decir, sus propiedades espectrales son constantes siempre y, por ejemplo, cuando ocurra que se tenga un tiempo frío o invernal, estas ventanas no dejarán entrar la poca pero valiosa radiación que contribuirá a calentar el interior de la habitación; en contraparte, tampoco dejará escapar el calor generado dentro de la habitación. Este efecto se notará más si la temperatura es más baja. Sin embargo, se refleja muy poco en las simulaciones hechas para Mexicali y la Cd. de México en la demanda de calefacción, por lo que se concluye que no será tan pronunciado como para desalentar su uso en la República Mexicana, sobre todo porque en nuestro país son pocos los días con temperaturas realmente bajas.

Tomando en cuenta también que las ventanas disponibles en el mercado son de poca selectividad a la radiación solar, de baja luminosidad, con elevada absorción de la radiación y por ende impropias para aquellas ciudades costeras o en donde la temperatura promedio en el día supera los 26°C, se pensó en diseñar una ventana más apropiada para climas cálidos que impida el excesivo calentamiento del interior de la edificación. Se propone también que esta nueva ventana sería útil en climas templados pero sólo en las zonas del edificio donde la incidencia de la luz solar sea mayor para que alcancen a llegar a la temperatura necesaria a la cual actúa termocrómicamente el recubrimiento.

Se trabajó en la obtención de una ventana de bióxido de vanadio (VO_2) selectiva a la radiación solar, que bloqueara automáticamente el paso del infrarrojo sin afectar el de la luz visible. Esto se consigue cuando la ventana llega a una temperatura de 68° ,

temperatura susceptible de ser alcanzada en días cálidos y de mucha insolación. Cabe señalar también que además de la temperatura ambiental, este cambio en las propiedades ópticas de la película va a depender también de si la película y el vidrio poseen una alta absorptividad y una baja emisividad, dado que ambas propiedades propician su calentamiento al retener la radiación solar incidente y liberarla en forma de calor.

Para aumentar la posibilidad de que la película de VO₂ alcance su temperatura crítica con mayor facilidad, se puede construir una ventana compuesta, en la que haya una película de alta absorción que incremente y mantenga alta la temperatura del bióxido de vanadio. Otra posibilidad es dopar la película del óxido de vanadio con algún otro elemento como flúor, estaño, molibdeno, niobio o tungsteno (Lee, 1996a; Burkhardt et al., 1999; Lampert y Granqvist, 1989). Se ha reportado que los mejores dopantes son el tungsteno y el flúor; agregando menos de 1% de flúor se reduce de 68 a 58°C la temperatura crítica, mientras que 2% de tungsteno puede reducir este valor hasta 30°C. Estos datos se reportan para una temperatura de sustrato de 800°K. Los sustratos empleados fueron cuarzo y pastillas de silicio (Burkhardt et al., 1999; Lee, 1996a). Según Goodenough (1971), la adición de electrones en la estructura molecular de la película reduce la temperatura de transición; en otras palabras, estos dopantes introducen electrones extra a la estructura de la película, que reducen la energía de activación necesaria para que surja conductividad. Otra forma de inducir electrones sueltos es fabricar películas de VO₂ con deficiencia de oxígeno.

4.1.3.1 Proceso experimental de fabricación de la película

Se hicieron depósitos de VO₂ a partir de un blanco de Vanadio puro, se sometió el blanco a bombardeo de iones de argón y oxígeno que desprendieron los átomos de la superficie del metal, los cuales viajaron a través del plasma oxidándose y dando por resultado el compuesto químico VO₂ que es el que se deposita sobre un vidrio de 600x400 mm. El proceso dura entre 30 minutos a una hora, dependiendo del espesor de película deseado. Para espesores de 250 nm se requiere un depósito de una hora. El espesor se caracterizó por medio de dispersión de rutherford (RBS).

Tabla 4.2. Condiciones para el depósito de las películas de VO₂.

Presión del gas:	13.33x10 ⁻² Pa (1x10 ⁻³ Torr)
Composición del gas:	10-15% O ₂ -90-85% Ar
Temperatura del sustrato de vidrio:	300°C
Potencia de la fuente de corriente directa	400 W
Tiempo del depósito:	30 a 60 min.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Para producir los iones se emplea una fuente de corriente directa y se le aplica al sistema un voltaje de 810 V, con baja potencia (50 W). La erosión iónica inicia cuando el potencial entre los electrodos (blanco de vanadio uno y vidrio el otro) alcanza valores de 400-500 V y la potencia de la fuente de corriente directa es de 400 W.

Al argón que compone el plasma, se incorporó un 10 a 15% de oxígeno, para asegurar que las moléculas de V reaccionaran al momento de viajar a través del plasma para depositarse en el sustrato. El sustrato de vidrio se mantiene en continuo movimiento con ayuda de un motor adaptado para tal fin y cubrir toda su área con un depósito uniforme.

Se obtuvieron vidrios con una coloración amarilla de tonalidad ligeramente verdosa (figura 4.14) y con un comportamiento selectivo a la radiación infrarroja. Este comportamiento consiste en un cambio de las propiedades ópticas y eléctricas en función de la temperatura. Al calentarse la película a temperaturas mayores a 68 °C, ésta modifica de manera reversible su reflectividad, transmisividad, absorptividad, y conductividad; y regresa a sus propiedades originales cuando se enfría por debajo de esa temperatura.

Para asegurar esta modificación de la conductividad en función de la temperatura es necesario que el VO₂ tenga una estructura policristalina. Se hicieron varios depósitos de bióxido de vanadio en nuestro laboratorio sin calentamiento del sustrato de vidrio, se observó que la temperatura de la superficie del vidrio al momento de hacer el depósito era de ~100°C, estas películas no presentaron termocromismo. Kusano y Theil (1989) y Lee (1996a) señalan que si el depósito de una película delgada de VO₂ no se hace bajo condiciones que favorezcan un crecimiento de cristales, las películas no tendrán propiedades termocrómicas; en otras palabras, el VO₂ tiene que cristalizarse para exhibir termocromismo. Un tratamiento térmico posterior o calentamiento del sustrato durante el depósito son los métodos tradicionales que muchos investigadores han adoptado para obtener películas termocrómicas.

Case (1987), Razavi (1990) y Kusano (1988) calentaron el sustrato entre 300-500°C para cristalizar y fabricar películas delgadas estequiométricas sin tener que darles tratamiento térmico posterior. Otros investigadores como Chain (1991) y Fukuma (1983), recocieron la película de VO₂ entre 400 y 450°C en un horno con y sin presencia de Argón. Lee (1996a) por su parte empleó atmósfera de oxígeno a las mismas temperaturas. Por tal motivo se decidió diseñar un sistema de calentamiento del sustrato de vidrio que nos permitiera alcanzar 400°C. La descripción del sistema de calentamiento se da en el capítulo 3 de esta tesis.

El calentamiento permite la movilidad de las moléculas, recién condensadas, sobre la superficie del sustrato, por lo tanto, si el proceso de condensación sucede a temperaturas más elevadas se obtiene una película más ordenada. De hecho, mientras más cerca se esté de la temperatura de fusión del compuesto se tendrá una estructura más cristalina. La

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

temperatura afecta al tamaño de grano debido a la movilidad de las moléculas y su difusión, hacia y sobre el sustrato (Pulker, 1984).

La formación de las películas inicia con el arribo de las moléculas en fase vapor al sustrato; las partículas individuales mediante procesos de difusión se mueven sobre la superficie, se atorán en alguna imperfección de ésta y, otras partículas, también en movimiento, chocan con ellas. Este mecanismo da origen a la creación de núcleos. La llegada posterior de más material resulta en el crecimiento de dichos núcleos. El crecimiento de los núcleos se realiza no por un incremento en el número de ellos, sino por la llegada de más moléculas que se van incorporando. Llega un momento en que los núcleos individuales se tocan. Inicia entonces la etapa de coalescencia.

Las etapas siguientes son la formación de islas, la conexión entre ellas y la etapa de agujeros; en esta última aparece lo que se conoce como nucleación secundaria, que no es más que el crecimiento de nuevos núcleos dentro de los agujeros. Con la nucleación secundaria terminan por llenarse los agujeros obteniéndose así una película continua y de un espesor máximo de 15 a 20 nm (Pulker, 1984).

Los depósitos a bajas temperaturas producen películas imperfectas con vacancias, dislocaciones y bordes de grano; los mencionados defectos se suprimen aumentando el movimiento de las moléculas en la superficie (difusión), de ahí la importancia de la alta temperatura del sustrato.

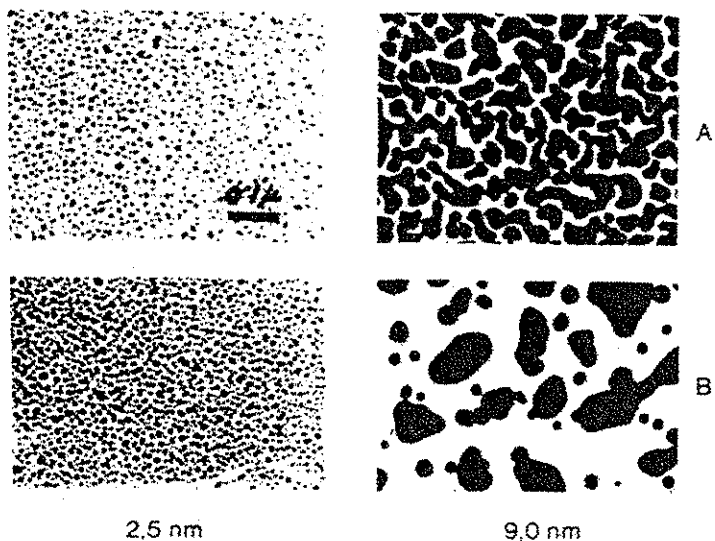


Figura 4.7. Influencia de la temperatura en la nucleación y el tamaño de grano, ambos determinan la estructura de la película. Las dos imágenes superiores (A) corresponden a una película muy delgada de cobre depositada sobre cuarzo antes de un tratamiento térmico de 20 minutos a 500°C. Las inferiores son después del tratamiento térmico. Es evidente la migración de los átomos para condensarse y formar granos mayores. Ambas muestras no tienen el espesor suficiente para ser películas continuas. (Pulker, 1984).

El depósito de la película de bióxido de vanadio, con calentamiento del sustrato, produce el reacomodo de las moléculas para formar estructuras más grandes. La eficiencia de la ventana termocrómica será mucho mayor según Kusano y Theil, (1989).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

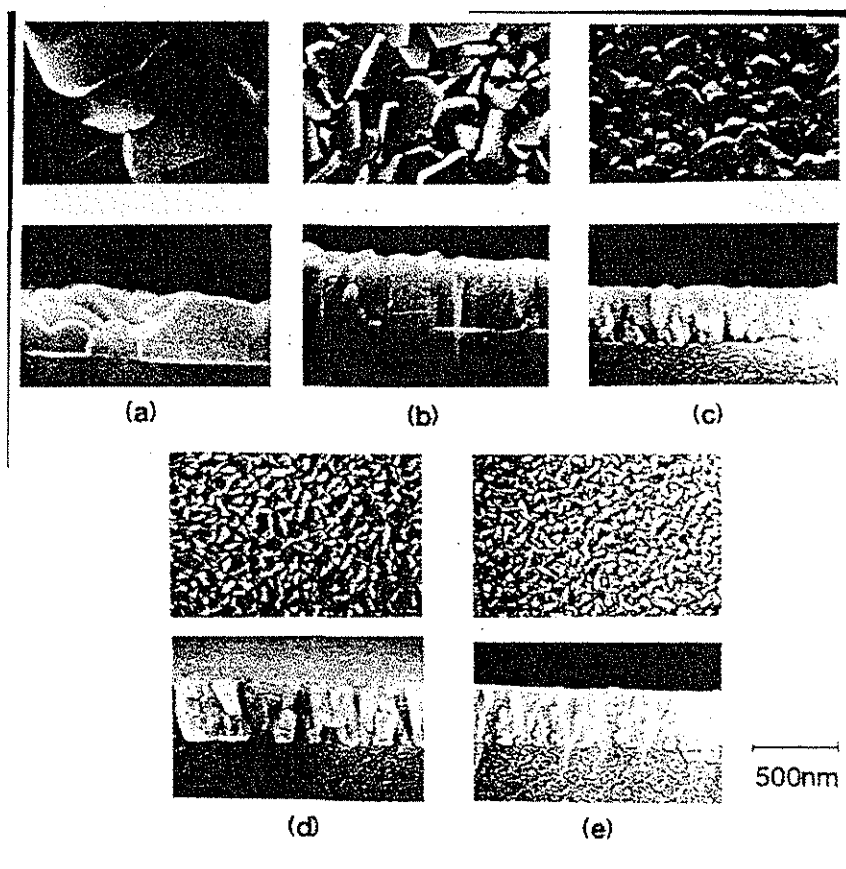


Figura 4.8. Fotografías por SEM de películas termocrómicas de VO_2 a diferentes velocidades de depósito y dos temperaturas de sustrato. Las películas a, b y c se hicieron a $550^\circ C$ y corresponden a las velocidades de 1×10^{-7} , 1.3×10^{-7} y 1.5×10^{-7} $g/cm^2 s$, respectivamente. La película d se depositó a 1.3×10^{-7} $g/cm^2 s$ y $400^\circ C$. La película e se depositó a 1.5×10^{-7} $g/cm^2 s$ y también a $400^\circ C$. Es evidente la diferencia en la estructura de las películas en función de la temperatura del sustrato y la velocidad del depósito. Se utilizó cuarzo como sustrato y la técnica de fabricación fue erosión iónica o sputtering. (Kusano y Theil, 1989).

Este cambio de la conductividad a una temperatura crítica (propiedad llamada termocrómica) es posible gracias a que el orbital $3d$ del vanadio modifica sus enlaces al elevarse la temperatura, permitiendo al óxido transformarse de un dieléctrico en un semiconductor (Burkhardt et al., 1999).

En el VO_2 el vanadio posee el estado de oxidación 4^+ y forma una estructura tetragonal, rodeado por seis átomos de oxígeno, cuando se encuentra por arriba de la temperatura crítica (figura 4.9).

De acuerdo con la teoría del orbital molecular (OM) (figura 4.10) para formar enlaces con otros elementos y dar lugar a la creación de la molécula de VO_2 , los cinco subniveles del orbital $3d$ del vanadio sufren una hibridación con los subniveles del orbital $2p$ de los oxígenos circundantes. Estos últimos están orientados entre los ejes x , y , z y es a lo largo

de los ejes que los oxígenos se aproximan al metal, y sólo se hibrida el orbital p que se traslape (se encuentra en la misma dirección a lo largo del eje cartesiano) con el correspondiente orbital d .

Se forman dos tipos de enlace, los enlaces tipo sigma (σ) y los enlaces pi (π). Cada uno de estos enlaces se divide a su vez en dos: sigma de enlace (σ) y sigma de antienlace (σ^*), por un lado, y pi de enlace (π) junto con pi de antienlace (π^*) por el otro. El orbital $3d_{xy}$ del vanadio por su ubicación espacial (no se traslapa con ningún otro orbital, véase apéndice) no se hibrida, pero presenta la misma energía que el orbital molecular π^* , lo que provoca que los dos orbitales se encimen y formen una banda de conducción que es la responsable de las propiedades termocrómicas observadas (Goodenough, 1971; Christmann et al, 1996).

Por debajo de la temperatura de transición predominan las hibridaciones entre átomos de vanadio (los enlaces V-V son más fuertes), junto con pequeños desplazamientos perpendiculares a ellos mismos con respecto al eje "c" (figura 4.9). Esto da por resultado que la estructura del óxido pase de octaédrica a una estructura monoclinica. Además, los nuevos enlaces π^* que se producen son de mayor energía, lo que les impide formar la banda de conducción con el orbital d_{xy} . Al no haber banda de conducción, el material no presenta las propiedades eléctricas de conductividad y baja resistividad que producen el termocromismo.

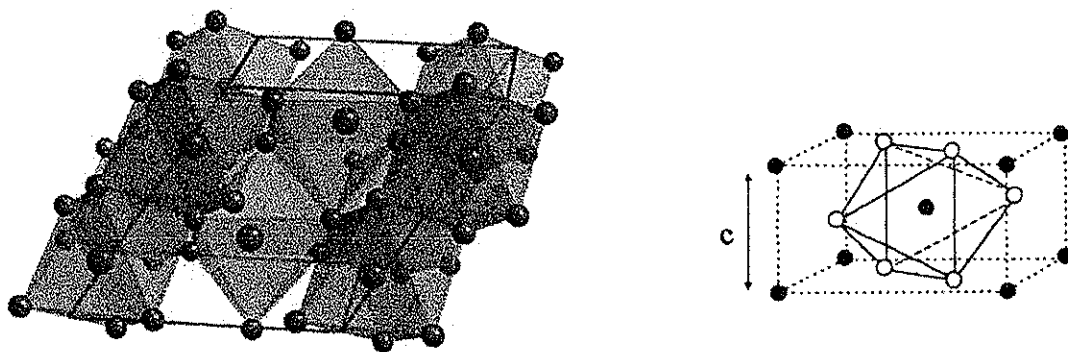


Figura 4.9 Estructura cristalina del VO_2 . Los átomos de vanadio se representan en negro y azul, el oxígeno en blanco y rojo. A temperatura ambiente se adopta la estructura tetragonal (octaédrica), en ella el vanadio está rodeado por 6 átomos de oxígeno. A temperaturas mayores a 68°C , la estructura se vuelve monoclinica (prisma rectangular) donde los enlaces dominantes son entre átomos de vanadio. La estructura monoclinica se dibuja con líneas rojas a la izquierda y líneas punteadas a la derecha.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

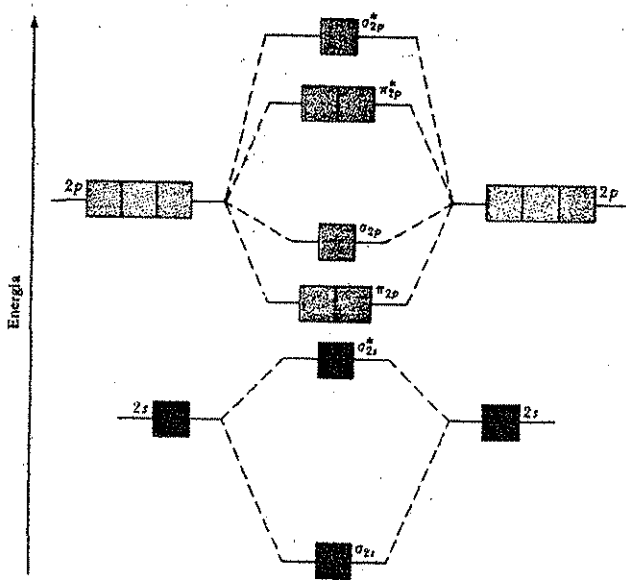


Figura 4.10. Formación de orbitales moleculares (OM) σ y π a partir de los orbitales de cada átomo. Los orbitales de antienlace, representados por un asterisco, aumentan su energía con respecto a los orbitales originales. Este diagrama representa la formación de OM entre dos átomos iguales.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

El mayor problema a vencer en esta última etapa de la tesis fue el desarrollo de un sistema de calentamiento apropiado. Se deseaba subir la temperatura del vidrio hasta 400°C (Shigesato, 2000; Lee, 1996a), sin embargo, limitaciones como una posible oxidación del aceite siliconado de la bomba de difusión (que se utiliza para hacer alto vacío y cuyo costo por litro es de \$5,000 pesos aproximadamente), un debilitamiento de la estructura de la cámara de evaporación (es un tanque de 40 años de antigüedad que se somete constantemente a esfuerzos por el hecho de que trabajamos en alto vacío), una posible fusión o fractura de los arosellos que aseguran el cierre hermético de la cámara, etc., hicieron que nuestra temperatura límite fuese 300°C.

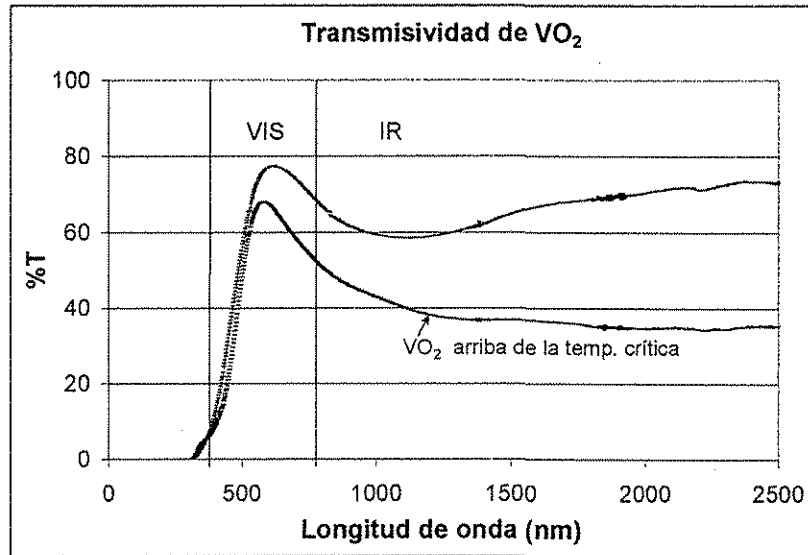
El reto consistió entonces en obtener la mejor película de VO₂ bajo esta restricción de temperatura del sustrato; la temperatura ideal era 400-500°C, sin embargo, el tamaño de nuestros equipos complica la obtención temperaturas tan altas. Modificando los parámetros del depósito —presión parcial de oxígeno, potencia de la fuente de CD y corriente que se le proporciona al blanco— fue posible compensar la “baja” temperatura del depósito. Se han reportado resultados similares con sputtering por radiofrecuencia (RF) (Hansen y Aita, 1985) y sputtering con corriente directa (CD) (Kusano Theil, 1989).

4.1.3.2. Propiedades ópticas de la ventana de bióxido de vanadio

A continuación se muestra un espectro típico de transmisividad de las muestras producidas. Figura 4.11. La curva superior presenta el desempeño de la ventana a temperaturas inferiores a la temperatura crítica de 68°C; la curva inferior muestra que la misma película impide el paso de 65% del infrarrojo cercano (790-2500 nm), aunque también su transmisividad en el visible disminuye un poco, aproximadamente un 5%.

Esto significa que dicha película permitirá el paso de la radiación solar cuando la temperatura ambiente no sea tan alta y por lo tanto la película tenga una temperatura inferior a 68 °C.

Figura 4.11.
Transmisividad espectral
de la película de VO₂.
Al alcanzar una tem-
peratura superior a 68 °C,
la transmisividad se
modifica y la película
bloquea gran parte de la
radiación infrarroja.



Si las condiciones del día son calurosas y de elevado soleamiento, el sistema vidrio-película de VO₂ se calentará por arriba de dicha temperatura crítica, lo que provocará que se modifiquen los enlaces químicos del vanadio, convirtiéndose el VO₂ en un semiconductor. Al tener la película un comportamiento de semiconductor bloqueará el paso del calor y de la luz.

Sin embargo, el máximo bloqueo del calor alcanzado por las muestras fue de 70-65%. Se ha reportado en la literatura bloqueos del orden de 85-90% si la temperatura del sustrato al momento del depósito es de 800 °C (Christmann et al., 1996). El vidrio a esa temperatura empieza a reblandecerse, por lo que técnicamente no es viable fabricar ventanas a temperaturas cercanas al punto de fusión del vidrio. En el trabajo citado de Christmann se trabajó con sustratos de cuarzo de 1 a 2 cm² cuyos puntos de fusión son 1713 °C.

Compañías fabricantes de vidrio para ventanas y que también producen los recubrimientos, pueden aprovechar la etapa de enfriamiento de la hoja de vidrio para depositar este tipo de películas selectivas a alta temperatura, de otra forma los costos se incrementan además del gasto energético requerido para recalentar nuevamente los sustratos de vidrio.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

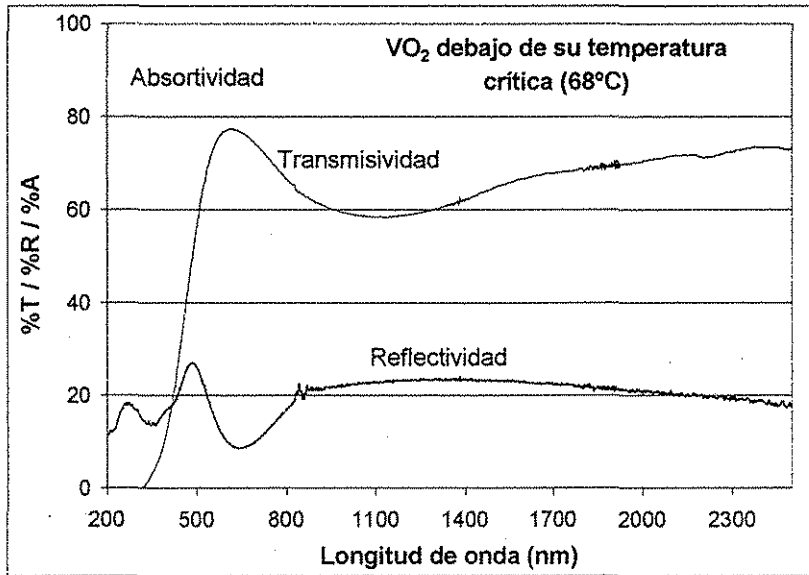


Figura 4.12. Reflectividad y Transmisividad de una muestra de VO₂ cuando su temperatura es menor a su temp. crítica. La absorptividad es calculada: $A=100-(T+R)$.

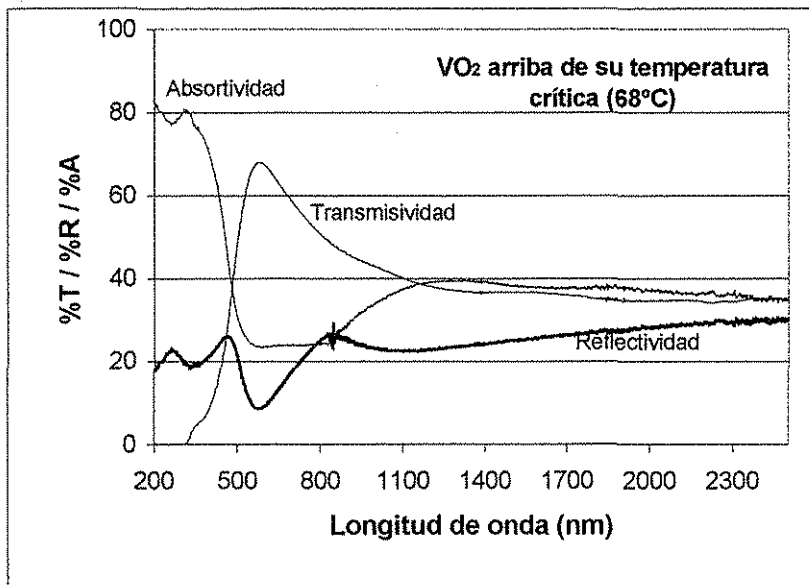


Figura 4.13. Reflectividad y Transmisividad de una muestra de VO₂ cuando su temperatura está por encima de la temperatura crítica. La absorptividad es calculada: $A=100-(T+R)$.

Con el programa TRABSOL se calcularon los valores promedios de T, R y A para el bióxido de vanadio en sus dos estados cristalinos. Estos resultados se presentan a continuación, de ellos, los incisos b y c corresponden a los espectros de la figura 4.12 y 4.13; ambos mediciones de una sola muestra por arriba y por debajo de la temperatura crítica. Incisos a y d pertenecen a otra muestra cuyos espectros no se graficaron.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Tabla 4.3. Valores, integrados por zonas del espectro solar, de reflectividad y transmisividad. Incisos b y c corresponden a una muestra de VO₂ cuyos espectros arriba y debajo de la temperatura crítica se grafican en las figuras 4.12 y 4.13.

Composición de la película	R _{UV}	R _{vis}	R _{IR}	T _{UV}	T _{vis}	T _{IR}	T _{TOT}	R _{TOT}	A
a. VO ₂ (debajo 68°C)	18.7	13.7	22.9	18.7	66.6	64.9	64.3	18.8	16.7
b. VO ₂ (debajo 68°C)	14.9	16.2	19.7	6.38	62.1	64.6	61.9	18.0	19.9
c. VO ₂ (arriba 68°C)	19.8	16.0	23.9	5.73	52.1	44.0	46.4	20.4	33.1
d. VO ₂ (arriba 68°C)	19.8	16.0	23.9	5.76	48.8	42.8	44.4	20.4	35.1

La transmisividad solar total de la ventana cuando se encuentra por debajo de la temperatura crítica es aproximadamente 63%, refleja 18% de la radiación incidente y absorbe en promedio 19%; al calentarse y presentar termocromismo, la película bloquea el paso de radiación visible e infrarroja. De la tabla 4.3 se deduce que la película actúa sobre el infrarrojo, cuando está arriba de la temperatura crítica, absorbe 15% más radiación infrarroja y también la refleja en un 2% más. En el visible no se observan variaciones de importancia, esto significa que el ojo humano no percibe ningún cambio en la luminosidad de la ventana cuando la película modifica sus propiedades.

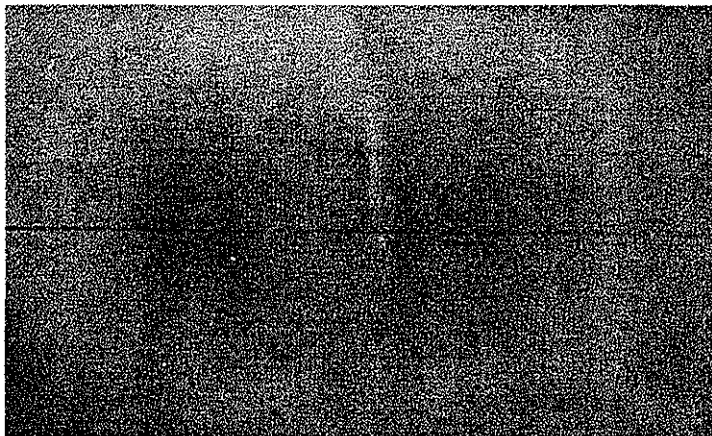


Figura 4.14. Depósito de una película de bióxido de vanadio. Se observa una zona de mayor espesor (~300nm) en el centro, que se identifica por una coloración amarilla más oscura. La región amarilla más clara tiene un espesor de 220 a 250nm. La marca que se extiende del centro hacia arriba es la sombra dejada por un termopar utilizado para registrar la temperatura del sustrato durante el depósito.

Debido a que durante la fabricación de la muestra presentada en la figura 4.14 el sustrato se movió poco frente al magnetron, no se alcanzó a cubrir toda la superficie del vidrio, lo que resultó en el patrón elipsoidal que se observa.

El plasma frente al magnetron se encuentra confinado en una región similar a la de un óvalo o una dona alargada, pues en el centro del óvalo no hay presencia de plasma (esta figura oval se observa claramente en las fotografías de los magnetrones del capítulo anterior). Es precisamente en los sitios ubicados exactamente frente a esa región donde se desprende el metal que se oxida en el camino y se deposita en el sustrato. Como al salir las partículas adquieren una dirección preferencial normal a la superficie del cátodo y la

presión de trabajo es pequeña, no tienen mucha probabilidad de desviarse, por tanto, el patrón de depósito en la superficie del sustrato adquiere la misma forma elipsoidal. Este fenómeno es deseable pues si las partículas no se desvían significa que no sufrieron ninguna colisión en su trayectoria hacia el sustrato y no perdieron energía, la cual será responsable en parte de la gran adherencia que presentan los depósitos por *sputtering*, sin embargo, estos vapores no alcanzan a cubrir los extremos del sustrato si éste es mayor que el magnetrón lo que se refleja en menores espesores en las orillas. El continuo movimiento del sustrato frente al magnetrón reduce estas diferencias de espesor y le proporciona uniformidad a las películas.

Como pudo evidenciarse en este capítulo, las ventanas de $\text{Cu}_2\text{O-CuS}$, $\text{Cu-Cu}_2\text{O}$ y VO_2 son buenas candidatas para utilizarse como ventanas selectivas a la radiación solar. Presentan propiedades de alta luminosidad en el visible y reducen la transmisión de la radiación solar en el infrarrojo, lo que se traduce en menos calentamiento de las habitaciones y reducción de las pérdidas de calor en ellas cuando la temperatura exterior es más baja.

Las ventanas con cobre, uno de sus óxidos y sulfuro, son del tipo de ventanas pasivas, mientras que la de bióxido de vanadio es una ventana activa que se ubica dentro de la clasificación de ventana inteligente, pues su comportamiento responde a las condiciones de su medio ambiente: Dado que modifica sus propiedades ópticas en función de la temperatura se le llama también ventana termocrómica.

4.2. Predicción del comportamiento de una ventana híbrida (termocrómica-controladora de la radiación)

Para alcanzar la temperatura de transición termocrómica en la ventana de VO_2 se necesita que esta película alcance los $68\text{ }^\circ\text{C}$, desafortunadamente, en las horas nocturnas o temprano por las mañanas resulta imposible que se tengan esas temperaturas en la superficie de ventana. Sin embargo, es posible retrasar el enfriamiento después de que pasó el máximo de temperatura del día (y también acelerar el calentamiento por las mañanas) agregando a la película de vanadio otra película capaz de retener el calor con mayor efectividad; tal es la propiedad de la ventana pasiva de $\text{Cu}_2\text{O-CuS}$.

La figura 4.15 es un análisis teórico de lo que sucedería si se construyera una ventana híbrida que combinara a las tres películas. Como se observa, la eficiencia en el infrarrojo es mejor que la que presentan las ventanas por separado.

Se propone entonces que una forma de mejorar el desempeño de la ventana termocrómica, haciendo más durable el efecto termocrómico es agregar las películas de $\text{Cu}_2\text{O-CuS}$ de tal manera que la radiación absorbida por esta última garantice por más

tiempo que la película se mantenga arriba de 68 °C por las tardes, mientras que, por las mañanas, esta misma temperatura se obtenga con mayor rapidez.

Si bien se sacrifica algo de luminosidad, es evidente la mejora en la eficiencia de la ventana híbrida, como controlador de la radiación solar.

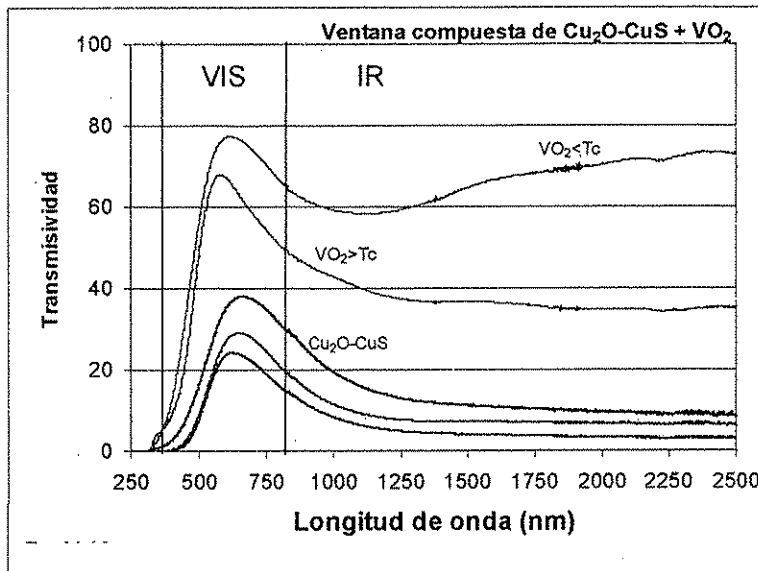


Figura 4.15. Espectros de transmissividad de diferentes ventanas. De arriba hacia abajo se representan la de VO_2 debajo de su T_c , VO_2 arriba de su T_c , $\text{Cu}_2\text{O-CuS}$, la híbrida combinación de $\text{Cu}_2\text{O-CuS-VO}_2$ debajo de T_c y por último la híbrida $\text{Cu}_2\text{O-CuS-VO}_2$ cuando el vanadio presenta termocromismo.

4.3 Propiedades térmicas de las ventanas de Cu_2O

Con los resultados obtenidos, se puede asumir que los filtros con base en cobre-óxido cuproso, sulfuro de cobre-óxido cuproso y bióxido de vanadio son viables para su uso como sistemas de control de la radiación solar con el fin de obtener ahorro en el consumo de energía. Para tal efecto y conocer con más detalle la cantidad de energía que es posible ahorrar se procedió a hacer una simulación con el programa ENERGY-10. Se pudo conocer la evolución térmica de un departamento de interés social de 70m^2 y los ahorros de energía a lo largo del año. En el capítulo 6 se exponen los resultados.

Esta serie de ventanas tienen ventajas sobre los dos tipos de vidrios que más se usan actualmente para rechazar el calor: los vidrios entintados y oscurecidos y los que cuentan con un recubrimiento altamente reflejante que no es selectivo, resultando también poco luminoso, además de las molestias que provoca a aquellos que transitan por el exterior de la edificación y que reciben los rayos reflejados por estas ventanas. De hecho, el uso de estos últimos está empezando a regularse en algunos países.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Se hizo una búsqueda bibliográfica y en Internet con el fin de averiguar las características de algunas ventanas disponibles comercialmente. Se encontró que en el mercado europeo y estadounidense, prevalecen ventanas dobles o triples, con huecos intermedios rellenos por algún gas noble; también ofrecen recubrimientos a un solo vidrio. Se observó que los datos que reportan de transmisividad para un solo recubrimiento son muy parecidos al recubrimiento de Cu_2O , sin embargo, la diferencia se nota en el coeficiente de transferencia de calor (U), más bajo en las ventanas de óxido cuproso ($0.69 \text{ BTU/h ft}^2 \text{ }^\circ\text{F}$, $3.92 \text{ W/m}^2 \text{ K}$).

Como conclusión al revisar los vidrios con un solo recubrimiento, lo que se ofrece son ventanas que reflejan parte de la radiación solar pero no controlan la transferencia de calor, pues su coeficiente U corresponde al del vidrio ordinario ($1.1 \text{ BTU/h ft}^2 \text{ }^\circ\text{F}$, $6.30 \text{ W/m}^2 \text{ K}$). Se trata pues de ventanas que bloquean el paso de la luz, resultan agradables a la vista pero no tienen un comportamiento adecuado para considerársele sistemas pasivos para el control de los flujos de energía calorífica.

Se midieron los valores de R y U de nuestras ventanas con óxido de cobre; los resultados se presentan en la tabla 4.4.

Tabla 4.4. Valores del coeficiente de transferencia de calor y su transmisividad para muestras de ventanas de Cu_2O

Muestra	R ($\text{m}^2 \text{ K/W}$)	U ($\text{W/m}^2 \text{ K}$)	Transmisividad (VIS)	Comentarios
Cu_2O (~250Å)	0.254	3.93	75%	Coloración amarillo claro
Cu_2O (~500Å)	0.254	3.93	70%	Coloración amarillo
Cu_2O (~500Å)	0.233	4.3	70%	Coloración amarillo. Ligeramente quemado de un extremo.
Cu_2O (~200Å)	0.247	4.05	75%	Coloración amarillo claro
Vidrio común	0.159	6.30	90%	
Vidrio doble	0.368	2.72	80%	

Las mediciones de las muestras de óxido de cobre fueron hechas con un medidor de flujos de calor marca OMEGA. Los datos del vidrio común y el vidrio doble se obtuvieron de datos reportados en la literatura.

Se puede ver que las ventanas con película de óxido de cobre se ubican en un valor intermedio entre una ventana de vidrio común de 3 mm de espesor (vidrio tipo cal-sosa) y una ventana con dos vidrios y una separación de aire.

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

El criterio de selección de los compuestos de cobre que proponemos se basa en la disponibilidad de las materias primas y estabilidad de las mismas bajo plasmas con reacción química. Se busca un proceso de fabricación simple y del menor costo posible.

4.4 Microscopía electrónica de barrido del Cu_2O

Los depósitos son de aproximadamente 50nm de espesor y fueron hechos sobre sustratos de acero inoxidable con el fin de facilitar su manejo bajo el microscopio electrónico. En las figuras 4.9 y 4.10 se observa una estructura granular resultado del choque térmico causado por el súbito enfriamiento que sufrieron las películas al momento de fabricarlas, pues la cámara de evaporación fue abierta de inmediato, entrando aire a temperatura ambiente. Al terminar de hacer el depósito, muestra y sustrato se encuentran a temperaturas de 100-200°C.

Si se observa al interior del grano en la figura 4.9 (que corresponden a las sombras oscuras en los granos de la figura 4.10) se aprecian huellas de la estructura de crecimiento de la película. También, revisando la uniformidad del grano en la figura 13 podemos inferir que la película no presenta ningún microagujero por el cual pueda iniciar la corrosión.

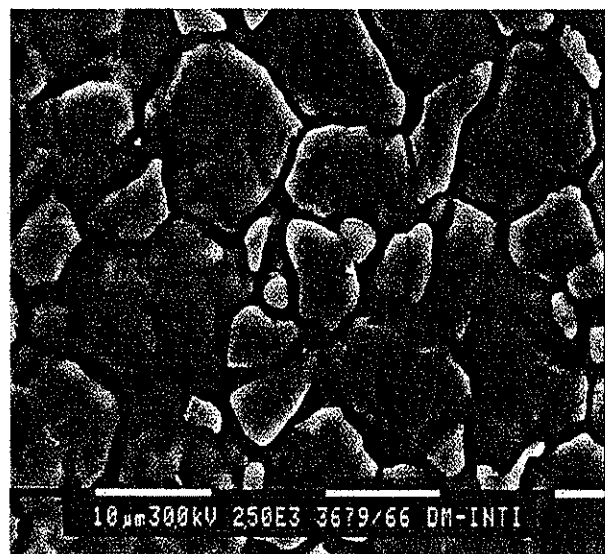
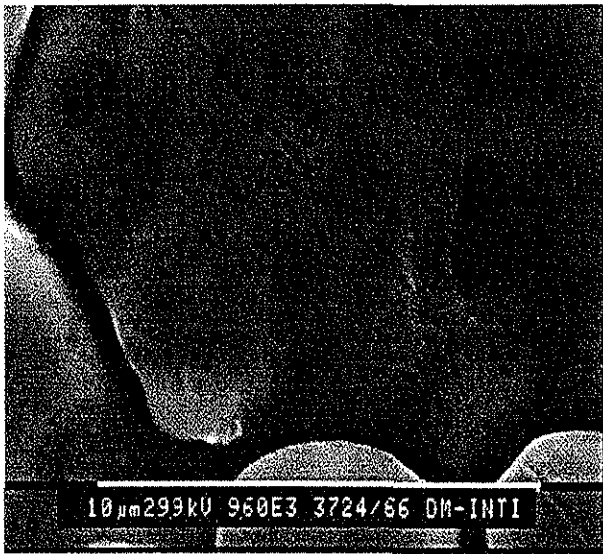
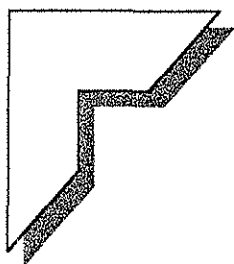


Figura 4.9. Amplificación a 10,000X de la figura 4.10.

Figura 4.10.

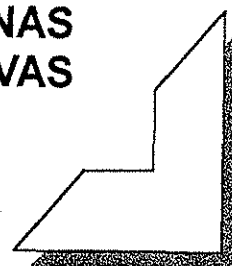
Fotografías por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) de recubrimientos de Cu_2O hechos con erosión iónica

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



CAPÍTULO 5

ESTABILIDAD QUÍMICA DE LAS VENTANAS ESPECTRALMENTE SELECTIVAS



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

En este capítulo se señalan los diversos estudios realizados a la ventana de óxido cuproso para caracterizar su resistencia a la corrosión. Con los resultados de estas pruebas se puede establecer la capacidad de resistencia, durante varios años en servicio, de ventanas con este recubrimiento, expuestas a las condiciones adversas del medio ambiente. Así mismo, se presenta un estudio por espectroscopía de fotoelectrones (XPS)* para determinar el estado de oxidación del cobre y confirmar que efectivamente el compuesto producido en el laboratorio era óxido cuproso.

La estequiometría y espesor de las películas tanto de óxido cuproso como de bióxido de vanadio, se establecieron por dispersión de Rutherford (RBS)**.

También se estudió la adhesión de la película de óxido cuproso al sustrato, se observó que presentan buena adhesión al vidrio común utilizado como sustrato, lo que refuerza las conclusiones obtenidas en las pruebas de corrosión sobre la durabilidad de estas películas.

La película de óxido cuproso resulta novedosa para su uso como sistema pasivo, y presenta muchas ventajas para nuestro país porque no hay problema de disponibilidad de tecnología ni de materias primas. Se pudo demostrar en el capítulo anterior que por sí sola no garantiza buenos resultados pero sí combinada con sulfuro de cobre y cobre metálico. Esta película se deposita primero sobre el sustrato de vidrio para que los átomos de oxígeno proporcionen un anclaje extra de la molécula; algunos autores han estudiado la gran afinidad química que se presenta entre el oxígeno y la molécula de SiO_2 que conforma a la superficie del vidrio (Correa, 1993). No existen estudios previos de corrosión y adhesión con este compuesto, por lo tanto, fue necesario llevar a cabo los análisis que se presentan en este capítulo.

No se hicieron estudios de intemperismo para las muestras de bióxido de vanadio —sin embargo, se sugiere como una etapa posterior de este trabajo de investigación—; en primer lugar porque se ha comprobado en trabajos de investigación previos (Correa, 1998; Martínez, 2000) y también con el óxido cuproso, que la técnica de erosión iónica garantiza una buena adhesión, evita la inclusión de contaminantes pues se depositan compuestos de alta pureza en alto vacío, y produce una gran uniformidad de las películas. Todos estos factores se combinan para producir películas delgadas con mayor resistencia a la corrosión.

En segundo lugar, se está suponiendo que la adhesión de la película será similar o superior a la del óxido cuproso, tanto por el tipo de técnica de depósito empleada como

* Por sus siglas en inglés: X-Ray Photoelectron Spectroscopy.

** Por sus siglas en inglés: Rutherford backscattering.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

por las propiedades químicas del vanadio. El vanadio es un compuesto que reacciona con facilidad con el oxígeno cuando se calienta y produce compuestos muy estables; sus óxidos tenderán a establecer enlaces con los tetraedros de SiO_2 en la superficie del vidrio, favorecidos por las temperaturas a las que se mantiene el vidrio y por la energía con la que inciden sobre el sustrato. Se ha observado este comportamiento en el aluminio (Almanza, 1995a; Correa, 1998, Martínez, 2000) y con el Cu_2O , ambos depositados por erosión iónica sobre sustratos de vidrio tipo cal sosa o común. Por lo tanto, los posibles mecanismos de corrosión de las películas de VO_2 serían los mismos que se reportan en este trabajo para el Cu_2O . Finalmente, el enlace oxígeno-vanadio tiene carácter iónico, este hecho favorecerá la adsorción del óxido a las cargas negativas presentes en la superficie del vidrio. Como información extra, al igual que el aluminio, el vanadio en contacto con el agua a temperatura ambiente, produce una capa de óxido que lo protege de la corrosión.

Por otra parte, aunque esta es una sustancia conocida y ampliamente estudiada por sus cualidades termocrómicas no se encontraron estudios de ellas sobre adhesión y corrosión. Se estableció como prioridad hacer hincapié en las condiciones de fabricación pero a escala semiindustrial. En el mundo se han generado trabajos de depósito de películas termocrómicas de VO_2 pero en cámaras de evaporación pequeñas y sobre sustratos especiales de cuarzo y silicio. Para aplicaciones en casas y edificios es necesario trabajar con otro tipo de sustratos y estudiar las nuevas variables que surgen al llevar su fabricación a gran escala. Esto se hizo en la presente tesis.

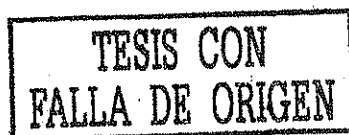
5.1 Estudio de intemperismo de ventanas con Cu_2O

A continuación se presenta el estudio de la corrosión atmosférica de películas delgadas de óxido cuproso, depositadas sobre sustratos de vidrio del tipo cal-sosa. Se establecieron los mecanismos con los cuales se lleva a cabo la corrosión atmosférica y la durabilidad de las ventanas para el control del calor. Se realizaron experimentos de laboratorio y campo, complementados con diversas espectroscopías para determinar los productos de corrosión formados durante los ensayos de corrosión atmosférica.

El estudio de la resistencia al ataque de la atmósfera de estos sistemas, permite diseñar mejores estrategias de protección a fin de prolongar su tiempo de vida útil, y demostrar su gran potencial económico por sus costos y la fácil disponibilidad de las materias primas.

Por medio de microscopía electrónica de barrido (SEM)*, se determinó la morfología de los ataques generados durante los ensayos. Así como también un análisis simultáneo

* Por sus siglas en inglés: Scanning Electron Microscopy.



mediante dispersión de rayos X (EDX) de las diversas estructuras formadas. Se presentan las fotografías de las principales estructuras observadas con SEM. Se propusieron mecanismos de nucleación y propagación de fallas, a partir de los cuales se deducen las posibles soluciones encaminadas a optimizar el comportamiento a la intemperie de las películas analizadas.

En la SEM, un haz de electrones, de unos pocos cientos de angstroms** de diámetro, barre la superficie de la muestra. El impacto de estos electrones sobre los átomos de la superficie genera la emisión de nuevos electrones denominados electrones secundarios; la medición de la intensidad de los electrones secundarios resulta en una señal que se envía a un tubo de rayos catódicos, similar al cinescopio de un televisor o de un monitor de computadora. La imagen que aparece en la pantalla del monitor es resultado de los sucesivos y continuos pasos del haz electrónico sobre la muestra. Cada barrido de la muestra va produciendo una línea en la pantalla; se requiere de una infinidad de líneas para producir una imagen.

5.1.1 Corrosión

Entre los parámetros de mayor incidencia en la corrosión atmosférica es ampliamente reconocida la acción de los diferentes contaminantes ambientales, derivados de fuentes naturales como el mar, las sulfataras, los volcanes, etc, y de origen antropogénico los ambientes industriales, con aporte de gases como el SO₂, diversos NO_x, etc, partículas de polvo, hollín, minerales, metales, etc. (Evans,1972 y Rosales,1997).

El fenómeno de la corrosión es de naturaleza electroquímica, es decir que ocurre por medio de reacciones en las que se produce la oxidación y reducción de diferentes sustancias presentes (Rosales y Ayllón,1980c). Para que se produzca la corrosión de un metal, el cual generalmente se oxida, se requiere la presencia de un electrolito, en cuyo medio se produce el transporte de iones y de corriente eléctrica, y de alguna sustancia como el O₂ del aire o el agua, capaces de reducirse en presencia del metal (Evans y Taylor 1972; y Rosales,1997).

Se ha informado frecuentemente que los contaminantes ambientales manifiestan su máximo poder de reacción sobre superficies metálicas expuestas a la atmósfera, durante los períodos de lluvias, rocío o cualquier otra forma de depósito de agua líquida, denominados "tiempo de humectación" (TDH) (Evans y Taylor1972). Ello se debe a que el agua líquida posibilita la disolución de las sustancias agresivas, sales (NaCl), óxidos (SO₂), etc., dando origen a los electrolitos, sin los cuales no ocurrirían las reacciones de corrosión (idem; Morcillo et al,1998). La mayor o menor agresividad de estos electrolitos

** 1 Å = 1x10⁻¹⁰m. 10 Å equivalen a 0.1nm.



sobre los metales y aleaciones de interés tecnológico depende de los tipos y niveles de contaminantes de la atmósfera, la cual varía con la distancia a la fuente de contaminación (distancia al mar, a una planta industrial, a un volcán, etc.) (Rosales, 1997).

El efecto de otras variables atmosféricas de incidencia aparentemente poco significativa, puede modificar grandemente los niveles de agresividad de determinada atmósfera. Tal es el caso de los vientos, cuya acción modifica las concentraciones de contaminantes al apartarlos o al concentrarlos sobre materiales en servicio, variando el tiempo de humectación (TDH) de alguna cara de cierta estructura, respecto de las restantes, aportando partículas del suelo, de tipo corrosivo o inertes, erosionando la superficie de modo de dejar continuamente zonas del metal expuestas sin productos de corrosión, etc.

El caso del aporte de sólidos puede causar importantes cambios en la velocidad de corrosión de metales, en ambientes húmedos, ya que la salinidad del suelo es un factor de gran aceleración de la corrosión, al promover la formación de electrolitos de apreciable agresividad. Cuando los vientos promueven el depósito de polvo del suelo, formado por partículas inertes al metal, se han encontrado crecientes efectos pasivantes con el tiempo, debido a la compactación de los productos de corrosión (Rosales, 1997). La incidencia de estos parámetros de acción indirecta puede ser tan importante como para modificar los resultados en más de 50%.

5.1.2 Preparación del sustrato

Durante los ensayos en diferentes condiciones ambientales se pudo apreciar que la resistencia a la corrosión atmosférica del recubrimiento de Cu_2O , estaba fuertemente condicionada por el nivel de limpieza aplicado al sustrato de vidrio sobre el que se efectuaron los depósitos de las películas.

La limpieza del sustrato de vidrio es vital para mejorar la adhesión de las películas, puesto que una mala limpieza reduce la vida media del sistema vidrio-película por la inclusión de impurezas, incrementando también la probabilidad de que el ataque del medio provoque daños muy severos. La limpieza consistió en un baño en solución ácida, posterior lavado con agua destilada seguido de otro lavado con alcohol isopropílico y una limpieza con plasma de argón a 3 kV y 0.5 A.

5.1.3 Pruebas de corrosión de las películas

Las películas de Cu_2O en estudio se sometieron a ensayos de diferentes duraciones y condiciones atmosféricas, con el fin de establecer el efecto relativo de los diversos factores ambientales que desencadenan los ataques por corrosión. Se hicieron pruebas en cámara Xenotest, niebla salina, y exposición al ambiente marino.

En todas las muestras, el ataque fue localizado, independientemente del ambiente en los que fueron expuestas las muestras para realizar los ensayos. Este resultado es habitual durante los estudios de corrosión atmosférica, no sólo de películas sino de numerosos metales y aleaciones ensayados en las más variadas condiciones ambientales (Rosales y Ayllón, 1980a).

Para la microscopía electrónica de barrido (SEM) y análisis morfológico de la superficie, se utilizó un microscopio electrónico marca Phillips 515. Cuenta con una microsonda dispersiva de energía marca EDAX 9100 que sirvió para realizar los análisis de dispersión de rayos X (EDX) mismos, que permitieron conocer la presencia de elementos ajenos a la composición original de la película selectiva.

La Tabla 5.1 presenta un listado de las muestras utilizadas en las pruebas de corrosión, se detallan el tamaño de ellas, el tipo de película con que cuentan y la prueba a la que fueron sometidas.

5.1.3.1 Resultados

En las pruebas de corrosión sobre las ventanas con recubrimientos de óxido cuproso se distinguieron con ayuda de la microscopía electrónica de barrido (SEM) dos tipos diferentes de fallas que corresponden a diferentes etapas o mecanismos del proceso de corrosión; diferenciables en el tiempo: el inicial, consistente en ampollado; y la propagación, caracterizada por la formación de productos de corrosión, esencialmente óxido cúprico, con incorporación de cloruros.

Mediante técnicas complementarias a la SEM, se evidenció la formación de estos compuestos. Las técnicas fueron dispersión de rayos X (EDX) y espectroscopía de infrarrojo (FTIR).

En los resultados de los análisis mediante EDX, del tipo del que se muestra en la figura 5.1, se constató la presencia de cloro en las zonas atacadas. Se seleccionó un sitio atacado y se le hizo incidir un haz de rayos X. En la figura 5.1 se observan los picos de los diferentes elementos químicos involucrados. Las muestras recibieron un baño de oro, por lo que este elemento está presente con dos picos. Los porcentajes de abundancia de los elementos en la muestra se presentan dentro de la figura; el listado de la izquierda es el correspondiente al análisis después de exposición a niebla salina durante 72 horas, el de la derecha corresponde a la misma muestra antes de ser sometida a la prueba. Después de estar, las muestras sometidas a la niebla salina, fueron lavadas con agua destilada con objeto de eliminar de la superficie los restos de cloruro de sodio. Este análisis demostró que parte del cloruro reaccionó con la película dando lugar a productos de corrosión.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

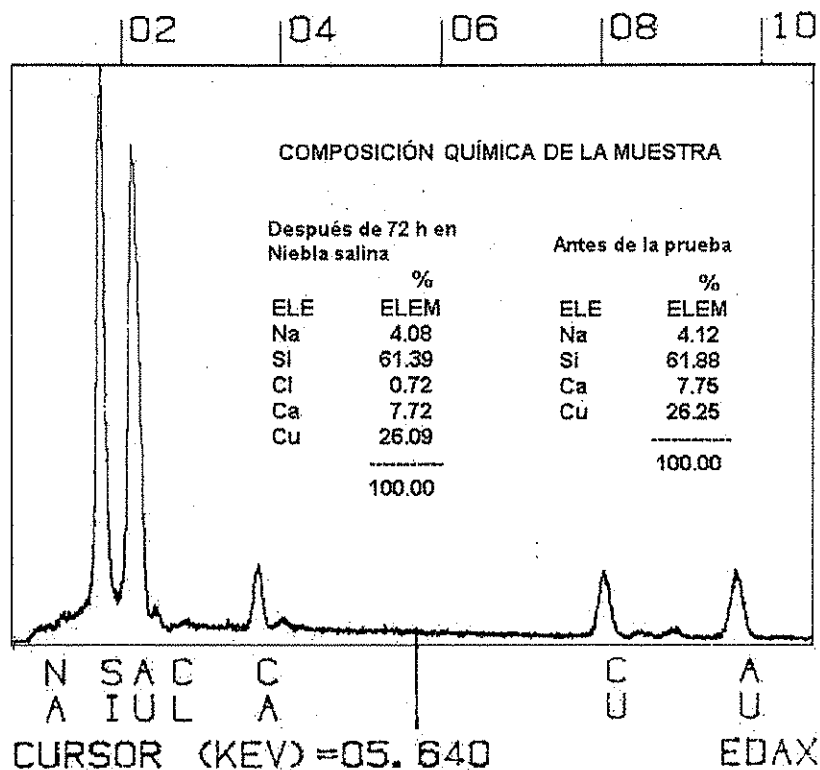
Tabla 5.1 Listado de las muestras empleadas en las pruebas de corrosión

	Composición* y espesor	No. muestra	Tamaño (mm)	Tipo de ensayo	Apariencia	Comentarios
5-03 Código: V1A	Cu ₂ O Cu ₂ O≈500Å	V1A1	110x25			
		V1A2	120x25			
		V1A3	140x25			
Código: V2A	Cu ₂ O-SiO ₂ Cu ₂ O≈500Å	V2A5	100x150			
		V2A6	100x150			
	SiO ₂ ≈3000Å	V2A7	220x60			
		V2A8	220x60			
	Composición* y espesor	No. muestra	Tamaño (mm)	Tipo de ensayo	Apariencia	Comentarios
11-03 Código: V1B	Cu ₂ O Cu ₂ O≈500Å	V1B1	100x150	Marino	Oscuro	Muestra rota, falta trozo
		V1B2	180x83	Marino		
		V1B3	100x120			
		V1B4	95x55			
		V1B5	120x30	Niebla salina		
		V1B6	45x40			
		V1B7	110x50	Niebla salina		
		V1B8	165x15	Niebla salina	Forma en punta de flecha	
	Composición* y espesor	No. muestra	Tamaño (mm)	Tipo de ensayo	Apariencia	Comentarios
12-03 Código: V2C	Cu ₂ O Cu ₂ O≈500Å SiO ₂ ≈3000Å	V2C1	100x150			
		V2C2	100x150			
		V2C3	220x60			
		V2C4	220x60			
		V2C5	300x80			
		V2C6	220x60	Xenotest		
		V2C7	220x60	Xenotest		
		V2C8	110x25			
		V2C9	115x25			Al en una esquina
	Composición* y espesor	No. muestra	Tamaño (mm)	Tipo de ensayo	Apariencia	Comentarios
17-03 Código: V2D	Cu ₂ O Cu ₂ O≈500Å SiO ₂ ≈3000Å	V2D1				
V2D2		100X150	Niebla salina	Ataque por ácido en medio		
V2D3		100X150	Marino	Roto, maltratado		
		V1D4	120x70	Niebla salina		
		V1D5	200x95			
		V1D6	130x90	Marino		
		V1D7	110x90	Marino		
	Cu ₂ O	V1D8	85x36	Niebla salina		
Código: V1D	Cu ₂ O≈500Å	V1D9	110x25			
		V1D10	120x25			
		V1D11	110x25			
		V1D12	120x25			
		V1D13	155x28	Xenotest		Se extrajo la mitad para análisis a los 8 días
		V1D14	100x23			
	Composición* y espesor	No. muestra	Tamaño (mm)	Tipo de ensayo	Apariencia	Comentarios
18-03		V2E1	110x75	Marino		
	Cu ₂ O	V2E2	120x100	Marino		
Código: V2E	Cu ₂ O≈500Å SiO ₂ ≈3000Å	V2E3	200x12			
		V2E4	220x60			
		V2E5	220x60			
		V2E6	120x80			
	Cu ₂ O	V1E7	110x25			
Código: V1E	Cu ₂ O≈500Å	V1E8	120x25			
		V1E9	105x15	Niebla salina		

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

06-JAN-99 00:02:25
 RATE: CPS TIME 150LSEC
 00-20KEV: 10EV/CH PRST: OFF
 A: CU2O SAL B:
 FS= 3609 MEM: A FS= 200

Figura 5.1.
 Espectro EDX de una zona atacada en la muestra VID4. Sometida a 72 h en niebla salina. Se observa la presencia de cloro en los productos de corrosión.



TESIS CON FALLA DE ORIGEN

La (FTIR) permitió seguir la transformación de Cu_2O en CuO . (figuras 5.20 y 5.21). Esto se explica a detalle más adelante cuando se discuten los análisis del FTIR.

Las pruebas en la cámara de niebla salina dieron resultados similares a los de las muestras expuestas en la estación de ambiente marino de CAMET en Mar del Plata, Argentina, resultando ambas atmósferas las más agresivas de las condiciones atmosféricas ensayadas.

5.1.3.2 Ensayos en XENOTEST

Se empleó un deteriorímetro marca Xenotest 450 con programación de temperatura, humedad y ciclos alternados de lluvia y radiación para simular una exposición al medio ambiente que presente precipitaciones e insolación. Las muestras se colocan

verticalmente en soportes que giran sobre su propio eje y alrededor de una lámpara de Xenón de 4,500W, cuyo espectro simula al solar gracias a una serie de filtros que la cubren. La lluvia se simula por inyección de agua a través de un tubo circular multihoradado, colocado en la parte superior de la periferia de la cámara. Cada muestra está sometida a la radiación cuando se orienta hacia la lámpara y a humidificación sin radiación cuando el respectivo portamuestras gira 180° sobre su propio eje. Este equipo permite programar los rangos de humedad y temperatura ambiente, así como la frecuencia y la duración de los ciclos alternados de humidificación y secado, necesarios para el desarrollo de corrosión.

Las figuras 5.2 y 5.3 son imágenes que muestran el aspecto de las fallas apreciables mediante MEB sobre la muestra V2C7, después de 8 días de ensayo en el equipo simulador.

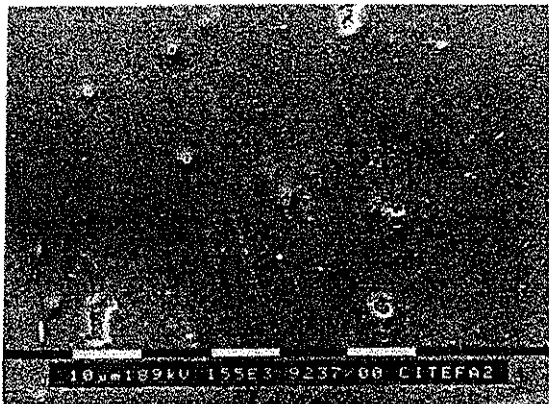


Figura 5.2. Formación de ampollas en la muestra V2C7 después de una semana en Xenotest

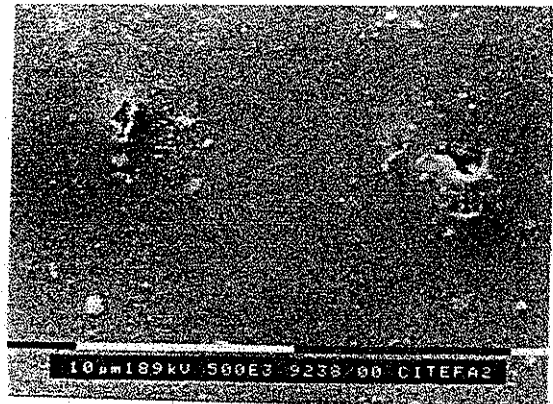


Figura 5.3. Detalle a 5,000X de la zona centro derecha de la figura 21.

La película de Cu_2O resulta muy uniforme, el ataque se detecta fácilmente, con un tamaño de las ampollas de casi 5 micrómetros. El inicio se caracteriza por la formación de ampollas y su crecimiento se produciría por oxidación en la interfase con el vidrio, en áreas con limitado acceso de oxígeno. Mediante espectroscopía de infrarrojo (figura 5.22), se pudo constatar la presencia de CuO , formado a expensas del Cu_2O .

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

En las figuras 5.4 y 5.5 se pueden apreciar detalles sobre la nucleación de las ampollas en la misma muestra V2C7 de la figura 5.2.

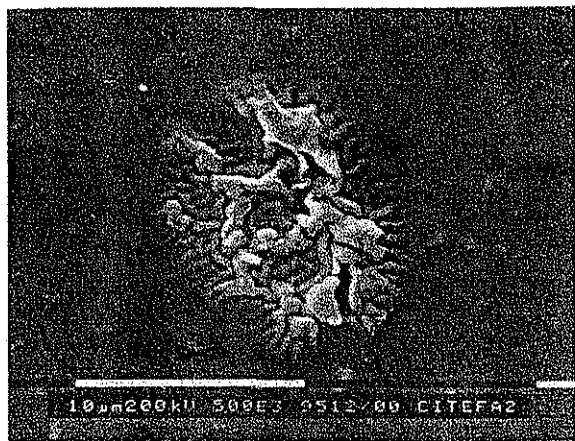


Figura 5.4. Detalle de una ampolla en crecimiento, aparecen ya en la película dos agujeros visibles al centro y en la parte inferior.

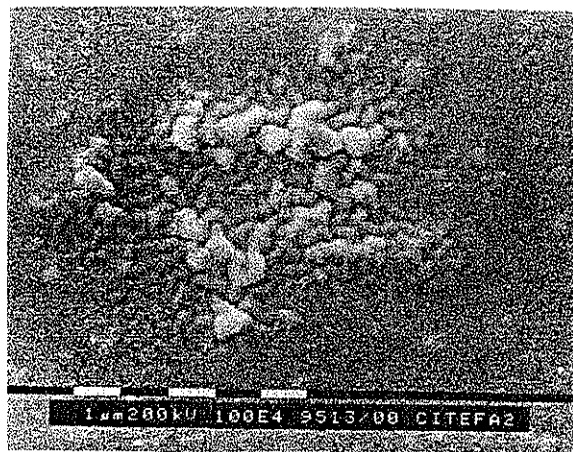
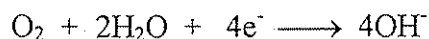


Figura 5.5. Detalle de una ampolla en crecimiento con formación de productos de corrosión. Éstos se encuentran circundados por los límites de la ampolla.

La reacción de reducción, complementaria de la oxidación de Cu^+ a Cu^{2+} en el óxido, sería la de reducción del O_2 del aire, como es habitual en corrosión atmosférica, según la ecuación:



Luego del ampollamiento, la película de Cu_2O , se recubre con productos de corrosión, superponiéndose este mecanismo de oxidación superficial, al anteriormente descrito.

Esta secuencia de aparición de las fallas se deduce de la distribución de los productos de corrosión, según un patrón circular, con fisuras y desprendimientos en las zonas afectadas. Las figuras 5.2 a 5.5 presentan los efectos de este mecanismo.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

06-JAN-99 00:22:47
 RATE: CPS TIME 150LSEC
 00-20KEV: 10EV/CH PRST: OFF
 A: CU20 XEN 3 B:
 FS= 3818 MEM: A FS= 200

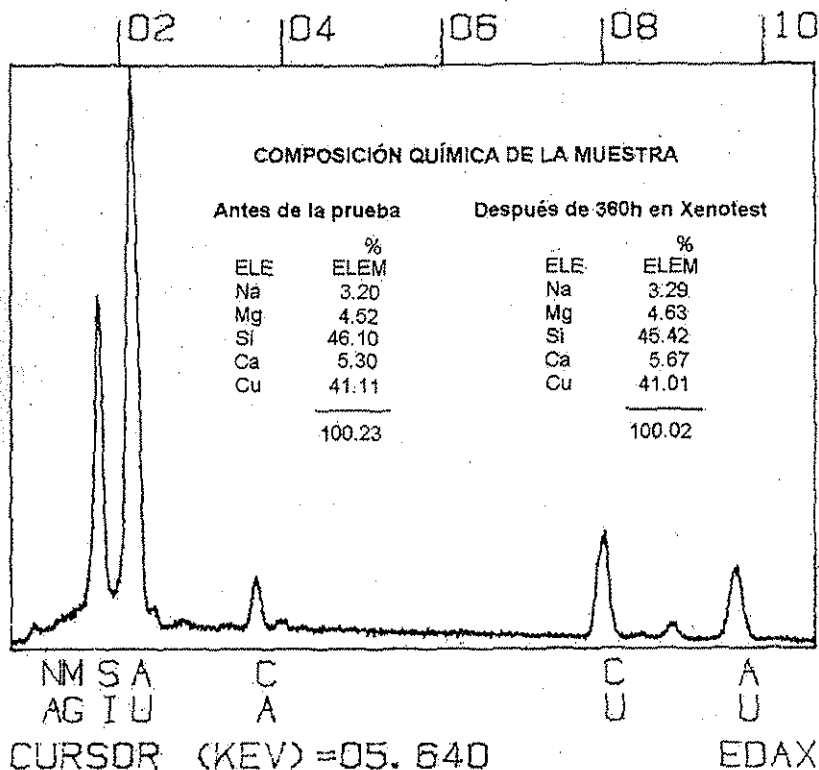


Figura 5.6. Espectro EDX de la muestra V2C7, sometida a 360 h en Xenotest.

5.1.3.3 Ensayos en CÁMARA DE NIEBLA SALINA

La cámara en la que se realizaron los ensayos cumple con las especificaciones de la norma ASTM B 117. La solución con la que se satura el ambiente, mediante pulverización, es de NaCl al 3.5% en peso en agua desmineralizada, a 35° C.

En las figuras 5.7 y 5.8 se pueden apreciar productos de corrosión superficiales sobre la probeta VID8, después de una exposición de 72 hs en cámara de niebla salina. Las imágenes en 5.9 y 5.10 corresponden a otras regiones de la misma muestra.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

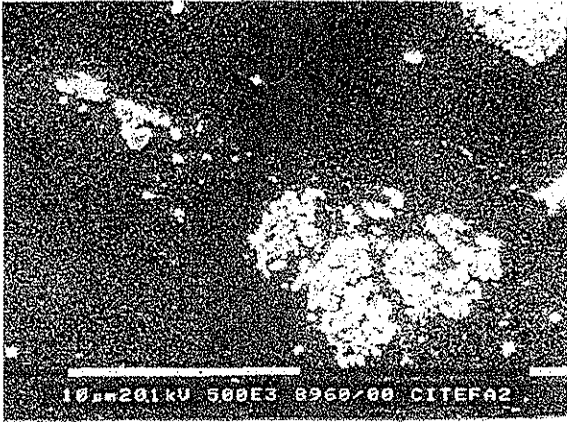


Figura 5.7. Productos de corrosión superficiales Muestra VID8.

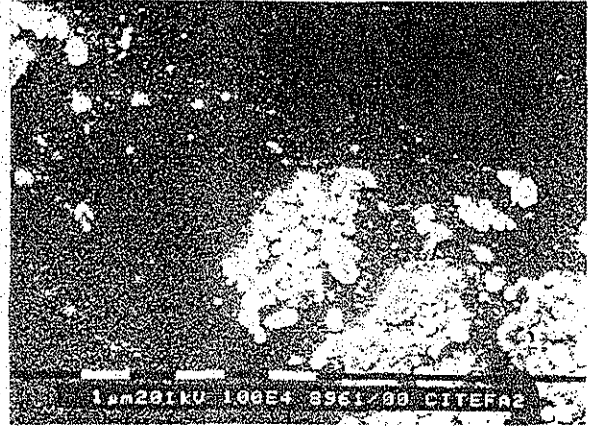


Figura 5.8. Detalle de la figura 5.7, amplificación a 10,000X.

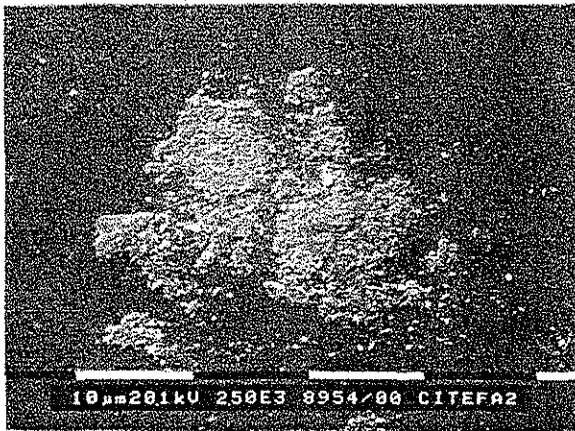


Figura 5.9. Otra región de la muestra VID8. Se aprecian los productos de corrosión creciendo sobre la superficie.



Figura 5.10. Detalle de la figura 5.9, amplificación a 10,000X.

En la figura 5.11 se nota un ampollamiento y posterior desprendimiento de la película, mientras que en la 5.12 se pueden apreciar productos de corrosión formados a partir de la película de Cu_2O y aplastados bajo la capa de cuarzo depositada en la fabricación de la ventana.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

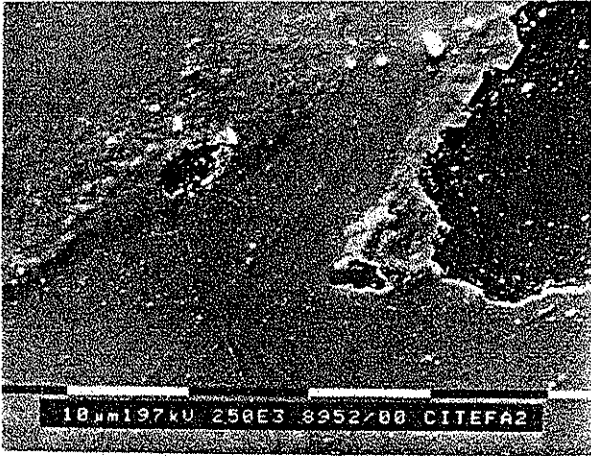


Figura 5.11. En la zona central izquierda se observa una ampolla alargada. En la derecha ya se desprendió la película.

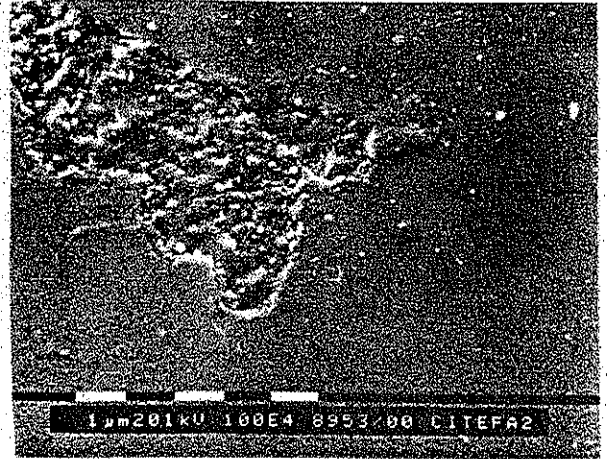


Figura 5.12. Otro tipo de estructura en la misma muestra de la de la figura 5.11, ampolla colapsada y con productos de corrosión.

Siguiendo con las imágenes en Niebla Salina, las micrografías 5.13, 5.14 y 5.15 permiten apreciar una fase más temprana del ampollamiento que apareció en la muestra V1B5 al cabo de 72 hs de exposición en niebla salina. Estas ampollas se encontraron en las áreas centrales de bandas de escurrimiento, donde la superficie habría quedado cubierta bajo la solución salina creada al ir condensando sobre la superficie. Las zonas de ataque corresponden a las áreas sometidas a máximos tiempos de humectación (TDH), alineadas a lo largo de los trazos verticales de las líneas de escurrimiento. Éstas son visibles a simple vista, ya que tienen un ancho de 3 mm.



Figura 5.13. Muestra V1B5, ampollas en las líneas de escurrimiento de la solución salina condensada sobre la superficie.

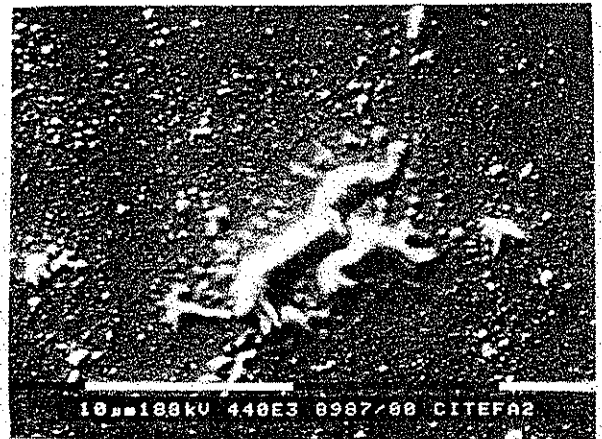


Figura 5.14. Amplificación de una ampolla de la figura 5.13. Alrededor se ven ampollas diminutas. 4,400X. Muestra V1B5.

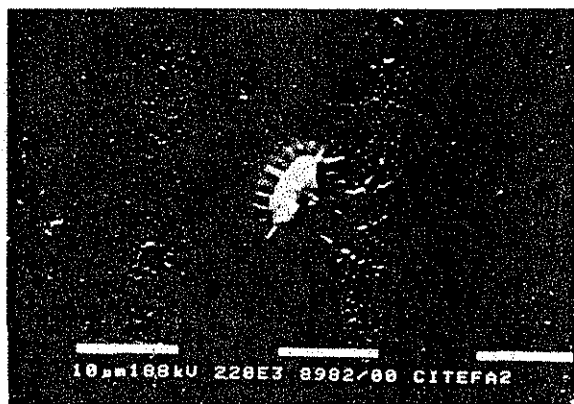


Figura 5.1. Muestra VIB5, detalle de otra ampolla. La presencia de ampollas más pequeñas y productos de corrosión alineados verticalmente delimitan la zona que permaneció cubierta por la solución salina que se condensó y escurrió.

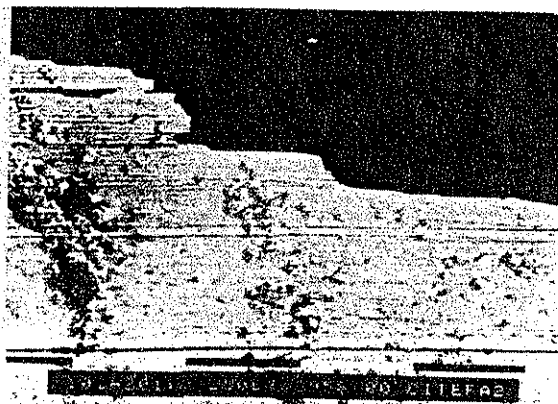


Figura 5.16. Extremo de la muestra, se aprecia la ausencia de película en la parte superior y numerosas mini ampollas agrupadas por zonas. Muestra VID8.

En las micrografías de las figuras 5.13 y 5.15 las ampollas del recubrimiento se alinean a lo largo de bandas de unos 5 a 20 μm de ancho como subestructuras dentro del ancho total de las bandas dejadas por el escurrimiento de la solución salina.

En las figuras 5.14 y 5.15 se puede ver el detalle de diferentes ampollas, con varias líneas de expansión lateral cada una, que ponen de manifiesto la cambiante morfología que adoptan durante el proceso de su crecimiento.

Un tipo de ampollas diferente al anterior se observa en las figuras 5.16 y 5.17, correspondientes al extremo inferior de la probeta VID8.



Figura 5.17. Amplificación de una región de la figura 34. Muestra VID8.

La figura 5.1, en la página 73, es el espectro EDX de la muestra VID4, luego de permanecer 72 horas en la cámara de niebla salina.

ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

5.1.3.4 Exposición en AMBIENTE MARINO

En lo que respecta a los ensayos realizados durante diferentes tiempos de exposición en el ambiente marino, el análisis de las muestras expuestas en la estación de CAMET en Mar del Plata, Argentina, revela una corrosión más marcada, con formación de productos corrosionados en el interior de las ampollas. Ello sugiere que en las etapas iniciales, los fenómenos corrosivos serían similares a los que se observaron al cabo de las pruebas en la cámara de niebla salina, iniciándose con la formación de ampollas para luego dar lugar a la aparición de productos de corrosión en su interior, como puede observarse en las figuras 5.18 y 5.19.

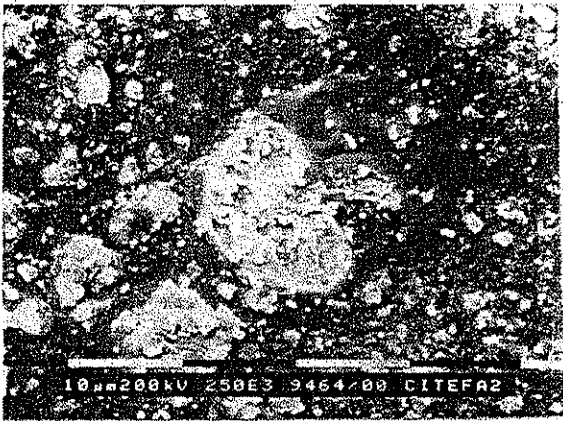


Figura 5.18. Zona de una muestra sometida al ambiente marino; en el centro se aprecia una ampolla con productos de corrosión en su interior. Se puede observar que la superficie de la película está muy atacada.



Figura 5.19. Detalle de la ampolla, amplificada de la figura 5.1; se observan los productos de corrosión formados en el interior.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

5.1.4 Análisis de las muestras por espectrofotometría de infrarrojo

Para conocer el grado de oxidación de las muestras se utilizó un espectrofotómetro de infrarrojo de doble haz marca Nicolet. Se midió la reflectividad espectral especular en el intervalo de longitud de onda de 2,000 a 25,000 nm (2 a 25 μ m)* a un ángulo de incidencia de 5°. Para producir la radiación infrarroja se utiliza una lámpara conocida como lámpara incandescente de Nernst, ésta es una varilla pequeña que tiene apariencia de cerámica, fabricada con una mezcla especial de óxidos metálicos y sellada con platino en los extremos. La varilla a temperatura ambiente no es conductora, pero cuando se calienta entra en un estado de conducción luego del cual un flujo de corriente mantiene una incandescencia que es rica en radiación infrarroja. El análisis de las lecturas que va obteniendo el aparato para construir el espectro, lo realiza por transformada de Fourier, de ahí la abreviatura empleada para designar la técnica: FTIR.

Por medio de esta espectrofotometría de infrarrojo (FTIR) fue posible evaluar la composición química de las distintas muestras antes y después de los ataques. Se esperaba que el ataque sobre las muestras de ventanas de óxido cuproso fuera tal que la película se oxidara por completo y se transformara en óxido cúprico, sin embargo, esto no fue así, dado que los espectros demostraron que coexisten las dos especies químicas sin pasar por completo a la especie más oxidada aun bajo los más severos ataques.

Se obtuvieron espectros de transmisividad en el infrarrojo lejano que permitieron monitorear el progresivo paso del cobre del estado de oxidación +1 (en el Cu₂O) al estado de oxidación +2 (CuO). Cada uno de estos estados de oxidación tiene un espectro característico que permite identificarlos. Los espectros de las muestras son una combinación de los dos espectros característicos debido a que en las muestras atacadas hay presencia de las dos especies químicas.

Los picos que se consideraron en la discusión para cada espectro son en realidad mínimos, es decir picos que apuntan hacia abajo, situados en 590cm⁻¹ y 615 cm⁻¹. Si el compuesto es predominantemente óxido cúprico (CuO) estos picos dejan de ser pronunciados y su longitud es menor. Hubo muestras que tuvieron un recubrimiento de cuarzo como protección, este compuesto también aparece como un pico angosto y muy pronunciado "hacia abajo" a 1200 cm⁻¹.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

* Equivalentes en número de onda a 5,000 a 400 cm⁻¹.

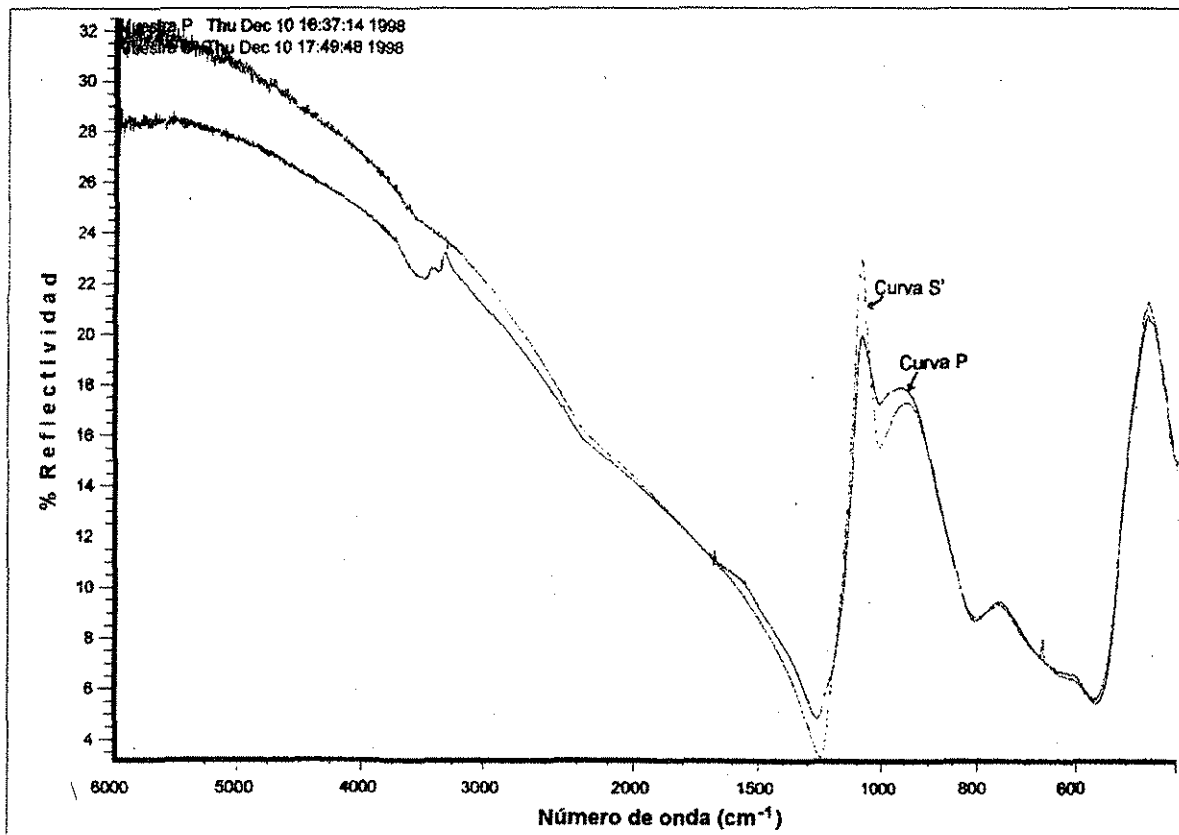


Figura 5.20. Espectro FTIR de las muestras VIB6 y VIB2, extraídas de una misma ventana. La composición química de las dos muestras es la misma y consiste en óxido cúprico (CuO). La curva S corresponde a la muestra VIB6 que no fue sometida a ninguna prueba, la curva P es de VIB2 después de 2 meses en el ambiente marino.

En la figura 5.20 se muestran los espectros de transmisividad de las muestras VIB6 y VIB2, ambas, trozos de una misma muestra de mayor tamaño, según se puede observar en la tabla 5.1 La curva denominada S' corresponde a una probeta sin ataque y la curva P presenta el comportamiento de la película después de haber estado expuesta en el medio marino de Mar del Plata, Argentina, durante 2 meses. Las dos curvas son muy similares y presentan un pico muy definido entre 590 y 820 cm^{-1} . La forma y ancho de este pico indica una predominancia de óxido cúprico (CuO). El pico en 1250 cm^{-1} implica que esta muestra no presenta protección con cuarzo. Por tanto, esta película no sufrió ningún cambio en su composición química porque ya estaba totalmente oxidada.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

La figura 5.21 presenta claramente los cambios en composición química que se presentan en la superficie de las muestras, expuestas en un ambiente marino, y que no llegan a ser de tal magnitud como para convertir la película de Cu_2O a CuO (la figura 5.20 presenta espectros de CuO). Los picos en 590cm^{-1} y en 615cm^{-1} son muy evidentes, indicando la presencia de Cu_2O . Entre estos picos existe un máximo a 605cm^{-1} cuya altura aumenta mientras mayor sea la presencia de óxido cuproso; en la figura 5.20 no está presente pues la película es de óxido cúprico. Los picos en 1200cm^{-1} corresponden a la película protectora de cuarzo. Las curvas A y B pertenecen a la muestra V2E3, sin atacar, y la curva Q a la muestra V2E2, después de estar en un entorno marino durante 1 mes. La diferencia en las alturas de las curvas (intensidad de la señal), al igual que las alturas de los picos, nos indican el grado de corrosión de las muestras. La tendencia a separarse que se observa en el extremo izquierdo, se debe a diferencias de espesor en las películas.

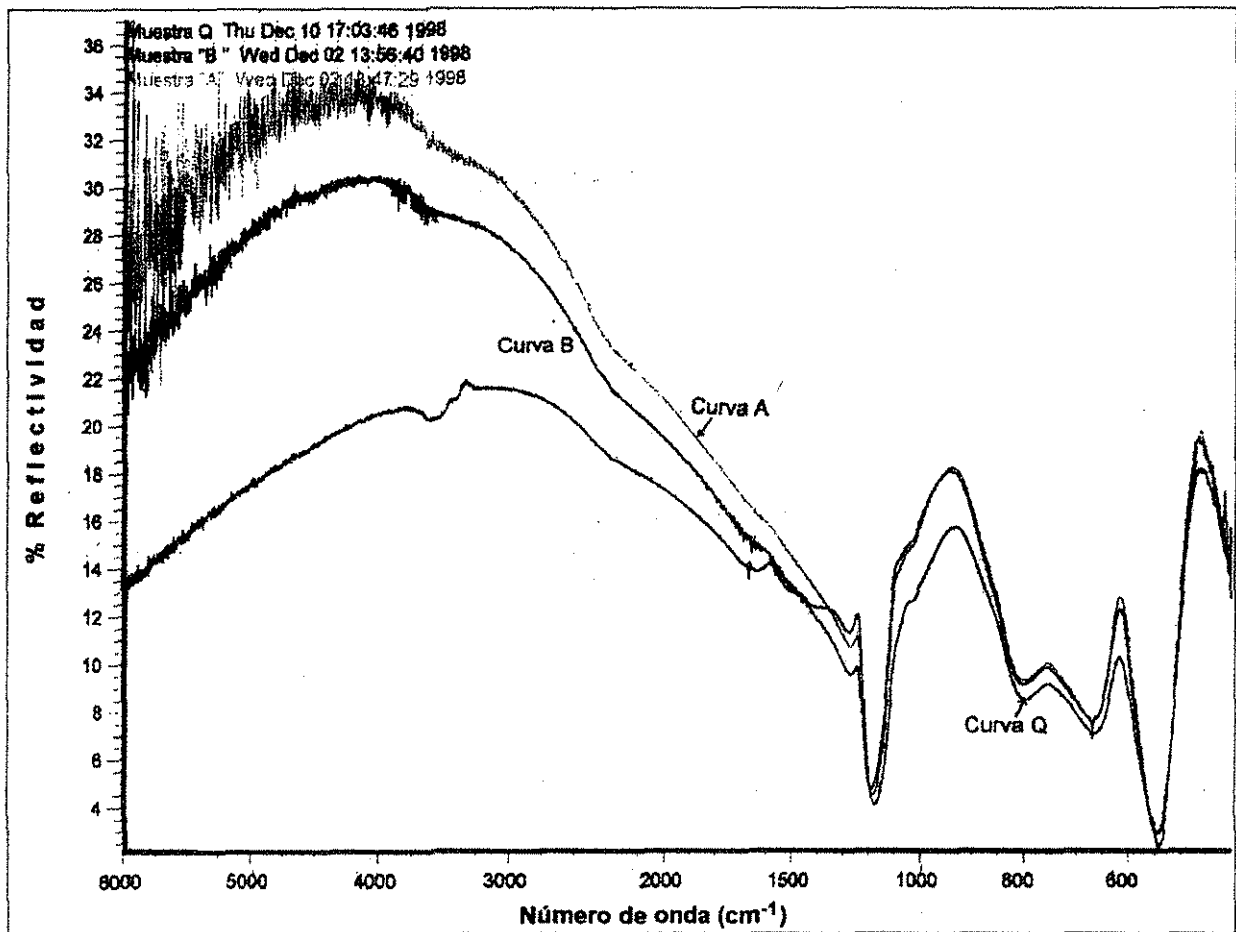


Figura 5.21. Espectro FTIR de las muestras V2E3 (curva A) sin atacar y de la muestra V2E2 (curva Q) después de 1 mes en ambiente marino. La oxidación del Cu_2O a CuO se manifiesta por la reducción de la altura de los picos a 590cm^{-1} y 615cm^{-1} . El pico en 1250cm^{-1} corresponde al cuarzo depositado para protección de la película.

En la figura 5.22 se observa que casi no existe diferencia en el tipo de ataque si las muestras están sometidas a corrosión en niebla salina o ambiente marino; en ambas, la intensidad de la señal luego del ataque disminuye en la misma proporción. La curva F es la muestra testigo. Comparando las longitudes y anchura de los picos en 590cm^{-1} y 615cm^{-1} entre las figuras 5.21 y 5.22, se observa que la proporción de Cu_2O es mayor si los picos están más marcados y son más angostos.

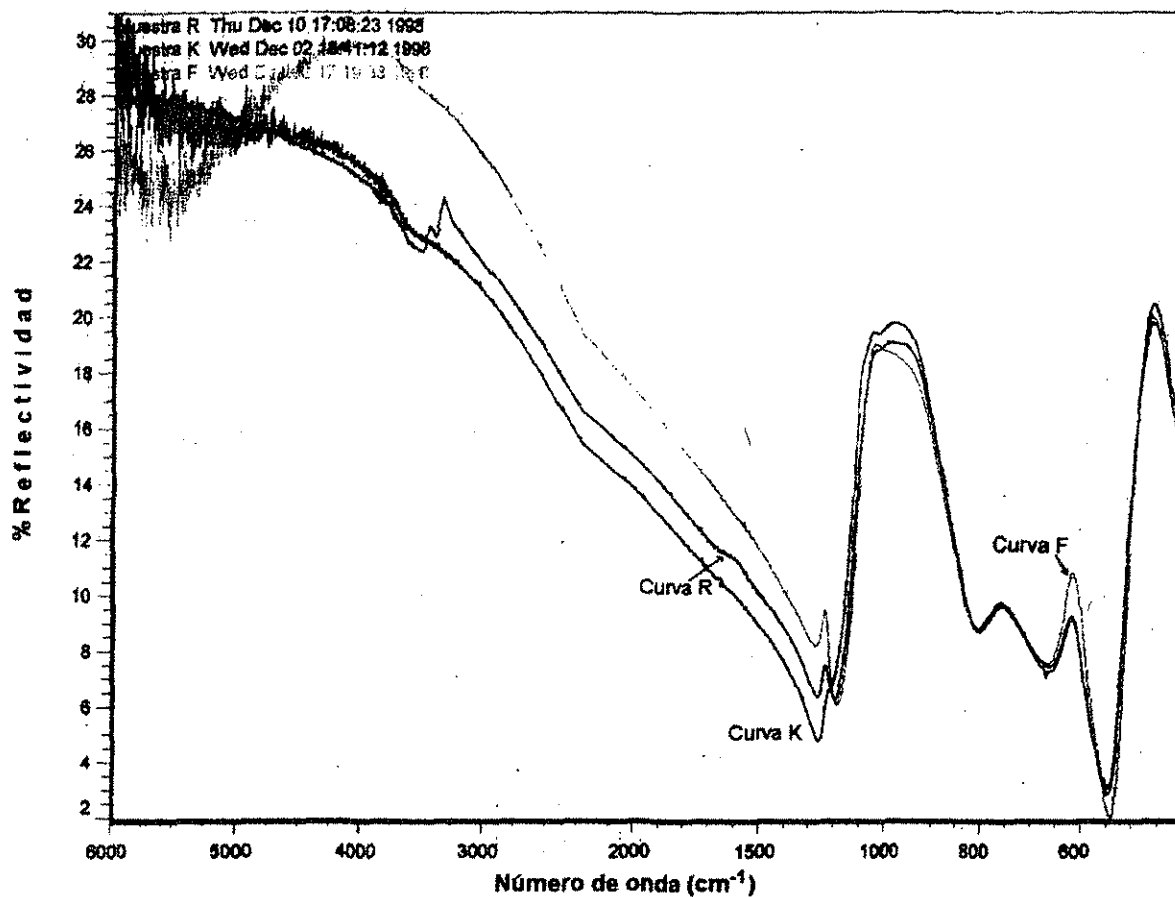


Figura 5.22. Espectro FTIR de dos muestras expuestas al cloruro de sodio. La curva F es una muestra sin atacar. En las otras dos, una fue sometida a niebla salina y la otra a ambiente marino, no hay diferencia entre ambas. El pico en 590cm^{-1} es menor en las muestras atacadas, lo que indica presencia de óxido cúprico.

La figura 5.23 presenta la curva de transmisividad del sustrato de vidrio utilizado para la fabricación de las diferentes muestras. Por otra parte, las curvas 3 y 6 corresponden a los resultados de la prueba de Xenotest de dos zonas diferentes de V2C6, después de 1 semana. La presencia de CuO se deduce por la relativa poca longitud del pico a 590cm^{-1} .

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

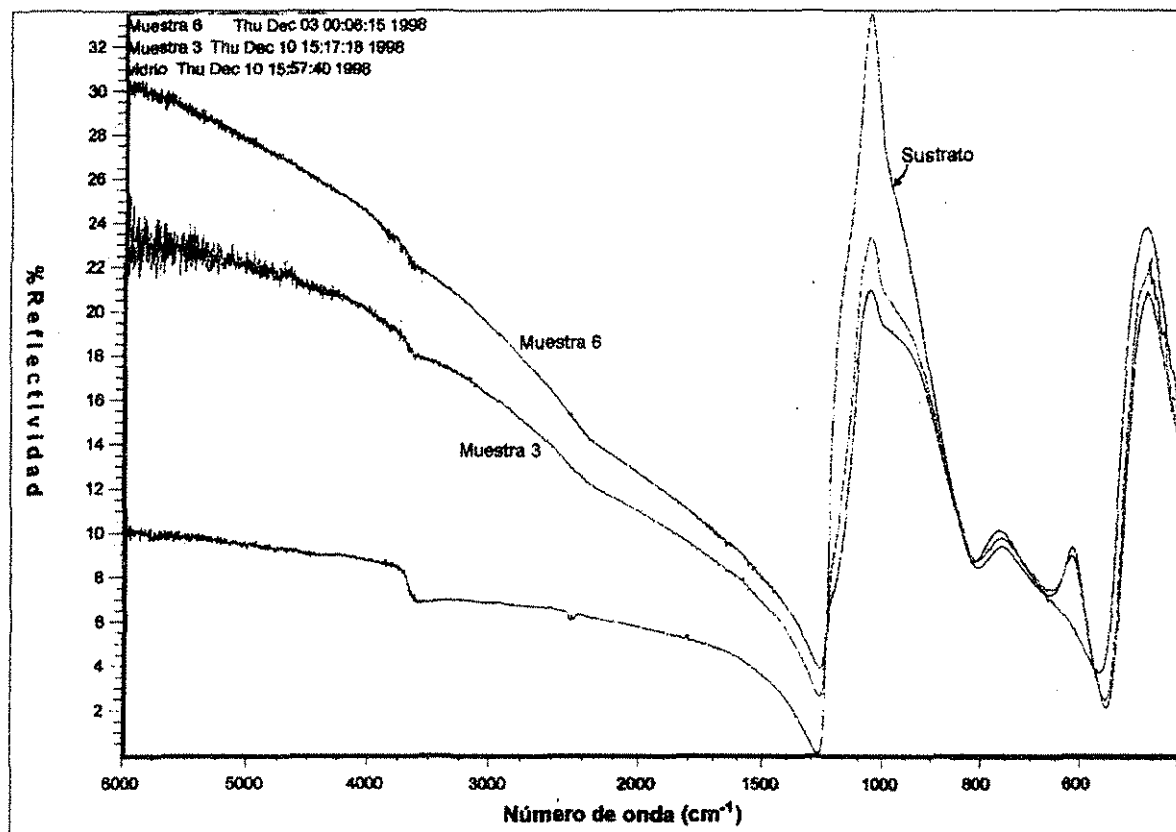


Figura 5.23. Espectro para el sustrato de vidrio y de dos zonas de la muestra V2C6 expuesta durante una semana a Xenotest.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

5.2 Espectroscopía de fotoelectrones generados por rayos X (XPS)

5.2.1 Fundamentos y características generales

La técnica XPS, también denominada ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis), se basa en el análisis de las energías de los fotoelectrones emitidos por una sustancia al ser irradiada con rayos X. Este proceso se conoce desde principios de siglo (efecto fotoeléctrico) pero se aplicó como base para una técnica de análisis a partir de la década de los sesenta.

Sobre la muestra en estudio se hace incidir un haz de fotones monoenergéticos de rayos X, de energía $h\nu$ conocida (figura 5.24). Estos fotones son absorbidos por la muestra, perdiendo su energía en el proceso de fotoemisión: parte es gastada en arrancar electrones de los distintos orbitales atómicos, superando la energía de ligadura que los une al núcleo, E_B , y el resto es cedida a los mismos como energía cinética, E_C . El balance de energía es: $h\nu = E_B + E_C$ para el caso de átomos libres. Dado que $h\nu$ es conocida y E_C se mide, se pueden determinar con un cálculo sencillo los valores de E_B . Cada elemento químico posee una estructura electrónica propia, por lo que la determinación de la energía de ligadura de uno o más orbitales de cada elemento permite la inmediata identificación del mismo (análisis cualitativo).

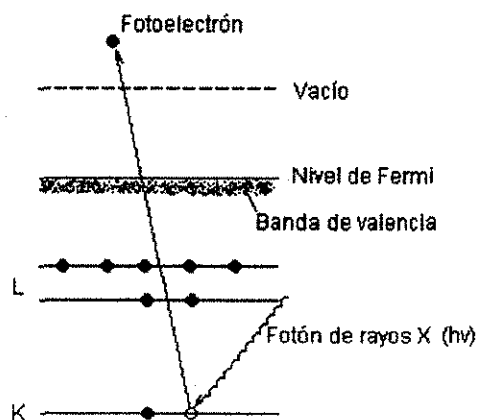


Figura 5.24. Proceso de fotoemisión de electrones.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Se presenta un problema cuando se analizan semiconductores o aislantes: estos materiales se cargan eléctricamente durante el análisis XPS. Los electrones que salen de la muestra dejan a ésta cargada positivamente y esta carga se traduce en corrimientos en los niveles de energía de la muestra. Es necesario proveer un camino de baja resistencia para neutralizar dicha carga y no tener problemas en las mediciones.

5.2.2 Discusión de resultados

Se analizó un depósito de algún óxido de cobre sobre vidrio, presuntamente Cu_2O . Se deseaba conocer el estado de oxidación del cobre en la otra película.

Los electrones emitidos por la muestra son analizados en función de su energía y contados. Dan lugar a espectros de energía que consisten en picos netos montados sobre un fondo continuo. Normalmente se obtiene un espectro amplio (*wide*), porque abarca un gran intervalo de energía cinética. Para obtener los valores exactos de energía de cada pico se hacen acercamientos; se obtienen así los llamados espectros estrechos (*narrow*).

Se observa una distribución de picos netos montados sobre un fondo continuo. Los picos están formados por fotoelectrones provenientes de diferentes niveles atómicos del cobre. Las energías cinéticas son mayores para los niveles menos ligados y la ubicación de los picos en el eje de energías permite la inmediata identificación del elemento que les dio origen.

En la figura 5.25 se representa un espectro amplio de oro. En él, hacia el lado de menor energía de cada pico se registra un gran incremento de fondo: es producido por fotoelectrones de ese nivel que perdieron parte de su energía en su recorrido en el material, pero que alcanzaron a salir y ser contados. Los electrones emitidos por fotoexcitación sufren en su trayectoria hacia la superficie colisiones con otros electrones del sólido que les producen pérdidas de energía. La alta probabilidad de estas colisiones inelásticas es la que determina que XPS sea una técnica para el análisis de superficies. Sólo los electrones emitidos por las últimas capas de la muestra alcanzan a salir con su energía intacta y dan lugar a los picos netos.

Otra característica que se observa en el espectro del oro de la figura 5.25, es que los diferentes niveles atómicos dan origen a picos de distinta altura. La razón es que cada nivel tiene diferente probabilidad de ser ionizado y emitir electrones. Esa probabilidad asociada con un área es la sección eficaz de fotoemisión de cada orbital, σ . Para los rayos X usados en XPS, todos los elementos presentan algún nivel con σ suficientemente grande para su detección.

La figura 5.26 presenta el espectro angosto de la muestra analizada. Se observa el desdoblamiento del nivel $2p^{3/2}$ del cobre. Las energías de enlace, pueden medirse con precisión de 0.1eV. Este tipo de espectro se utiliza también para obtener corrimientos de los picos.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

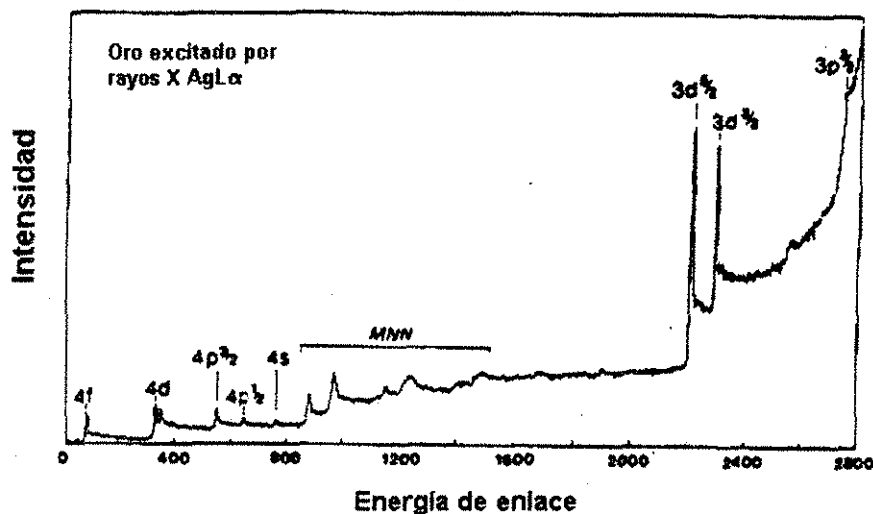


Figura 5.25. Espectro amplio por XPS para el oro. Los fotoelectrones emitidos por los orbitales externos dan lugar a los picos (Watts, 1994.)

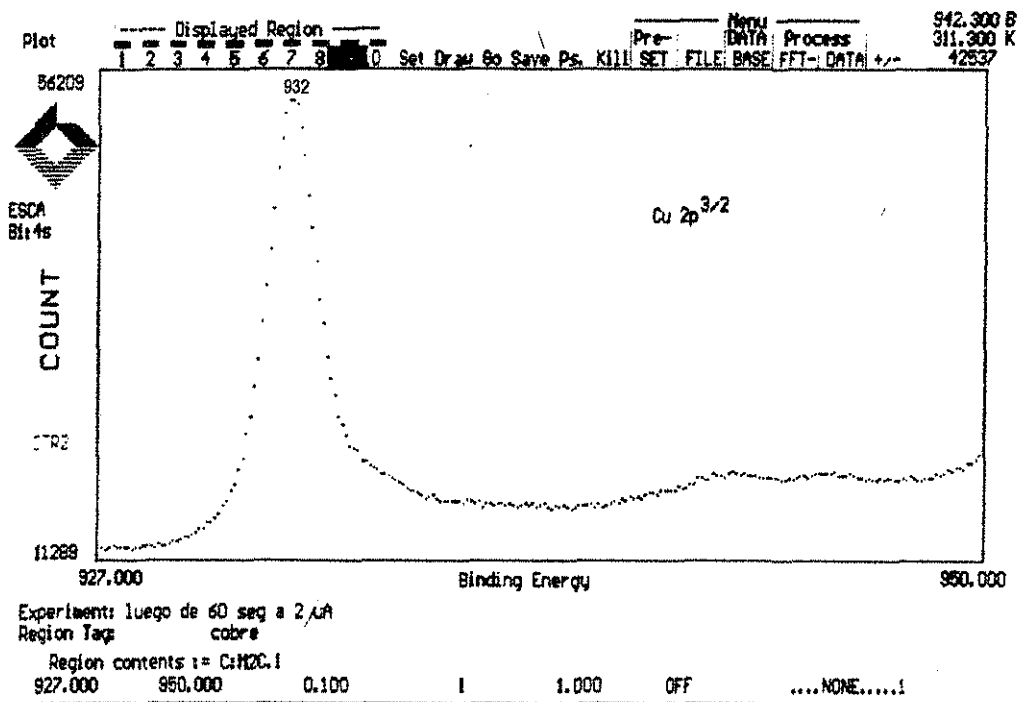


Figura 5.26. Espectro angosto XPS de muestra de óxido cuproso, depositada por sputtering en atmósfera Ar-O $_2$.

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

Una característica de XPS es su posibilidad de proporcionar el estado de oxidación de los elementos (valencia) que constituyen las superficies. Las energías de enlace de los electrones son sensibles al entorno químico que rodea al átomo del cual provienen y sus valores difieren si se trata de un elemento puro o si se halla combinado con otros. Por ejemplo, cuando un metal forma un óxido, cede electrones al oxígeno, el apantallamiento de los electrones de valencia disminuye y los electrones interiores están más atraídos al núcleo; esto provoca que la energía de enlace del elemento como óxido sea mayor que como elemento puro.

La figura 5.27 muestra un espectro de cobre II, diferente de la figura 5.26, que corresponde al espectro de cobre I. Se aprecian las diferencias en energías y también la presencia de picos satélites en el caso del cobre II.

Estos satélites ocurren cuando el fotoelectrón (electrón interno), excitado por el haz de rayos X, al salir del átomo interactúa con algún electrón de la capa de valencia y lo promueve a un nivel de energía superior; como resultado, el electrón interno ve reducida su energía ligeramente y en consecuencia aparece en el espectro en una posición un poco desplazada. Los satélites más comunes son los 2p de los metales de transición, y cuya capa de valencia corresponde a la de los orbitales *d*.

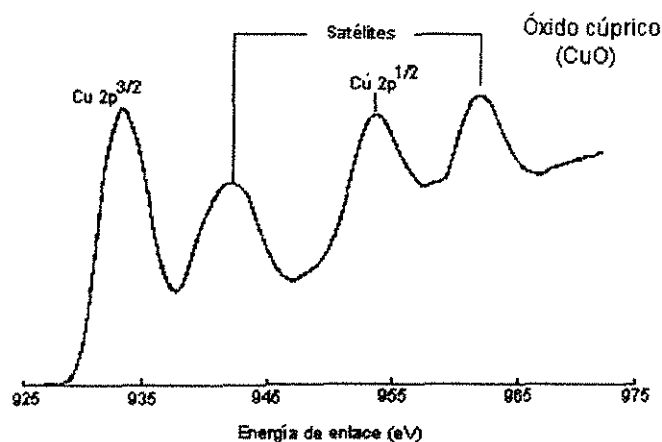


Figura 5.27. Espectro por XPS de cobre II en una muestra de óxido cúprico. Aparece el pico 2p y la aparición de satélites. Los satélites están ausentes en los espectros de cobre 0 y cobre I. (Watts, 1994).

Al comparar los dos espectros, el de la figura 5.26, que corresponde a la muestra fabricada por sputtering reactivo, y el de la figura 5.27, espectro de óxido cúprico (CuO) obtenido de la literatura, se deduce que la película depositada sobre las muestras que se analizaron es, en efecto, óxido cuproso (Cu₂O).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

5.3 Análisis de la composición de la película Cu₂O-CuS por RBS

A continuación se muestra un espectro por RBS (Rutherford Back Scattering) de la película Cu₂O-CuS (figura 5.28); en ella se aprecian los picos del cobre, el azufre y el oxígeno. Se observó que la composición de la película selectiva es no estequiométrica, en Correa G., 2000, se da la explicación detallada. Se registra también presencia de estaño, proveniente de la fabricación del vidrio flotado que se usó como sustrato.

Para hacer el depósito del sulfuro de cobre II (en la muestra analizada) se partió de un blanco de cobre 99.99% al cual se le provocó pasar una corriente de ácido sulfhídrico (H₂S), con lo que se formó una capa de CuS sobre la superficie del blanco de cobre; acto seguido, se le hizo la erosión iónica para depositarla sobre el vidrio. Si el tiempo de depósito o la potencia utilizada es muy elevada, se termina la capa de CuS y el sistema empieza a erosionar el cobre puro del blanco que ha quedado expuesto.

Por el tipo de técnica empleada, es probable que el plasma al ser muy energético, descomponga parte del sulfuro cúprico que es erosionado y, si incluimos el depósito posterior de cobre al terminarse la capa de sulfuro, podemos explicar la presencia de proporciones no estequiométricas de las especies químicas.

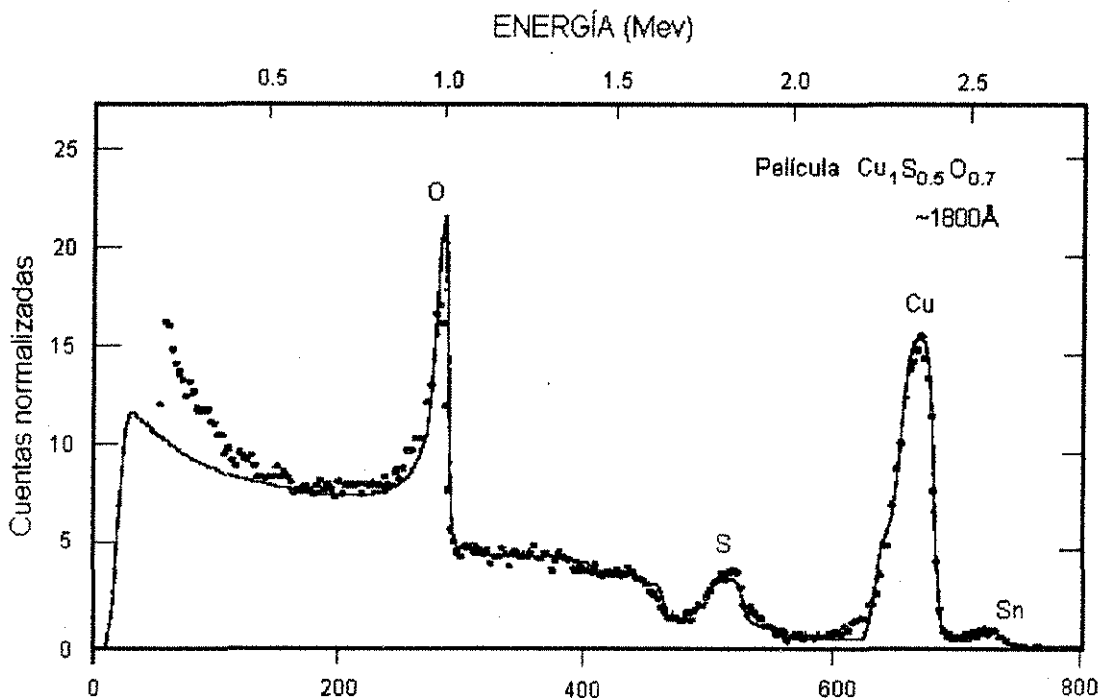
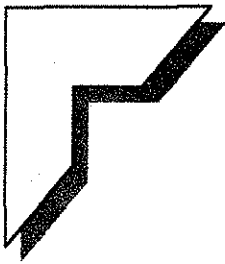


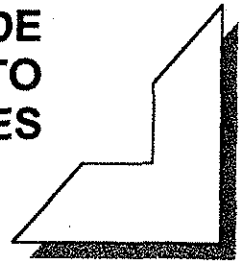
Figura 5.28. Espectro RBS de película de Cu₂O-CuS depositada por erosión iónica.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



CAPÍTULO 6

ESTIMACIÓN DEL AHORRO DE ENERGÍA EN UN DEPARTAMENTO CON VENTANAS INTELIGENTES



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

6.1. Alcances propuestos

En este capítulo se presenta el trabajo realizado para cuantificar los ahorros de energía. El principal objetivo planteado con las simulaciones por computadora del desempeño de las ventanas en una edificación, a lo largo de un año, es para demostrar la viabilidad técnica de su utilización para los fines del ahorro de energía, principalmente en el consumo de electricidad.

No es objetivo de esta tesis profundizar en el diseño térmico de una edificación, sino demostrar la importancia de los flujos de energía que pasan a través de las ventanas. Y particularmente el comportamiento de las ventanas de $\text{Cu}_2\text{O-CuS}$ y VO_2 , propiciando que el consumo de electricidad para calefacción y para aire acondicionado sea menor. Ventanas que pueden ser producidas en México, con materiales de fácil adquisición y empleando una tecnología ampliamente difundida a nivel industrial para hacer depósitos de películas delgadas en gran escala y a bajo costo usando la tecnología de erosión iónica o de sputtering mediante magnetrones (Correa, 1996).

La simulación del comportamiento térmico de la edificación se hizo con ayuda de los programas TRNSYS, versión 15 y ENERGY-10, versión 1.3. Con ayuda del primero se obtuvieron los archivos con los datos de las principales variables climatológicas y de irradiación solar hora por hora para los 365 días del año.

Se escogieron dos tipos de climas característicos de nuestro país, por un lado, el templado, predominante en el centro del país y en donde se concentra la mitad de la población del país; por el otro, el clima cálido extremoso, como el que existe en la ciudad de Mexicali, B.C., ciudad que se caracteriza por tener un elevado consumo energético a lo largo de todo el año, tanto para calefacción como para enfriamiento (aire acondicionado).

Se tomaron como referencia los departamentos de una unidad del FOVISSSTE ubicada al Sur de la Ciudad de México. El caso base, que es el departamento tal y como se encuentra, se definió con las siguientes características: un área de 70 m^2 , con techo de concreto, suelo de mosaico y paredes construidas con dos materiales, una parte de concreto y otra parte con ladrillo hueco. El edificio presenta una orientación de Norte a Sur, con ventanas de vidrio tipo cal-sosa de 3mm, cuatro en su cara norte y cuatro en su cara sur. El caso de ahorro de energía incorpora control de iluminación (para cuantificar el efecto de dejar las luces encendidas al momento de salir de la habitación) y ventanas de vidrio cal sosa de 3mm con un recubrimiento de $\text{Cu}_2\text{O-CuS}$. Los departamentos en ambos casos se consideraron habitados por 5 personas y calefacción por resistencia eléctrica; mientras que para el clima extremoso, adicionalmente un equipo de aire acondicionado a base de un ciclo de expansión directa.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

6.2. Ecuaciones generales de balance de energía en una edificación

El análisis de un sistema de intercambio térmico de una edificación se hace considerando tres elementos fundamentales: las ventanas, la mampostería y el aire del interior, cuya temperatura representa el nivel de confort. Con el fin de hacer el estudio de los flujos de energía que intervienen y determinar la temperatura del interior, a lo largo del día, es necesario determinar los coeficientes de transferencia de calor entre cada uno de los tres elementos ya mencionados.

En general no existen coeficientes internos de transferencia de calor comúnmente aceptados o unificados debido a la diversidad de materiales de construcción, sus distintos orígenes y geometrías de la edificación; lo que hace difícil de considerar un solo valor para un material determinado. Por esta razón una de las metodologías más aceptadas es obtener estos coeficientes mediante las correlaciones propuestas por Raithby y Hollands (1975), Hollands, et al., (1975); que evalúa la convección natural en espacios cerrados. Posteriormente, se define una ecuación de balance de energía para cada elemento para después resolverlas de manera simultánea con ayuda de los coeficientes mencionados.

Para la ventana el balance de energía es:

$$M_w C_{p_w} \frac{dT_w}{dt} = A_b U_{wb} (T_w - T_b) + A_w U_{wa} (T_w - T_a) + A_w U_{wo} (T_w - T_o) \quad (6.1)$$

Para la edificación:

$$M_b C_{p_b} \frac{dT_b}{dt} = A_w U_{wb} (T_b - T_w) + A_b U_{ba} (T_a - T_b) + A_b U_{bo} (T_b - T_o) \quad (6.2)$$

Para el aire del interior:

$$M_a C_{p_a} \frac{dT_a}{dt} = A_b U_{ba} (T_a - T_b) + A_w U_{wa} (T_a - T_w) \quad (6.3)$$

Donde: el subíndice w corresponde a la ventana
 el subíndice b corresponde a la edificación
 el subíndice o corresponde al ambiente externo
 el subíndice a corresponde al aire del interior
 U_{ij} es el coeficiente interno de transferencia de calor entre el elemento i e j [$\text{kJ}/\text{m}^2 \text{K}$].
 A_i es el área de cada elemento [m^2]
 M_i es la masa de cada elemento [kg]
 C_{p_i} es la capacidad calorífica de cada elemento [$\text{kJ}/\text{kg K}$]
 T es la temperatura [K]
 t es el tiempo [s]

Cada uno de los coeficientes de transferencia de calor arriba mencionados son coeficientes globales que incluyen los efectos de los tres mecanismos de transferencia de calor: conducción, convección y radiación. Puesto que el interés principal de este

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

capítulo es proporcionar una visión completa de la importancia de las ventanas en las construcciones, a continuación se proporciona más a detalle el balance de energía para ventanas. (ASHRAE, 1989; ASHRAE, 2001).

6.2.1. Balance de energía para ventanas

Como se vio al comienzo de este capítulo, en cualquier instante el balance de energía entre la superficie de una ventana iluminada por los rayos solares y el medio externo es:

$$q_R + q_A + q_T + q_{RCO} + q_{RCi} = I_t + U(T_o - T_i) \quad (6.4)$$

Donde: q_R es el calor reflejado por el vidrio [W/m^2]
 q_A es el calor absorbido por el vidrio [W/m^2]
 q_T es el calor transmitido a través del vidrio hacia el interior [W/m^2]
 q_{RCO} es el calor que sale por el vidrio al exterior por radiación y por convección [W/m^2]
 q_{RCi} es el calor que llega al vidrio por radiación y convección [W/m^2]
 I_t es la irradiación solar incidente [W/m^2]
 U es el coeficiente total de transferencia de calor del vidrio [$W/m^2 K$]
 T_o es la temperatura del exterior [K]
 T_i es la temperatura del interior [K]

En general, la magnitud de q_A es relativamente pequeña si la ventana está compuesta sólo por vidrio común. La tasa de producción de calor al exterior o calor rechazado a la atmósfera es la suma de q_R y q_{RCO} . El coeficiente total de transferencia de calor se determina con la ecuación siguiente:

$$U = \frac{1}{\left(\frac{1}{h_o} + \frac{1}{h_i} + \frac{L}{k} \right)} \quad (6.5)$$

Donde: h_i es coeficiente combinado de radiación y convección para la cara interna del vidrio [$W/m^2 K$]
 h_o es el coeficiente combinado de radiación y convección para la cara externa del vidrio [$W/m^2 K$]
 L es el espesor del vidrio [m]
 k es la conductividad térmica del vidrio [$W/m K$]

Si se desea conocer la cantidad total de calor que entra por la ventana entonces se considera:

$$q = I_t \tau + N_i(\alpha I_t) + U(T_o - T_i) \quad (6.6)$$

Donde: $I_t \tau$ es la irradiación solar transmitida a través del vidrio
 $N_i(\alpha I_t)$ es la parte absorbida de la irradiación solar que se libera en el interior
 $U(T_o - T_i)$ es la cantidad de calor que pasa al interior por la diferencia de temperaturas
 N_i es el factor que indica el porcentaje del calor que pasa al interior, para una ventana de un solo vidrio sin recubrimiento es igual a U/h_o .

La cantidad total de calor que entra por la ventana (q) también puede obtenerse calculando por separado la componente convectiva, la de radiación y la de conducción.

6.3. Simulación energética de un departamento

6.3.1. Simulación con ventanas de $\text{Cu}_2\text{O-CuS}$

A continuación se presentan los resultados de la simulación energética. Las figuras 6.1 y 6.2 muestran los consumos de energía anuales, por usos finales. La figura 6.1 corresponde a un clima como el que tiene la ciudad de Mexicali, B.C., mientras que la figura 6.2 sería para un clima templado como el de la Ciudad de México. Se aprecia que el calentamiento, y el enfriamiento o aire acondicionado, son las variables más importantes puesto que representan más de la mitad del consumo energético.

En segundo lugar de importancia quedan los consumos —señalados en las gráficas como *otros*—, por calentamiento de agua, usos de la electricidad distintos a la iluminación, etc. Para ambas ciudades no hay diferencias apreciables.

En tercer sitio destaca el consumo por iluminación. Estrategias de control sobre la iluminación, por ejemplo, mediante sensores de movimiento llegan a tener participación tal que pueden representar un ahorro de 10 a 15 MJ/m^2 anuales.

La importancia del uso de las ventanas con película selectiva al paso del calor es evidente si analizamos que el mayor potencial de ahorro de energía se encuentra en calefacción y aire acondicionado. En esta simulación, y con objeto de evidenciar la influencia de las ventanas especiales con el recubrimiento de $\text{Cu}_2\text{O-CuS}$, se mantuvieron sin cambio todas las variables a excepción de las estrategias de control de iluminación, tipo de ventanas y uso de aleros en las mismas con el fin de proporcionar sombreado durante algunas de las horas de soleamiento directo.

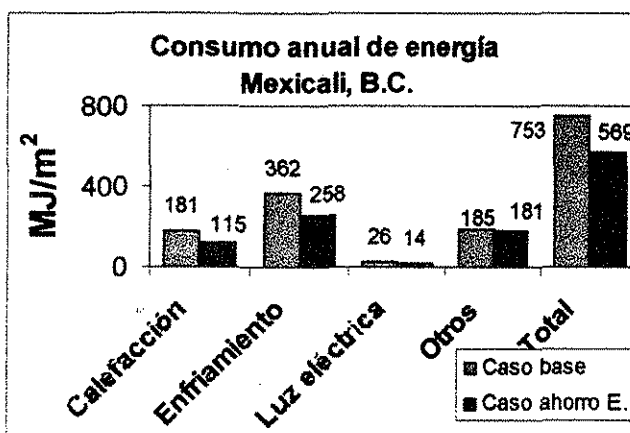


Figura 6.1. Consumo anual de energía para la ciudad de Mexicali, B.C. Obtenida con el software ENERGY-10.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

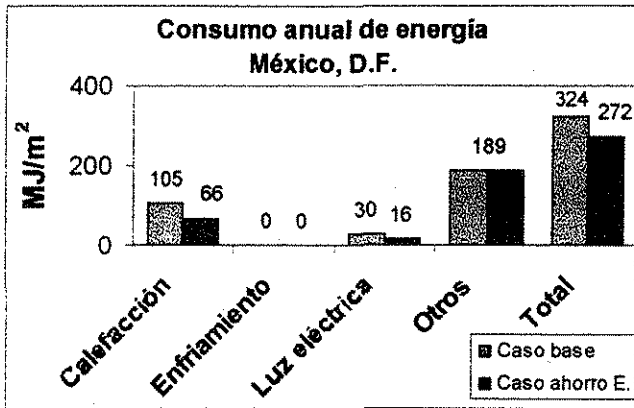


Figura 6.2. Consumo anual de energía para la Ciudad de México.

Al analizar las figuras 6.1 y 6.2, se observan las diferencias en los requerimientos impuestos por las variables climáticas; para Mexicali se obtiene el doble de la demanda energética (tanto en el caso base como en el de ahorro) necesaria para la Ciudad de México. Por esta razón son tan importantes los posibles ahorros de energía que se puedan obtener en Mexicali

En la figura 6.1 se aprecia que en Mexicali hay un ahorro potencial anual del orden de 180 MJ/m^2 , que representan el 24% del consumo total del caso base. Por su parte, bajo las condiciones climáticas de la Cd. de México se tendría un ahorro de alrededor de 80 MJ/m^2 , un 16% del consumo total de la energía necesaria en el caso con las ventanas convencionales. Las ventanas selectivas reducen las grandes oscilaciones térmicas a lo largo del día mediante el control de la luz y el infrarrojo o calor.

En las figuras 6.3 a 6.6 están representados los flujos de calor promedio mensuales, es decir, el comportamiento de los flujos de energía a lo largo de las 24 horas de un día promedio para cada mes. En ella, las zonas más claras, con picos hacia arriba, representan la carga empleada para calentamiento (por medio de resistencia eléctrica) necesaria para mantener la temperatura del interior en $20 \text{ }^\circ\text{C}$; como contribución al calentamiento del interior debe incluirse la ganancia térmica generada internamente y la ganancia solar a través de las ventanas. Ambas ganancias se representan en la parte inferior del mismo gráfico. Las zonas más oscuras, y cuyos picos apuntan hacia abajo, indican los flujos de calor hacia el exterior a través de las ventanas y muros, más el calor eliminado por el aire acondicionado.

A lo largo del año se observa que de mayo a agosto, la cantidad de irradiación solar que entra a través de las ventanas es menor, esto se debe a la orientación Norte-Sur de las ventanas. Es durante esos meses que el Sol hace su paso cerca del cenit lo que hace que la luz solar directa prácticamente no incida sobre las ventanas. En cambio, en el invierno, cuando el sol se encuentra más al Sur, resultan mayores las horas de incidencia de la luz solar.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Esta combinación de orientación de las ventanas y movimiento aparente del Sol durante el año es una herramienta utilizada en acondicionamiento bioclimático para hacer más confortable una edificación, ya que permite mantener menores temperaturas en el interior durante el verano y algo más altas en el invierno.

La parte inferior de ambas gráficas presenta la cantidad de energía solar que entra a la edificación a través de las ventanas (conocida como ganancia solar). Se observa el efecto deseado de control solar, los picos de energía que pasan por las ventanas son menores si se comparan con los del caso base; esto se refleja consecuentemente en una menor carga de enfriamiento.

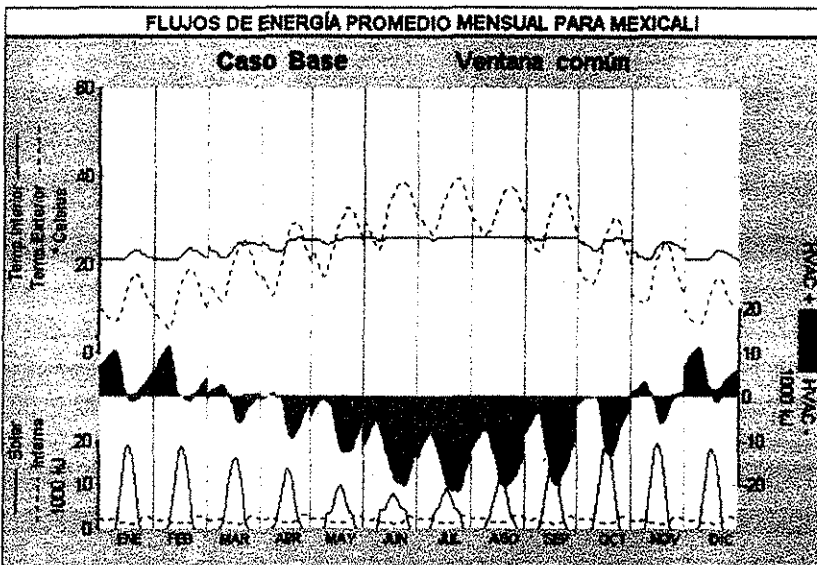


Figura 6.3.
Flujos de energía para Mexicali, con ventanas convencionales de vidrio claro de 3mm. Obtenidas con el software ENERGY-10.

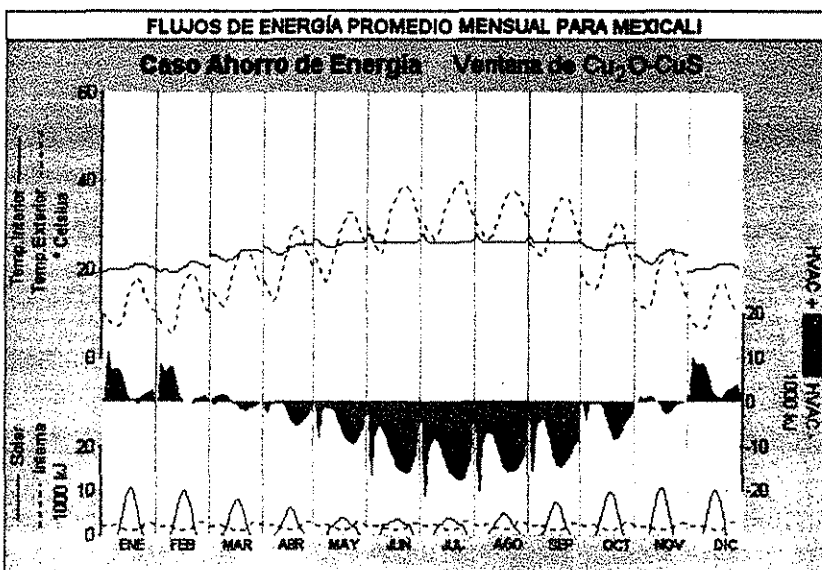


Figura 6.4.
Flujos de energía, para Mexicali, con ventanas de Cu₂O-CuS. La energía necesaria para enfriamiento (zona más oscura y hacia abajo), es menor que en el caso con ventanas convencionales (figura anterior).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

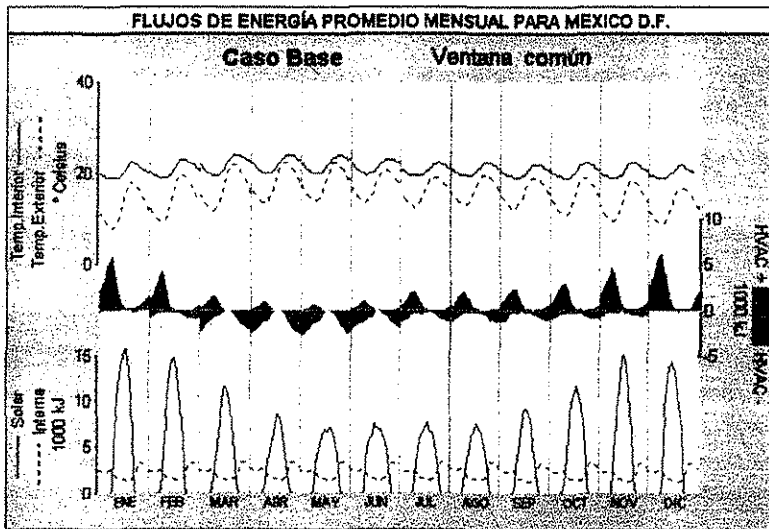


Figura 6.5.
Flujos de energía para la Ciudad de México, con ventanas convencionales de vidrio claro de 3mm.

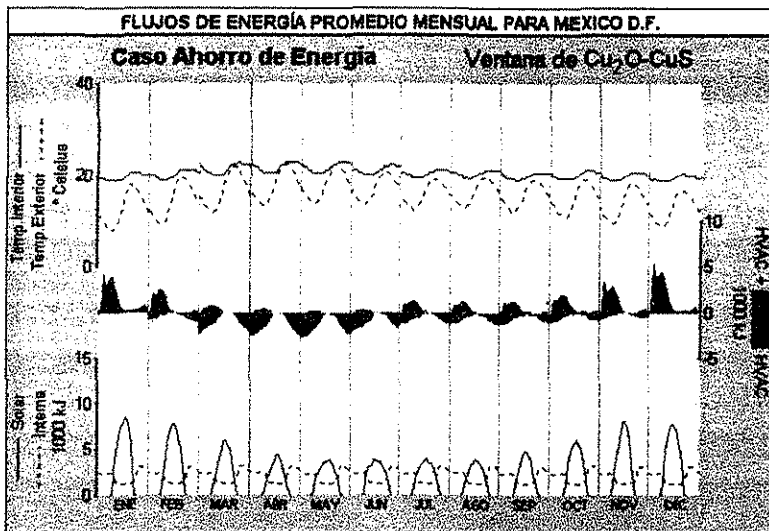


Figura 6.6.
Flujos de energía, para la Ciudad de México, con ventanas de $\text{Cu}_2\text{O-CuS}$.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Las gráficas presentadas en las figuras 6.3 a 6.6 son el resultado de la simulación, con el programa de computadora ENERGY-10, de un departamento de interés social con las ventanas de $\text{Cu}_2\text{O-CuS}$ y las ventanas convencionales de vidrio claro.

Las figuras 6.3 y 6.4 corresponden a la ciudad de Mexicali, B.C. y en ellas se observa la diferencia en la cantidad de energía requerida para enfriamiento entre el caso con ventanas sin recubrimiento selectivo y las ventanas que sí lo incorporan. El área sombreada más oscura y situada en dirección hacia abajo, contabiliza el consumo promedio mensual de energía que se tendría que necesitar para mantener la temperatura del interior del edificio en $25.5\text{ }^\circ\text{C}$. Esta temperatura es la que recomienda la Asociación de Ingenieros en Calefacción, Refrigeración y Aire Acondicionado de Estados Unidos, ASHRAE, en su manual de fundamentales (ASHRAE, 2001). A su vez para calefacción

está especificada la temperatura de 21°C (ASHRAE, 2001). En la simulación el rango de temperatura en el interior del departamento oscila entre 21 y 25 grados Celsius.

La demanda de calentamiento se restringe a los meses invernales, siendo el resto del año la necesidad del aire acondicionado. En la parte inferior de las figuras se indica la ganancia solar a través de las ventanas y la ganancia interna, originada por la actividad de los habitantes del departamento y el calor absorbido por el edificio y reirradiado al interior. Es de llamar la atención la disminución en la cantidad de energía que entra por las ventanas durante los meses más calurosos. Además, se percibe el efecto deseado de selectividad de las ventanas de óxido cuproso-sulfuro de cobre, pues en la figura 6.4, los máximos son menores, con respecto a los de la figura 6.3, que es la que tiene las ventanas de vidrio claro.

La disminución en energía a través de las ventanas en los meses de verano se debe a la posición relativa del Sol con la edificación, en invierno, el Sol se encuentra más al sur y en el verano el soleamiento incide en los techos no en las ventanas debido al paso del Sol cerca del cenit.

Las figuras 6.5 y 6.6 corresponden a los flujos de energía que se presentarían en la Ciudad de México. La diferencia entre las figuras 6.3 y 6.4 se encuentra en las variables climatológicas únicamente. Se observan las mismas tendencias generales que para Mexicali, solo que en este caso, el calentamiento tiene mayor participación. Esto se debe a las diferencias de temperatura que existen por las mañanas (predominantemente bajas) con la temperatura de 20°C que el simulador intenta mantener constante las 24 horas del día. Durante las horas nocturnas este efecto no es tan pronunciado debido a la inercia térmica del edificio. Se observa el máximo de temperatura durante los meses de abril y mayo.

6.3.2. Simulación con ventanas de VO₂

6.3.2.1 Resultados para Mexicali, B.C.

Las ventanas de VO₂ que se obtuvieron aunque no llegan a tener una transmisividad inferior a 40% en el infrarrojo brindan muy buenos resultados en cuanto al control de la irradiancia solar. Como se observa en la gráfica 6.7, para un clima extremoso como el de la ciudad de Mexicali, se obtienen ahorros totales de 22% aproximadamente (168MJ/m²) con respecto al caso base. Este ahorro de energía se debe básicamente al enfriamiento.

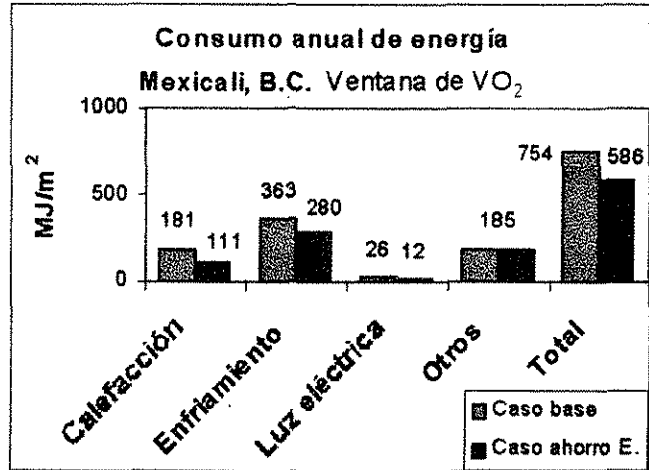


Figura 6.7. Consumo anual de energía para Mexicali, B.C.

Sin embargo, durante la época invernal donde no hay necesidad de aire acondicionado, los requerimientos de energía también son menores comparados con el caso base, en donde se tienen ventanas con vidrio claro de 3mm y sin recubrimiento. Esto se observa a continuación en las figuras 6.8 y 6.9.

En las figuras 6.8 y 6.9 están representados los flujos de calor promedio mensuales, es decir, el comportamiento de los flujos de energía a lo largo de las 24 horas de un día promedio para cada mes. En ella, las zonas de color rojo representan la carga empleada para calentamiento (por medio de resistencia eléctrica) necesaria para mantener la temperatura del interior en 20 °C; como contribución al calentamiento del interior debe incluirse la ganancia térmica generada internamente y la ganancia solar a través de las ventanas. Ambas ganancias se representan en la parte inferior del mismo gráfico. Las zonas más oscuras, y cuyos picos apuntan hacia abajo, indican los flujos de calor hacia el exterior a través de las ventanas y muros, más el calor eliminado por el aire acondicionado.

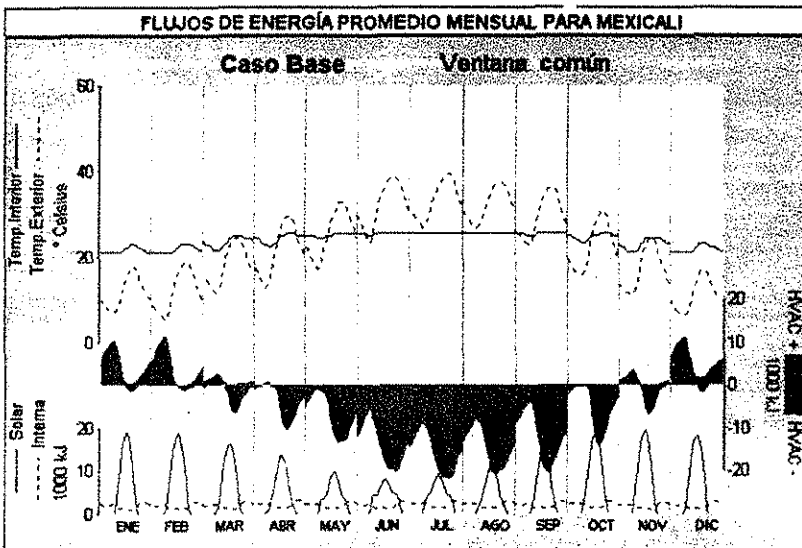


Figura 6.8. Flujos de energía en el caso base, que incorpora ventanas convencionales, para Mexicali, B.C.

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

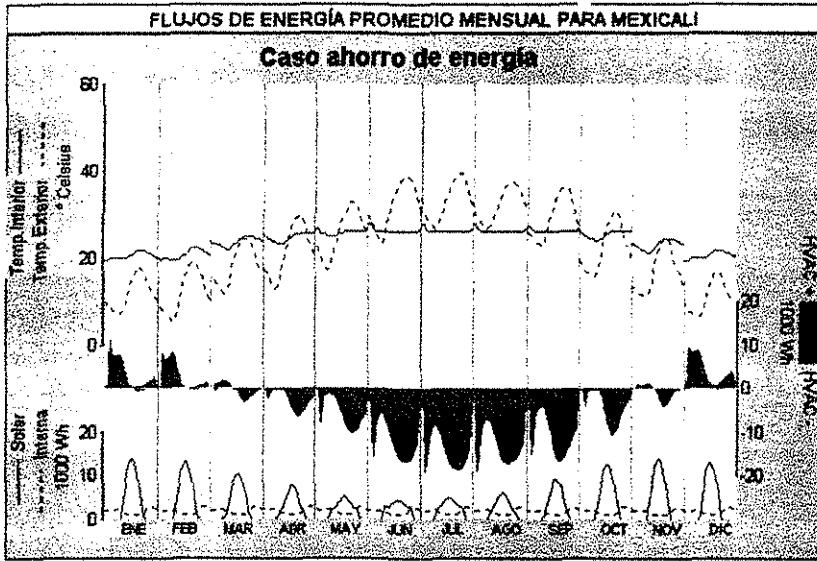


Figura 6.9.
 Flujos de energía en el caso ahorro de energía, que incorpora ventanas con recubrimiento de VO₂ para Mexicali, B.C.

6.3.2.2 Simulación para la Ciudad de México

Al igual que en Mexicali, existe un ahorro de energía al incorporar en la simulación el recubrimiento de VO₂. El ahorro total anual constituye un 18% (58 MJ/m²), mientras que el ahorro por calentamiento es de 40% (42 MJ/m²). En ambos, el ahorro es con respecto al caso base. No hay consumo por aire acondicionado, en este caso no se incluyó debido a que no se considera necesario. Figura 6.10.

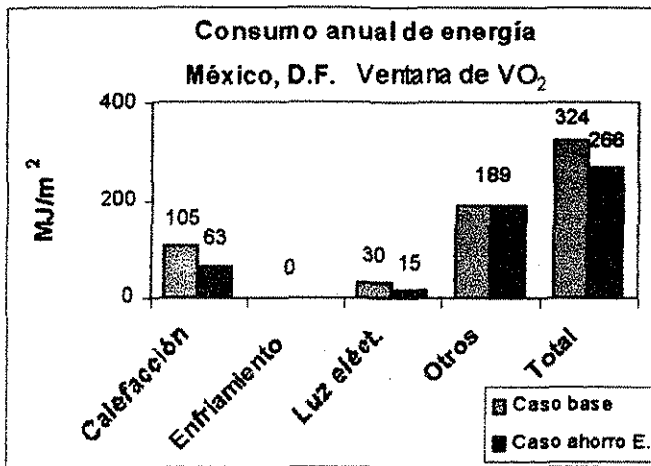


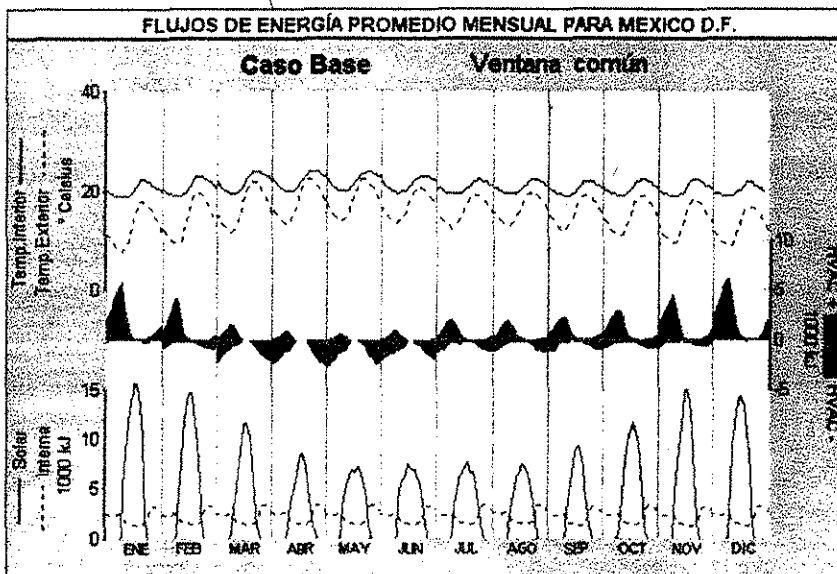
Figura 6.10.
 Consumo anual de energía para la Ciudad de México.

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

Los efectos de las ventanas de VO₂ se observan en las gráficas de flujos de energía. Figuras 6.11 y 6.12. En el caso de ahorro de energía, figura 6.12, el área más oscura, y cuyos picos apuntan hacia abajo, representa la energía que sale del edificio

principalmente durante la noche, si se compara con la del caso base se verá que el área es menor, lo que significa que la ventana alcanza a retener parte del calor que se escaparía si no tuviera recubrimiento; si bien durante las horas nocturnas la ventana no está actuando como filtro termocrómico (está a una temperatura inferior a $68\text{ }^{\circ}\text{C}$), el ritmo de transferencia de calor al exterior se reduce. La causa se encuentra en que la película presenta transmisividad total aproximada de 62% y reflectividad total aproximada de 18%, además de que va liberando un porcentaje de la energía absorbida que para este compuesto, se estimó en 20%. Dichos valores de transmisividad, reflectividad y absorptividad, se reportan en la Tabla 4.2 del Capítulo 4.3. En los espectros de la figura 4.11, también en el Capítulo 4, se representa el comportamiento en el infrarrojo y en el visible del recubrimiento en función de la temperatura crítica del VO_2 que es de $68\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Continuando con el análisis de la gráfica de flujos de energía, los efectos de la transmisividad solar de las ventanas se evidencian en la parte inferior. Al comparar la 6.11 y la 6.12, el promedio mensual de ganancia solar a través de las ventanas resulta inferior en la 6.12. Además, al igual que en Mexicali, la cantidad de energía que entra por las ventanas en los meses de verano es inferior a la del invierno a causa de la inclinación del Sol según la época del año.



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 6.11. Flujos de energía en el caso base, con ventanas sin recubrimiento, para la Ciudad de México.

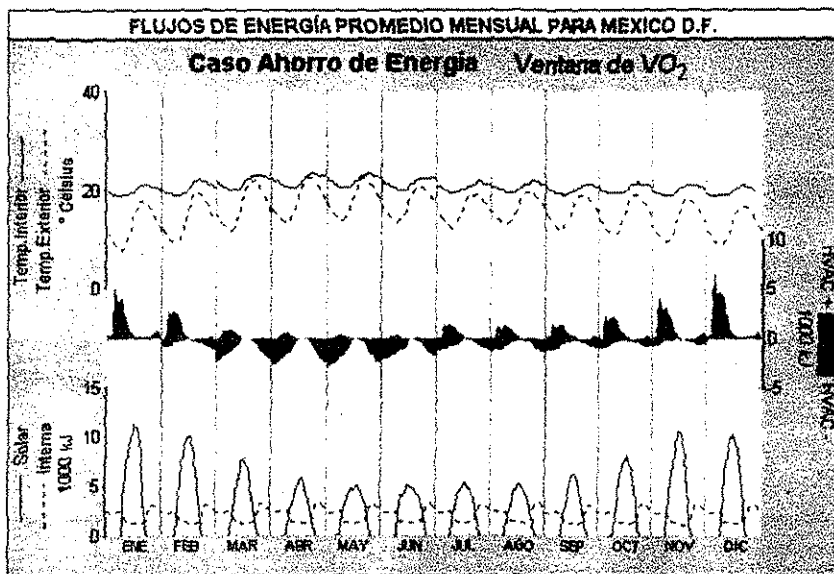


Figura 6.12. Flujos de energía en el caso ahorro de energía, que incorpora ventanas con recubrimiento de VO₂, para la Ciudad de México.

Al ser el invierno la estación del año cuando más energía atraviesa las ventanas se contrarresta el efecto de las bajas temperaturas exteriores. Hay que aclarar que en este trabajo se está estudiando una orientación Norte-Sur del edificio, que favorece el fenómeno de poca entrada de los rayos solares en horas cercanas al medio día durante los meses de mayo a agosto.

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

CONCLUSIONES

A continuación se presentan las conclusiones más significativas de la presente tesis. Se dan también las sugerencias para el trabajo futuro que permitirá la trascendencia del proyecto hacia productos comerciales con viabilidad económica, considerando el costo de producción, estabilidad química y vida útil.

Técnicas de fabricación y sus méritos.

Se estableció el procedimiento de fabricación de tres tipos de ventanas con recubrimientos selectivos a la energía solar; ventanas de $\text{Cu}_2\text{O-CuS}$, ventanas de $\text{Cu-Cu}_2\text{O}$ y ventanas de VO_2 .

Estas ventanas muestran propiedades deseables para lograr ahorro de energía en edificaciones. En el presente estudio, se desarrolló la fabricación de unos recubrimientos a escala semi-industrial (600x400 mm), utilizando la técnica de erosión iónica o *sputtering* con magnetrones. La erosión iónica es una de las tecnologías más usadas por los grandes productores de vidrios arquitectónicos, otras técnicas son el rocío pirolítico, y el haz electrónico. La ventaja de la propuesta de esta tesis es que, para la manufactura de los recubrimientos por parte de los grandes productores no se requiere gran inversión por parte de ellos, siendo que ya cuentan con el equipo necesario. En tal sentido, les resultaría viable empezar a producirlos y posteriormente iniciar las pruebas de campo para seguir estudiando su comportamiento ya en servicio.

Las películas desarrolladas en esta tesis se fabricaron únicamente a partir de blancos de cobre y de vanadio de alta pureza, agregando pequeños porcentajes de oxígeno. Esto hace que el costo de las materias primas para las ventanas sea pequeño a causa de su fácil disponibilidad. Se buscó desarrollar una serie de filtros solares cuya materia prima se encuentre disponible en el país.

Como ya se mencionó, la tecnología utilizada para la fabricación de los recubrimientos es la de erosión iónica o *sputtering* con magnetrones planos. Esta técnica permite la producción de películas homogéneas que abarquen grandes áreas de vidrio y además, por el mecanismo físico de la erosión iónica.

Uniformidad y propiedades mecánicas de las películas

Con los blancos de 250x100 mm se obtuvo una uniformidad de espesor de las películas de 15% entre el centro de la ventana y sus orillas. Los espesores fueron del orden de 150 nm. Si se toma un área central de la ventana, de 400x250 mm, la uniformidad del espesor es mucho mayor, pues corresponde a las secciones del vidrio que estuvieron frente al magnetron durante el depósito.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Las películas de Cu_2O cuentan con una gran adhesión al sustrato de vidrio, aproximadamente 10^5N/cm^2 , medida mediante pruebas de rayado de las películas, las cuales miden la fuerza que aplica de manera gradual una aguja sobre la superficie de la película, registrándose la fuerza que se ejerce al momento de falla de ésta. Este valor es de la mitad a los medidos en películas de Al-SiO_2 de espejos de primera superficie fabricados también en nuestro laboratorio y que en trabajos anteriores quedó demostrada su gran resistencia y adhesión (Correa, 1993; Correa, 1996).

Estabilidad química de las películas

Se estudió la estabilidad química del recubrimiento de Cu_2O mediante un análisis experimental de los procesos de corrosión. Se demostraron los mecanismos de corrosión y su gran estabilidad. Las películas delgadas depositadas sobre sustratos de vidrio demostraron su gran resistencia al ataque del medio ambiente y a grandes períodos de incidencia de la irradiación solar. La limpieza del sustrato es de fundamental importancia en el comportamiento de las películas frente a la corrosión atmosférica.

En un ambiente marino, la duración a la corrosión disminuye apreciablemente, pues el contacto con la sal acelera los procesos corrosivos. Estos procesos inician al producirse un ampollamiento del recubrimiento subyacente al penetrar dichos agentes por poros que permiten la difusión a la interfase con el vidrio del sustrato. Su crecimiento radial lo determinaría la simple difusión, si se tratara de una película uniformemente adherida al sustrato. Tal morfología se determinó para pequeñas ampollas, es decir durante la etapa de nucleación. Se produjo corrosión en la interfase película/sustrato de vidrio, con formación de productos más voluminosos que la película inicial, favoreciendo el desprendimiento de ambos tipos de películas.

Los espectros en infrarrojo y los análisis por EDX de las películas de óxido cuproso señalan que el principal producto de corrosión formado en ciertas zonas de la superficie de la película, es el CuO , siguiendo los mecanismos antes descritos, y después, por algún medio físico éste se desprende dejando al descubierto una superficie "fresca" de Cu_2O . El resultado es que se observa una descamación en la muestra, y que corresponde al desprendimiento de las ampollas; acompañada de un ligero cambio en su coloración resultado del adelgazamiento de la película. El mecanismo de corrosión es superficial.

Características ópticas

Las películas de $\text{Cu}_2\text{O-CuS}$, tienen una transmisividad en el infrarrojo de 21% y de 25% en el visible, mientras que su reflectividad total es de 17% en el IR y absorbe un 60% de la radiación incidente. El filtro de $\text{Cu-Cu}_2\text{O}$ presenta propiedades similares a la película anterior, sin embargo, su transmisividad en el visible se ubica en 40% y en el infrarrojo de 15 a 20%. La ventana con VO_2 en su fase termocrómica presenta un paso del visible de

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

48% y de 43% en el IR, comparados con los valores respectivos de 66% y 65% cuando no actúa como filtro termocrómico; en lo respectivo a su reflectividad total, ésta es de 20% y absorbe un 35%. La fase termocrómica se presenta cuando la película llega a la temperatura de 68°C.

Simulación del comportamiento térmico y ahorro de energía en un caso específico

Los resultados de su comportamiento energético al controlar los flujos de energía de manera selectiva de acuerdo a las condiciones ambientales, demuestran que estas ventanas permiten el ahorro de energía en casas habitación y en grandes edificios.

Como estas ventanas regulan la radiación calorífica principalmente, los mayores ahorros energéticos se obtienen en los usos de calentamiento y aire acondicionado. El empleo de sistemas pasivos, como lo son estas ventanas con recubrimiento de $\text{Cu}_2\text{O-CuS}$, reducen las oscilaciones térmicas en el interior de las habitaciones, lo que se traduce en la mejoría de las condiciones de confort.

De ellas, las ventanas de $\text{Cu}_2\text{O-CuS}$ permiten ahorros de energía de alrededor de un 20%, según estimados hechos por medio de simulaciones por computadora. Dependiendo del tipo de clima varía el grado del ahorro: en la ciudad de Mexicali se consume el doble de energía que en la Ciudad de México; en términos porcentuales, en Mexicali se obtuvo un ahorro total con respecto al caso base de 25% (184 MJ/m^2) y para la Ciudad de México el ahorro total fue de 16% (52 MJ/m^2). En calefacción el ahorro es muy atractivo, para las dos ciudades representa aproximadamente el 40% con respecto a sus respectivos casos base (66 MJ/m^2 en Mexicali y 39 MJ/m^2 en México D.F.). Finalmente, en Mexicali el ahorro posible en aire acondicionado es de 30% (104 MJ/m^2), pues se consumen 258 MJ/m^2 con las ventanas de $\text{Cu}_2\text{O-CuS}$, mientras que, sin las ventanas se requieren 362 MJ/m^2 .

La ventana de más simple elaboración donde se sustituye la película de sulfuro de cobre por otra de cobre proporciona resultados similares de baja transmisividad en el infrarrojo, por lo que es otra opción viable.

Se trabajó también en la fabricación de una ventana activa termocrómica con base en bióxido de vanadio. Nuevamente se comprobó, al igual que en las ventanas de cobre, que en función del clima es el grado de ahorro de energía, se obtuvo que en la Ciudad de México el consumo energético es de la mitad del requerido en Mexicali, y el posible ahorro de energía por introducir ventanas de VO_2 es nuevamente sustancial para esta última ciudad. En Mexicali se ahorrarían anualmente 168 MJ/m^2 (22% del consumo total en el caso base), 83 MJ/m^2 por aire acondicionado (23% del consumo en el caso base) y 70 MJ/m^2 (39% del consumo en el caso base). Para la Ciudad de México estas cifras

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

serían de 58 MJ/m² (18% del total del consumo en el caso base) y 42 MJ/m² (40% del consumo de calefacción en el caso base). Para la Ciudad de México no se estableció el uso de aire acondicionado.

Se desarrollaron rutinas para el programa TRNSYS que permiten calcular la cantidad de irradiancia solar y el ángulo de incidencia en una edificación, para cualquier latitud geográfica y en cualquier época del año. Los resultados se dan hora por hora. Adicionalmente, se hizo otra rutina que, a partir de los datos meteorológicos disponibles por el Servicio Meteorológico Nacional y otras instituciones, facilita la creación de archivos con información meteorológica para cualquier ciudad de la República Mexicana. Con ayuda de esta rutina se obtuvo el archivo climatológico de la Ciudad de México que se utilizó en las simulaciones con ENERGY-10.

Aportación y originalidad del trabajo

Un recubrimiento de control de la radiación solar es un elemento pasivo en una ventana; con él se absorbe radiación solar de un 50% a un 80%, dependiendo de las condiciones climatológicas. Los estudios reportados anteriormente (Nair, 1989) indican que la ventana puede alcanzar temperaturas mayores a 60 °C. Aquí surgió la idea de acoplar un recubrimiento termocrómico, con una temperatura de transición termocrómica de alrededor de 65 °C, al recubrimiento para el control de la radiación solar. Este fenómeno de transición termocrómico no es instantáneo, se realiza gradualmente empezando a valores cercanos a 60°C y terminando a 68°C.

Esto implica que en temporada de elevado flujo de irradiancia solar, el recubrimiento termocrómico presenta la transición de dieléctrico a semiconductor, reduciendo la transmisividad de la radiación solar hacia el interior. Consecuentemente, el recubrimiento pasivo acoplado proporcionará una mayor eficiencia al termocrómico, garantizando por más tiempo la temperatura termocrómica deseada.

El recubrimiento termocrómico fue de bióxido de vanadio (VO₂), mientras que el recubrimiento pasivo y de elevada absorptividad fue de Cu₂O-CuS.

A partir de la ventana de VO₂ y combinándola con la de Cu₂O-CuS, es posible obtener una ventana termocrómica optimizada que bloquee aún más en el infrarrojo. La ventana obtenida de VO₂ tiene una transmisividad de 43% cuando actúa como filtro termocrómico; con ayuda de las películas de CuS y Cu₂O se pretende retener más el calor en la ventana con lo que la temperatura crítica a la cual el VO₂ adquiere sus cualidades termocrómicas se puede alcanzar más rápidamente y mantener por más tiempo.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

El fin último de la ventana es proporcionar ahorro de energía en ubicaciones y condiciones climatológicas diversas de tipo tropical y gran parte de las regiones templadas. Se encontró que la aplicación de este tipo de ventanas es amplio, inclusive en sitios donde el clima es templado y poco extremo. Se sugiere su uso para reducir el consumo de energía, pues el ahorro monetario que se consigue es de tomarse en cuenta.

Uno de los principales logros con respecto a la ventana termocrómica fue el depósito de la película selectiva de bióxido de vanadio en un sustrato de vidrio cal sosa de los usados convencionalmente en las casas y edificios. Los trabajos de investigación sobre el tema han reportado depósitos similares pero sobre sustratos, con áreas muy pequeñas (de 1 a 2 cm²), de cuarzo o de silicio a temperaturas de 800 °C (Christmann, et al., 1996; Kusano y Theil, 1989). En este proyecto se trabajó a escala semi-industrial, es decir con sustratos de tamaño relativamente grande (vidrio convencional tipo cal-sosa de 3mm), 600x400 mm, con magnetrones comerciales y del tamaño utilizado en pequeñas compañías. Esto, con el objeto de comprobar la viabilidad tecnológica de la producción de elevados volúmenes en México.

Es posible optimizar y mejorar esta ventana si las condiciones de depósito de la película de VO₂ se efectúan a temperaturas de 600 °C, en este trabajo, la máxima temperatura que se alcanzó fue de 400 °C.

Además de esta ventana híbrida, otro aporte de esta tesis es la propuesta y desarrollo de recubrimientos compuestos de Cu-Cu₂O y de Cu₂O-CuS en superficies de 600x400 mm. Los cuales pueden trabajar por sí solos como recubrimientos para el control solar. Estos trabajos ya han presentados por el autor de esta tesis en congresos y publicaciones internacionales.

No se encontró en la extensa revisión bibliográfica sobre recubrimientos selectivos, propuestas para el uso de óxido cuproso o la combinación de óxido cuproso+cobre, salvo en Nair P.K., et al., 1989 y en Nair M.T.S, 1997a, donde hacen referencia al sulfuro de cobre II como compuesto para el control solar. Se considera que esta se debe a que la aplicación más propicia para este tipo de recubrimientos tiene su ubicación en las regiones geográficas ubicadas en las latitudes entre 35° N y 35° S, regiones con climas cálidos y templados. La investigación y el desarrollo de sistemas para ventanas eficientes, que se reporta en las revistas especializadas, se realiza principalmente en Estados Unidos, Alemania y Japón, y la gran mayoría de los trabajos giran en torno a los materiales electrocrómicos y aquellos que incorporan un relleno de un gas de baja conductividad térmica; ambos sistemas, son propicios para climas con inviernos más severos en los cuales las ventanas propuestas en esta tesis, no tendrían mucha utilidad por la gran diferencia de temperaturas entre el interior de las edificaciones y el exterior.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Trabajo futuro que se presenta resultado de esta investigación.

Las posibilidades son amplias y muy diversas, únicamente se enumerarán las principales líneas de investigación posibles.

Desarrollo de ventana híbrida termocrómica-controladora de la radiación

- 1) Fabricar la ventana híbrida de $\text{Cu}_2\text{O-CuS-VO}_2$. Protegerla mediante laminado con polivinil butiral u otro polímero similar a los empleados en la industria del vidrio para fabricar vidrio laminado, o bien, protegerla con película de cuarzo o de alúmina.
- 2) Esta fabricación realizarla mediante tres depósitos sucesivos con magnetrones para evitar pérdidas de adhesión por contaminación de las interfases de las películas.
- 3) Pruebas de estabilidad química y resistencia a la corrosión de la ventana híbrida.
- 4) Obtención de sus propiedades térmicas, valores R y U, coeficiente de sombreado y de ganancia solar.
- 5) Hacer los depósitos del CuS mediante blancos de dicho material, en lugar de la reacción química empleada en esta tesis.

Desarrollo de nuevos recubrimientos de VO_2 de mayor eficiencia

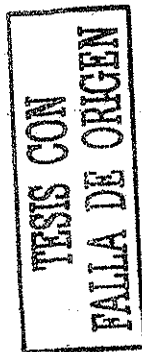
- 1) Fabricar un recubrimiento termocrómico de VO_2 que impida más el paso del IR, para ello se requiere la adquisición de una nueva cámara que permita llegar a 600°C
- 2) Obtener recubrimientos de VO_2 optimizados que tengan temperatura crítica cercana a los 40°C , para ello se propone el dopaje de la película con pequeñas cantidades de tungsteno.

Desarrollo de nuevos recubrimientos selectivos a la radiación solar

- 1) Investigación de la viabilidad de películas de óxidos de hierro, de tungsteno y óxidos de otros metales de transición de fácil disponibilidad.

Análisis económico de las ventanas

- 1) Estudios de costos de fabricación y factibilidad técnico-económica de los recubrimientos anteriormente propuestos. En esta tesis quedó demostrada su viabilidad faltan hacer estudios más detallados.



Estudios y modelaje de la transferencia de calor a través de las ventanas para cuantificar el ahorro de energía posible

- 1) Hacer un estudio paramétrico de la influencia del tamaño y área de ventanas en una edificación y obtener el área óptima del edificio que debe contar con ventanas.
- 2) Simulación de grandes edificios de oficinas que incorporen estas ventanas para calcular los ahorros de Energía.

Estrategias de mercadotecnia para la difusión y aprovechamiento de las investigaciones

- 1) Un plan de difusión de los resultados obtenidos para interesar a la iniciativa privada y llevar al mercado la fabricación de ventanas
- 2) Comparaciones con los productos disponibles ya en el mercado, análisis de sus fortalezas y debilidades.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

REFERENCIAS

- Almanza R., Muñoz F. y Mazari, M., (1992), Development of aluminum first surface mirrors for solar energy applications, *Solar Energy*, Vol.48, No.5.
- Almanza R. y Muñoz F., (1994), *Ingeniería de la Energía Solar*, El Colegio Nacional, México
- Almanza R., Chen JF, Correa G. y Mazari M., (1995a), Further option for solar concentrators: aluminum first surface mirrors, *Solar Energy*, Vol.54, No.5.
- Almanza, R. Correa, G., Mazari, M. y Chen JF, (1995b), Development of first surface solar mirrors of considerable area using sputtering linear magnetrons, *Memorias del Congreso, ISFS Solar World Congress, Harare, Zimbabwe, Septiembre*.
- Alvarez G., Cortina L. y Flores P., Eficiencia térmica de arreglos de vidrios duoyent, *Memorias del Millenium solar forum 2000*, México,D.F., ANES, Septiembre,2000, pp287-292.
- ASHRAE, (1989), *Fundamentals Handbook*, Cap.26, American Society of Heating, Refrigerating and Air-Conditioning Engineers, Inc., E.U.
- ASHRAE, (2001), *Fundamentals Handbook*, Cap. 8, American Society of Heating, Refrigerating and Air-Conditioning Engineers, Inc., E.U.
- Bansal N.K, Hauser G, Minke G, (1994), *A passive handbook of building natural climatic design control*, Elsevier.
- Brawn R., (1970), *Thin film substrates, en: Handbook of thin film technology*, McGraw Hill, E.U.
- Brophy J.H., et al., (1964), *The structure and properties of materials*, Wiley, New York, pp192.
- Burkhardt W., Christmann T., Meyer B.K., Niessner W., Schalch D. y Scharmann A., (1999), W and F-doped VO₂ films studied by photoelectron spectrometry, *Thin solid films*, No.345, pp229-235.
- Butera F., (1998), *Principles of thermal comfort, en: Gallo C., Sala M. y Sayigh A.M.M., editores, Architecture Comfort and Energy*, Pergamon. Reino Unido.
- Case F.C., (1984), *Modifications in the phase transition properties of predeposited VO₂ films.*, *J.Vac.Sci.Technol.A2;Vol4*, pp1509-1512.
- Case F., (1990), Low temperature deposition of VO₂ thin films, *J. Vac. Sci. Technol. A8*, Vol.3, pp1395-1398.
- Chain E.E., (1991), *Applied Optics*, No.30, pp.2782.
- Christmann T., Felde B., Niessner W., Schalch D. y Scharmann A., (1996), Thermochromic VO₂ thin films studied by photoelectron spectroscopy, *Thin solid films*, No.287, pp134-138.
- Correa G., (1996), Espejos solares para plantas fototérmicas, Tesis Maestría, Fac.Ingeniería, UNAM.
- Correa G., Almanza R., Martinez I., Mazari M. y Cheang, (1998), Use of linear magnetrons for the fabrication of aluminum first surface solar mirrors, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol.52, pp231-238.
- Correa G. y Almanza R., (1999). Fabricación de ventanas para el control de la radiación solar por sputtering con reacción química, *Memorias de la XXIV Reunión Nacional de Energía Solar*. Morelia, Mich.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Correa G. y Almanza R., (2000), Ventanas con recubrimiento selectivo a la radiación solar a base de cobre que permiten el ahorro de energía, *Memorias del Millenium solar forum 2000*, México,D.F., ANES, Septiembre,2000.

Correa P.G., (2000), *Geografía de la Salud del Estado de Michoacán*, EDDISA, México, D.F.

Cuevas.O. Tamariz.J, Gomez-Daza.O, Campos.J, Nair.M.T.S, Nair.P.K, (1998), Control de la radiación Solar mediante películas delgadas de CuS, depositadas químicamente. *Memorias de la XXII Semana Nacional de Energía Solar. Septiembre-Octubre de 1998*, pp268-273.

Cuomo.J.J, et al., (1982), *J.Vac.Sci Technol.*, 20, pp349.

Duffie J. y Beckman W., (1991), *Solar Engineering of Thermal Processes*, Segunda Edición, John Wiley and Sons. E.U.

Evans U.R. y Taylor C.A.J., (1972), *Corr. Sci.*, 12, pp 227.

Fernández A.M, y Merino M.G., (1998), Preparación de películas delgadas de Sb-Se para la elaboración de celdas solares. *Memorias de la XXII Semana Nacional de Energía Solar, Septiembre-Octubre de 1998*, pp285-288

Fukuma M., Zembutsu S. y Miyazawa S., (1983), *Applied Optics*, No.22, pp 265.

Gallo C., Sala M. y Sayigh A.M.M., editores, (1998), *Architecture Comfort and Energy*, Cap. 1 y 2, Pergamon. Reino Unido.

Gambino,R.J.y Cuomo,J.J., (1978), *J.Vac.Sci.Technol.*, 15, pp296.

Gleick P.H., (2001), Making every drop count, *Scientific American*, Vol.284, No.2.

Goodenough J.B., (1971), *J. Solid State Chem*, Vol.3, pp 490.

Granqvist C.G, (1991), *Materials Science for Solar Energy Conversion Systems*, Pergamon Press.

Hass, G., Heaney, J.B., Hunter,W.R, (1982). Reflectance and preparation of front surface mirrors for use at various angles of incidence from the ultraviolet to the far infrared. En: *Physics of Thin Films,Advances in Research and Development*, Editado por: Hass G., Francombe M.H. y Vossen J.L.; Vol. 12; Academic Press, E.U.

Hansen S.D. y Aita C.R., (1985), *J.Vac.Sci.Technol.* A3, pp660

Hollands K.G., Raithby G.D y Konicek L., (1975), Correlation equations for free convection heat transfer in horizontal layers of air and water, *Int. journal of heat and mass transfer*, 18, pp879.

Jones, R.E (1968).et.al., *J.Vac.Sci.Technol.*,5:84.

Johnson T.E, (1991), Low-e glazing design guide, *Department of Architecture Massachusetts Institute of Technology, Butterworth-Heinemann, E.U.*

Karlsson J., Rubin M. y Roos A., (2001), Evaluation for predictive models for the angle-dependent total solar energy transmittance of glazing materials, *Solar Energy*, Vol.71, No.1, pp23-31.

Kivaisi R.T. y Samiji M., (1999), Optical and electrical properties of vanadium dioxide films prepared under optimized RF sputtering conditions, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol.57, No.28, pp141.

Kusano E., Theil J.A. y Thornton J.A., (1988), *J.Vac.Sci.Technol.*, A6, pp.1663.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

- Kusano E. y Theil J.A., (1989), Effects of microstructure and non stoichiometry on electrical properties of vanadium dioxide films, *J. Vac. Sci. Technol*, A7, No.3, pp1314.
- Kiyotaka y Wasa, Shigeru Hayakawa (editores), (1992), *Handbook of sputter deposition technology: principles, technology and applications*. Noyes Publications, E.U.
- Lampert.C.M y Granqvist.C.G., (editores), (1989), *Large Area Chromogenics: Materials and Devices for Transmittance Control*, SPIE Institutes for Advanced Optical Technologies., E.U.
- Lampert C.M., Deb S.K., Granqvist C.G., (editores), (1995). *Optical materials technology for energy efficiency and solar energy conversion XIV*, SPIE Proceedings Series, Vol.2531., Julio, E.U.
- Lampert C.M. (editor), (1995), *Solar Energy Materials and Solar Cells*. Volumen 39, No.2-4, Diciembre 1995, First International Meeting on Electrochromism, Número especial. Elsevier, Holanda.
- Lee M.H, Kim M.G. y Song H.K., (1996a), Thermochromism of rapid thermal annealed VO₂ and Sn-doped VO₂ thin films, *Thin solid films*, No.290-291, pp30
- Lee M.H., Kim M.G., (1996b), RTA and stoichiometry effect on the thermochromism of VO₂ thin films, *Thin solid films*, No.286, pp219
- Maissel L.I. y Glang R.(eds), (1970).*Handbook of Thin Film Technology*; McGraw-Hill, New York, USA.
- Martínez I., (1997), *Fuentes alternativas de energía: Desarrollo y optimización de espejos parabólicos de aluminio de primera superficie para concentradores de energía solar*, Tesis de Licenciatura, Facultad de Química, UNAM.
- Martínez I., Almanza R, Correa G. y Mazari M., (2000), *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol.64, pp85-96.
- Meinel A.B y Meinel M.P., (1976), *Applied solar energy, an introduction*, Addison Wesley, E.U.
- Morcillo M., Almeida E., Rosales B.M., Uruchurtu y Marrocos M., (1998), *Mapas de Corrosividad Atmosférica de Iberoamérica*, CITEFA, Argentina.
- Montaigne F., (2001), A river dammed. Famed for power, stripped of salmon: what next for the Columbia river, *National Geographic*, Vol.199, No.4, pp2-33.
- Nair M.T.S., Nair P.K., Daza O.,García V., Castillo A., Arenas O., Peña Y. Y Guerrero L., (1997a). Chemically deposited thin films of sulfides and selenides of antimony and bismuth as solar energy materials, *SPIE Proceedings*, Vol.3138, pp186-196.
- Nair P.K., Nair M.T.S., Fernández A. y Ocampo O., (1989), Prospects of chemically deposited metal chalcogenide thin films as solar control coatings, *J.Phys.D:Appl.Phys.*, No.22, pp829-836.
- Nair P.K., et al.,(1997b). Formation of p-type Cu₃BiS₃ absorber films by annealing chemically deposited Bi₂S₃-CuS thin films, *J.Mater.Res.*, Vol12,pp651-656.
- Nair M.T.S. y Nair P.K., (1991), SnS-Cu₃S thin film combination: a desirable solar control coating for architectural and automobile glazings, *J.Phys.D:Appl.Phys.*, No.24, pp450-453.
- Nair P.K., Nair M.T.S., Gómez-Daza O., García V.M., Castillo A., Arenas O.L., Peña Y. y Guerrero L., (1997d). *Laminated solar control safety glass incorporating chemically deposited metal chalcogenide thin films*, SPIE Proceedings, Vol3138, pp197-203

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

- Núñez A., Nair M.T.S y Nair P.K., (2000), Estructura y composición de películas delgadas absorbedoras de PbS-CuS y ZnS, químicamente depositadas, *Memorias del Millenium solar forum 2000*, México,D.F., ANES, Septiembre,2000.
- Olgyay V., (1963), *Design with Climate. Bioclimatic Approach to Architectural Regionalism*. Princeton University Press, E.U.
- Pfrommner P., Lomas K.J., Seale C. y Kupke Chr., (1995), The radiation transfer through coated and tinted glazing, *Solar Energy*, Vol.54, No.5, pp287-299.
- Pulker H., (1984), *Coatings on Glass*, Elsevier Science Publishers, Holanda.
- Raithby G.D. y Hollands K.G., (1975), A general method of obtaining approximate solutions to laminar and turbulent free convection problems, *Advances in heat transfer*, 11,pp.265, N.Y. Academic Press. E.U.
- Ramírez, M. 1990. Construcción de Espejos de Plata de Primera Superficie para Aplicaciones en la Energía Solar, *Tesis de Maestría*, DEPI UNAM.
- Razavi.A, Bobyak.L y Fallon.P, (1990), *J.Vac.Sci.Technol.*, No.A8, pp 1391.
- Rivero R., (1988), *Arquitectura y clima*, Fac. Arquitectura, UNAM.
- Rosales B.M. y Ayllón E.S., (1980), Characterization of atmospheric corrosion products of weathering steels, *Corrosion*, NACE, 36 (7), pp 345.
- Rosales B.M. y Ayllón E.S., (1980a) "Urban-industrial atmospheric corrosion of structural steels", *Proc. Atmospheric Corrosion Symposium*, Florida, E.U., Oct., en: Atmospheric Corrosion", Ed. W. Ailor, John Wiley & Sons, Inc, 1982
- Rosales B.M. y Ayllón E.S.(1980b), "Controlling features in the atmospheric corrosion of steel", *Proceedings Atmospheric Corrosion Symposium*, Florida, E.U., Oct., en: Atmospheric Corrosion", Ed. W. Ailor, John Wiley & Sons, Inc, 1982
- Rosales B.M. y Ayllón E.S.(1980c), "Marine Corrosion of weathering steels", *Proceedings Atmospheric Corrosion Symposium*, Florida, E.U., Oct., en: Atmospheric Corrosion", Ed. W. Ailor, John Wiley & Sons, Inc, 1982.
- Rosales B.M, (1997), "*Mapas de Corrosividad Atmosférica de Argentina*", CITEFA, Argentina.
- Rosnagel,S.M., Cuomo,J.J., Westwood,W.D. (eds.). 1990. Handbook of plasma processing technology: fundamentals, etching,deposition and surface interactions, Noyes publications,New Jersey,USA.
- Rubin.M, Von Rottkay. and Powles.R, (1998) *Window Optics*. Solar Energy, Vol 62,Nº,pp.149-161,Elsevier science Ltd.
- Salmang.H, (1962), *Fundamentos Físico-Químicos de la Fabricación del Vidrio*, Editorial Aguilar, Ciencia y Técnica, España.
- Sayigh A. y Hamid Marafia A., (1998), Thermal comfort and the development of bioclimatic concept in building design, en: Gallo C., Sala M. y Sayigh A.M.M., editores, *Architecture Comfort and Energy*, Pergamon. Reino Unido.
- Secretaría de Energía, (2000), *Balance Nacional de Energía*, Gobierno de la República, México.
- Sequeda F.O., (1986), *Sputter deposition and ion beam processes*, IBM Research Lab., San José, Ca, E.U., Apuntes del curso patrocinado por Soc.Mex. de Ciencia de Superficies y Vacío y el CINVESTAV, Mzo 19-20, Cd. de México.

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

- Shigesato Y., Enomoto M. y Odaka H., (2000), Thermo-chromic VO₂ films deposited by RF magnetron sputtering using V₂O₃ or V₂O₅ targets, *Jpn.J.Appl.Phys.*, Vol.39, pp6016-6024.
- Siegel R. y Howell J.R., (1992), *Thermal radiation heat transfer*, Hemisphere publishing Co., Tercera Ed., E.U.
- Smilgys R.V, Wallace S.P. y Kennedy C.E., (2001), Progress toward roll processing of solar reflective material, *Memorias de Solar Forum 2001, Solar Energy: the power to choose*, Abril 21-25, Washington D.C., E.U., ASME.
- Stephen M.R., Cuomo J.J. y Westwood W.D., editores, (1990), *Handbook of plasma processing technology. Fundamentals, etching, deposition and surface interactions*, Noyes publications, New Jersey, E.U.
- Swirbul C., (2001), US hydropower dams: environmental solution or problem?, *Refocus*, ISES-Elsevier, Junio 2001, pp18.
- Watts,J.F., (1994), X-Ray photoelectron spectroscopy., *Vacuum*, No. 45, pp652-671.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN