

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

PROPIEDADES OPTICAS DE SUPERFICIES SELECTIVAS ELABORADAS POR
PULVERIZACION CATODICA CON CAMPO MAGNETICO PARA APLICACIONES EN
ENERGIA SOLAR.

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
MAESTRO EN FISICA DE MATERIALES
P R E S E N T A
ING. QUIM. ARTURO FERNANDEZ MADRIGAL

MEXICO, D.F.

1987

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

00368

1

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

INDICE

INTRODUCCION

CAPITULO I

ANTECEDENTES

	Pag.
I.1 Superficies selectivas.	1
I.2 Colectores solares.	9
I.3 Pulverización catódica con y sin campo magnético	20

CAPITULO II

DISPOSITIVO EXPERIMENTAL

II.1 Introducción.	34
II.2 Dispositivo experimental.	34
II.3 Características eléctricas y magnéticas de la camara de depósito.	41
II.4 Conclusiones.	50

CAPITULO III

RESULTADOS

III.1 Introducción.	52
III.2 Variaciones del peso en los depósitos.	52
III.3 Configuraciones.	60
III.4 Propiedades ópticas de las configuraciones.	65

CONCLUSIONES	79
--------------	----

APENDICE A	84
------------	----

REFERENCIAS	100
-------------	-----

INTRODUCCION

La Energía Solar es una de las fuentes alternas de carácter renovable que posee grandes perspectivas para las más diversas aplicaciones de conversión energética. Su potencial energético cuenta con los siguientes aspectos. Se puede considerar al sol como una esfera incandescente de plasma a una distancia media de la tierra de 149.5 millones de kilometros. Del total de energía que irradia, la tierra solo puede interceptar 173 mil billones de watts. La energía que se recibe en la atmosfera terrestre por unidad de área y tiempo se denomina "constante solar" y tiene un valor de 1370 ± 6 watts por metro cuadrado.

En México, el promedio anual de insolación se ha estimado en 2000 Kilowatts por hora por metro cuadrado. Lo que significa que la demanda anual de energía primaria en el país sería cubierta con aproximadamente 400 kilometros cuadrados de superficie de captación. Debe de tomarse en cuenta que para esta estimación influye tanto el tipo de conversión como su eficiencia relativa.

En el estado actual de la tecnología se puede transformar la energía solar a calor o electricidad mediante procesos denominados fototérmicos y fotovoltaicos respectivamente.

En la conversión fototérmica la transformación se realiza mediante el empleo de dispositivos tales como los colectores solares, los que emplean como medio de transferencia de calor a fluidos tales como el agua, aire, aceites, etc.. Y para la conversión fotovoltaica esta se realiza por el uso de las celdas solares, las cuales transforman la radiación solar directamente a

electricidad.

Los colectores solares o también denominados captadores solares se clasifican en tres tipos, dependiendo de las temperaturas máximas de operación que puedan alcanzar. En forma general se puede decir que existen los colectores de temperatura baja, los de temperatura intermedia y los temperaturas altas. En el capítulo I sección 2 se refiere a dicha clasificación con mayor detalle.

Los colectores solares de temperatura intermedia están formados por tres tubos concéntricos, uno de vidrio llamado envolvente, dentro del cual se coloca otro tubo en donde se deposita un recubrimiento con propiedades ópticas selectivas a la radiación solar. Dentro de este último se coloca uno de menor diámetro por donde se introduce el fluido a calentar, regresándose por el tubo que contiene a dicho recubrimiento.

Entre el tubo envolvente y el que contiene al recubrimiento o absorbedor se disminuye la presión hasta un orden de 10^{-4} Torr. Dicho arreglo nos asegura que este dispositivo no presenta pérdidas de calor por convección ni conducción, ya que prácticamente se reduce al mínimo la capa de aire entre estos dos tubos por disminución de dicha presión. Sin embargo si este tubo absorbedor contiene una superficie selectiva, las pérdidas de calor por radiación se reducen considerablemente, lo cual formará un captador solar altamente eficiente.

Uno de los problemas que se presenta en este tipo de captadores lo constituye la fractura en la unión entre el metal y el vidrio, causada por que el dispositivo al exponerse a la radiación solar sufre de expansiones y contracciones debidas a los

cambios de temperaturas. Como los coeficientes de dilatación de ambos materiales son diferentes, entonces sucede la fractura la mencionada unión. Provocandose así la entrada de aire entre ambos tubos, lo que nos lleva a disminuir la eficiencia de captación de estos dispositivos.

En la actualidad existen diversas soluciones técnicas a este problema, entre las que podemos contar, el fabricar aleaciones metálicas que poseean coeficientes de dilatación muy cercanos al del vidrio, o al revés, la elaboración de vidrio con coeficiente de conducción similar a la de los metales, como el cobre y/o acero inoxidable que son los más comunmente empleados como sustratos para realizarles su recubrimiento selectivo. Obviamente estas soluciones técnicamente son factibles pero economicamente resultan prohibitivas, lo que reditua en un elevado costo de los captadores. Otra solución, la mas viable, es el de fabricar el tubo absorbedor completamente de vidrio, con lo que ya no se presenta el problema del sello entre el metal y el vidrio, puesto que dicha unión sera totalmente entre vidrio-vidrio. En esta solución, el principal obstáculo lo constituye el recubrimiento selectivo, que ahora debera ser sobre este y no en un metal.

Existen diversas técnicas [107] susceptibles de usarse en la elaboración de películas que poseean propiedades ópticas selectivas al espectro electromagnético. Una de las mejores [46] técnicas con que se cuenta en la actualidad consiste en la pulverización catódica con campo magnético. Dicha técnica ofrece grandes ventajas [115] sobre las demás, entre las que podemos contar con una mejor adhesión, una mejor reproducción, fácil depósito de compuestos manteniendo su composición, un método que tiene

flexibilidad puesto que puede adaptarse a cualquier proceso de depósito, puede recubriese áreas grandes, etc..

El proposito fundamental del presente trabajo consiste en la aplicación de la técnica de pulverización catódica con campo magnético para la elaboración de recubrimientos selectivos. Los cuales estan constituidos por materiales tales como acero inoxidable, cobre y carbón depositados mediante esta técnica en sustratos de vidrio, para su empleo como superficies selectivas en la elaboración de captadores solares del tipo tubo evacuado.

Existen otro tipo de configuraciones reportadas con anterioridad [46,72,73,99,100,101,110,111,113] que han demostrado poseer propiedades selectivas y en las que se ha empleado el método de pulverización catódica, para su elaboración. Las que se reportan aquí presentan diversas variantes a las construidas con anterioridad (ver capitulo III sección III.3).

La absorbanca y la emitancia de una superficie selectiva dependen fuertemente de los materiales con que este constituidos así como del método de elaboración, es decir de los parámetros fundamentales en su preparación. Por lo que es necesario la caracterisación del dispositivo en su aspecto eléctrico y magnético. En el capitulo II se hace referencia a lo anterior.

De los cuatro recubrimientos propuestos como superficies selectivas, el que mostró mejores propiedades ópticas fué el de cobre con carbón sobre sustrato de vidrio. Por lo que se considera como el recubrimiento mas viable para su uso en colectores solares evacuados.

CAPITULO I

ANTECEDENTES

I.1 Superficies Selectivas

I.1.1 Introducción

La utilización de una fuente de energía de baja intensidad, como es el caso de la radiación solar, para el calentamiento de fluidos tales como el agua, aire o como medio de transferencia de calor, en la producción de vapor a baja presión requiere de un sistema efectivo de captación. Los dispositivos que han sido diseñados con este propósito contienen un absorbedor sobre el cual incide la radiación solar. En algunos de estos el absorbedor se encuentra dentro de un sistema simple de concentración (ver sección I.2.3), el cual aumenta el flujo de energía incidente hasta temperaturas de operación entre 100 y 400°. Algunos otros se colocan en sistemas sin concentración obteniéndose temperaturas moderadas ($< 100^\circ$).

Existen una gran variedad de materiales que han sido empleados como absorbedores en estos colectores solares, tal es el caso de la pintura negro mate. Esta última ofrece una alta absorción de la energía solar, sin embargo actúa también como un excelente emisor de ella en la región del infrarojo, causando pérdidas de calor por radiación en sistemas que lo contienen.

Para aumentar la eficiencia de captación de estos absorbedores se ha preferido el uso de capas selectivas las cuales poseen una alta absorción de la radiación solar en el espectro visible y una mínima emisión de ésta en el infrarojo. Dichas capas selectivas son fabricadas por diferentes tipos de métodos, tales como la evaporación, electrodeposición, descomposición térmica en fase vapor, pulverización catódica geométrica y planar etc.. Algunos ejemplos de estos materiales se reportan en las tablas I.1.1, I.1.2, I.1.3.

La absorbancia solar y la emitancia son dos parámetros fundamentales en la caracterización de este tipo de materiales por lo que es importante definirlos adecuadamente. En el apéndice A se hace mención a este tipo de parámetros.

A continuación describiremos brevemente los mecanismos de absorción de la radiación bajo los cuales podemos clasificar a este tipo de recubrimientos. En la sección 2 de este capítulo nos referiremos a los colectores solares y a el análisis térmico de ellos, y finalmente en la sección 3 se darán algunas características importantes en el proceso de pulverización catódica con campo magnético.

1.1.2 Materiales ópticamente selectivos

Como hemos mencionado anteriormente existen materiales a los cuales sus propiedades ópticas varían dentro del espectro electromagnético, principalmente en la región del visible e infrarrojo, los cuales tienen aplicaciones en la conversión fototérmica de la energía solar. Dichos materiales se han clasificado [3] en dos grupos principales:

- a) Superficies absorbentemente selectivas
- b) Superficies transmisoras selectivamente

Las superficies de **primer grupo** son aquellas que reflejan poco en la región del visible (0.3-0.8 μm) y altamente reflectivas en el infrarrojo (0.8-20 μm). Un ejemplo de este comportamiento se encuentra en la Fig. 1.1.1, en ella se muestra también la distribución de energía para un cuerpo negro a diferentes temperaturas, incluyéndose también la distribución de la radiación solar a una masa de aire 1 (AM 1).

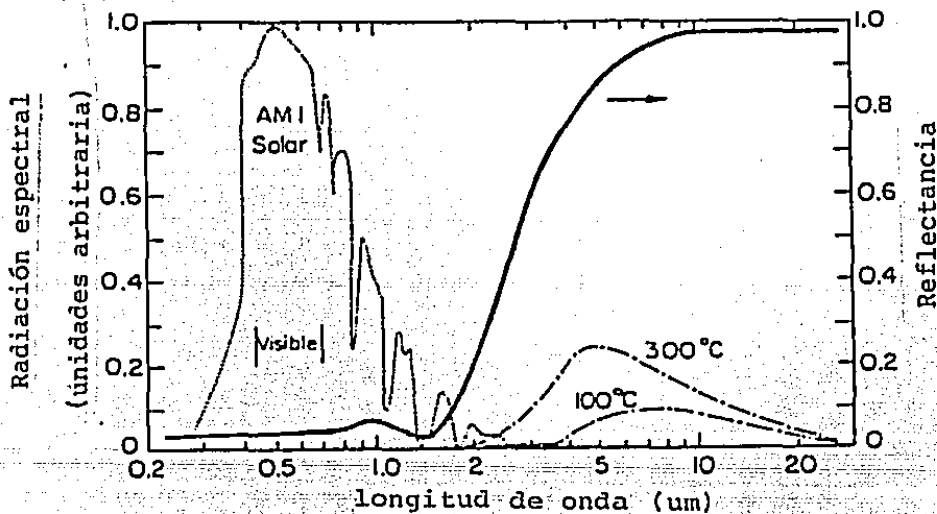


Fig.1.1.1. Relación entre las características de una superficie selectiva en términos de la reflectividad, y la radiación solar (AM1) y el espectro de un cuerpo negro a (100°C, 300°C).

Existen una variedad de mecanismos para obtener este comportamiento, a continuación se enumeran algunos cuantos:

- Materiales intrínsecamente selectivos
- Superficies de atrapamiento óptico

- Arreglos semiconductor/reflector
- Arreglos de interferencia
- Efecto del tamaño del quantum

En cada uno de estos mecanismos se tiene la característica de poseer absorbancia solar alta (baja reflectividad) y emitancia baja (alta reflectividad en infrarojo).

El **segundo grupo** consiste en superficies transparentes a la radiación solar, marcándose la transición de transmisivo a reflectivo en la región de 1.5 a 3 μm y la función de la superficie es dejar pasar la radiación solar del visible e inhibir el infrarojo. A este tipo de materiales se les conoce como espejos calientes (heat mirrors) y su uso se ha extendido a las cubiertas en calentadores solares o como electrodos en las celdas fotoelectroquímicas, además pueden actuar como heterouniones en celdas fotovoltaicas, dichas heterouniones se pueden dividir en dos clases acuerdo a su diseño: los semiconductores dopados de capa sencilla y los de capa de interferencia metal-dieléctrico. El espectro de algunos materiales se muestra en la Fig. 1.1.2 Las propiedades ideales de este tipo son $\zeta_s = 1$ Y $\epsilon = 0.0$.

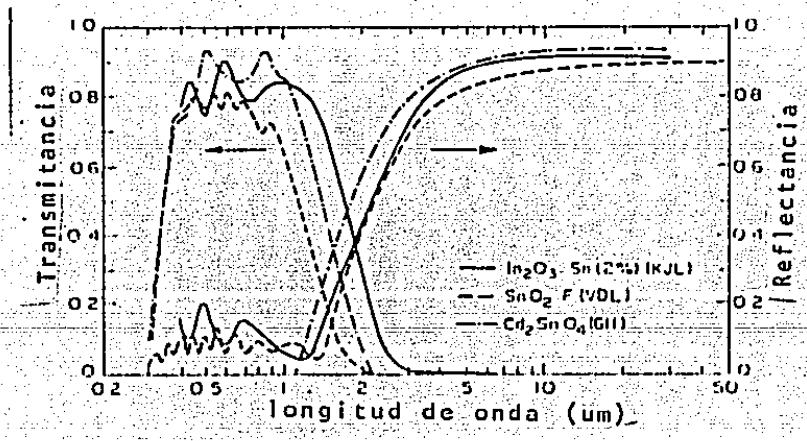


Fig. 1.1.2 Reflectancia y Transmitancia espectral normal para un espejo caliente (heat-mirror) de $\text{SnO}_2\text{:F}$, $\text{In}_2\text{O}_3\text{:Sn}$ y Cd_2SnO_4 , sobre sustratos de vidrio. Las propiedades de estas capas son $\text{SnO}_2\text{:F}$ ($\zeta_s = 0.75$, $\epsilon = 0.15$); $\text{In}_2\text{O}_3\text{:Sn}$ ($\zeta_s = 0.9$, $\epsilon = 0.15$); Cd_2SnO_4 ($\zeta_s = 0.86$, $\epsilon = 0.12$).

En el presente trabajo se desarrollan superficies selectivas del primer grupo, por lo que se considera importante describir cada uno de estos mecanismos, los cuales a continuación se enuncian.

1.1.2.1 Materiales intrínsecamente selectivos

Son pocos los materiales que poseen una selectividad espectral intrínseca, algunos ejemplos [4] los constituyen el Cu_2S y el HfC. Metales como el tungsteno también presenta dicho comportamiento, curvas de reflectancia contra longitud de onda para estos materiales se muestran en la Fig.1.1.3. En general los metales presentan un cambio en la reflectividad a una cierta longitud de onda, en el espectro solar (vease Fig.1.1.4) similar al cambio que sufre una superficie selectiva en el cercano infrarrojo.

Si creamos centros de dispersión en las estructuras del material, como por ejemplo en el Mo introducimos MoO_3 , podemos ajustar la frecuencia del plasma o cambio de la reflectividad a nuestro antojo. Desafortunadamente dicho ajuste es dentro de la estructura atómica, lo cual no es tan simple de realizar.

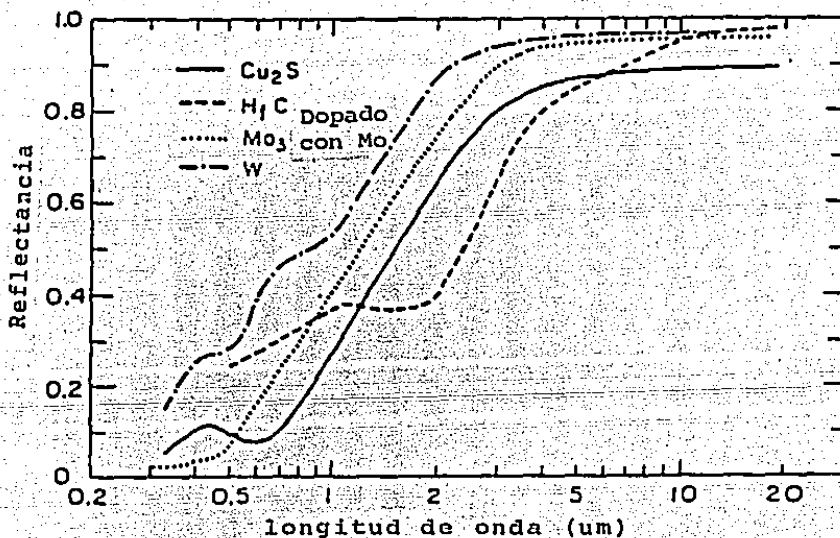


Fig.1.1.3 Reflectancia espectral para algunos materiales intrínsecos como el carburo de Hafnio, tungsteno metálico y MoO_3 envenenado y el semiconductor Cu_2S .

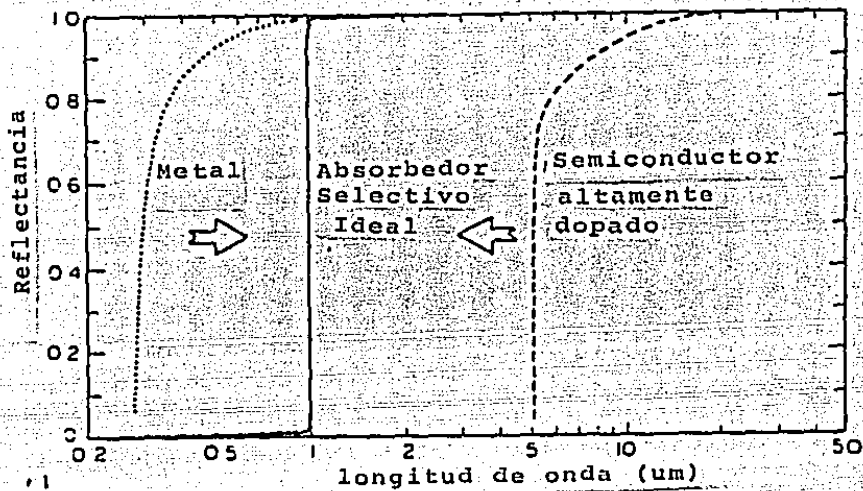


Fig. I.1.4 Reflectancia de un absorbedor selectivo ideal comparandolo con un metal idealizado y un semiconductor altamente dopado.

I.1.2.2 Superficies por atrapamiento óptico

Es posible construir superficies [5] en las cuales se tenga una rugosidad tal, que aumente la absorción en una región de longitud de onda y disminuya en otra. Los materiales que se han crecido en forma dendrítica, cristales rugosos o superficies rugosas sufren este comportamiento al cual llamamos atrapamiento óptico a la radiación. Este crecimiento dendrítico tiene estructura cónica, en la cual la radiación solar incide, absorbiéndose y reflejándose. La suma de estas absorciones es muy alta respecto a la radiación que incide. En la región del infrarrojo las longitudes de onda son mayores que las distancias del espaciamiento dendrítico con lo que la superficie se aproxima a ser lisa y no rugosa, actuando en éste caso como un pobre radiador de energía.

Algunos materiales como NiAl, W, Mo, Ni, Cu, Fe, Co, Mn, Sb y acero inoxidable elaborado dendríticamente son ejemplos de este tipo de mecanismo.

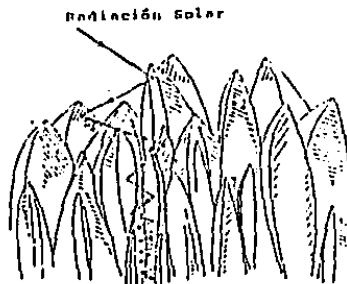


Fig. I.1.5 Representación esquemática de una superficie selectiva dendrítica. La radiación incidente puede sufrir múltiples reflexiones antes de absorberse.

I.1.2.3 Arreglo semiconductor/ reflector

Un semiconductor posee una alta absorción en la región del visible y son transparentes más allá de su pico de absorción en el infrarojo. Los metales poseen una alta reflectividad en el espectro de infrarojo, es decir, son pobres emisores en dicha región [6,7]. Entonces el realizar un arreglo de un metal con un semiconductor produce el efecto de selectividad deseado, como es el caso de $PbS+Al$, $CuO+Al$, Cu_2O+Cu , $CoO:FeNi$ mostrándose las características ópticas en la Fig. I.1.6."

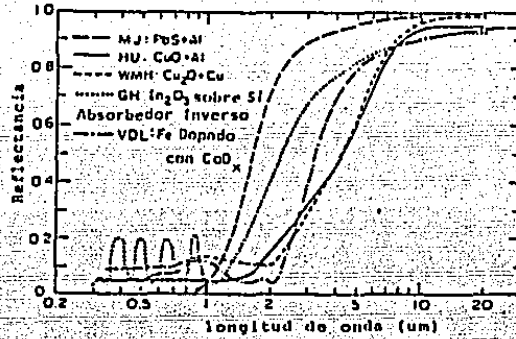


Fig. I.1.6 Reflectancia espectral para diferentes absorbentes del Tipo semiconductor/reflector

El arreglo que presenta este tipo configuraciones se muestra en la Fig. I.1.7.

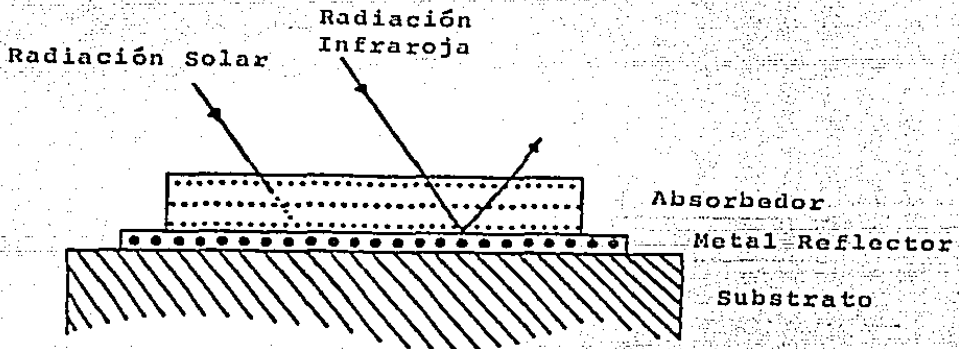


Fig. I.1.7 Sección transversal para un arreglo de semiconductor-metal.

Algunos materiales que operan bajo este tipo de mecanismo se pueden utilizar para colectores del tipo tubo evacuado, de acuerdo a la tabla I.1.2.

I.1.2.4 Arreglos de interferencia

Una combinación compleja entre multicapas de dieléctrico metal [8] actúan como filtros ópticos selectivos. El efecto que se desea en estas configuraciones es el resultado neto de múltiples pasos a través de la capa dieléctrica que se encuentra entre dos metales siendo el metal que cubre esta porción semitransparente. Se debe tener particular cuidado en los espesores de las capas y las variaciones de las constantes ópticas respecto a la longitud de onda para obtener la absorción en una longitud de onda particular. Un arreglo esquemático de estas configuraciones se muestra en la Fig. I.1.8.

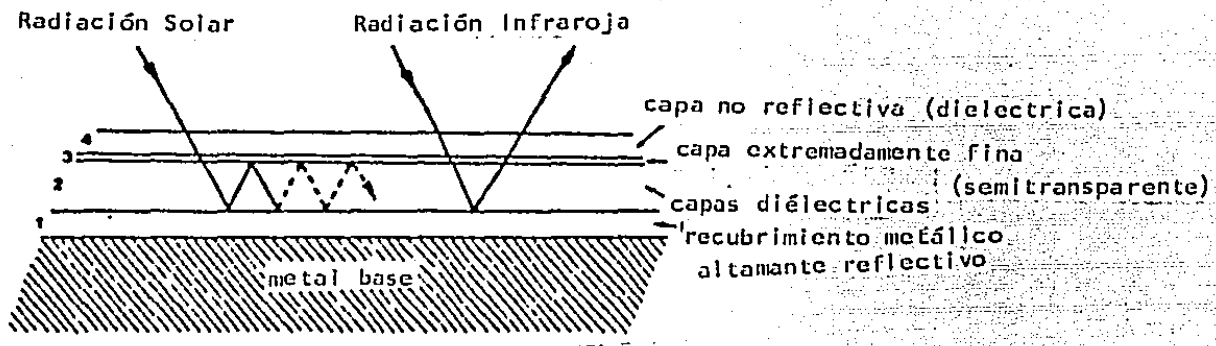


Fig. I.1.8 Arreglo esquemático de una configuración del tipo arreglos de interferencia.

I.1.2.5 Efectos del tamaño de quantum

Los efectos del tamaño del quantum ocurren en películas ultrafinas. El espesor [9] crítico en los metales para el efecto de quantum es entre 20-30 Å y para semiconductores degenerados de 100-500 Å. Una combinación de un material de este espesor y un sustrato metálico puede formar un absorbente selectivo.

Este efecto ha sido observado en indio-antimonio depositado al vacío sobre plata y sustratos de aluminio.

I.1.3 Tabla de algunas superficies selectivas

A continuación se muestra tres tablas en donde se han clasificado algunas superficies selectivas elaboradas recientemente [10-101] y que responden a estos tipos de mecanismos.

En dichas tablas se ha tomado como parámetro principal de clasificación, la temperatura máxima de operación T_0 , la cual se entiende como aquella temperatura en donde la superficie selec-

tiva puede operarse antes de presentar degradación. Así como también el estado de desarrollo en que se encuentran (vease a continuación Estado actual:). Se incluye también a que tipo de colectores solares podría ser utilizada (vease Aplicaciones en colectores tipo:). Se menciona el método de preparación y algunos parámetros importantes en su elaboración. A continuación se describe la nomenclatura que se utiliza en dichas tablas:

Nomenclatura de las tablas.

Estado actual:

- a).- Depósito en áreas pequeñas (1 cm^2).
- b).- Depósito en áreas grandes, a nivel de laboratorio (100 cm^2).
- c).- Depósito en colectores solares para normalización ($< 1 \text{ m}^2$).
- d).- Depósito hechos en planta piloto.
- e).- Depósito a nivel industrial.

Aplicaciones en colectores tipo:

- 1).- Colectores solares planos ($> 100^\circ\text{C}$).
- 2).- Colectores solares evacuados sin concentración ($100-200^\circ\text{C}$).
- 3).- Colectores solares evacuados con concentración ($200-400^\circ\text{C}$).
- 4).- Colectores solares evacuados en sistemas de concentración mayores que 10^1 (vease Fig. I.2.5).

F - Tasa de depósito.

P - Presión en la cámara donde se realiza el depósito.

J - Densidad de corriente.

▲ - Calentamiento.

T - Temperatura a la cual se realiza el depósito.

Tb - Temperatura de la solución para el depósito.

t - tiempo de depósito.

TABLA 1.1.1

SUPERFICIES SELECTIVAS CON TEMPERATURA MAXIMA DE OPERACION DE (T_o < 100°C)

MATERIAL EN LA SUPERF.	SUBSTRATO	a (mm)	a (hex)	USO EN COLECTORES TIPO	ESTADO ACTUAL	TEMP MAX. OPER (°C)	METODO DE OBTENCION Y ALGUNOS PARAMETROS IMPORTANTES.	REF
ZnO	Acero Inox.	0.95	0.09	1	b	80	ELECTRODEPOSITO Catodo-Acero Inox., Anodo-Zn; Electrolito: NaOH, NaCN, NaOH, abrillantador; J= 4 A/cm ² , T _b = 20°C Catodo-ZnO, Anodo-Zn; Electrolito: NaOH, NaNO ₃ T _b = 25-40°C, t = 8-15 min.	44
ZnO	Zn	0.79	0.07	1	c	80	ELECTRODEPOSITO Electrolito: Cromato Negro NEOSTAR TM	49
ZnO	Zn	0.93	0.09	1	c	80	ELECTRODEPOSITO Electrolito: Cloruro Negro NEOSTAR TM	49
CuO	Al	0.93	0.11	1	e	80	INMERSION QUIMICA Bano: (CuNO ₃) ₂ ·6H ₂ O, HNO ₃ , KMnO ₄ → T _b = 350°C	73
CuO	Cu	0.79	0.05 (65°C)	1	e	80	DEPOSITO POR REACCION QUIMICA 2Cu+2HNaClO ₂ → Cu ₂ O+NaClO+NaCl t= 3 min. Cu ₂ O+2HNaClO ₂ → 2CuO+NaClO ₂ +NaCl	55,56
CuO+Cu ₂ O	Cu	0.31r	0.05r	1	e	80	OXIDACION QUIMICA Sol: NaOH, T _b = 100°C, t= 5-10 min (Ebonel-C)	47,78
CuO	Cu	0.95	0.20	1	e	80	ELECTRODEPOSITO Elec: NaOH, Molibdato de amonio; Catodo-Cu, Anodo-Acero Inox., J=9.0 mA/cm ² , T _b =80°C, t= 60 seg.	57
Alumina	Cu, Ni, Fe	0.84	0.30 (100 C)	1	c	80	SOLUCION: Peltoretano Alquilo, Carbon Activo Jo 60 partes de solvente (50-50 Xileno y 2-eto- etilacetato).	72
Alumina 11-F-8221	Al	0.91	0.10	1	e	250	Fabricada por HoneyWell	69
PBS-Al	Al	0.90	0.03	1	a	--	EVAPORACION AL VACIO Presion 10 ⁻¹ torr, capa de 1000 Å de Al+1500 Å de PBS	61
PBS-Al	Al-Fe	0.93	0.21	1	-	--	PIROLISIS QUIMICA Sol: (CH ₃ COO) ₂ Pb, Tiourea, t= 2 min.	62

TABLA I.1.2

SUPERFICIES SELECTIVAS CON TEMPERATURA MAXIMA DE OPERACION ENTRE (100°C (To) > 400°C)

MATERIAL C. E. L. SUPERF.	SUBSTRATO	$\frac{A}{L}$ (μ cm)	$\frac{V}{L}$ (μ cm)	USO EN COLECTORES TIPO	ESTADO ACTUAL	TEMP. MAX. OPER. (°C)	METODO DE OBTENCION Y ALGUNOS PARAMETROS IMPORTANTES	REF
Aluminio	Al	0.93	0.75	1	b	163	INMERSION QUIMICA $Al+6OH+3H_2O \rightarrow Al(OH)_3+1.5H_2 \rightarrow NaO \cdot y 10 \cdot 2Al_2O_3$ $n_2, t = 45 \text{ min.}, T_b = 1/3^\circ C.$	2A
Nivel negro	Cu	0.92	0.67 (100°C)	1	e	200	ELECTRODEPOSITO Catodo-Cu, Anodo Inex; Anodo-Ni; Electrolito: $NiSO_4 \cdot 6H_2O, NiCl_2$, Acido Borico $T_b = 50-55^\circ C, pH = 4, J = 3.5-4.5 \text{ A/cm}^2$	25, 26, 27
Nivel negro	Fe	0.92	0.67	1	e	200	Catodo-Fe, Anodo-Ni, Electrolito: $NiSO_4 \cdot 6H_2O,$ $NH_3, T_b = 25-46^\circ C, pH = 0.5-10.5$	
Al	Ni	0.83	0.17 (100°C)	1	a	300	OXIDACION BAJO LAS SIGUIENTES COND. aire, 140 min., $T = 637^\circ C$, espesor = 4660 Å.	65
Al	Ni	0.84	0.79 (100°C)	1	a	300	aire, 120 min., $T = 800^\circ C$, espesor = 22900 Å.	65
Al	Ni	0.83	0.22 (100°C)	1	a	300	O_2 , 120 min., $T = 635^\circ C, P = 100 \text{ Torr}$, esp. 4950 Å.	65
Al	Al	0.79	0.25	2	b	200	PIROLISIS QUIMICA Sol: $(CH_3COO)_2Cu$, Thiourea $\xrightarrow{250^\circ C}$	27
Nivel negro Zn	Al	0.94	0.51	1	c	--	INMERSION QUIMICA Sol: Tartato de Cu+Acido Tartárico $\rightarrow NaOH \rightarrow$ Zn en polvo, $T_b = 50^\circ C$	63
Nivel negro	Al	0.96	0.49	1	c	--	" " " " " "	63
Nivel negro Zn	Al	0.94	--	1	c	--	" " " " " "	63
Nivel negro	Al	0.96	0.48	1,2	a	200	TRATAMIENTO TERMICO En composicion Eutectica de Cu-Al	40
Al	Cu-SNA1	0.73	0.21* (100°C)	1	a	300	OXIDACION BAJO LAS SIGUIENTES CONDICIONES. aire, $t = 2 \text{ hrs.}, T = 800^\circ C$, da espesor = 17200 Å.	65
Al	Cu-SNA1	0.69	0.28* (100°C)	1	a	300	$O_2, P = 100 \text{ Torr}, t = 4 \text{ min.}$, espes. = 10000 Å.	65
Al	Cu-SNA1	0.68	0.23* (100°C)	1	a	300	aire, $t = 16 \text{ hrs.}, T = 600^\circ C$, espes. = 10800 Å.	65
Nivel negro	Au	0.83*	0.09*	2,3	a	300	ELECTRODEPOSITO	81
Nivel negro	Ni	0.86*	0.07*	2,3	e	300	Electrolito: Baño Comercial Chromonyx $T_b = 15^\circ C, J = 269 \text{ mA/cm}^2, t = 1.6 \text{ min.}$	81

2	Cu-SnAl	0.88	0.231 (100 C)	1	a	300	aire, t=13 hrs, T= 600°C, espesor= 1020 Å	67
	Au	0.82	0.094	2,3	a	300	ELECTRODEPOSITO	71
	Ni	0.86	0.07	2,3	a	300	Electrolito: Baño Comercial Chrononyx Tb= 15°C, J= 249 mA/cm², t= 1.6 min	81
	Cu	0.88	0.23	2,3	a	300	" " " "	81
	Acero Inx	0.88	0.14	2,3	a	200	" " " "	81
	Inox + Cr	0.31	0.35	1	a	200	OXIDACION CON LAS SIG. CONDICIONES O₂, P= 100 Torr, t= 6 hrs, T= 900°C	65
	Inox + Cr	0.36	0.41 (100 C)	1	a	200	aire, t= 6 hrs., T= 800°C	65
	Zn	0.78	0.13	1	a	170	DEPOSITO QUIMICO Sol: ETHONE-EBONOL-2-30, pH = 10, Tb= 38°C t= 10 min., espesor= 1.3-5 um.	66.71
	Inox + Al	0.90	0.07	2,3	b	300	ELECTRODEPOSITO Catodo-Acero Inox, Anodo-Acero Inex; Elec lito: CuSO₄ + H₂O, CoCl₂, H₃BO₃, pH= 2-3. Tb= 55°C, t= 55-90 seg.	21.67
	Vidrio	0.77 (200 C)	--	2	a	200		68
	Vidrio	0.75 (200 C)	--	2	a	200	EVAPORACION	68
	Vidrio	0.83 (200 C)	--	2	a	200	1.- Evaporación sobre vidrio de (Ni,Al,Cr)	68
	Vidrio	0.78 (200 C)	--	2	a	200	2.- Evaporación de (Ge o PbS), P= 1X10⁻⁵ Torr.	
	Vidrio	0.82 (200 C)	--	2	a	200	3.- Evaporación de SiO, P= 1X10⁻⁵ Torr	
	Vidrio	0.92 (200 C)	--	2	a	200	4.- Espesores de Ge=30 nm y SiO=60 nm	
	Al	0.92	0.05	2	a	250	ANODIZACION 1.- Inmersión en Sol. H₃PO₄, HNO₃ 9:1, Tb=90°C 2.- Electroanodizado: Electrolito: H₂SO₄/H₃PO₄ Catodo-Zn, Anodo-Al 3.- Tratado; Electrolito: NiSO₄, NiCl₂, H₃BO₃ Tb= 51°C, J= 3 mA/cm²	78
	Zircaloy-2	0.82	0.14	1	a	200	OXIDACION EN LAS SIGUIENTES CONDICIONES H₂O, P= 200psi, T= 230°C, t= 22 hrs., e= 1250 A	65
	Zircaloy-2	0.85	0.35* (100 C)	1	a	200	O₂, P= 100 Torr, T= 492°C, t= 13 min. e= 1880 A	
	Zircaloy-2	0.79	0.17* (100 C)	1	a	200	aire, T= 500°C, TGA	
	Ti	0.77	0.13	1	a	200	ANODIZACION Ti(ASTM-1), Sol: 2M NaOH, HNO₃/Na₂PO₄, Tb= 20°C	83
	Ag	0.73	0.15	2	a	150	DEPOSITO QUIMICO Polvo de S en vacío, P= 10⁻⁴ Torr, t= 10 min. en placas de Ag.	86
	Cu	0.80	0.14	2,3	a	400	PULVERIZACION CATODICA CON R.F. PLANAR Dif. de Potencial= 2000 volts, J= 0.02 A/cm² Presión de Argon= 6.5 Pa.	

700	Zircaloy-2	0.82	0.14*	1	a	200	OXIDACION EN LA SIGUIENTES CONDICIONES H ₂ O, P= 200psi, T= 230°C, t= 22 hrs. e= 1250 A	65
	Zircaloy-2	0.85	0.35* (100 C)	1	a	200	E ₁ = P= 100 Torr, T= 490°C, t= 13 min. e= 1800 A	
	Zircaloy-2	0.79	0.17* (100 C)	1	a	200	aire, T= 500°C, TGA	
							ANODIZACION	87
1002/PT	Ti	0.77	0.13	1	a	200	Ti (ASTM-1), Sol: 2M NaOH, HNO ₃ /N ₂ P ₀ ₄ T= 20°C	
1003/AG	Ag	0.73	0.15	2	a	150	DEPOSITO QUIMICO Polvo de S en vacio, P= 10 ⁻⁴ Torr, t= 10 min. en placas de Ag.	80
1004/CP	Cu	0.80	0.14	2,3	a	400	PULVERIZACION CATODICA CON R.F. PLANAR Dif. de Potencial= 2000 volts, J= 0.02 A/cm ² Presion de Argon= 6.5 Pa.	
1005/CP E= 1000 A	Cu+Ni	0.91	0.10	2	b	200	DEPOSITO QUIMICO M(CH ₃ COO) ₂ + (NH ₄) ₂ CS + OH ⁻ → Ms + H ₂ CN ₂ + 2H ₂ O + 2CH ₃ COO ⁻	85
1006/CP	Cu+Ni	0.92	0.12	2	b	200	M= Pb o Cd, T= 20-70°C, pH= 9-12.5	
1007/CP	Cu+Ni	0.91	0.17	2	b	200		
1008/CP	Al	0.95	0.42	1	c	120	DEPOSITO COMO PINTURA CuO en Sol. de CuSO ₄ NaOH pig. Al.	83
1009/CP E= 1000 A	Metals	0.92	0.14	2	c	200	PINTURA	91
1010	Al	0.93	0.21	2	b	120	EVAPORACION EN FASE DE VAPOR	92
1011/CP E= 1000 A	Ag	0.91	0.05	2	a	175	PULVERIZACION CATODICA CON GAS REACTIVO	93
1012/CP E= 1000 A	Cr	0.90	0.11	2	b	240	EVAPORACION AL VACIO	94
1013/CP E= 1000 A	A. Inox.	0.90	0.10	2,3	c	200	OXIDACION QUIMICA Y TERMICA	95

1.2 Colectores solares

1.2.1 Introduccion

El propósito de los colectores solares es atrapar la energía radiante que proviene del sol y transformarla en energía útil. Se han diseñado múltiples tipos de captadores solares. Atendiendo a su rango de temperaturas de operación; los colectores solares se pueden clasificar en: captadores de temperatura baja que generalmente tienen una geometría de prisma rectangular; y pueden alcanzar temperaturas máximas de hasta 100°C. Estos captadores se conocen también como colectores solares planos. Los colectores solares de temperatura intermedia cuya temperatura de operación está entre los 100°C y los 400°C. Generalmente este tipo de captadores se colocan en sistemas simples de concentración. Por último los colectores que operan a temperaturas altas de hasta 3000°C y que están constituidos por sistemas de concentración de espejos o superficies altamente reflectivas, con las que concentran el flujo de radiación solar.

1.2.2 Colectores Solares de baja temperatura

Para un colector solar de baja temperatura, también denominados planos, la transformación de la radiación solar a calor útil se realiza exponiendo una superficie absorbente a la radiación solar; esta superficie transfiere el calor a un fluido de trabajo por conducción; eventualmente, este fluido se extrae del captador. Existen diversos arreglos geométricos que han sido propuestos para obtener un alto rendimiento térmico, entre los cuales se encuentra los del tipo serpentín, canal y los de dos placas metálicas. El colector solar plano que presenta una mayor eficiencia térmica consiste de una geometría de tubo y aleta; la Fig. 1.2.1 es un esquema de un colector de este tipo. Dicho colector consta de las siguientes partes: una caja metálica de aproximadamente las siguientes dimensiones: 1.90 m. de largo, 1.0 m. de ancho y un espesor de 0.10 m., la caja se construye generalmente de aluminio o lamina galvanizada, dentro de ella se encuentra la placa absorbente con una geometría de tubo y aleta y en los extremos un cabezal con un diámetro de 0.0125 m., debajo de ésta se encuentra una capa de aislamiento de aproximadamente 0.05 m. de espesor, el cual puede estar constituida de lana mineral, fibra de vidrio o poliuretano. La separación entre la placa absorbente y la cubierta transparente es entre 0.02 y 0.03 m.

El balance energético [102] para un colector solar se expondrá a continuación. Consideremos una área del colector A_c (m^2), que presenta una geometría de tubo y aleta, sobre la cual incide la radiación solar I_c ($watts/m^2$), perpendicular a dicha área; el balance térmico a lo largo de el área expuesta será:

$$I_c A_c \tau_s \alpha_s = \dot{Q}_u + \dot{Q}_p + d e_c / dt$$

1.2.1

en donde:

τ_s -transmitancia efectiva solar de la cubierta del colector

α_s -Absorbancia de la placa del colector

Q_u -Flujo de calor colector absorbedor a él fluido de trabajo (watts).

Q_p -Rapidez de pérdidas de calor del colector a los alrededores (watts).

dc/dt -Rapidez de almacenamiento de energía del colector (watts).

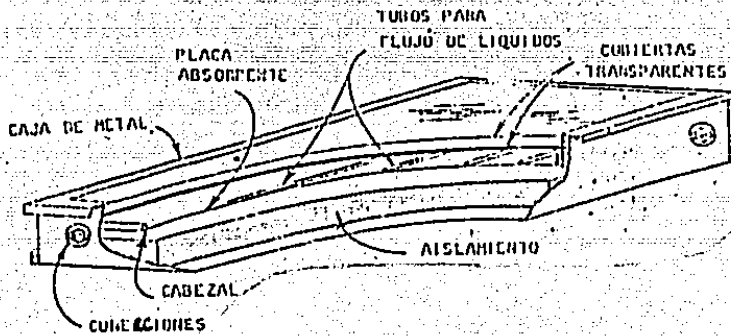


Fig. I.2.1 Esquema de un colector solar plano

El calor útil es:

$$\dot{Q}_u = A_c F_r (\alpha_s I_c - U_L (T_{f,mi} - T_a)) \quad 1.2.2$$

donde

$$F_r = \frac{C_p}{U_L (1 - \exp(-\frac{U_L F}{C_p}))} \quad 1.2.3$$

$$U_L = U_t + U_b \quad 1.2.4$$

$$U_t = \frac{h_{p,c}}{(T_p - T_a)} + \left(\frac{1}{h_{p,c} + h_{r,p-c}} + \frac{1}{h_w + h_{r,c-a}} \right)^{-1} \quad 1.2.5$$

$$U_b = \frac{k}{l} \quad 1.2.6$$

$$F' = \frac{\frac{1}{U_e}}{w \left[\frac{1}{U_e [D + (w-D)F]} + \frac{1}{C_B} + \frac{1}{\pi D_i h_{f,i}} \right]}$$

I.2.7

siendo:

- G - Flujo másico (Kg/seg)
- C_p - Capacidad calorífica del fluido (J/Kg^oC)
- F_r - Factor de remoción de calor
- U_1 - Coeficiente global de pérdidas de calor (W/m²)
- $h_{c,p-v}$ - Coeficiente de convección entre la placa y el vidrio (W/m²)
- $h_{r,p-v}$ - Coeficiente de radiación entre la placa y el vidrio (W/m²)
- h_w - Coeficiente de calor por viento (W/m²).
- $h_{r,p-a}$ - Coeficiente de radiación entre el vidrio y medio ambiente (W/m²).
- $h_{f,i}$ - coeficiente de calor entre la pared del tubo y el fluido (W/m²).
- F - parámetro de eficiencia para la aleta.
- k - Conductividad térmica del aislamiento (W/m^oC).
- l - espesor del aislamiento (m)
- w - distancia entre tubo y tubo (m).
- D - diametro del tubo (m).
- $C_D = k_b (b) / \gamma$
- b - espesor de la unión entre el tubo y la aleta (m)
- k_b - conductividad térmica de la unión (W/m^oC)
- γ - espesor promedio de la unión del tubo y la aleta (m)

En la práctica la eficiencia puede ser medida bajo un periodo finito de tiempo. La eficiencia promedio se obtiene a partir de la siguiente ecuación:

$$\eta_c = \frac{\int_0^t Q_u dt}{\int_0^t I_c A_c dt} \quad 1.2.8$$

El factor de eficiencia del colector solar plano F' depende de U , h , t , f , lo que nos indica una dependencia de este factor con la temperatura y para todos los propósitos prácticos este será tratado como un parámetro de diseño. Dicho Factor se incrementa con el espesor del aislamiento y la conductividad térmica del absorbedor, pero decrecerá al incrementar la distancia entre tubo y tubo. Expresiones para $h_{c,p-v}$, $h_{r,p-v}$, h_w , $h_{r,p-a}$ se pueden encontrar en textos como [102,103].

1.2.3 Colectores solares de temperatura intermedia

La eficiencia de los colectores solares planos convencionales decae fuertemente para temperaturas superiores a los 50°C, lo cual nos impide utilizar este tipo de captadores para procesos en los que se requiere una alta eficiencia a temperaturas superiores de los 100°C. Aún cuando se pueden aplicar algunas técnicas en los colectores planos con el fin de lograr una ampliación en la gama de temperaturas a las cuales se tiene una eficiencia razonablemente alta, esta ampliación no es lo suficientemente grande para satisfacer los requerimientos térmicos. Dentro de ellas se encuentran básicamente las de:

- i).- Recubrir la placa absorbente con una superficie selectiva.
- ii).- Utilizar más de una cubierta de vidrio, las cuales contribuirían a disminuir las pérdidas de calor.

Como es conocido [103], un colector pierde calor por tres tipos de mecanismos:

- 1).- Por radiación entre el absorbedor y el medio ambiente.
- 2).- Por conducción en el aire contenido entre el absorbedor y la cubierta de vidrio y a través de esta misma.
- 3).- Por convección en el aire contenido entre el absorbedor y la cubierta de vidrio.

La evaluación de la cantidad de calor por estos tres tipos de mecanismos se mencionó anteriormente. Podemos reducir la influencia de cada uno de ellos a través del empleo de diversos paráme-

tros que influyen en la reducción de las pérdidas de calor por estos tres mecanismos.

Las pérdidas de calor por radiación sólo pueden ser disminuidas por medio del empleo de superficies selectivas, que posean una baja emisión de la radiación en infrarrojo.

Para el caso de la convección, ésta es independiente en presiones altas, sin embargo cuando la reducimos, la tendencia a la convección libre (entendiéndose a la convección libre como el flujo que aparece en el fluido en cuestión por la presencia de la fuerza de boyancia) disminuye.

La conductividad térmica del aire es independiente de la presión para valores iguales o superiores a la presión atmosférica para presiones inferiores, la conductividad térmica disminuye con la presión. Un parámetro útil [104] en este contexto es el número de Knudsen (Kn), definido por:

$$Kn = \lambda/l \quad 1.2.9$$

donde λ es el camino libre medio de las moléculas, que para el caso del aire se puede considerar como:

$$\lambda = \lambda_0 (T_m/T_0) (P_0/P) \quad 1.2.10$$

siendo

$$\lambda_0 = 6.38 \times 10^{-8} \text{ [cm]}$$

$$T_0 = 288^\circ \text{K (temperatura de operación)}$$

$$P_0 = 1 \text{ atm.}$$

$$P = \text{presión de operación en atm}$$

La conductividad térmica en términos de Kn toma la forma:

$$k = \frac{k_0}{\lambda_0} l \frac{P}{P_0} \left(\frac{T_0}{T_m} \right)^{1/2} \quad 1.2.11$$

donde

$$k_0 = \text{conductividad térmica del aire a presión atmosférica (W/m°C).}$$

$$T_m = \text{temperatura promedio entre el absorbedor y la cubierta (°C).}$$

Para valores de $Kn > 10$, la conductividad térmica es proporcional a la presión y a la distancia de separación entre el absorbedor y la cubierta, l , por lo que entonces el mecanismo predominante de transferencia es el choque de las moléculas con las paredes caliente y fría, más que los choques de las moléculas entre sí.

Para justificar el uso de baja presión se requiere que la conducción gaseosa se reduzca por lo menos en un factor de 10. .

Basandonos en lo anterior podemos decir que si reducimos la presión del aire que se encuentra entre el absorbedor y la cubierta de un colector solar provocamos una disminución en las pérdidas de calor por convección y conducción. Si al mismo tiempo el absorbedor es una superficie selectiva, las pérdidas de calor por radiación también se disminuirán. Dicho en otras palabras el coeficiente global de pérdidas (ecuación I.2.4) sufrirá una considerable reducción.

En los captadores de temperatura intermedia las temperaturas típicas de operación se encuentran entre los 100°C y 400°C para lograrlas debemos de recurrir a el uso de geometrías diferentes a las empleadas para los captadores planos, ya que como mencionamos al reducir la presión entre la cubierta y el absorbedor logramos reducir las pérdidas de calor, y dicha disminución en la presión en geometrías prisma rectangulares presenta un problema mecánico sumamente complicado, es por eso que se prefieren geometrías cilíndricas.

Algunas geometrías de captadores solares de este tipo se presentan en la Fig. I.2.2. Estos arreglos se denominan **tubos evacuados**. En general este tipo de captadores consiste de una cubierta de vidrio cilíndrica de aproximadamente 0.05 m. de diametro externo, dentro de la cual se encuentra otro tubo de 0.03 m de diametro externo sobre el cual se deposita la superficie selectiva, entre ambos tubos se reduce la presión del orden de 10^{-4} Torr. asegurando con ésta la solo existencia de pérdidas de calor por radiación, las cuales podran eliminarse, como se mencionó anteriormente, si la superficie selectiva presenta baja emisión (ver sec. I.1.5).

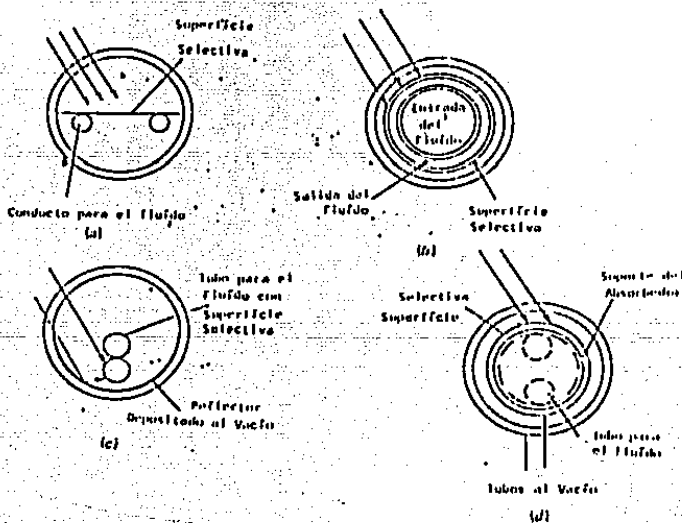


Fig. I.2.2 Algunos arreglos de colectores solares evacuados a).-planos, b).- tubular concéntrico, c).-concentrador, d).-tubo evacuado con intercambiador de calor en contacto con la superficie absorbente.

Si este tipo de configuraciones se colocan en sistemas de concentración de la radiación solar obtendremos que las eficiencias térmicas se incrementarían y por lo tanto la temperatura de operación de ellos. Algunos métodos de concentración se muestran en la Fig. I.2.3. Dichos sistemas consisten en superficies altamente reflectivas y que concentran la radiación en un punto o línea focal, provocando altas concentraciones del flujo solar. Desgraciadamente existen algunas limitantes en estos equipos y se refieren a que solo son eficientes si la posición de ellos se encuentra en forma perpendicular a la radiación solar, por lo que deberán contener sistemas automatizados para seguir al sol durante el día, incrementando su costo.

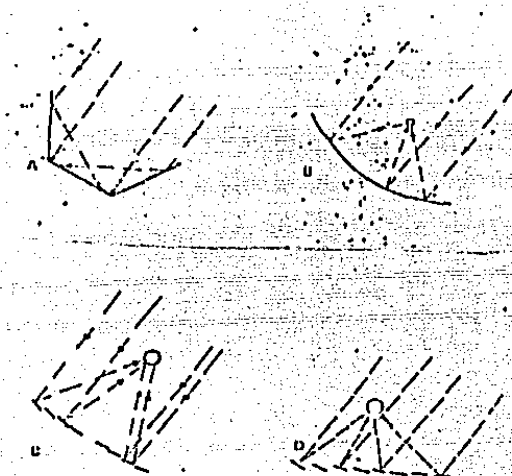


Fig. I.2.3 Diversas configuraciones para a).- receptor plano con reflector b).- concentrador parabólico, c).- reflector Fresnel, d).- arreglos de heliostatos.

I.2.4 Análisis térmico

A continuación detallaremos algunas de las ecuaciones del balance energético para un colector evacuado del tipo tubo concéntrico. Consideramos un reflector cilíndrico-parabólico y un receptor o absorbedor circular cubierto como el mostrado en la Fig. I.2.4.

Asumamos que no hay gradientes axiales de temperatura alrededor del tubo absorbedor. El coeficiente de transferencia de calor entre el fluido y el tubo es h_c y el coeficiente de pérdidas de calor fuera del tubo U_1 . Se podrá evaluar a U_1 como sigue:

$$U_1 = h_v + h_r \quad \text{I.2.12}$$

U_1 - Las pérdidas de calor por radiación debido a el reflector (W/m^2).

- h_v - Coeficiente por convección al medio ambiente (W/m^2).
- h_r - Coeficiente de radiación del absorbedor (W/m^2).

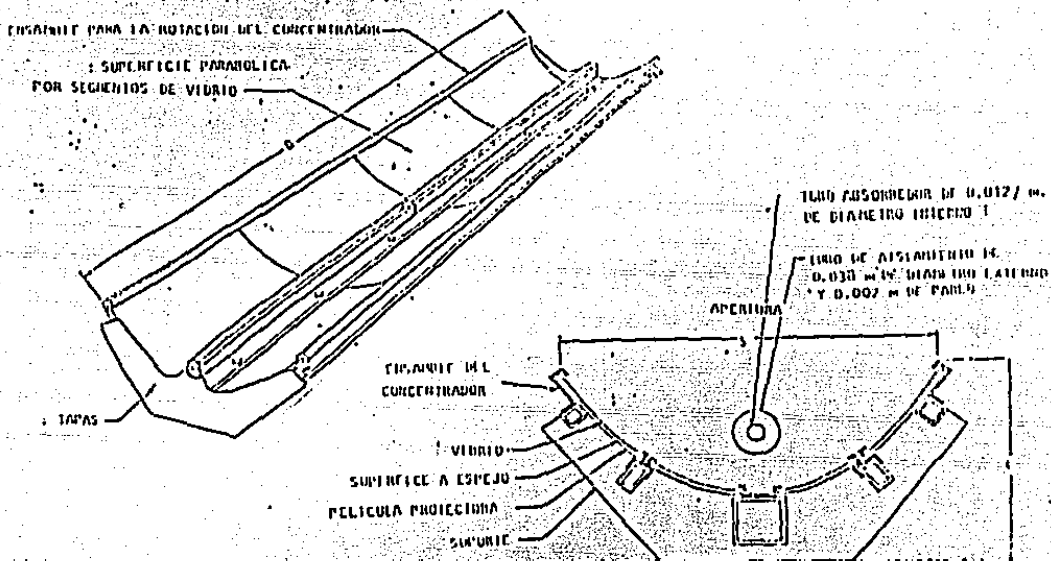


Fig.1.2.4 Colector solar evacuado en un reflector cilindrico-parabólico.

de acuerdo a [103]; estos coeficientes pueden calcularse usando las siguientes formulas empiricas:

$$h_v = 5.7 + 3.8v \quad 1.2.13$$

$$h_r = 4\sigma \epsilon T^3 \quad 1.2.14$$

- v - Velocidad del viento en m/seg.
- σ - Constante de Sthepan-Boltzman ($W/m^2 \cdot K$).
- ϵ - Emitancia del absorbedor
- T - Temperatura media del absorbedor ($^{\circ}K$).

Debido que hay un sistema de concentración, el flujo de calor es alto, existiendo entonces una resistencia a la transferencia de

calor de la superficie exterior del tubo absorbedor a el fluido. El coeficiente de transferencia global (basado en el diametro interno) de los alrededores del fluido esta dado por:

$$U_o = \left(\frac{1}{U_i} + \frac{D_o}{h_{f,i} D_i} + \frac{D_o \ln \frac{D_o}{D_i}}{2k} \right)^{-1} \quad 1.2.15$$

siendo:

D_o, D_i - Diametro externo e interno del tubo respectivamente (m).

$h_{f,i}$ - Coeficiente de transferencia de calor dentro de tubo (w/m²).

k - Conductividad térmica del tubo (W/m °C).

Conociendo lo anterior estamos en condiciones de escribir el balance de energia para estos sistemas con concentración, por lo que el calor útil Q_u por unidad de longitud expresado en términos de la temperatura del absorbedor T_r es:

$$\dot{Q}_o = \frac{A_a}{l} H_b R_b \rho (z_s \alpha_s) Y - \pi D_o U_o (T_r - T_a) \quad 1.2.16$$

A_a - Area proyectada del sistema de reflexión (m).

$H_b R_b$ - Haz de radiación sobre el plano de apertura del colector.

ρ - Reflectancia especular de la superficie reflectora

Y - Fracción de radiación especular reflejada que es interceptada por la superficie absorbente.

$(z_s \alpha_s)$ - Producto transmitancia-absorbancia de la cubierta (vidrio) y el absorbedor.

T_r - Temperatura del absorbedor (°C).

T_a - Temperatura del medio ambiente (°C).

y en términos de energia transferida al fluido es:

$$\dot{Q}_o = \frac{\pi D_o (T_r - T_f)}{\frac{D_o}{h_{f,i} D_i} + \left(\frac{D_o \ln \frac{D_o}{D_i}}{2k} \right)} \quad 1.2.17$$

donde

T_f - Temperatura del fluido ($^{\circ}\text{C}$).

eliminando a T_r de las ecuaciones I.1.2.16 y I.1.2.17 tenemos:

$$\dot{Q}_v = F' \frac{A_r}{L} \left\{ S - \frac{A_r}{A_a} U_e (T_f - T_a) \right\} \quad 1.2.18$$

siendo:

S - la radiación absorbida por unidad de área de apertura (W/m^2).

$$F' = U_o / U_i \quad 1.2.19$$

$$A_r = \text{Area del reflector} = \pi D_o L \quad 1.2.20$$

Entonces la energía útil total del colector de longitud L está dada por \dot{Q}_u de la manera siguiente:

$$\dot{Q}_u = A_a F_e \left\{ S - \frac{A_r U_e}{A_o} (T_i - T_a) \right\} \quad 1.2.21$$

siendo:

T_i - temperatura de entrada al colector ($^{\circ}\text{C}$).

T_a - temperatura del medio ambiente ($^{\circ}\text{C}$).

El flujo de calor se incrementa mediante el uso de concentradores. El parámetro que define este aumento es:

$$C_c = A_a / A_r \quad 1.2.22$$

donde A_a es el área de apertura del sistema de concentración, y A_r es el área del absorbedor (vease Fig. 1.2.4)

En la Fig. 1.2.5 se muestra los intervalos de concentración y diferentes tipos de sistemas ópticos [104] necesarios para proporcionarnos energía a diferentes temperaturas. En dicha figura la curva de límite bajo representa la concentración en la cual las pérdidas de calor serán iguales a la energía absorbida y las curvas punteadas representan eficiencias entre el 40 y 60 %.

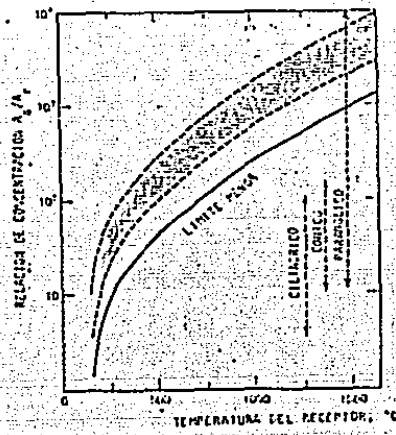


Fig. I.2.5 Relación entre concentración y temperatura de operación

I.3 Pulverización catódica con y sin campo magnético

I.3.1 Introducción

Uno de los objetivos que se persigue aquí es el de elaborar películas selectivas de carburos metálicos, para lo cual se ha escogido el método de pulverización catódica en un magnetron como técnica de preparación para estas películas. Dicha técnica involucra la formación de procesos de descarga incandescente en corriente continua y es el propósito discutir aquí el proceso físico involucrado, así como los parámetros y condiciones de formación de películas bajo este método en las secciones siguientes.

I.3.2 Descarga incandescente

Consideremos el siguiente arreglo [98]; dos electrodos separados por una distancia d , los cuales se encuentran confinados en una cámara o tubo al cual se le ha introducido un gas noble (neón) a una presión baja (del orden de m Torr); si a este sistema le aplicamos una diferencia de potencial V a través de los electrodos obtenemos un comportamiento como el mostrado en la Fig. 1.3.11

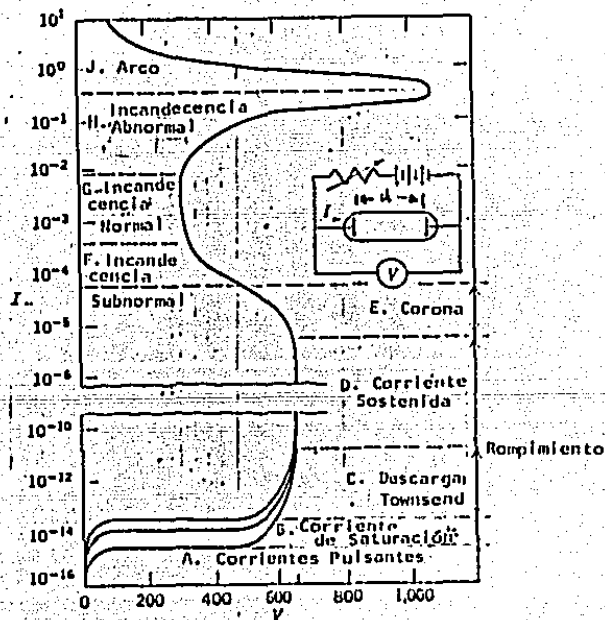


Fig. I.3.1 Relación de voltaje-corriente. La curva es para gas neón a 1 Torr, con dos electrodos de 2 cm de diametro separados a 50 cm.

Si el voltaje lo aplicamos lentamente, observamos corrientes pulsantes menores de 10^{-10} amp., pero si existen suficientes electrones libres se obtendrá una corriente estable, la cual se saturará al haber fuentes externas de radiación que junto con el campo E se producirán ionizaciones de los átomos neutros del gas presente provocando un incremento de la corriente en forma exponencial, llamando a esta región de descarga Townsend. Si continuamos aumentando este voltaje llegaremos a una región llamada de rompimiento en donde el potencial se colapsa, caracterizándose por un aumento de la corriente en algunos ordenes de magnitud sin aumento del voltaje y en donde eventualmente ocurren avalanchas; los iones golpean al cátodo produciendo electrones llamados electrones secundarios los cuales al interactuar con los átomos neutros del gas forman más iones, esta parte corresponde a regiones de aumento de corriente y voltaje constante.

Cuando el número de electrones generado es suficiente para producir iones que regeneren el mismo número de electrones, la descarga se mantendrá por sí misma. Entonces el gas comienza a incandescer, con lo cual el voltaje decrece y la corriente aumenta drásticamente. A este punto lo denominamos incandescencia normal. En esta región más de un ión puede golpear una área dada del cátodo produciendo otro electrón secundario. Inicialmente el bombardeo no es uniforme solo se produce en los bordes del cátodo o en superficies irregulares de éste.

A mayores aumentos en el voltaje, el bombardeo se incrementa hasta cubrir la mayoría de la superficie del cátodo a partir de donde el voltaje y la corriente aumentan en forma exponencial, llamando a esta región de incandescencia anormal.

Un punto crucial a la formación de la incandescencia anormal es la aparición del voltaje de rompimiento V_b . De este voltaje depende el camino libre medio de los electrones secundarios y de la distancia entre ánodo y cátodo. Si el cátodo no se enfría, aparecen electrones termoiónicos (cuando la densidad de corriente aumenta cerca de 0.1 A/cm^2) que sumados a los electrones secundarios producen una avalancha.

En esta región anormal es donde se verifica la mayoría de los procesos de pulverización catódica y en general los procesos de descarga incandescente.

Si la separación entre ánodo y cátodo es pequeña no habrá formación de iones puesto que los electrones secundarios no golpean a átomos neutros, este mismo efecto se producirá a baja presión.

En cambio cuando la presión y/o separación son grandes los iones generados provenientes de las colisiones inelásticas así como átomos neutros, golpean el cátodo produciendo mayor número de electrones secundarios.

Una relación que nos caracteriza el voltaje de rompimiento V_b y el producto separación-presión es la ley de Paschen. La Fig. 1.3.2 muestra gráficamente esta relación.

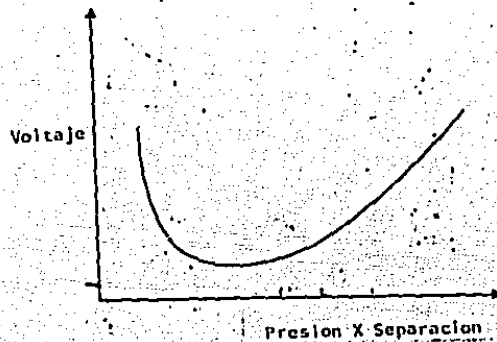


Fig. 1.3.2 Ley de Paschen

En procesos de pulverización catódica las condiciones de separación-presión se encuentran a la derecha del mínimo. Entonces cuando el voltaje y el producto separación-presión se encuentra a la derecha del mínimo obtenemos lo que denominamos incandescencia.

Al producirse esta incandescencia entre el cátodo y ánodo aparecen diferentes regiones que han sido denominadas de acuerdo a los descubridores de éstas. La siguiente figura muestra estas regiones.

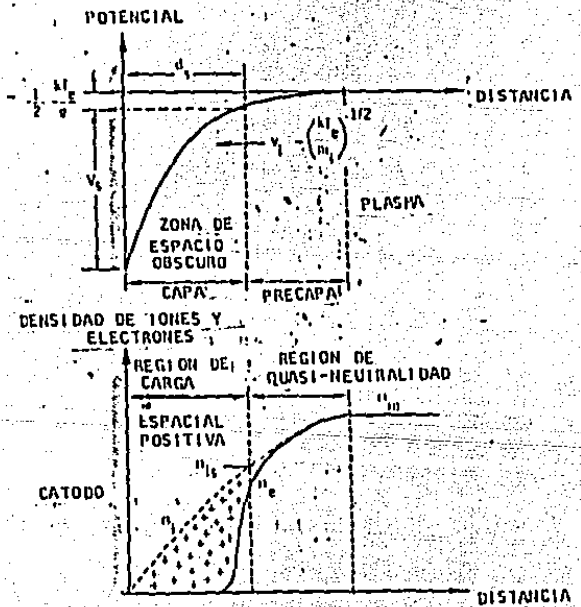


Fig. 1.3.3 Regiones luminosas, voltaje y carga espacial neta en una descarga incandescente con C.D.

Adyacente al cátodo hay una capa brillante conocida como cátodo incandescente. En esta región penetran iones provenientes de descargas y además de los producidos en el cátodo, siendo neutralizados por una variedad de procesos. En ella es donde los electrones secundarios comienzan a acelerarse. La luz emitida caracteriza al material del cual está constituido el cátodo.

A distancias del cátodo que corresponden al camino libre medio, los electrones secundarios son repelidos a altas velocidades produciéndose colisiones con átomos neutros. Esto forma un espacio llamado zona oscura en donde los electrones pierden rápidamente su energía al colisionar. En esta región de zona oscura es donde también los iones son acelerados hacia el cátodo, predominando una mayor cantidad de iones en dicha zona. Los electrones secundarios que son acelerados a partir del cátodo producen colisiones con los átomos formándose una ionización, lo cual sucede en la región de descarga negativa.

La zona oscura de Faraday y la columna positiva son regiones en donde no hay campo y su función es la de conectar eléctricamente a la región de incandescencia negativa con el ánodo y no son esenciales en los procesos de pulverización catódica.

En general para un bombardeo de iones, el cátodo y el ánodo deben de estar localizados a 3-4 veces del espacio oscuro [106], siendo esta distancia inversamente proporcional a la presión del gas.

En este proceso de descarga incandescente la producción de iones es muy ineficiente. Sólo un porcentaje pequeño de átomos del gas son ionizados.

Existen técnicas que provocan un aumento en la eficiencia de ionización y estas incluyen la adición de campos magnéticos transversales o axiales, así como la adición de iones térmicos a la descarga y fuentes de radio-frecuencia r.f.. A continuación describiremos brevemente las tres técnicas que sirven para aumentar dicha eficiencia.

1.3.2.1 Campo magnético

Un campo magnético aplicado a la superficie blanco o cátodo obliga a que los electrones secundarios sigan una trayectoria helicoidal en vez de un camino recto, siendo el radio de dicho movimiento:

$$r = (mv \sin \Theta) / eB \quad 1.3.1$$

donde:

- m - masa del electrón
- v - velocidad
- Θ - ángulo de emisión respecto a las líneas del campo magnético.
- e - carga del electrón
- B - flujo del campo magnético

El efecto neto del campo magnetico es el de aumentar la trayectoria de los electrones con lo cual se aumentará el número de ionizaciones antes de que estos lleguen al ánodo.

1.3.2.2 Soporte termoiónico

En esta técnica los iones generados (aún voltaje bajo (50 V) y corrientes altas (5-20 A.) son descargados de un filamento termoiónico y un ánodo principal.

El blanco de pulverización esta localizado en la descarga principal y los iones extraídos de este junto al blanco o cátodo generado por una descarga incandescente con corriente D.C. o R.F.

Esta técnica produce iones a muy altas densidades.

La principal limitación de esta técnica es la dificultad de llevarlo a grandes áreas, pues al incrementar estas, la fuente termoiónica no produce descargas uniformes.

1.3.2.3 Embobinado de r.f.

Este método incrementa la ionización a bajas presiones. El evaporante empleado pasa a través del embobinado rumbo hacia el sustrato el cual ha sido anteriormente atacado como blanco en un sistema de pulverización iónica convencional. Esto hace que se incremente los niveles de ionización tanto del evaporante como del gas de erosión.

En las siguientes secciones se revisará algunos conceptos fundamentales de física de plasmas, los cuales son relevantes para los plasmas con magnetron; así como la descripción de los principios de operación para magnetrones con geometría cilíndrica.

1.3.3 Parámetros básicos de la descarga incandescente.

Un plasma de descarga incandescente se define como un gas a temperatura baja, el cual se mantiene en un estado de ionización mediante electrones energéticos. La región de descarga negativa y la de la columna positiva son ejemplos de plasmas de descarga incandescente.

El estado de un plasma de descarga incandescente se caracteriza por la densidad de átomos neutros (o moléculas) N_A , la densidad de electrones N_e y la distribución de energía del electrón la cual puede aproximarse a la temperatura del electrón T_e . Los plasmas son diferentes a los gases no ionizados por tener la propiedad de sufrir comportamiento colectivo, existiendo tres parámetros que nos miden dicha tendencia. La longitud de Debye, la frecuencia del plasma y el radio de ionización crítico.

La longitud de Debye λ_D es una medida de la distancia en

donde puede ocurrir la formación de carga neta [2]. Un plasma no existirá en un espacio L menor que λ_D . Dicha longitud se encuentra mediante la siguiente relación:

$$\lambda_D = 734 (T_e/n_e)^{1/2} \quad (\text{cm}) \quad 1.3.2$$

La frecuencia del plasma:

$$f_p = \omega_p/2\pi = 900(n_e)^{1/2} \quad (\text{Hz}) \quad 1.3.3$$

Las ondas pueden formarse si $\omega \gg \nu$, en donde ν es la frecuencia de colisión y ω la frecuencia angular del plasma.

El grado crítico de ionización se escribe como:

$$\alpha_c \approx 1.73 \times 10^{-12} \sigma_{eA} T_e \quad 1.3.4$$

donde σ_{eA} (cm^2) es la sección transversal de colisión átomo-electrón a la energía promedio del electrón. Cuando $n_e/n_A \gg \alpha_c$, las colisiones dominantes son las interacciones coulombicas de largo alcance y las partículas cargadas serán como un gas completamente ionizado.

En plasma de descarga incandescente con campo magnético tenemos que: $\lambda_D \ll L$, $\omega_p \gg \nu$, $n_e/n_A \gg \alpha_c$.

1.3.3.1 Movimiento de una partícula

La ecuación de movimiento de una partícula de masa m a una velocidad \mathbf{v} , campo eléctrico \mathbf{E} y campo magnético \mathbf{B} es:

$$d\mathbf{v}/dt = e/m(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}) \quad 1.3.5$$

Si tomamos el caso de que \mathbf{B} es uniforme y \mathbf{E} es cero, el electrón se moverá en líneas de campo con una velocidad v_{\parallel} no afectándose por el campo magnético, y las órbitas de las líneas de campo tienen un giro o frecuencia de ciclotrón:

$$\omega_c = eB/m_e = 1.76 \times 10^{-7} B \quad 1.3.6$$

y un giro o radio de Larmor

$$r_g = \frac{m_e}{e} \left(\frac{v_{\perp}}{B} \right) = \frac{3.37 (v_{\perp})^2}{B} \quad 1.3.7$$

siendo W_{\perp} la energía asociada con el movimiento perpendicular al campo, en eV, y el campo magnético B en gauss. En este caso el movimiento es helicoidal, como lo muestra la Fig. 1.3.4.

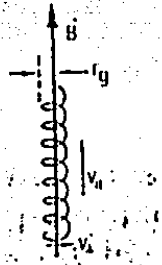


Fig.1.3.4 Movimiento del electrón con campo eléctrico cero y B uniforme

Cuando B y E son uniformes y E es paralelo a B las partículas son aceleradas describiendo hélices inclinadas. Si hay una componente del campo eléctrico E (volts/cm) a B , entonces la velocidad direccional será:

$$v_E = 10^8 E_{\perp} / B \quad 1.3.8$$

Para una partícula que se encuentra en reposo, al aplicarle un campo magnético B y eléctrico E , la trayectoria generada describe un círculo de radio r moviéndose con una velocidad v_E como se muestra en la Fig. 1.3.5.

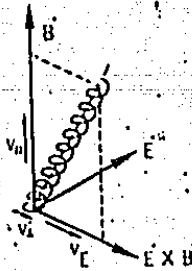


Fig. 1.3.5 Una partícula en campo E uniforme perpendicular a B (uniforme)

Los electrones que son emitidos por el cátodo tienen energías menores que las adquiridas al entrar a la zona oscura del cátodo. Acelerándose en dicho espacio con movimientos helicoidales, ya que el campo eléctrico no es completamente uniforme. La distancia dt , llamada punto de cambio puede ser evaluada a partir de la ecuación 1.3.7, considerando a W_I la energía total adquirida por los electrones al pasar por este punto. Y la distancia ds (espesor de la capa) se refiere a la capa brillante del cátodo. Cuando dt es mayor que ds decimos que es un sistema de pulverización catódica, siendo W_1 la caída de voltaje en la zona oscura del cátodo la cual podemos aproximar a la caída de potencial de la descarga. Para el caso de cátodos con geometrías cilíndricas de radio R_0 , la distancia dt varía desde r_g cuando $R_0 > dt$ a $2r_g$ cuando $R_0 < dt$.

En sistemas de pulverización catódica con campo magnético y geometría cilíndrica las líneas de dicho campo forman un gradiente ∇B que es paralelo a B como se muestra en la Fig.1.3.6.

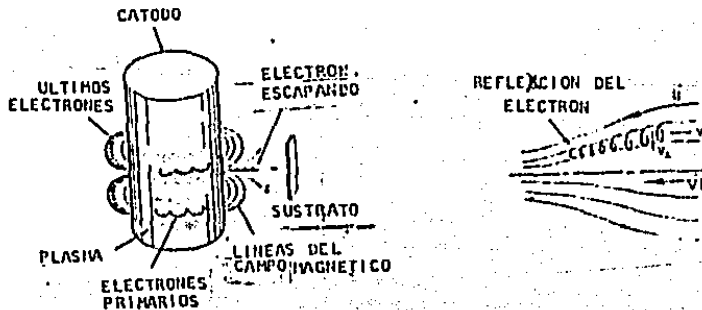


Fig.1.3.6 Movimiento del electrón en geometría-cilíndrica con B y E uniformes y perpendiculares

Los electrones que se mueven en dichos campos tienden a conservar su momento magnético μ_M .

$$\mu_M = m_e v_{\perp}^2 / B \quad 1.3.9$$

Por conservación de energía se requiere que v_{\parallel} decrezca y entonces el electrón se podrá "reflejar" como lo indica la Fig.1.3.6.

La densidad de corriente que fluye debido a que el campo magnético es perpendicular al campo eléctrico E se obtiene por:

$$J_{\perp} = en_e \mu_{e\perp} E_{\perp} + en_i \mu_{i\perp} E_{\perp} \quad 1.3.10$$

donde μ_{\perp} es la movilidad del electrón y el ión dado por:

$$\mu_{\perp} = \frac{\mu}{(1 - (\frac{\omega_c}{V})^2)} \quad 1.3.11$$

en ausencia de campo magnético $\mu = \mu_{\parallel} = \frac{e}{m\nu}$

En presencia de un campo magnético fuerte $\omega_c / V > 1$ tanto para iones como electrónes; si hacemos $V_i = \frac{e}{m\mu_i}$ obtenemos

$$\frac{\mu_{e\perp}}{\mu_{i\perp}} = \frac{\mu_i}{\mu_e} \quad 1.3.12$$

De la ecuación 1.3.11 podemos ver que la movilidad de los iones esta sujeta a la intensidad del campo magético.

Como hemos visto el plasma esta constituido principalmente de iones y electrones, los cuales tienen masas diferentes por lo que tienden a pasar del seno del plasma a superficies adyacentes con flujos diferentes. La variación de potencial que hay entre la superficie y el plasma esta principalmente confinada a una capa llamada coraza. La naturaleza de esta capa depende de la densidad de corriente que pase a través de ella, y solo en el caso de densidades de corrientes altas en el ánodo, la región de carga espacial contendrá partículas de baja movilidad. Así por ejemplo sustratos que se coloquen en sistemas de pulverización catódica con geometría cilíndrica del tipo "poste", adquiriran potenciales del orden de 1 a 2 V, esto es probablemente debido a la baja movilidad del electrón que se encuentra fuera de la región más intensa del plasma.

Una representación esquemática de esta coraza se encuentra en la Fig.1.3.7.

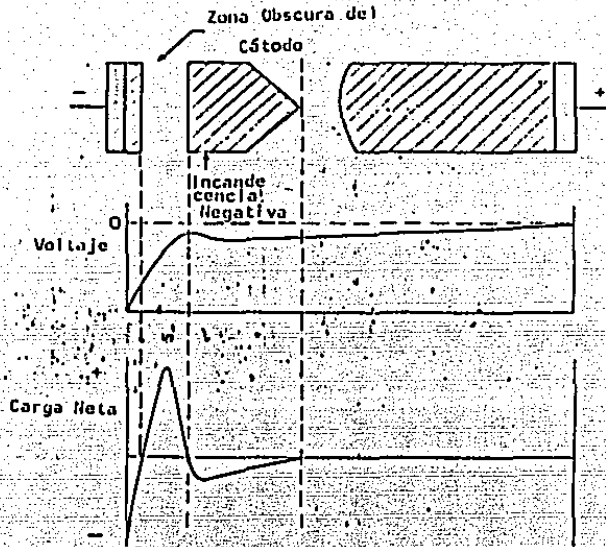


Fig. 1.3.7 Representación esquemática en la región espacial sobre el cátodo

El espesor d_s es una región donde la densidad de electrones es despreciable y donde ocurre la caída del potencial V_s . La densidad de corriente de los iones se encuentra relacionada con d_s y V_s por medio de la ley de Child-Langmuir [98]:

$$J_i = 27.3 \left(\frac{40}{M} \right)^{1/2} \left(\frac{V_s^{3/2}}{d_s^2} \right) \quad 1.3.13$$

siendo M peso molecular del ión.

Si queremos relacionar la densidad de los iones J_i en esta coraza con la densidad de los iones que se encuentra en el seno del plasma n_i , debemos suponer que dicha relación es del tipo distribución de Boltzmann en una región llamada precapa, quedando entonces:

$$\frac{n_{is}}{n_{i0}} = \exp\left(-\frac{eV_p}{kT_e}\right) \quad 1.3.14$$

$$J_i \approx 0.6 e n_{i0} \left(\frac{kT_e}{n_i} \right)^{1/2} \quad 1.3.15$$

donde V_s es la caída de potencial que ocurre en la capa ds (ver Fig.1.3.3) y V_p es la caída de potencial que ocurre en la precapa de quasi-neutralidad, siendo del orden de $1/2(kT_e/e)$. A presiones bajas la descarga se mantiene por los electrones secundarios que se producen en el cátodo, cuando los iones golpean a este, dichos iones provienen del seno del plasma. Además los electrones secundarios al entrar a la región de descarga incandescente cambia su nombre por el de electrones primarios; produciendo estos más iones que de nuevo golpean al cátodo. El voltaje mínimo para sostener esta descarga puede encontrarse de la siguiente expresión:

$$V_{\min} = \frac{\bar{\epsilon}_0}{Y_i \epsilon_i \epsilon_0} \quad 1.3.16$$

donde:

- Y_i - Número de electrones secundarios inducidos por ion incidente.
- $\bar{\epsilon}_0$ - Energía promedio para producir iones (30 eV para Ar)
- ϵ_i - Eficiencia de colección
- ϵ_0 - Fracción de iones (V/E_0) producidos por el promedio de electrones, antes de perderse en el sistema.

1.3.3.2 Descarga entre cilindros coaxiales en un campo magnético axial

Consideremos un cátodo enfriado y un ánodo separados una distancia D , entre los cuales se aplica una descarga de voltaje y un campo magnético de intensidad tal que $ds < dt < D$ y $w_c \gg Y$, como se puede observar en la Fig.1.3.8

Los electrones primarios que son emitidos del cátodo con energía de algunos eV se mueven en órbitas cicloidales, existiendo por lo tanto una fuerte probabilidad de recaptura en el cátodo. Se cree que la probabilidad de recaptura se reduce por interacción con el plasma, escapando la mitad a ésta y entrando entonces a la zona de incandescencia negativa.

Definiremos a $\bar{\Gamma}_i$ como un coeficiente efectivo de emisión secundario igual a Y_i veces un factor que nos mide la probabilidad de recaptura. Donde $\bar{\Gamma}_i \approx 1/2 Y_i$.

Los electrones primarios que llegan a la región de incandescencia negativa son atrapados, viéndose obligados a describir trayectorias helicoidales. Las interacciones con el campo eléctrico radial y las oscilaciones en el plasma hace que los electrones migren al ánodo con una reducción de la velocidad azimutal.

La velocidad azimutal produce una corriente azimutal J_θ la cual es igual a $(w_\theta / v) J_r$. Esta corriente azimutal, llamada

también corriente Hall, es mayor que la corriente de descarga y constituye además una corriente senoidal que causa una reducción del 10% en la intensidad del campo magnético cerca de las vecindades del cátodo.

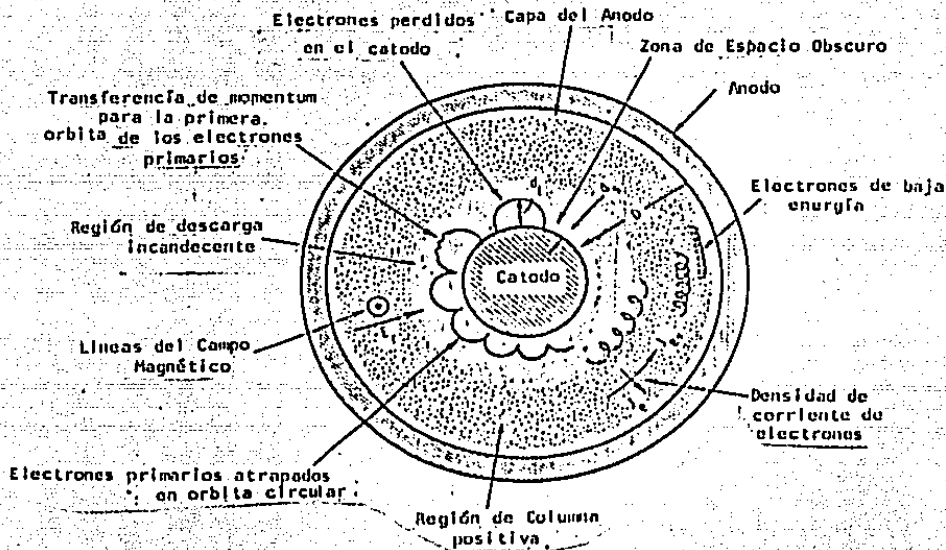


Fig. 1.3.8 Representación esquemática del proceso de pulverización catódica con magnetrón y geometría cilíndrica.

Dichas descargas producen una incandescencia brillante la cual se extiende a una distancia cercana a $2dt$ y una incandescencia atenuada cerca del cátodo. Estas dos regiones se han identificado como las características de la zona de incandescencia negativa y la de columna positiva respectivamente. Las principales diferencias es el campo eléctrico radial en la columna positiva adyacente al ánodo y la formación de espacio de carga negativo para cuando el diámetro del ánodo es pequeño.

Para cuando se tienen campos magnéticos fuertes, la movilidad de los electrones pueden atraparse en orbitas que les permiten viajar grandes distancias cerca del cátodo, produciéndose mayor número de ionizaciones ($\epsilon_1 \sim 1$), si estos son usados eficientemente ($\epsilon_2 \sim 1$).

1.3.3.2 Características del plasma en pulverización catódica

Los procesos de ionización de descarga incandescente se han

caracterizado por su relación de voltaje-corriente. Cuando operamos un sistema de pulverización cática con campo magnético o magnetron, la descarga obedece un relación I-V del tipo $I \propto V^n$ donde n es un índice para el diseño de los sistemas, el cual indica el tipo de trampa para los electrones. Ordenes típicos para n suelen encontrarse entre 5 y 9. Algunas curvas de este tipo para diferentes geometrías, se muestran en la Fig. 1.3.9.

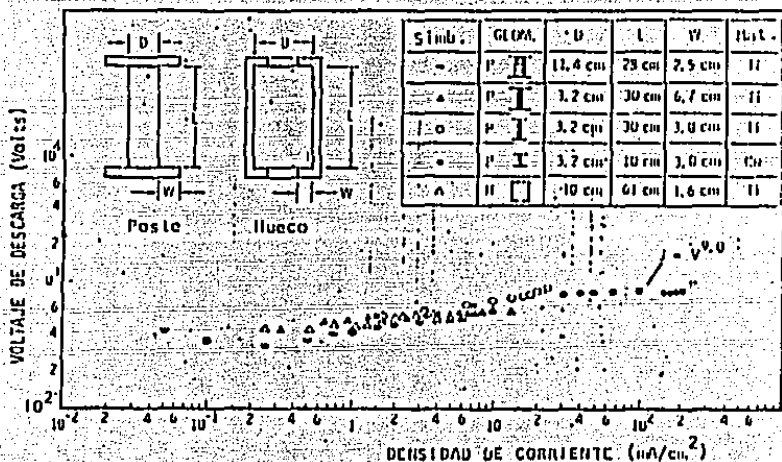


Fig. 1.3.9 Curvas de Voltaje-Densidad de Corriente para geometría tipo POSTE y HUECO

Una abrupta extinción de la descarga resulta cuando al operar un magnetron, los electrones primarios no intercambian suficiente momentum con el plasma durante su primera órbita cicloidal perdiéndose entonces en el cátodo, por lo cual la descarga decae (vease parte 8 Fig. 1.3.10). Y si una vez entrando a la trampa, escapan sin producir ionización, ocurre un aumento en el voltaje, debido a lo cual éste se incrementará bruscamente (vease curva (A) Fig. 1.3.10).

La Fig. 1.3.10 muestra la operación de estos sistemas en función de la presión de operación del sistema. Este comportamiento es atribuido a las oscilaciones del plasma cuando obtenemos variaciones en el voltaje con amplitudes próximos al potencial aplicado; se observan a presiones bajas, justo antes de la extinción de la descarga.

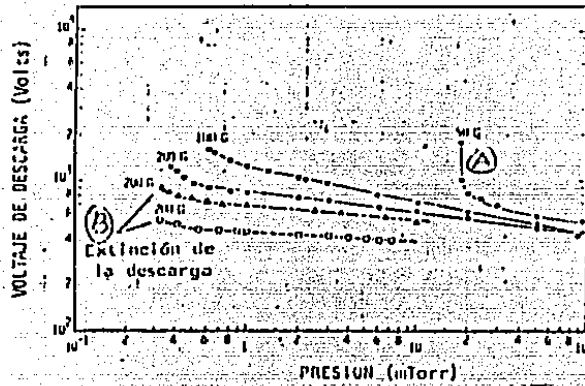


Fig. I.3.10 Curva de Voltaje de descarga vs. presión

CAPITULO II

DISPOSITIVO EXPERIMENTAL

II.1 Introducción

En el capítulo anterior se ha dado una revisión de algunos conceptos básicos de las superficies selectivas, así como de los colectores solares y de los procesos de pulverización catódica tanto del tipo planar como el de geometría cilíndrica. En este capítulo se enfoca hacia la descripción del equipo que se usa en la fabricación de películas depositadas en sustratos de vidrio, mediante el método de pulverización catódica con campo magnético las cuales presentan propiedades ópticamente selectivas. Se incluyen las características de los equipos que se diseñaron para el depósito de estos recubrimientos. Es importante destacar que el tema central de este trabajo consiste en la construcción y caracterización del equipo mencionado así como la evaluación óptica de los recubrimientos obtenidos por este método.

Cabe señalar que el método de pulverización catódica con campo magnético presenta grandes ventajas respecto a los demás procesos de producción de este tipo de películas, ya que dicho campo sirve como trampa para los electrones, aumentando la ionización de las moléculas de argón que se introducen, obteniéndose así mayores tasas de depósito del material erosionado.

Una de las razones principales por que se escogió este método es debido a que podemos recubrir sustratos de vidrio de hasta 1 metro de longitud, lo cual resulta atractivo para la construcción de colectores solares evacuados, además de obtenerse películas con buena adherencia [108] a los sustratos.

II.2 Dispositivo experimental

El sistema de pulverización catódica con campo magnético consta de las siguientes partes:

- Cámara de depósito
- Fuentes de alimentación para el campo magnético y eléctrico
- Sistema de alimentación de gas
- Sistema de vacío
- Materiales de erosión

Un esquema general de estas partes se muestra en la Fig.II.2.1

II.2.1 Cámara de depósito

La cámara de depósito presenta una geometría cilíndrica la cual está construida de acero inoxidable con las siguientes dimensiones:

Diámetro interior - 0.105 m.

Diámetro exterior - 0.110 m.

Espesor - 0.025 m.

Longitud Total - 1.140 m.

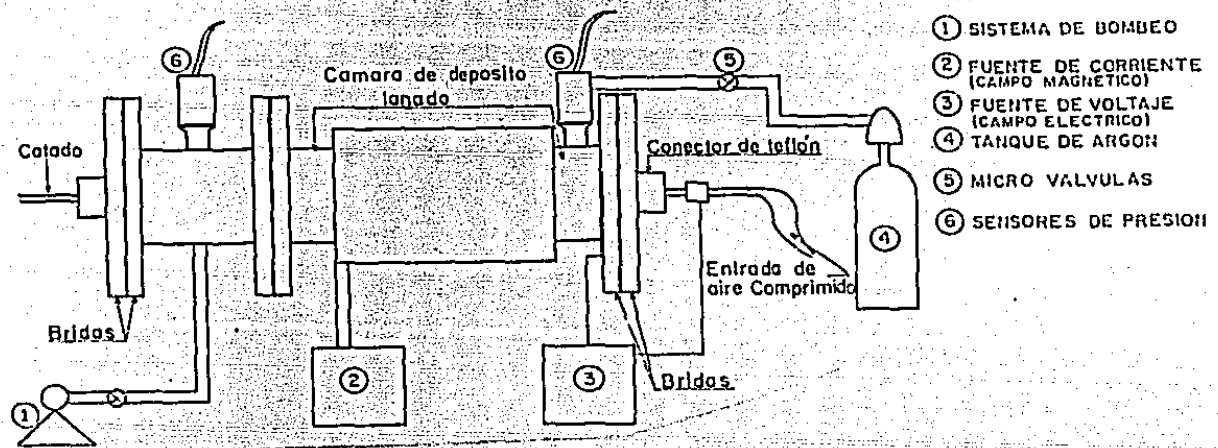


Fig. II.2.1 Representación Esquemática del Sistema de pulverización catódica con campo magético

El tubo presenta una costura interna de aproximadamente 0.002 m. de altura, lo cual provoca que los círculos interno y externo no sean concéntricos. Por lo que fue necesario realizar una rectificación en los extremos hacia el punto medio del tubo a lo largo de 0.07 m. en la dirección longitudinal.

En los extremos del tubo se encuentran bridas de acero inoxidable de 0.163 m. de diámetro y espesor de 0.011 m.. En cada una de estas bridas se encuentran seis horadaciones a 0.150 m. del centro de la brida las cuáles tienen un diámetro de 0.0063 m. con cuerda 1/4" NPT para aceptar igual número de tornillos del mismo diámetro. A cada una de las bridas se le practicó una horadación de 0.105 m. de diámetro con el fin de unirla al tubo mediante soldadura de argón. A esta cámara se le adicionó un tubo de iguales características que el anterior pero de una longitud de 0.30 m., con el fin de colocar la entrada al sistema de bombeo como se muestra en la Fig.II.2.1.

Como contrabridas se colocaron dos placas de acero inoxidable de 0.163 m de diámetro y un espesor de 0.011 m. con seis horadaciones que coinciden con los de la brida de 0.0063 m. de diámetro sin cuerda. La función de estas contrabridas es el de sellar herméticamente el sistema del exterior lo cual se realiza mediante la colocación de arosellos de neopreno de 0.116 m. de diámetro y espesor de 0.0053 m. instalados a 0.0642 m. del centro de dicha contrabrida.

Sobre estas contrabridas se han instalado 2 ventanas, una en cada contrabrida, que permiten visualizar el interior de la cámara como se muestra en la Fig. II.2.1. Además de habersele practicado una horadación que permite la instalación del soporte para el blanco de erosión o cátodo, asilado mediante un conector de teflón. Un esquema general de la cámara y de los aditamentos utilizados se muestran en la Fig. II.2.2.

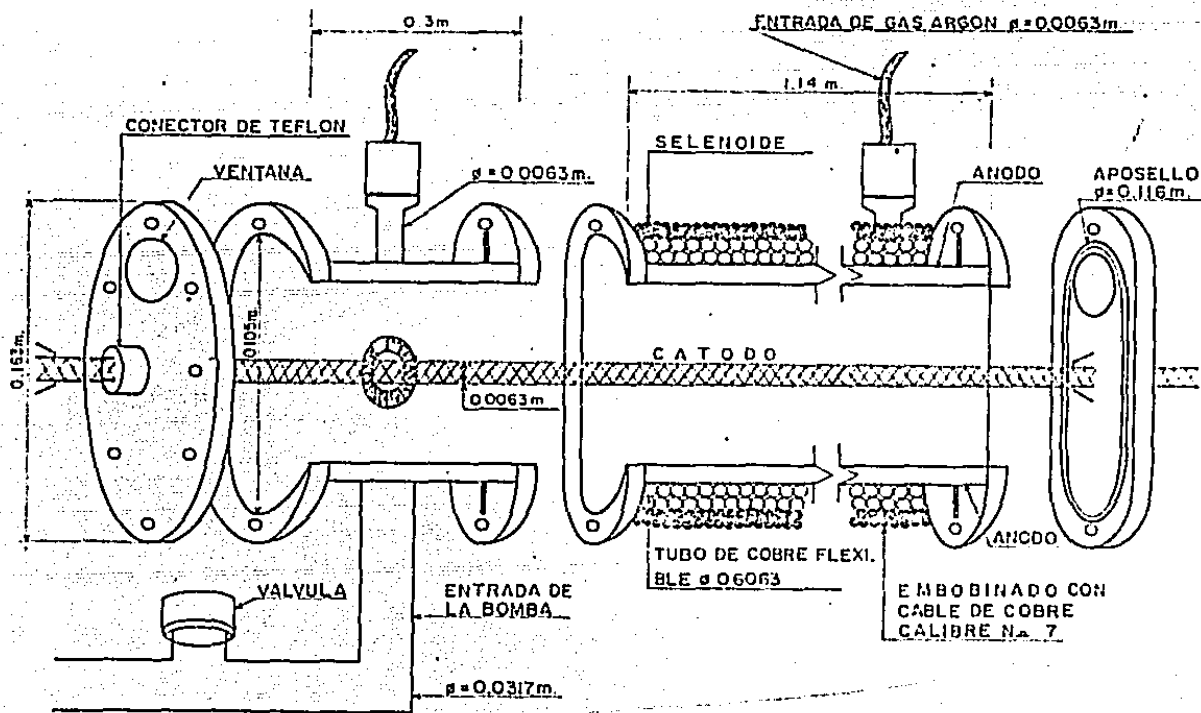


Fig. II.2.2 Esquema de la cámara de depósito y algunos de los aditamentos utilizados.

II.2.2 Fuentes de alimentación para el campo magnético y eléctrico

Dentro de los parámetros de depósito [105] que usualmente se requieren para la operación de un sistema de pulverización catódica con campo magnético se encuentra que se deben de aplicar una diferencia de potencial de hasta 1000 V. y campos magnéticos de

0-250 Gauss, por lo que es necesario contar con fuentes de poder que nos proporcionen estas condiciones. En base a lo anterior se diseñó dos fuentes de poder tanto para la diferencia de potencial como para el campo magnético, las cuales se describen a continuación.

II.2.2.1 Fuente de poder para campo eléctrico

El circuito que se utiliza es el siguiente:

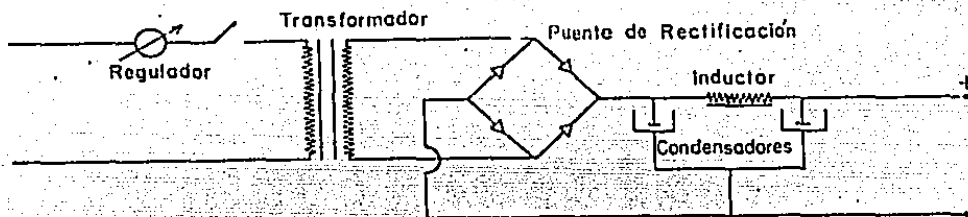


Fig. II.2.3 Diagrama del circuito de la fuente de poder (Diferencia de Potencial).

Esta fuente consta de las siguientes partes:

- Un Regulador de voltaje marca Variac
- Un transformador con las siguientes características:
Un núcleo de 440 mm^2 y espesor de 66 mm que está formado por un embobinado con 100 vueltas de alambre de cobre calibre 14 en el primario. Un embobinado como secundario con 585 vueltas de alambre de cobre calibre 7.
- Un puente de rectificación con 4 diodos numero SIN 11B6A 8205.
- Un inductor con un núcleo de $57.5 \times 59 \text{ mm}^2$ de área y espesor de 36 mm, el cual contiene 300 vueltas de alambre de cobre calibre 18.
- Dos condensadores electrolíticos de 3000 V D.C.

En estas condiciones el anterior arreglo eléctrico nos proporciona una intensidad en el campo eléctrico de 7033.7 V/m para la geometría utilizada y aplicando una diferencia de potencial máxima de 1000 V., la cual es adecuada para nuestros propósitos.

II.2.2.2 Fuente de poder para el campo magnético

Para el diseño de la fuente de poder que nos proporcione la intensidad magnética se ha tomado en cuenta que en trabajos anteriores [109,110,111] se ha reportado el empleo de campos magnéticos entre 250 y 300 Gauss (0.025 T y 0.03 T) . Para proporcionar esta intensidad magnética se acondicionó un solenoide, el cual consiste de un embobinado a lo largo de la cámara de depósito (ver Fig.II.2.2) que esta formado por tres capas de cable de cobre calibre #7 con 245 vueltas en cada capa, lo que hace un total de 735 vueltas. La separación entre ellas se realiza mediante el uso de papel tipo pescado el cual sirve como aislante térmico y eléctrico.

Considerando que la densidad de flujo producida por una corriente que circula por un enrollamiento solenoidal, es la resultante de las densidades de flujo creadas en dicho punto por cada espira del solenoide. Podemos evaluar esta densidad a través de la siguiente ecuación:

$$B = (\mu_0 N i) / l \quad \text{II.2.1}$$

siendo:

$$\begin{aligned} N &= \text{Numero total de capas} \\ l &= \text{longitud del solenoide} \\ \mu_0 &= 4 \times 10^{-7} \text{ wb/A m} \end{aligned}$$

a partir de la cual podemos encontrar la corriente necesaria que debemos aplicar en la fuente de poder. Si tomamos un número de vueltas total de 735, para un metro de longitud y deseamos un campo magnético de 300 Gauss, encontramos de la ecuación II.2.1 que la corriente necesaria es de 32.5 amp. Sin embargo en la practica no se logró dicho valor por lo que se optó por proponer una fuente de poder con amperaje mayor, resultando una de 2.5 Kw (100 amp. y 25 volts a corriente directa). A continuación se muestra el circuito eléctrico para esta fuente.

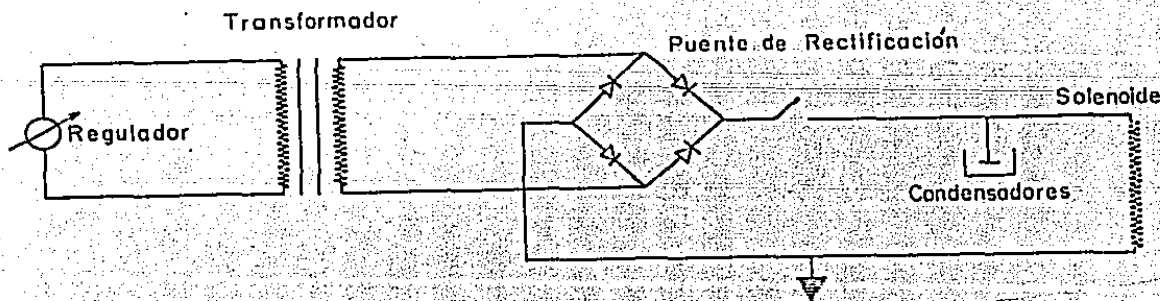


Fig.II.2.4 Circuito de la fuente de poder para la intensidad magnética.

Este circuito consta de las siguientes partes:

- Un transformador con un núcleo de 410 mm^2 de área y 64 mm de espesor. Cuenta con 108 vueltas en el primario de cable calibre 14 de cobre con recubrimiento tipo magneto. Con 21 vueltas en el secundario con cable calibre 5 de cobre con recubrimiento de barniz tipo magneto.
- Un puente de rectificación que consta de 4 diodos instalados en un disipador de aluminio.
- Un arreglo de 4 condensadores de 0.7 volts.

Debido a que la fuente de poder proporciona un flujo de corriente alto, la mayor parte de las pérdidas son debidas a el calor disipado por el paso de dicho flujo a través del embobinado (Efecto Joule), por lo que es necesario el enfriamiento de éste, para lo cual se implementó un sistema de enfriamiento; el cual esta formado por el enrollamiento de un tubo de cobre flexible con diámetro de 0.0063 m. y espesor de pared 0.0015 m., a través de él circulamos agua como medio de enfriamiento.

II.2.3 Sistema de alimentación de gas

El sistema de alimentación de gases consta de:

- Un tanque de gas argón prepurificado marca Union-Carbide
- Un tanque de gas acetileno prepurificado marca INFRA S.A.
- Un flujómetro de 0 a $10 \text{ cm}^3/\text{min}$. marca Vacuum General modelo FVS-21501
- Un flujómetro de 0 a $100 \text{ cm}^3/\text{min}$. marca Vacuum General, mod FVS-21501
- Un medidor de flujo marca Vacuum General modelo BO-4

Las conexiones a la entrada de la cámara (ver Fig.11.2.2) se realizaron con tubing de acero inoxidable de 0.0063 m. de diámetro. Los gases se introdujeron por el extremo opuesto a la entrada de la bomba de vacío, esto es con el fin de asegurar el paso de dichos gases por la cámara de depósito.

II.2.4 Sistema de bombeo

El dispositivo está provisto de una bomba de vacío marca Pfiffer modelo DUD 030A con una tasa de bombeo de $30 \text{ m}^3/\text{hr}$ la cual disminuye la presión dentro de la cámara hasta un valor de 8×10^{-3} Torr.

Las medidas de presión se registraron mediante un medidor tipo pirani marca Balzer mod. TPRO10 el cual se localiza en un extremo de la cámara (ver Fig. II.2.2).

El sistema de bombeo que se utiliza se diseñó en función de la presión necesaria para limpiar la cámara de depósito, lo cual sucede a presiones cercanas a los 10^{-3} Torr. En este punto es importante destacar que la mayoría de los procesos de pulverización catódica se realizan dentro de un intervalo de 0.1 a 0.010 Torr, y dicho sistema de bombeo opera dentro de este intervalo de presiones.

II.2.5 Materiales de erosión

Tres tipos de recubrimientos que se realizan sobre sustratos de vidrio, uno de cobre, acero inoxidable y carbón. Para obtener cada uno de ellos se utilizan blancos diferentes. Para los depósitos de cobre se emplea un tubing de cobre de 0.0063 m. de diámetro exterior y 0.0060 m. de diámetro interior. El método de limpieza consiste de dos partes; una que corresponde al desengrasado de estos materiales mediante el empleo de agua y secado con aire comprimido, para después realizar un enjuague con acetona y secado con aire caliente. La segunda etapa de limpieza consiste en introducir dicho blanco en la cámara de depósito a la cual se le ha disminuido la presión a un orden de 8×10^{-3} Torr. Posteriormente se aplica una diferencia de potencial de 600 V entre este blanco y la coraza con un campo magnético de 250 G., con un flujo de argón de $10 \text{ cm}^3/\text{min}$ durante un tiempo de 5 min.. De esta manera eliminamos la mayor cantidad de impurezas que pudiesen encontrarse en la superficie de este blanco. Una vez realizada esta etapa de limpieza tendremos listo el material para su empleo en los depósitos.

Un método similar de limpieza se realizó para el blanco de acero inoxidable. Las dimensiones de dicho blanco son las siguientes: un tubing con un diámetro externo de 0.0063 m. y un espesor de 0.0003 m..

En el caso del blanco de carbón que está constituido de una barra de grafito de 0.00900 m. de diámetro externo y 0.0063 de diámetro interno, el método de limpieza consiste en aplicar una diferencia de potencial de 500 V. y un campo magnético de 250 G. durante un tiempo de 20 min. siendo el mismo flujo de argón e idéntica el valor de la presión.

Todos los materiales que se utilizan como blancos deben de enfriarse durante el proceso de limpieza para lo cual se hace pasar aire comprimido a lo largo del interior del tubing, lo cual permite que dicho tubo se enfríe asegurándonos de que no ocurran cambios bruscos de temperatura. Es importante notar que se reali-

zarón diversas pruebas para determinar cual sistema de enfriamiento es mejor, si el de aire comprimido o el de un flujo de agua, encontrándose que el de aire comprimido es el más adecuado.

II.3 Características eléctricas y magnéticas de la cámara de depósito

II.3.1 Intensidad de campo magnético

Como se apuntó anteriormente (sección II.2.2.2 de este Capítulo) la intensidad del campo magnético no es constante a lo largo de toda la cámara y esto es debido principalmente a diversos factores tales como; irregularidades en la geometría de la cámara, un enrollamiento del embobinado no adecuado, etc.. Esto hace que las líneas de campo no sean completamente constantes, principalmente en los extremos de la cámara. Dicho comportamiento provoca procesos de descarga filamentaria en los extremos.

Con el fin de evaluar en que regiones de la cámara la intensidad magnética es constante se procedió a instalar un medidor (Gaussmetro Marca Bell Mod. 610) conectado a una punta Hall axial que nos proporciona la intensidad magnética punto a punto. De esta manera se determinó el campo magnético a lo largo de la cámara en intervalos de 0.05 m en 0.05 m. La Fig. II.3.1 muestra el comportamiento en la intensidad magnética cuando se aplica un flujo de corriente al solenoide desde 0 a 50 amp.

En la anterior gráfica podemos observar que conforme nos acercamos, del punto medio de la cámara a un extremo, la intensidad en el campo magnético disminuye y existe una región longitudinal en la cámara en donde el campo magnético es constante y se encuentra aproximadamente entre 0.025 m. y 0.065 m., el cual es equivalente a 0.040 m de longitud. Los extremos fuera de este intervalo se aislaron con tubo de vidrio o con rondanas de cerámica. Fue observado que al no aislar dicho intervalo las descargas filamentosas ocurrían con una frecuencia muy alta, al grado tal de que resultaba en algunos casos incontrolables.

El anterior intervalo es importante mencionarlo puesto que dentro de éste consideramos la región más estable en cuanto a campo magnético y por lo tanto se usará para los procesos de pulverización catódica.

Las características de la fuente de poder que proporciona el campo magnético al solenoide se obtuvieron de la siguiente manera; se observó el intervalo en la longitud de la cámara donde la intensidad del campo magnético es constante para un flujo de corriente, también constante, proporcionado por la fuente de poder, tabulándose dichos valores a continuación:

Tabla II.3.1 Valores del campo magnético promedio para diferentes corrientes aplicadas al solenoide (medidos en el centro de la cámara).

Intensidad de corriente aplicado al solenoide	B (Gauss)
0	8.0
5	22.0
10	54.0
15	86.0
20	115.0
25	145.0
30	175.0
35	210.0
40	240.0
45	275.0
50	300.0

La intensidad magnética que se obtiene al no aplicar corriente al solenide es debida a la histéresis magneética del dispositivo.

Con la ayuda de la la tabla anterior se caracterizó la fuente de corriente que se mencionó en la sección II.2.2.2.

II.3.2 Curvas de V-I

Es necesario conocer las características de voltaje contra corriente en éste dispositivo puesto que revelan en gran medida los procesos de ionización que ocurren en la región de descarga incandescente. Por lo tanto se evaluarón dichas características para los diferentes blancos de erosión o cátodos que se emplean.

El método seguido es el siguiente:

- a).- Se reduce la presión dentro de la cámara hasta un valor de aproximadamente 8×10^{-3} Torr. con el fin de eliminar la mayor cantidad de aire.
- b).- Se introduce un flujo de gas argón, el cuál incrementa la presión en la cámara.
- c).- Se aplica una intensidad del campo magnético (ver Tabla II.3.1 para la equivalencia de la fuente de poder con el campo magnético).
- d).- Se aplica una diferencia de potencial entre el blanco o

cátodo y la coraza o ánodo (el potencial aplicado depende del tipo de cátodo empleado).

e).- Se mide la corriente que pasa a través del cátodo con un multímetro marca Keithley mod. 130 .

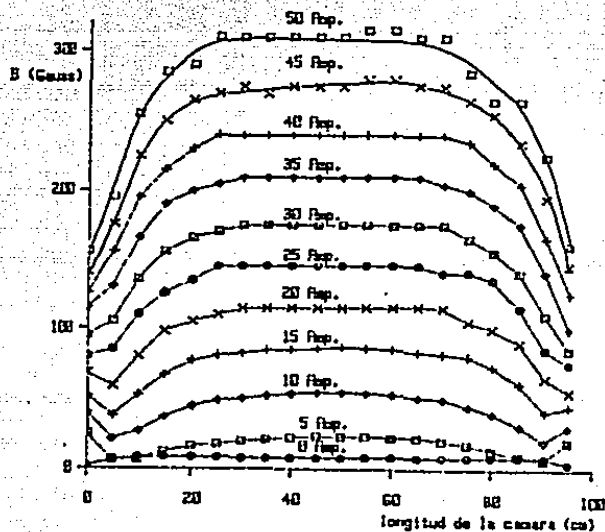


Fig. II.3.1 Intensidad magnética contra longitud del solenoide.

De esta manera se construyen las Fig. II.3.2, Fig. II.3.3, Fig. II.3.4 las cuales muestran dichas relaciones de I-V para el caso del cátodo de cobre, acero inoxidable 316 y grafito para diferentes flujos de argón.

El intervalo de voltaje aplicado a la cámara para cada blanco o cátodo, varía dependiendo de cuál sea el voltaje de rompimiento, entendiéndose por este, el voltaje al cual se observa formación de plasma. Así por ejemplo en el caso del cobre dicho voltaje de rompimiento V_b se localiza alrededor de los 300 volts, siendo igual para el acero inoxidable. Sin embargo en el caso de cátodo de carbón éste es mayor. Este parámetro depende fuertemente de la presión a la que se encuentre la cámara, así como el valor de la intensidad magnética entre otros. El voltaje V_b es entonces el punto crucial en la formación de la incandescencia anormal (vease Fig. I.3.10).

Se observa de las gráficas de V-I que para los diferentes cátodos empleados, las curvas cambian de pendiente aproximadamente en el voltaje de rompimiento V_b . Además se observa, para el caso de cobre y acero inoxidable que a campos magnéticos y presiones altas, las curvas de V-I, cambian su pendiente entre 400 y 450 volts. Esto es debido a que como el campo

magnético es alto y existe una cantidad mayor de átomos de argón, se producen mayor número de ionizaciones, generando sobre el cátodo calentamiento y por lo tanto producción de termoiones que disminuyen la densidad de corriente.

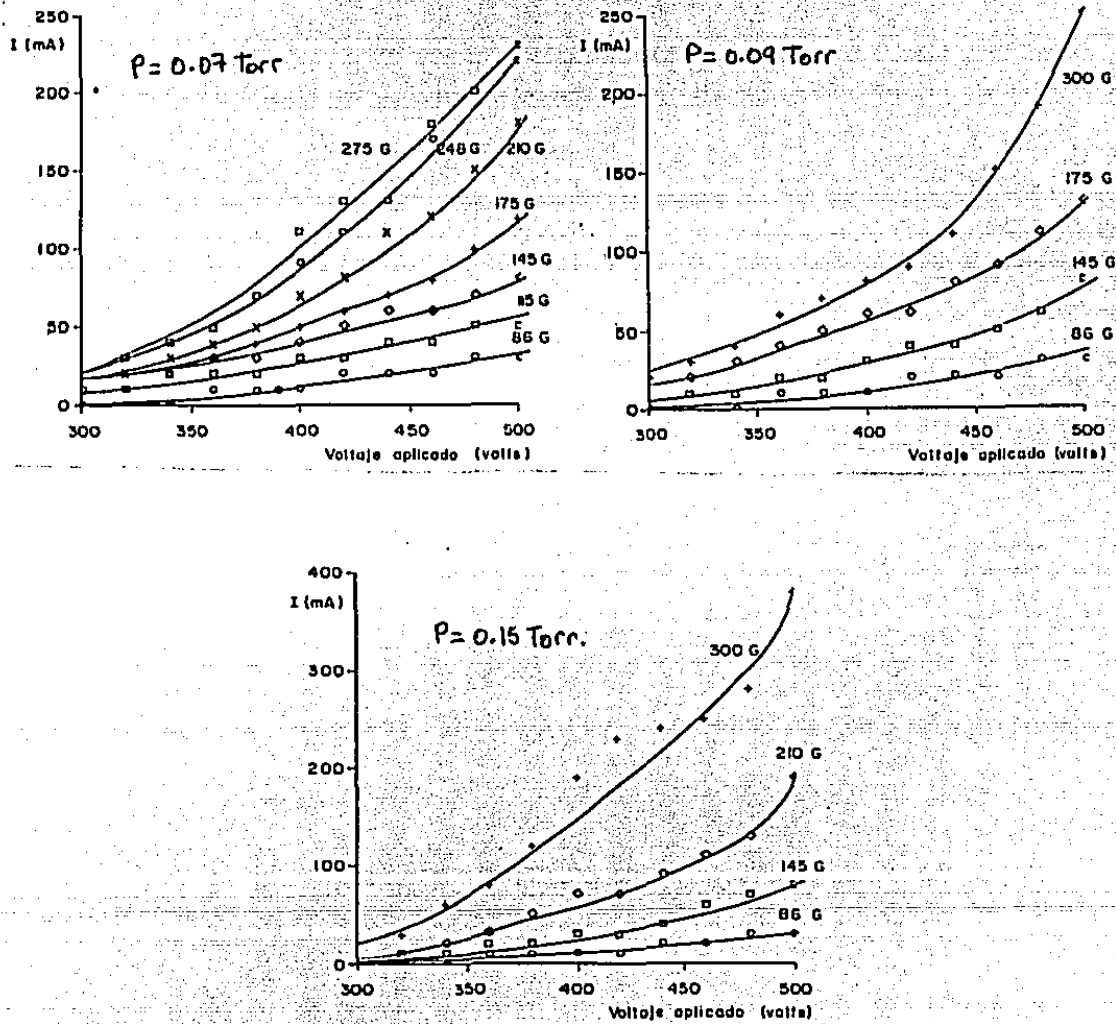


Fig. II.3.2 Curvas de voltaje vs. corriente para cátodo de cobre (diámetro exterior de 0.0063 y longitud expuesta a la erosión de 0.045 m.). Con un flujo de argón de: (a) 3 cm³/min. (b) 6 cm³/min. (c) 10 cm³/min. (Los puntos experimentales se encuentran marcados con símbolos mientras que la línea continua es un ajuste visual.)

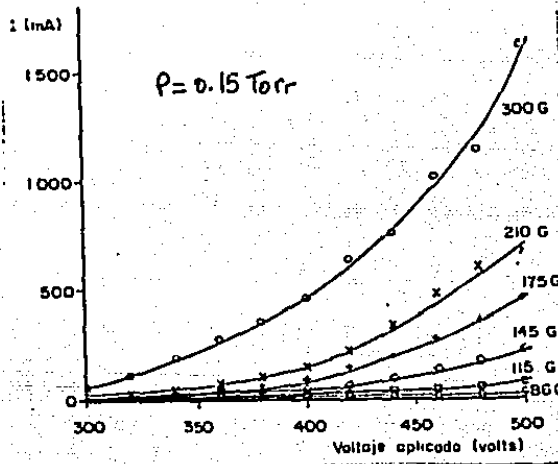
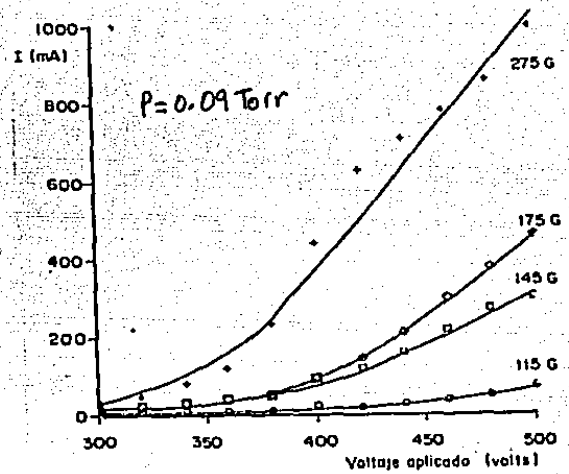
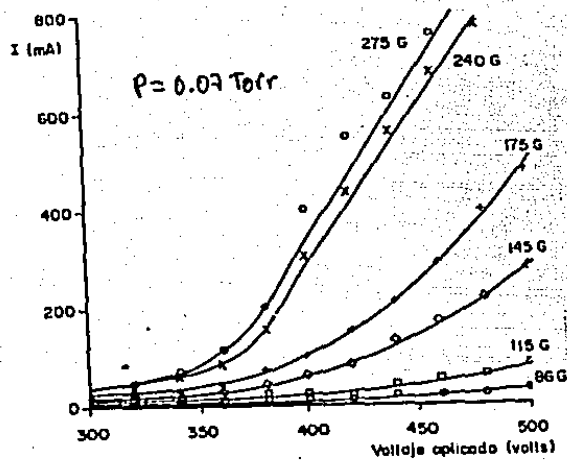


Fig. II.3.3 Curvas de voltaje vs corriente para el cátodo de acero inoxidable 316 (diámetro exterior 0.0063 m. y longitud expuesta a la erosión de 0.045 m.) Con un flujo de argón de (a) 3 cm³/min (b) 6 cm³/min., (c) 10 cm³/min. (Los puntos experimentales están marcado con símbolos, mientras que las líneas continuas es la mejor aproximación visual)

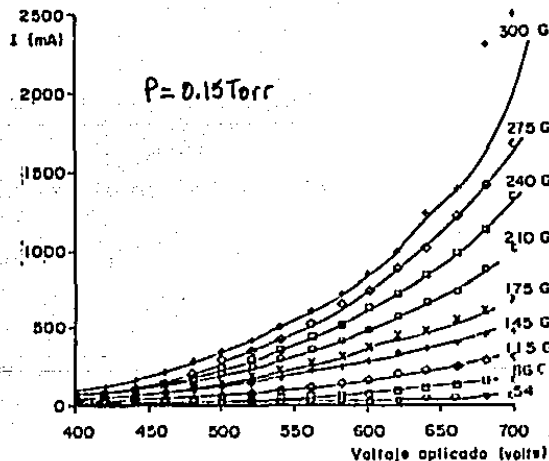
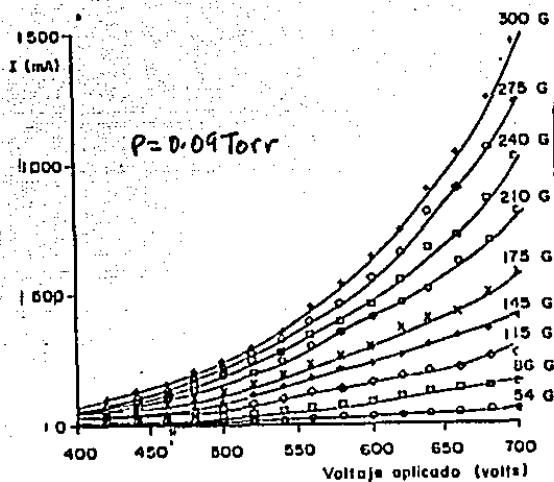
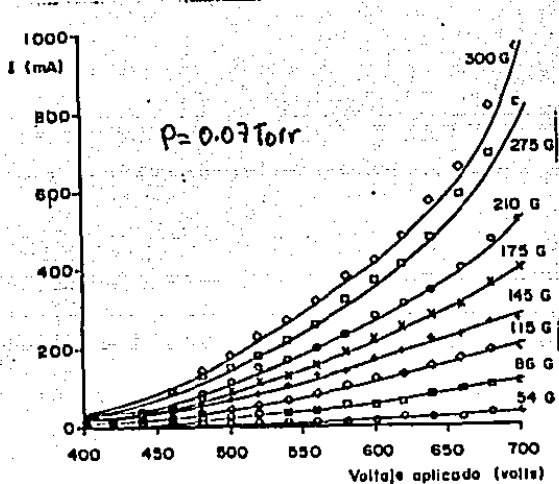


Fig. II.3.4 Curvas de voltaje vs. corriente para el cátodo de grafito (diámetro exterior 0.009 m. y longitud expuesta a la erosión 0.045 m.). Con un flujo de argón de: (a) 3 cm³/min. (b) 6 cm³/min, (c) 10 cm³/min. (Los puntos experimentales se encuentran marcados con símbolos mientras que la línea continua es la mejor aproximación visual).

II.3.3 Presión vs. voltaje de descarga (V_b)

1a

Las variaciones de el voltaje de descarga o rompimiento respecto presión para diferentes blancos de erosión (cobre, acero inoxidable 316 y grafito) a corriente constante y diferentes intensidades magnéticas, se muestran en la Tabla II.3.2

Tabla II.3.2. Voltaje de descarga (V_b) para diferentes cátodos a diferentes presiones.

Cátodo de:	Presión (Torr)	B (Gauss)	V_b (volts)
Cobre	0.07	115	380
Acero Inox.316	"	"	360
Grafito	"	"	440
Cobre	0.07	275	280
Acero Inox.316	"	"	290
Grafito	"	"	400
Cobre	0.09	115	340
Acero Inox.316	"	"	360
Grafito	"	"	420
Cobre	0.09	275	300
Acero Inox.316	"	"	290
Grafito	"	"	357

Cont. Tabla II.3.2....

Cobre	0.15	115	340
Acero Inox.316	"	"	340
Grafito	"	"	420
Cobre	0.15	275	300
Acero Inox.316	"	"	300
Grafito	"	"	357

Este voltaje se refiere al necesario que debemos de aplicar para mantener la descarga incandescente o plasma, el cuál necesariamente varía de acuerdo a las condiciones de operación que se le impongan al sistema. Se observa que para el caso de cobre y acero inoxidable, a bajas intensidades magnéticas se requiere de voltajes altos para la formación de plasma, mientras que para campos magnéticos altos el voltaje necesario, es menor. De igual manera sucede al utilizar el cátodo de grafito. Dicho en otras palabras el voltaje se incrementa cuando los electrones al entrar a una trampa (campo magnético) escapan sin producir ninguna ionización y el voltaje decae cuando los electrones primarios al no intercambiar suficiente momentum con el plasma durante su primera órbita cicloidal se pierden en el cátodo.

II.3.4 Curvas de presión vs. corriente

La Fig.II.3.5 muestra la curva de presión contra corriente a voltaje constante, utilizando cátodo de cobre y diferentes intensidades magnéticas. Como se puede observar de esta figura, al aumentar la presión en la cámara, a través de incrementar el flujo de argón, la corriente en el cátodo también se ve incrementada lo que nos indica, entre otras cosas, un mayor número de ionizaciones por parte de los átomos de argón. Lo cual sucede cuando el campo magnético es alto.

La Fig.II.3.6 y Fig.II.3.7 son también curvas de presión vs. corriente para el caso de acero inoxidable 316 y grafito respectivamente. En general se observa un tendencia al aumento de la corriente al incrementar el campo magnético. Esto nos indica que al aumentar el campo magnético el número de electrones secundarios que son atrapados en los gradientes ∇B aumenta, (vease Fig. I.3.6). Mientras que a campos magnéticos bajos el incremento de corriente por electrones secundarios es cero, siendo en este caso las curvas una constante.

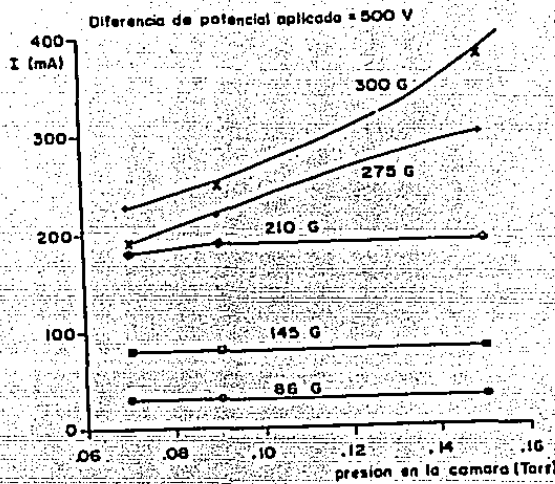


Fig. II.3.5 Curva de presión vs. corriente, a voltaje aplicado constante (500 volts.) para el cátodo de cobre. A diferentes intensidades magnéticas.

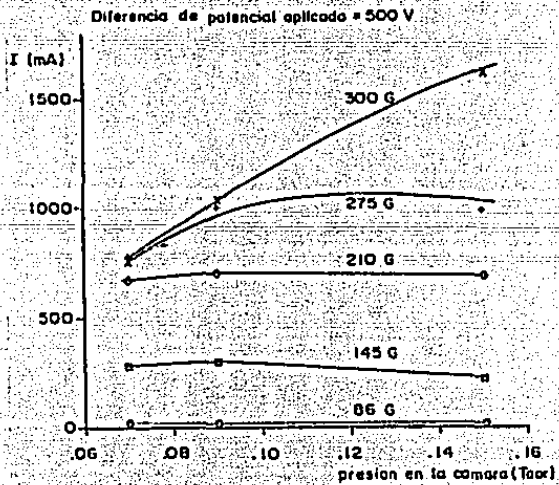


Fig. II.3.6 Curvas de presión vs. corriente a voltaje aplicado constante (500 volts) para el cátodo de acero inoxidable 316, a diferentes intensidades magnéticas.

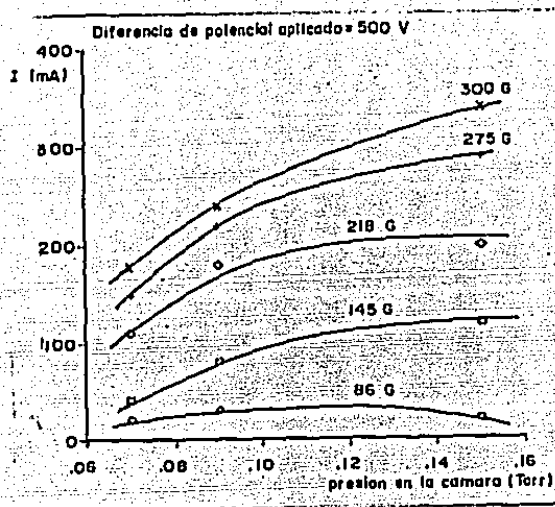


Fig. II.3.7 Curvas de presión vs. corriente a voltaje aplicado constante (500 volts) para el cátodo de grafito, a diferentes intensidades magnéticas.

II.4 Conclusiones

Este sistema constituye un dispositivo de pulverización catódica de corriente continua con magnetron en el cual los parametros importantes de diseño [10] lo constituyen el voltaje aplicado, corriente al cátodo, la presión de la cámara con flujo de argón, campo magnético.

El voltaje aplicado a la cámara depende del tipo de blanco o cátodo; en este dispositivo se observó que al utilizar cobre como blanco, la formación de plasma ocurre alrededor de los 300-320 volts dependiendo de la presión a la que se encuentre la cámara, por lo que se tomó como intervalo de inicio para incrementarlo. Un caso similar ocurre al utilizar acero inoxidable. Sin embargo cuando se emplea cátodo de grafito, dicho voltaje resulta ser más alto, aproximadamente de 400 Volts. Como se apuntó anteriormente las características de V-I nos indican los procesos de ionización que ocurren en estos dispositivos.

Al aumentar o disminuir la presión en la cámara la cantidad de moléculas de argón varía, provocandose así el cambio de la corriente en el cátodo, lo que nos indica mayor o menor número de ionizaciones de dichas moléculas, respectivamente.

En la Tabla II.4.1 resumimos las condiciones de operación de este sistema para los materiales antes mencionados:

Tabla II.4.1 Condiciones de operación para el depósito de:

Cobre

Cátodo:	Tubo de cobre 0.0063 m de diámetro externo
Presión de argón:	0.07-0.15 Torr
Flujo de argón:	10 cm ³ /min.
Corriente al electrodo:	10-400 mA
Densidad de corriente:	1.1-45.66 A/m ²
Potencial aplicado:	300-500 volts
Campo magnético:	0-275 Gauss
Enfriamiento al cátodo:	aire comprimido

Acero inoxidable 316

Cátodo:	Tubo de acero inoxidable 316 de 0.0063 m. de diámetro externo
Presión de argón:	0.07-0.15 Torr
Flujo de argón:	10 cm ³ /min.
Corriente al cátodo:	10-1260 mA
Densidad de corriente:	1.1-184.8 A/m ²
Potencial aplicado:	300-500 Volts
Campo magnético:	0-275 Gauss
Enfriamiento al cátodo:	aire comprimido

Grafito

Cátodo:	Tubo de grafito de 0.019 m de diámetro externo
Presión de argón:	0.07-0.15 Torr
Flujo de argón:	10 cm ³ /min.
Corriente al cátodo:	10-2500 mA
Densidad de corriente:	0.37-93.0 A/m ²
Potencial aplicado:	400-700 Volts
Campo magnético:	0-275 Gauss
Enfriamiento al cátodo:	aire comprimido

En esta tabla se presentan las condiciones bajo las cuales se observaron estabilidad en el plasma, es decir que bajo los intervalos marcados en ella, no se observaron descargas filamentosarias que aumentan o disminuyan el voltaje aplicado. Es conveniente destacar que dichas condiciones son las que han sido empleadas para el depósito de películas sobre sustratos de vidrio, y debe observarse que los valores mayores o menores a estos no son los límites del equipo utilizado, sino más bien se refieren a la zona donde el plasma es más estable.

CAPITULO III

RESULTADOS

III. Características de peso y ópticas

III.1 Introducción

Una vez establecidas las condiciones bajo las cuales es posible operar el sistema de pulverización catódica con campo magnético (ver Tabla II.4.1), podemos caracterizar tanto en su variación de peso como en sus propiedades ópticas los recubrimientos que se obtengan. Para ello se ha diseñado una serie de experimentos que nos permitan determinarlas. Uno de estos es el de encontrar en que posición radial se logran las variaciones de peso más altas y homogéneas. Otro es conocer el perfil de depósito de los materiales que se emplean en la preparación de estos recubrimientos en forma longitudinal, es decir la distribución de peso a lo largo de la región del cátodo expuesta a la incandescencia.

Se reportan las características ópticas de los recubrimientos que se proponen como absorbedores selectivos, de acuerdo a configuraciones tales como vidrio-cobre-carbón, vidrio-acero inoxidable-carbón, vidrio-cobre-acero inoxidable-carbón, vidrio-acero inoxidable-cobre-carbón.

III.2 Variaciones de peso de los depósitos

III.2.1 Arreglo Experimental

De acuerdo a las dimensiones propuestas para la cámara (ver sección II.2.1) el diámetro interior de la coraza es de 0.105 m o bien un radio de 0.0523 m, el cuál es el espacio axial por donde podemos colocar muestras para conocer su distribución de peso en forma radial. Por otro lado la parte expuesta del cátodo al campo magnético y a la diferencia de potencial es de 0.45 m.. Considerandose lo anterior se preparó un porta-muestra que se colocó en un extremo del cátodo descubierto y que descansa en la coraza; la Fig. III.2.1 muestra esta disposición:

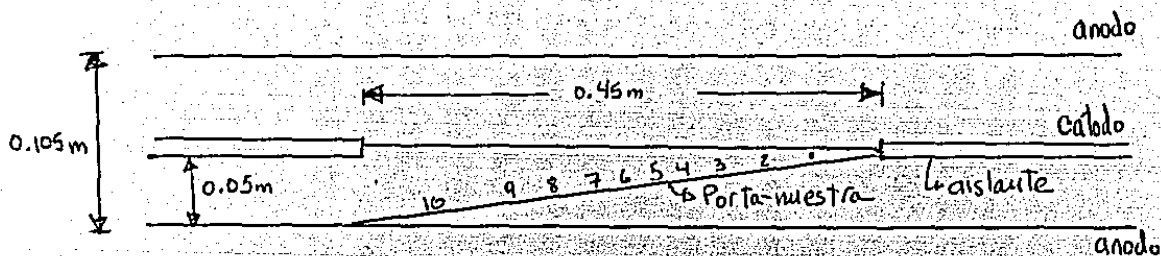


Fig. III.2.1 Representación esquemática del porta-muestras (en posición radial).

Las posiciones en la Fig. III.2.1 tienen las siguientes distancias respecto al cátodo.

Tabla III.2.1 Equivalencias de la posición de las muestras respecto al cátodo (posición radial)

Posición	Distancia de muestras al cátodo (m)
1	0.0084
2	0.0113
3	0.0162
4	0.0206
5	0.0249
6	0.0296
7	0.0342
8	0.0384
9	0.0428
10	0.0493

En cada posición se colocaron muestras de vidrio de 0.022×0.022 m² de área y 0.001 m. de espesor.

III.2.2 Depósitos de cobre sobre vidrio

El cátodo empleado es un tubo de cobre rígido tipo tubing de 0.0063 m. de diámetro exterior con un espesor de pared de 0.001 m. El proceso de limpieza que se siguió se mencionó anteriormente (sec. II.2.5).

Las condiciones empleadas para el depósito de este material se determinaron de acuerdo a los parámetros de voltaje, corriente en el cátodo y campo magnético, mencionados en el capítulo II. El proceso de descarga incandescente es más estable entre los 480 y 500 volts de diferencia de potencial, lo cual produce densidades

dé corriente de aproximadamente 45.00 A/m^2 . El campo magnético aplicado se encuentra alrededor de los 275 Gauss. En estas condiciones se observó que el plasma se mantiene estable, es decir no presentan descargas filamentosas, las cuales se observan en valores de voltaje menores a los mencionados. Sin embargo a valores más altos no se conoció el comportamiento por limitaciones en el equipo.

El tiempo total de depósito para este material fue de 10 min. el cual se obtuvo al observar que la coloración del plasma llega a verde. Esto indica que la pulverización del tubo de cobre se efectúa. Previa a dicha coloración se observó que los primeros 2 min. esta es violeta para después tornarse blanco brillante durante 3 min. más. Creemos que este tiempo total es el adecuado para efectuar depósitos homogéneos y opacos.

Los depósitos obtenidos en lapsos menores que 10 min. muestran gran inhomogeneidad en la superficie expuesta, sin embargo pasado éste tiempo el aspecto físico obtenido para los depósitos revela mayor homogeneidad, es decir no presentan capas de interferencia. Dichas capas de interferencia es el resultado de una diversidad de espesores del material, lo cual no es deseable.

Los sustratos de vidrio están constituidos por cubre-objetos de $0.022 \times 0.022 \text{ m}^2$. A ellos se les realizó una limpieza previa, mediante un lavado en agua bidestilada para después secarlos con aire comprimido. Acabados de secar se les sumerge en acetona e introduciéndolos en una cuba ultrasónica (Marca LECO, mod. B20.600) durante un tiempo de 12 min., para después secarlos en aire caliente. Por último se les coloca en un desecador para mantenerlas lo más limpias posible.

En resumen las condiciones que se emplearon para la elaboración de este tipo de muestras son las siguientes:

Tabla III.2.2 Condiciones de depósito de cobre sobre vidrio

Diferencia de potencial aplicado:	500 volts ₂
Densidad de corriente:	45.00 A/m ²
Intensidad del campo magnético	275 Gauss
Flujo de argón en la cámara:	6 y 10 cm ³ /min
Presión en la cámara:	0.09-0.15 Torr
Tiempo de exposición:	10 min.

Se utilizaron dos flujos de Argón uno a 6 y el otro 10 cm³/min. con el fin de cuantificar la presión adecuada para depositar películas homogéneas de cobre. La Fig. III.2.2 muestra las variaciones de peso para éstas dos presiones y flujos de argón. De esta figura se observa que al aumentar el flujo de argón dentro de la cámara, la cantidad de cobre que se deposita se incrementa. Dicho incremento es máximo entre los 0.02 y 0.04 m de separación entre ánodo y cátodo, en donde se encuentra la zona de incandescencia.

Las muestras se pesaron antes y después de efectuarle los depósitos para determinar el incremento en éste, utilizando para ello balanza analítica marca Bosch, mod. S2000 con una precisión de 0.1 mg..

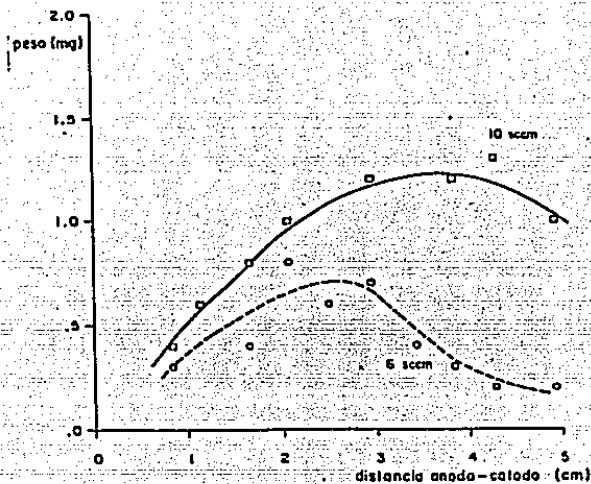


Fig. III.2.2 Variación de peso contra longitud radial de la cámara para el depósito de cobre.

III.2.3 Depósitos de acero inoxidable sobre vidrio

Empleando la misma configuración experimental (sección III.2.1) y muestras de vidrio tratadas con el método de limpieza anteriormente descrito, se depositó acero inoxidable tipo 316.

Las muestras se colocaron en las mismas posiciones que se mencionaron en el arreglo experimental, pesando antes y después del depósito las muestras.

Las condiciones de depósito que se emplearon son las siguientes:

Tabla III.2.3 Condiciones de depósito de acero inoxidable sobre vidrio

Diferencia de potencial aplicado:	500 Volts ₂
Densidad de corriente:	184.0 A/m ²
Intensidad del campo magnético:	275 Gauss ₃
Flujo de argón en la cámara:	6 y 10 cm ³ /min.
Presión en la cámara:	0.09-0.15 Torr
Tiempo de depósito:	10 min.

El criterio utilizado para escoger estas condiciones es similar al que se empleó para los depósitos de cobre, aunque aquí las densidades de corriente que se obtienen son más altas, siendo ésta una ventaja ya que se tienen mayor número de ionizaciones de átomos de argón y por lo tanto una mayor pulverización del cátodo.

A diferencia de los depósitos con cobre, en acero inoxidable las coloraciones observadas en el plasma van desde violeta en el primer minuto de depósito; luego blanco hasta el tercer minuto para después tornarse en color azul, al paso de los 5 min..

La mayoría de la incandescencia es de este color, sin embargo los depósitos en acero inoxidable que no alcanzaron los 10 min. no presentan interferencia en sus capas, lo que hace pensar que debido a la presencia de mayor corriente al cátodo, la erosión es mayor. Aquí también la presión fue un parámetro que se varió para poder observar si se presentan incrementos de peso muy altos. La Fig.III.2.4 muestra los resultados en el depósito de acero inoxidable, en ella se observa que para flujos altos el perfil de depósito tiene un máximo similar que para el de cobre, entre 0.02 y 0.03 m. de separación, mientras que a flujos bajos este máximo se encuentra antes, aparentemente.

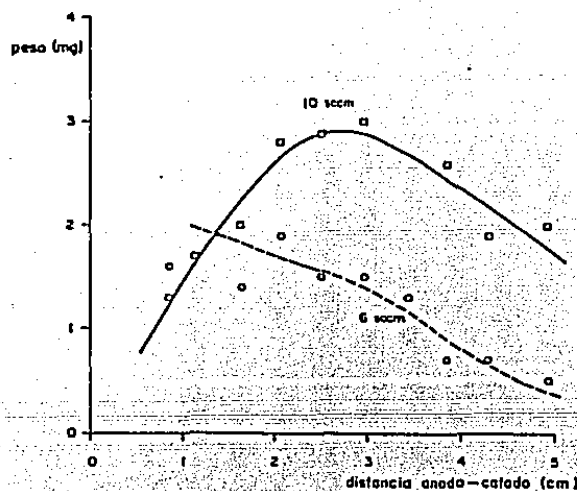


Fig.III.2.3 Curva de variación de peso contra longitud radial de la cámara, para el depósito de acero inoxidable 316.

III.2.4 Depósitos de carbón sobre vidrio

Para los depósitos de carbón sobre vidrio se escogieron dos métodos de elaboración. El primer método consistió en utilizar el cátodo de acero inoxidable e introducir a la cámara una mezcla de gases de argón-acetileno, bajo las condiciones de operación reportadas en la tabla III.2.3 a excepción de que el gas de acetileno se introduce con un flujo 0.5 veces el valor del de argón. Bajo esas condiciones nunca se obtuvo estabilidad en el plasma por periodos largos (2 a 5 min.), presentandose descargas filamentosas, las cuales se trataron de eliminar mediante la variación del potencial y del campo magnético sin poder estabilizarse, desechandose ésta primera variación.

Se probó nuevas variaciones en relaciones de flujo de argón/acetileno (0.75,0.6 y 0.28) durante un lapso de tiempo de 10 min., sin lograr estabilizar el plasma. Además los depositos que se obtuvieron mostraban capas de interferencia lo que indica inhomogeneidades en los depósitos.

Un segundo método consistió en utilizar un cátodo de grafito como blanco de erosión, el cual se coloca sobre un tubing de acero inoxidable, el cual sirve como soporte y contacto eléctrico. Este cátodo se fabricó de una barra de grafito comercial al cual se le redujo su diámetro hasta proxímadamente 0.009 m. la longitud es de 0.45 m..

Una vez instalado este cátodo se aplicaron las condiciones de depósito que se muestran en la Tabla III.2.3 pero como cátodo se utiliza grafito. Bajo esas condiciones se logró estabilizar el plasma, sin presentarse descargas filamentosas. Sin embargo los depositos elaborados presentan capas de interferencia. Posteriormente se decidió aumentar el tiempo de depósito conservando las mismas condiciones que la tabla III.2.3, hasta un valor de 40 min. así como la diferencia de potencial hasta un valor de 600 volts., en donde ahora los recubrimientos son homogéneos. Las nuevas condiciones se muestran en la Tabla III.2.4.

Tabla III.2.4 Condiciones de depósito de Carbón sobre vidrio

Potencial aplicado:	600 volts
Intensidad del campo magnético:	275 Gauss
Flujo de argón en la cámara	6 y 10 cm ³ /min.
Densidad de corriente:	93.0 A/m ²
Presión en la cámara:	0.09-0.15 Torr
Tiempo de depósito:	40 min.

En estas condiciones se observó gran homogeneidad en los depositos, y eliminando el flujo de acetileno disminuyeron las descargas filamentosas que impedían la estabilización del plasma. Los cambios de coloración observados en el plasma fueron de un color violeta durante los primeros 5 min. a blanco, que

permaneció hasta los 15 min. para después de 20 min se tornó verde claro. Se hicieron las mismas pruebas que en los dos depósitos anteriores de observar la homogeneidad en períodos de tiempo intermedios dando como resultado una gran cantidad de capas de interferencia sobre las muestras, las cuales fueron disminuyendo hasta aproximadamente un tiempo de 40 min..

La Fig. III.2.4 muestra las variaciones de peso en forma radial para las condiciones de operación descritas en la Tabla III.2.4

Las variaciones de peso que se muestran para este depósito difieren de las anteriores en los puntos máximos, ya que para este caso se encuentran, en ambos flujos entre 0.01 y 0.02 m. Esto hace pensar en que la zona de incandescencia es más pequeña debido probablemente a que el diámetro del éste es mayor que los anteriores.

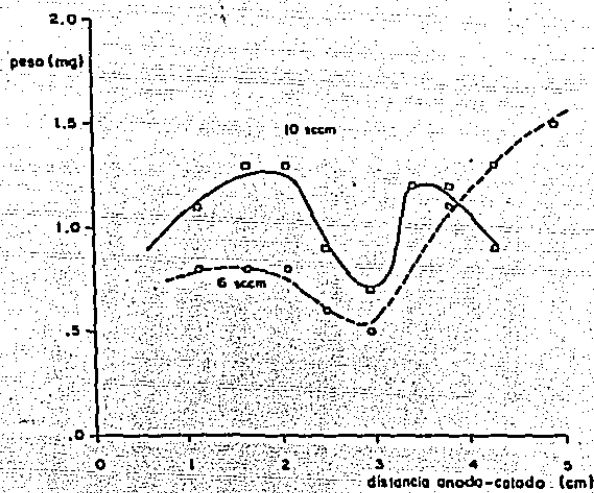
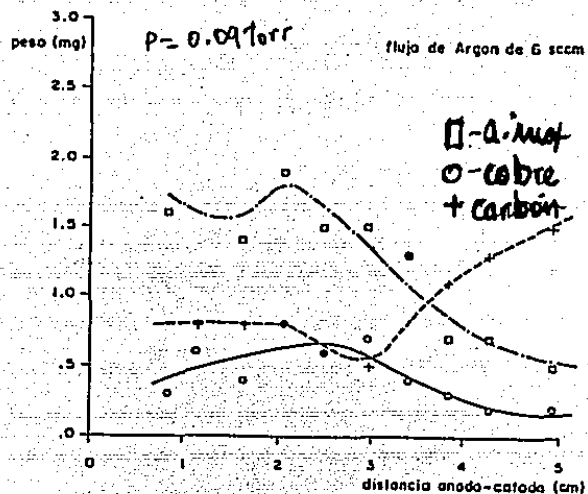


Fig. III.2.4 Curva de variación de peso contra longitud radial de la cámara para el cátodo de grafito.

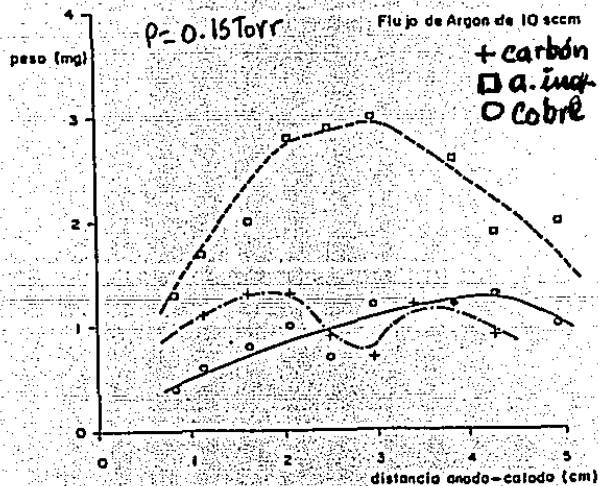
La Fig. III.2.5 muestra las variaciones de peso para diferentes cátodos como función de la longitud radial Anodo-cátodo a dos diferentes flujos de argón ((a) para 6 cm³/min. y (b) para 10 cm³/min). De ella se observa que la zona de incandescencia para flujos altos se encuentra definida en el intervalo de 0.02 m a 0.03 m. en donde las variaciones de peso para estos materiales no sufren grandes cambios. Sin embargo en flujos bajos, aparentemente, dicha zona se encuentra cercana (0.01-0.02 m.) al cátodo lo cual no es deseable ya que puede causar descargas filamentosas.

Se ha observado que el aspecto de los depósitos obtenidos entre 0.02 y 0.03 m, muestran homogeneidad, mientras que fuera de este intervalo se presentan capas de interferencia, lo cual es el

resultado de la forma que adquiere la zona de incandescencia. Debido entonces, a lo cual se escoge como mejor posición para el depósito de los materiales, a 0.02 m. respecto al cátodo.



(a)



(b)

Fig.III.2.5 Curvas de variación de peso contra longitud radial para depósitos de cobre, acero inoxidable 316 y grafito sobre sustratos de vidrio, (a) a 6 cm³/min., (b) a 10 cm³/min.

III.3.1 Configuraciones

En trabajos anteriores [99,100] se han reportado depósitos de tres capas sobre sustratos de vidrio, la primera es de acero inoxidable, la segunda es de cobre y la tercera es una mezcla de carburos metálicos. Bajo éstas mismas ideas nosotros proponemos la siguientes configuraciones:

- a).- vidrio-cobre-carbón
- b).- vidrio-cobre-acero inoxidable-carbón
- c).- vidrio-acero inoxidable-carbón
- d).- vidrio-acero inoxidable-cobre-carbón

con el objeto de evaluar cuál de ellas presenta selectividad óptica a la radiación solar electromagnética.

Una vez que se ha establecido la posición más conveniente desde el punto de vista radial es necesario encontrar esta misma variación de peso, pero ahora en forma longitudinal a la cámara. Por lo cual se construyó un porta-muestras sobre el que se colocan los sustratos de vidrio (de dimensiones $0.022 \times 0.022 \text{ m}^2$) para exponerlas al cátodo a una distancia de 0.02 m. respecto a éste. Un arreglo esquemático de esta disposición se muestra en la Fig.III.3.1

Se dividió la longitud del porta-muestras en diez intervalos iguales para colocar los sustratos de vidrio. La Tabla III.3.1 muestra la posición final de cada muestra. Las distancias marcadas son respecto a un extremo de la cámara.

Tabla III.3.1 Relación de la posición de las muestras respecto a un extremo de la cámara

Posición	Distancia respecto a extremo del cátodo (m)
1	0.011
2	0.055
3	0.099
4	0.141
5	0.182
6	0.223
7	0.284
8	0.325
9	0.369
10	0.413

Es conveniente aclarar que la distancia es medida a la parte central de cada muestra y que todos los depósitos se realizarán a un flujo de argón de 10 cm³/min.

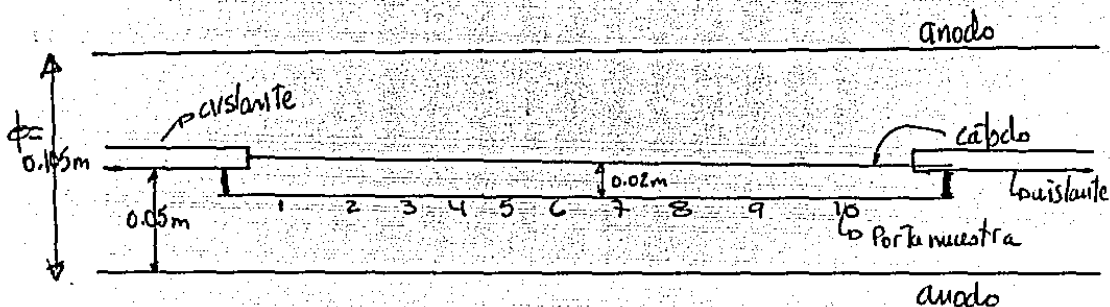


Fig. III.3.1 Arreglo Esquemático de la posición del porta-muestras colocado a 0.02 m del cátodo

III.3.2 Arreglo Vidrio-Cobre-Carbón

Utilizando las condiciones de depósito que se observan en la tabla III.2.2 se realizaron los depósitos de cobre sobre muestras de vidrio colocadas como se muestra en la Fig. III.3.1. Antes y después del depósito de cobre se efectúa la medición de peso de cada muestra en cada posición para poder determinar el espesor en cada una de ellas.

El depósito de carbón se realizó bajo las condiciones que se muestra en la tabla III.2.4 y de igual manera se efectuaron las medidas de peso (pero ahora se usó como sustrato a los depósitos de cobre realizados previamente). En la Fig. III.3.2 se muestra la variación de peso. El depósito de carbón se mantiene prácticamente constante a lo largo de la longitud expuesta al cátodo lo que quiere decir que hay homogeneidad de este material. Sin embargo no así para el depósito de cobre el cual muestra una poca uniformidad del peso en los extremos. El anterior comportamiento del cobre puede atribuirse a la variación del campo magnético en estas regiones.

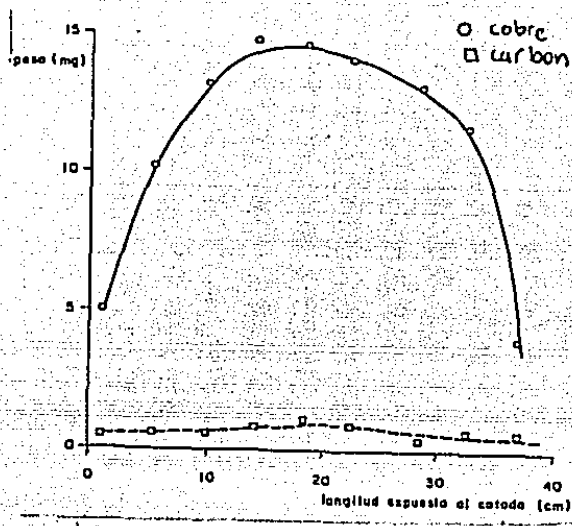


Fig. III.3.2 Variación de peso a lo largo de la cámara para los depósitos de vidrio-cobre-carbón, con un flujo de argón de 10 cm³/min.

III.3.3 Arreglo vidrio-cobre-acero inoxidable-carbón

Para efectuar los depósitos sobre vidrio de cobre se emplearon las mismas condiciones que se muestran en la Tabla III.2.2. El depósito de acero inoxidable 316 se realizó bajo los parámetros de operación que se dan en la Tabla III.2.3 y por último el recubrimiento de carbón con los valores de la Tabla III.2.4. Se reportan los incrementos de peso en la Fig. III.3.3. Para el depósito de cobre se mantiene la misma distribución que se obtuvo en la configuración anterior. En cambio para los depósitos de acero inoxidable y carbón se observa discontinuidades en el peso. Probablemente esto es debido a dos factores; el primero a que el campo magnético no es constante a lo largo de la longitud del cátodo, y segundo a la posible interferencia que causa el depósito de cobre en la descarga incandescente. Esta interferencia puede atribuirse a que existe un metal dentro de la zona de incandescencia (el cobre para este caso), el cual distorsiona las líneas de campo magnético, provocando la disminución en la eficiencia de depósito.

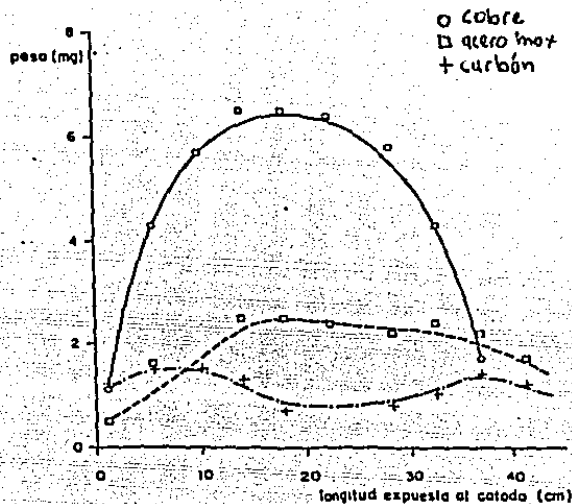


Fig. III.3.3 Variación de peso a lo largo de la cámara para muestras de vidrio-cobre-acero inox.-carbón, con flujo de argón de 10 cm³/min.

III.3.4 Arreglo vidrio-acero inoxidable-carbón

Estos depósitos fueron realizados bajo las siguientes condiciones; sobre vidrio se recubrió acero inoxidable 316 (Tabla III.2.3), carbón con las condiciones de la Tabla III.2.4.

La Fig. III.3.4 muestra las variaciones de peso para esta configuración. Las variaciones observadas en el peso para estos recubrimientos son prácticamente similares a la encontradas en la configuración v-cu-c, a excepción de que los incrementos son mayores en este arreglo. En este caso se obtiene el mismo efecto del campo magnético, en los extremos es menor el depósito y en el centro aumenta.

III.3.5 Arreglo vidrio-acero inoxidable-cobre-carbón

Este arreglo se realizó con la ayuda de la tabla III.2.3 para el caso de acero inoxidable 316, después el depósito de cobre con las condiciones de la Tabla III.2.2 y por último el del carbón (Tabla III.2.4). Al igual que los anteriores, se determinó el peso de cada capa, (Fig. III.3.5). La tendencia en la distribución de peso para estos tres recubrimientos es prácticamente similar en todos los casos. Sin embargo se puede apuntar que el efecto del primer recubrimiento (acero inoxidable) sobre los otros dos provoca que se distorsione la distribución de

peso, y las razones por las cuales se obtiene este comportamiento se mencionaron anteriormente.

Para determinar el espesor en cada uno de los depósitos elaborados se dividió el peso de cada uno de ellos entre el producto de la densidad del material en cuestión por el área depositada, este resultado es válido si consideramos que el material que recubrimos es practicamente puro. Valores de los espesores obtenidos se reportarán más adelante, las densidades empleadas, para cada material son las siguientes; para el cobre 8.57 g/cm³, el acero inoxidable 7.83 g/cm³ y el carbón 2.16 g/cm³ a temperatura ambiente dichos valores fueron tomados del Handbook of Chemistry and Physics, Weast 66th ed. (1985-1986).

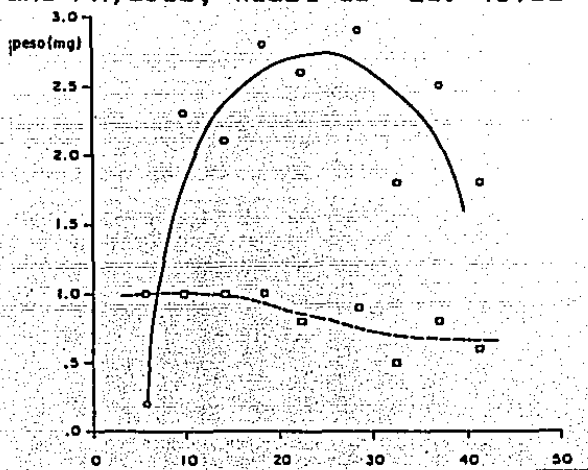


Fig. III.3.4 Distribución de peso a lo largo de la cámara de depósito para las muestras de vidrio-acero inox-carbón, con un flujo de argón de 10 cm³/min.

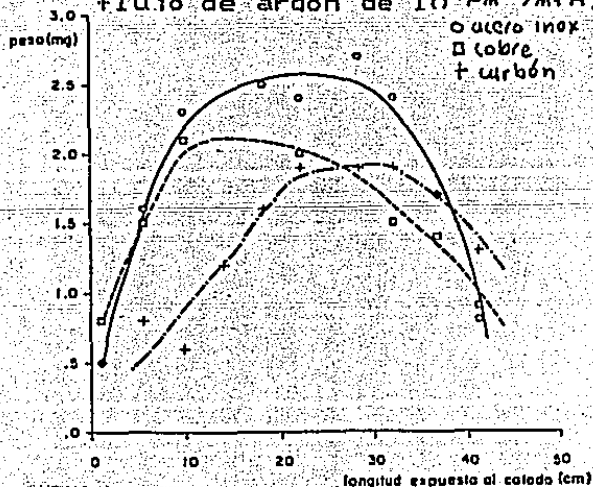


Fig. III.3.5 Variación de peso a lo largo de la cámara de depósito para muestras de vidrio-acero inox-cobre-carbón, con un flujo de argón de 10 cm³/min.

III.4 Propiedades Ópticas de los Arreglos

III.4.1 Introducción

Los arreglos elaborados y descritos en la sección III.3 se les determinó la variación de la reflectancia especular en un intervalo de longitudes de onda que va desde 0.34-25 μm , y corresponde a las regiones del visible e infrarrojo del espectro electromagnético.

Estas medidas se realizaron en dos tipos de espectrofotómetros, para el visible-cercano infrarrojo (0.34-2.5 μm) se empleó un espectrofotómetro marca SHIMADZU mod. 365 de doble haz y para la segunda región (2.5-25 μm) un PERKIN-ELMER modelo 285 también de doble haz en los dos instrumentos se empleó un aditamento llamado de reflectancia especular el cual mide a un ángulo de 6° respecto a la normal, dicho aditamento cuenta con un patrón de referencia que consiste en un espejo de aluminio pulido a espejo, lo cual nos asegura prácticamente un 100% de reflectancia especular.

Una segunda medida consistió en la determinación de los espectros de reflectancia hemisférica, la cual solo fue posible para un intervalo de longitudes de onda en el visible (0.34-0.86 μm). Esta se realizó con otro aditamento llamado esfera de integración de 60 mm de diámetro la cual se encuentra recubierta con sulfato de Bario, para cuyo caso será nuestro sistema de referencia. Este aditamento se coloca en el espectrofotómetro SHIMADZU mod. 365.

Ambas medidas se realizaron a los arreglos propuestos en la sección III.3.1, determinándoles previamente el espesor como se indicó anteriormente

III.4.2 Reflectancia Especular

Para cada muestra de las configuraciones propuestas, se dividierón la reflectancia medida en: la reflectancia (visible-cercano infrarrojo (0.34-2.5 μm) e infrarrojo (2.5-25 μm)). La absorptancia solar podemos evaluarla considerando la distribución espectral de la radiación solar a una masa de aire 2 (ver tabla III.4.1). Tomando de esta tabla los puntos medios de las bandas espectrales que la contienen, cada uno, el 10% de la radiación solar extraterrestre, determinamos la longitud de onda correspondiente a la reflectividad espectral de la muestra en cuestión. La absorptividad solar para cada longitud se encuentra, entonces de la relación $1 - \rho = \alpha$; y un promedio sobre estos valores nos da la absorptancia solar promedio que se reporta en la tabla III.4.2..

La emitancia la podemos evaluar dada por la ecuación ^{29 (apendice A)} en donde el término $e_{\lambda b}(\lambda, T_a)$ es la distribución de energía para el cuerpo negro a la temperatura T_a , la cual se encuentra tabulada en la literatura [102,104]. Si dividimos dicha distribución por σT^4 encontramos que esta será la fracción de energía del cuerpo negro entre los límites cero y λT . En términos prácticos dicha fracción ha sido tabulada [112], y a partir de ella encon-

tramos la longitud de onda a la temperatura deseada.

Tabla III.4.1 Distribución espectral del haz de radiación terrestre a una masa de aire 2 y 23 km de visibilidad, en 20 incrementos iguales de energía.

No. de Banda de Energía	Intervalo de longitud de onda (um)
1	0.300-0.434
2	0.434-0.479
3	0.479-0.517
4	0.517-0.557
5	0.557-0.595
6	0.595-0.633
7	0.633-0.670
8	0.670-0.710
9	0.710-0.752
10	0.752-0.799
11	0.799-0.845
12	0.845-0.894
13	0.894-0.975
14	0.975-1.035
15	1.035-1.101
16	1.101-1.212
17	1.212-1.310
18	1.310-1.603
19	1.603-2.049
20	2.049-5.000

Fijando, entonces, la temperatura (que para este caso es a 298°K) podemos encontrar la longitud de onda característica de la emisión del cuerpo negro a dicha temperatura para despues con éste valor determinar la reflectancia en las curvas de longitud de onda vs. reflectancia en el infrarojo (2.5-25 um) obtenidas para cada muestra y usando la relación $1 - \rho = \alpha$ donde ahora por ley de Kirchhoff, $\alpha = \epsilon$ (ver sec.I.1.3) podemos encontrar la emitancia; los valores para cada muestra se reportan en la Tabla III.4.2, en donde además se indica los valores de los espesores de cada material en las configuraciones propuestas. En la Fig. III.4.1 se presentan algunas de las curvas de reflectancia espectral contra longitud de onda, tanto para visible como infrarojo. En dichas curvas se observa que para la región del visible varia fuertemente la reflectancia, en estas películas, lo que indica la existencia de interferencia a la radiación debido a los diferentes espesores.

Si observamos las graficas para los recubrimientos del tipo v-ai-c y v-cu-c, la interferencia que presentan es mayor que para

las configuraciones v-ai-cu-c y la v-cu-ai-c, debido a que los espesores obtenidos en estas últimas son mayores.

Para las configuraciones v-ai-c y v-cu-c se observa un mínimo en la reflectancia aproximadamente en 13 μm , lo cual es debido muy probablemente a efectos de oxidación de los materiales depositados, como también a problemas de interface entre el carbón y metal. Mientras que para las configuraciones v-ai-cu-c y v-cu-ai-c estos mínimos se localizan entre 7 y 10 μm . Dicho corrimiento en la reflectancia puede ser debido a las interfaces entre los metales depositados (acero inoxidable y cobre).

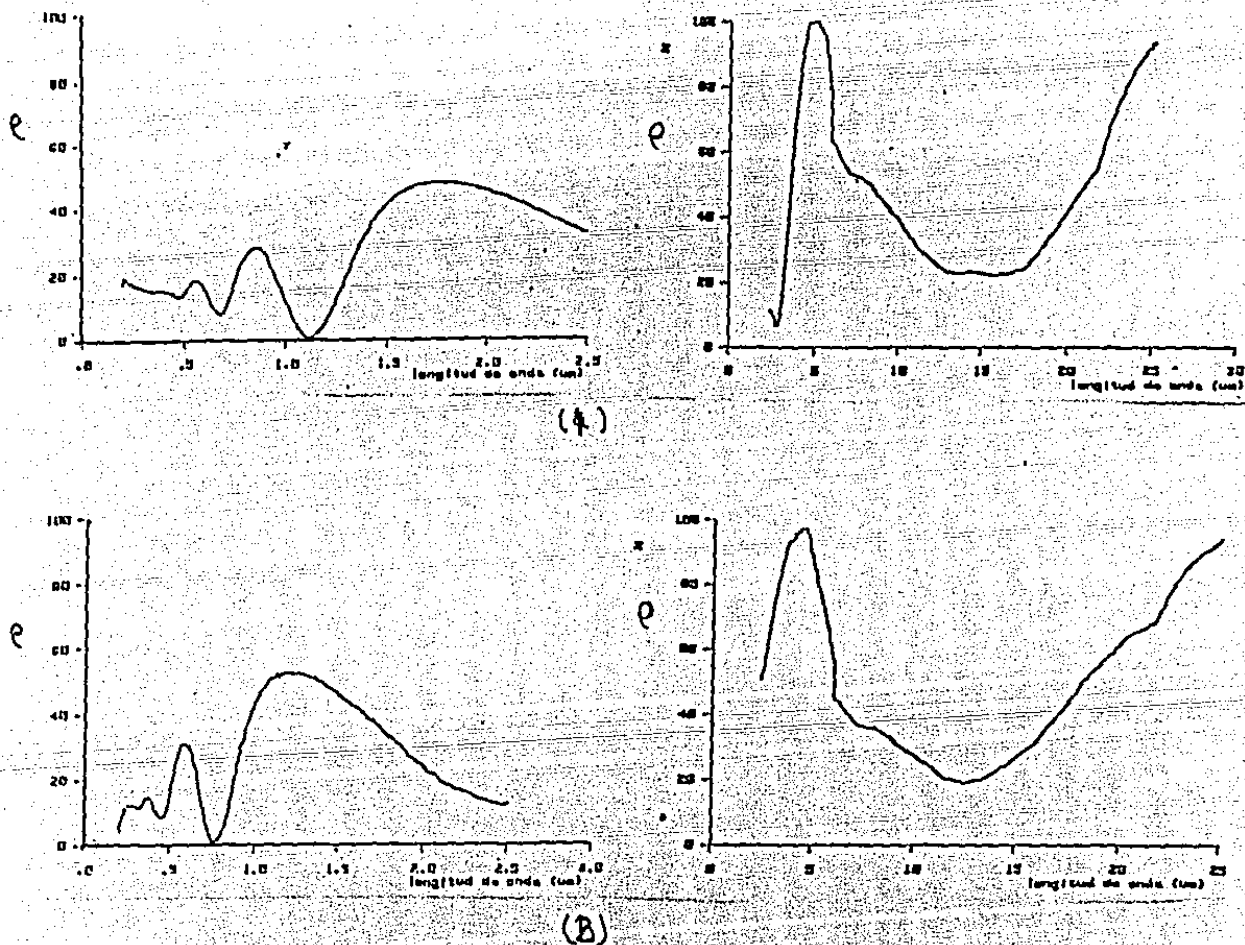
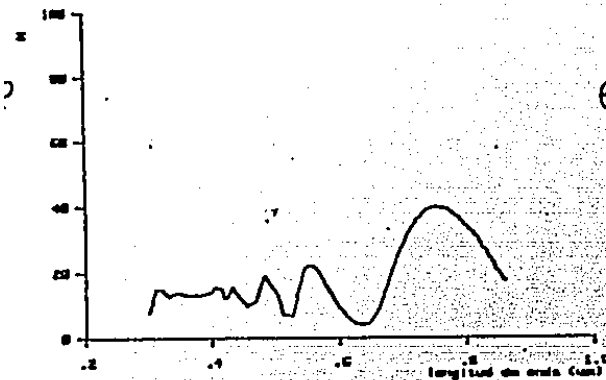
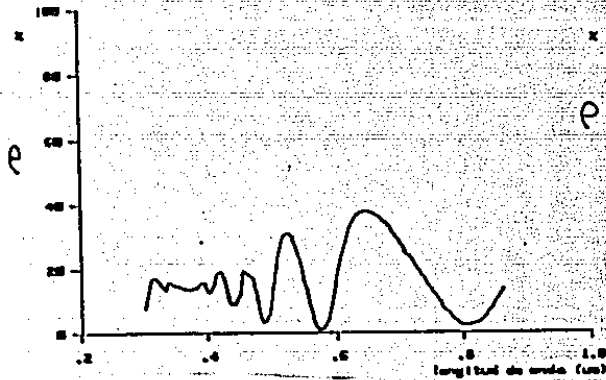
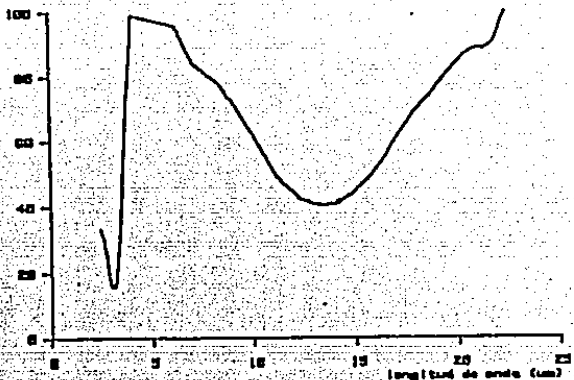


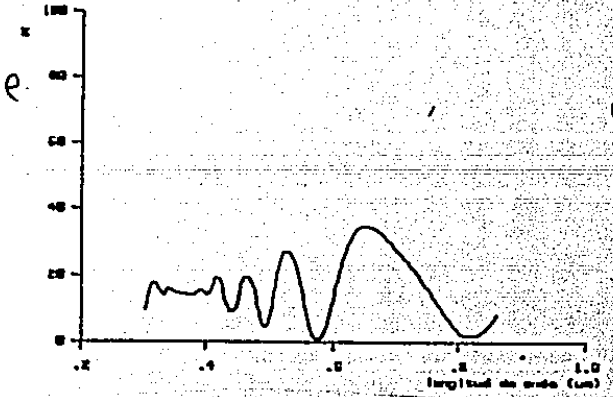
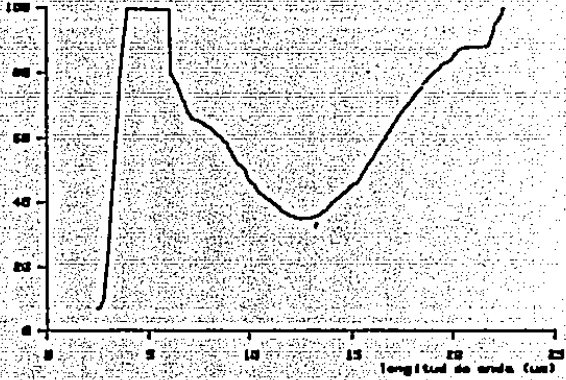
Fig.III.4.1 Curvas de reflectancia especular contra longitud de onda (0.20-2.5 μm y 2.5-25 μm respectivamente) para las muestras: (1) v-ai-c4, (2) v-ai-c9.



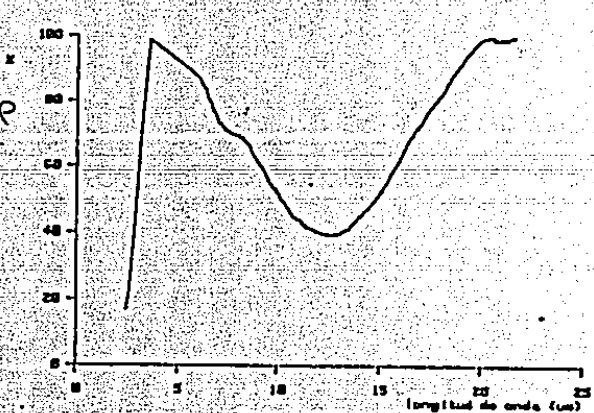
(3)



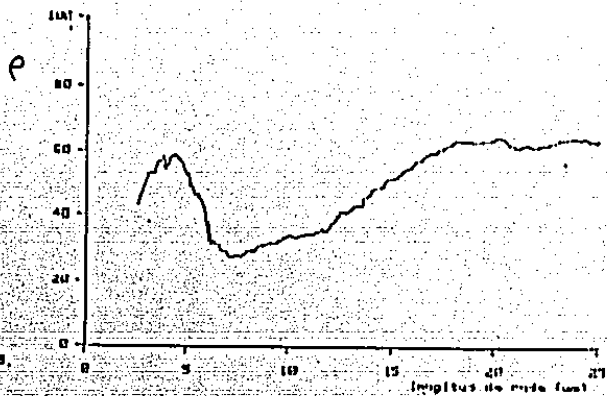
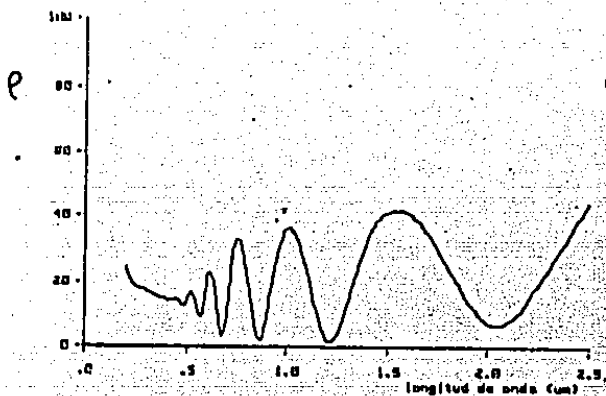
(4)



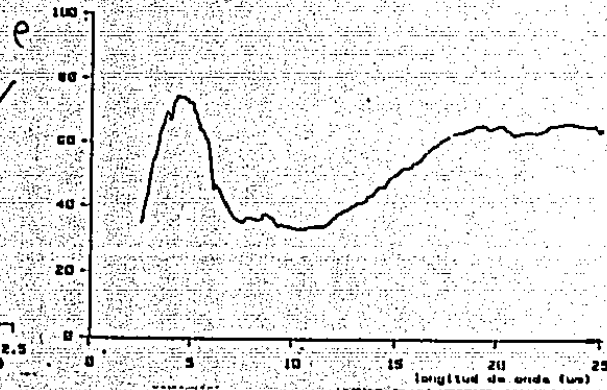
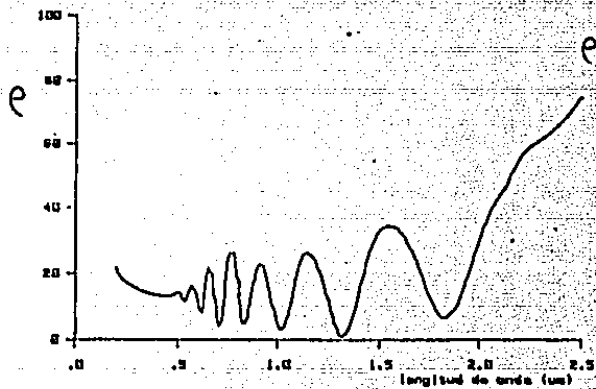
(5)



cont. Fig.III.4.1 ... (3) v-cu-c5, (4) v-cu-c8, (5) v-cu-c9.

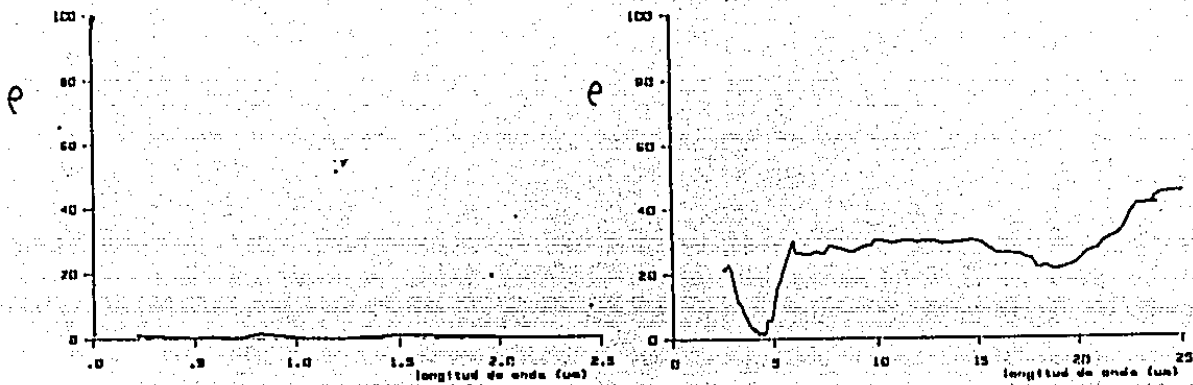


(6)

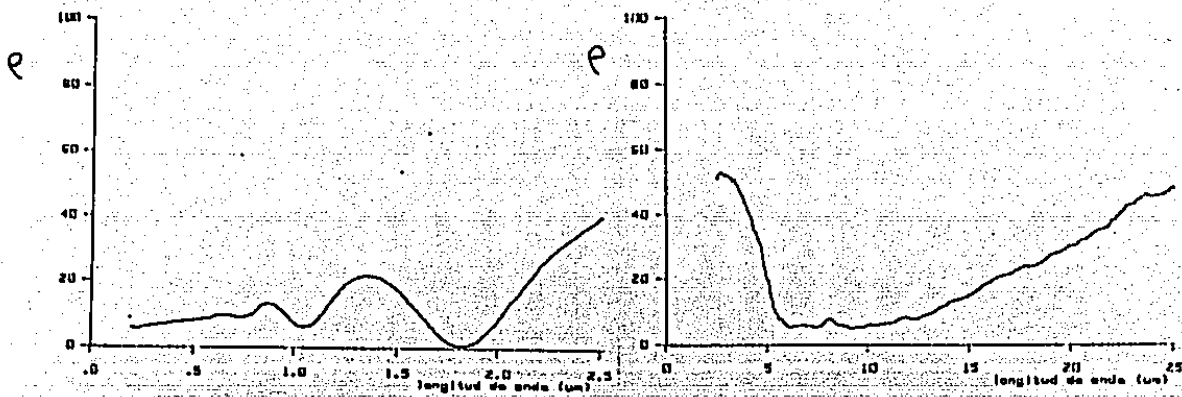


(7)

cont. Fig. III.4.1 ... (6) v-ai-cu-c2, (7) v-ai-cu-c4.



(8)



(9)

cont. Fig.III.4.1 ... (8) v-cu-ai-c2, (9) v-cu-ai-c7.

Tabla III.4.2 Valores de absorbanza solar (0.20-2.5 μm)
y emitancia (2.5-25 μm) a 298 $^{\circ}\text{K}$

muestra	espesor de Cu (μm)	espesor de Acero Inox 316 (μm)	espesor de Carbón (μm)	α_s	ϵ (298 $^{\circ}\text{K}$)
v-ai-c1		0.42	1.53	0.86	0.52
v-ai-c2		0.39	2.48	0.84	0.50
v-ai-c3		0.48	1.91	0.87	0.40
v-ai-c4		0.73	1.80	0.83	0.32
v-ai-c5		0.66	1.24	0.85	0.70
v-ai-c6		0.42	1.24	0.85	0.55
v-ai-c7		0.50	2.10	0.87	0.52
v-ai-c8		0.53	1.81	0.85	0.38
v-ai-c9		0.67	1.91	0.87	0.28
<hr/>					
v-cu-c1	0.19		0.47	0.84	0.18
v-cu-c2	0.24		1.53	0.86	0.23
v-cu-c3	0.26		0.95	0.87	0.33
v-cu-c4	0.19		1.05	0.83	0.16
v-cu-c5	0.33		1.33	0.84	0.15
v-cu-c6	0.43		1.14	0.81	0.13
v-cu-c7	0.45		1.24	0.85	0.20
v-cu-c8	0.38		1.05	0.86	0.13
v-cu-c9	0.36		1.53	0.86	0.09
<hr/>					
v-ai-cu-c1	0.19	0.14	0.47	0.89	0.44
v-ai-cu-c2	0.36	0.45	0.76	0.82	0.30
v-ai-cu-c3	0.59	0.65	0.57	0.83	0.32
v-ai-cu-c4	0.64	0.56	1.14	0.84	0.42
v-ai-cu-c7	0.55	0.76	1.80	0.83	0.39
v-ai-cu-c8	0.36	0.67	1.80	0.80	0.38
v-ai-cu-c9	0.33	0.48	1.60	0.83	0.40
v-ai-cu-c10	0.21	0.22	1.24	0.82	0.35
<hr/>					
v-cu-ai-c1	0.26	0.14	1.14	0.98	0.58
v-cu-ai-c2	1.03	0.45	1.43	0.99	0.63
v-cu-ai-c3	1.30	0.33	1.43	0.90	0.63
v-cu-ai-c4	1.50	0.70	1.24	0.92	0.61
v-cu-ai-c6	1.03	0.68	1.16	0.90	0.57
v-cu-ai-c7	1.39	0.68	0.76	0.89	0.58
v-cu-ai-c8	1.03	0.67	0.95	0.88	0.55
v-cu-ai-c9	0.40	0.68	1.33	0.86	0.64
v-cu-ai-c10	0.28	0.48	1.14	0.82	0.53

III.4.3 Reflectancia hemisférica

La ecuación ^{35 (Apéndice A)} nos da la reflectancia hemisférica espectral la cual podemos corregir si consideramos que la radiación incidente es la del sol, con lo cual obtendremos la reflectancia hemisférica solar.

El intervalo de medida en longitud de onda es solo para el visible (0.34-0.86 μm) como se observa en las Fig. III.4.2.; dichos valores se les determinó la absorbancia solar y la emitancia, los cuales se encuentran reportados en la Tabla III.4.2, y los espesores obtenidos para cada muestra se encuentran reportados en la Tabla III.4.1. Para este caso la reflectancia hemisférica en la región del visible no sufre grandes variaciones debido a que ésta se obtiene de una esfera de integración, los efectos de interferencia no predominan fuertemente ya que el aditamento pueden integrarla, resultando entonces un comportamiento constante.

Tabla III.4.3 Valores de absorbancia solar hemisférica y emitancia a 298° K.

muestra	α_s	ϵ (298°)
v-ai-c1	0.95	0.52
v-ai-c2	0.95	0.50
v-ai-c3	0.94	0.40
v-ai-c4	0.96	0.32
v-ai-c5	0.95	0.70
v-ai-c6	0.95	0.55
v-ai-c7	0.95	0.52
v-ai-c8	0.95	0.38
v-ai-c9	0.96	0.28
v-cu-c1	0.95	0.18
v-cu-c2	0.95	0.23
v-cu-c3	0.96	0.33
v-cu-c4	0.94	0.16
v-cu-c5	0.94	0.15
v-cu-c6	0.95	0.13
v-cu-c7	0.96	0.20
v-cu-c8	0.95	0.13
v-cu-c9	0.96	0.09
v-ai-cu-c2	0.93	0.30
v-ai-cu-c3	0.92	0.32
v-ai-cu-c4	0.91	0.42
v-cu-ai-c1	0.93	0.58
v-cu-ai-c2	0.93	0.63
v-cu-ai-c3	0.91	0.63
v-cu-ai-c4	0.92	0.61
v-cu-ai-c7	0.92	0.58
v-cu-ai-c8	0.92	0.55

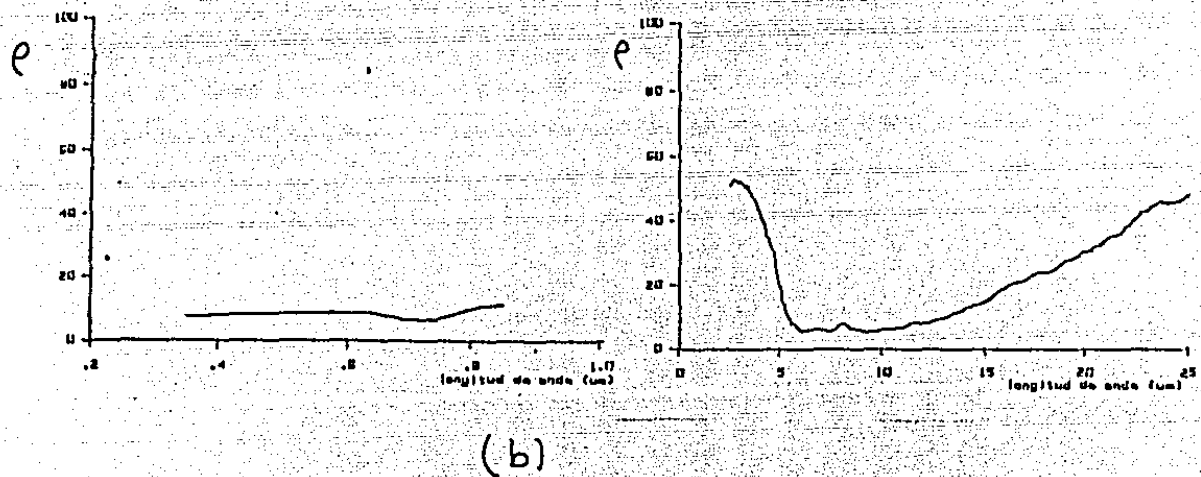
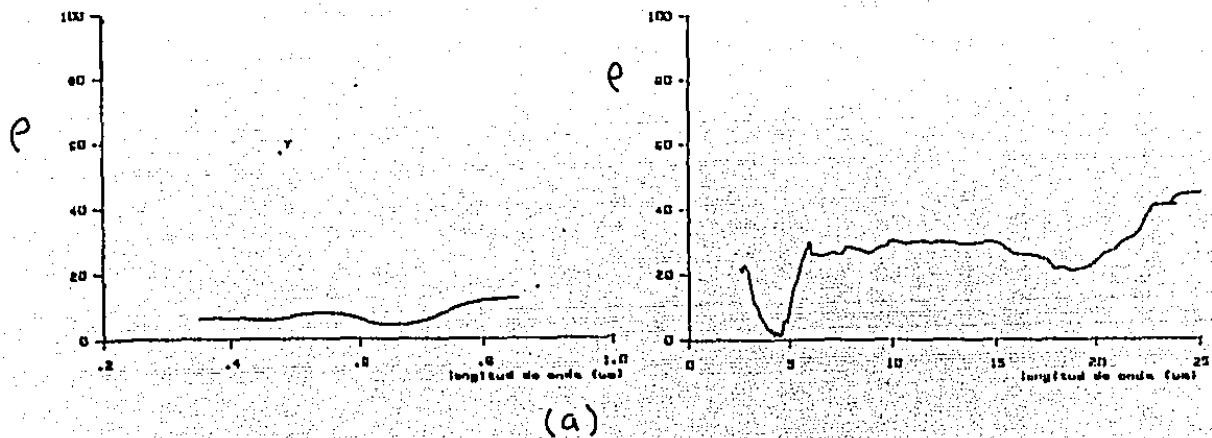
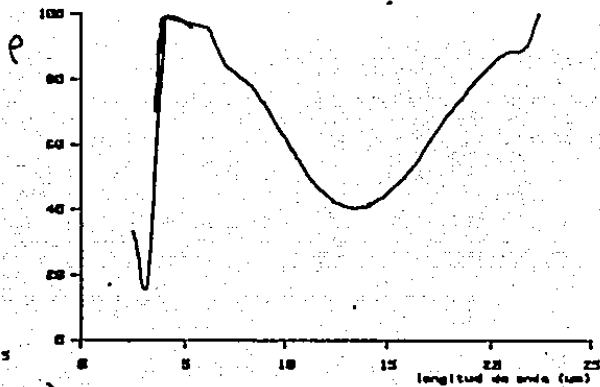
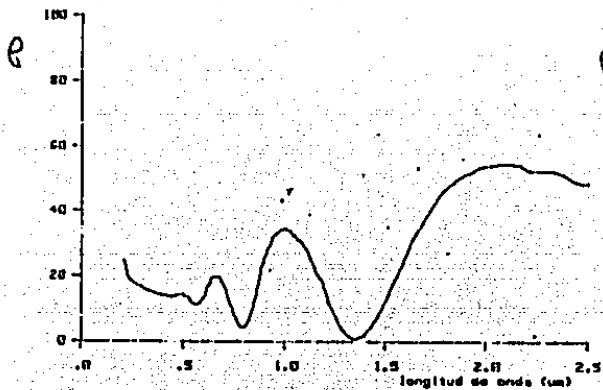
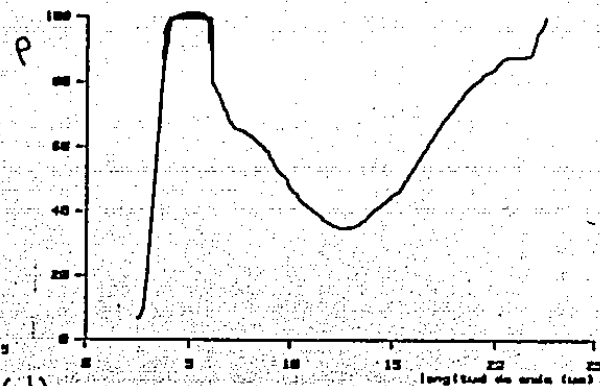
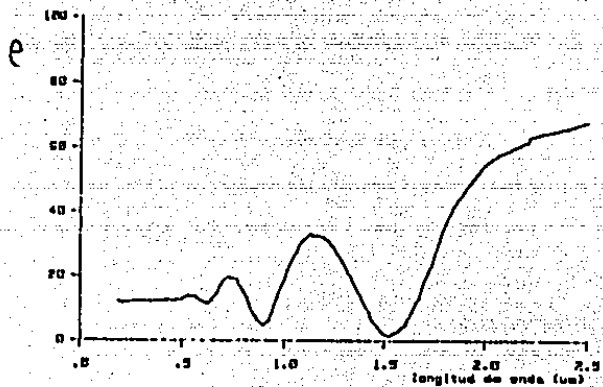


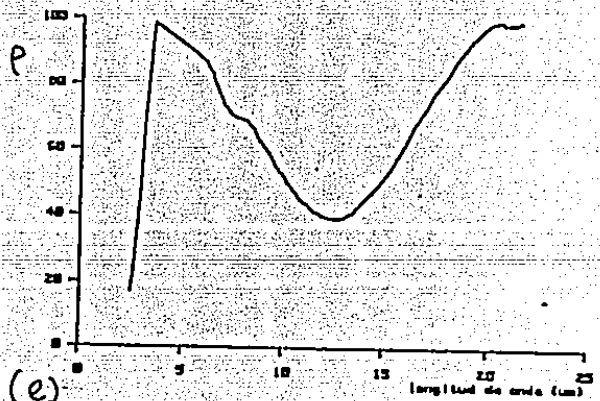
Fig. III.4.2 Curvas de reflectancia hemisférica contra longitud de onda para las muestras de (a) v-ai-c4, (b) v-ai-c9.



(c)

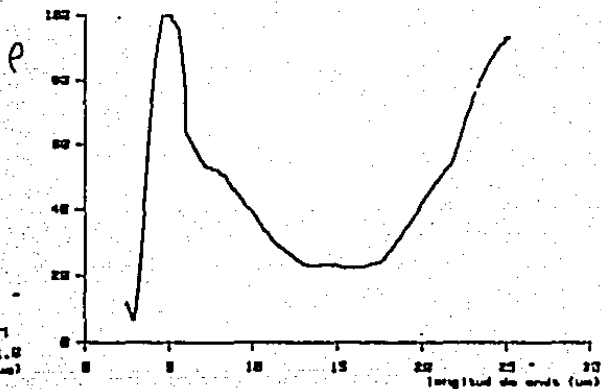
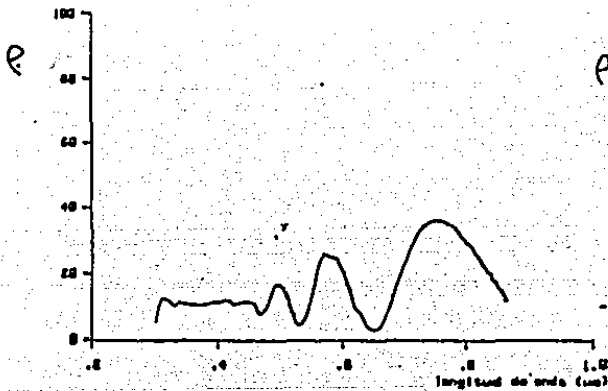


(d)

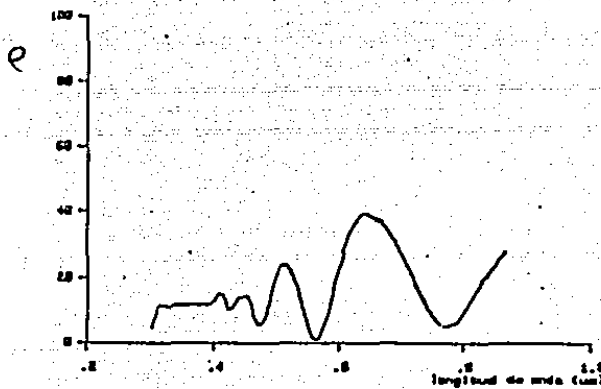


(e)

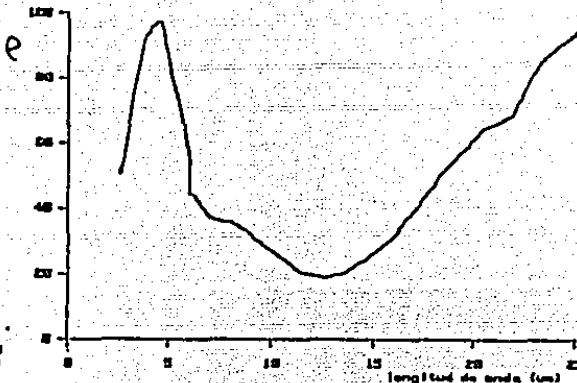
cont.... Fig. III.4.2 (c) v-cu-c5, (d) v-cu-c8, (e) v-cu-c9.



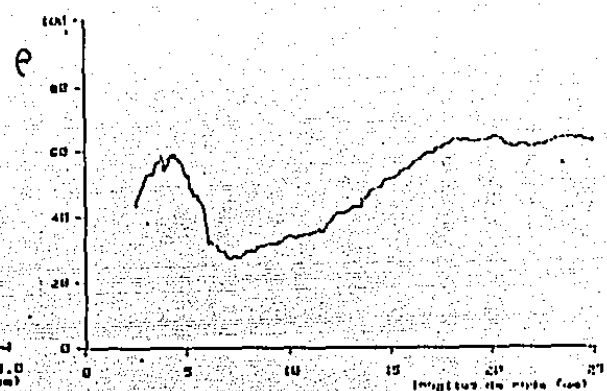
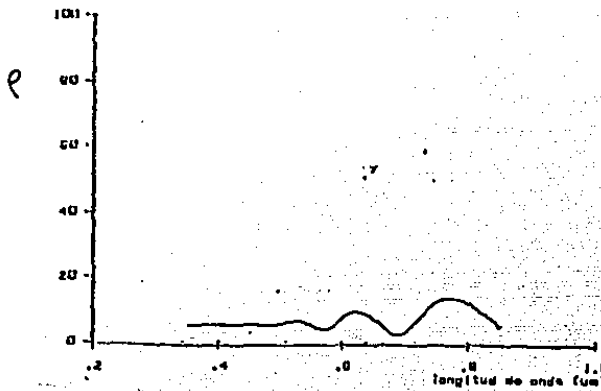
(f)



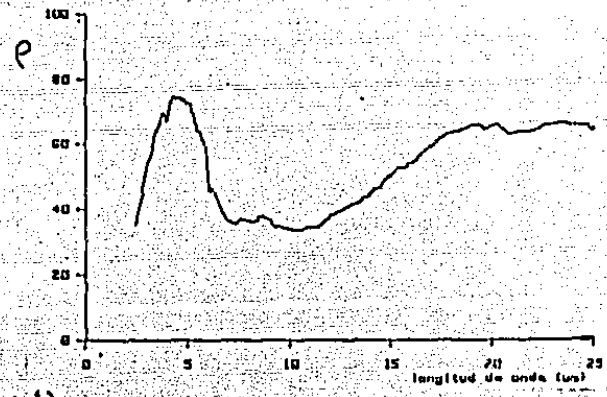
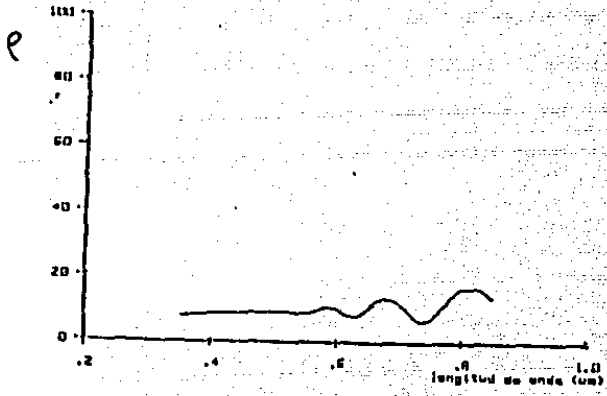
(g)



cont...Fig. III.4.2 (f) v-ai-cu-c2, (g) v-ai-cu-c4.



(h)



(i)

cont...Fig. III.4.2 (h) v-cu-al-c2, (i) v-cu-al-c7.

III.4.4 Variaciones de absorbancia y emitancia

En la Fig.III.4.3 se encuentran resumidos los valores de las absorbancias solares y emitancias, enunciadas en la Tabla III.3.3 para las muestras v-ai-c y v-cu-c (curva (a) y (b) respectivamente) en función de los espesores de cada material depositado. Como se puede apreciar la absorbancia permanece practicamente constante dentro del intervalo de espesores elaborados para ambos casos, sin embargo la emitancia sí varia dentro de este mismo intervalo de espesores, observandose un minimo de emitancia, lo que nos indica que dicha propiedad depende del espesor de los materiales empleados.

Para el caso de los recubrimientos compuestos (v-ai-cu-c y v-cu-ai-c) tanto la emitancia como la absorbancia se mantienen constante dentro de dicho intervalo de espesores, Fig.III.4.4, desafortunadamente los valores de emitancia para ambos casos son muy altos, lo cual no es recomendable para su aplicación como superficies selectivas, a pesar de observarse absorbancias aceptables.

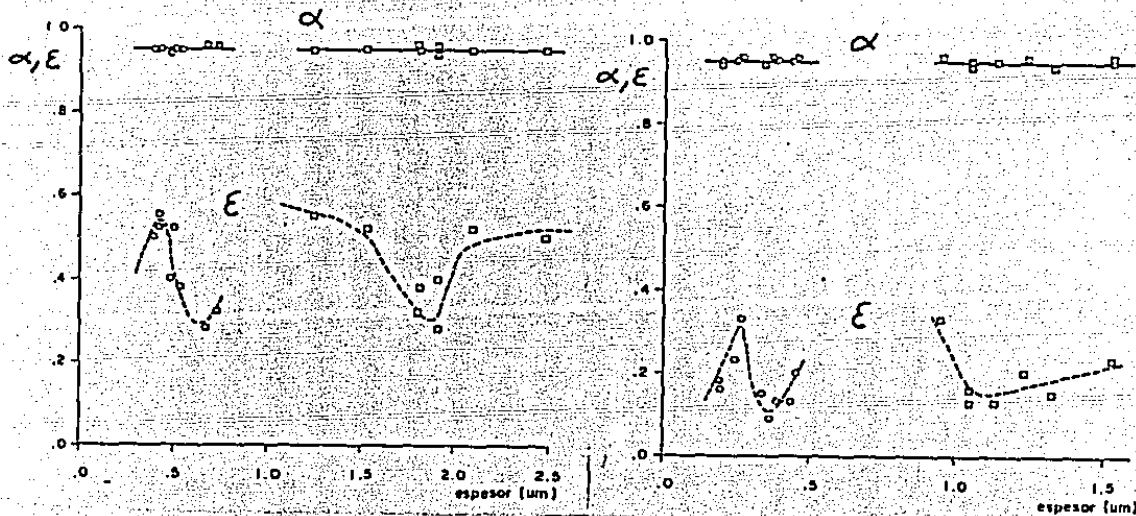


Fig.III.4.3 Curvas de absorbancia solar y emitancia contra espesor de material depositado, (a) muestras vidrio-acero inoxidable 316-carbón, (b) muestras vidrio-cobre carbón

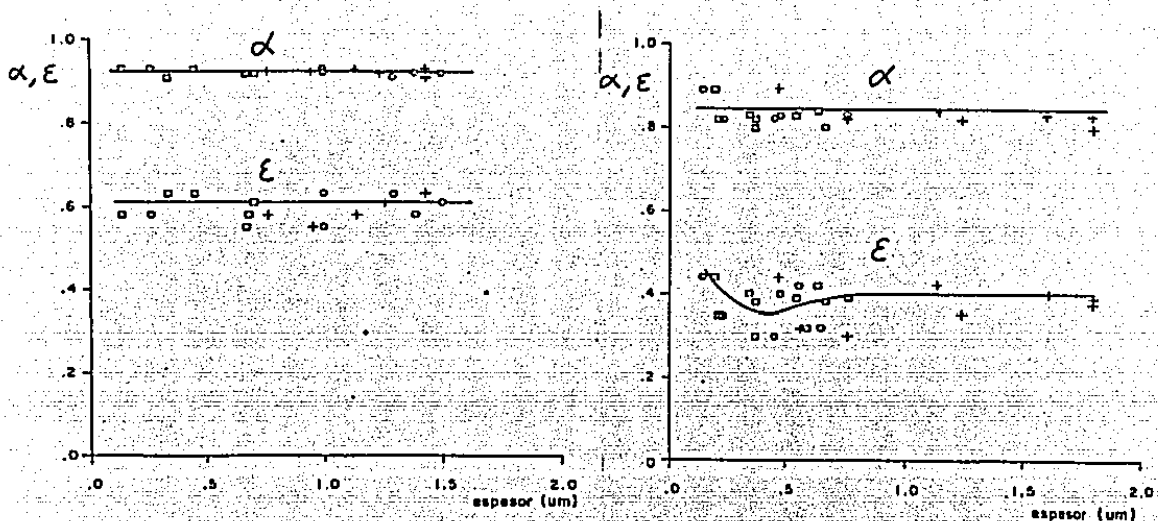


Fig. III.4.4 Curvas de absorbancia solar y emitancia en función del espesor de material depositado, (a) muestras vidrio-cobre-acero inoxidable 316-carbón, (b) muestras vidrio-acero inoxidable 316-cobre-carbón.

III.4.5 Conclusiones

Los experimentos que se realizaron para localizar el intervalo más adecuado para el depósito de estos materiales, se basó en determinar, primero la posición radial, tomando un perfil de peso entre el ánodo y el cátodo. Se encontró que dicha posición fué a 0.02 m. respecto a la posición del cátodo, en donde la variación del peso se muestra practicamente constante, mostrandose además gran uniformidad.

Dicha uniformidad se refiere a los recubrimientos que no presentan capas de interferencia apreciables, lo que indica además homogeneidad en las mismas.

Debido a que en la mayoría de los sistemas reportados en la literatura [46,47,108,113,114] indican que las propiedades de los materiales depositados bajo este tipo de método varían de equipo a equipo, fué necesario proponer una serie de arreglos para su caracterización óptica, tales arreglos son vidrio-acero inoxidable-carbón, vidrio-cobre-carbón, vidrio-acero inoxidable-cobre-carbón, vidrio-cobre-acero inoxidable-carbón.

De estos arreglos se observa que las propiedades ópticas de de la configuración v-cu-c son las que hasta el momento presentan valores aceptables para ser usadas como recubrimientos selectivos, ya que el valor promedio de la absorbancia solar es 0.95 mientras que la emitancia es 0.17. Aunque los valores de las absorbancias para las muestras v-ai-c se mantienen en un valor

alto como promedio, 0.95, la emitancia es muy alta, 0.46, lo que hace que dichas muestras tengan una alta emisión en el infrarojo. De las configuraciones v-ai-cu-c y v-cu-ai-c se observa que en general la absorbancia es alta < 0.90 al igual que la emitancia (0.38 para el arreglo v-ai-cu-c y 0.59 para v-cu-ai-c)

De lo anteriormente expuesto podemos decir que la absorbancia aparentemente es constante para los espesores obtenidos y la cual es esencialmente la del carbón que se deposita; por lo menos dentro de un intervalo de 0.47 a 2.10 μm de espesor de carbón podemos asegurar un valor practicamente constante de absortividad de más de 0.90 para todas las configuraciones aquí elaboradas. A pesar de que la emitancia del cobre es del orden de 0.03 y la del acero inoxidable 0.10 deberíamos de obtener valores de está más bajos que los que se reportan ya que el metal-base influye fuertemente en este parámetro. Creemos que debido a la poca pureza con la que se obtiene tanto el cobre como el acero inoxidable 316, es muy probable que sufran oxidaciones ambos materiales durante el proceso de depósito, lo cual hace que la reflectancia en infrarojo disminuya, ya que los óxidos provocan éste efecto.

Tomando en cuenta lo anterior se sugiere realizar análisis Auger para poder cuantificar el tipo de óxidos presentes en el caso de los metales base (Cobre y Acero inoxidable), principalmente en el de configuración v-cu-c el cual resultó ser el más prometedor desde el punto de la emitancia.

CONCLUSIONES

El sistema de pulverización con campo magnético nos ofrece grandes ventajas [107] respecto a los demás sistemas convencionales de evaporación de metales y semiconductores. Dichas ventajas radican principalmente en la posibilidad de obtener depósitos en áreas grandes ($< 50 \text{ cm}^2$), lo cual resulta atractivo cuando se requieren depósitos de materiales que pueden ser empleados en colectores solares.

El dispositivo experimental que se describe en este trabajo (capítulo II) fué pensado para realizar depósitos de materiales sobre sustratos de vidrio, los cuales serán empleados en la fabricación de colectores solares evacuados.

Uno de los principales problemas que se presentan en este tipo de dispositivos es la estabilidad en el plasma generado al aplicar una diferencia de potencial y campo magnético a la coraza o cámara de depósito. Dicho problema fué resuelto mediante la aplicación de diversos valores en el campo eléctrico y campo magnético, así como también en la presión y flujos de gas que se utiliza como pulverizador del cátodo.

La formación de plasma de descarga incandescente se caracteriza por la densidad de átomos neutros (o moléculas), la densidad de electrones y la temperatura de estos, dada por su distribución de energía. El punto crucial en la formación de dicha incandescencia lo constituye el voltaje de rompimiento V_b . Este voltaje depende de la distancia entre ánodo y cátodo, así como del camino libre medio de los electrones.

En nuestro caso dicho voltaje se obtuvo de la siguiente

manera: se registró el voltaje en donde se obtuvo una corriente al cátodo apreciable a nuestros instrumentos y que es donde se observó formación de plasma.

Dicho valor cambia dependiendo del tipo de cátodo empleado así como del campo magnético, la presión a la que se encuentre la cámara, etc.. En general podemos decir que el voltaje de descarga es mayor conforme la presión de la cámara y el flujo de argón disminuyan. En cambio si aumentamos ambos parámetros el voltaje de descarga decrecerá.

Lo anterior es debido a que al haber menor cantidad de moléculas de argón (por disminuir el flujo de argón) será necesario aplicar mayor voltaje que las ionice, para que la descarga incandescente se sostenga por si misma.

Por otro lado, a valores altos en el campo magnético la corriente al cátodo permanece casi constante entre los 400 y 450 volts, para el caso de acero inoxidable y cobre cuando se usan como cátodo, y entre 650 y 700 volts para el caso del grafito. Esto nos indica que los electrones quedan atrapados en las líneas del campo magnético provocando una disminución en las ionizaciones de los átomos de argón.

El anterior dispositivo y las condiciones impuestas a él, para depositar películas de cobre, acero inoxidable 316 y carbón, se encuentran resumidas en la Tabla II.4.1 del capítulo II. Bajo estas condiciones se prepararon diversos experimentos que determinaron las posiciones tanto en forma radial como axial dentro de la cámara de depósito donde pudieron obtenerse recubrimientos homogéneos.

La posición radial conveniente para los depósitos fue

localizada a partir de los perfiles de distribución de peso de estos materiales. Tomando como la mejor posición aquella en donde el peso de los recubrimientos y su homogeneidad sean constantes. Siendo dicha posición a 0.02 m. respecto a el cátodo.

Se propusieron diversas configuraciones con el fin de obtener cual de las propuestas presenta mejores características ópticas. Estas configuraciones podemos clasificarlas en dos clases: las simples (v-cu-c y v-ai-c) y las compuestas (v-ai-cu-c y la v-cu-ai-c). Para el caso de la simple, la distribución de peso del depósito metálico a lo largo de la longitud radial tiende a ser una semihiperbola siendo esta muy probablemente también la distribución de la zona de incandescencia, en donde los extremos disminuye el peso puesto que el campo magnético en estas regiones comienza a decrecer (vease Fig.II.3.1). Sin embargo no sucede así para el depósito de carbón.

Para el caso de las configuraciones compuestas podemos observar lo siguiente: el primer depósito tiende a valores superiores respecto a los demás, y las distribuciones obtenidas en los dos recubrimientos posteriores cambian de forma, con respecto a la primera. Esto sugiere que muy probablemente se provoque un pseudopotencial (pag. 28 capítulo I) que posiblemente afecte a los posteriores depósito. Además de la posible formación de óxidos en el primer depósito.

Las propiedades ópticas en los recubrimientos elaborados muestran una gran diversidad de resultados. De ellos podemos decir que en general la mayoría son opacos y que presentan una excelente absorbanza solar ($\alpha_g > 0.91$) lo que nos lleva a decir

que resultan adecuados para su empleo como absorbedores.

Para eliminar las pérdidas de calor por radiación en los colectores solares debe utilizarse materiales que además de poseer altas absorbancias deben de tener baja emitancia en infrarojo . De los recubrimientos propuestos aquí algunos de ellos no cumplen con este último requisito, como es el caso de las configuraciones compuestas. De estas se observa (Fig III.4.2 curvas (f, g, h, i)) que la reflectancia en infrarojo (de 2.5 a 25 μm) es baja, lo cual provoca una alta emitancia. Esto es debido probablemente a la formación de óxidos en el metal, así como algunos problemas de interface.

En cambio la configuración v-cu-c presenta valores de emitancia adecuados para poder asegurar que son superficies selectiva. Mientras que la configuración v-ai-c sigue manteniendo valores de emitancia altos. Esto se debe a la probable formación de óxidos en el acero inoxidable, lo cual disminuye la reflectancia en infrarojo. Se propone entonces para confirmar el punto anterior el análisis de los recubrimientos obtenido, mediante diversas técnicas como la microscopia Auger, SIMS, ESCA, etc..

En resumen la configuración v-cu-c resulto la más atractiva desde el punto de vista óptico para su empleo en colectores solares evacuados, ya que sus valores de absorbancia solar rebasan a 0.94 y las emitancias no son mayores que 0.15 como promedio. Se sugiere el análisis de la microestructura así como de la composición de estos depósitos para poder determinar el tipo de mecanismo bajo el cual operan. Además se debe hacer un estudio calorimétrico para poder confirmar las propiedades

ópticas en forma global.

El dispositivo aquí desarrollado es conveniente para el depósito de materiales selectivos, de metal y carbón.

APENDICE A

I.1.2 Propiedades Ópticas

Al incidir la radiación solar (I_0) sobre un cuerpo cualquiera [1], una fracción de esta es absorbida por dicho cuerpo (I_a/I_0), la otra es reflejada (I_r/I_0) y el resto es transmitida (I_t/I_0). Dichas cantidades dependen de las características intrínsecas de este cuerpo.

Por conservación de energía, la suma de estas fracciones debe de ser igual a la cantidad de energía incidente, como se muestra en la siguiente expresión:

$$\frac{I_a}{I_0} + \frac{I_r}{I_0} + \frac{I_t}{I_0} = 1 \quad 1$$

Desde el punto de vista de las propiedades ópticas existen en la naturaleza dos tipos de cuerpos los translúcidos y los opacos. Si nos referimos a los cuerpos opacos tenemos que $I_t = 0$ con lo que nuestro balance queda como:

$$\frac{I_a}{I_0} + \frac{I_r}{I_0} = 1 \quad 2$$

Dichas fracciones, las cuales definiremos mas adelante, nos proporcionan las propiedades ópticas de los materiales. A continuación nos referiremos a ellas.

A.1.2.1. Absortividad

La Fig. A.1.1 muestra la incidencia de energía [2] sobre una superficie de elemento de área dA en la dirección (θ, ψ) . La línea que incide en dA con dirección (θ, ψ) es normal a un elemento de área dA_e el cual se encuentra sobre un hemisferio de radio R que está sobre dA . La energía espectral que incide es $i'_{\lambda, \lambda}(\lambda, \theta, \psi)$ la cual pasa a través de dA_e . Esta energía es por unidad de área de hemisferio, por unidad de ángulo sólido $d\omega_e$, por unidad de tiempo y unidad de intervalo de longitud de onda. La energía que se encuentra dentro del ángulo sólido $d\omega_e$ golpea a el área dA que será la superficie absorbente. Entonces la energía incidente por unidad de tiempo en la dirección (θ, ψ) en un intervalo de longitud de onda es:

$$d^3 Q'_{\lambda, \lambda}(\lambda, \theta, \psi) = i'_{\lambda, \lambda}(\lambda, \theta, \psi) dA_e d\omega_e d\lambda = i'_{\lambda, \lambda}(\lambda, \theta, \psi) dA_e \frac{dA \cos \theta}{R^2} d\omega_e \quad 3$$

donde $dA \cos \theta / R^2$ el ángulo sólido $d\omega_e$ por debajo de dA y visto desde dA_e .

El ángulo dw que tiene su vértice en el área dA y es un ángulo sólido conveniente para ser usado en la integración de la energía incidente en más de una dirección. Haciendo el ángulo sólido $d\omega_e$ en términos de dw tenemos que:

$$\frac{dA \cos \theta}{r^2} dA_e = \frac{dA_e}{r^2} \cos \theta dA = dw \cos \theta dA \quad 4$$

y entonces la ecuación 3 queda en términos de dw , mediante la siguiente forma:

$$d^3 Q'_{\lambda,i}(\lambda, \theta, \psi) = i'_{\lambda,i}(\lambda, \theta, \psi) dw \cos \theta dA \lambda \quad 5$$

que es la energía incidente por unidad de tiempo en la dirección (θ, ψ) en un intervalo de longitud de onda sobre una área dA .

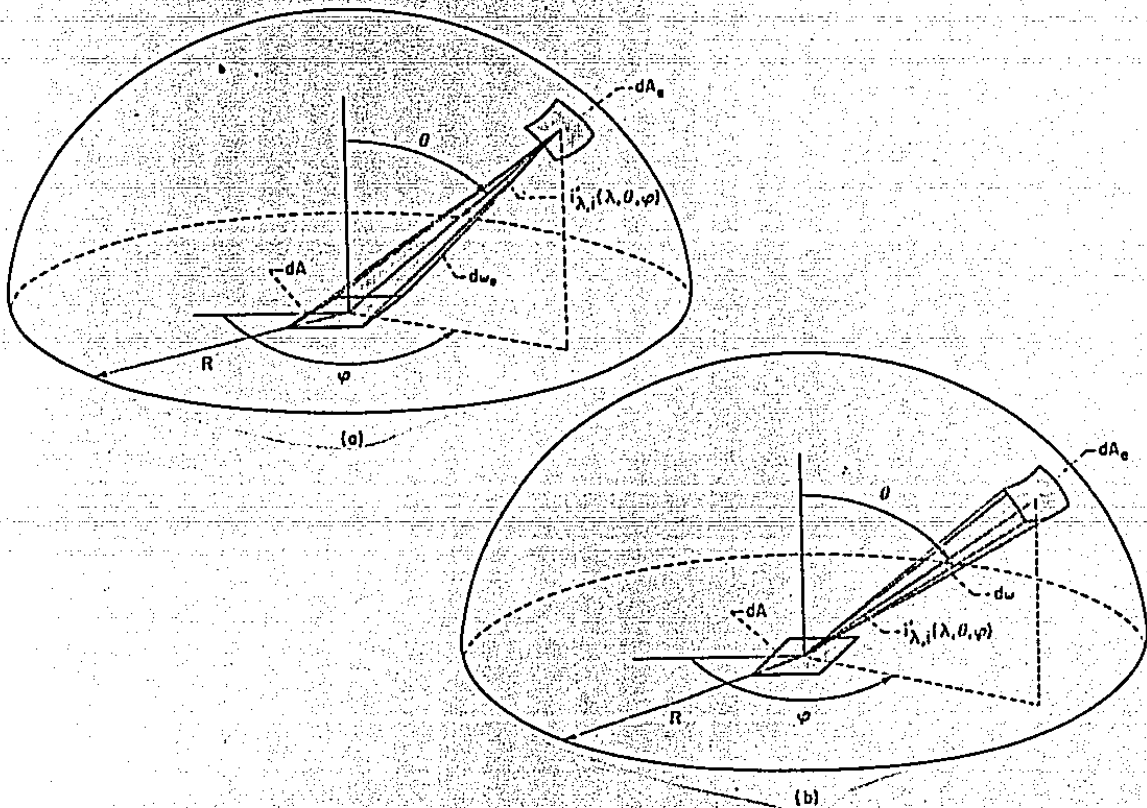


Fig.A.1.1 Formas equivalentes de mostrar la energía que incide en dA_e , arriba de dA . (a) incide con un ángulo sólido $d\omega_e$ que tiene su origen en dA_e ; (b) incide con un ángulo sólido dw que tiene su origen en dA .

A.1.2.1.1 Absortividad Espectral Direccional

De la energía incidente $d^3 Q'_{\lambda i}(\lambda, \theta, \psi)$ (ecs. 5), una fracción de esta es absorbida por el cuerpo, y dicha fracción la denominamos absortividad espectral direccional la cual se define con la siguiente expresión $\alpha'_{\lambda}(\lambda, \theta, \psi, T_a)$. Dependiendo de la longitud de onda y la dirección incidente, la absortividad espectral es función también de la temperatura a la que se encuentre dicho cuerpo. Un aumento en la energía absorbida se designará como $d^3 Q'_{\lambda a}$ con lo que la relación entre la energía que incide y la que se absorbe será:

$$\text{Absortividad Espectral Direccional} \equiv \alpha'_{\lambda}(\lambda, \theta, \psi, T_a) = \frac{d^3 Q'_{\lambda a}(\lambda, \theta, \psi, T_a)}{d^3 Q'_{\lambda i}(\lambda, \theta, \psi)} = \frac{d^3 Q'_{\lambda a}(\lambda, \theta, \psi, T_a)}{i'_{\lambda i}(\lambda, \theta, \psi) dA \cos \theta d\omega d\lambda} \quad 6$$

Si la energía incidente proviene de la emitida por un cuerpo negro [2], el cual esta a una temperatura uniforme T_b , la absortividad espectral direccional se modificará como:

$$\alpha'_{\lambda}(\lambda, \theta, \psi, T_a) = \frac{d^3 Q'_{\lambda a}(\lambda, \theta, \psi, T_a)}{i'_{\lambda b, \lambda}(\lambda, T_b) dA \cos \theta d\omega d\lambda} \quad 7$$

A.1.2.1.2 Absortividad Direccional Total

La absortividad direccional total es la relación de energía absorbida para todas las longitudes de onda a una dirección dada entre la energía espectral incidente en esta dirección (ecs. 5). La energía total incidente para una dirección dada se obtiene integrando la energía espectral incidente bajo todas las longitudes de onda:

$$d^2 Q'_{\lambda}(\theta, \psi) = \cos \theta dA d\omega \int_0^{\infty} i'_{\lambda i}(\lambda, \theta, \psi) d\lambda \quad 8$$

y la energía absorbida se obtiene por la integración de la ecuación 6 para todas las longitudes de onda:

$$d^2 Q'_{\lambda a}(\theta, \psi, T_a) = \cos \theta dA d\omega \int_0^{\infty} \alpha'_{\lambda}(\lambda, \theta, \psi, T_a) i'_{\lambda i}(\lambda, \theta, \psi) d\lambda \quad 9$$

la relación entre las ecuaciones 8 y 9 nos da:

$$\text{Absortividad Direccional Total} \equiv \alpha'(\theta, \psi, T_a) = \frac{d^2 Q'_{\lambda a}(\theta, \psi, T_a)}{d^2 Q'_{\lambda}(\theta, \psi)} = \frac{\int_0^{\infty} \alpha'_{\lambda}(\lambda, \theta, \psi, T_a) i'_{\lambda i}(\lambda, \theta, \psi) d\lambda}{\int_0^{\infty} i'_{\lambda i}(\lambda, \theta, \psi) d\lambda} \quad 10$$

A.1.2.1.3 Absortividad espectral hemisférica

La absortividad espectral hemisférica es la fracción de energía espectral que es absorbida de la energía espectral incidente en todas las direcciones bajo un hemisferio (ver Fig. A.1.2). La energía incidente sobre dA en todas las direcciones del hemisferio esta dado por la ecuación 8 y la cantidad absorbida se encuentra integrando la ecuación 6 bajo el hemisferio, dando como resultado:

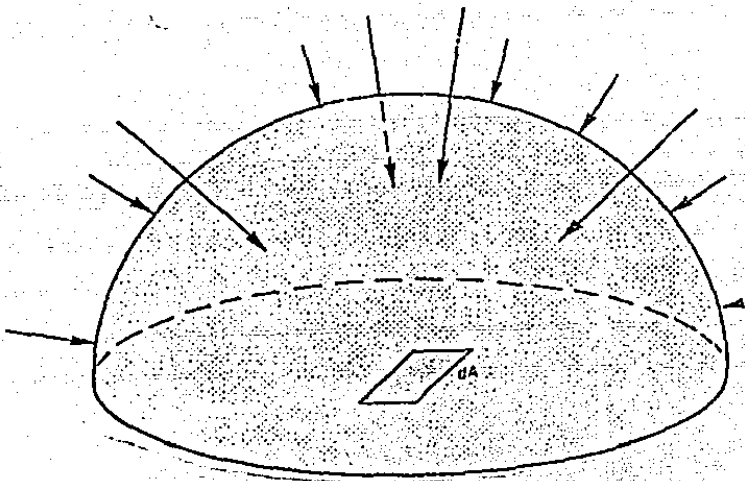


Fig.A.1.2 Absortividad Hemisferica

$$\text{Absortividad Espectral Hemisferica} \equiv \alpha_{\lambda}(\lambda, T_a) = \frac{d^2 Q_{\lambda a}}{d^2 Q_{\lambda i}} = \frac{\int_0^{\infty} \alpha'_{\lambda}(\lambda, \theta, \psi, T_a) i'_{\lambda i}(\lambda, \theta, \psi) \cos \theta d\omega}{\int_0^{\infty} i'_{\lambda i}(\lambda, \theta, \psi) \cos \theta d\omega} \quad 11$$

A.1.2.1.4 Absortividad Hemisférica Total

La absortividad hemisférica total es la fracción de energía absorbida del total de la energía incidente para todas las direcciones del confinamiento hemisférico en todas las longitudes de onda. La energía total incidente que es interceptada por un elemento de superficie dA se obtiene por integración de la ecuación 5 para todas las longitudes de onda y en todas las direcciones (θ, ψ) dando como resultado:

$$dQ_i = dA \int_0^{\infty} \left[\int_0^{\infty} i'_{\lambda i}(\lambda, \theta, \psi) d\lambda \right] \cos \theta d\omega \quad 12$$

e integrando la absorptividad espectral direccional obtenemos:

$$dQ_a(T_a) = dA \int_{\Delta} \left[\int_0^{\infty} \alpha_{\lambda}(\lambda, \theta, \psi, T_a) i'_{\lambda i}(\lambda, \theta, \psi) d\lambda \right] \cos \theta d\omega \quad 13$$

por lo que tenemos que la relación de energía absorbida $dQ_a(T_a)$ a energía incidente es la absorptividad total hemisférica:

$$\alpha(T_a) = \frac{dQ_a(T_a)}{dA i} = \frac{\int_{\Delta} \left[\int_0^{\infty} \alpha_{\lambda}'(\lambda, \theta, \psi, T_a) i'_{\lambda i}(\lambda, \theta, \psi) d\lambda \right] \cos \theta d\omega}{\int_{\Delta} \left[\int_0^{\infty} i'_{\lambda i}(\lambda, \theta, \psi) d\lambda \right] \cos \theta d\omega} \quad 14$$

Si la energía incidente (ecuación 5) proviene ahora de la radiación solar, y la absorptancia espectral direccional es independiente de la dirección ($\alpha_{\lambda}(\theta, \psi, T_a) = \alpha_{\lambda}$); entonces la ecuación 14 puede simplificarse por integración bajo todo el hemisferio, dando:

$$\alpha = \frac{\int_0^{\infty} \alpha_{\lambda} q_{\lambda i} d\lambda}{\int_0^{\infty} q_{\lambda i} d\lambda} \quad 14a$$

donde ahora $q_{\lambda i} d\lambda$ es la energía radiante monocromática, que si está proviene del sol, entonces la absorptancia se denominará absorptancia solar. Algunos de estas radiaciones monocromáticas se encuentran tabuladas en la literatura [103].

A.1.2.2 Emisividad

A.1.2.2.1 Emisividad Espectral Direccional

Consideremos un arreglo de la radiación emitida por un cuerpo negro como se muestra en la Fig. A.1.3. La energía que sale de la superficie dA a temperatura T_a por unidad de tiempo en un intervalo de longitud de onda y dentro de un ángulo de está dado por:

$$d^3Q'_{\lambda}(\lambda, \theta, \psi, T_a) = i'_{\lambda}(\lambda, \theta, \psi, T_a) dA \cos \theta d\lambda d\omega = e'_{\lambda}(\lambda, \theta, \psi, T_a) dA d\lambda d\omega \quad 15$$

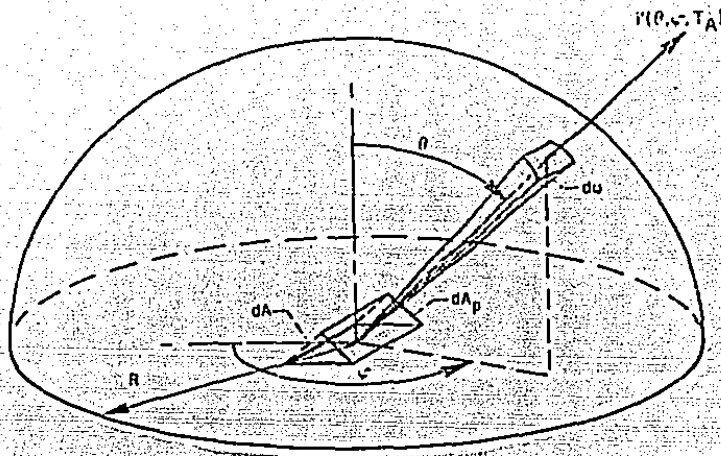


Fig. A-1.3 Emisividad Direccional

Para un cuerpo negro la intensidad de la radiación se designa como $i'_{\lambda b}(\lambda, T_A)$. La notación T_A se introduce aquí para aclarar cuando las propiedades son dependientes de la temperatura. La energía que proviene de este cuerpo por elemento de área, por unidad de tiempo y dentro de un intervalo de longitudes de onda y ángulo sólido dw es:

$$d^3 Q'_{\lambda}(\lambda, \theta, T_A) = i'_{\lambda b}(\lambda, T_A) dA \cos \theta d\lambda dw = e'_{\lambda b}(\lambda, \theta, T_A) dA d\lambda dw \quad 16$$

Definiendo a la emisividad como la relación de emisión para una superficie real respecto a la emitida por un cuerpo negro, podemos expresar dicha relación de la siguiente forma:

$$\begin{array}{l} \text{Emisividad} \\ \text{Espectral} \\ \text{Direccional} \end{array} \equiv e'_{\lambda}(\lambda, \theta, \psi, T_A) = \frac{d^3 Q'_{\lambda}(\lambda, \theta, \psi, T_A)}{d^3 Q'_{\lambda b}(\lambda, \theta, T_A)} = \frac{e'_{\lambda}(\lambda, \theta, \psi, T_A)}{e'_{\lambda b}(\lambda, \theta, T_A)} \quad 17$$

Esta es la emisividad fundamental que incluye la dependencia con la longitud de onda, dirección y la temperatura de la superficie.

I.1.2.2.2 Emisividad Total Direccional

De la emisividad espectral direccional que se definió anteriormente (ec. 17) puede derivarse la emisividad promedio a través del intervalo de longitudes de onda.

Para obtener un promedio bajo todas las longitudes de onda, la radiación emitida dentro de las direcciones (θ, ψ) (que incluye las contribuciones de todas las longitudes de onda), se encuentra

integrando la potencia emisiva espectral, lo cual da como resultado la potencia emisiva direccional total:

$$e'(\theta, \psi, T_a) = \int_0^{\infty} e'_{\lambda}(\lambda, \theta, \psi, T_a) d\lambda \quad 18$$

la potencia emisiva direccional total para un cuerpo negro esta dada por:

$$e'_b(\theta, T_a) = \int_0^{\infty} e'_{\lambda b}(\lambda, \theta, T_a) d\lambda = \frac{\sigma T_a^4 \cos \theta}{\pi} \quad 19$$

donde σ = constante de Stefan-Boltzmann entonces la emisividad total direccional es la relación de $e'(\theta, \psi, T_a)$ para una superficie real a la emitida por un cuerpo negro $e'_b(\theta, T_a)$ a la misma temperatura, esto es:

$$\begin{aligned} \text{Emisividad} \\ \text{Direccional} \equiv \varepsilon'(\theta, \psi, T_a) = \frac{e'(\theta, \psi, T_a)}{e'_b(\theta, T_a)} = \frac{\pi \int_0^{\infty} i'_{\lambda}(\lambda, \theta, \psi, T_a) d\lambda}{\sigma T_a^4} \end{aligned} \quad 20$$

el término $i'_{\lambda}(\lambda, \theta, \psi, T_a)$ en el numerador puede remplazarse por $\varepsilon'_{\lambda}(\lambda, \theta, \psi, T_a)$ para obtener la emisividad direccional total pero ahora en términos de la emisividad espectral direccional:

$$\begin{aligned} \text{Emisividad} \\ \text{Direccional} \equiv \varepsilon'(\theta, \psi, T_a) = \frac{\pi \int_0^{\infty} \varepsilon'_{\lambda}(\lambda, \theta, \psi, T_a) i'_{\lambda b}(\lambda, T_a) d\lambda}{\sigma T_a^4} \end{aligned} \quad 21$$

A.1.2.2.3 Emisividad hemisférica espectral

La radiación espectral emitida por una superficie de área uno, en todas las direcciones del hemisferio es denominada potencia emisiva hemisférica espectral y se encuentra integrando la energía espectral por unidad de ángulo sólido bajo todos los ángulos sólidos:

$$e_{\lambda}(\lambda, T_a) = \int_{\Delta} i'_{\lambda}(\lambda, \theta, \psi, T_a) \cos \theta dw \quad 22$$

la notación $\int_{\Delta} dw$ significa la integración de todo el ángulo sólido del hemisferio y $dw = \sin \theta d\theta d\lambda$. Usando la ec. 17 podemos escribir:

$$e_{\lambda}(\lambda, T_a) = i'_{\lambda b}(\lambda, T_a) \int_{\Omega} \epsilon'_{\lambda}(\lambda, \theta, \psi, T_a) \cos \theta \, d\omega \quad 23$$

para un cuerpo negro la potencia emisiva hemisférica espectral es:

$$e_{\lambda b}(\lambda, T_a) = \pi i'_{\lambda b}(\lambda, T_a) \quad 24$$

entonces la relación entre la emisión de un cuerpo negro y el de una superficie (dividir la ecuación 23 entre la 24) nos da:

$$\begin{array}{l} \text{Emisividad} \\ \text{Hemisférica} \\ \text{Espectral} \end{array} = \epsilon_{\lambda}(\lambda, T_a) = \frac{e_{\lambda}(\lambda, T_a)}{e_{\lambda b}(\lambda, T_a)} = \frac{1}{\pi} \int_{\Omega} \epsilon'_{\lambda}(\lambda, \theta, \psi, T_a) \cos \theta \, d\omega \quad 25$$

la cual está en términos de la emisividad espectral direccional. En términos de la emisividad hemisférica espectral obtenemos la emisividad hemisférica total de la siguiente forma

$$\epsilon(T_a) = \frac{e(T_a)}{e_b(T_a)} = \frac{\int_{\Omega} \left[\int_0^{\infty} \epsilon'_{\lambda}(\lambda, \theta, \psi, T_a) i'_{\lambda b}(\lambda, T_a) \, d\lambda \right] \cos \theta \, d\omega}{\sigma T_a^4} \quad 26$$

si ahora sustituimos la ecuación 24 en la ecuación 26 nos da el siguiente resultado:

$$\epsilon(T_a) = \frac{\int_0^{\infty} \epsilon_{\lambda}(\lambda, T_a) e_{\lambda b}(\lambda, T_a) \, d\lambda}{\sigma T_a^4} \quad 27$$

Una interpretación [2] de la ec. 27 la podemos señalar en la Fig. A.1.4. La Curva A.1.4a muestra a la emisividad ϵ_{λ} para una superficie a temperatura T_a y la Fig. A.1.4b es la potencia emisiva hemisférica espectral para un cuerpo negro a temperatura T_a . El área bajo la curva sólida es σT_a^4 que es igual a la radiación emitida por unidad de área de superficie negra y que incluye todas las longitudes de onda y todas las direcciones. El producto $\epsilon_{\lambda}(\lambda, T_a) \cdot e_{\lambda b}(\lambda, T_a)$ y el área bajo esta curva es la emisión del cuerpo real.

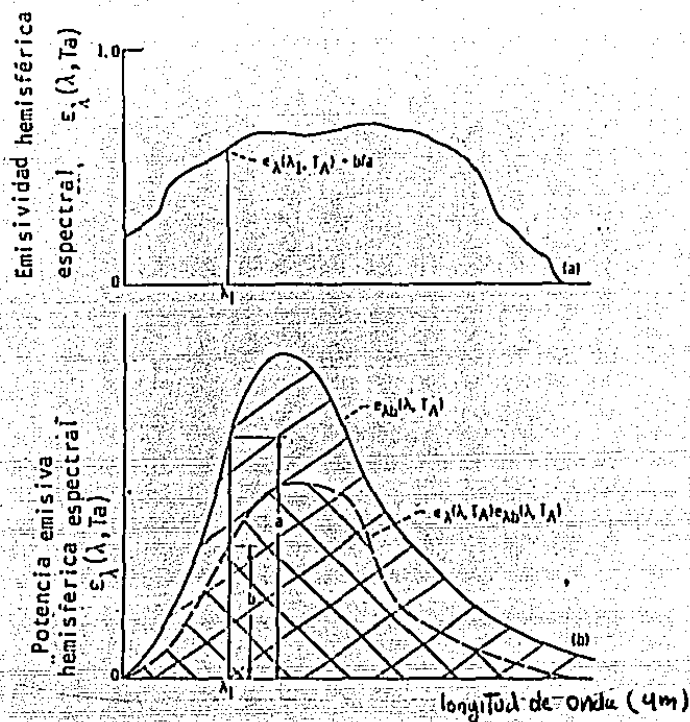


Fig.A.1.4 Interpretación de la emisividad total y espectral para (a) valores medidos de emisividad; (b) interpretación de la relación entre la potencia emisiva a la potencia emisiva de un cuerpo negro. En la emisividad hemisférica espectral es $\epsilon_{\lambda}(\lambda, T_a) = b/a$.

A.1.2.3 Reflectividad

A.1.2.3.1 Reflectividad Espectral Bidireccional

Consideremos la radiación incidente espectral como se muestra en la Fig. A.1.5, una parte de esta energía es reflejada en la dirección (θ_r, ψ_r) , (el subscrito r indica que es evaluado en el ángulo reflejado), la magnitud de la intensidad reflejada es entonces $i'_{\lambda r}(\lambda, \theta_r, \psi_r)$ el cual es resultado de la suma de las intensidades reflejadas producidas por las intensidades incidentes para todas las direcciones (θ, ψ) del hemisferio que rodea a la superficie en prueba. La contribución a $i'_{\lambda r}(\lambda, \theta_r, \psi_r)$ que se produce por la energía incidente a partir solamente de (θ, ψ) será designada por $i'_{\lambda r}(\lambda, \theta_r, \psi_r, \theta, \psi)$ y depende de los ángulos incidentes y reflejados.

La energía en la dirección (θ, ψ) que intercepta la unidad de área dA y unidad de longitud es; (de la ecuación 5):

$$\frac{d^3 Q'_{\lambda, i}(\lambda, \theta, \psi)}{dA d\lambda} = i'_{\lambda, i}(\lambda, \theta, \psi) \cos \theta dw$$

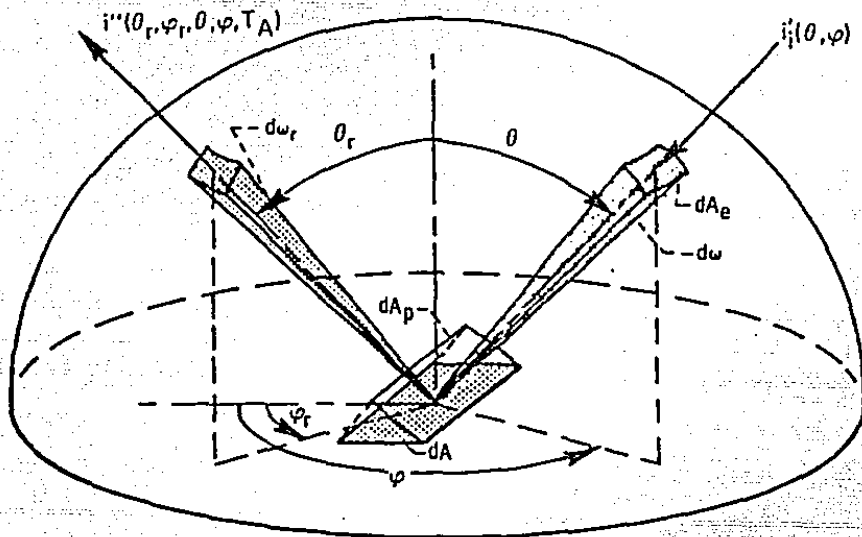


Fig. A.1.5 Reflectividad bidireccional

La reflectividad espectral bidireccional es la relación que expresa la contribución $i'_{\lambda, i}(\lambda, \theta, \psi) \cdot \cos \theta dw$ que hace la intensidad espectral reflejada en la dirección (θ_r, ψ_r) , entonces:

$$\text{Reflectividad Espectral Bidireccional} \equiv \rho''_{\lambda}(\lambda, \theta_r, \psi_r, \theta, \psi) = \frac{i''_{\lambda, r}(\lambda, \theta_r, \psi_r, \theta, \psi)}{i'_{\lambda, i}(\lambda, \theta, \psi) \cos \theta dw}$$

La ecuación anterior es la intensidad reflejada dividida entre la energía que se intercepta en un ángulo sólido. Teniendo $\cos \theta dw$ en el denominador quiere decir que cuando $\rho''_{\lambda}(\lambda, \theta_r, \psi_r, \theta, \psi) \cdot i'_{\lambda, i}(\lambda, \theta, \psi) \cdot \cos \theta dw$ se integra bajo todo los ángulos incidentes se obtiene la intensidad reflejada. $i''_{\lambda, r}$ es generalmente un orden más pequeño que $i'_{\lambda, i}$, el ángulo dw en el denominador hace que la cantidad $\rho''_{\lambda}(\lambda, \theta_r, \psi_r, \theta, \psi)$ sea diferenciable.

A.1.2.3.2 Reflectividad Especular Hemisférica Direccional

Si $i''_{\lambda, r}$ se multiplica por $d\lambda \cos \theta_r dA dw$ y se integra bajo el hemisferio en todos los ángulos θ_r y ψ_r , la energía por unidad de tiempo que se obtiene es la reflejada en todo el hemis-

férico como resultado de la intensidad incidente en todas las direcciones:

$$d^3 Q_{\lambda,r}(\lambda, \theta, \psi) = d\lambda dA \int_{\Omega} i''_{\lambda,r}(\lambda, \theta_r, \psi_r, \theta, \psi) \omega \cos \theta_r d\omega_r \quad 30$$

entonces la reflectividad especular hemisférica direccional es definida como la energía reflejada en todo el ángulo dividido por la energía incidente que proviene en una dirección (Fig. A.1.6) de la siguiente manera:

$$d^3 Q_{\lambda,r}(\lambda, \theta, \psi) = i'_{\lambda,r}(\lambda, \theta, \psi) \omega \theta d\omega dA d\lambda \int e''_{\lambda}(\lambda, \theta_r, \psi_r, \theta, \psi) \omega \cos \theta_r d\omega_r \quad 31$$

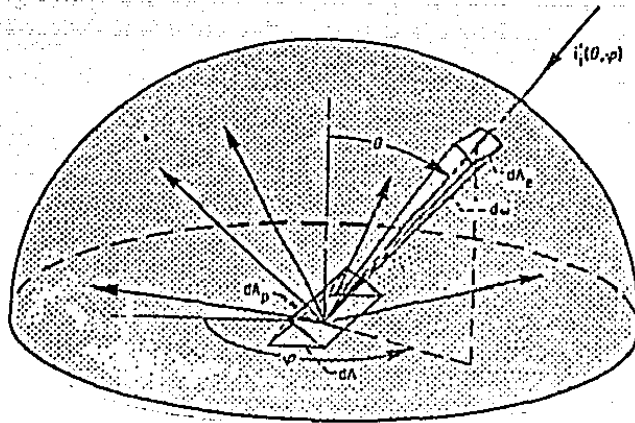


Fig. A.1.6 Reflectividad Hemisférica Direccional

A.1.2.3.3 Reflectividad Hemisférica Espectral

Si la radiación incidente proviene de todo un hemisferio como lo muestra la Fig. A.1.7, toda la radiación que llega a la superficie del elemento de área dA esta dado por:

$$d^2 Q_{\lambda,i}(\lambda) = d\lambda dA \int_{\Omega} i'_{\lambda,i}(\lambda, \theta, \psi) \omega \cos \theta d\omega \quad 32$$

y la cantidad reflejada será:

$$d^2 Q_{\lambda,r}(\lambda) = d\lambda dA \int_{\Omega} e'(\lambda, \theta, \psi) i'_{\lambda,i}(\lambda, \theta, \psi) \omega \cos \theta d\omega \quad 32a$$

En términos de la reflectividad espectral hemisférica direccional obtenemos que la reflectividad hemisférica espectral es:

$$\rho_{\lambda}(\lambda) = \frac{d^2 Q_{\lambda r}(\lambda)}{d^2 Q_{\lambda i}(\lambda)} = \frac{d\lambda dA}{d^2 Q_{\lambda i}(\lambda)} \int_{\Omega} \rho'_{\lambda}(\lambda, \theta, \psi) i'_{\lambda i}(\lambda, \theta, \psi) \cos \theta dw$$

33

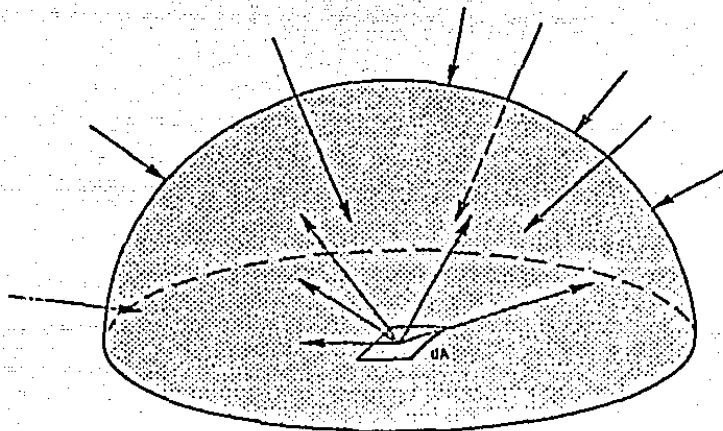


Fig. A.1.7 Reflectividad Hemisférica

Existen dos tipos de superficies, las que reflejan difusamente y las que reflejan especularmente. Para una superficie difusa, si la energía incide con dirección (θ, ψ) , produce una intensidad que se refleja, la cuál varía como función del ángulo incidente. Cuando un haz incide sobre un elemento de superficie difusa se produce un nuevo haz brillante en todas las direcciones, con lo que la reflectividad espectral hemisférica direccional se puede simplificar a:

$$\rho'_{\lambda d}(\lambda, \theta, \psi) = \rho''_{\lambda}(\lambda, \theta, \psi) \int_{\Omega} \cos \theta_r dw_r$$

34

e integrando una superficie difusa

$$\rho'_{\lambda d}(\lambda, \theta, \psi) = \pi \rho''_{\lambda}(\lambda, \theta, \psi)$$

35

en donde para cualquier ángulo incidente, la reflectividad espectral hemisférica direccional es π veces la reflectividad espectral bidireccional. Esto es porque $\rho'_{\lambda d}$ contribuye para la energía reflejada en todas las direcciones (θ_r, ψ_r) y ρ''_{λ} con-

tribuye para la intensidad en una dirección.

Las superficies que refleja especularmente obedecen las leyes de la reflexión. Un reflector especular perfecto y una superficie difusa perfecta son dos casos especiales que pueden usarse para el cálculo del intercambio de calor en configuraciones cerradas. Para el caso de un haz incidente en una dirección, un reflector especular por definición obedece una relación definida entre los ángulos incidente y reflejado. El haz reflejado hace el mismo ángulo con la superficie normal que el haz incidente, y está en el plano definido por el haz incidente y la normal. Entonces:

$$\theta_r = \theta \quad ; \quad \psi_r = \psi + \pi$$

36

para los otros ángulos la reflectividad espectral de una superficie especular es cero, con lo que podemos escribir:

$$e''_{\lambda}(\lambda, \theta, \psi, \theta_r, \psi_r)_{\text{esp}} = e''_{\lambda}(\lambda, \theta, \psi, \theta_r = \theta, \psi_r = \psi + \pi) \equiv e''_{\lambda S}(\lambda, \theta, \psi) \quad 37$$

y la reflectividad espectral direccional de una superficie especular se considera que es función de la dirección incidente.

La reflectividad espectral hemisférica direccional para una radiación uniforme que incidente en una superficie especular está dada por:

$$e_{\lambda S}(\lambda) = \frac{1}{\pi} \int_{\Omega} e'_{\lambda S}(\lambda, \theta, \psi) \cos \theta \, d\omega \quad 38$$

En las secciones anteriores consideramos las definiciones para las reflectividades tomando en cuenta la radiación espectral, pero las expresiones pueden generalizarse incluyendo las contribuciones para todas las longitudes de onda, lo que nos lleva a obtener las reflectividades totales [2].

A.1.3 Ley de Kirchhoff

La ley de Kirchhoff se refiere a la habilidad que posee un cuerpo para emitir y absorber una cantidad dada de radiación incidente. Para deducirla consideremos la energía que proviene de una superficie dA la cual se encuentra a una temperatura T_0 por unidad de tiempo en un intervalo de longitud de onda $d\lambda$ y bajo un ángulo sólido $d\omega$, dada por:

$$d^3 Q_{\lambda}(\lambda, \theta, \psi, T_0) = i'_{\lambda}(\lambda, \theta, \psi, T_0) dA \cos \theta \, d\lambda \, d\omega = e'_{\lambda}(\lambda, \theta, \psi, T_0) dA \, d\lambda \, d\omega \quad 39$$

si la superficie es negra, la energía que proviene de dicha área

por unidad de tiempo bajo un intervalo de longitud de onda $d\lambda$ y $d\omega$ es:

$$d^3 Q_{\lambda}(\lambda, \theta, T_a) = i'_{\lambda b}(\lambda, T_a) dA \cos \theta d\lambda d\omega = e'_{\lambda b}(\lambda, \theta, T_a) dA d\lambda d\omega \quad 40$$

La energía emitida por un cuerpo por unidad de tiempo, por elemento de área dA en un intervalo de longitud de onda y ángulo sólido $d\omega$ es:

$$d^3 Q'_{\lambda e} = i'_{\lambda}(\lambda, \theta, \psi, T_a) dA \cos \theta d\omega d\lambda = \epsilon'_{\lambda}(\lambda, \theta, \psi, T_a) i'_{\lambda b}(\lambda, T_a) dA \cos \theta d\omega d\lambda \quad 41$$

Si un elemento de área dA a una temperatura T_a se encuentra confinado en un recipiente de color negro isotérmico a una temperatura T_a , entonces la intensidad de energía que le incide a dicho elemento de área dA en la dirección (θ, ψ) será $i'_{\lambda b}(\lambda, T_a)$.

Para mantener la isotropía de la radiación bajo dicho confinamiento, la cantidad de energía absorbida (ec. 7) y emitida (ec. 41), deberán ser iguales:

$$\epsilon'_{\lambda}(\lambda, \theta, \psi, T_a) = \alpha'_{\lambda}(\lambda, \theta, \psi, T_a) \quad 42$$

Esta es la forma general de la ley de Kirchhoff, la cual fue realizada para la termodinámica en equilibrio en un confinamiento isotérmico es estrictamente válida si no hay transferencia de calor a/o desde la superficie.

La validez de esta aproximación se basa en evidencias experimentales en donde α'_{λ} y ϵ'_{λ} no son influidas de una manera significativa por el campo de radiación de los alrededores. De otra manera, podemos decir que el material tiene la propiedad de mantenerse por sí mismo en equilibrio termodinámico local, en el cual la cantidad de estados de energía que toman parte en los procesos de absorción y emisión pueden aproximarse a una distribución en equilibrio [2].

A.1.4 Relaciones entre Reflectividad, Absortividad y Emisividad

Como es sabido un cuerpo opaco es aquí que no transmite la radiación. Si consideramos un cuerpo opaco al cual le incide energía espectral $d^3 Q'_{\lambda, i}$ en un elemento de área dA , por unidad de tiempo; la energía reflejada y absorbida estará dado por:

$$d^3 Q'_{\lambda i}(\lambda, \theta, \psi) = d^3 Q'_{\lambda a}(\lambda, \theta, \psi, T_a) + d^3 Q'_{\lambda r}(\lambda, \theta, \psi, T_a) \quad 43$$

y las fracciones absorbidas y reflejadas son:

$$\frac{d^3 Q'_{\lambda a}(\lambda, \theta, \psi, T_a)}{d^3 Q'_{\lambda i}(\lambda, \theta, \psi)} + \frac{d^3 Q'_{\lambda r}(\lambda, \theta, \psi, T_a)}{d^3 Q'_{\lambda i}(\lambda, \theta, \psi)} = 1 \quad 44$$

incidiendo la energía en todas las direcciones (θ, ψ) .

Las fracciones en la ecuación 44 son la absorptividad espectral direccional (ec. 6) y la reflectividad espectral direccional (ec. 31) respectivamente; sustituyéndolas obtenemos:

$$\alpha'_\lambda(\lambda, \theta, \psi, T_a) + \rho'_\lambda(\lambda, \theta, \psi, T_a) = 1 \quad 45$$

si aplicamos la ley de Kirchhoff podemos reescribir:

$$\epsilon'_\lambda(\lambda, \theta, \psi, T_a) + \rho'_\lambda(\lambda, \theta, \psi, T_a) = 1 \quad 46$$

Si consideramos que la energía que incide es en una sola dirección, obtendremos:

$$\frac{d^2 Q'_a(\theta, \psi, T_a)}{d^2 Q'_i(\theta, \psi)} + \frac{d^2 Q'_r(\theta, \psi, T_a)}{d^2 Q'_i(\theta, \psi)} = 1 \quad 47$$

y sustituyendo la ecuación 10 y 31 nos queda que:

$$\alpha'(\theta, \psi, T_a) + \rho'(\theta, \psi, T_a) = 1 \quad 48$$

en donde la absorptividad es el valor total direccional y la reflectividad es el valor total hemisférico, y usando la ley de Kirchhoff obtenemos:

$$\epsilon'(\theta, \psi, T_a) + \rho'(\theta, \psi, T_a) = 1 \quad 49$$

Si se supone que si la energía espectral que incide sobre dA proviene de todas las direcciones del hemisferio, obtenemos que la ecuación 44, se modifica como:

$$\frac{d^2 Q'_{\lambda a}(\lambda, T_a)}{d^2 Q'_{\lambda i}(\lambda)} + \frac{d^2 Q'_{\lambda r}(\lambda, T_a)}{d^2 Q'_{\lambda i}(\lambda)} = 1 \quad 50$$

Si sustituimos la emisividad espectral hemisférica $\epsilon_\lambda(\lambda, T_a)$ por $\epsilon_\lambda(\lambda, T_a)$ la cual es válida solamente si la intensidad de la radiación incidente es independiente del ángulo de incidencia,

esto es, uniforme bajo todas las direcciones incidentes, α_λ y E_λ ~~no~~ no dependen del ángulo, obtenemos:

$$E_\lambda(\lambda, T_a) + \rho_\lambda(\lambda, T_a) = 1 \quad 51$$

Si la energía incidente sobre dA se suma en todas las longitudes de onda y direcciones queda:

$$\frac{dQ_a(T_a)}{dQ_i} + \frac{dQ_r(T_a)}{dQ_i} = 1 \quad 52$$

siendo estas las relaciones de energía de los valores totales hemisféricos de la absorptividad y reflectividad:

$$\alpha(T_a) + \rho(T_a) = 1 \quad 53$$

si sustituimos a $\epsilon(T_a)$ por $\alpha(T_a)$

$$\epsilon(T_a) + \rho(T_a) = 1 \quad 54$$

La restricción principal para hacer válida esta ecuación es que la intensidad de la energía incidente espectral sea proporcional a la intensidad espectral emitida por un cuerpo negro a la temperatura T_a y la intensidad incidente sea uniforme bajo todos los ángulos de incidencia.

REFERENCIAS

- [1] D.M. Trotter, H.G. Craighead y A.S. Sievers, Solar Energy Mater. 1, No. 1,2 (1979).
- [2] R. Seigel y J.R. Howell, "Thermal Radiation Heat Transfer", 2da. edición; McGraw-Hill, 1982.
- [3] C.M. Lampert, Solar Energy Mater. 1, (1979) 319.
- [4] C.M. Lampert, "Materials Chemistry and Optical Properties of Transparent Conductive Thin Films for Solar Energy Utilization", Ind. Chem. Prod, R and D21 (1981).
- [5] T. Sntala y R. Sabol, "Development of High Efficiency Collector Plates"; Texas Instruments Report, C00/2600-76/3 Attleboro MA. U.S.A., (1976).
- [6] T.J. McMahon y S.N. Jaspersen, Appl. Optics 13, (1974) 275.
- [7] M.van der Leij, "Spectral Selective Surfaces for Thermal Conversion of Solar Energy", Delft University Press, Delft, The Netherlands (1979).
- [8] A.B. Meinel, D.B. McKenney et. al., U.S. Dept. of Commerce NTIS Report, NSF/RANN/SE/GI-41895/74/4 (Dic. 1974).
- [9] G. Burrafato, et. al. Heliotechnique and Development, vol.I, ed. por M.A. Ketani y J.E. Soussou (1977).
- [10] H. Ehrenreich y B.O. Seraphin; Rept. Symp. Opt. Prop. Solids Relevant to Solar Energy Convesion, Tucson AZ. USA (1975).
- [11] B.O. Seraphin y A.B. Meinel Optical Properties of Solids: New Developments. Edt. por B.O. Seraphin, Cap. 17, North Holland Publishing Co. Amsterdam, (1976).
- [12] B.O. Seraphin en: Topics in Applied Physics Vol.31 Ed. Springer-Verlag, Berlin, Germany (1979)
- [13] B.O. Seraphin en: Physics of Thin Films Vol.10. Editores M.H. Francombe; Academic, New York, N.Y. (1979).
- [14] H. Tabor; U.S. Patent 2,917, 817 (1955)
- [15] G. E. Mac Donald y H.B. Curtis; Tech Rept. No. NASA-TMX 73, (1976) 498.
- [16] D.M. Mattox y R.R. Sowell; J. Vac. Sci. Technol. 11, (1974) 7937.
- [17] P.M. Driver y P.G. McCormick Proc. ISES, New Delhi. Editores F. Winter y M. Cox, Pergamon Press, New York, (1978) 881.

- [18] R.B. Petit y R.R. Sowell; J.Vac. Sci. Technol. 13, (1976) 596.
- [19] G. E. Mc Donald; Techn. Rept. NASA-73799 (1977).
- [20] E.A. Christie; Proc. ISES Melbourne Australia, paper No. 7181 (1970).
- [21] R.D. Srivastava, S. Kumar; Plating 60, (1973) 487.
- [22] M.Vander Leij; Proc. ISES, Neva Delhi India, Editores F. de Winter y M. Cox, Ed. Pergamon Press N.Y. (1978) 837.
- [23] D. M. Mattox y R.R. Sowell; J. Vac. Sci. Technol. 11, (1974) (1974) 793.
- [24] M. Vander Leij, J. Electrochem Soc. 125, (1978) 1361.
- [25] B. Karlsson y C.G. Ribbing Proc.; Soc. Photo-Optical Eng 161 (4) 161/09 (1978).
- [26] W.C. Cochoran y J.H. Powers; Techn. Serv. Report. No. 216, ALCOA Center (1976).
- [27] A. Dommadien y B.D. Seraphin ; J. Opt. Soc. Am. 68, (1978) 292.
- [28] R. Thangaraj, B.K. Gupta, A.K. Sharama, O.P. Agnihotri; Repot. TRICES/S-10, Indian Institute of Technology, New Delhi (1978).
- [29] R.N. Schmidt y K.C. Park; Appl. Optics 4, (1965) 917.
- [30] V.V. Li, A. Faiziev, K. Kh. Gasaiev y U.S. Trukhov; Appl. Solar Energy 13.6, (1977) 40.
- [31] C.G. Granqvist y D. Hunderi, Phys Rev. 16(1977) 3513.
- [32] H.G. Craighead, R. Bartynski, R.A. Buhrman, Solar Energ. Mat. 1 No.1,2 (Feb 1979).
- [33] D. R. Mc Kenzie, Appl. Phys. Letts 34, (1978) 25.
- [34] J.J. Cuomo, J.F. Ziegler, J.M. Woodale; Appl. Phys. Lett. 26, (1975) 557.
- [35] B.D. Seraphin Materials Science Aspects of Photothermal Solar Energy Conversion. Notas de el curso de Non Convensional Energy 14 Julio-6 Ags. (1981) ICTP Italia.
- [36] J.A. Thronton; AES Coatings for Solar Collector Symp., Atlanta, GA, (1976) 63.
- [37] S. B. Gadgif et.al. Solar Energy Mat. 5, (1981) 29-140.

- [38] P.K. Gogna, L. Chopra; Thin Solids Films 57, (1979) 299-302.
- [39] G.A. Nyberg, H.G. Craighead, R.A. Buhrman; International Conference on Metallurgical Coatings and process Technology, Sna Diego CA, Abril 5-8, (1982).
- [40] J. Chang., A. Cedeno, A. Rivas, Solar Energy Mat. 9 (1983) 91-100.
- [41] E. Randich, R.B. Pettit, Solar Energy Mat. 5 (1981) 425-435.
- [42] H. S. Gurev, R.E. Hahn, K.D. Masterson International Journal of Hidrogen Energy, Vol. 2, (1977) 259.
- [43] J. Vaidyanathaiyer, et. al. Solar Energy Mat. 6 (1981) 113-121.
- [44] F.H. Cocks, M.J. Peterson, J.Vac. Sci. Technol. No.5 (1979).
- [45] G.B. Reddy, V. Dutta, D.K. Pandya, K.L. Chopra; Solar Energy Mat. 5 (1981) 187-197.
- [46] J.A. Thornton, J.L. Lamb; Semi-Annual Technical Report U.S. Dept. of Energy, Alburquerque, New Mexico 87115 (1981).
- [47] J.A. Thornton, J.L. Lamb; Interim-Technical Progress Report SERI, Golden Colorado 80401 (1982).
- [48] H.P. Garg en: "Fundamental of Solar Energy", Treatise of Solar Energy, vol.1 (John Wiley and Sons) 1982.
- [49] G.E. Mc Donald, H.B. Curtis; Techn. Report NASA-TMX 71817 (1975).
- [50] H. Tabor; Trans. Conf. use of Solar Energy, vol. 2 part 1, sec 1, Tucson AZ. (1955)
- [51] H. Tabor, J. Harris, H. Wenberger, B. Doron; Further Studies on Selective Black Coatings, U.N. Conf. New Sources of Energy, Rome Italy 1961.
- [52] H. Tabor; U.S. Patent 2, 917, 817 (1955).
- [53] H. C. Hottel, T.A. Unger; Soalr Energy 3, (1959) 10.
- [54] T.A. Unger MIT Solar Energy Conversion Project, Instituto de Tecnologia de Massachusetts Reporte 71, U.S.A.
- [55] H. Tabor, Selective Surfaces for Solar Collector, Cap. IV (ASHRAE) 1967.
- [56] E. Salem, F. Daniels, Solar Energy 3, (1959) 19.
- [57] D.M. Mattox, R.R. Sowell; J.Vac. Sci. Technol. 11, (1974) 793

- [58] J.T. Borzoni; AES Coatings for Solar Collector Symp, Atlanta GA, (1976) 89.
- [59] A. Anderson, G. Hunderi, C.G. Granquist; J. Appl. Phys. 51(1980) 1.
- [60] R.E. Van De le est, Van Der Werf, G. Krijl; Solar Energy 26(1981) 551-552.
- [61] J. McMahon, S.N. Jaspersen, Applied Optics 13 No.12 (1974).
- [62] B.K.Gupta, R. Thangaraj, O.P. Agnihotri; Solar Energy Mat. 1 (1979) 471.
- [63] B.K. Gupta, F.K. Tiwari, O.P. Agnihotri, S.S. Mathier Intal; J. Energy Res. 3, (1979) 371.
- [64] M. Telkes; U.S. Patent 4,011,190(1977).
- [65] D. Danglass, R.B. Pettit Solar Energy Mat. 4(1981) 382-402.
- [66] Ethone Co.. West Haven, CT U.S.A..
- [67] W. Krvidhof, Mrander Leij; Solar Energy Mat. 2(1979) 69-79.
- [68] R.T. Knaisi, L.E. Flordel; Solar Energy Mat. 2(1980)403-411.
- [69] M. Okuyama, K.Saji, T. Adachi, Y. Hamakawa, H. Okamoto; Solar Energy Mat. 3(1980) 405-413.
- [70] G.B. Smith, A. Ignatiev; Solar Energy Mat. 4(1981)119-133.
- [71] C.V. Homhual, O.T. Inal, L.E. Murr, A.E. Torna, I. Gundiler; Solar Energy Mat. 4(1981) 309-332.
- [72] S. Lofving; Solar Energy Mat. 5(1981) 103-105.
- [73] K.J. Cathro; Solar Energy Mat. 5(1981)317-335.
- [74] Speyer E., Trans. ASME, J.Eng. Power 87, No.3, p.270.
- [75] H.S. Potdar, R. I. Hegde, S. Badrinarayan, N. Pavaskar; Solar Energy Mat. 6(1982) 183-190.
- [76] M. Sikkens; Solar Energy Mat. 6(1982) 403-413 y 415-427.
- [77] E. Valkonen, B. Karlsson; Solar Energy Mat. 7(1982) 43-50.
- [78] S.N. Kumar et. al.; Solar Energy Mat. 7(1983) 439-452.
- [79] A. Ross, T. Chibuye, B. Kailssonb; Solar Energy Mat. 7(1983)453-466.
- [80] G.A. Niklasson, C.G. Granqvist; Solar Energy Mat. 7(1983)501-510.

- [81] D. Bacon, A. Ignatiev; Solar Energy Mat. 9(1983)3-19.
- [82] E. Erben et. al.; Solar Energy Mat. 9(1983)281-292.
- [83] A. D. Wilson, J.P. Holmes; Solar Energy Mat. 9 (1983) 347-363.
- [84] Cathro K.J.; Solar Energy Mat. 9(1984)433-448.
- [85] J.D. Garrison; Solar Energy Mat. 9(1984)471-481.
- [86] D.L. Douglass; Solar Energy Mat. 10 (1984) 1-7.
- [87] W. Perkruhn et.al.; Solar Energy Mat. 12 (1985)199-209.
- [88] E. Erben, R. Bertinger, A. Muhlratzer; Solar Energy Mat 12(1985)239-248.
- [89] S. W. Moore; Solar Energy Mat 12 (1985)435-447.
- [90] S. W. Moore; Solar Energy Mat. 12(1985)449-460.
- [91] R.B. Pettit y R.R. Sowell Sandia Laboratories Report. SAND75-5066(1975).
- [92] D. M. Mattox y G. J. Kominiak; J. Vac. Sci. Technol. 12(1975) 82.
- [93] P. Call Proceedings of DOE DST SERI TP31061 (1977).
- [94] L.E. Plordal y R.T. Kivaisi; Solar energy Mat. 2(1980)403.
- [95] H.Y.B. Mar, R.E. Petersen y P.B. Zimmer; Thin Solid films 39(1976)95.
- [96] D.M. Mattox; SAND75-0361(1975).
- [97] J.J. Gittlemann; Appl. Phys. Lett. 28 (1976)370.
- [98] J.L. Vossen, W. Kern Editores, "THIN FILM PROCESSES" (John Wiley and Sons) 1983, pp.12-75.
- [99] G.L. Harding; Solar Energy Mat. 2(1980)469-481.
- [100] G.L. Harding, B. Window et. al. J.Vac. Sci. Technol 16(6) (1979) 2105-2108.
- [101] S. Maniv; Vacuum 33, No.4, (1983) 215-219.
- [102] F. Kreith "Principles of Solar Engineering" (McGraw Hill Book Co) 1978.
- [103] J.Duffie, W. Beckmann, "Solar Engineering of Thermal Processes" (A Wiley-Interscience P.) 1980.

- [104] K.G.T. Hollands en: Advanced non Concentring Solar Collectors, Fifth Course on Solar Energy Conversion Waterloo, Canada, 6-19 Agosto (1978).
- [105] M. N. Rudden y J. Wilson, "Elements of solid state physics", (John Wile and Sons Ltd.) 1980.
- [106] E. Naser, "Fundamentals of Gaseous Ionization and Plasma Electronics, Wiley-Interscience, New York and London (1971).
- [107] B. Chapman "Glow Discharge Processes", (A Wiley-Interscience P.) (1980).
- [108] G.L. Harding y S. Craig, J. Vac. Sci. Tech. 16(3) (1979) 857.
- [109] J. A. Thornton y D.W. Hoffman, J. Vac. Sci. Tech. 18(2), (march 1981) 203-207.
- [110] I.T. Ritchie y G.L. Harding, Thin Solid Films, 57 (1979) 315-320
- [111] J.A. Thornton, A.S. Penfold y J.L. Lamb, Thin Solid Films, 72 (1980) 101-109.
- [112] R.V. Dunkle y W.H.J. Ellul, Transactions of the Institution of Eng. MCB 117 (1972).
- [113] G.L. Harding, S. Craig y B. Window, Applications of Surfaces Science 11/12 (1982) 315-325).
- [114] S. Craig y G.L. Harding, J. Vac. Sci. Technol. 19(2) (julio-agosto 1981) 205-215.
- [115] F. Sequeda, "Application of plasma processes to thin film materials technology", Notas del curso realizado en CINVESTAV-IPN, 1 Y 2 de diciembre, 1986, México, D.F.