

2ej
22

Universidad Nacional Autónoma de México
Facultad de Química

TRABAJO MONOGRAFICO

METODOS DE PREPARACION DE SEMICONDUCTORES PARA
CELDA Y COLECTORES SOLARES A TEMPERATURAS
INTERMEDIAS

GERARDO CORNEJO BARRAGAN

INGENIERO QUIMICO

1 9 8 6



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

INDICE .

	PAG.
CAPITULO I	
INTRODUCCION.....	5
CAPITULO II	
RADIACION SOLAR.....	11
TABLAS.....	13
CAPITULO III.	
SEMICONDUCTORES INVOLUCRADOS Y PROPIEDADES.....	17
CAPITULO IV	
METODOS DE PREPARACION DE PELICULAS	26
DEPOSITO QUIMICO DE VAPOR.....	27
DEPOSITO FISICO DE VAPOR.....	29
MULTICAPAS COMO ESPEJOS CALIENTES.....	31
RECUBIERTO EN MAGNETRON.....	32
ESQUEMAS.....	37
CAPITULO V	
PROPIEDADES DE PELICULAS FORMADAS.....	39
IMPLANTACION IONICA.....	43
OXIDOS TRANSPARENTES CONDUCTIVOS.....	44
GRAFICAS.....	50
TABLAS DE OXIDOS CONDUCTORES TRANSPARENTES.....	58
CAPITULO VI	
COMPARACION DE METODOS.....	59
COMPARACION A NIVEL PROCESO.....	62
ESQUEMA	64

CAPITULO VII.

APLICACION EN CELDAS Y COLECTORES.....	65
ACCION DE LA LUZ SOBRE LOS MATERIALES.....	72
CELDAS SOLARES.....	75
MEDICIONES.....	76
RESULTADOS.....	77

CAPITULO VIII.

TRANSFERENCIA DEL CALOR ABSORBIDO.....	80
TRATAMIENTO MATEMATICO DEL BALANCE DE CALOR	81
EFICIENCIA DEL COLECTOR.....	82
FLUJO DE CALOR DE UN COLECTOR A PERMANENCIA FINITA... ..	85
FLUJO DE FLUIDOS.....	86
COLECTOR IDEAL.....	88
TUBO CORNING.....	91

CAPITULO IX.

OTROS USOS.....	93
ESPEJOS REFLECTIVOS.....	94
ESPEJOS LASER.....	96
FILTROS DE CORTE.....	98
FILTROS DE LINEA.....	100
INDUSTRIAS EN MEXICO.....	104
CONCLUSIONES.....	107

CAPITULO X.

BIBLIOGRAFIA.....	108
-------------------	-----

Capitulo 1
INTRODUCCION.

En el mundo la sustitución del petróleo como energético responde a que es un recurso no renovable , así se busca la forma de aprovechar la energía solar como un medio para obtener energía.

DESARROLLO HISTORICO

Desde años atrás Florida y California son los primeros que están en el mercado de la energía solar, en la formación de bases de (COLECTORES) usados para calentamiento de agua desde 1920 a 1940 .Estos estados¹ ganaron popularidad cuando instalaron decenas de calentadores de agua solares .

Hoy en día estos calentadores son usados ampliamente en Japón, Israel y Europa .

De 1939 a 1955 los pioneros de casas solares con aplicación de colectores solares y quienes a partir de entonces las han perfeccionado, trabajaron en el Instituto de Tecnología de Massachusetts, bajo la dirección del Dr. Godfrey L. Cabott .

Gran parte de la teoría de colectores solares usada hoy en día se deriva de los experimentos de H.C. Hottel, B.B. Woertz y A. Whillier² .

En 1956 se aplica a un edificio el sistema casa solar a gran escala, reteniendo el calor empleando una superficie absorbente de gran tamaño en un colector solar mediante fluidos negros, aplicando un flujo através de tubos paralelos (a velocidad cte.) en un tanque de almacenamiento de agua se guarda el liquido calentado durante el dia, de tal manera que se puede aprovechar su energia calórica en la noche; el colector cuenta con una bomba que empuja el liquido al colector durante el dia. El area de los colectores solares para el uso en una casa mediana de 5 miembros debe ser de aproximadamente 50 m^2 .³

En 1957 George Lof , Ingeniero Quimico de Denver, Colorado construyó la primera casa solar que involucra colectores de " Aire Activo " .² Dos años antes Harry Tomason en Washington D.C. realizó trabajos en energia solar y fabrico⁴ colectores solares para aplicacion a una casa solar con doble cubierta de vidrio pulido de manera de absorber la energia calorifica y no dejarla salir una vez absorbida siendo entonces la cubierta de vidrio un aislante que no permite salir el calor ya captado.

Hay que tomar en cuenta que los lados del colector ya son de material aislante , en este caso son de aluminio.

Estos investigadores establecieron que los factores importantes de la captación de la radiación solar son: El empleo de películas transparentes que dejen atravesar la radiación solar lo más posible, y un aislante térmico eficiente que evite las pérdidas caloríficas. Aunque el vidrio plano de 4 mm de espesor tiene una transmitancia del orden de un 80 %, es deseable el encontrar un óxido metálico ó algun otro material que transmita la radiación arriba de un 80 % .

Este material debe además de tener una buena resistencia a la intemperie de modo que no se deteriore su facilidad de captación de la radiación solar , que su método de preparación sea de un costo accesible y que sus propiedades ópticas tengan características mejores que las de un vidrio comun.

El uso de películas o capas preseleccionadas (superficies selectivas) se ha podido establecer por (G .Hack⁵) Las cuales tienen involucradas en su fabricación óxidos de metales, estos compuestos tienen una amplia aplicación en el aprovechamiento de la energía solar usandose en colectores solares como reflectores de calor . En los colectores solares su función es transmitir un alto rango del espectro solar y reflejar la radiación infrarroja².

Algunos semiconductores de este tipo mencionados anteriormente son los óxidos metálicos como : SnO_x , ZnO , Cd_2SnO_4 , CdO y que pueden ser producidos por varios métodos como: rociado r.f., evaporación física etc. Las propiedades eléctricas de éstos semiconductores ⁽⁶⁾ dependen de los tratamientos de calor que se hayan aplicado en una atmósfera reducida.

Las películas de estannato de cadmio muestran variación de sus propiedades eléctricas con respecto a la temperatura en la superficie del sustrato (homogeneidad, porosidad, uniformidad etc.). ⁽⁷⁾ Haacke ⁽⁸⁾ obtuvo por medio de rayos x datos característicos sobre el rocío de películas Cd_2SnO_4 , demostrando que se trata de películas policristalinas. Son éstas estructuras cúbicas centradas, con medidas de 9.19 \AA de lado de cada cubo. Los patrones de difracción de estas sustancias se mantienen constantes independientemente de la temperatura del sustrato pero puede haber modificaciones si cambiamos el sustrato ⁽⁶⁾.

Las presiones de trabajo al igual que el gas usado en los métodos de preparación pueden ser variados dependiendo del depósito de que se trate ⁵.

Una de las aplicaciones de las superficies selectivas se encuentra en el terreno de absorción de radiación solar.

La función de la superficie selectiva debe ser el de proveer de un material adecuado ,ya sea plano ó curvo que funcione como recubrimiento específico con las características necesarias para una efectiva absorción en el espectro visible ,(ya) que todas las propiedades eléctricas y ópticas se relacionan directamente a la morfología física del recubrimiento ó superficie.

Las propiedades de los recubrimientos de óxidos de metales dependen fuertemente de impurezas presentes y de los defectos de las capas en su fabricación .

Por lo mismo para su elaboración se emplean gases nobles o inertes como el nitrógeno y el argón.

Una celda solar es un dispositivo consistente de una union de dos semiconductores que convierten la energía luminosa (solar) directamente en electricidad.

capitulo II

RADIACION SOLAR

La permanencia de cualquier sistema térmico depende del aprovechamiento de la radiación solar.

Se sabe que hay variación durante el día de la radiación captada (amanecer-medioidia-atardecer).

Un colector es puesto de manera directa a la radiación solar, claro esta que la duración de la luz del día varia a lo largo del año debido a los cambios de estación. (2)

La atmosfera afecta apreciablemente el abastecimiento de la luz solar. Ordinariamente el polvo reduce la intensidad captada en un 10 % pero si se trata de smog esto afecta mucho más . Se pueden preparar tablas de radiación solar para diferentes localidades de un país mediante datos estadísticos de cada mes y un año, de intensidad luminosa captada .

Puede conocerse la radiación del sol a nivel extra-terrestre, entendiendo la intensidad de la energía radiada por el sol a una distancia media entre la tierra y el sol, llamandole a esta I_{sc} (constante solar) la cual ha sido estimada en 1353 W/m^2 .

Este valor ha sido determinado mediante numerosas medidas del flujo a través de la atmósfera de la radiación solar en numerosas angulos de incidencia sobares , estas medidas han sido confirmadas por aviadores, globos y pruebas espaciales . (2)

La radiación extraterrestre del sol es aproximadamente la radiación de un cuerpo negro a 5762°K (grados kelvin).

La irradiación solar extraterrestre aparente (I_0) varía cada año y cada estación, I_0 es mayor que I_{sc} en 3.5 % en los meses de enero y 3.5 % menor en los meses de junio, los valores de I_0 pueden obtenerse mediante el uso de esta constante (360/370) en la ecuación empírica .

$$I_0 = I_{sc} (1 + 0.033 \cos (360 N / 370)) \text{ ref. (1).}$$

$N = \#$ de día del año .

EFFECTO DEL ANGULO DE DECLINACION.

Cambios asociados en la altitud del sol y angulos azimutales relativos al colector solar, tambien cambios de la duración del sol en el horizonte tienen un importante efecto en la radiación recibida por un colector solar.

Como la rotación de la tierra es de 23.45 grados y debido a la translación de la tierra los polos reciben mas luz en verano y menor luz en invierno ver tabla ll y lll . La aparente rotación de la tierra del tipo axial alrededor del sol se le conoce como angulo de declinación δ , este varia de + 23.45 a -23.45 a lo largo del año. La declinación difiere año con año por lo que la ecuación es empírica para el calculo de la declinación. ⁽²⁾

$$\delta = 23.45 \text{ sen } ((N - 80 / 370) \times 360) .$$

$N = \#$ de días que van del año .

TABLA 2-1 .

MES	DIA	I_o BTu/hrft ²	I_{sc} W/m ²
ENE	1	443.79	1399
FEB	1	442.20	1394
MAR	1	437.13	1378
ABR	1	429.30	1353
MAY	1	422.86	1333
JUN	1	417.56	1316
JUL	1	415.24	1309
AGO	1	416.51	1313
SEP	1	421.27	1328
OCT	1	429.00	1353
NOV	1	435.54	1373
DEC.	1	441.56	1392

Ref: (2) Lunde J. Peter . Solar Thermal Engineering
 Jhon Wiley & Sons .

TABLA 2-2. PARAMETROS USADOS PARA ESTIMAR LA INTENSIDAD
DE LA RADIACION SOLAR.

DATEO NOMINAL	NUMERO DE DIA	GRADO INCLINA.	A Btu/hrft ²	W/m ²	B masa aire	C edime.
ENE. 21	20	-20	390	1,230	0.142	0.058
FEB. 21	54	-10	385	1,215	0.144	0.064
MAR. 21	80	0.0	376	1,186	0.156	0.071
ABR. 21	110	+11.6	360	1,136	0.180	0.097
MAY. 21	140	+20	350	1,104	0.196	0.121
JUN. 21	172	+23.45	345	1,088	0.205	0.134
JUL. 21	201	+20.6	344	1,085	0.207	0.136
AGO. 21	233	+12.3	351	1,107	0.201	0.122
SEP. 21	265	0.0	365	1,151	0.177	0.092
OCT. 21	292	-10.5	378	1,192	0.160	0.073
NOV. 21	324	-19.8	387	1,221	0.149	0.063
DEC. 21	357	-23.45	391	1,233	0.142	0.057

Ref: (2) Lunde J. Peter .Solar Thermal Engineering.

Jhon Wiley & Sons .

TABLA 2-3. DATOS DE LOS VALORES DE (N) PARA USO
EN LAS ECUACIONES ANTERIORES.

DATEO	NUMERO DE DIA (N)
17 ENE.	17
15 FEB.	46
17 MAR.	76
15 APR.	105
15 MAY.	135
11 JUN.	162
18 JUL.	199
17 AGO.	229
15 SEP.	258
15 OCT.	288
14 NOV.	318
12 DEC.	346

Ref: (2) Lunde J.Peter.Solar Thermal Engineering.
Jhon Wiley & Sons.

capitulo III
SEMICONDUCTORES DOPADOS
Y
PROPIEDADES

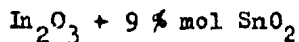
Los semiconductores buscados deben tener una superficie plana de manera que puedan tener sistemas multicapas, una capa sobre otra dejando paso a la luz solar y no dejarlo salir una vez penetrado. Por lo cual existen sistemas que constan de aplicaciones de mas de un tipo de semiconductor.(intercalado) uno sobre el otro..fig(1) Sabemos que un semiconductor es un cuerpo de conducción eléctrica intermedia entre la de los conductores y los aislantes y cuya resistividad disminuye cuando aumenta la temperatura.^{15,13}

Esto es lo que se trata de ganar, que es un aumento de temperatura lo que ayuda a la película expuesta al sol a tener una alta conductividad electrónica, garantizando a mayor temperatura una conductividad alta que beneficia a la eficiencia de las celdas solares como se ve en el capítulo VII y a los colectores^{16,14}.

a).- Películas de semiconductores que involucran arsenico y que son comunes hoy en dia ;



b).- Por conducción alta y transparencia se conoce el óxido de indio sobre un óxido de estaño (combinación)



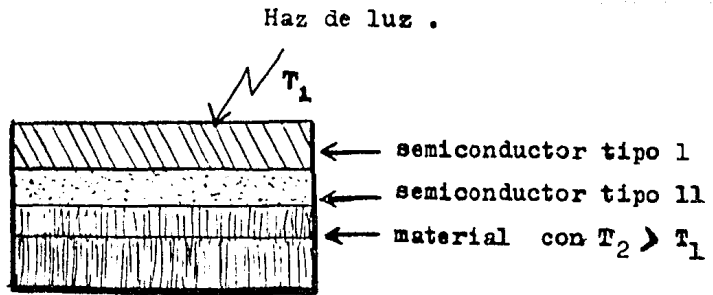
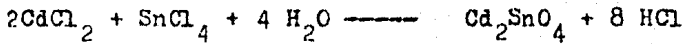


FIG. (1).

c).-Por características de resistividad y transparencia en celdas solares es de utilidad el estannato de cadmio.



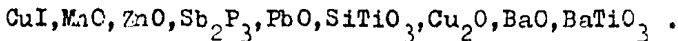
d).-Otros óxidos de menor aplicación;



Es generalmente conocido que la transmitancia solar y la reflectividad en el infrarrojo de una capa sencilla de semiconductor, esta relacionada por la concentración de portadores libres (μ) y el espesor (t). Por lo que se sabe la absorción en el rango del visible es debida a los portadores de carga libre y a los defectos en las estructuras.¹⁵

Metales refractarios pesados tienen constantes de red altas, las cuales resultan de una gradual transición de baja a alta reflectancia, es deseable tener g/W_p menor a la unidad donde (g) es la constante de red y W_p es la frecuencia del plasma.

Los hexaboratos de tierras alcalinas como el LaB_6 daran un durable espejo caliente, otros materiales no estudiados en detalle en cuanto a sus propiedades se refiere son:



Una capa de metal ($100-200 \text{ \AA}^\circ$) puede tambien funcionar como espejo caliente, metales como Au, Ag, Cu, Ni y otros dan una alta reflectancia en el infrarrojo.

Muchas de estas capas son usadas para transparencia a la ganancia solar, así como para tener características de transmisión y durabilidad, estas capas son recubiertas con un dieléctrico o semiconductor el cual esencialmente actúa como antirreflejante y lo hace en el visible.¹⁶

Un material conductor como el CdS_x : In desarrollado para celdas fotovoltaicas son muy prometedores como espejos calientes en una alta transparencia en el visible y baja resistividad (lo que es equivalente a una alta movilidad electrónica).

El plomo-antimonio es usado para dar capas de espejos calientes que aumenten la temperatura interior del vidrio. De esta manera se aprovecha la energía solar y se aplica a los edificios para tener así un clima interior más cómodo en tiempos de invierno.

Capas de Cu_2S son prometedores como espejos calientes excepto en cuanto se refiere a tener un esfuerzo mecánico (bajo) además de ser deformadas a altas temperaturas y ser de esta manera químicamente inestables¹⁶ en las atmósferas húmedas .

Los portadores de carga en un semiconductor tiene una marcada influencia sobre las propiedades opticas del medio suponiendo que el medio tiene una constante dieléctrica ϵ_g y en ausencia de portadores libres. Si tenemos portadores de carga libre en un material anteriormente dopado, las siguientes relaciones de dispersión seran aplicadas ⁽¹⁵⁾

$$n^2 - k^2 = \epsilon_g - (\mu e^2 / \epsilon_0 m^* (\omega^2 + \gamma^2))$$

rearrreglando:

$$2nh = \gamma e^2 \mu / \epsilon_0 m^* \omega (\omega^2 + \gamma^2)$$

El valor de damping () depende de la corriente directa, de la movilidad de carga (μ), $\gamma = e / \mu m^*$. La cantidad μ es la concentración de portadores de cargas libres, (e) es la carga del electron, (m) es la masa efectiva de los portadores y ϵ_0 es la constante dieléctrica. Podemos definir la frecuencia del plasma como : ⁽¹⁵⁾

$$\omega_p = ((\mu e^2 / \epsilon_0 \epsilon_g m^*) - \gamma^2)^{1/2}$$

Esto es definiendo por colocación ($n^2 - k^2 = 0$) en el primer modelo de las relaciones de dispersión, las formas o modelos son simplificados con w/w_p y γ/w_p como el parámetro del material.

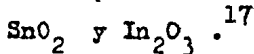
$$n^2 - h^2 = \epsilon_2 \left((1) - (1 + (\gamma/w_p)^2 / (w/w_p)^2 + (\gamma/w_p)^2) \right)$$

Para estas expresiones n y h pueden ser calculadas y el coeficiente de reflexión (R) puede ser calculado con :

$$R = \left(\frac{(n-1)^2 + h^2}{(n+1)^2 + h^2} \right) .$$

Podemos tomar la relación γ/w_p como pequeña con lo que (γ) es muy pequeño, esto quiere decir que nosotros requerimos de un medio en el cual los portadores de cargas libres tienen una mayor posibilidad del producto de la movilidad y masa efectiva. En resumen requerimos una alta concentración de portadores de cargas libres (μ) las cuales pueden ser menores de 10^{20} cm^{-3} . Esto no es fácil de encontrar en cuanto a alta concentración de impurezas se refiere ya que se requiere de una alta propiedad del material para ser impurificado fuertemente.

Estos pueden ser un ejemplo de dopado fuerte :



El In_2O_3 tiene un alto valor de movilidad para los portadores libres comparados a el SnO_2 , por lo cual mostramos un mejor resultados que se puede obtener con SnO_2 .

Otro conductor transparente Cd_2SnO_4 ha recibido atención considerable y sus coautores quieren obtener en este material transparencia y mejor conducción que la del In_2O_3 y además el estannato de cadmio (Cd_2SnO_4) es un material de costo de producción bajo con respecto al óxido de indio .^{15,16}

Ecuaciones Matemáticas Aplicadas a la evaluación de la película semiconductora optima.

Los conductores transparentes son evaluados por su transmisión óptica y su conducción, ambas tendran que ser mayores como sea posible, Haacke define al termino ϕ_{TC} como algo importante de merito .La cual es evaluada para conductores transparentes como :

$$\phi_{TC} = \frac{T^{10}}{R_s}$$

donde.... T=Transmisión óptica, R_s = Resistencia eléctrica.

Si las perdidas por reflexión para superficies transparentes son despreciables, podemos escribir a T como :

$$T = e^{-\alpha t} = I/I_0 = \text{EXP}(-\alpha t) .$$

$$R_s = 1/\sigma t$$

α =coeficiente de absorción en cm^{-1} .

t =espesor.....cm .

σ =conductividad eléctrica.

I= flujo de radiación.

Rearreglando la ecuación de la figura al mérito se tiene:

$$\phi_{Tc} = T^{10}/R_s$$

$$\phi_{Tc} = T^{10}/1/\sigma t = \frac{(e^{-\alpha T})^{10}}{\frac{1}{\sigma t}} = \sigma t e^{-10\alpha t}$$

derivando la formula con respecto al espesor, se puede obtener el espesor máximo:

$$\frac{d\phi_{Tc}}{dt};$$

para un valor máximo la ecuacion quedaria:

$$\frac{d\phi_{Tc}}{dt} = 0$$

$$\left[\frac{d\phi_{Tc}}{dt} \right] = \frac{\sigma \exp(-10\alpha t) - \sigma t \alpha (10) \exp(-10\alpha t)}{\exp(-20\alpha t)}$$

igualando a cero nos queda:

$$t_{MAX} = \frac{1}{10\alpha}$$

asi es obtenido el espesor máximo para obtener una transmitancia mayor en cualquier película.⁶

capitulo **IV**

MÉTODOS DE PREPARACION DE FÉLICULAS

1.- METODOS DE PREPARACION DE PELICULAS :

Las técnicas de depósito que se investigaron, son de dos tipos: reactivas (a), no reactivas (b) .

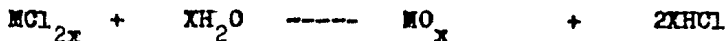
- (a) Depósito químico de vapor (hidrólisis, pirólisis).
- (a) Depósito de vapor (por evaporación física) .
- (b) Rociado en magnetron (rociado en campo magnético).
- (b) Rociado iónico .

Todos estos depósitos requieren de que su proceso sea realizado a altas temperaturas de sustratos de vidrio, en los cuales la difusión de elementos alcalinos puede ser un problema.

En general el vidrio es empleado como un sustrato experimental (cuarzo o vidrio de baja alcalinidad son usados) sin embargo el tratamiento a altas temperaturas crea difusión de iones alcalinos bajo ciertas condiciones, este es un factor limitante para el uso del vidrio en espejos calientes²¹, por su composición no controlada y eso limita su uso de un número de procesos de depósito.

(CVD) DEPOSITO QUIMICO DE VAPOR : hidrólisis .

La hidrólisis de cloruros se usa para preparar capas¹⁹ generalmente de SnO_2 y In_2O_3 bajo la siguiente reacción



Esta técnica esta disponible principalmente a sustratos de (vidrio) a altas temperaturas, impurezas alcalinas son generalmente encontradas en depósitos de óxidos originadas por el sustrato, el mayor problema asociado a esta técnica es la retorcedura del sustrato debido a: los gradientes térmicos¹⁹, la difusión de impurezas del sustrato, extracción deficiente del producto HCL obtenido de la reacción.

(CVD) DEPOSITO QUIMICO DE VAPOR : pirólisis

Se entiende por pirólisis la descomposición térmica de un compuesto organo metálico o de una sal metálica en presencia de oxígeno, bajo un sustrato caliente y bajo el paso de un gas argón donde por medio de la temperatura del sustrato es regulada la reacción se hace posible este deposito. Aqui se utilizan sustratos de vidrio con bajo contenido de carbonatos (alcalinos), usando vidrio pyrex incluso dando así mejores resultados, el proceso de pirólisis es más sensible a las impurezas de alcalinos²⁰ que los procesos de hidrólisis.

La temperatura del sustrato logrará que se pueda controlar la reacción, ademas debemos contar con una atmósfera de argón en la camara donde se verifica la reacción, al igual que en los depósitos por hidrólisis, debemos contar tambien con un sustrato libre de impurezas alcalinas ya que de lo contrario se impide el depósito de la superficie transparente.¹⁹

Los parámetros ; temperatura del sustrato y flujo de argón en la cámara, debidamente controladas inhibirán la nucleación en la fase gas resultando depósitos adherentes, bajo esta técnica se obtienen capas de compuestos como el SnO_2 con resistencia de $1.5 \ \Omega / \text{cm}$ y $T_{\text{solar}} = 0.85$, depositadas con flujos de $500 \ \text{A}^\circ / \text{min}$ siendo necesario mantener la temperatura del sustrato en $350 \ ^\circ\text{C}$. Otro ejemplo de pirólisis lo constituye el depósito de estanato de cadmio mediante la descomposición de la sal de CdCl_2 y SnCl_4 , a una temperatura de sustrato que varía desde 370 a $450 \ ^\circ\text{C}$ consiguiendo (16) obtener depósitos con transmisión óptica promedio de 83% .

DEPOSITO POR EVAPORACION FISICA .

Por lo general el tipo de rociado más empleado es el de haz iónico. El rociado básico consiste de bajo vacío (10^{-7} torr) usando un gas inerte (argón), los iones de argón acelerados, son usados para expulsar materias de un blanco o fuente. Este material atraviesa el plasma e intercepta el sustrato por rectificación r.f. un potencial fuertemente negativo es obtenido sobre el blanco, este blanco cargado fuertemente ataca iones (+) estos tienen energía que se manifiesta en los átomos del blanco, la cual arriba al sustrato a muy altas energías, esto es por que sus fuerzas de dirección de las capas usadas (ya preparadas) en el rociado tienen una mejor adhesión que con otras técnicas, durante este proceso el sustrato puede grumarse o flotarse^{20, 21}.

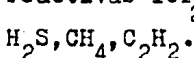
Un sustrato flotado puede cargarse (+) o (-) ya sea dependiendo fuertemente de las condiciones de depósito, en general un potencial (+) hará que decrezca la capa debido a la codeposición del gas inerte, un sesgo negativo puede incrementar la pureza por lo cual se sobrenen los átomos de la superficie²⁰.

Para conseguir altos flujos de depósito se requieren densidades iónicas altas en una simple descarga de rociado, solamente un pequeño porcentaje de átomos de plasma son ionizados, para incrementar la eficiencia son usados blancos, para el caso de necesitar un blanco más grande y altos flujos de depósito, así como la geometría del blanco sea variable, se recurre al rociado por campo magnético usándose un aparato llamado (magnetron). Los magnetrones pueden ser de configuración plana o cónicas las cuales tienen un gradiente de campo magnético, en el cual el campo magnético es uniforme y ortogonal al campo eléctrico.^{20, 22}

Para un proceso a alta escala de producción de espejos calientes, la tecnología del magnetron es necesaria, la escala pequeña de un proceso de rociado es factible a nivel laboratorio e incluso como planta piloto.

Solo que esto es valido si se trata de producción pequeña y superficies a cubrir menores de 1 m^2 .

La dinámica del rociado reactivo de Sn-Sb y In-aleaciones de Sn, no esta muy bien entendida, ejemplos de atmósferas reactivas forman otras capas de óxido, las atmósferas son:



Frecuentemente en capas de $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$, se obtienen capas con baja conductividad por lo que se hace un nuevo recocido con oxígeno (postcalentamiento o tratamiento de calor) (ver capítulo cinco) esto se hace para aumentar la conducción de la película ¹⁹.

MULTICAPAS COMO ESPEJOS CALIENTES .

Depósito de multicapas de $\text{TiO}_2 / \text{Ag} / \text{TiO}_2$ han sido diseñados por investigadores del (M.I.T.) (Instituto Tecnológico de Massachusetts) para colectores solares. La capa de TiO_2 no es una capa de $1/4$ de la longitud de onda por que el índice de refracción de TiO_2 en el visible es mayor que el de la plata (Ag), el TiO_2 tiene un índice de refracción de 2.22 - 2.65 en el intervalo del visible, para hacer estas capas, el sustrato es primeramente limpiado ultrasónicamente en una solución descontaminadora comercial, lavado despues en agua desionizada y posteriormente secado con nitrógeno ²¹, el rociado empleado es del tipo r.f. (radiofrecuencia), la muestra es rociada con TiO_2 en una atmosfera de argón, ($74 \text{ cm}^3 / \text{min}$) a una presión de 10×10^{-3} Torr. durante 7.5 minutos a un potencial de $0.8 \text{ W} / \text{cm}^2$ despues con capas de (Ag) es pasado por un rociado de 35 seg a $0.4 \text{ W} / \text{cm}^2$ en argón, la ultima capa de TiO_2 es entonces procesada por otro rociado de igual forma que la primera, estas multicapas han sido ¹⁸ expuestas a 200°C por 48 horas y no existe degradación.

ROCIADO MAGNETRON .

Una baja descarga de plasma puede definirse como una región relativamente baja de temperatura del gas, en la cual el grado de ionización esta disponible por la presencia de electrones acelerados. El grado de ionización es obtenido por la formula :.....

$$\alpha = \mu_c / (\mu_i + \mu_A) \quad \dots\dots(1)$$

(μ_c)= densidad de electrones .

(μ_i)= densidad de iones .

(μ_A)= densidad del gas .

Las amplias fuerzas de coulomb entre las particulas cargadas de plasmas propensos a un compartimiento colectivo son una condición de importancia ya que para el dominio de las colisiones por fuerzas de coulomb es necesario $\alpha \gg 1.7 \times 10^{16} \sigma_{eA} T_e^2$

donde σ_{eA} es la colisión electrón átomo de la sección transversal ,la frecuencia angular del plasma es obtenida por : $\omega_p = 56.4 \mu_c^{1/2}$

otro parámetro importante es la longitud de Debye

$$\lambda_D = 7430 (T_e / \mu_c)^{1/2}$$

Esta nos da una medida de la distancia bajo la cual la salida significante de carga neutra puede ocurrir .

El plasma magnético generalmente tiene un alto grado de ionización y es mucho mas rico en el compartimiento colectivo que los plasmas que estan en fuentes convencionales planas de rociado,²¹ de donde la importancia del fenómeno colectivo bajo examen del movimiento de una simple particula provee el uso intensivo dentro del compartamiento de plasmas magnéticos .

Solamente los electrones tienen influencia significativa por las fuerzas usadas en fuentes de rociado magnético. Un electrón en un campo magnético uniforme caera a lo largo de las líneas del mismo campo con una velocidad V_1 y entran en orbita a un giro o radio de Lamoir (r_g) ($r_g = 337 \times 10^{-6} W_1^{1/2} / B$) $W_1 =$ a la energia asociada con el movimiento perpendicular del electrón a el campo con una frecuencia angular de r ($W_r = 1.76 \times 10^{11} B$). Cuando hay un componente eléctrico del campo E_1 perpendicular a B , una velocidad de caída $v_e = E_1 / B$, desarrollada en una dirección perpendicular a ambas E_1 y B ; se combina con el movimiento orbital, esto es $E \times B$.

El movimiento de un electrón acelerado y perpendicular a E y B es el ciclotrón, acelerado por el circulo de radio r_g , moviendose a una velocidad v_e , hay que recordar que $W_1 = 1/2 m_e v_e^2$ y que los electrones son emitidos desde el cátodo magnético con energias que son mas pequeñas comparadas a las requeridas por ellos, estando aceleradas desde el cátodo obscuro, por lo que el movimiento no es exactamente cicloidal²¹, ya que el campo eléctrico del rociado no es uniforme, los electrones que en el campo experimentan una caída $V_1 B_1 \times B$ es proporcional a V_1^2 , estas combinaciones con una caída directamente dirigida debido a la fuerza centrifuga asociada con una rapidez V_h y un campo identificado, por lo tanto una caída V_d existe, por lo que los electrones tienden a conservar su momento magnético μ_M ($\mu_M = m_e v_1^2 / B$) ... (2)

Así la conservación de la energía puede causar el paso de electrones en la dirección de E_1 que sera un hecho en el rociado tipo magnetron.

Cuando un campo eléctrico E_1 es aplicado perpendicularmente a un campo magnético de fuerza superior suficiente afectará a los electrones, pero no a los iones, a modo de que se tiene una densidad de corriente J_1

$$J_1 = e N_e \mu_{e \perp} E_1 + e N_i \mu_{i \perp} \vec{E}_1 \dots \dots \dots (3)$$

esta corriente fluira en la dirección E_1 y para el electrón hueco sería :

$$J_h = \omega_c / r_e J_{e1} = \omega_c / r_e e N_e \mu_{e1} \vec{E}_1 \dots \dots \dots (4)$$

La corriente por huecos fluira en la dirección $E \times B$, en la ecuación(3) la movilidad perpendicular a el campo magnético esta dada por :

$$\mu_1 = \mu / (1 + (\omega_c / \gamma)^2) \dots \dots \dots (5)$$

donde $\mu = e / (mv)$ es la movilidad en ausencia de campo magnético, a lo largo de una linea de campo (μ_1) y (γ) es la frecuencia de colisión para las especies en cuestión, (m y e) son las masas y las cargas respectivamente, los coeficientes de difusión pueden escribirse como $D = \mu Kt / e$, (K) = cte de Boltzman, por que las diferencias de masas ,electrón y iones tienden a pasar de plasma a una superficie adyacente a diferente rapidez, entonces la región espacial de carga o placa en la cual esta una de las especies excluida.

La naturaleza de la placa depende de la selección de la sección de paso de la corriente a el de la densidad de corriente a el ánodo , estableciendose en la placa del anodo una corriente con caída de voltaje .

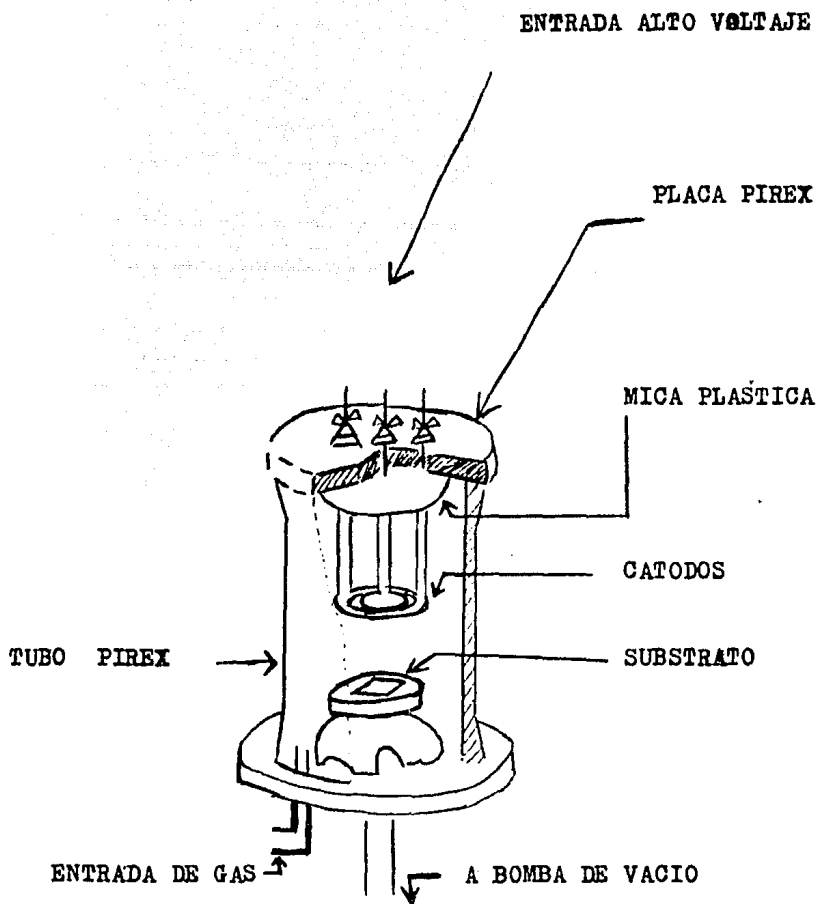
El estado de plasma es rico en fenómenos de onda, particularmente cuando esta presente un campo magnético, las ondas electrostáticas del electrón puede propagarse a lo largo de las líneas de campo, con frecuencia del orden de ω , o através de las líneas de campo con frecuencias del orden $(\omega_p^2 + \omega_c^2)^{1/2}$.

Las ondas electrostáticas del ión, pasan en todas las direcciones a una velocidad del orden de $(k T_c / m t)^{1/2}$ la caída del electrón perpendicular a el campo magnético desarrollado en presencia de un campo eléctrico perpendicular .

DEPOSITO FISICO DE VAPOR (rociado ionico) .

Desde años atras la implantacion iónica se refiere solamente a evaporación en vacio combinada con una descarga, pero ahora incluye muchos procesos donde propiamente el bombardeo iónico es utilizado durante el crecimiento de la capa, generalmente el rociado iónico es un proceso híbrido en el cual el material es evaporado termicamente.²² La implantación iónica reactiva ha sido utilizada para depositar varios óxidos sobre substratos de poliester.

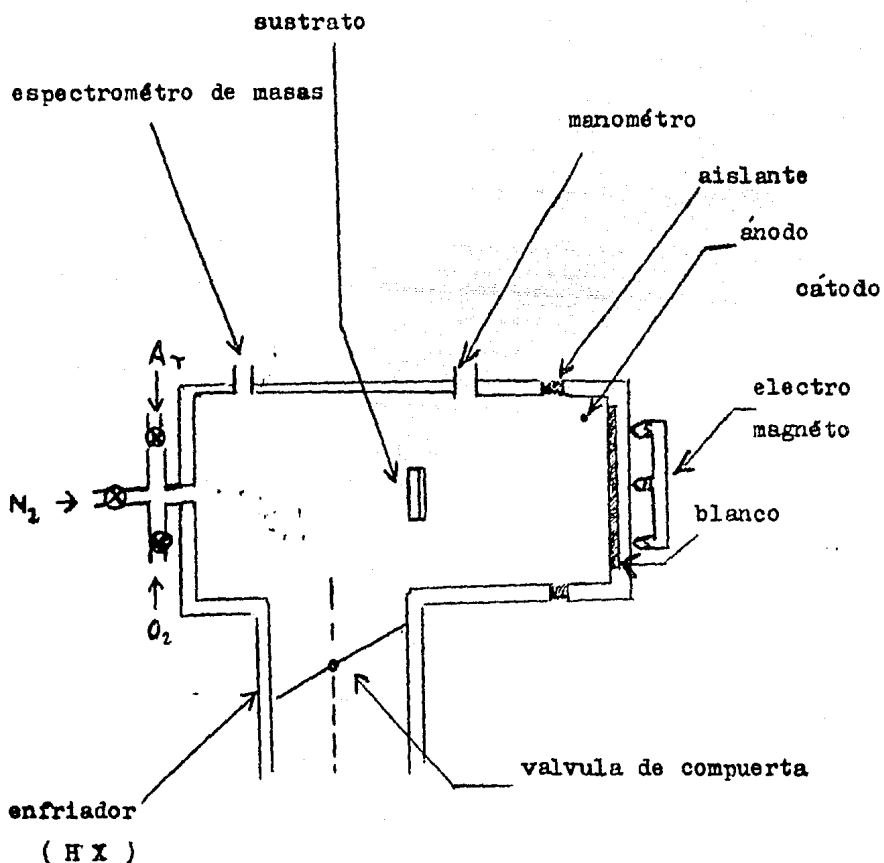
En este metodo el substrato sirve como catodo de descarga, los substratos en este metodo son generalmente de 10 cm de ancho por 250 cm de largo depositados con un flujo de 0.25 m/min, las capas son generalmente I.T.O. (pelicula de oxido de indio) las cuales presentan una resistencia de 400 / pulgada² con una transmitancia de 0.9 . (15)



APARATO DE ROCIADO MULTICATODICO.

Ref.: Sinclair W. Robert & Peters F.G.

The review of scientific instruments
 volume 33, number 7 , july 1962 .



ESQUEMA TRANSVERSAL DE UN MAGNETRON PLANO .

Ref. : J.Affinito anderson y R.R.Parsons.

J.Vac.Sci.Technol.A2(3), jul-sept.1984p(1275).

capitulo V
PROPIEDADES DE PELICULAS FORMADAS

Las películas formadas por diferentes métodos se aplican bajo diferentes condiciones dependiendo de sus propiedades de ahí que ciertos científicos les llamen (espejos calientes), estos los podemos definir como un recubrimiento selectivo a longitudes de onda que exhiben apropiada reflectancia y transmisión para la energía radiante en tres partes del espectro electromagnético (ultravioleta, parte visible, infrarrojo.)²³

Los espejos calientes presentan una transmitancia media y alta bajo el visible, también alta reflectancia a través del infrarrojo, las propiedades para el cercano infrarrojo varían de acuerdo al diseño y aplicaciones.²³

Todas las propiedades eléctricas y ópticas están directamente relacionadas a la exactitud química y morfología física de los recubrimientos, los recubrimientos óxidos dependen fuertemente de la estequiometría, impurezas y defectos de las capas, las capas metálicas son muy dependientes de la nucleación y fenómeno de coalescencia; supersaturación, subenfriamiento, energía interfacial e impurezas.²³

En todas las capas el grado de cristalización, estructura cristalina y la influencia de impurezas, influyen tanto en la conductividad eléctrica y óptica.

Todos estos procesos de depósito requieren altas temperaturas de sustratos de vidrio e influencias altas de cantidad de electrones.²⁴

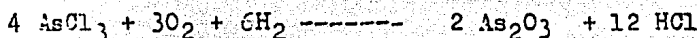
En el metodo de rociado el crecimiento de la capa, calidad y características dependen de muchos factores, incluyendo un voltaje del blanco, tamaño del blanco pureza del gas espacio entre substrato y blanco así como temperatura del blanco . La rapidez del depósito puede variar desde 10 \AA^2 a 1000 \AA^2 por minuto.

El rociado de blancos r.f.(compuestos no conductivos)) pueden ofrecer un alto control de la estequiometria de la capa de la cual no sera necesario un recocido a alta temperatura, uno de los más fuertes problemas con este tipo de blanco es que ellos estan sujetos a la contaminación debida a su porosidad, tanto el In_2O_3 y el SnO_2 son higroscópicos y susceptibles a contaminantes acuosos resultando necesario un prerociado del blanco,²⁵ debido al calentamiento del blanco es necesario un sistema de enfriamiento, bajo un rociado reactivo a alta presión una formación de compuesto en la superficie del blanco se va formando dando así los atomos ya rociados (chisporroteados) para dirigirlos al substrato, frecuentemente en capas de In_2O_3 y Sn, hay incrustaciones metálicas durante el rociado d.c., lo que un recocido con oxígeno se puede utilizar para imponerle la transmisión (conductividad necesaria),²⁶ así las bajas resistividades son obtenidas por subsecuentes tratamientos caloríficos, descargas con oxígeno puro han sido usadas para decrecer la resistividad de las capas de $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$.²⁵

PROPIEDADES DEL VIDRIO ARSEENICO SILICATO (películas).

Las películas son formadas mediante el sistema CVD (deposito de vapor químico), dichas películas consisten de 5 a 20 % en mol de As_2O_3 y las velocidades de deposición son altas de $1000 \text{ \AA} \text{ min}^{-1}$. ^{ref.29}

Las propiedades son determinadas en función de la composición de la película.



El vidrio arsenico silicato fue preparado sobre silicio en un (cvd) con gas argón y mezclas de $SiH_4-AsCl_3-O_2$ a $450^\circ C$, las películas tienen un espesor de 8000 \AA , un horno tubular horizontal de cuarzo es usado para calentarse y tratar las películas depositadas en un flujo atmosférico de argón los tiempos de tratamiento de calor son del orden de 10 minutos. ^{ref.18}

La morfología superficial de las películas tratadas con examinadas por la técnica de microscopio electrónico ver figura 1.

Las temperaturas de tratamiento del óxido (As_2O_3) son del orden de $1100^\circ C$ obteniéndose un alto rendimiento del óxido depositado sobre el sustrato. ¹⁸

PROPIEDADES DE LA IMPLANTACION IONICA.

Las propiedades de las capas encontradas por esta tecnica son similares a las de un rociado (r.f.) durante el rociado de las capas de $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ precipitados (60 m μ de largo) se obtienen bajo condiciones adversas, su presencia es correlacionada con el decrecimiento de la capa debido a un sustrato sucio, el recocido y agente de reduccion como el 2 % de solucion de pirogalol se utilizan para preparar capas subestequiometricas en las altas capas conductivas.²⁶

La absorcion optica puede moverse cuando la concentracion de portadores cambia de 10^{19} a $8.2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. para la pelicula de $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$, ademas se reporta que $n = 0.43\mu$ a altas concentraciones, la composicion de las capas opticas de ITO dada por $\text{In}_{1.9}\text{Sn}_{0.1}\text{O}_3$ con un espesor de 0.24 μ tienen una transmitancia de : $T_{\text{vis}} = 0.85$, estas capas presentan una estructura del tipo BCQ, el mejor deposito tiene una temperatura entre 500-700 °C con flujos de 0.3 m μ / min. La presencia de oxigeno durante el rociado reactivo tiene un gran efecto sobre la optimizacion de las capas de $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$, un estrecho rango de presiones desde 3×10^{-5} a 4×10^{-5} torr con resistividades de $3 \times 10^{-4} \text{ cm}$ y una $T_{\text{vis}} = 0.9$ es obtenida, las mejores propiedades opticas y electricas ocurren cerca y por debajo de la concentracion critica de O_2 .²⁷

OXIDOS TRANSPARENTES (CONDUCTIVOS).

Las películas de óxido de indio (ITO) generalmente exhiben una reflectividad superior en el infrarrojo debido a una alta densidad electrónica, el ITO es una película de óxido de indio, la capa tiene un 10 % de sustitución atómica, la presencia de una deficiencia de oxígeno da una capa de transmisión alta, los efectos de una atmósfera de oxígeno durante el recocido de In_2O_3 son investigados ya que el recocido puede actuar para inducir oxígeno vacante.²⁸

Las propiedades eléctricas del ITO se han investigado y se ve que la concentración de los electrones de conducción es modificada mediante un tratamiento de calor entre $n_e = 10^{17}$ y 10^{20} cm^{-3} ($T=300 \text{ }^\circ\text{K}$), la dependencia de la concentración y de la temperatura, por la concentración entienda (atómicamente sustituido), por movilidad electrónica (intenso esparcimiento en los centros de carga imperfectos, los cuales son cristales en desorden.²⁸

La absorción intrínseca⁽²⁸⁾ es también influenciada por este desorden, este artículo detalla las propiedades eléctricas y ópticas de las películas de In_2O_3 ²⁸ las cuales son preparadas por reactivo (chisporroteo), algunas de estas películas tienen conductividades eléctricas arriba de $100 \Omega \text{ cm}^{-1}$,⁻¹ investigaciones eléctricas preliminares hechas por M.I.T. en el interior de un mismo cuarto a la misma temperatura demostraron unas películas con movilidad de $10 \text{ cm}^2 / \text{Vs}$.

En la formación de la película el desorden es llevado por la estructura particular de In_2O_3 , la movilidad baja de electrones es el resultado de las propiedades de la película (propiedades físicas).²⁷

En un rociado cilíndrico enfriado por agua con un gas de composición (argón y oxígeno) (80/20), el óxido de indio puede ser depositado sobre un sustrato de cuarzo, con una presión del gas en un intervalo de (0.06-0.2) Torr. La potencia durante la descarga es de 80 Watts .²⁸

La densidad electrónica de la superficie formada depende de la composición del gas del proceso de deposición. La conductividad eléctrica y el coeficiente de Hall son medidos en vacío entre 80 y 400^oK , el medido efecto Hall es debido a que se busca saber si el conductor es del tipo n ó p , las medidas ópticas de las películas de (ITO), empiezan por las constantes ópticas en el visible y región ultra violeta, la transmitancia y reflectividad de las películas, son medidas por el ángulo de incidencia normal el cual es de 5^o, una lámpara de deuterio (350) n.m. es usada, la radiación incidente es atravesada por un doble monocromador con prismas superpuestos, las constantes ópticas de los ejemplos de superficies pulidas no necesitan ser precalentadas, determinándose de acuerdo a la ecuación¹⁵ de Murmann.

$$K = 1/d \left(\ln(16nT^2 n_s^2 / D(n_s + 1)^2 (n_s + n_t)) \right) -$$

$$\dots D \left((n_t^2 - n_s^2 + 1) n_s^2 - n_t^2 \right) / 8 n_t n_s^2 \cos \gamma d$$

n_s, n_t = índice de refracción de el ejemplar y del sustrato respectivamente .

$$\gamma = 4\pi n_s / \lambda$$

se puede simplificar la ecuación viendo la dependencia de la temperatura con la constante de absorción'.

$$dK/dT \approx (1/dD) (dD/dT). \quad \text{ref. 15}$$

se puede ver de gráficas corridas que la concentración de Hall es una función del recíproco de la temperatura, a la vez la movilidad de Hall es función de la temperatura.

Esto se ve en la forma de las curvas de la gráfica **II** para ejemplares a, b, la movilidad de Hall de la concentración de electrones, incrementa con la temperatura.

Una propiedad es que μ_H disminuye con el incremento de n_H .
La ecuación que describe a μ_H es:

$$\mu_H = (1.32 \times 10^4 \text{ cm}^2 \text{ } ^\circ\text{K} / V_s T) \exp(-0.08 \text{ eV} / KT)$$

Las constantes ópticas n_s y K (de películas de) ITO en el espectro visible y U.V. son una función de la energía del fotón ($h\nu$). ver fig. 111...ref 15.

El rociado cilíndrico se usa frecuentemente para obtener (ITO), para espesores mayores que 1 mm se presentan pérdidas de adherencia durante el depósito, fuerzas de compresión de $\bar{\sigma} = 1,81 \times 10^{10}$ dinas/cm² se han encontrado.

PROPIEDADES DEL ESTANATO DE CADMIO.

Capas amorfas fueron hechas por rociado r.f. (radio frecuencia) a partir de un compuesto policristalino (Cd_2SnO_4) como blanco, ambas propiedades eléctricas y ópticas pueden ser alteradas por tratamientos de calor. Capas de alta conductividad fueron obtenidas por rociado en argón o por subsecuentes calentamientos a 200-300°C por 2 a 30 minutos en atmósferas reducidas, la anchura de banda se ha estimado en 2.06 e.v. pero se puede trasladar hasta 2.85 e.v., el estanato de cadmio tiene un espesor crítico (no más pequeño) de 0.3 μ donde la reflectancia en el infrarrojo decae, capas cristalinas de baja resistividad se han realizado por rociado r.f. a una presión de 5×10^{-3} Torr. en vidrio, donde sus conductividad fue baja ($10 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) un tratamiento de posdeposición en atmósferas de (argón/ CdS) a temperaturas que van de un rango de 600 a 700°C cambia la absorción, usando una potencia 600 W. y 13.6 Mhz de radio frecuencia.

Las películas de estanato no tienen homogeneidad en su superficie, pero esta se puede aminorar si se eleva la temperatura del sustrato.

Claro esta que una variación en la velocidad de flujo de la solución logre que las sales no se depositen en un orden y que a mayor velocidad la topografía sea de menos uniformidad, por que las sales metálicas tienen mas facilidad de mezclarse uniformemente a velocidades lentas del orden de 1.5 a 1.8 c.c. /min.³⁰ Las propiedades ópticas se investigaron por difracción electrónica, las películas del óxido preparado han sido removidos por uso de HF, los patrones de difracción fueron obtenidos por uso del microscopio electrónico (JOEL 200) a una temperatura de sustrato de 430 °C , las películas son formadas por una estructura policristalina, con estructura cubica y lados constantes de 9.20 Å^o , los patrones de difracción tienen la misma forma independientemente de la temperatura del sustrato y de las velocidades de flujo de la solución, las propiedades ópticas fueron obtenidas transmitiendo luz a través de las películas,²⁶ la cual fue medida con un espectrofotómetro (COLEMAN EPS-3T Hitachi) de doble haz, con el ejemplo de un lado y en el otro vidrio pyrex, ver fig. 1V. Las curvas de transmisión óptica se pueden mostrar como una función de la velocidad de flujo y un espesor de película variable. ver fig V.³⁰

PROPIEDADES ELECTRICAS .

Para las medidas eléctricas los ejemplos fueron conectados con 4 contactos de indio depositados por evaporación a vacío, las medidas fueron hechas bajo sombra y expuestas también a la luz y no se encontro diferencia en los resultados, si suponemos que la conductividad eléctrica en el plano de la película puede ser calculada por cuatro puntos los resultados de conductividad eléctrica se demuestran en la fig. VI1.

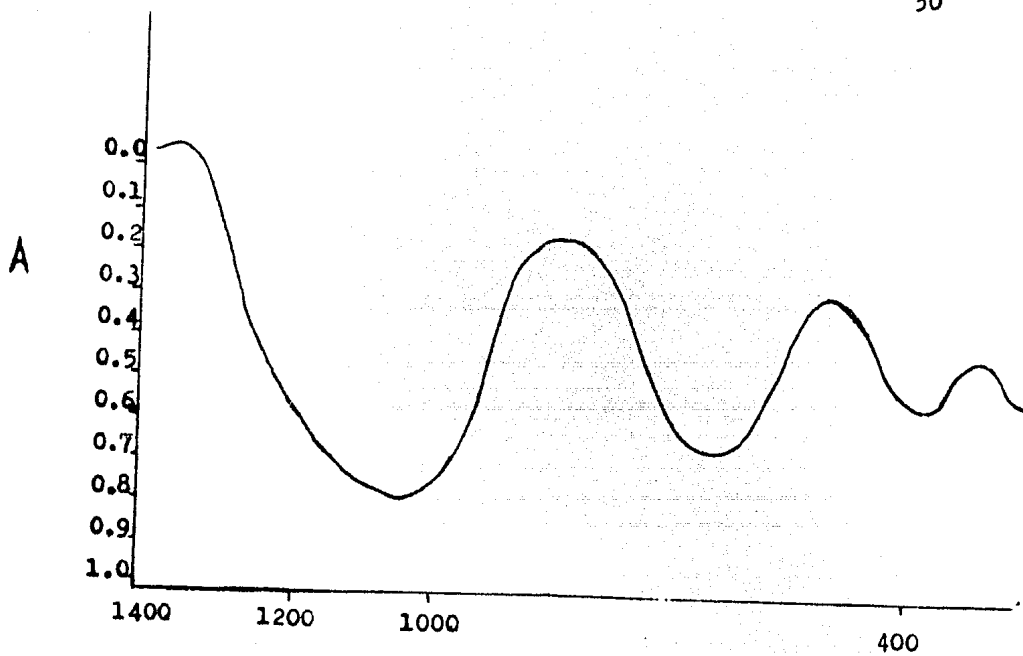
En la figura VII se encuentra un cambio subitito cuando se cambia la temperatura del substrato de 416 a 430 °C las medidas del efecto Hall fueron tomadas para conocer la concentración mayor de portadores . ver figura VIII.

Las medidas de conducción eléctrica como una función de la temperatura fueron hechas en un rango de 100 a 300 °K , obteniendose una linea al graficar ver fig X. La dependencia de la conductividad por la temperatura se obtiene por la siguiente ecuación ³⁰:

$$\sigma = \sigma_1 \exp \left(-\frac{\Delta E_1}{2KT} \right) + \exp \left(-\frac{\Delta E_2}{2KT} \right) .$$

con $E_1 = 0.044$ eV , $E_2 = 2.88$ eV.

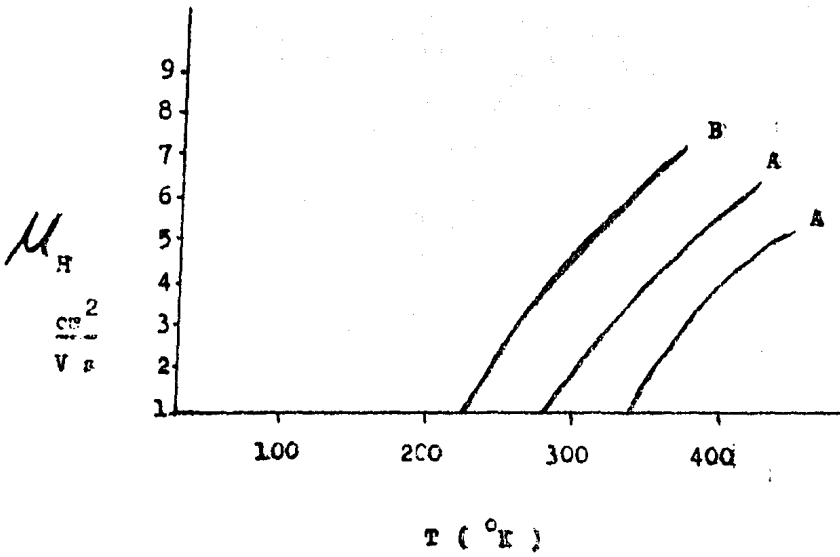
Aqui las pendientes llevadas por las energias de activación , son asociadas por la energía de activación de los donadores, a una baja T_B la conductividad es controlada por (n). Los ejemplos producidos a altas temperaturas tienen una alta conductividad adecuada para su uso en las celdas solares, para probar esta propiedad las películas son sujetas a un tratamiento de calor por un tiempo de 10 minutos, la figura XI demuestra la dependencia de la resistividad con la temperatura en el tratamiento de calor, para los ejemplos producidos a altas temperaturas el cambio en la curva no es apreciable, pero en casos a temperaturas de 270°C se obtiene una calidad óptica y eléctrica deficiente, las películas de (ITO) tienen por lo general un alto indice de refracción y al combinarse con dióxido de silicio en capas alternadas se obtiene un resultado de transmitancia del 90 % con una lambda de 1050 n.m. con un espesor de película de 40 n.m.



(Absorbancia del vidrio arsenosilicato)

ref. D.B. Fraser y H.D. Cook
J. Electrochem Soc. , Vol 119, N10, 1972.

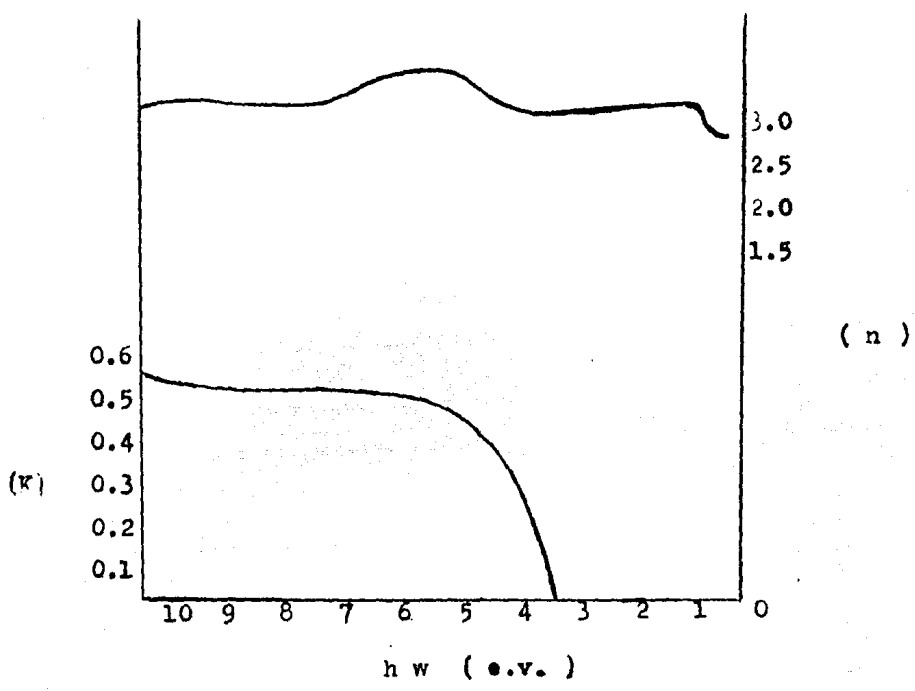
figura 1 .



Ecivilidad (Hall) Vs Temperatura

ref. Muller H.K. Phys. Stat. Sol. 27,723 (1968)

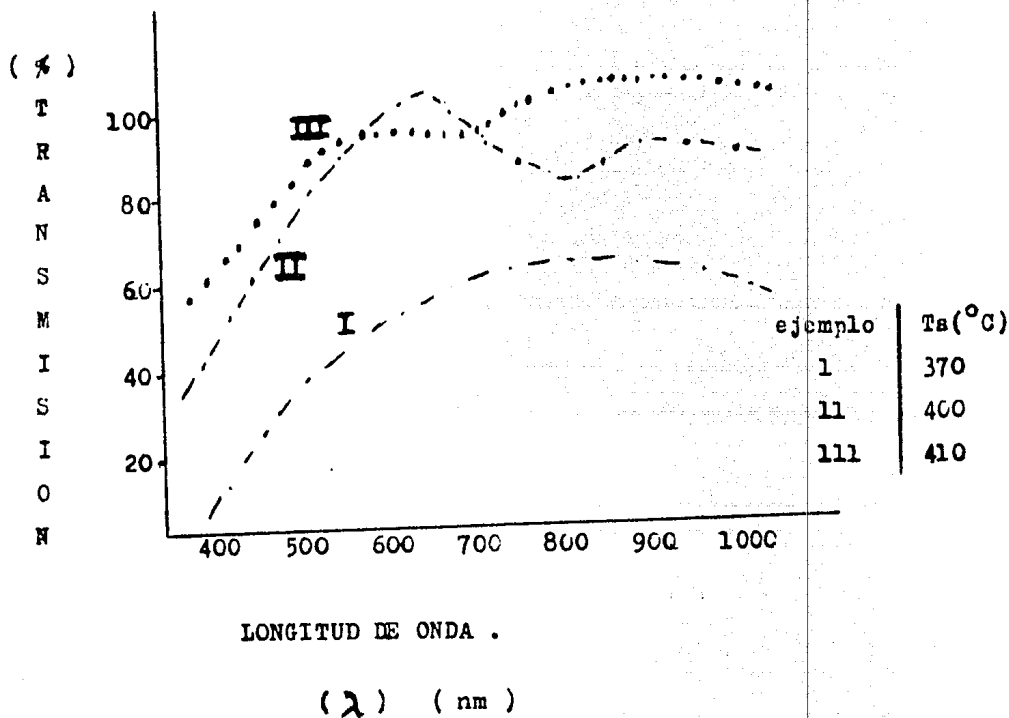
figura 11.



constantes ópticas vs energía del fotón

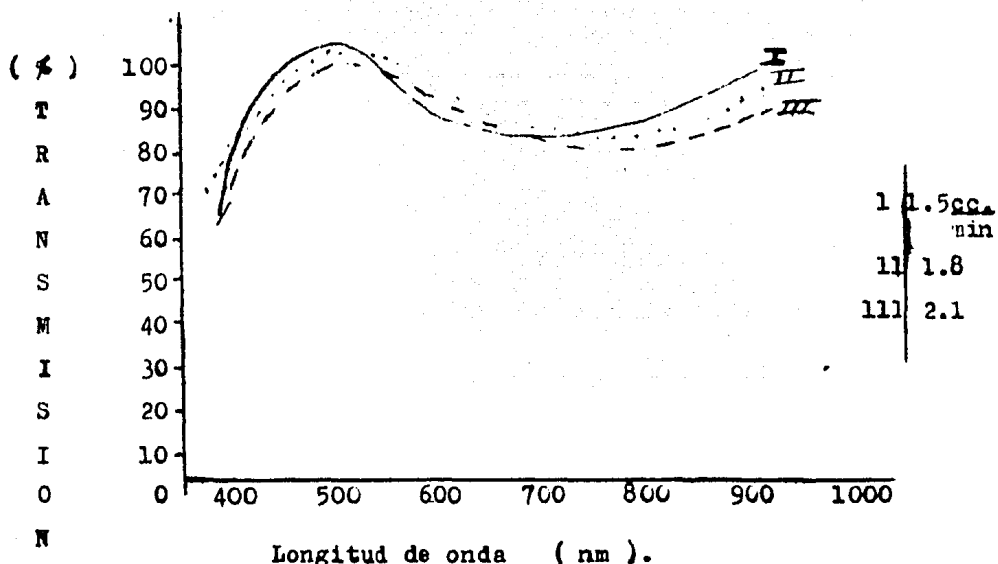
ref. Muller H.K. Phys.Stat.Sol. 27,723 (1968).

figura 111.



Curvas de transmisión óptica (350-990)
 ref. Ortiz R. Armando I.I.M. U.N.A.M. (1981)

figura 1V.



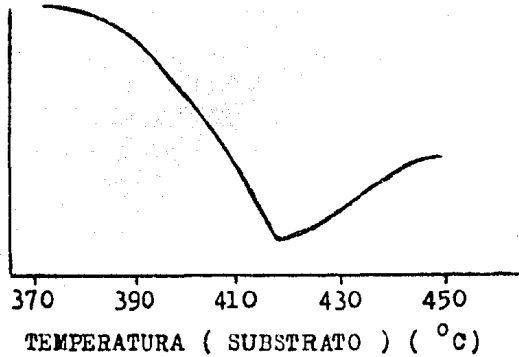
Longitud de onda (nm).

Curvas de transmisión ópticas para películas de estannato de cadmio como una función de la velocidad del flujo de la solución.

ref. Ortiz R. Armando I.I.M. U.N.A.M.(1981)

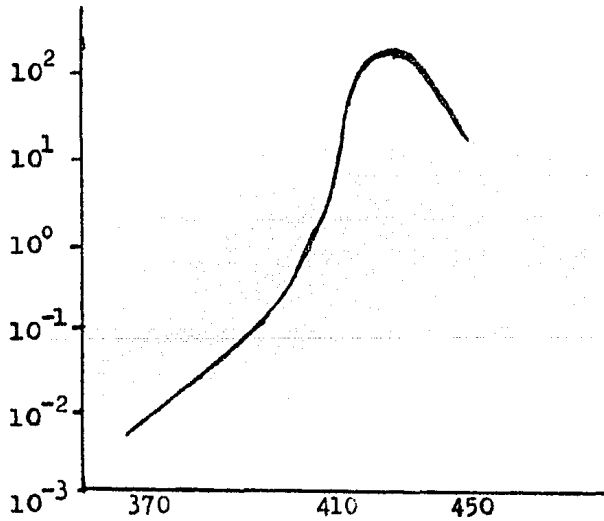
figura V .

E P .30
 S E .28
 P L .26
 E I .24
 S C .22
 O U
 R L
 A
 (μ)



espesor de pelicula del estanato de cadmio
 como funcion de temperatura del substrato.
 ref. Ortiz Armando I.I.M. U.N.A.M.1981
 figura VI.

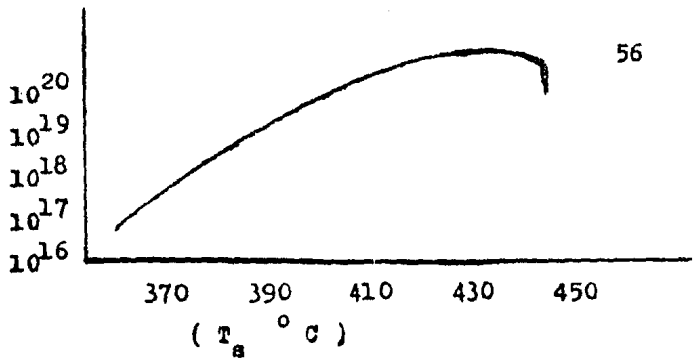
C E
 O L
 N E
 D C
 U T
 C R
 T I
 I C
 V A
 I
 D
 A
 D
 ($\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$)



TEMPERATURA DEL SUBSTRATO T_S (°C)
 conductividad electrica de películas
 de estanato de cadmio como una función
 de la temperatura del substrato
 ref. Ortiz Armando I.I.M. U.N.A.M. (1981)
 figura VII.

C DE P
O O
N R
C T
E A
N D
T O
R R
A E
C S
I
C
N

(η)
(cm^{-3})



TEMPERATURA DE SUBSTRATO.

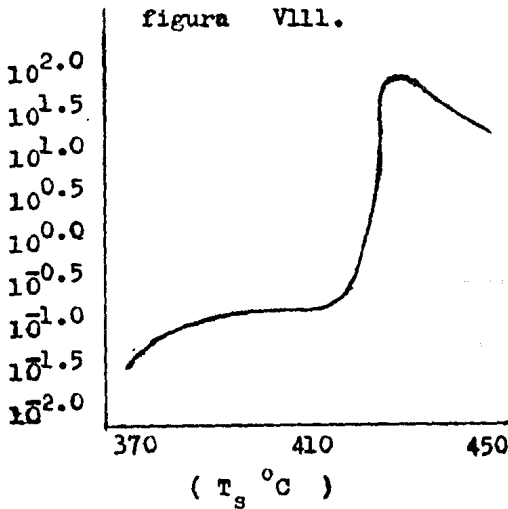
Concentración de portadores de una película de estanato de cadmio como función de temperatura de substrato

ref. Ortiz Armando I.I.M.U.N.A.M. (1981)

figura VIII.

M E
O L
V E
I C
L T
I R
D O
A N
D I
C
A

(μ)
(cm^2)
VOLT-sec



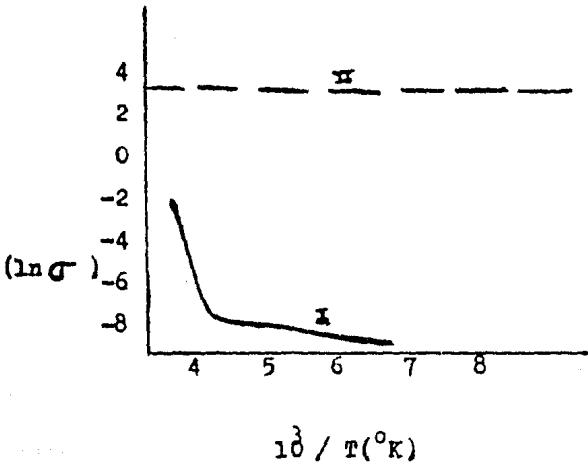
TEMPERATURA DE SUBSTRATO

Movilidad electrónica de estanato de cadmio como una función de la temperatura del substrato.

ref. Ortiz Armando I.I.M. U.N.A.M. (1981)

figura IX.

C
E
O
L
N
E
D
C
U
T
C
R
T
I
C
V
A
I
D
A
D



1 $T_B = 370^{\circ}C$
2 $T_B = 430^{\circ}C$

INVERSO TEMPERATURA.

Conductividad electrica Vs inverso de temperatura.

ref. Ortiz Armando I.I.M.U.N.A.M. 1981
figura X .

R
E
E
L
S
E
I
C
S
T
R
I
I
V
C
I
A
D
A
D

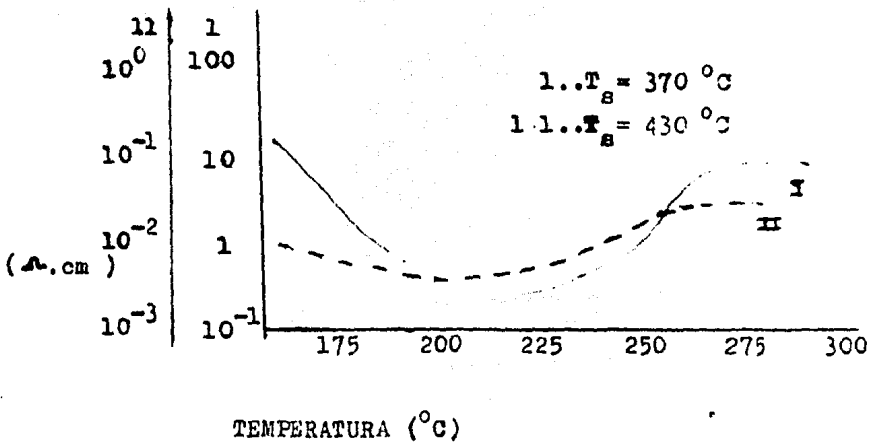


figura XI.

Curvas obtenidas en el tratamiento de calor.

ref. Ortiz Armando I.I.M.U.N.A.M. (1981)

OXIDOS CONDUCTORES TRANSPARENTES

MATERIAL	TECNICA DE DEPOSITO	RESISTENCIA Ohm/sq.	MOVILIDAD cm ² /v -seg	DENSIDAD DE PORTADORES cm ⁻³	ANCHURA DE BANDA eV.	T _{VIS.}	T _{SOLAR}	ϵ_{IR}
In ₂ O ₃	Evaporación Reactiva en vacío 420° C	89	72	4 x 10 ²⁰	-	0 0-6	-	-
In ₂ O ₃ :F	Depósito de vapor químico	18	-	-	-	-	-	0.75, 7-15 μ m
In ₂ O ₃ :Sn	Hidrólisis con spray. C U.b.	10	30	5 x 10 ²⁰	-	-	0.8-0.9 (0.3-1.5 μ m)	-
In ₂ O ₃ :Sn	Sputtering con radio frecuencia en Argón 600° C	6	-	-	-	-	0.85)AM2)	0.081, 121° C
In ₂ O ₃ :Sn	Sputtering con radio frecuencia reactivo en O ₂ -Ar a 400° C	10	40	5 x 10 ²⁰	-	-0.8	-	-0.82
SnO ₂	Hidrólisis con spray	212	32	8-4x10 ¹⁹	-	-	-	-
SnO ₂	Pirólisis con spray a 460° C	-	20	6 x 10 ²⁰	-	0.87-0.89	0.77	-
SnO ₂ :F	Hidrólisis con spray y barrido a 400° C	9-2	-	-	-	0.85 (0.4- 0-7 μ m)	-	(0.2)
SnO ₂ :Sb	Depósito con vapor químico, organo me- tálico	50-150	23	1-2x10 ²⁰	-	0.85-0.91	-	-

capitulo VI
COMPARACION DE METODOS

El rociado tiene considerables ventajas en comparación con el método de evaporación en la producción de multicapas de absorción³⁰. Una de ellas podría ser la automatización del proceso de rociado el cual es posible lograr ya que se dispone de solo un controlador de vacío y una fuente de poder de chisporroteo. Cuando un sistema específico o una capa es producida, la decisión que se toma para hacerla es : económica, la calidad de la capa que se quiera hacer (esfuerzos debidos a la temperatura, resistencia de materiales etc.) y las propiedades ópticas deseadas.

Cuando los sistemas consisten de capas alternadas de bajo y alto índice de refracción, este se adapta a un valor requerido y se calcula el número de capas a usar para ese índice requerido. El método de rociado tiene ciertos cuidados en lo que se refiere a las presiones de trabajo altas y puede ser necesario un equipo caro, el rociado por magnetron usa sustratos a temperatura baja con respecto a la evaporación de modo que se pueden usar plásticos como sustratos.

La difusión en los blancos de las aleaciones In-Sb y Sn-Sb, son fuertemente debidos a su bajo punto de fusión. Fraser y Cook reportaron que el rociado D.C. de $3 \text{ In}_2\text{O}_3 + 9 \%$ mol de SnO_2 en atmósfera de argón, baja la resistividad de la película formada si se aumenta la temperatura del sustrato durante el depósito de la capa, conductividades altas de $5600 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ fueron reportadas para una atmósfera de argón y una temperatura del sustrato de 500°C . Una condición primaria en los recubrimientos transparentes es que presente estabilidad térmica, cuando se utilizan estos recubrimientos para temperaturas altas ($540-1100^\circ\text{C}$) sobre entendiéndose que los esfuerzos térmicos pueden atraer consigo problemas de deformación, tanto longitudinal como axial e incluso aberturas.

El rociado reactivo puede ser usado para formar una amplia gama de capas (compuestos),pero la estequiometria y el proceso de análisis es muy difícil con este método, el rociado en general tiene un mejor control de rapidez de depósito que la evaporación ademas de ser direccional en naturaléza.

Una consideración importante en el diseño de superficies transparentes es correlacionar lo mejor entre la transmitancia en el visible y la reflectancia en el infrarrojo o emitancia del infrarrojo,este punto no solamente es importante por el tipo de material y el proceso de fabricación sino por la ganancia solar y sus propiedades de tipo óptico. Las capas de superficies transparentes son usadas para aislamiento de calor,impidiendo esencialmente la transmisión de la luz,por reflexion en el infrarrojo se suprime el intercambio de radiación térmica . La eficiencia de reflexión en las bandas de infrarrojo es mucho mas efectiva con materiales metálicos conductores,por lo que una buena transparencia en el visible requiere de un material aislante con alto ancho de banda . Sabemos que el infrarrojo esta formado por las ondas electromagnéticas de baja frecuencia y de longitud de onda grande con respecto a las ondas que pertenecen al ultra violeta ³⁰ .

Cada pelicula formada y expuesta a la radiación solar tiende a absorber energía luminosa y al mismo tiempo reflectarla o emitirla pero no necesariamente en la misma región del espectro donde capto primero.

COMPARACION A NIVEL PROCESO .

Los métodos a aplicar ya sea rociado o evaporación dependen también de la película que se quiera obtener; sus cualidades y propiedades ópticas. El índice de refracción de las películas dieléctricas es en muchos casos mayor que el de las películas de vapor químico, esto aplica por ejemplo a óxido de titanio y otros óxidos de refracción alta, cuando el sistema consiste de capas alternadas de alto y bajo índice de refracción se busca obtener un efecto óptimo deseado mediante la determinación del número de capas a usar.

Una buena adhesión es obtenida por el método de rociado probando que las capas son producidas bajo las mismas condiciones ya que es factible su reproducibilidad, una consideración importante es que en las modernas plantas de rociado se puede limpiar la superficie del substrato antes del proceso de formación de la película, los parámetros que se manejan son: homogeneidad de película, índice de refracción de la película, velocidad de condensación, todo esto se puede determinar a nivel planta piloto .

Como la diferencia de potencial entre los electrodos, la corriente de descarga, la distancia entre los electrodos, la presión del gas y la composición del mismo son tomadas como constantes, de esta manera se puede arrancar el proceso automático de una manera cómoda quedando solo por controlar el espesor de la capa, en este caso el proceso de rociado, la operación automática y reproducibilidad de las propiedades de las capas pueden ser llevadas a cabo de una manera mas simple.³²

PROCESO DE ROCIADO.

La planta tiene un cambiador de 600mm, conteniendo tres cátodos, cada uno con un diámetro de 200 mm. entre estos la

distancia varia de 30 a 50 mm. ademas de una placa redonda como ánodo de 550 mm. de diametro la cual aloja substratos que van a ser cubiertos . La planta tiene una bomba de vacio las presiones son del orden de 10^{-7} bar. esto es durante el rociado, la cual es mantenida automaticamente mediante una valvula de control, el gas es argón y oxígeno.

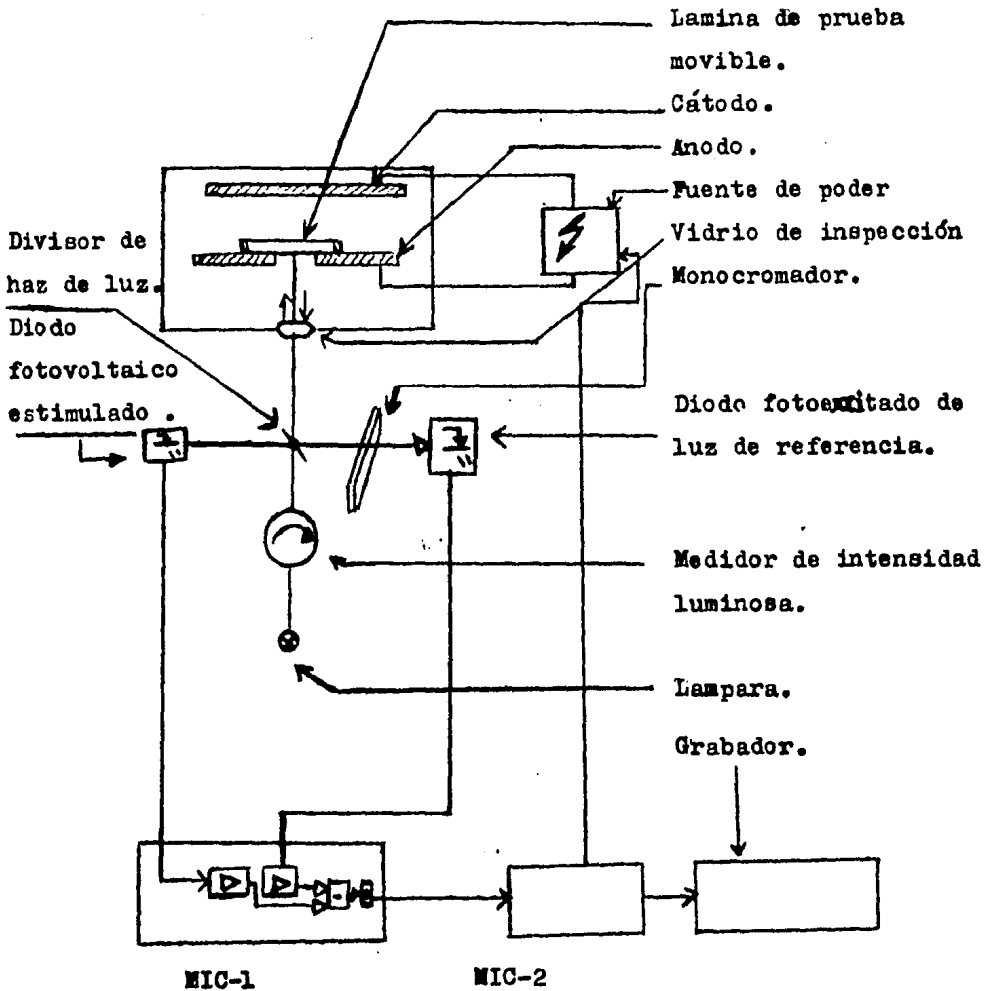


figura.6-1 Diagrama esquemático del sistema de medición del espesor de películas en una planta de rociado catódico.

ref. G.Kiesel, Vak.-Tech, 29(4)(1977)(213).

capitulo VII

APLICACION EN CELDAS Y COLECTORES

En todo el diseño de espejos calientes (recubrimientos selectivos) para aplicación en diferentes edificaciones, los espesores poseen una superficie de baja emitancia, donde el efecto neto es el de reducir la transferencia de calor entre la capa de vidrio y el medio ambiente, la magnitud de la reducción dependerá de la naturaleza y la relativa magnitud de las pérdidas convectivas y conductivas.²

El optimo espejo caliente podrá actuar para transmitir ambas, alta energía solar y cercano infrarrojo aproximadamente a una longitud de onda de 2 milimicras. A temperaturas mayores de 60°C es necesario el uso de recubrimientos ópticamente selectivos. Hay dos soluciones de este problema, el primero es usar recubrimientos absorbedores sobre la superficie del colector y el segundo es usar recubrimientos transparentes conductores aplicados a cubiertas de vidrio, no se exponen a las mismas condiciones de humedad y de temperatura como las superficies selectivas sobre las superficies transparentes absorbentes. Para recubrimientos conductores transparentes uno puede usar metales con reflectividad alta en el infrarrojo y una baja absorción en el visible o una aplicación de un semiconductor con una banda suficientemente amplia en el rango del visible y alta concentración en el infrarrojo de portadores.

Se han obtenido resultados con espejos calientes de $TiO_2/Ag/TiO_2$ sobre vidrio con una transmisión en el visible del 84 % a $\lambda = 6.5 \mu$ por rizado r.f. las capas de Ag tienen absorción baja en el visible mas que las de oro a ese mismo espesor.

Las capas son excelentes ($\text{TiO}_2/\text{Ag}/\text{TiO}_2$) y tienen propiedades ópticas magníficas y son estables arriba de 200°C .

La figura anterior muestra dos diferentes configuraciones para un arreglo absorbedor reflector. En un espejo caliente la capa absorbente negra esta localizada debajo de la capa reflectora selectiva. El termino reflector selectivo quiere decir que refleja solamente en el infrarrojo y es transparente en el intervalo espectral de la emision solar, lo que la radiacion solar caera directamente y se vera absorbida en el recubrimiento negro².

En un espejo oscuro un absorbedor selectivo esta localizado encima de un reflector blanco. El termino absorbedor selectivo quiere decir que se absorbe solamente en la región espectral de la emisión solar y es transparente en el infrarrojo, lo que hace el reflector blanco es suprimir la emitancia del sistema. Obvio es que el termino absorbedor negro y reflector blanco se refieren a materiales que absorben y reflejan respectivamente toda la energía incidente sobre ellos a lo largo de las longitudes de onda.

Los espejos calientes son semiconductores altamente dopados con una anchura de banda en el ultravioleta que provee la selectividad reflectora del espejo caliente SnO_2 , Sn-dopado con In_2O_3 , In-Ta ó In-Nb y Cd_2SnO_4 . El propósito de dopado puede aumentar la reflectancia en el infrarrojo a expensas de la transmitancia en el visible. Absorbancias solares de 0.8 y emitancias de 0.1-0.2 son valores comunes.³⁴

Un reflector selectivo requiere un material que sea transparente a los fotones de altas energias y reflectivo para fotones de pequeñas energias.

Lo anterior esta en contra de la naturaleza óptica, por que la óptica de la física del estado solido es una expresión de las estructuras de las bandas . Es mucho mas fácil lograr que algo que absorba fotones con altas energias y sea transparente a los fotones con energias tambien bajas que existen a los portadores de los de la anchura de banda³⁵.

Las bandas de energia de semiconductores transparentes son del orden de 3 e.v. .La eficiencia de reflexión en las bandas de infrarrojo es mas alta para materiales metálicos conductores y para que estas presenten una buena transmitancia en el visible se requiere la unión de un material aislante con una anchura de banda alta este material aislante generalmente es un semiconductor^{33,34}.

Al igual que en una superficie selectiva opaca que presenta diversos requisitos que las caracterizan, las superficies selectivas transparentes tambien deben de poseerlas y una de las más importantes es que presenten estabilidad térmica y duración¹⁸ a la corrosión debida a la atmósfera que las rodea.

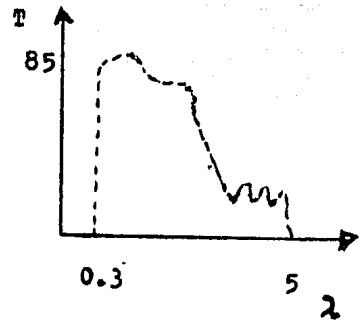
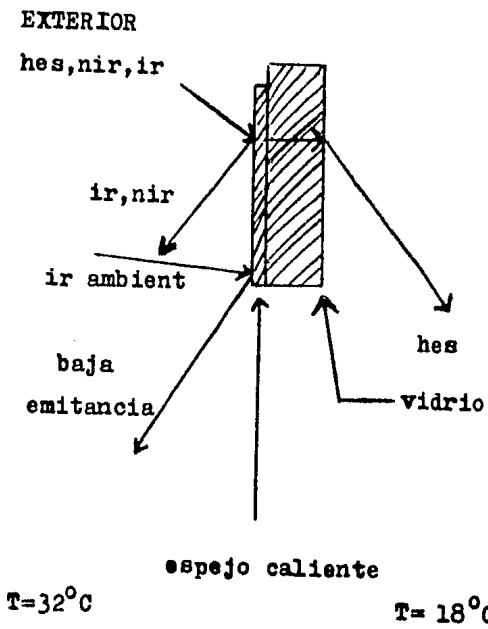


figura 7-1 Ilustracion de un espejo caliente
y gráfica de transmitancia.

ref. C.M.Lampert/Heat mirror coatings
Solar Energi Febrero 1984.

ya en la aplicación se experimentó el uso de plásticos como sustratos sin embargo por las elevadas temperaturas que en algunos procesos se requieren, la utilidad que se limitó debido a los problemas de dilatación en el proceso de contacto se presentan e incluso hay pérdida de elasticidad y hay reducción de sus cadenas a altas temperaturas ¹⁸

Sabemos que un colector solar tiene su utilidad que consiste en convertir la radiación solar en un calor útil como se ve en la figura 7-2 la radiación solar pasa a través de las cubiertas transparentes (placas de vidrio) e inciden los rayos de luz en las placas absorbedoras negras .³⁵

La energía térmica es removida del absorbedor por un flujo de aire o líquido .El colector se debe prevenir de las pérdidas de energía calorífica ,es decir debe ser aislado para que no caliente además del fluido los costados o lados del colector y sus esquinas, el material que suele usarse para aislar las fronteras del colector es poliuretano o laterales de aluminio en forma de placas cuyas esquinas embonan perfectamente para formar un rectángulo o cuadro que es el marco y límites del colector .²

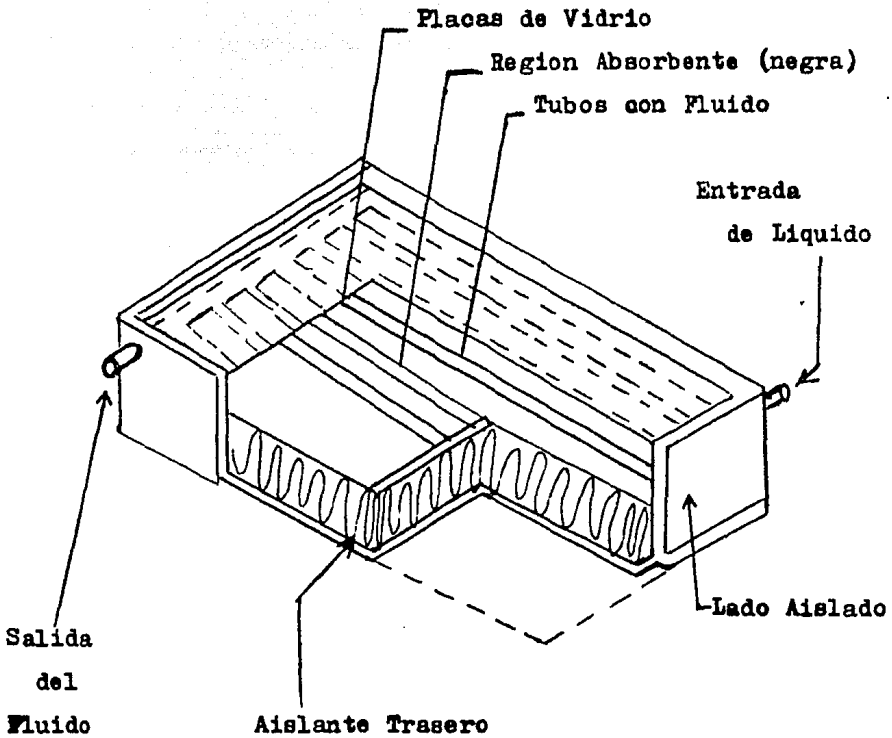


figura 7-2 Corte de un colector .

ref. Lunde J.Peter

Solar Thermal Engineering

Jhon Wiley & Sons.

2.-ACCION DE LA LUZ SOBRE LOS MATERIALES.

Sabemos que los materiales son expuestos a la luz y que experimentan transmitancia, reflectancia o absor-bancia, todo esto esta relacionado en esta relativa ecuación matemática que es valida para cualquier longitud de onda.

$$\text{ec. 1. } T + P + \alpha = 1$$

Pero la radiación del sol no es nada mas de una longitud de onda, por eso los mayores materiales de los colectores solares son selectivos y de interes especial en sus propiedades de transmisión, reflexión y absorción. Sus cambios favorables entre las ondas cortas de el visible y luz del infrarrojo cercano o lejano .

3.-REFLECTIVIDAD.

Un material transparente o translucido tiene una referencia de reflectividad dependiente de el índice de refracción y del ángulo de incidencia formado entre la radiación que llega y la linea perpendicular a la superficie de transmisión si el ángulo de incidencia es cero para una superficie singular por lo que la reflectividad quedaria;

$$\text{ec. 2. } p = \left(\frac{n-1}{n+1} \right)^2$$

Para un vidrio común usado como placa cubridora con índice de refracción $n = 1.53$ por lo tanto se puede calcular quedando² :

$$\text{ec.3..... } P = (1.53 - 1 / 2.53)^2 = 0.044$$

En algunos casos el 4.4 % de la radiación es reflectada en la superficie y el 8.8 % es reflectada al pasar a través de un simple vidrio, esto es de importancia cuando dos o más placas de vidrio son usadas y es la razón de que en la practica un máximo de dos placas cobertoras sean instaladas . La reflectividad anterior se ve incrementada si el angulo de incidencia² aumenta llegando a un 18 % . Esto nos lleva a reducir la reflectancia de los vidrios y otros materiales con uso de un dielectrico secundario de película clara que se use como cobertor sobre el vidrio y que tenga un espesor de película de micrones de esta manera lograremos que la reflectividad sea reducida y sea llevada por la ecuación :

$$\text{ec.4..... } P = 1 - 4 n_1 n_2 / (n_2^2 + n_1) (n_1 + 1)$$

Mart et al⁽²⁾ han encontrado que el tratamiento de los vidrios en su fabricacion; ya sea un calentamiento en atmosferas no inertes (con la presencia de gases de un tipo corrosivo o altamente reactivos) o en el caso de

atmósfera húmeda hacen degradaciones en propiedades anti-reflectivas.

4.- ABSORCION.

La propiedad de absorción del vidrio es controlada por la impureza de óxido de hierro, un vidrio de bajo contenido de hierro digamos de un .05 % tiene solamente como un resultado un mas menos 2.5 % de absorción de la luz transmitida, el espesor de este vidrio es el comun de cualquier ventana.²

Los vidrios para colectores solares son usualmente templados para reducir su potencial de rompimiento, el tamaño mas común es de 34 pul. X 76 pul. con espesor de 5/32 de pul.
5.-TRANSMISION.

La transmision de algunos vidrios puede disminuir considerablemente cuando el angulo de incidencia es mas que 45 grados de la vertical e incluso se ve aumentada la absorción por que tiene que pasar el rayo incidente por una región de material de vidrio mayor para el caso de tener un colector con varias capas de vidrio sobre el haz de tuberia. Hottel, y Woertz² han encontrado que la transmisión de todas las capas en conjunto se puede obtener como el producto de las transmisiones de n capas protectoras de vidrio o sea :

$$\text{ec.5} \dots\dots\dots \tau = \tau_1 \cdot \tau_2 \cdot \tau_3 \dots\dots\dots$$

Sabemos que el vidrio no es recomendable sino involucra un semiconductor, ya que el vidrio tiene limitaciones como: impurezas, no tenemos transmitancia; no transmite en el infrarrojo; ni en el ultravioleta, de ahí la razón de la búsqueda de los semiconductores.² Plasticos y resinas como cobertores en vez de vidrio duran poco tiempo, se deforman a 180°C. Estos son: Flexiglass, lucite, Tedlar (Polyfluorocarbonato)².

6.-CELDAS SOLARES.

La heterounión $\text{Cu}_2\text{S}-\text{CdS}$ ha recibido considerable atención en la fabricación de celdas fotovoltaicas para la conversión de energía solar.³⁴

Los cristales de preparación no isométricos $=(\text{ohm cm})^{-1}$ de CdS, se cortan para dar la forma de un rectángulo con medidas: $2 \times 5 \times 0.5$ mm. el proveedor de los cristales es Clevite Corporation. Las grandes caras de las placas son pulidas usando alumina de 0.3 micras. Los contactos óhmicos son hechos de una superficie larga de indio por deposición de vapor, seguido de un calentamiento corto.³⁴ Otra superficie pulida es enmascarada y se grava en una solución de permanganato de potasio en ácido sulfúrico concentrado por 2 minutos. Los cristales ya enmascarados son inmersos en una solución saturada caliente a 80 grados de CuCl en agua destilada, hidroxilamina y ácido clorhídrico son adicionados a la solución para reducir todos los iones cobre al estado cobre uno mas, el tiempo de sumergido se varia dependiendo del espesor de película de Cu_2S .³⁴ El tiempo usado es de uno a cinco minutos, esta capa sera puesta en la parte fontral a la luz incidente o pared iluminada. Los contactos de la película Cu_2S fueron hechos por contactos de alambre de cobre con pintura plateada junto directamente a la película evaporada de oro por minipuntos sobre la de Cu_2S .^{34,35}

A las celdas se les da un tratamiento posterior de calor calentandolas con aire a 250°C por un tiempo de 10 minutos. Los espesores de las películas semitransparentes de Cu_2S son del orden de 0.3 milimicras.³⁴

7.-MEDICIONES.

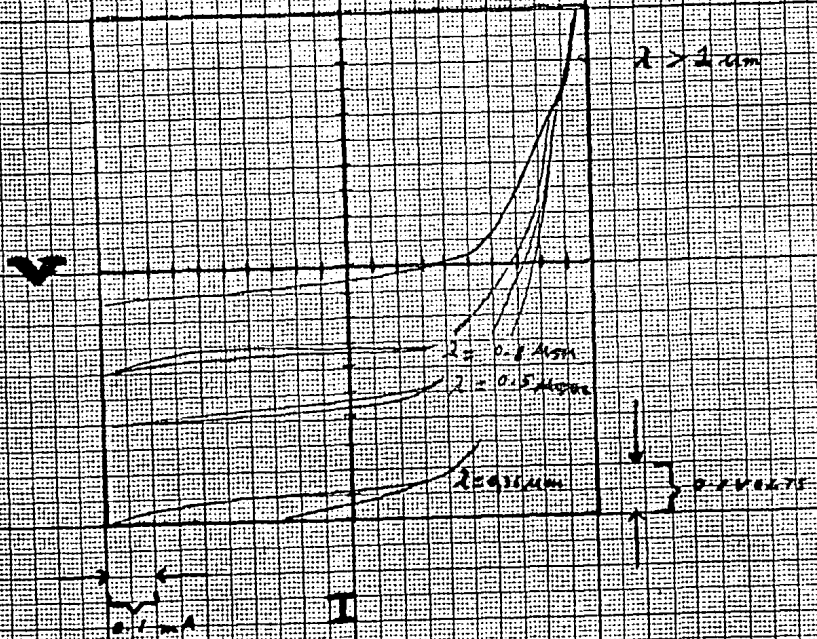
Un graficador tektronik (575) nos puede mostrar características de las celdas, las gráficas que se muestran en la figura 7-3 fueron obtenidas con las celdas en la obscuridad y bajo iluminación fuerte de una luz de tungsteno. De este modo no había exposición a la luz solar, además se variaba la longitud de onda de la luz de la lámpara con filtros de vidrio marca Corning, de esta manera se obtenían diferentes voltajes a diferentes corrientes buscando así su interrelación.³⁴

La dependencia de la temperatura con respecto a las sombras que cubren las celdas solares y las características de voltaje vs. corriente obtenidas fueron investigadas en un cristal CdS en celdas solares, estas medidas de voltaje y corriente a través de la junta se obtenían en varios pasos, de manera que se obtenían para cada temperatura de sombra y luz un trazo en la gráfica de V. vs. I. (voltaje contra corriente).

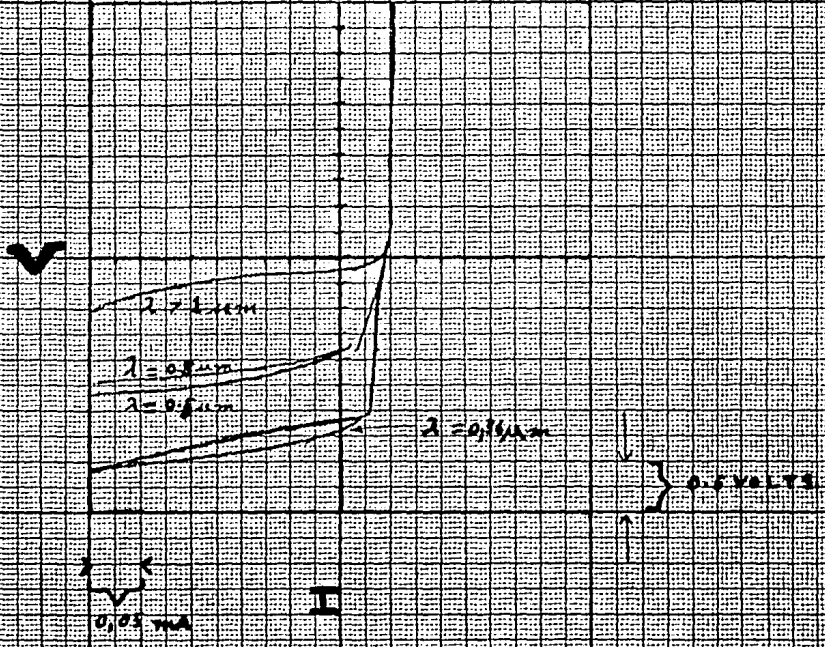
En la figura 7-3 se demuestra los efectos de las características de una junta antes y después de el tratamiento de calor a 250 grados centígrados por un minuto .³⁴

8.-RESULTADOS.

Las características I-V de una heterounión de $\text{Cu}_2\text{S}-\text{CdS}$ antes y después del tratamiento de calor son demostrados en la figura 7-3, antes del tratamiento de calor solo un débil trazo discontinuo de voltaje y corriente es visto, con una luz de tungsteno el voltaje medido es de $V = 0.24$ volts. ref.34



ANTES
REV. R. S. GILL y R. K. MUE
Journal Applied Physics, Vol. 40 1970.



RESULTS.

By E. W. D. Gill and R. W. Duke
Journal Applied Physics, Vol 49, 1970.

capitulo VIII

TRANSFERENCIA DEL CALOR ABSORBIDO

1.-TRATAMIENTO MATEMATICO DEL BALANCE DE CALOR. ref (2)

Podemos suponer que el colector opera en estado estacionario y que el calor colectado es igual al calor absorbido menos las perdidas del medio ambiente.

$$1.-\dots\dots Q = Q_a - Q_1$$

Sabemos que el calor absorbido es igual al producto de el flujo de radiación por el area del colector y por la transmisividad-absortividad de la placa cobertora por lo tanto tendríamos dos ecuaciones^{2,36} con la anterior. La segunda quedaria :

$$2.-\dots\dots Q_a = \tau \alpha I A_c$$

El calor absorbido por el sistema en la placa cobertora tiene una temperatura T_c y para los alrededores y medio ambiente la temperatura es T_a , el calor perdido quedaria :

$$3.-\dots\dots Q_1 = U_L A_c (T_c - T_a)$$

Mediante la ecuación (1) se hace un balance de calor y la ecuación de calor colectado es :

$$4.-\dots\dots Q = \tau \alpha I A_c - A_c U_L (T_c - T_a)$$

Si queremos la energia colectada por unidad de area podemos dividir el calor colectado entre el area del colector quedando :

$$5.-\dots\dots Q/A_c = q = \tau \alpha I - U_L (T_c - T_a)$$

2.-EFICIENCIA DEL COLECTOR.

La eficiencia del colector es definida por η es una relación de la cantidad de calor colectada a el aprovechado.

$$6.-\dots\dots \eta = q / I \quad \eta = (0,1)$$

La eficiencia puede ser expresada en función de la ecuación 5 por que nos da la cantidad de energía colectada por unidad de area quedando:

$$7.-\dots\dots \eta = \tau \alpha - \frac{U_L (T_c - T_a)}{I}$$

Si U_L es constante la ecuación 7 puede ser usada para graficar vs. el punto de operacion del colector

$$8.-\dots\dots f_c = (T_c - T_a) / I$$

Por lo tanto la interseccion de la linea en el eje(y) es entonces $(\tau \alpha)$, la pendiente seria negativa y corresponderia al valor (U_L) , la interseccion en el eje de las(x) seria el valor $(\tau \alpha / U_L)$

La linea que se obtiene al graficar se le conoce como curva de la eficiencia del colector y tiene una importancia₂ basica, basica en la practica y uso de los colectores solares.

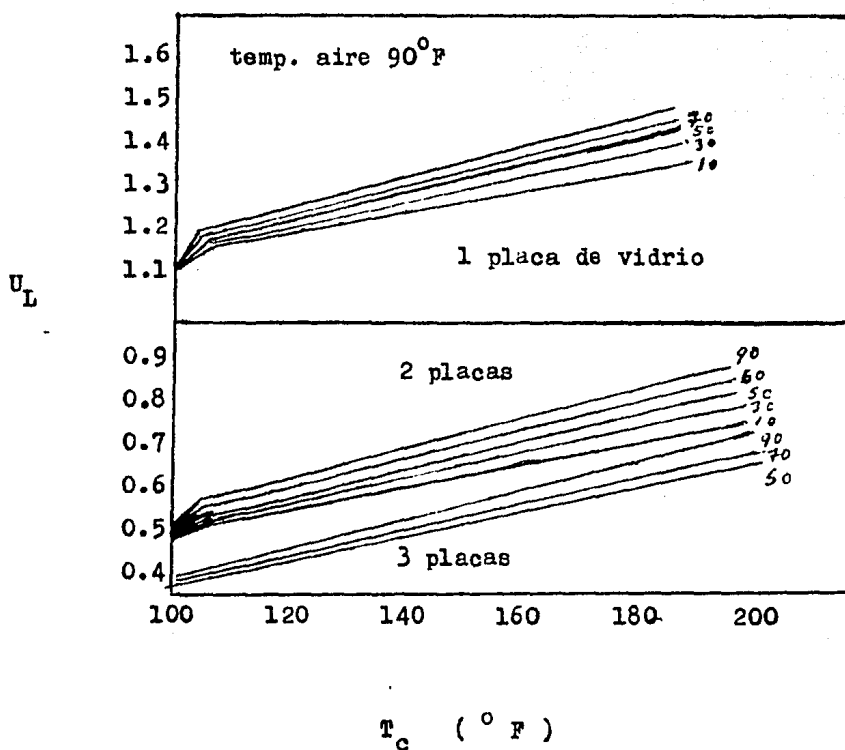


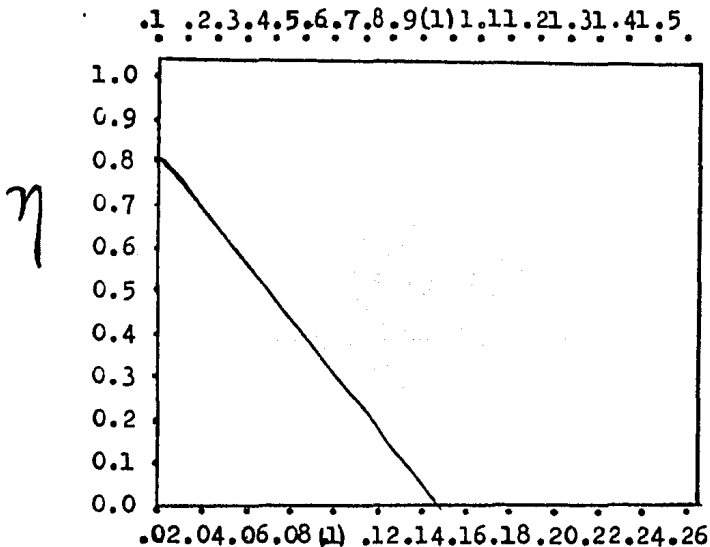
figura 8.1 Coeficiente de calor en funcion de la temperatura de colector .

ref. Lunde J. Peter

Solar Thermal Engineering

Jhon Wiley & Sons .

hr °F ft²/BTU



$$f_c = \frac{T_c - T_a}{I} \left(\frac{m^2 \cdot ^\circ C}{W} \right)$$

figura 8-2 Grafica de la eficiencia de un colector.

ejem. $f_c = 0.8, U_L = 5.22 \text{ W/cm}^2 (0.92 \text{ BTU/hr}^\circ\text{Fft}^2)$

ref. Lunde J. Peter.
Solar Thermal Engineering.
Jhon Wiley & Sons.

3.-FLUJO DE CALOR DE UN COLECTOR A PERMANENCIA FINITA.

La irradiación del sol y la temperatura ambiente al igual que la del colector, cambian continuamente durante el día. Lo que se necesita saber es la radiación colectada durante el periodo de tiempo de operación como una función de la radiación y parámetros del colector.³⁹

Supongamos la operación de un colector sobre un tiempo T_t (periodo). la ecuación 5 quedaría :

$$9.-\dots\dots\dots q(t) = \tau \alpha I(\tau) - U_L (T_c - T_a(\tau))$$

Para una pequeña diferencia de tiempo se tendría.

$$10.-\dots\dots\dots q(\tau) dt = \tau \alpha I(\tau) dt - U_L (T_c - T_a(\tau)) dt$$

Integrando termino a termino para un periodo de interes, la radiación total colectada sería.

$$11.-\dots\dots\dots q_t = \tau \alpha \int_0^{\tau} I(\tau) dt - U_L \int_0^{\tau} (T_c - T_a(t)) dt$$

Considerando expresiones para un periodo de tiempo, los valores promedios de $I(t)$ y $T_a(t)$, podemos calcular las integrales anteriores.

$$12.-\dots\dots\dots \bar{I} = \frac{\int_0^{\tau} I(t) dt}{t_{\tau}}$$

$$13.-\dots\dots\dots \bar{T}_a = \frac{\int_0^{t_m} T_a(t) dt}{t_{\tau}}$$

sustituyendo nos quedaria.

$$14 \dots \dots \dots q_{\tau} = \tau \alpha \dot{i} t_{\tau} - U_L (\tau_c - \bar{T}_a) t_{\tau}$$

Claro esta que la radiacion total I_{τ} recibida en el tiempo t_{τ} es $(\dot{i} t_{\tau})$, por lo tanto esta ecuacion anterior puede escribirse como .

$$15 \dots \dots \dots q_{\tau} = \tau \alpha I_{\tau} - U_L (\tau_c - \bar{T}_a) t_{\tau}$$

Asi se obtiene una ecuacion para un colector puesto en servicio con un cambio de temperatura ambiente a lo largo de un intervalo de tiempo en horas que no necesariamente es consecutivo. ³⁷

4.-FLUJO DE LOS FLUIDOS .

El fluido que se ha removido ya calentado (incrementando su temperatura) por el colector es el que se ve que recibe la energia colectada .La transferencia de calor por conductividad es importante ya que a nivel comercial los errores de este tipo que involucran la transferencia de calor dara lugar a fallas de diseño,el calor es colectado y transferido de la placa absorbadora a las paredes de los tubos por conduccion por lo tanto la conductividad y espesor de la placa del colector es muy importante .

La figura 5-3 es la configuracion general de la placa absorbadora cuando el fluido se calienta a una temperatura mayor a la de la entrada, el calor es conducido paralelo a la superficie absorbadora. ³⁸

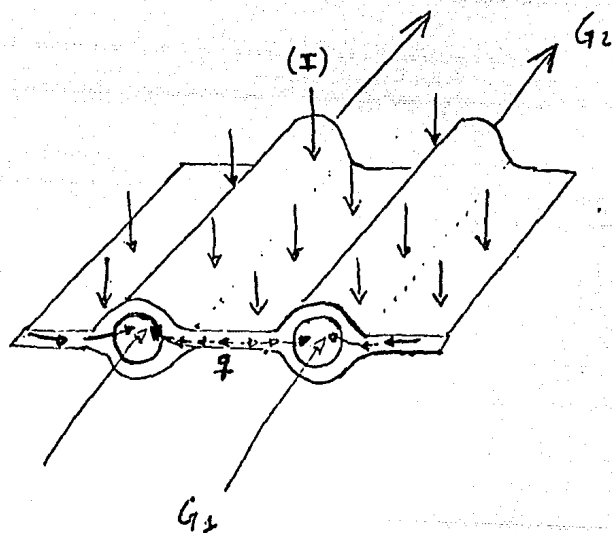


FIG. 8-3 Corte de una placa absorbadora
con un fluido adentro.

ref. Lunde J. Peter
Solar Thermal Engineering
Jhon Wiley & Sons .

5.-COLECTOR IDEAL .

Un colector evacuado tubular puede hacerse ya que el espacio entre la cubierta o cobertor de vidrio y la placa absorbadora, puede ser puesto a vacio para minimizar a cero las pérdidas por conveccion y usando una superficie selectiva en vez de pinturas oscuras o otros materiales puestos en la placa absorbadora asi lograríamos un colector ideal . VER fig. 8-7, 8-8 .

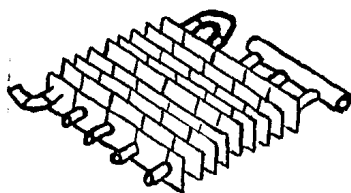
Estas figuras demuestran dos tipos de colectores con tubo evacuado de alta eficiencia, el primero se trata del colector evacuado corning el cual consiste de un tubo evacuado de diametro grande dentro del cual hay una placa con superficie selectiva depositada, la cual contiene dos tubos de menor diametro, al primero mencionado en la placa los cuales transportan el fluido .

El tubo de Owens-Illinois aprovecha el espacio existente dentro de un tubo de una manera mas dramática, se trata de los tubos concentricos , el primero tiene un vacio al lograrlo sellar desde fábrica, dentro de este entra un tubo de menor tamaño pero no hasta el extremo del tubo grande en su parte cerrada ya que asi el fluido regresará, estos dos colectores pueden manejar como fluido aire o agua segun se requiera en la industria.

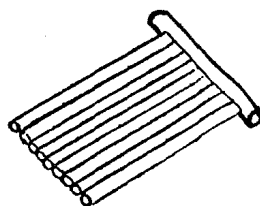
Cada uno de estos colectores puede absorber energia calorífica de la radiación recibida ya sea por la parte frontal o trasera de la parte absorbadora² .

ABSORBEDORES.

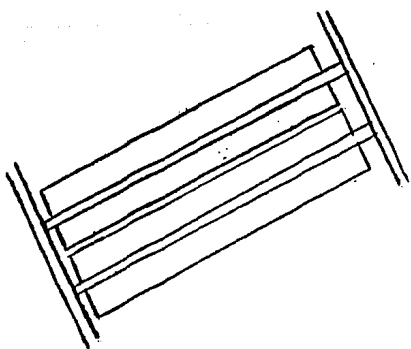
La figura 8-4 presenta un numero de absorbedores diseñados que demuestran los caminos seguidos por el fluido en colectores solares. el diseño del 1-4 usa un líquido como fluido el 5 y 6 son practicos para aire.^{2,38}



I



II



III

ref. 1,11,111,1V. Lunde J.Peter

IV

Solar Thermal Engineering

Jhon Wiley & Sons.

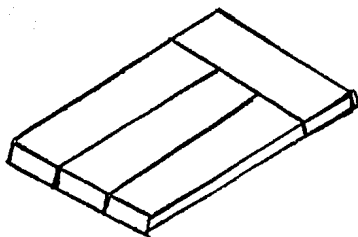


Fig. V Colector Solar fluido (aire)

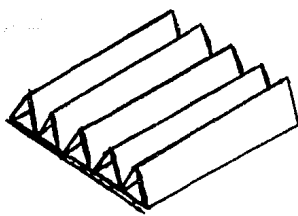


Fig. VI Colector Solar fluido (aire)

ref. fig. V, VI .. Lunde J.Peter
Solar Thermal Engineering
Jhon Wiley & Sons.

Las industrias OWENS han utilizado un reflector blanco puesto por debajo de los colectores solares instalados para que de esta manera el colector tenga una difusión del **rayo**, (solar) por todos los sentidos, ya que la parte de el haz de tubos de los colectores por debajo es iluminada por el reflector blanco .²

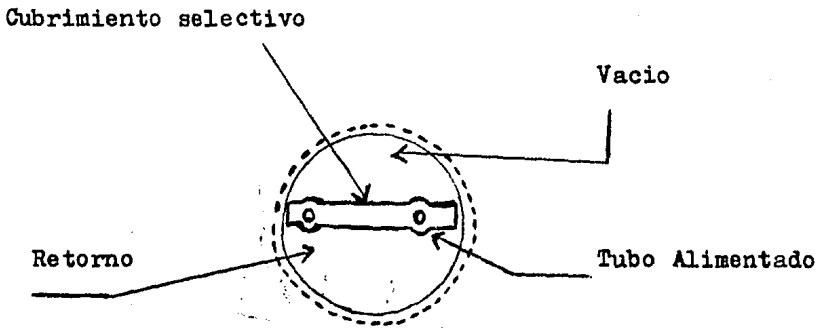
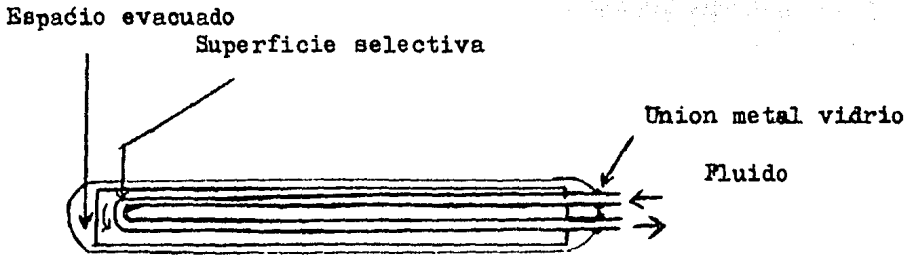


Fig. 8-7 Tubo colector evacuado Corning.

ref. Lunde J. Peter

Solar Thermal Engineering.

Jhon Wiley & Sons.

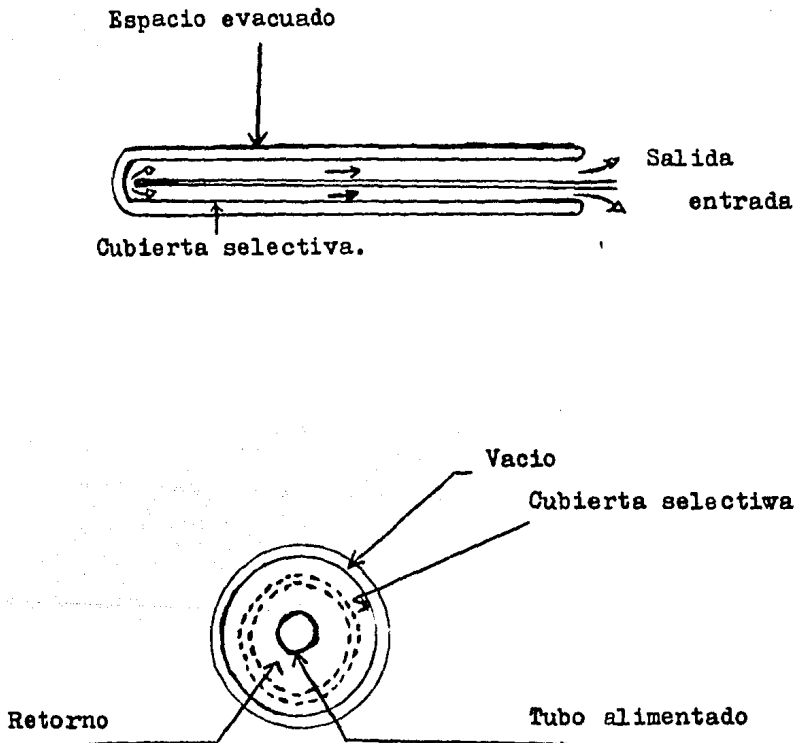


Fig. 8-8. Tubo colector evacuado (Owens-Illinois)

ref. Lunde J. Peter

Solar Thermal Engineering

Jhon Wiley & Sons.

capitulo IX
OTROS USOS

El rociado catódico para la producción de películas ha sido usado predominantemente en la industria electrónica y a su vez en el rociado de espejos calientes reflectivos sobre paneles de cristal para aplicación en edificios. El útil desarrollo del rociado también se extiende a la técnica del (laser) donde se crean espejos laser, también su utilidad se extiende a la producción de filtros, filtros de banda corta y sistemas similares en los cuales se lleva un control de espesor de película.²²

1.-Espejos reflectivos de calor para edificios .

La cubierta de paneles de ventanas son aplicados cada día más y más a los edificios, estos reducen el aumento de temperatura del aire interior de los departamentos o casa lo cual es un factor importante en el balance de energía del aire acondicionado en los cuartos. Metales como el oro, plata y cobre los cuales poseen una alta transmisión en la región visible del espectro y un coeficiente alto de reflexión a lo largo de la longitud de onda de 300-900 nanómetros son usados. La figura 9-1 demuestra las propiedades ópticas de una película de oro de 20nm. de espesor lograda por el método de rociado, por lo general los vidrios que se tienen en los edificios contienen películas de interferencia adicional para aumentar la intensidad del rayo de luz que penetra a los departamentos, la película adicional sería (sulfuro de zinc) por lo cual el sistema de películas queda: $ZnS/Au/ZnS$.²²

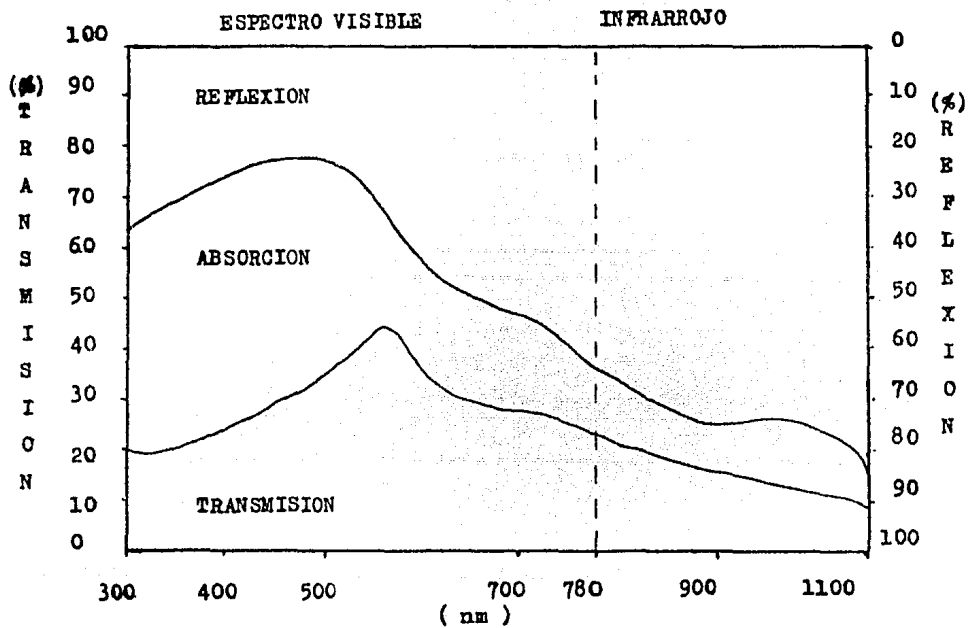


Fig. 9-1 Propiedades ópticas de una película de oro espesor 20 (nm).
ref. G.Kienel, Vak.-Tech, 29(4)(1977) 108.

Ademas de el sulfuro de zinc hay oxidos mas duros y resistentes, estos oxidos metalicos son: In_2O_3 - SnO_2 , Bi_2O_3 , TiO_2 . La figura 9-2, demuestra la transmision como una función de la longitud de onda para varias capas, las que constan de oxidos metalicos de un espesor apropiado y diferentes metales .

2.-ESPEJOS LASER .

Los espejos laser consisten de un número de capas dielectricas alternadas de absorción libre, el espesor optico nd de las capas individuales es un cuarto de λ , donde λ es la longitud del laser. la reflexión de un espejo curvo laser es muy cercano al 100 % , las peliculas de espejos laser constan de oxidos metalicos como TiO_2 / SiO_2 . El efecto deseado se puede obtener con un número de capas por lo general de 15, una ecuación empirica que se ha obtenido de la experimentación puede ser :

$$R = 1.4 \left(\frac{n_s}{n_H} \right)^{2P+1} \left(\frac{n_s}{n_H} \right) \dots$$

ref...42

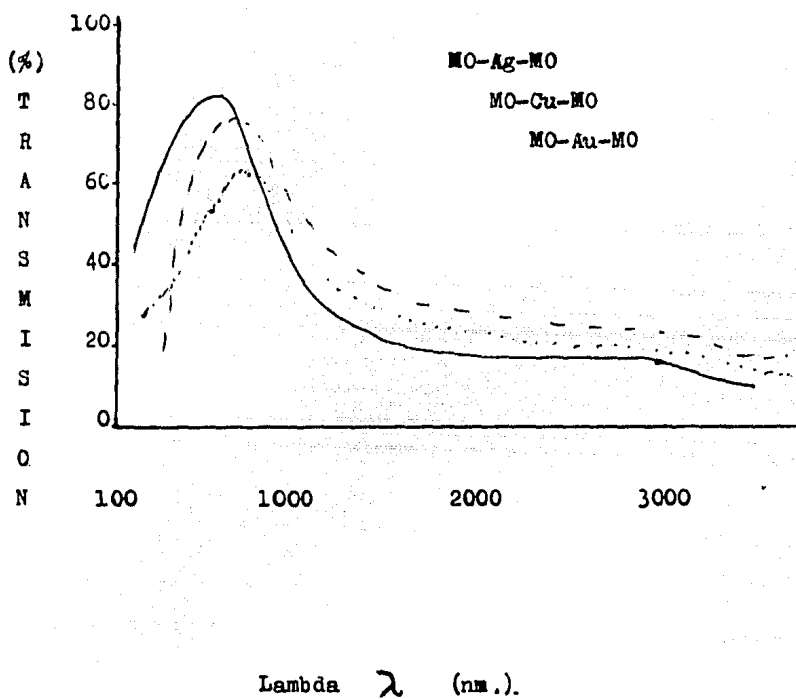


Fig. 9-2 Transmisión vs. lambda para varias películas metálicas . (por el método de rociado).
ref. G.Kienel , Vak.-Tech,29(4)(1977) 108.

n_l es el índice de refracción bajo, n_h es el índice de refracción alto de una película que se tenga (ya sea dos o más), n_s es el índice de refracción del material del sustrato y $2p + 1$ se refiere al número de capas que se tenga. De esto se deduce que un rango alto de reflectividad del espejo Laser se tiene cuando el término n_l/n_h es pequeño.²

Hay que recordar que las capas están en un arreglo alternado y los estudios fueron hechos por el microscopio electrónico. Se ha llegado a la conclusión que las películas exhiben una estructura policristalina. ver fig. 9-3.

Los espejos laser que contienen el óxido metálico (Ta_2O_5) tiene 21 capas alternadas de Ta_2O_5/SiO_2 y una absorción de solamente 0.01 % a una λ de 1.06 milimicras en una agua de prueba que no contiene iones, este sistema es más durable que el sistema de capas alternadas de TiO_2 y SiO_2 .⁴²

3.-Filtros de corte.

Sistemas de películas con alta transmisión en una región específica del espectro y una alta reflexión en la región adyacente de el espectro, son llamados filtros de corte estos son usados por ejemplo como filtros de protección caloríficos para varias regiones del espectro.

Hay que recordar que lo importante de las películas que forman los filtros de corte tienen una alta transmisión esta es una propiedad muy importante.

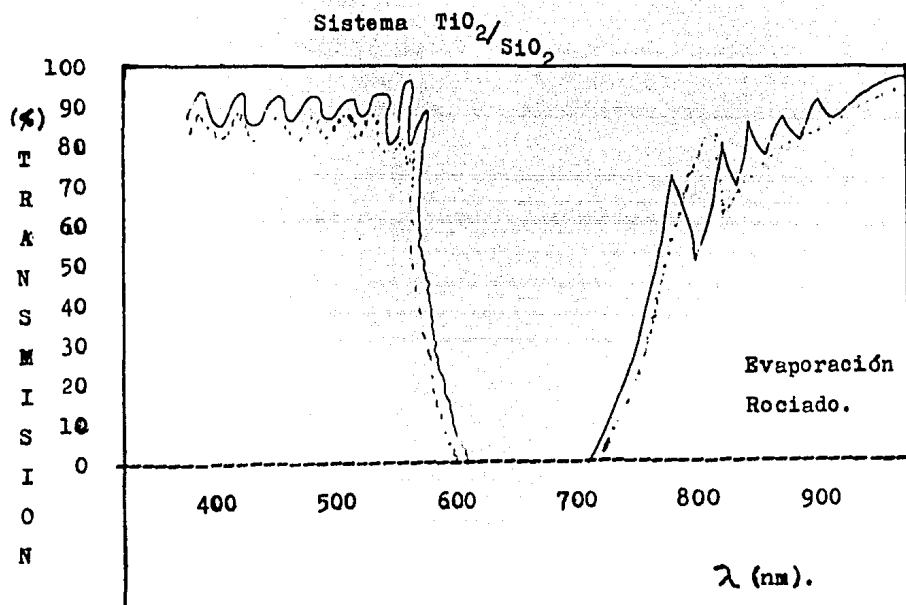


Fig. 9-3 Comparación de curvas de transmisión de espejos laser evaporados y rociados.

ref. G.Kienel and H.Walter , Res/Dev, 11 (1973)49.

La estructura de los filtros de línea es similar a los espejos laser, pero estos tienen una película uniforme de bajo índice de refracción que remueve los disturbios suplementarios al máximo.

Las propiedades ópticas del sistema (rociado por radio frecuencia) de un sistema de películas alternadas de Ta_2O_5/SiO_2 y una película de SiO_2 (pulida) se muestra en la figura 9-4. donde se observa una transmisión mayor de 90 % en la región del espectro visible.⁴¹

En el rociado reactivo el gas residual y su condición influye en la velocidad del proceso de chisporroteo, especialmente cuando se hacen películas de SiO_2 .

Cuando las películas se forman las partículas de argón están expuestas a una presión constante, habiendo un cambio residual en el gas después del rociado de un blanco de SiO_2 ,⁴³ por lo cual se tiene un control en las medidas del espesor.

4.- FILTROS DE LINEA.

Los filtros de banda estrecha del tipo fabry-perot consiste de una película con un espesor de $\lambda/2$ o un múltiplo de esta con una absorción libre y alta reflectividad de la película en cada lado, con este arreglo la mitad de la anchura es pequeña pero alta la reflexión en ambas capas.

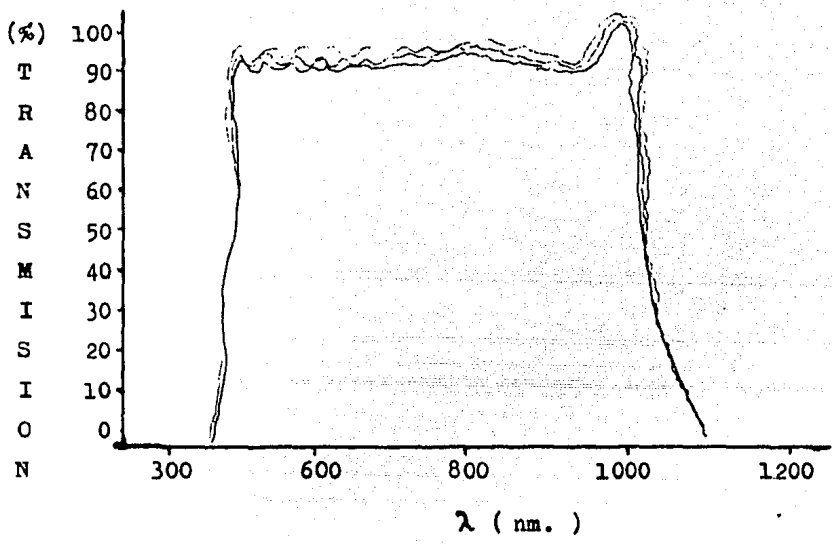


Fig. 9-4 Características de transmisión de 5 filtros de corte a diferentes cargas .

ref. G.Kienel y H. Walter, Res/Dev, 11 (1973) 49.

Cada pérdida óptica (pequeña) por absorción y dispersión nos lleva a una considerable reducción en la transmisión máxima por lo tanto el mantenimiento de el espesor de película y los parámetros del proceso constantes, también como el uso apropiado de un material cubridor (óxido metálico) es importante. un filtro de línea producido con ambos lados consistiendo de películas de 10 (diez) capas de Ta_2O_5 ó SiO_2 alternadas de un $\lambda/4$ de espesor y una capa distanciada de Ta_2O_5 de espesor $\lambda/2$ con $\lambda = 2000$ n.m. ^{18,42} es preparado para este caso.

El filtro de línea en este caso particular tiene un pico de transmisión de un 86 % con una mitad de anchura de 18 nm y la tolerancia del picc en longitud de onda es del mas menos 1 % con una improvisación del metodo de medida de decremento adicional en las tolerancias de la producción sería esto posible ¹⁸.

VER FIGURA 9-5.

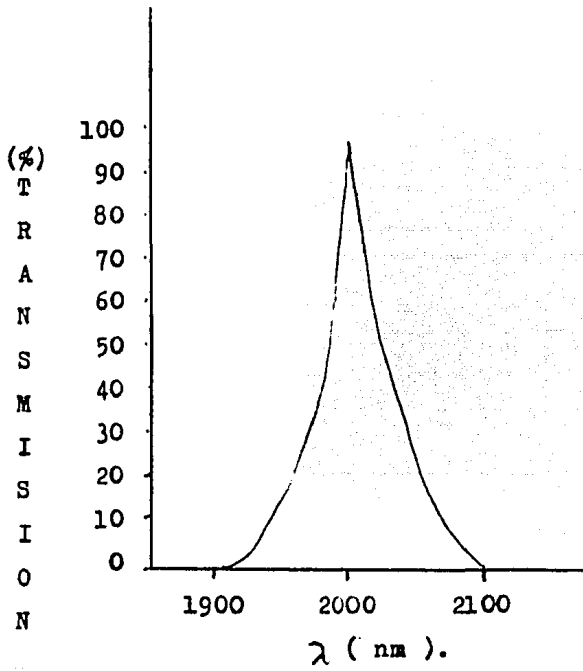


Fig. 9-5 Características de transmisión
de un filtro Fabry-Perot.

a una $\lambda = 2000$ nm.

ref. G.Kienel y H.Walter,

Res/Dev,11(1973)210.

TABLA 9 - 1 PELICULAS REFLECTORAS .

PELICULAS REFLECTIVAS	ESPESOR (mm).
MYLAR- S	0.008
KAPTON - H	0.025
TEDLAR -# 400 S G 20 T R	0.10
SCOTCH - TINT	0.006

TABLA 9 - 2 .

INDUSTRIAS EN MEXICO (PRODUCTORAS DE VIDRIOS REFLECTORES)

ESPART S. A. DE C. V.

MEXICO D.F.

VIDRIOS MARTE S. A. DE C. V.

MEXICO D.F.

POLARIZADOS Y RECUBRIMIENTOS S. A .

MEXICO D.F.

ARESCRIS S.A. DE C.V.

MEXICO D.F.

GOMEZ LAVIN S.A.

MEXICO D.F.

TABLA 9-3. COSTOS DE VIDRIO REFLEJANTE .

ESPECSR (mm)	MEDIDAS (m.)	NOMBRE	INDUSTRIA	COSTO (pesos mexicanos) 1985
12.7	1.6 x 2.4	filtrasol	ESPART	95,384 .00
6.0	1.8 x 2.50	filtrasol	vidrios marte	34,650 .00
12.7	1 x 1	filtrasol	ESPART	25,382 .00
6.0	1 x 1	filtrasol	vidrios marte	7,700 .00

CONCLUSIONES.

- 1.-Mediante este trabajo se encontraron los metodos para preparar semiconductores más simples de practicar adaptandolos a un proceso de fabricación.
- 2.-Se logro obtener información de un tipo de semiconductor (estanato de cadmio) que mejora las propiedades opticas de las que consta un vidrio común usado en un colector solar.
- 3.-Los recubrimientos selectivos tambien son aplicados a la vivienda (hoteles etc.) colocando los recubrimientos en los cristales exteriores para filtrar la radiación y poder lograr un clima artificial optimo en el interior del edificio.
- 4.-Mediante el modelo matematico (figura al merito) creado se establece la relación teorica-practica de los metodos de preparación de semiconductores,obteniendose con este modelo la pelicula semiconductor optima.

capitulo X
BIBLIOGRAFIA

- 1.-C.D. Engebretson, " The Use of Solar Energy For Space Heating M.I.T. Solar House 1V " Proceedings of the U.N. Conference on new Sources of energy 5, 159 -169 (Rome, August 1961) .
- 2.- Lunde J. Peter
Solar Thermal Engineering
John Wiley & Sons.
- 3.-B.N. Anderson.Passive Solar Heating and Cooling Conference and Workshop Proceedings,May 18-19,1976 Alburquerque New Mexico, pp. 23-28 .
- 4.-Ortiz R. Armando I.I.M. U.N.A.M. (1981) .
- 5.-C.K. Hsieh & R.W. Coldewey .
Solar Energy Vol 16 # 2 pag. 63 october 1974.
- 6.-J.L.Vossen,phys.thin films 9, 1977.
- 7.-E.Burstein,phys.thin films 8 1976 .
- 8.-G.Haacke,Ann.Rev.Mat Sci,7,73 (1977)
- 9.-R.H.Bube,phys.rev.99,1105 (1955) .
- 10.-Geometria Plana y del Espacio.
Jorge Wentworth.
David Smith.
Ginn and Company New York 1972 .
- 11.-Wilfred Kaplan
Calculo Avanzado.
Addison-Wesley Publishing Company Inc.1973.
- 12.-Francis W. Sears.
Mechanics wave motion and heat.
Addison-Wesley Publishing Company 1958.
- 13.-A.W.B.Taylor
Superconductivity.
The Wykeham Science Series
Great Britain by Taylor & Francis LTD.

- 14.-H.V.Malmstadt
C.G.Enke
Electronics For Scientists.
W.A.Benjamin Inc.New York 1976.
- 15.-H.K.Muller
Phys.Stat.Sol. 27,723 (1968)
- 16.-N.Miyata,K.Miyake,T.Fukushima & K.Koga.
Cadmium Tin Oxide Films Deposited by r.f.
Sputtering from a CdO-SnO₂ target.
Appl.phys.lett.35(7),1 October 1979.
- 17.-G.Haacke.
Evaluation of Cadmium Stanate Films For Solar
Heat Collectors.
Applied Physics Letters,Vol 30, No 8,15
April 1977.
- 18.-D.B.Fraser & H.D. Cook,J.Electrochem Soc.
119,1368 (1972).
- 19.-W.G.Haines & R.H.Bube,J.Appl.Phys,49,304(1978).
- 20.-J.M.E. Harper & J.J. Cuomo.
Technology and applications of broad-beam ion sources
used in sputtering.
J.Vac.Sci.Technol,21 (3),sept./oct. 1982.
- 21.-R.P. Howson and M.I. Ridge
Metallurgical and protective Coatings.
Thin Solid Films 77 (1981) 119,129.
- 22.-G.Kienel and H.Walter.
Res/Dev,11 (1973)49.
- 23.-Nozik A.J.
Optical and Electrical of Cd₂SnO₄: A Defect Semiconductor
Physical Review B.
Volume 6,No 2,15 July 1972.

- 24.-Groth R. and Kauer R.
Philips Tech.Rev.26,105 (1965)
- 25.-Burstein E.
Phys.Rev.93,632(1954).
- 26.-G.Haacke Appl.Phys.Lett.28,622 (1976).
- 27.-G.Haacke Appl.Phys.Lett.30,380 (1977).
- 28.-Smith A.J.
Acta Cryst.13,749 (1960).
- 29.-WONG J.
J.Electrochem Soc,Vol 119,N 10 October 1972.
- 30.-G.Haacke,W.E.Mealmaker.
thin solid films 95 (1978).67,8.
- 31.-G.K.Wehner,C.E.Kenkmight,Planet. Space Sci.
11(1963) 1257.
- 32.-D.A.Cusano,Ire Trans .Electron Devices
9,504 (1962).
- 33.-E.Hirahara,J.Phys.Soc.Japan 6,428 (1951).
- 34.-W.D.Hill,R.H.Bube
Journal of Applied Physics
V 41 #9 pag. 3731, 1979.
- 35.-R.D.Goodman and A.G.Menke
Solar Energy,vol 17,pp 207-211.
- 36.-J.W.Ramsey et.al.
Solar Heat Source Feasibility Study.
Technical Report AFML/TR-70-294,AIR FORCE Materials
Laboratory enero. 1971.
- 37.-H.Tabor
Solar energy collector design.Bull.Res.Council of
Israel 5C (1),5(1956).
- 38.-Gilbert W.Castellan
Fisicoquimica, F.E.I. 1976. Mexico.

39.-J.G.A.Degraaf & E.F.M. Van Der Held

Relation between heat transfer and the convection phen.
in enclosed plane air layers.

Appl.Sci.Res.3,Section a,393-409 (1954).

40.-G.Kienel and G.Gallus,Proc. 6th Int.Vacuum Congr,Ky-
oto,1974,in Jpn.J.Appl.Phys Suppl. 2,Part 1 (1974) 479.

41.-J.L.Vossen,RCA Rev,32(1971) 289.

42.-H.A.MacLeod,Thin Film Optical Filters,Adam Hilger,London
1969.

43.-G.Kienel,Vak.-Tech,29(4)(1977) 108.