

SÍNTESIS DE RECUBRIMIENTOS DE CLORURO DE ALUMINIO Y ACETATO DE NÍQUEL UTILIZANDO LA TÉCNICA DE DEPÓSITO DE VAPOR QUÍMICO ASISTIDA POR AEROSOL (CVDA).



YEIMY SUSANA CORTES RUIZ

TRABAJO DE GRADO PARA OPTAR POR EL TÍTULO DE: INGENIERA FÍSICA

DIRECTORA:

PhD. BEATRIZ CRUZ MUÑOZ

UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE PEREIRA

FACULTAD DE INGENIERÍAS ELÉCTRICA, ELECTRÓNICA, FÍSICA Y DE SISTEMAS Y COMPUTACIÓN

PEREIRA 2019.

SÍNTESIS DE RECUBRIMIENTOS DE CLORURO DE ALUMINIO Y ACETATO DE NÍQUEL UTILIZANDO LA TÉCNICA DE DEPÓSITO DE VAPOR QUÍMICO ASISTIDA POR AEROSOL (CVDA).

YEIMY SUSANA CORTES RUIZ

UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE PEREIRA

FACULTAD DE INGENIERÍAS ELÉCTRICA, ELECTRÓNICA, FÍSICA Y DE SISTEMAS Y COMPUTACIÓN

PEREIRA 2019.

AGRADECIMIENTOS

A ti Dios primeramente por me has dado la dicha de estar aquí cumpliendo uno de mis sueños y de tantos objetivos a lo largo de la vida, gracias porque me has dado una vida colmada de bendiciones y muy llenas de ti, demostrándome que estas siempre conmigo en donde quiera que estoy y ante eso no hay miedos, penas ni angustias pero sobre todo no hay obstáculos que no pueda vencer.

A mis padres Rosalba Ruiz y Álvaro Cortes por ser una de las más grandes bendiciones, por todo su apoyo, sacrificio y cariño que me han demostrado a lo largo de este camino llamado vida. Gracias por que cuando más débil me encontraba me fortalecían con sus palabras de aliento. Gracias por darme la vida y hacer de mí un ser humano, feliz y lleno de amor. Me siento más que orgullosa de tenerlos como mis padres y poder compartir con ustedes esta carrera profesional que es tan suya como mía, siendo esta la mejor herencia que me pudieran dar. Gracias porque tengo la dicha de poder decir que tengo a la familia más maravillosa y que es el regalo más grande que Dios me pudo dar.

A mis Hermanos Jairo y Melissa y mi cuñada Elizabeth que con su amor, siempre me impulsaron a seguir adelante y jamás darme por vencida, este también es su logro, gracias por tenerme paciencia y aguantarme en todo momento, gracias por estar siempre para mí no saben cuán importante han sido sus presencias en mi vida.

A mi hijo Matías por su afecto y cariño que son los detonantes de mi felicidad, esfuerzo, de mis ganas de buscar lo mejor para ti. Aun en tu corta edad, me has enseñado y me sigues enseñando muchas cosas de la vida, te agradezco por ayudarme a encontrar el lado dulce y no amargo de la vida, fuiste mi más grande motivación para conducir con éxito este proyecto.

A mis amigos sin excluir a ninguno, pero en especial a ti Diego, por hacer de este proceso una experiencia única y gratificante, Espero que podamos seguir compartiendo momentos a lo largo de este corto camino llamado vida.

RECONOCIMIENTOS

A la Dr. Beatriz Cruz Muñoz, primeramente por abrirme las puertas del laboratorio, por su infinita paciencia, por compartir de su tiempo y por llenarme de lecciones invaluable. Gracias por su inmenso apoyo y confianza en mí, y en este trabajo su capacidad para guiarme ha sido un aporte invaluable, no solamente en el desarrollo de esta tesis, sino también en mi formación como investigador. Las ideas propias, siempre enmarcadas en su orientación y rigurosidad, han sido la clave de todo cuanto he aprendido en el campo de la academia, el cual no se puede concebir sin su siempre oportuna participación. Le agradezco también el haberme facilitado siempre los medios suficientes para llevar a cabo todas las actividades propuestas durante el desarrollo de esta tesis. Muchas gracias Profesora.

Al Dr. Milton Medina, al Dr. José Rubén Dorantes, a la Dra. Patricia Amezaga Madrid y al Dr. Mario Miki por haber compartido conmigo sus conocimientos, por su orientación, por sus consejos y sugerencias infinitas gracias.

A los miembros de la facultad de Ingeniería Mecánica de la UTP, al Doctor José Tristancho y todos sus colaboradores por abrirme las puertas de su laboratorio y ofrecerme su ayuda sin dudarlo.

A Diana Marcela Gómez Mejía Gestor de Línea de Biotecnología y Nanotecnología Tecnoparque Nodo Pereira por su orientación, por su gestión y por apoyarme durante este proceso sin dudarlo ni siquiera una vez, a Tecnoacademia sede Manizales por permitirme utilizar sus instalaciones.

A Ms.c Daladier Alonso Granada Ramirez por su tiempo, disposición muchas gracias.

A los directivos de la escuela de química de la UTP por su apoyo y disposición de materiales e instalaciones.

Al CONACYT (Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología)– México, por el apoyo económico que se me otorgó para la realización de este trabajo, a través del proyecto titulado “Estudio experimental comparativo de recubrimientos de alta absortividad y baja emisividad sobre sustratos metálicos” identificado con código 249855 del Fondo de Sustentabilidad energética CONACYT-SENER – México.

TABLA DE CONTENIDO

ÍNDICE DE FIGURAS	7
ÍNDICE DE TABLAS	7
1. INTRODUCCIÓN.....	9
1.1. <i>Objetivos</i>	9
1.1.1. <i>Objetivo general</i>	9
Determinar las condiciones adecuadas de depósito de películas delgadas de cloruro de aluminio y acetato de níquel utilizando la técnica CVDA, para comprobar su posible uso como absorbedores selectivos solares en colectores planos.....	9
1.1.2. <i>Objetivos específicos</i>	9
1.2. <i>Justificación y planteamiento del problema</i>	10
CAPITULO 2	11
2. ESTADO DEL ARTE.....	11
2.1. <i>Antecedentes</i>	11
2.1.1. <i>Energía solar</i>	11
2.1.2. <i>Colectores solares</i>	12
Colector solar de tubo de vacío	13
2.1.3. <i>Superficies Selectivas</i>	14
2.1.4. <i>Recubrimientos a base de Aluminio y níquel</i>	14
3. MARCO TEÓRICO.....	16
3.1. <i>Principios de la conversión fototérmica</i>	16
3.2. <i>Nanotecnología</i>	17
3.2.1. <i>Películas delgadas</i>	17
3.2.1.1. <i>Técnicas de preparación de películas delgadas</i>	17
3.2.2. <i>Deposición química en fase de vapor (CVD)</i>	18
3.2.2.1. <i>Ventajas y limitaciones del proceso CVD</i>	19
3.2.3. <i>Principios y procesos de la técnica de Deposición Química de Vapor Asistida por Aerosol (CVDA)</i>	20
3.3. <i>Técnicas de caracterización de películas delgadas</i>	21
3.3.1. <i>Caracterización de propiedades estructurales y morfológicas</i>	21
Con el fin de estudiar las características de los recubrimientos obtenidos se presenta a continuación una breve explicación de los métodos utilizados para la caracterización de estos.	21
3.3.1.1. <i>Caracterización de propiedades estructurales y morfológicas : SEM, EDS, XRD</i>	21
3.3.2. <i>Propiedades ópticas</i>	22
3.3.2.1. <i>Espectroscopia UV-VIS</i>	22
3.3.2.2. <i>Transmitancia (T)</i>	22
3.3.2.3. <i>Absorbancia (A)</i>	23
3.3.2.4. <i>Reflectancia (R)</i>	23
3.3.2.5. <i>Coeficiente de absorción (α)</i>	23
3.3.2.6. <i>Índice de refracción</i>	23
3.3.2.7. <i>Energía de activación(Band Gap(Eg))</i>	24
3.3.2.8. <i>Emisividad (ϵ)</i>	24
CAPITULO 4	26
4.1. <i>Preparación de sustratos y precursores</i>	26
4.1.1. <i>Preparación de los sustratos</i>	26
4.1.2. <i>Cálculo y mezcla de las soluciones precursoras</i>	27
4.2. <i>Parámetros de depósito</i>	28
4.3. <i>Deposición de las películas delgada</i>	29
4.4. <i>Equipos empleados</i>	29
CAPITULO 5	32
5. RESULTADOS Y ANÁLISIS.....	32
5.1. <i>SÍNTESIS DE PELÍCULAS DELGADAS DE CLORURO DE ALUMINIO</i>	32
5.1.1. <i>Análisis Termogravimétrico (TGA)</i>	32
5.1.1.1. <i>Parámetros de depósito para las diferentes muestras de cloruro de aluminio</i>	33

5.1.2. Espectros de transmitancia y reflectancia	34
5.2. Síntesis de películas delgadas de cloruro de aluminio y acetato de níquel	35
6. CONCLUSIONES	47
7. ANOTACIONES, RECOMENDACIONES PARA TRABAJOS FUTUROS Y PERSPECTIVAS	48
BIBLIOGRAFÍA.....	49
8. ANEXOS.....	53
8.1. Anexo 1.....	53

Índice de figuras

FIGURA 1 ESQUEMA Y CORTE TRANSVERSAL DE UN COLECTOR SOLAR PLANO [22].....	12
FIGURA 3 ESPECTRO SOLAR [37]	16
FIGURA 4 TÉCNICAS DE PREPARACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS [22].....	18
FIGURA 5 ETAPAS DE CRECIMIENTO PELICULAR MEDIANTE LA TÉCNICA CVD [22]	19
FIGURA 6 ESQUEMA DEL EQUIPO DE CVDAA DE LA UTP.....	21
FIGURA 7 VISTA LATERAL DEL ARREGLO EXPERIMENTAL CON LA CÁMARA [55].....	25
FIGURA 8 A Y C SUSTRATOS DE ALUMINIO Y COBRE RESPECTIVAMENTE SIN REALIZAR PROCESO DE LIJADO, B Y D PROCESO DE PULIMIENTO DE LA SUPERFICIE	26
FIGURA 9 A COLOCACIÓN DE SUSTRATOS SOBRE BEAKER, B BAÑO ULTRASÓNICO UTILIZADO	27
FIGURA 10 PRECURSORES (IZQUIERDA) Y SOLVENTES (DERECHA)	27
FIGURA 11 SOLUCIONES PRECURSORAS.....	29
FIGURA 12 MICROSCOPIO ÓPTICO ZEISS VERT. A1 [56].....	30
FIGURA 13 ESPECTROFOTÓMETRO UV-VIS.....	30
FIGURA 14 SEM REFERENCIA JEOL JSM-7401F [57].....	31
FIGURA 15 ANÁLISIS TERMOGAVIMETRICO PARA CLORURO DE ALUMINIO.....	33
FIGURA 16 ESPECTROS DE REFLECTANCIA DE MUESTRAS DE CLORURO DE ALUMINIO A UNA TEMPERATURA DE SUSTRATO 250°C	35
FIGURA 17 ESPECTROS DE TRANSMITANCIA PARA MUESTRAS EXPUESTAS A LA PLACA CALEFACTORA A UNA TEMPERATURA CONSTANTE	35
FIGURA 18 ANÁLISIS TERMOGAVIMETRICO PARA EL ACETATO DE NÍQUEL.....	36
FIGURA 19 COMPORTAMIENTO DEL ESPECTRO DE REFLECTANCIA PARA MUESTRAS DE CLORURO DE ALUMINIO Y ACETATO DE NÍQUEL.	37
FIGURA 20 COMPORTAMIENTO DE LA EMISIVIDAD EN MUESTRAS AL VARIAR CONCENTRACIÓN DE ACETATO DE NÍQUEL.....	38
FIGURA 21 COMPORTAMIENTO DEL ESPECTRO DE REFLECTANCIA AL VARIAR CONCENTRACIÓN DE ACETATO NÍQUEL	38
FIGURA 22 MICROGRAFÍAS DE MUESTRAS AL VARIAR LA CONCENTRACIÓN DE ACETATO DE NÍQUEL.....	40
FIGURA 23 MICROGRAFÍAS DE MUESTRAS DE 10 CAPAS DE NÍQUEL- ALUMINA, LA SEGUNDA DE NÍQUEL SOLO Y LA TERCERA DE CLORURO DE ALUMINIO SOLO SOBRE SUSTRATOS DE ALUMINIO	42
FIGURA 24 A. COMPORTAMIENTO DE LA REFLECTANCIA UV AL VARIAR CONCENTRACIÓN DE ACETATO DE NÍQUEL SOBRE SUSTRATOS DE ALUMINIO Y B. COMPORTAMIENTO DE LA ABSORTIVIDAD AL VARIAR CONCENTRACIÓN DE ACETATO DE NÍQUEL SOBRE SUSTRATOS DE ALUMINIO	42
FIGURA 25 PLACAS DE PELÍCULAS SINTETIZADAS (IZQUIERDA) Y ESPECTRO DE TRANSMITANCIA SOBRE COBRE AL VARIAR CONCENTRACIÓN DE ACETATO DE NÍQUEL (DERECHA).....	43
FIGURA 26 MICROGRAFÍAS DE MUESTRAS AL VARIAR CONCENTRACIÓN DE ACETATO DE NÍQUEL SOBRE SUSTRATOS DE COBRE	45
FIGURA 27 A. COMPORTAMIENTO DE LA REFLECTANCIA UV AL VARIAR CONCENTRACIÓN DE ACETATO DE NÍQUEL SOBRE SUSTRATOS DE COBRE Y B. COMPORTAMIENTO DE LA ABSORTIVIDAD AL VARIAR CONCENTRACIÓN DE ACETATO DE NÍQUEL SOBRE SUSTRATOS DE COBRE.....	46
FIGURA 1 DIBUJO ESQUEMÁTICO CON LAS PARTES DEL EQUIPO QUE IMPLEMENTA LA TÉCNICA CVDAA (ELABORACIÓN PROPIA)	54
FIGURA 2 IMAGEN DEL EQUIPO DE IMPLEMENTACIÓN DE LA TÉCNICA CVDAA DEL GRUPO GIMM	54
FIGURA 3 DEPÓSITO DE PELÍCULAS DE 2 Y 10 CAPAS RESPECTIVAMENTE EN LAS INSTALACIONES DE LA UTP	56
FIGURA 4 VARIACIÓN DEL FLUJO DEL AIRE DE ARRASTRE	57
FIGURA 5 VARIACIÓN DE LA VELOCIDAD DE LA TOBERA	58
FIGURA 6 VARIACIÓN DE LA VELOCIDAD DE LA TOBERA Y EL FLUJO DEL AIRE DE ARRASTRE.....	59
FIGURA 7 COMPORTAMIENTO DEL ÍNDICE DE REFRACCIÓN.....	60
FIGURA 8 SEM PARA LA MUESTRA CON FLUJO DE 5L/MIN	60
FIGURA 9 EDAX PARA LA MUESTRA CON FLUJO DE 5L/MIN	60
FIGURA 10 COMPORTAMIENTO DE ESPECTROS DE TRANSMITANCIA AL VARIAR TEMPERATURA DEL SUSTRATO	61
FIGURA 11 COMPORTAMIENTO DEL ÍNDICE DE REFRACCIÓN PARA DOS MUESTRAS (VARIACIÓN DE LA TEMPERATURA DEL SUSTRATO)	61

Índice de tablas

TABLA 1 REFERENCIAS DE PROPIEDADES ÓPTICAS Y TÉRMICAS PARA ALGUNOS MATERIALES SINTETIZADOS POR DIFERENTES TÉCNICAS.....	15
TABLA 2 PARÁMETROS DE DEPÓSITO	29
TABLA 3 PARÁMETROS DE DEPÓSITO PARA LAS DIFERENTES MUESTRAS DE CLORURO DE ALUMINIO A UNA TEMPERATURA DE SUSTRATO 250°C	34
TABLA 4 PARÁMETROS DE DEPÓSITO PARA MUESTRAS EXPUESTAS A LA PLACA CALEFACTORA A UNA TEMPERATURA CONSTANTE DURANTE CIERTOS TIEMPOS	34

TABLA 5 COMPOSICIÓN DE MUESTRAS AL VARIAR LA CONCENTRACIÓN DEL ACETATO DE NÍQUEL EN LAS MISMAS	37
TABLA 2 PARÁMETROS INICIALES DE DEPÓSITO.....	56
TABLA 3 BAND GAP Y COEFICIENTE DE EXTINCIÓN (K) PARA TRES MUESTRAS DE ÓXIDO DE TITANIO.....	60
TABLA 4 PARÁMETROS DE DEPÓSITO VARIACIÓN DE TEMPERATURA DEL SUSTRATO.....	61
TABLA 5 CÁLCULO DE VARIABLES FÍSICAS PARA LAS DIFERENTES MUESTRAS (VARIACIÓN DE LA TEMPERATURA DEL SUSTRATO).....	61

CAPITULO 1

1. INTRODUCCIÓN

En las últimas décadas la deposición de películas delgadas ha experimentado un impresionante avance debido a la necesidad de obtener nuevos productos y dispositivos adaptables en los diferentes campos de la industria. Sin embargo, el objetivo fundamental de estas radica en la modificación de las propiedades de la superficie de un material, dirigido a obtener una mejora en las propiedades del conjunto capa-sustrato o, en otros casos, para realizar una función específica (recubrimientos funcionales) [1].

De esta forma se ha implementado la síntesis de películas delgadas por métodos como Baño Químico (CBD), Deposición Química de Vapor (CVD) y asistida por aerosol (CVDAA), Evaporación térmica, Electrón Beam Evaporation y Sputtering [2]; en particular la deposición química de vapor asistida por aerosol (CVDAA), llama la atención en la comunidad científica debido a su bajo costo de implementación y su simplicidad ya que por medio de esta se realizan recubrimientos en sustratos con geometrías complejas teniendo como resultado una distribución uniforme de la solución precursora sobre la superficie del sustrato, obteniendo así revestimientos de alta calidad [3].

En la actualidad existen diversos laboratorios que realizan el depósito y el estudio de los recubrimientos aplicados a tecnología solar térmica, entre estos está el Grupo de Investigación en Propiedades Magnéticas y Magnetoópticas de los Nuevos Materiales (GIMM-Colombia) que en conjunto con el Laboratorio de Películas Delgadas del Centro de Investigación en Materiales Avanzados (CIMA V-MEXICO), realizan este tipo de trabajo, con el fin de poder utilizarlas en la creación de dispositivos que aprovechen en su mayor rango la energía proveniente del sol.

Por tal razón la presente investigación tiene como objetivo el estudio y depósito de materiales tipo CERMET (materiales cerámicos-metálicos) El cerámico provee la resistencia al desgaste y el metal aporta la tenacidad; además de acuerdo a la bibliografía revisada estos han presentado propiedades altas de absorción de la radiación visible, lo cual nos permite pensar en posibles candidatos para la fabricación de recubrimientos que se utilicen capa absorbente en colectores solares planos. Por lo tanto, se propone el estudio sistemático de las variables de depósito usando la técnica CVDAA de este tipo de materiales y su influencia en las propiedades morfológicas, estructurales y ópticas; donde se esperan obtener recubrimientos que presenten una alta absorción del espectro solar con mínimas pérdidas de la radiación térmica, propiedades que son posibles cuantizar al momento de medir absorción y Emitancia solar térmica respectivamente.

1.1. Objetivos

1.1.1. Objetivo general

Determinar las condiciones adecuadas de depósito de películas delgadas de cloruro de aluminio y acetato de níquel utilizando la técnica CVDAA, para comprobar su posible uso como absorbentes selectivos solares en colectores planos.

1.1.2. Objetivos específicos

- Definir la concentración molar de la solución precursora y el porcentaje molar de cada uno de los precursores, tipo de solventes y sustratos para depositar películas delgadas de Cloruro de aluminio y acetato de níquel mediante la técnica CVDAA implementada en el laboratorio del grupo de Investigación GIMM de la UTP.
- Determinar cuantitativamente los parámetros de depósito (flujo de aire de arrastre, velocidad de la tobera, distancia tobera-sustrato, temperatura del sustrato, temperatura del aire de arrastre y número de capas) que se utilizarán en la fabricación de los recubrimientos de cloruro de aluminio y acetato de níquel.
- Caracterizar propiedades estructurales, ópticas y térmicas de las películas delgadas obtenidas por medio de las técnicas de microscopía óptica y espectrofotometría.
- Analizar los resultados obtenidos con el fin de determinar si son aptos para ser empleados como capa absorbente.
- Presentar informe escrito a la Universidad Tecnológica de Pereira (Pereira, Colombia), al Centro de Investigación de Materiales Avanzados (CIMA V Sede Chihuahua, México) y a la Universidad Autónoma Metropolitana (sede Azcapotzalco, México).

1.2. Justificación y planteamiento del problema

Justificación de la pregunta de investigación

La energía producida por el sol es abundante y en tiempos de cambio climático es pertinente aprovechar ésta fuente de energía limpia. Una manera de aprovechar la luz del sol es mediante colectores solares y paneles solares fotovoltaicos que se implementan para hacer la conversión de luz solar a energía útil para el ser humano; siendo los colectores solares mucho más eficientes que los paneles con una eficiencia del 90% y 15% respectivamente (dentro del contexto de uso doméstico) [4]. Ésta alta eficiencia se encuentra gracias a que el recubrimiento superficial de los colectores está hecho de materiales que absorben un gran rango del espectro solar y que son excelentes conductores térmicos; sin embargo existen un número considerable de técnicas y métodos para la síntesis de estos recubrimientos que han sido clasificados en métodos físicos, químicos o la combinación de estos. La técnica de depósito químico de vapor asistida por aerosol (CVDA) en su relativa simplicidad y bajo costo de implementación, se hace amigable la fabricación de materiales dopados, en los cuales se puede obtener compuestos, multicapas, nano partículas, nano alambres con posibles aplicaciones no solo en el campo científico sino que también en los procesos industriales [5].

De esta forma en el grupo de investigación GIMM se pretende llevar a cabo un estudio comparativo de tipo experimental en cuanto a las propiedades ópticas y morfológicas de la fabricación de recubrimientos con materiales tipo CERMET sobre sustratos metálicos, que generen un bajo impacto ambiental, de bajo costo, fácil aplicación y alta durabilidad, permitiendo aumentar la absorción y disminuir la emisividad de colectores solares.

Planteamiento de la pregunta de investigación

El Grupo de Investigación de Propiedades Magnéticas y Magnetoópticas de Nuevos Materiales (GIMM) de la Universidad Tecnológica de Pereira pertenece a una red de investigación con otros dos laboratorios mexicanos, el Laboratorio de Refrigeración, fenómenos de transporte y energías renovables de la UAM-A y Laboratorio Nacional de Nanotecnología del CIMAV, Chihuahua, que están desarrollando recubrimientos sobre sustratos metálicos que presenten alta absorción y baja emisividad térmica para aplicaciones en calentadores solares. Esta colaboración financiada por el CONACYT (México) a través del proyecto 249855, así como con recursos propios de la UTP ha permitido obtener los recursos económicos para construir, instrumentar e implementar la técnica CVDA en las instalaciones de la UTP.

De esta forma se pretende aportar al cúmulo de conocimiento del aprovechamiento de la energía solar por medio de la fabricación de materiales selectivos tipo CERMET utilizados en la producción de recubrimientos para colectores solares debido a sus buenas propiedades ópticas (absorción y emisividad) y estabilidad térmica [4]; los cuales pueden ser depositados por medio de la técnica CVDA que llama mucho la atención en la comunidad científica debido a su simplicidad y bajo costo además de facilitar la producción de recubrimientos sobre sustratos de geometrías complejas garantizando depósitos de alta calidad.

Es por esto que si se conoce que existe una técnica que permite realizar depósitos a bajo costo y conociendo a su vez que existe materiales que son amigables con la técnica en términos de su deposición (conservan sus propiedades una vez depositados), se puede llegar a plantear la siguiente pregunta de investigación:

¿Cuáles son las mejores condiciones de depósito usando la técnica CVDA para recubrimientos de cloruro de aluminio y acetato de níquel con posibles aplicaciones en tecnología solar térmica?

CAPITULO 2

2. ESTADO DEL ARTE

Durante los últimos años se ha observado un incremento en el estudio y la investigación de materiales selectivos solares, siendo unos de los más importantes los óxidos metálicos y los compuestos por materiales cerámicos-metálicos (CERMET). Teniendo en cuenta que en el presente estudio se realizó la implementación de la Técnica de Deposición Química de Vapor Asistida por Aerosol (CVDAA), proceso que permite un crecimiento pelicular, se tomarán en cuenta aquellas referencias bibliográficas que involucran los materiales anteriormente mencionados y la técnica en cuestión.

Metales como el cobalto pueden ser empleados en la obtención de películas selectivas solares independientemente si se deposita oxidado o como refuerzo metálico en una capa de un material cerámico. Shelke [7] logró sintetizar Co_3O_4 mediante la técnica spray pyrolysis obteniendo una absorptividad del 94% y una emitancia del 17%; Ziabari [8] en cambio, apostó por incrustar Co en una matriz de alúmina variando las concentraciones de ambos materiales y obtuvo una absorptividad del 83% combinado con una emitancia del 6%.

Dentro de los materiales selectivos solares CERMET una de las matrices cerámicas más importantes y con mejores resultados debido a sus buenas propiedades ópticas y estabilidad térmica y química es la alúmina. Para comprobar esto se han realizado estudios en los cuales se comparan los resultados de las pruebas ópticas y estructurales en función de los parámetros de deposición, como es el caso de Ienei [9] que estudió la manera de depositar alúmina haciendo énfasis en el número de capas y de secuencias de deposición obteniendo recubrimientos porosos (matrices) con propiedades ópticas iniciales de: absorptividad <60% y emitancia >40% ideales para ser mejorados con partículas metálicas. Por otro lado, en un estudio anterior se obtuvieron recubrimientos porosos de alúmina con absorptividad del 86% y emitancia del 14% [10].

El cobre es un buen candidato a ser un material empleado en la tecnología solar como material selectivo debido a sus excelentes propiedades ópticas cuando se combina con el material adecuado. Un material compuesto por zirconio y sulfuro de cobre (ZrO_2/CuS) permite obtener resultados que podrían llegar a ser mejores pero que sin embargo, son alentadores ya que los valores de absorptividad son del orden del 83% y los de la emitancia del 22% [11] que podría llegar a mejorarse mediante la variación de algunos parámetros de deposición o la implementación de alguna capa antirrefletores en la superficie del depósito. También se pueden obtener buenas propiedades ópticas de recubrimientos de óxido de cobre combinado con óxido de níquel llegando a tener una selectividad solar de 36,4 (absorptividad de 91% y emitancia de 2,5%) [12]. Los recubrimientos de cobre también pueden ser empleados combinados con materiales un poco más tecnológicos, como es el caso de Malliga [13] que empleó óxido de cobre junto con nanopartículas de grafito para construir la capa absorbente de un colector solar y con la cual logró que el dispositivo alcanzara una eficiencia térmica del 68% trabajando con temperaturas de hasta los 59 °C.

Otra buena opción a la hora preparar recubrimientos selectivos es el níquel, diversos estudios han implementado éste material contando con resultados muy favorables en los valores de las propiedades ópticas y la selectividad solar. Voinea [14] empleó óxido de níquel como recubrimiento en sustratos de cobre con el cual consiguió obtener absorptividad 95% y emitancia 5%.

Como se mencionó anteriormente la alúmina es un material con un buen desempeño y ha mostrado trabajar muy bien en compañía del níquel como se aprecia en las investigaciones de Khatibani [15] e Ienei [16] que gracias a la optimización de parámetros alcanzaron absorptividades del 88% y 92% junto con emitancias del 8% y 3%, respectivamente.

2.1. Antecedentes

2.1.1. Energía solar

La cantidad de energía solar que incide sobre la superficie de la tierra es considerablemente mayor que la demanda mundial actual, se conoce que el sol irradia más energía en un segundo que la energía utilizada para la humanidad desde los principios de los tiempos [17] de esta forma es considerada una de las fuentes de energía que posee importantes ventajas sobre otras y que, para su aprovechamiento, presenta algunas dificultades. Entre sus ventajas se puede encontrar su naturaleza inagotable, renovable y su utilización libre de contaminación. Sin embargo, para su utilización es necesario tener en cuenta su naturaleza intermitente, su variabilidad fuera del control del hombre y su baja densidad de potencia. Estas dificultades conllevan entonces la necesidad de transformarla a otra forma de energía para su almacenamiento y posterior uso [18]. Por tal razón la energía solar se transforma en la naturaleza en otras formas de energía, siendo las más importantes la electricidad y el calor; esto se realiza por medio de dos tipos de elementos: las celdas solares y los colectores solares.

2.1.2. Colectores solares

Los colectores solares son mecanismos utilizados para reunir y transferir energía solar a un fluido, que puede ser agua o aire, o también pueden ser utilizados para calentar agua, para sistemas de calefacción o para la climatización de piscinas [19]. Ahora bien, como colectores solares se conocen los de placa plana, los de tubos de vacío y los colectores de concentración de radiación solar

De manera general los colectores solares se componen de los siguientes elementos:

- **Cubierta:** Es transparente, puede estar presente o no. Generalmente es de vidrio, aunque también se utilizan de plástico, ya que es menos caro y manejable, pero debe ser un plástico especial. Su función es minimizar las pérdidas por convección y radiación y por ello debe tener una transmitancia solar lo más alta posible. La presencia de la cubierta mejora el rendimiento termodinámico del panel solar. [20]
- **Canal de aire:** Es un espacio (vacío o no) que separa la cubierta de la placa absorbente. Su espesor se calculará teniendo en cuenta el fin de equilibrar las pérdidas por convección y las altas temperaturas que se pueden producir si es demasiado estrecho. [20]
- **Placa absorbente:** La placa absorbente es el elemento que absorbe la energía solar y la transmite al líquido que circula por las tuberías. La principal característica de la placa es que debe tener una gran absorción solar y una emisión térmica reducida. Como los materiales comunes no cumplen con este requisito, se utilizan materiales combinados para obtener la mejor relación absorción / emisión. [20]
- **Tubos o conductos:** Los tubos están tocando (a veces soldadas) la placa absorbente para que el intercambio de energía sea lo más grande posible. Para los tubos circula el líquido que se calentará e irá hacia el tanque de acumulación.
- **Capa aislante:** La finalidad de la capa aislante es recubrir el sistema para evitar y minimizar pérdidas. Por qué el aislamiento sea lo mejor posible, el material aislante deberá tener una baja conductividad térmica. [20]

Colector solar plano

Los colectores solares planos son los dispositivos más sencillos para la captación de la radiación solar debido a que sólo basta con hacer circular el fluido a calentar por debajo de una placa absorbente (de radiación solar) con una buena conductividad térmica que ayudará al proceso de calentamiento. Las principales partes de un colector solar son: la capa absorbente, un vidrio para aislar ésta capa del ambiente, tubos para transportar el fluido por debajo del absorbente solar y un tanque donde se almacena el fluido caliente.

Los colectores son de gran utilidad ya que pueden ahorrarnos dinero a largo plazo, su principal utilidad es la de calentar el agua de uso sanitario para el consumo doméstico, calefacción por radiadores o suelo radiante. En algunos casos también son utilizados para calentar el agua de piscinas, obtener aire acondicionado, desalinizar agua de mar y otros muchos usos; hasta son capaces de entregar energía durante la noche. En muchos países esta tecnología resulta de máxima utilidad, pero es de un alto costo de inversión inicial. [21]

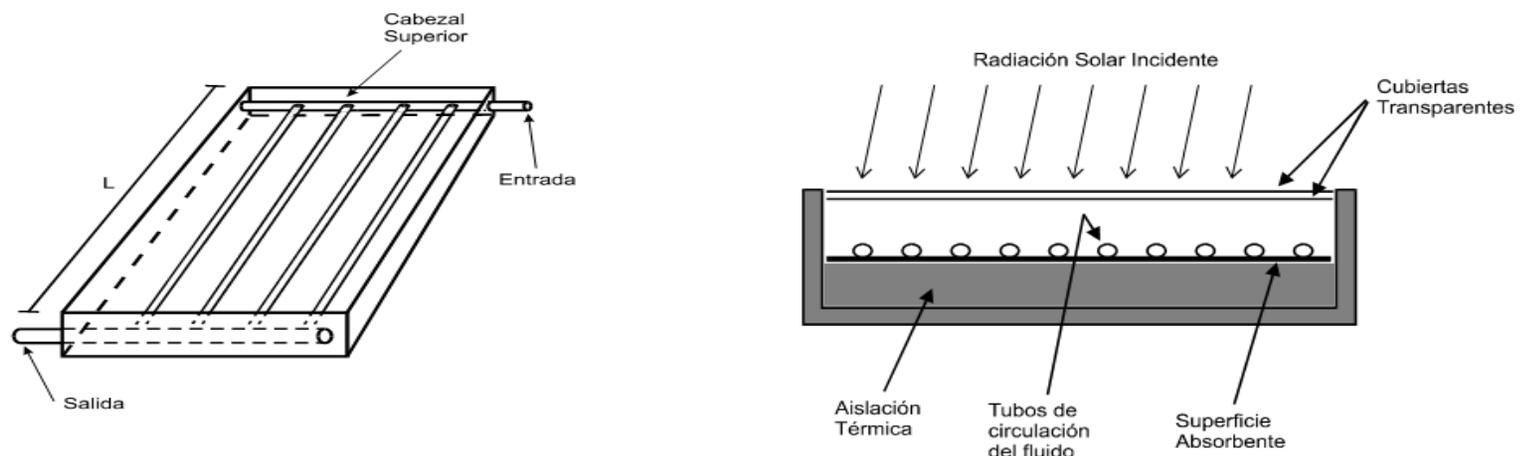


Figura 1 Esquema y corte transversal de un colector solar plano [22]

Colector solar de tubo de vacío

Este tipo de panel solar está formado por colectores lineales alojados en tubos de vidrio al vacío. El captador solar de tubos de vacío consta de un conjunto de tubos cilíndricos. Los tubos están formados por un absorbedor selectivo, situado sobre un asentamiento reflector y rodeado de un cilindro de vidrio transparente. Entre el tubo exterior transparente y el absorbedor interior se hace vacío. Gracias a esta nueva tecnología, los colectores solares pueden alcanzar mayor rendimiento que los colectores planos, ya que se reducen las pérdidas de calor que se producen por convección y conducción entre la superficie captadora y el cristal exterior a través del aire existente entre ellos.

Su tecnología y diseño los convierten en los colectores de mayor rendimiento del mercado.

En la figura 2 se puede observar que los Tubos de vacío cuentan con la tecnología Heat Pipe, una tecnología muy avanzada que permite controlar la sobretemperatura y por lo tanto, dar un mayor rendimiento. La radiación incide sobre la superficie del tubo. El Heat Pipe absorbe el calor que transmite al fluido caloportador, el cual se evapora y sube hasta el intercambiador de calor, donde cede el calor al agua de consumo y baja por el tubo para empezar el ciclo.

La forma redonda de los tubos y la separación entre ellos, permite que el viento pueda circular libremente entre los tubos.

Lo anterior mencionado ha permitido una creciente demanda, la experiencia y las nuevas tecnologías de fabricación de los tubos de vacío a nivel mundial, han permitido que en la actualidad, los colectores de tubo de vacío sean más económicos que los tradicionales colectores planos, debido a que en los modelos "Heat Pipe", el agua no circula por el colector. De este modo, se eliminan las corrosiones y las incrustaciones del agua [20].

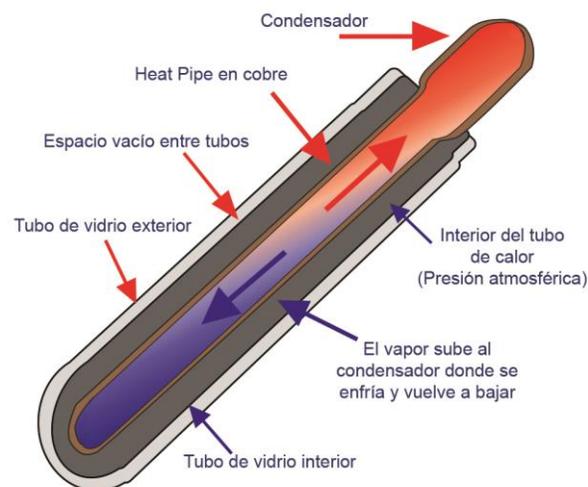


Figura 2 colector solar de tubo de vacío

Colector de concentración de radiación solar

Usan sistemas especiales con la finalidad de aumentar la intensidad de la radiación sobre la superficie absorbente y de este modo conseguir altas temperaturas en el fluido calor portador. La principal complicación que presentan es la necesidad de un sistema de seguimiento para conseguir que el colector este permanentemente orientado en dirección al Sol. [19]

- **Concentradores Cilíndricos**

Su superficie colectora es la mitad de un cilindro. Su principal aplicación es la producción de vapor para las centrales térmicas [19]

- **Concentradores Térmicos Parabólicos.(CTPs)**

Su superficie reflectora representa una geometría de una paraboloides de revolución. Su principal aplicación es la producción de vapor en una central térmica. [19]

2.1.3. Superficies Selectivas

Cuando se estudian colectores solares y se realiza un balance energético de los mismos, se presenta la problemática de disponer de superficies que tengan una alta absorptancia para la radiación solar visible y una baja emitancia para las radiaciones de onda larga (infrarrojo), lo cual se consigue ennegreciendo la superficie [22].

De esta forma se puede clasificar las superficies selectivas en el uso de colectores solares en dos tipos básicos: [22]

1. Superficies absorbentes selectivas, en donde la superficie es negra a la luz solar, y la transición de absorbente a reflectora tiene lugar en la región comprendida entre 1.5 y 3.0 μm . Según la ley de Kirchhoff una superficie reflectora es un emisor modesto, siendo el valor de la emitancia $\varepsilon = 1 - R$, en donde R es la reflectividad de la superficie. Por consiguiente, una superficie con una alta selectividad es aquella que tiene la reflectancia más alta posible en el infrarrojo térmico. La medida de la selectividad es la relación entre la absorptancia para la luz solar y la emitancia para el infrarrojo térmico a la temperatura de empleo proyectada de la superficie selectiva. Este cociente α/ε puede como es natural variar con la temperatura dependiendo de las variaciones exactas, tanto de la absorptancia y de la emitancia con la longitud de onda.
2. Superficies transmisoras selectivas, en donde la superficie es transparente a la luz solar, haciendo la transición de transmisora a reflectora en la región comprendida entre 1.5 y 3.0 μm . La función de esta superficie es dejar entrar la luz solar, dentro del colector, pero inhibir la pérdida del infrarrojo térmico (TIR) del absorbente.

Existe una tercera superficie en el empleo para colectores solares mencionada como película no reflectora, esta se utiliza en las ventanas de un colector para evitar las pérdida por reflexión de la luz solar incidente, estas poseen la característica de disminuir la reflexión en la interface aire-vidrio en aproximadamente solo un octavo del espectro, reforzando con frecuencia la reflexión en la región correspondida hacia el azul y hacia el rojo de la región que no es reflejada [23]

Finalmente, cabe resaltar que la importancia de este tipo de superficies aumenta cuanto más alta sea la temperatura de trabajo de la placa calefactora característica importante para un adecuado funcionamiento de sistemas de concentración.

2.1.4. Recubrimientos a base de Aluminio y níquel

En la actualidad, la deposición electroquímica y el sputtering son las técnicas más utilizadas para preparar recubrimientos basados en Al_2O_3 [24], por tal motivo existen muy pocos reportes de la fabricación de este tipo de recubrimientos por Spray Pirolisis y CVDA.

Teniendo en cuenta lo anterior, existen recubrimientos a base de Al_2O_3 tales como $\text{Ni} - \text{Al}_2\text{O}_3$ [25] [26] [27], $\text{NiAlO}_x \text{Al}_2\text{O}_3$ [28] que poseen buenas propiedades ópticas y estabilidad térmica, permitiendo alcanzar valores de absorptividad entre el rango de 0,8 - 0,9 y emisividades entre el rango 0,006 - 0.100 siendo utilizadas como superficies absorbentes solares. En la Tabla (1) se muestra algunos resultados de las propiedades ópticas y térmicas para algunos recubrimientos reportados.

Material	Técnica utilizada	Sustrato	(α)	(ε)	$\frac{\alpha}{\varepsilon}$	Referencia
$\text{NiAlO}_x \text{Al}_2\text{O}_3$	Spray pyrolysis	Al	0,88	0,083	10,6	[28]
$\text{Ni} - \text{Ge} - \text{SiO}$	Evaporacion	Vidrio	0,85	0,03	28,33	[29]
$\text{Ni} - \text{Al}_2\text{O}_3$	Anodizacion	Al	0,9	0,05	18,4	[26]

<i>Ni – Al₂O₃</i>	Sputtering	SS	0,94	0,07	13,4	[26]
<i>Ni – PbS – SiO</i>	Evaporación	Vidrio	0,85	0,03	28,33	[29]
<i>Ni – C</i>	Sputtering	Cu	0,8	0,04	20	[29]
<i>Ni – NiO</i>	Sputtering	Al	0,96	0,1	9,6	[29]
<i>Ni – Al₂O₃</i>	CVD	Cuarzo	0,94	0,1	9,4	[26]
<i>Ni – SiO₂</i>	CVD	Cuarzo	0,9	0,07	12,82	[26]
<i>W – Al₂O₃</i>	CVD	Acero	0,85	0,04	21,25	[30]
<i>SiAlO</i>	Sputtering	SS 304	0,97	0,08	-----	[31]
<i>Ni – Al₂O₃ – Al</i>	Spin Coating	-----	0,93	0,04	-----	[32]
<i>Cu – CuO_x – NiO</i>	Spray pyrolysis	Cu	0,95	0,05	----	[33]

Tabla 1 Referencias de propiedades ópticas y térmicas para algunos materiales sintetizados por diferentes técnicas

CAPITULO 3

3. MARCO TEÓRICO

A lo largo del tiempo por razones económicas, ambientales y políticos, se ha hecho necesario buscar nuevas alternativas de energía que sean a la vez económicas, abundantes, limpias y que perseveren el equilibrio ecológico. De esta forma las energías provenientes del sol, viento y de la tierra (geotérmica) son las opciones, pero en particular la energía proveniente del sol posee un sin número de ventajas que permite ser aprovechada y aplicada a los diferentes campos de la industria.

Por esta razón, en los últimos años la investigación y el desarrollo tecnológico en este tipo de energías, se han incrementado sustancialmente, en especial con el fin de ser orientadas a cubrir no solo las aplicaciones relacionadas con generación distribuida, como la electrificación rural, sino también a la generación centralizada, la cual implica unidades de generación de mayor tamaño interconectadas a las redes de transmisión. Sin embargo es un error, decir que su única aplicación es en la generación de energía eléctrica ya que existen aplicaciones más importantes del uso de este tipo de tecnologías tales como: aplicaciones térmicas, de secado, calentamiento de agua entre otras.

De este modo la importancia de las energías renovables radica en la contribución para satisfacer la demanda de energía, tanto eléctrica como térmica, en la proporción que sea física y económicamente factible. [34]

3.1.Principios de la conversión fototérmica

La energía proveniente del sol se propaga en forma ondulatorio con un espectro continuo de emisión, en un intervalo de longitud de onda característico (Figura 3) su contenido energético depende precisamente de la frecuencia, de acuerdo a la ecuación

$$E = h\nu$$

Donde E es la energía electromagnética transportada por la onda, h es la constante de Planck y ν es la frecuencia.

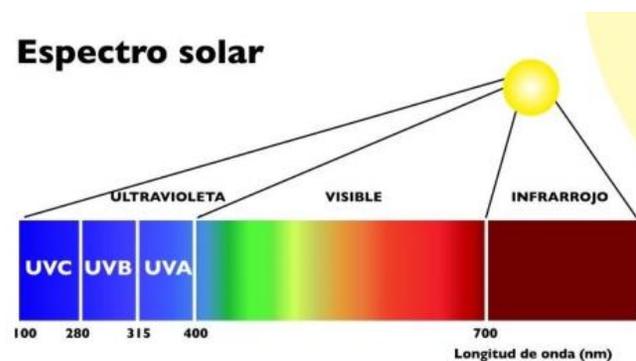


Figura 2 Espectro solar [37]

De esta forma la conversión foto térmica se basa principalmente en la absorción del calor del sol que ocurre al momento de incidir los fotones que componen la radiación solar sobre el cuerpo receptor del colector, produciendo una excitación de los electrones de los átomos que lo componen. El decaimiento del electrón excitado a su estado normal se produce liberando la energía absorbida, que es transferida a los vínculos ínter atómico, es decir generan vibraciones en toda la estructura del sólido. En definitiva, el fotón absorbido es utilizado para aumentar la temperatura del cuerpo a través de las vibraciones de los átomos que lo componen [35]

Por tal motivo el aprovechamiento de la energía solar en colectores solares depende no solo de la época, sino que también de la inclinación, orientación correcta y selección de los materiales de construcción más adecuados, que permitan de alguna manera conservar

durante el mayor tiempo posible la energía almacenada por el absorbedor, para lo cual es necesario que posea aislamientos térmicos (convectivos, radiactivos y conductivos) con el fin de disminuir las pérdidas térmicas.

3.2.Nanotecnología

Es el diseño, creación, síntesis, manipulación y aplicación de materiales, aparatos y sistemas funcionales a escala nanométrica, lo que significa que están a escala de una mil millonésima parte de un metro (10^{-9}). La materia, al ser manipulada a la escala tan diminuta, se comporta de manera inesperada y adopta propiedades totalmente nuevas. Por esta razón, los científicos utilizan la nanotecnología para desarrollar materiales y sistemas novedosos y poco costosos con propiedades únicas. Richard Feynman, quien fue premio Nobel de Física, es considerado el padre de la "nanociencia", en 1959 propuso elaborar productos basados en un reordenamiento de átomos y moléculas.

La Nanotecnología no se define dependiendo del tipo de sistema en estudio, sino con base en la escala (nanoescala), esto le permite ser de carácter transversal y tener aplicaciones en todas las actividades del quehacer humano, como medio ambiente, sector energético, medicina, electrónica, exploración espacial, construcción, agricultura, cosmética, etcétera. Es por ello que el impacto de la nanotecnología en nuestra sociedad es muy grande, y existe consenso en que la nanotecnología dará origen a la revolución industrial del siglo XXI, tal como lo dijo Charles M. Vest's (ex-Presidente del MIT (Massachusetts Institute of Technology) en un discurso del año 2001. [36]

3.2.1. Películas delgadas

Se entiende por película delgada la capa de material en el rango de fracciones de uno hasta cien nanómetros de espesor, en la cual predominan los fenómenos de superficie sobre los de volumen en las propiedades del mismo, ahora bien la mayoría de las películas delgadas interactuarán con ondas, por lo cual su grosor debe ser del orden de la longitud de onda de la perturbación con la que interactúa.

En términos generales el objetivo fundamental de estas radica en la modificación de las propiedades del conjunto capa-substrato, o en otros casos, para realizar una función específica (recubrimientos funcionales), que garantiza una o todas de las siguientes propiedades [1].

- Estabilidad química con el entorno de contacto
- Buena adherencia (las propiedades del recubrimientos deben adaptarse bien a las del sustrato (compatibilidad del conjunto))
- Espesor uniforme
- Afinidad química (composición química controlable o pura).

3.2.1.1. Técnicas de preparación de películas delgadas

El desarrollo espectacular de las películas delgadas es asociado a un crecimiento paralelo de las técnicas de deposición y de las de caracterización que han permitido la preparación de capas con propiedades controladas [1] de esta forma se ha permitido realizar una clasificación de los distintos métodos en dos grandes grupos: las técnicas físicas y las técnicas químicas. No obstante, existe un gran abanico de procesos basados en Descargas Luminiscentes, Sputtering Reactivo o Deposición Química de Vapor Asistida por Aerosol (CVDAA) que no pueden ser considerados puramente físicos o químicos, sino que, al intervenir en ellos tanto procesos físicos como químicos, estos se combinan entre sí dando lugar a los llamados métodos físico-químicos [37].

En la figura 4 se muestra un esquema general de las diferentes técnicas y la relación entre ellas

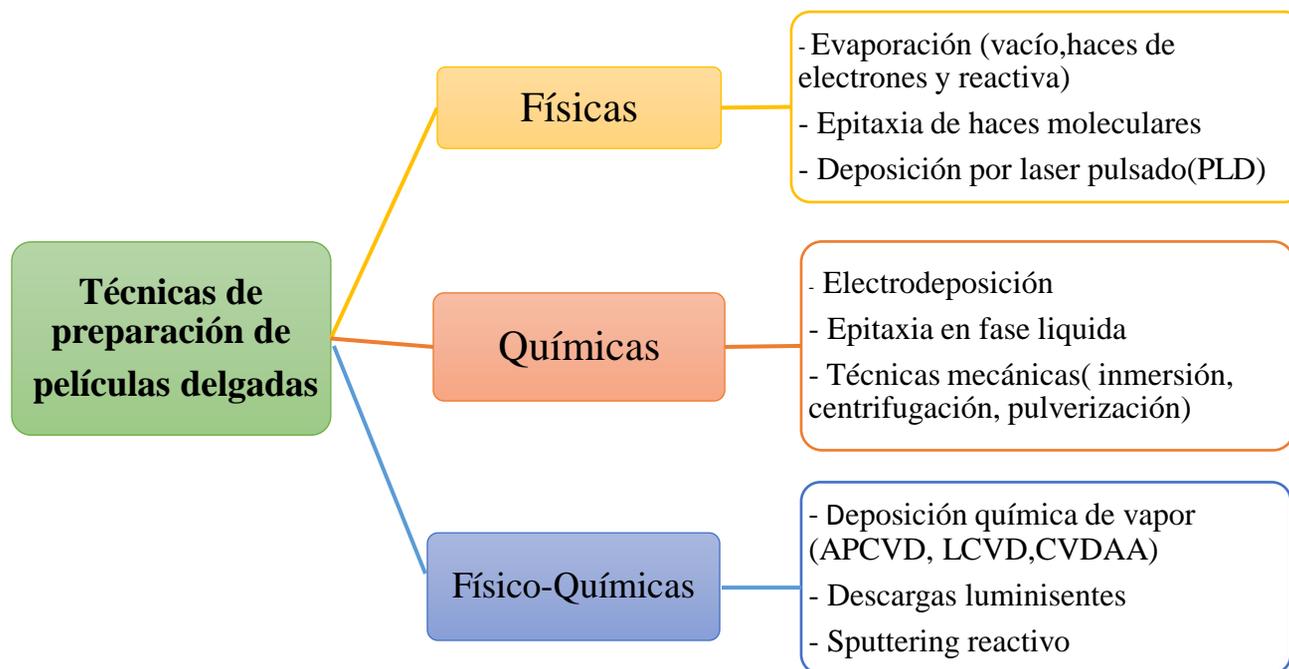


Figura 3 Técnicas de preparación de películas delgadas [22]

3.2.2. Deposición química en fase de vapor (CVD)

La preparación de materiales mediante la técnica CVD incluye una amplia gama de procesos, tales como los de difusión, absorción química y catálisis, excitación de especies por descargas eléctricas (plasmas) etc, que implica la solución de una gran variedad de problemas relacionados con fenómenos de superficie por lo cual es una técnica multidisciplinaria en que se requiere la experiencia de químicos, físicos e ingenieros de materiales, de esta forma, esta técnica ha alcanzado su esplendor en la década de los años 70 debido a las ventajas que presenta en su aplicación en los diferentes campos del conocimiento [38]. El CVD se podría definir como un proceso mediante el cual se deposita un sólido, como producto de las reacciones químicas entre los reactivos en estado gaseoso sobre una superficie que se encuentra a una elevada temperatura. Este tipo de reacciones pueden activarse por diferentes vías (calor, luz, plasma etc.), lo que conlleva a la formación de un producto sólido estable. Las reacciones que tienen lugar pueden ser de carácter homogéneo, en fase gaseosa, y/o heterogéneo, si se producen cerca de la superficie caliente, conduciendo a la formación de polvos o películas respectivamente [39] [38].

Dicho lo anterior, el crecimiento pelicular mediante este tipo de técnica posee una serie de procesos que, en la mayoría de los casos, pueden apreciarse en una secuencia muy particular (Figura 5). Dicha secuencia según Albella [1] es la siguiente:

- Transporte de átomos a la superficie, provenientes del flujo de gases (A), a través de la capa límite.
- Adsorción de A sobre la superficie.
- Difusión superficial de A sobre la superficie.
- Reacción (descomposición de A) sobre la superficie.
- Desorción de productos volátiles (C) y transporte hacia el flujo de gases.
- Nucleación y crecimiento de la capa.

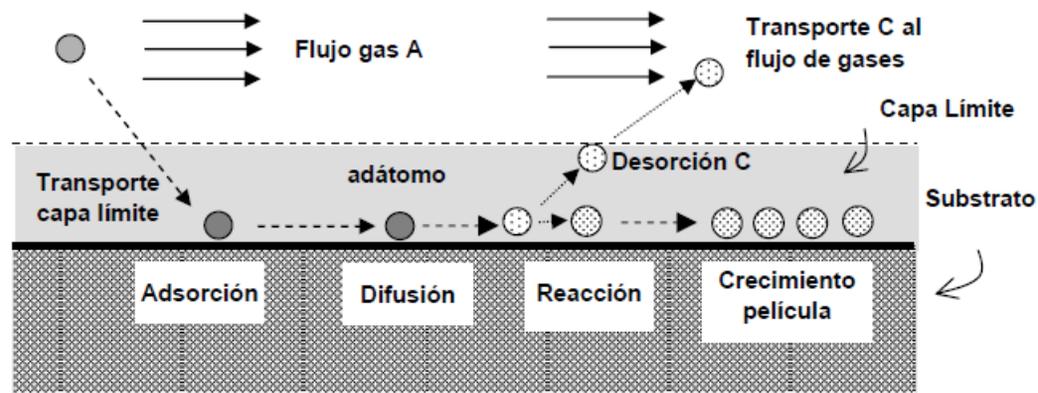


Figura 4 Etapas de crecimiento pelicular mediante la técnica CVD [22]

Cabe resaltar, que en un recubrimiento obtenido por medio de este tipo de técnica se pueden presentar altas tensiones durante el proceso de enfriamiento después de la deposición, si hay una diferencia sustancial entre el coeficiente de expansión térmica del recubrimiento y el sustrato [7]. Estas tensiones pueden causar agrietamientos en el recubrimiento, para lo cual es necesario implementar algún material que selle el depósito y que posea un coeficiente de expansión térmico intermedio.

Independientemente de lo anterior, hay que tener en cuenta que el proceso principal durante la obtención de cualquier película delgada o recubrimiento es precisamente su formación en el sustrato, a este proceso se le conoce como nucleación. Para analizar la etapa de nucleación según Albella [38] [3] se debe tener en cuenta que, a lo largo de la superficie del sustrato, existen zonas con diferentes características para formar enlaces con el material a depositar. En los puntos con posibilidad de enlaces más fuertes, es donde se favorece la formación de núcleos. A partir de un cierto tamaño de los núcleos, resulta energéticamente más favorable el desarrollo y crecimiento de los núcleos que su re-evaporación. Estos núcleos que se están formando, llegan a ponerse en contacto, coalescen y finalmente forman una capa continua de depósito. La estructura del depósito (amorfa o policristalina), habitualmente obtenida en procesos CVD, se encuentra determinada por la velocidad de aporte de masa y temperatura del proceso. Así, para bajas temperaturas y altas concentraciones la movilidad de los átomos adsorbidos es baja, pero la velocidad de suministro de masa es elevada y se forman numerosos núcleos con orientaciones diferentes. La coalescencia de estos núcleos da como resultado la formación de una estructura policristalina. Sin embargo, si la temperatura es todavía inferior y se aumenta la concentración de reactivo, se forman más cantidad de núcleos y finalmente la película de depósito puede llegar a presentar estructura amorfa.

3.2.2.1. Ventajas y limitaciones del proceso CVD

La técnica CVD tiene varias ventajas importantes que hacen que sea preferentemente elegido frente a otro tipo de procesos [1] [3]. Estas ventajas pueden resumirse en:

- Se trata de una técnica bien establecida para producir una gran variedad de materiales, incluso para preparar el material dado a través de diferentes reacciones químicas.
- El procesado de muestras se puede hacer a temperaturas relativamente bajas, sobre todo cuando la activación de los reactivos se efectúa con plasma o fotones, lo cual hace que este tipo de técnica sea compatible con materiales de bajo punto de fusión (como el aluminio).
- Permite la posibilidad de sintetizar nuevos productos mediante una combinación de gases en la proporción adecuada. Esta característica abre la puerta hacia la síntesis de productos con propiedades muy específicas de dureza, estabilidad, etc.
- El espesor de las películas depositadas es bastante homogéneo. Esta homogeneidad del espesor constituye un requerimiento esencial en muchas aplicaciones (recubrimientos duros, recubrimientos anticorrosivos, microelectrónica, etc.).

Sin embargo, la técnica de CVD presenta algunas limitaciones como:

- Es más versátil a temperaturas de 600 °C y superiores; por lo cual existen sustratos que no son térmicamente estables a esas temperaturas.

- Factibilidad de la reacción para obtener un producto determinado. Aunque la lista de los compuestos sintetizables por reacción química es prácticamente ilimitada, no siempre es posible llevar a cabo la reacción de CVD por métodos experimentales. Es más, en gran número de casos la presencia de subproductos de la reacción en las propias capas depositadas puede dar lugar a un material con alto contenido de impurezas.
- Las reacciones de CVD son, en general, muy complejas y prácticamente se desconoce, salvo en algunos casos, la cinética y los mecanismos concretos de reacción. Ello hace que la mayoría de los experimentos haya que realizarlos sobre unas bases puramente empíricas, siendo difícil a priori predecir con precisión el resultado de una reacción.
- El requisito de contar con precursores químicos con alta presión de vapor que a menudo son peligrosos y, a veces, extremadamente tóxicos. Los desechos de una reacción de CVD también son tóxicos y corrosivos y deben ser neutralizados, lo que puede conllevar una operación costosa. [40]

3.2.3. Principios y procesos de la técnica de Deposición Química de Vapor Asistida por Aerosol (CVDA)

Durante el proceso CVDA se utiliza un precursor químico el cual es vaporizable y un gas portador que permite llevar los precursores a una zona de reacción. La formación de la película a nano escala experimenta dos vías de descomposición, en la primera ocurre un proceso heterogéneo, en el cual el aerosol emerge en forma de cascada sobre la superficie del sustrato precalentado produciendo una absorción gradual y la descomposición del material sobre el mismo, en el segundo proceso ocurre una descomposición homogénea durante la fase de vapor que da lugar a la formación de partículas de diámetro muy pequeño (decenas o centenas de nanómetros(nm)) sobre la superficie del sustrato [41].

Lo anterior mencionado permite que exista la oxidación exotérmica a alta temperatura del aerosol, generando gradientes de temperatura locales pronunciados para controlar la descomposición en fase de vapor para la formación y el crecimiento de partículas a causa del contacto que se tiene con el entorno de alta temperatura (las gotas del aerosol evidencian una reacción exotérmica).

Por otro lado, una serie de procesos conduce a la vaporización y condensación de partículas a nano escala dentro de la región térmica límite de las gotas que reaccionan sobre la superficie del sustrato, teniendo como resultado un proceso de nucleación donde las partículas a nano escala en estado gaseoso realizan enlaces fuertes permitiendo la formación de núcleos los cuales llegan a ponerse en contacto, coalescen y finalmente forma una capa continua de depósito (película delgada), de este modo la eficiencia del proceso de depósito depende de variables tales como: la temperatura del sustrato, el tamaño de la gota, la velocidad de la tobera, la velocidad de enfriamiento después del depósito, distancia de la tobera-sustrato y flujo de aire de arrastre.

En la Figura 6 se muestra una configuración experimental del CVDA, la cual es una técnica relativamente simple y versátil para la deposición de nano estructuras y ofrece ventajas significativas, incluida las siguientes [41]:

- Mayor elección y disponibilidad de precursores para productos CVD de alta calidad a bajo costo, que es un problema crítico para la producción en masa.
- Simplificación de la entrega y vaporización de precursores mediante la generación de un aerosol precursor.
- Una alta tasa de deposición, que puede obtenerse utilizando una alta tasa de transporte de masa para el precursor, y la posible mejora de la selección de precursores.
- Un entorno de reacción más flexible, ya que CVDA puede funcionar a baja presión y a temperatura ambiente.
- Simplificación de las síntesis de productos multicomponentes con control estequiométrico preciso.

Sin embargo la formación de películas delgadas en el proceso CVDA suele ser el resultado de una reacción de descomposición homogénea o heterogénea, y / o una combinación de ambas (descomposición homogénea en la fase gaseosa y crecimiento heterogéneo en los sustratos) [42].

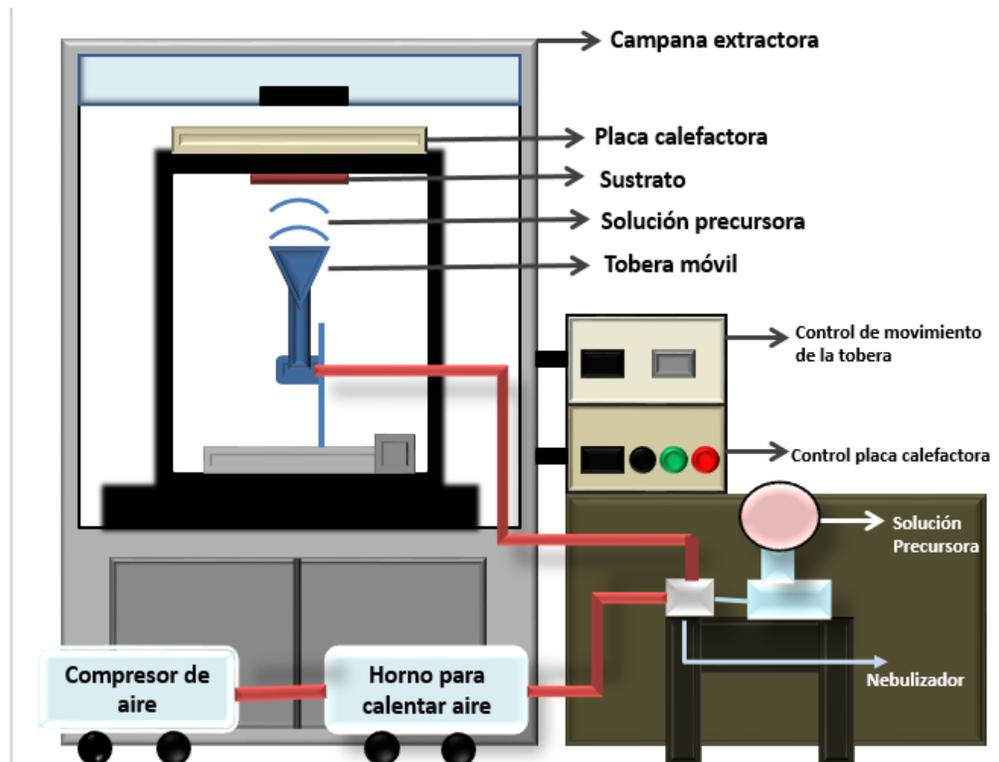


Figura 5 Esquema del equipo de CVDA de la UTP

3.3. Técnicas de caracterización de películas delgadas

3.3.1. Caracterización de propiedades estructurales y morfológicas

Con el fin de estudiar las características de los recubrimientos obtenidos se presenta a continuación una breve explicación de los métodos utilizados para la caracterización de estos.

3.3.1.1. Caracterización de propiedades estructurales y morfológicas : SEM, EDS, XRD

Las técnicas más comunes para caracterizar las propiedades estructurales y morfológicas de materiales depositados en forma de capas delgadas sobre sustratos son aquellas que son capaces de medir propiedades y características del orden de los nanómetros. La morfología y composición estructural de los recubrimientos de capas delgadas puede estudiarse mediante técnicas como microscopía electrónica de barrido (SEM), espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS). La técnica de difracción de rayos X (XRD), en cambio, es usada para estudiar la composición estructural de los recubrimientos.

- **TERMOGAVIMETRIA (TGA):** Es una técnica que está basada en la medida de la variación de la masa de una muestra cuando se la somete a un cambio de temperatura en una atmósfera controlada. Esta variación puede ser una pérdida o una ganancia de masa. El registro de estos cambios nos dará información sobre si la muestra se descompone o reacciona con otros componentes. La Termogravimetría puede utilizarse conjuntamente con otras técnicas, como por ejemplo ATD o DSC, ya que permiten obtener información complementaria sobre el comportamiento térmico de una muestra.
- **SEM (Scanning electron microscopy):** Es una técnica de análisis topográfico, estructural y composicional, la cual se ha usado extensamente en el estudio de tópicos películas delgadas [43]. En términos generales, un equipo de SEM es capaz de tomar una “imagen” de la muestra aunque realmente lo que se detecta es la respuesta del material al impacto de un haz de electrones (electrones llamados primarios), en vez de registrar fotones propiamente dichos (como en la microscopía óptica). Al

ser impactada por el haz de electrones de alta energía, la muestra produce una serie de señales que son registradas en los diferentes detectores del equipo, en donde cada una de dichas señales ofrece independientemente información acerca de la topografía, composición y hasta conductividad eléctrica de la muestra. Por supuesto, para adquirir la “imagen” se hace mover el haz en el plano xy (con sistemas ópticos, antes de impactar la muestra) de forma que recorra el área deseada o planificada. La resolución que puede alcanzarse; es decir, la capacidad de distinguir en la imagen entre dos puntos diferentes pero próximos entre sí, en la superficie del material, puede ser tan alta como 2 nm [44]. En términos de lo que se puede estudiar con SEM, se puede afirmar que los resultados de una análisis por SEM se resumen en información TOPOGRÁFICA, morfológica, de composición química, de cristalografía (estructura y orientación de grano) y de dinámica de reacciones (experimentos in situ) [45]

- **EDS (Energy dispersive X-ray Spectroscopy):** La se basa en la detección de la radiación X que emite el material excitado por un haz de electrones enfocado en un área muy pequeña. Estos electrones, con energía del orden de las decenas de keV, producen transiciones energéticas en los átomos comprendidos en un volumen de aproximadamente $1 \mu\text{m}^3$. Estas transiciones, que involucran los niveles atómicos más internos, producen fotones en el espectro de los rayos X que son característicos de cada tipo de átomo y, en la mayoría de los casos, permiten identificarlos inequívocamente. De esta forma el sistema de detección de esta radiación, es mediante un detector de estado sólido. [46]
- **XRD (X-ray diffraction):** La difracción de rayos X es una de las técnicas más ampliamente usadas en el estudio de la materia sólida, aunque también encuentra aplicaciones en análisis de estados desordenados. Sus orígenes se remontan a principios del siglo XX (Laue, 1912, W.H. Bragg y W.L. Bragg, 1915), quienes diseñaron experiencias de difracción y reflexión de rayos X por materia cristalina que permitieron mostrar la naturaleza electromagnética de esta radiación. [47]

La técnica consiste en hacer incidir un haz de rayos X sobre el sólido sujeto a estudio. La interacción entre el vector eléctrico de la radiación X y los electrones de la materia que atraviesa dan lugar a una dispersión. Al producirse la dispersión tienen lugar interferencias (tanto constructivas como destructivas) entre los rayos dispersados, ya que las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación. El resultado es la difracción, que da lugar a un patrón de intensidades que puede interpretarse según la ubicación de los átomos en el cristal, por medio de la ley de Bragg. La misma postula que cuando un haz de rayos X incide sobre la superficie de un cristal formando un ángulo θ una porción del haz es dispersada por la capa de átomos de la superficie; la porción no dispersada del haz penetra en la segunda capa de átomos donde, nuevamente una fracción es dispersada y así sucesivamente con cada capa hasta la profundidad de aproximadamente 1000 nm, lo que lo hace una técnica másica. El efecto acumulativo de esta dispersión producida por los centros regularmente espaciados del cristal es la difracción del haz. [48]

3.3.2. Propiedades ópticas

3.3.2.1. Espectroscopia UV-VIS

La espectroscopia visible es una de las técnicas más ampliamente y más frecuentemente empleadas en el análisis químico. Para que una sustancia sea activa en el visible debe ser colorida: el que una sustancia tenga color, es debido a que absorbe ciertas frecuencias o longitudes de onda del espectro visible y transmite otras más, de esta forma este tipo de técnica es considerada como la medida de atenuación de un rayo de luz después de que ese pasa a través de una superficie o después de que se refleja en su superficie. Por medio de esta técnica se pueden obtener medidas de absorción (absorbancia), transmitancia y reflectancia que se pueden obtener en todo un rango de longitudes de onda o para valores puntuales en la región visible e infrarroja del espectro. El uso de la espectroscopia UV-VIS en la investigación de materiales puede ser dividida en dos categorías: (1) medidas cuantitativas de una muestra en estado sólido, líquido o en fase gaseosa y (2) caracterización óptica y electrónica de materiales. La primera categoría es más usada como una herramienta para la preparación de materiales ya sea para cuantizar los constituyentes de los materiales o precursores o como un proceso de monitoreo de la concentración de los reactivos o productos durante una reacción. En aplicaciones cuantitativas, frecuentemente sólo es necesario realizar la medida de la absorbancia o reflectancia para ciertas longitudes de onda puntuales. La segunda categoría tiene aplicaciones más cualitativas y usualmente requiere medir al menos una porción del espectro UV-VIS para la caracterización de las propiedades ópticas y electrónicas de los materiales. [49]

3.3.2.2. Transmitancia (T)

La transmisión es el término que se utiliza para describir el proceso mediante el cual una radiación incidente deja una superficie o un medio por algún lugar distinto al cual está incidiendo, usualmente por el lado opuesto. La transmitancia de un medio es la tasa entre el flujo espectral transmitido y el flujo espectral incidente. Geométricamente la transmitancia se puede clasificar como especular, difusa o total, dependiendo de si se considera la dirección especular, todas las direcciones menos la especular o si todas las direcciones son consideradas.

3.3.2.3. Absorbancia (A)

La absorción es el proceso mediante el cual un flujo radiante es convertido en otra forma de energía, generalmente calor. La absorbancia es la fracción del flujo incidente que es absorbido.

3.3.2.4. Reflectancia (R)

La reflexión es el proceso donde una fracción de un flujo de radiación incidente en una superficie es regresada al mismo hemisferio cuya base es la superficie que contiene la radiación incidente. La reflexión puede ser especular (tipo espejo), difusa (dispersa en todo el hemisferio) o una combinación de ambas.

Cuando se hace incidir un flujo de radiación sobre una superficie o cualquier medio se presentan los procesos de transmisión, reflexión y absorción. Si se tiene en cuenta la conservación de la energía, se podría decir que la suma de las tres cantidades en cualquier caso debería ser la unidad:

$$A + T + R = 1 \quad (1)$$

Si se tienen los espectros de A, T y R o algunos de ellos, se pueden calcular distintas propiedades del material en estudio, tales como: coeficiente de absorción, índice de refracción, coeficiente de extinción y la energía necesaria para que un electrón pasa a la banda de valencia (Band gap). A continuación, se realiza una breve descripción de la forma como se pueden obtener.

3.3.2.5. Coeficiente de absorción (α)

Este nos describe la atenuación de la intensidad de una radiación incidente en un material, es decir, la cantidad de energía que se absorbe por parte del material incidido y sus unidades son el recíproco de la longitud (m^{-1}). En muchos casos, la energía absorbida es proporcional al grosor de la muestra [50]. El coeficiente de absorción se puede calcular a partir de los espectros medidos de la transmitancia mediante la expresión (1) [51]

$$\alpha = 2,303 \frac{\log(1/T(\lambda))}{t} \quad (2)$$

Donde

α : Coeficiente de absorción

t : Grosor de la película

T : la transmitancia que depende de la longitud de onda.

3.3.2.6. Índice de refracción

La propagación de un rayo o haz de luz a través de un medio es descrito por el índice de refracción (n). Este índice se define como la razón entre la velocidad de la luz en el vacío y la velocidad de la luz en un medio, también descrito como la medida que determina la

reducción de la velocidad de la luz al propagarse por un medio homogéneo [50]. En el caso de las películas delgadas, este índice puede ser calculado mediante la ecuación que relaciona la reflectancia con los índices de refracción del sustrato, el aire y el de la película, así:

$$n(\lambda) = \frac{(1 + \sqrt{R(\lambda)})}{(1 - \sqrt{R(\lambda)})} \quad (2)$$

Donde se tiene que $R(\lambda)$ es la reflectancia en función de la longitud de onda y $n(\lambda)$ es el índice de refracción del material [52].

3.3.2.7. Energía de activación(Band Gap(E_g))

El band gap nos indica la diferencia que existe entre la energía de la banda de valencia y la banda de conducción de un átomo; ahora bien para que un electrón salte desde la banda de valencia hacia la banda de conducción es necesario un valor mínimo de energía que es equivalente al band gap.

Por consiguiente una manera de realizar esta medida es mediante los espectros que de las propiedades ópticas y en algunos cálculos, como se muestra en la ecuación (3).

$$\alpha h\nu = \beta(h\nu - E_g)^n \quad (4)$$

Dónde

α : Coeficiente de absorción.

$h\nu$: Energía del fotón incidente

E_g : Valor del band gap

β : Coeficiente de seguimiento que por lo general es un valor constante.

El valor de n depende del tipo de transición que domine la respuesta óptica que ocurra en el material; también, depende de la naturaleza del material (si es cristalino o amorfo). Los valores de n se seleccionan de acuerdo a si el material tiene band gaps directos o indirectos y pueden ser valores de: 1/2, 2, 3/2 y 3. El band gap se puede calcular fácilmente realizando una gráfica del término $(\alpha h\nu)^2$, si se tiene en cuenta un band gap indirecto, versus la energía del fotón incidente ($h\nu$), que para este caso sería la energía para cada longitud de onda en la que se midieron las propiedades ópticas, y dibujando estos valores se obtendrá una línea recta en algún lugar de la gráfica. Si se extrapola esta línea recta se puede hallar el corte con el eje de la energía del fotón lo que sería el valor aproximado para el band gap (E_g). [51]

3.3.2.8. Emisividad (\mathcal{E})

Es la propiedad que indica la eficacia con que una superficie emite radiación térmica. En nuestro trabajo los datos de emisividad se obtuvieron a través de una cámara termométrica FLUKE Figura 7 siguiendo la norma ASTM E1933-99a.

Este método consiste en hacer mediciones de temperatura de la superficie de la muestra con un termómetro de contacto, y posteriormente con una cámara termografía con la emisividad ajustada a uno. La diferencia en temperatura obtenida se debe a que el valor de emisividad ajustado en la cámara es demasiado alto ($e=1$). Por tanto, la emisividad en la cámara se ajusta gradualmente hasta que las temperaturas detectadas por el termómetro y la cámara sean iguales.



Figura 6 Vista lateral del arreglo experimental con la cámara [55]

CAPITULO 4

4. PROCESO EXPERIMENTAL

En este capítulo se presentan los detalles experimentales del proceso de limpieza de los sustratos, el tipo de precursores utilizados, la forma como se prepararon las soluciones, así como los valores de los parámetros de funcionamiento del equipo CVDAA que se variaron en cada uno de los depósitos realizados.

4.1.Preparación de sustratos y precursores

4.1.1. Preparación de los sustratos

- **Lijado de sustratos metálicos:** Se utilizaron sustratos de vidrio (portaobjetos) con dimensiones de 77,63x25,00 mm, Aluminio cortado en láminas de 81,19x20,64 mm, Cobre cortado en láminas de 79,51x29,02 mm, debido a la poca uniformidad de la superficie de las láminas de Aluminio y Cobre se procedió un pulimiento con papel abrasivo (lijas) de diferentes durezas, para el primero se utilizaron tres tipos de dureza (400 – 600 - 1200) y para el segundo se utilizaron cuatro tipos de dureza (320 – 400 – 600 - 1200), cabe resaltar que el proceso de lijado se realizó en una sola dirección para evitar que aparecieran demasiadas líneas de rayado.

En la Figura 9 se muestra la apariencia de los sustratos de aluminio y de cobre con y sin el proceso de pulimiento de la superficie parte indispensable para la adherencia del material.

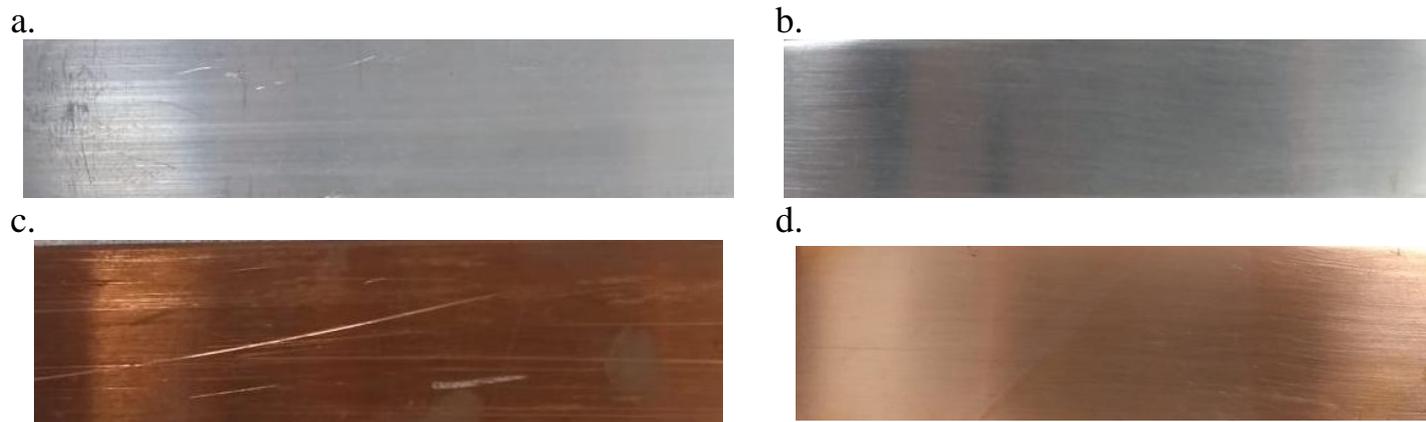


Figura 7 a y c sustratos de aluminio y cobre respectivamente sin realizar proceso de lijado, b y d proceso de pulimiento de la superficie

- **Lavado convencional:** Usando una esponja y jabón neutro se realizó el lavado de ambas caras del sustrato para eliminar residuos producidos por el lijado y otras impurezas que pudieran estar presentes en la superficie para cada uno de los sustratos presentados.
- **Baño ultrasónico de sustratos:** este proceso tiene como objetivo eliminar las impurezas que durante el lavado convencional no se lograron remover. Los diferentes sustratos (vidrio, láminas de aluminio y cobre) se proceden a lavar en acetona dentro de un beaker a baño ultrasónico (ultrasonic cleaner BK-10XF) durante 20 minutos, posteriormente se realizó el cambio de la acetona por etanol volviendo al baño ultrasónico durante otros 20 minutos más. Este es un procedimiento que se ha venido implementando en el GIMM para el lavado de los sustratos. Figura 9

a.



b.



Figura 8 a colocación de sustratos sobre beaker, b baño ultrasónico utilizado

4.1.2. Cálculo y mezcla de las soluciones precursoras

Los precursores empleados fueron sales de Cloruro de Aluminio Hexa hidratado (Aldrich) con pureza del 99% y Acetato de Níquel (II) Tetra hidratado (Aldrich) con pureza del 98%, como solvente se utilizó Etanol (Etanol etílico) con una pureza del 99.9% (Escuela de química de la UTP) En la Figura 10 se presentan imágenes de los frascos de los precursores y solventes.



Figura 9 precursores (izquierda) y solventes (derecha)

Durante el proceso se realizó una variación en la concentración de la solución para el cloruro de aluminio y el acetato de níquel, a continuación se presenta el procedimiento matemático para preparar una solución con concentración en peso de 70%Ni - 30%Al con una molaridad para ambos materiales de 0.25 Mol en 80 ml de Etanol (Etanol etílico).

Para preparar dicha solución primero se requiere conocer la cantidad de gramos de las sales precursoras para lo cual se procedió de la siguiente manera:

(a) Cálculo de la cantidad de litros de acuerdo a la concentración en peso para cada sal precursora de acuerdo la cantidad de de litros a preparar de la solución (en este caso 80ml): se utiliza una regla de tres simple

$$\text{si } \left(\begin{array}{l} 80\text{ml} \rightarrow 100\% \\ x \rightarrow 70\% \text{ o } 30\% \end{array} \right) = \text{cantidad de litros}$$

De acuerdo al ejemplo que se está desarrollando se tiene que

$$\left(\frac{80 \text{ ml} * 70 \% \text{ Ni}}{100 \%} \right) = 56 \text{ ml Ni} ; \left(\frac{80 \text{ ml} * 30 \% \text{ Al}}{100 \%} \right) = 24\text{ml Al}$$

(b) Masa de cada sal precursora: Conociendo la cantidad de litros de cada componente se procede a calcular a través de la ecuación 4 la masa que deberá ir en la solución para cada material.

$$\text{Masa del precursor A} = PM(\text{precursor A}) * CM * V_S \quad (4)$$

Dónde:

PM: Peso molecular precursor A

CM: Concentración molar del precursor A

V_S: Volumen del solvente (depende de la cantidad de solución que se desee preparar)

De esta forma para el caso del acetato de níquel tendríamos que:

$$248,84 \frac{\text{g}}{\text{mol}} * 0.25\text{M} * 0.056\text{L} = \mathbf{3,48376\text{g Ni}}$$

Cabe resaltar que se debe redondear a solo 4 cifras decimales: **3,4838 g Ni**

Para el cloruro de aluminio tendríamos que:

$$241,43 \frac{\text{g}}{\text{mol}} * 0.25\text{M} * 0.024\text{L} = \mathbf{1,4485\text{g Al}}$$

Posteriormente, se pesa cada material, utilizando una balanza de precisión y en un recipiente con tapa (preferiblemente de vidrio transparente) se depositan los materiales precursores y se incorpora el solvente (etanol). La mayoría de los precursores no se disuelven fácilmente con agitaciones mecánicas por lo que se hace necesario someter la solución alrededor de 15 o 20 minutos a baño ultrasónico.

Nota: siguiendo el proceso anteriormente descrito se calcularon las soluciones para cada uno de los depósitos realizados, cambiando los mililitros (ml) y la concentración de la solución que se preparó, así como los porcentajes de acetato de Níquel y cloruro de aluminio.

4.2. Parámetros de depósito

Teniendo en cuenta las curvas de termogravimetría (TGA) de los polvos precursores (Cloruro de Aluminio Hexa hidratado y acetato de Níquel (II) Tetra hidratado) se conocen los rangos de temperatura en los cuales se puede realizar los depósitos (temperatura del sustrato) sin que se degraden sus propiedades. Figura 18 ,de esta manera para los diferentes recubrimientos realizados sobre sustratos de vidrio, aluminio y cobre se seleccionaron los siguientes parámetros Tabla 2, variando solamente la concentración de la solución: sustrato de vidrio(70:30 -50:50 Ni-Al), sustrato de aluminio(70:30-60:40-50:50-40:60-30:70-20:80-10:90 Ni-Al) y sustrato de cobre (70:30-50:50-30:70-10:90).

Parámetro	Valor
Temperatura del Sustrato (400°C)	

Velocidad tobera(cm/min)	0,3
Flujo de aire(L/min)	6
Distancia tobera-sustrato (mm)	1
Capas o pasadas	4
Molaridad Níquel-Alúmina	0,25
Temperatura horno de aire (°C)	35

Tabla 2 Parámetros de depósito

4.3. Deposición de las películas delgada

Para el depósito de las diferentes películas delgadas se empleó el equipo que implementa la técnica de CVDAa construido e implementado en la UTP en el grupo de investigación GIMM (Figura 6). Los parámetros de depósito que se tuvieron en cuenta al momento de realizar los depósitos fueron: Flujo de aire de arrastre, temperatura de aire de arrastre, velocidad de la tobera, distancia de la tobera al sustrato, temperatura del sustrato y número de capas (Tabla 2), variando solamente porcentaje de concentración, de esta forma en la Figura 11 se muestra algunas de las soluciones precursoras elaboradas para los diferentes depósitos.



Figura 10 Soluciones precursoras

4.4. Equipos empleados

- **Caracterización de la superficie**

Para las películas de Níquel-Alumina se tomaron micrografías con un microscopio óptico Zeiss Vert.A1 Figura 12 con un aumento de 100x para observar características generales en la superficie de los recubrimientos.



Figura 11 Microscopio óptico Zeiss Vert. A1 [56]

- **Caracterización óptica de las películas del Níquel-Alumina**

Para la caracterización óptica se empleó un espectrofotómetro UV-VIS Evolution 220 (Thermo Scientific) con esfera de integración (Figura 13) que nos permite tomar medidas en un rango de los 200 nm a los 1100 nm. Se realizaron medidas de reflectancia, transmitancia, con el fin de observar la variación en los espectros (porcentaje (%)) en el momento de variar la concentración de níquel sobre las diferentes películas depositadas.



Figura 12 Espectrofotómetro UV-VIS

- **Caracterización estructural y morfológica de los recubrimientos**

Se realizó un análisis de microscopía electrónica de barrido (SEM) con un equipo de referencia JEOL JSM-7401F Figura 14 que cuenta con un filamento de tungsteno con una resolución máxima de 3,5 nm, voltaje de aceleración de 30 Kv, amplificación de 45x a 300000 x y además equipado con un sistema EDS.



Figura 13 SEM referencia JEOL JSM-7401F [57]

CAPITULO 5

5. RESULTADOS Y ANÁLISIS

5.1. SÍNTESIS DE PELÍCULAS DELGADAS DE CLORURO DE ALÚMINIO

El óxido de aluminio o más conocido como alúmina es un importante miembro de la familia de los cerámicos, posee un enlace interatómico iónico que da lugar a un material deseable en cuanto a características (propiedades) tales como (alta conductividad térmica, baja permeabilidad de iones alcalinos, alta dureza , alta estabilidad química y térmica, alta resistencia a la radiación , durabilidad contra ambiente hostiles y de alta transparencia [53] [54] [55] [56] [57]) para ser aplicadas en películas delgadas, dispositivos microelectrónicas y nano electrónicos generando aplicaciones en el campo de recubrimientos (anticorrosivos, repelentes al agua), aplicación esporádica como sensores de humedad [55], cerámica-metal , composites [54], materiales biocerámicos en bioingeniería [54], dispositivos orgánicos (emisores de luz), recubrimientos selectivos solares [24], entre otras más.

De lo anterior expuesto cabe resaltar que la mayoría de las aplicaciones optoelectrónicas requieren películas que posean buena homogeneidad y baja rugosidad de la superficie [58]. Aunque en recubrimientos selectivos solares y aplicaciones especiales (por ejemplo, medidas de humedad [55]) nos podemos enfrentar a diferentes situaciones, que involucren la morfología superficial (alta porosidad) lo cual juega un papel clave en la eficiencia del dispositivo [59].

De esta forma las películas delgadas de alúmina pueden ser depositadas por varias técnicas tal como solución química , deposición de vapor químico (CVD), deposición de vapor químico metal-orgánico (MOVCD) , pirólisis por pulverización, deposición por haz de electrones , pulverización con magnetrón , anodización, filtrado de Arco de vacío, deposición química de vapor mejorada por plasma (PECVD) , sol – gel, deposición electroforética a bajas temperaturas, deposición láser pulsada , deposición de aerosol-chorro (AJD) y deposición atómica capas (ALD) [1] [3].

Aunque se conoce amplias áreas de aplicación en cuanto a la síntesis de películas delgadas de óxido de aluminio existen pocos informes de fabricación de recubrimientos de alúmina transparente [60], por lo cual la técnica de depósito de Vapor Químico Asistida por Aerosol (CVDAA) es una de las técnicas más adecuadas para la síntesis de láminas finas de alúmina (películas delgadas) de manera eficiente, resistentes al tiempo y de bajo costo ya que no requiere vacío permitiendo obtener recubrimientos sobre áreas (sustratos) de geometrías complejas [3]. Este tipo de técnica permite controlar ciertos parámetros de depósito (Flujo de aire de arrastre, temperatura de aire de arrastre, velocidad de la tobera, distancia de la tobera al sustrato, temperatura del sustrato y número de capas) que juegan un papel indispensable en la formación de la estructura de la Películas que van desde lo amorfo hasta lo cristalino.

Con el fin de optimizar el proceso de depósito para la alúmina se realizó un estudio previo al variar los parámetros de deposición lo que permitió observar la influencia de estos sobre las propiedades ópticas de las películas sintetizadas, este trabajo se realiza con el fin de poder depositar películas de NiAlOx las cuales de acuerdo a referencias bibliográficas consultadas y a los resultados buenos de absortividad obtenidos por el equipo de la UAM parecen prometedores para ser utilizados como recubrimientos con aplicaciones a tecnología solar térmica.

5.1.1. Análisis Termogravimétrico (TGA)

En la figura 15 se muestra un termograma o curva de descomposición térmica de la sal precursora con la finalidad de conocer la el rango de temperatura de depósito identificando a su vez la transformación de la sal precursora al oxido deseado. Se puede observar que a partir de 300 °C se tiene un peso estable permitiendo obtener depósitos de Al_xO_x. Sin embargo, de acuerdo a la bibliografía revisada se encuentran estudios desde 250°C [61] [62].

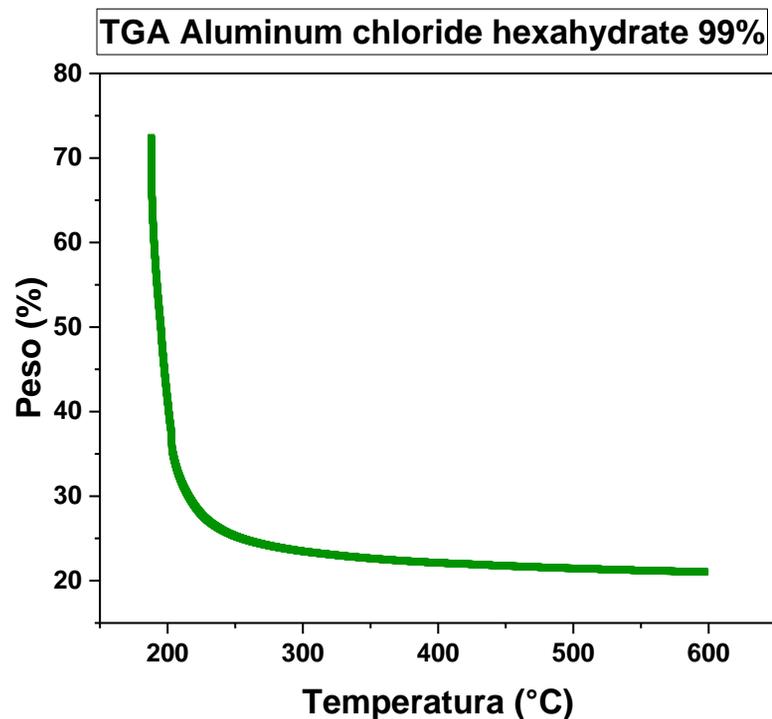


Figura 14 Análisis Termogravimétrico para Cloruro de aluminio

5.1.1.1. Parámetros de depósito para las diferentes muestras de cloruro de aluminio

Para determinar la condiciones óptimas para depositar alúmina amorfa sobre sustratos de vidrio de borosilicato y basándonos en los trabajos de Bagheri Khatibani et al [61] [62], se tomó como parámetro fijo la temperatura del sustrato en 250 °C se realizaron variaciones en la velocidad de la tobera, flujo de aire de arrastre y número de capas depositadas.

parámetro	valor	Parámetro	Valor
Muestra 20 001B		Muestra 20 005B	
Temperatura horno (°C)	250	Temperatura horno (°C)	250
Flujo de aire(L/min)	4	Flujo de aire(L/min)	3
Velocidad tobera(cm/min)	0,3	Velocidad tobera(cm/min)	0,4
Temperatura horno de aire(°C)	35	Temperatura horno de aire(°C)	35
Capas o pasadas	3	Capas o pasadas	5
Muestra 20 002B		Muestra 20 006B	
Temperatura horno °C	250	Temperatura horno °C	250
Flujo de aire(L/min)	4	Flujo de aire(L/min)	4
Velocidad tobera(cm/min)	0,3	Velocidad tobera(cm/min)	0,2
Temperatura horno de aire(°C)	35	Temperatura horno de aire(°C)	35
Capas o pasadas	4	Capas o pasadas	3
Muestra 20 003B		Muestra 20 007B	
Temperatura horno °C	250	Temperatura horno °C	350
Flujo de aire(L/min)	4	Flujo de aire(L/min)	4
Velocidad tobera(cm/min)	0,4	Velocidad tobera(cm/min)	0,3
Temperatura horno de aire(°C)	35	Temperatura horno de aire(°C)	35

Capas o pasadas	4	Capas o pasadas	3
Muestra 20 004B		Muestra 20 008B	
Temperatura horno °C	250	Temperatura horno °C	250
Flujo de aire(L/min)	4	Flujo de aire(L/min)	4
Velocidad tobera(cm/min)	0,4	Velocidad tobera(cm/min)	0,2
Temperatura horno de aire(°C)	35	Temperatura horno de aire(°C)	35
Capas o pasadas	5	Capas o pasadas	4

Tabla 3 Parámetros de depósito para las diferentes muestras de cloruro de aluminio a una temperatura de sustrato 250°C

parámetro	valor	Parámetro	Valor
Temperatura horno (°C)	250	Temperatura horno (°C)	400
Flujo de aire(L/min)	4	Flujo de aire(L/min)	4
Velocidad tobera(cm/min)	0,3	Velocidad tobera(cm/min)	0,3
Temperatura horno de aire(°C)	35	Temperatura horno de aire(°C)	35
Capas o pasadas	1-2	Capas o pasadas	1

Tabla 4 Parámetros de depósito para muestras expuestas a la placa calefactora a una temperatura constante durante ciertos tiempos

5.1.2. Espectros de transmitancia y reflectancia

Por medio del espectrofotómetro UV-VIS (Thermo Scientific Evolution 220) se tomaron espectros de reflectancia y de transmitancia para las diferentes muestras con el fin de observar su comportamiento en un rango de longitud de onda (900-200) nm para ser comparadas con los espectros hallados en la bibliografía [61] [62].

Durante la realización de los diferentes depósitos se obtuvieron espectros de transmitancia con el fin de ser comparados con los valores de transmitancia para una longitud de onda 550 nm obteniendo una variación de (96,4 - 55) % dependiendo de las condiciones de depósito. Sin embargo, se observa la formación de polvo en la película depositada a una temperatura de 250°C, 4 capas y una relación de 50:50 etanol y agua desionizada para lo cual se decidió disolver en 100% etanol la sal precursora logrando películas transparentes. Por otro lado se expusieron las muestras a una temperatura constante extrayéndolas a diferentes tiempos (0h, 3h, 6h, 12h, 24h) con el fin de observar la influencia de estos sobre sus respectivos espectros de transmitancia, sin lograr una diferencia significativa entre ellos (espectros iguales) Tabla 3 y Tabla 4 Figura 16 Y Figura.

En la Figura 16 y Figura 17 se presentan los espectros de transmitancia y reflectancia para cuatro muestras, observando que tanto para la muestra 20 001B ítem a Y 20 006B ítem c color rojo no existe la formación de polvo obteniendo espectros de transmitancia a una longitud de onda de 550 nm de 86% y 91% respectivamente, ahora bien para las muestras 20 002B ítem b y 20 008B ítem c color negro existe la formación de polvo y se obtuvieron espectros de transmitancia a una longitud de onda 550 nm de 82% y 55,7% respectivamente.

Ahora bien cabe resaltar que aparentemente no se pueden observar diferencias significativas en cuanto a sus espectros, de esta forma podemos aceptar que la alúmina en el rango de temperatura por debajo de 600 ° C tiene una estructura amorfa independientemente de los métodos de deposición [68] incluso con material dopante [69]. De esta forma se puede observar que al aumentar la temperatura del sustrato, la transmitancia de las películas aumentan, comportamiento similar a lo reportado en la bibliografía pero con porcentajes menores que son aludidos al número de capas que utilizamos en este trabajo. No obstante podemos decir que si nuestras muestras poseen una menor rugosidad pero con un grosor más homogéneo se produce una reflexión del haz electromagnético en casi la misma dirección a pesar de la dispersión aleatoria [70], por lo tanto la reflectancia aumenta y los valores de transmitancia pueden verse afectados, además la presencia de poros a temperaturas más altas del sustrato y su menor grosor los hace más transparentes existiendo así una relación inversa entre el espesor y la densidad de embalaje de las películas con la transmisión también es señalada por Liu et. Alabama. [71]

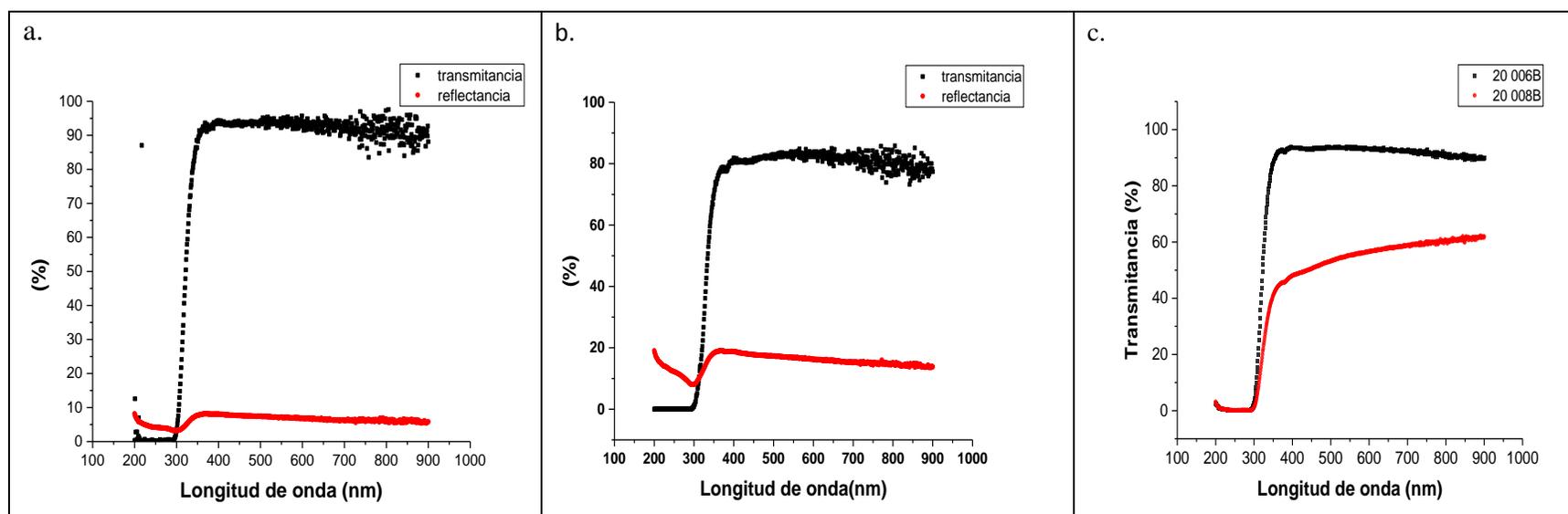


Figura 15 Espectros de reflectancia de muestras de cloruro de aluminio a una temperatura de sustrato 250°C

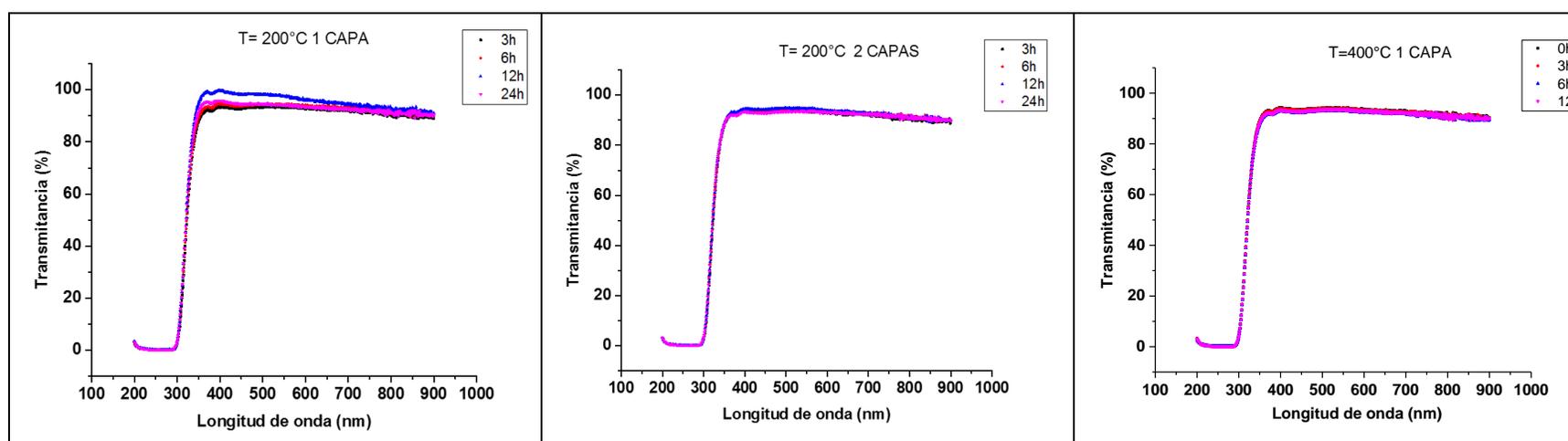


Figura 16 Espectros de transmitancia para muestras expuestas a la placa calefactors a una temperatura constante

5.2. Síntesis de películas delgadas de cloruro de aluminio y acetato de níquel

Como se mencionó en el ítem anterior (5.1) se depositaron películas de óxido de aluminio sobre sustratos de vidrio borosilicato con variaciones en sus parámetros de depósito y tiempo de extracción a temperatura constante, pues como se ha sabido, las películas de óxido de aluminio poseen propiedades absorbentes por sí mismas, pero comúnmente se pueden infiltrar con un metal [63]. En cuanto al níquel es un metal que se encuentra con abundancia en la corteza terrestre del 0,008%, es considerado un material versátil, buen conductor de la electricidad y del calor, resistente a la corrosión y a altas temperaturas. Debido a sus excelentes propiedades es utilizado con frecuencia en la industria química, ya que tiene la prioridad de poder alearse con muchos metales (superaleaciones) con el objeto de producir nuevos materiales metálicos adecuados para resistir condiciones extremas a altas temperaturas, consiguiendo mejorar las características de tracción, fluencia, fatiga y estabilidad superficial del material, por tal motivo este tipo de material es comúnmente utilizado en intercambiadores de calor debido a su alta conductividad térmica y a su buena resistencia a la corrosión [64].

Con respecto a lo anterior expuesto se ha creado un tipo de materiales denominados recubrimientos los cuales son extensivamente investigados por su alto índice de absortividad, su baja emisividad en el infrarrojo y su buena estabilidad térmica para aplicaciones de mediana y alta temperatura [65]. Un cermet es una composición metal-dieléctrico en el que el metal está incrustado en la matriz dieléctrica de un óxido, nitruro u oxinitruro, por

lo que debe tener características cerámicas en el espectro visible y propiedades metálicas en el infrarrojo; de manera que generalmente es utilizado también en estructuras multicapa.

El espesor de la película, los componentes y la fracción volumétrica del metal, así como el tamaño de las partículas, la forma y la orientación, pueden afectar la absorptividad y emisividad de los recubrimientos. Los recubrimientos más gruesos y los tamaños de partícula más pequeños son beneficiosos para una alta absorción en el rango visible.

Con un aumento en el radio de la partícula, hay un cambio de la absorción y dispersión visibles, resultando en una absorción más baja. La emisión térmica en el infrarrojo puede disminuirse disminuyendo el espesor del revestimiento y aumentando la concentración metálica [66]. Estos factores son cruciales para optimizar la selectividad del recubrimiento. También es posible mejorar el desempeño del recubrimiento depositando capas antirreflejantes sobre ella.

Ahora bien, Para tener una idea de las temperaturas a las cuales los nitratos se descomponen en óxidos se realizó un análisis de termogavimetría (TGA) a las sales precursoras Figura 15 y Figura 18, en la cual se puede observar que las sales de Acetato de níquel y de cloruro de aluminio se descomponen en óxidos a temperaturas mayores a 400°C.

Posteriormente se preparó la solución precursora alcohólica homogénea que contiene los nitratos de Ni y Al juntos calculando la masa del precursor a través de la ecuación 4. Debido a la gran cantidad de parámetros de depósito, se optó por tener en cuenta los parámetros referenciados en la Tabla 2 variando de esta forma el porcentaje de concentración de las sales en la solución precursora.

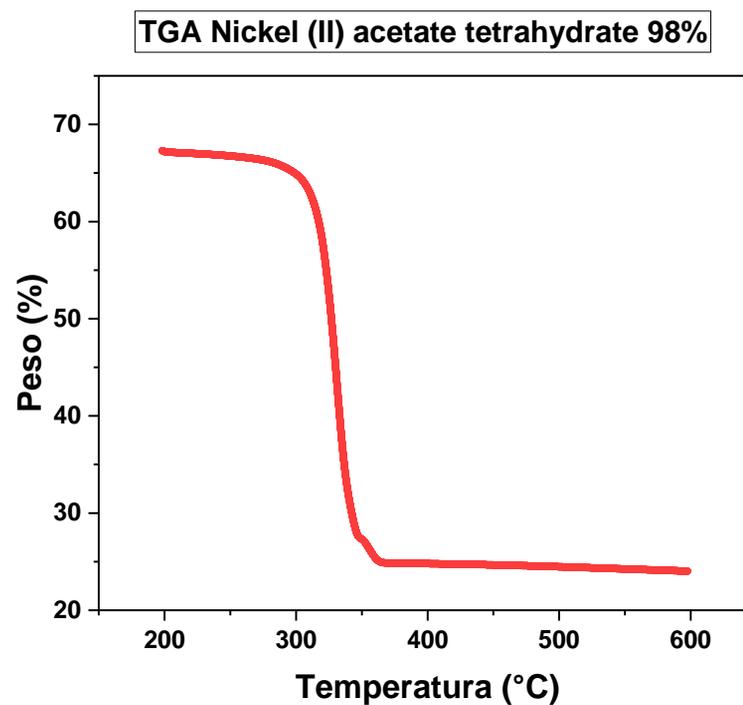


Figura 17 Análisis Termogavimetrico para el Acetato de níquel

Se realizaron en primera instancia tres depósitos a unas concentraciones de 70 %Ni, 60 %Ni y 50 %Ni obteniendo sus espectros de reflectancia Figura 19 observando que las muestras realizadas a un flujo de 6l/min permitieron la disminución notoria del espectro de reflectancia del sustrato (aluminio pulido) manteniendo un porcentaje promedio de 23 %. Seguidamente se les tomo composición a las mismas por medio del equipo Figura 14 probando que aunque se manejaron diferentes concentraciones para Níquel se observa que no hay presencia de Níquel en las diferentes muestras

Tabla 5, para lo cual se decide volver a depositar con el fin de poder corroborar la información (ya que debería existir Níquel en las muestras debido al comportamiento de los espectros de reflectancia).

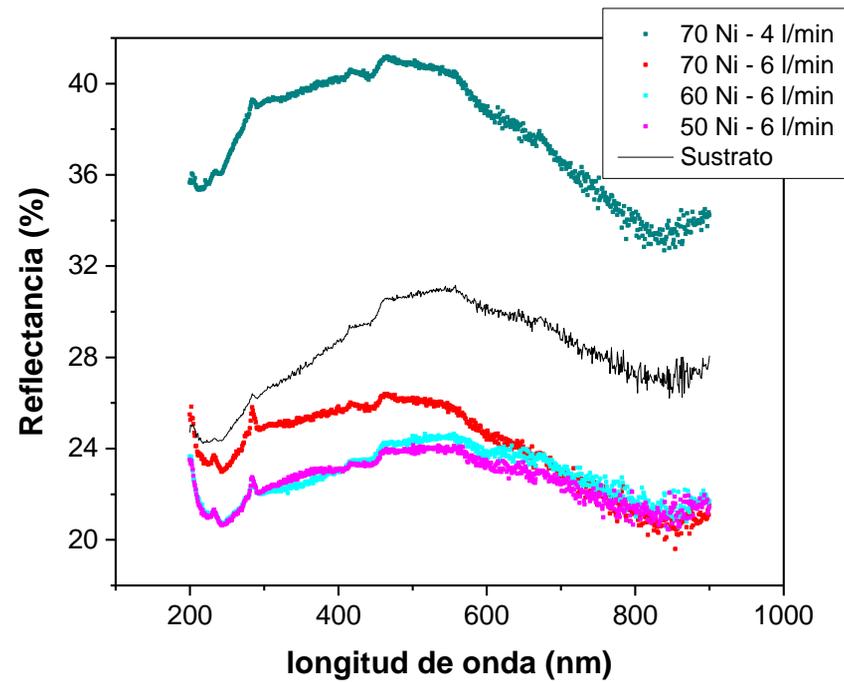


Figura 18 Comportamiento del espectro de reflectancia para muestras de cloruro de aluminio y acetato de níquel.

70% Ni -30%Al				
Element	[wt.%]	[norm. wt.%]	[norm. at.%]	Error in wt.%
Aluminium	89,0	88,6	81,0	12,4
Oxygen	8,5	8,5	13,0	4,2
Carbon	2,9	2,9	6,0	3,0

60%Ni-40%Al				
Element	[wt.%]	[norm. wt.%]	[norm. at.%]	Error in wt.%
Aluminium	74,7	31,7	46,6	10,5
Oxygen	20,3	8,6	21,3	9,4
Carbon	2,1	0,9	3,0	2,7

50%Ni-50% Al				
Element	[wt.%]	[norm. wt.%]	[norm. at.%]	Error in wt.%
Aluminium	85,2	83,2	73,4	11,9
Oxygen	13,8	13,5	20,1	6,2
Carbon	3,4	3,3	6,5	3,2

Tabla 5 Composición de muestras al variar la concentración del acetato de níquel en las mismas

En la Figura 20 se muestra el comportamiento de la emisividad para las diferentes muestras al variar la concentración del material obteniendo valores entre un rango de (0,14 – 0,22) muy altos en comparación a los reportados en la literatura (0.06 y 0.1), de esta forma se observa que la presencia

del oxígeno disminuye para una concentración de 70 %Ni mientras que para concentraciones de 60 %Ni y 50 %Ni sus valores son próximos tanto en porcentaje de oxígeno como en su comportamiento del espectro de reflectancia identificando así en los dos valores una diferencia de tan solo 6 % , esto permite en gran medida que se afecte el comportamiento de la emisividad así como la textura de la superficie especialmente en metales y en nuestro caso al realizar un pulimiento de la superficie del sustrato se generan estrías o pequeñas ranuras que hacen que el valor varíe a lo largo de la muestra.

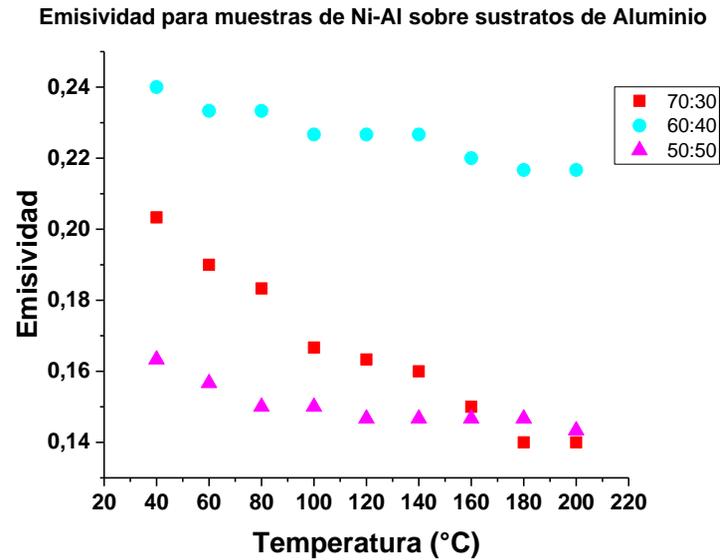


Figura 19 Comportamiento de la Emisividad en muestras al variar concentración de acetato de níquel

En la Figura 21 se muestra los espectros realizados para las diferentes muestras observando una tendencia de disminución del espectro de reflectancia en comparación a la del sustrato a medida que se aumentaba la concentración del níquel; ahora bien, cabe resaltar que las muestras que presentaron un mejor comportamiento son aquellas en las que se obtuvieron porcentajes menores de reflectancia.

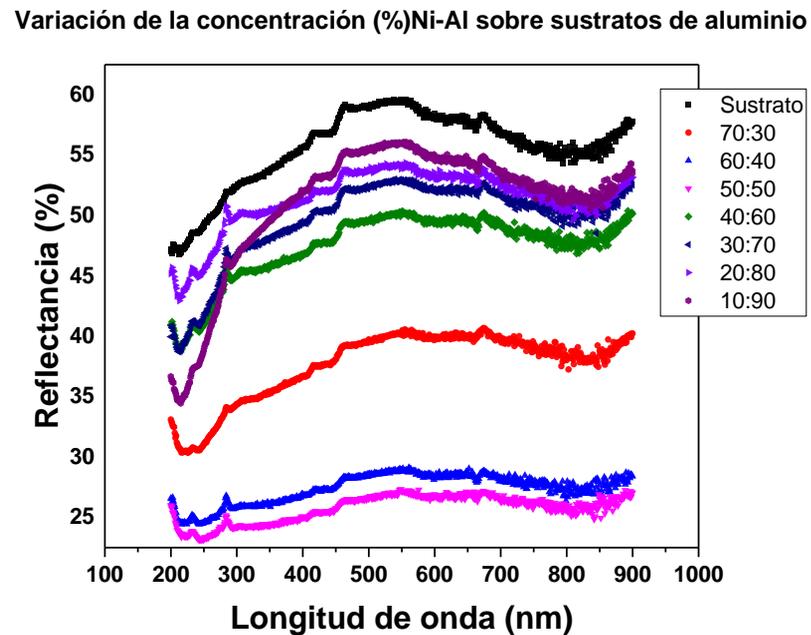
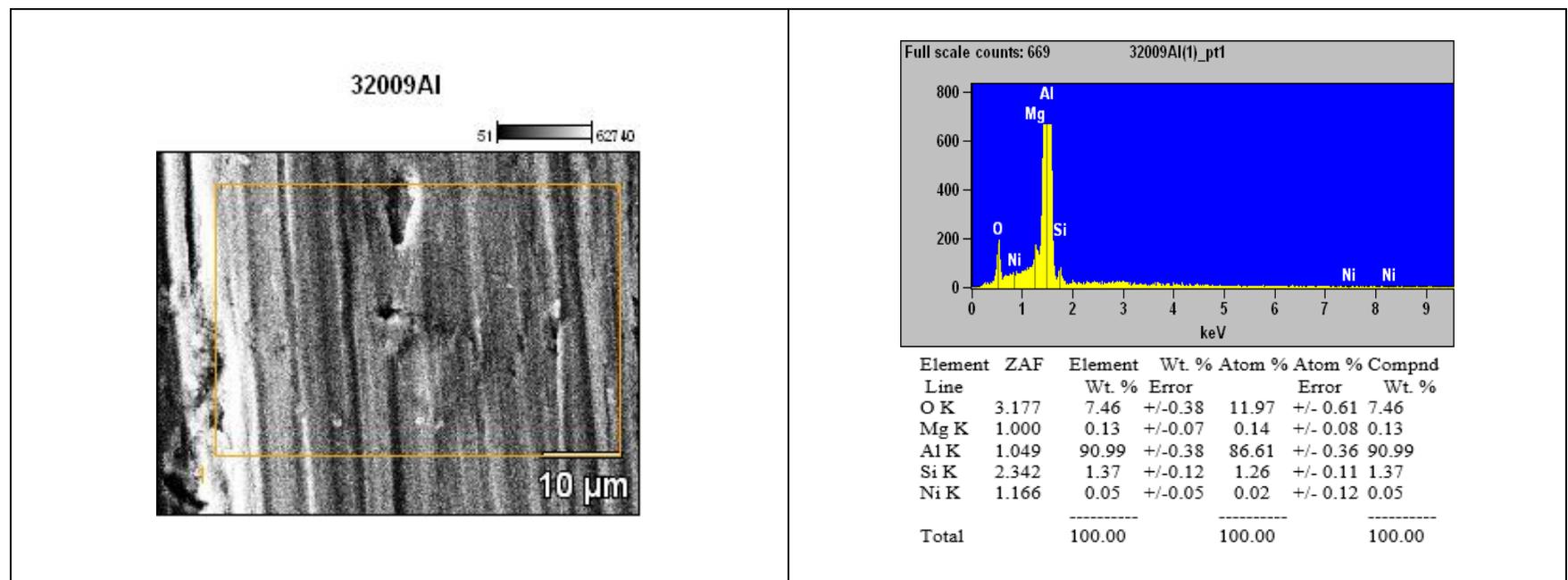


Figura 20 Comportamiento del espectro de reflectancia al variar concentración de acetato níquel

Con el fin de poder comparar y corroborar la composición para los recubrimientos realizados en primera y segunda instancia con concentraciones de 70 %Ni, 60 %Ni y 50 %Ni (30 009 Al, 30 010 Al, 30 011 Al respectivamente) se le realizaron SEM Y EDAX , en la Figura 21 se observa que aunque varía su espectro de reflectancia existe una aparición casi nula del níquel con porcentajes de 0 ,05% , 0,5% y 0,48% respectivamente Figura 22 lo que nos permite aludir este comportamiento a la influencia de la velocidad de crecimiento para cada tipo de material, es decir que aunque se haya depositado en la temperatura adecuada para cada material la velocidad de depósito del aluminio como del níquel es diferente lo que no permite que el níquel alcance a reaccionar sobre la superficie del sustrato llegando quizás incluso a evaporarse antes de tocar la superficie del mismo sufriendo así una pérdida del material en la atmosfera, se debe agregar que lo anterior mencionado se justifica a través de tres películas realizadas teniendo los mismo parámetros pero realizando la primera 10 capas de Níquel-Alúmina, la segunda con 4 capas de Níquel y la tercera 4 capas de Alúmina sobre sustratos de aluminio respectivamente (32 012Al , 32 023Al y 30 024Al) , observando en la Figura 23 que para la muestra de 32 012 Al que corresponde a la “película de Níquel Alúmina” no se observa el crecimiento del níquel sobre el sustrato obteniendo un porcentaje rescindido del mismo de tan solo 0,38% pero un porcentaje significativo para la alúmina con un valor de 88.46% , para la segunda muestra 32 023Al que corresponde a la “película de níquel” no se observa la presencia del mismo sobre el sustrato evidenciando una pérdida total del material (porcentaje nulo) , para la tercera muestra 30 024Al que corresponde a película de Alúmina se evidencia la presencia del material sobre el sustrato teniendo un porcentaje de 96,16 % , lo que nos permite afirmar lo mencionado.

No obstante en la Figura 24 se presenta el comportamiento de la radiación solar global definida también como la radiación total para las diferentes muestras realizadas al momento de variar el porcentaje de concentración del Níquel el cual nos permite conocer el comportamiento de la película en el momento de poder captar la radiación directa y difusa entendiendo la primera como aquella radiación que llega directamente del Sol sin haber sufrido cambio alguno en su dirección la cual se caracteriza por proyectar una sombra definida de los objetos opacos que la interceptan, la segunda ocurre cuando una parte de la radiación que atraviesa la atmósfera es reflejada por las nubes o absorbida por éstas. Esta radiación va en todas direcciones a cauda del efecto producido por las reflexiones y absorciones, no sólo de las nubes sino de las partículas de polvo atmosférico, montañas, árboles, edificios, el propio suelo, etc. Este tipo de radiación se caracteriza por no producir sombra alguna respecto a los objetos opacos interpuestos. Las superficies horizontales son las que más radiación difusa reciben, ya que ven toda la bóveda celeste, mientras que las verticales reciben menos porque sólo ven la mitad.



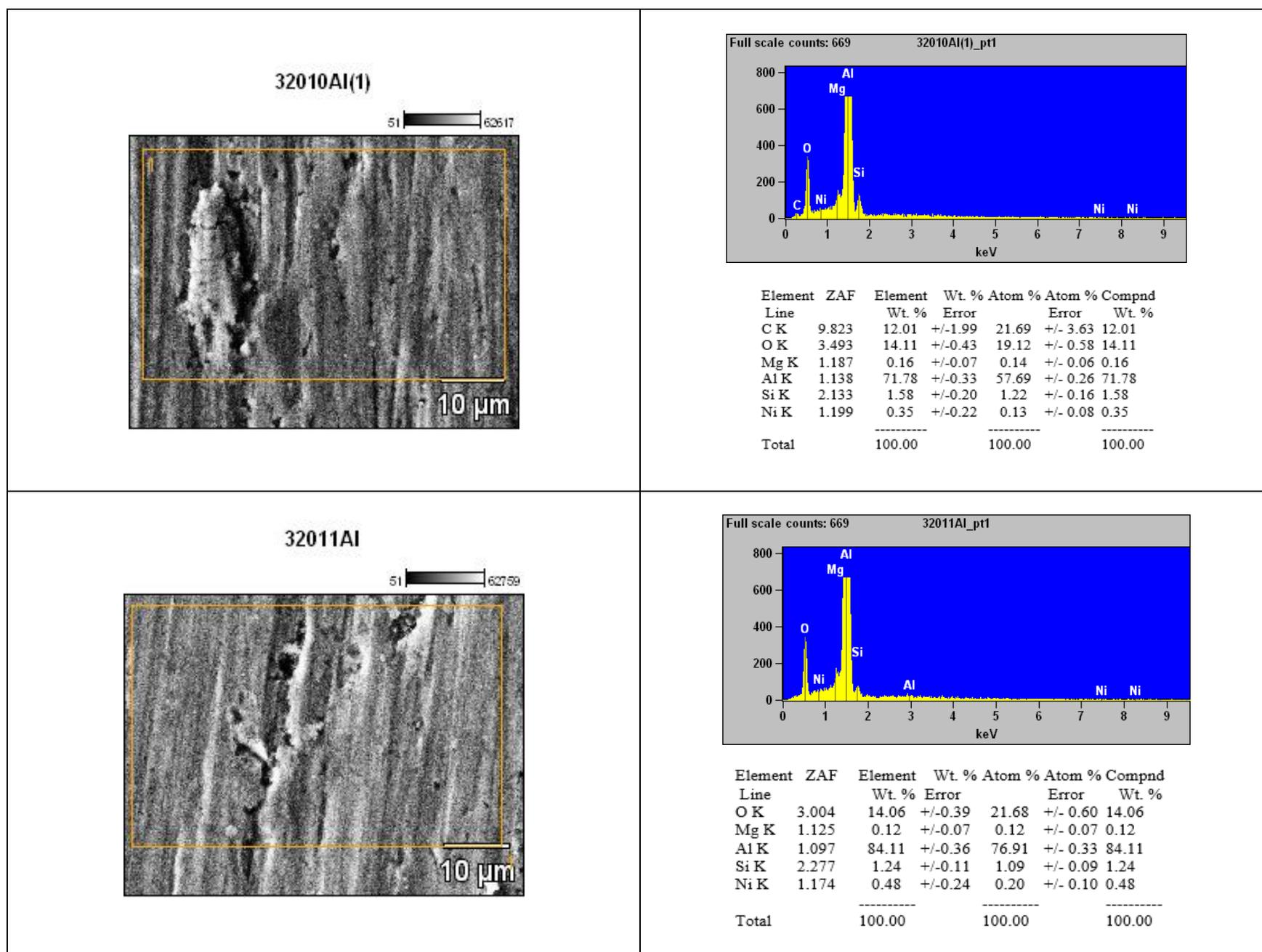
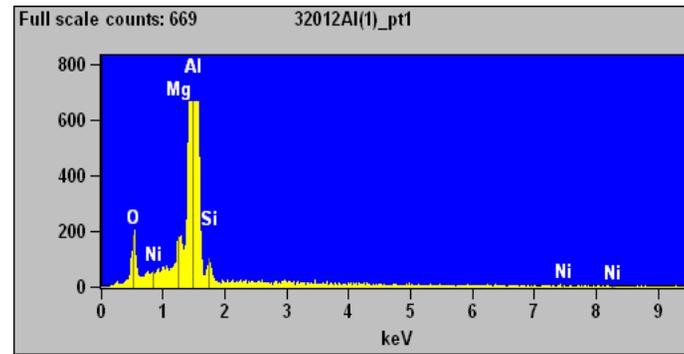
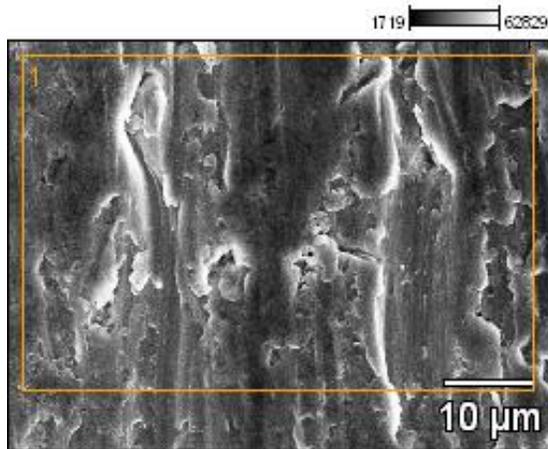


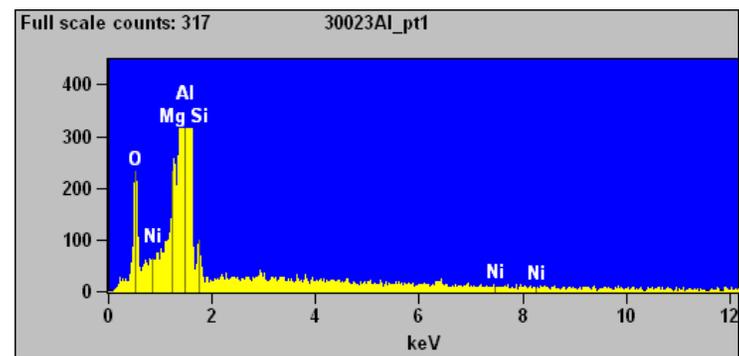
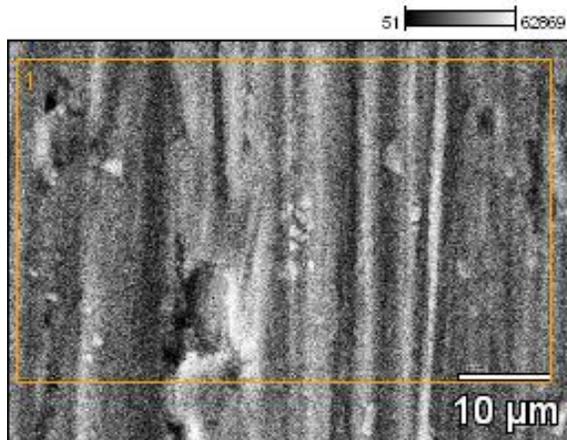
Figura 21 Micrografías de muestras al variar la concentración de acetato de níquel

32012Al(1)



Element	ZAF	Element	Wt. %	Atom %	Atom %	Compnd
Line		Wt. %	Error		Error	Wt. %
O K	3.141	8.65	+/-0.38	13.79	+/- 0.61	8.65
Mg K	1.071	0.73	+/-0.08	0.76	+/- 0.08	0.73
Al K	1.071	88.46	+/-0.38	83.66	+/- 0.36	88.46
Si K	2.320	1.79	+/-0.12	1.62	+/- 0.11	1.79
Ni K	1.167	0.38	+/-0.27	0.16	+/- 0.12	0.38
Total		100.00		100.00		100.00

30023Al



Element	ZAF	Element	Wt. %	Atom %	Atom %	Compnd
Line		Wt. %	Error		Error	Wt. %
C K	11.567	9.72	+/-1.48	18.11	+/- 2.75	9.72
O K	4.681	12.33	+/-0.44	17.25	+/- 0.61	12.33
Mg K	1.246	0.32	+/-0.06	0.30	+/- 0.05	0.32
Al K	1.161	76.66	+/-0.28	63.58	+/- 0.24	76.66
Si K	3.041	0.96	+/-0.09	0.77	+/- 0.07	0.96
Ni K	1.139	0.00	+/-0.00	0.00	---	0.00
Total		100.00		100.00		100.00

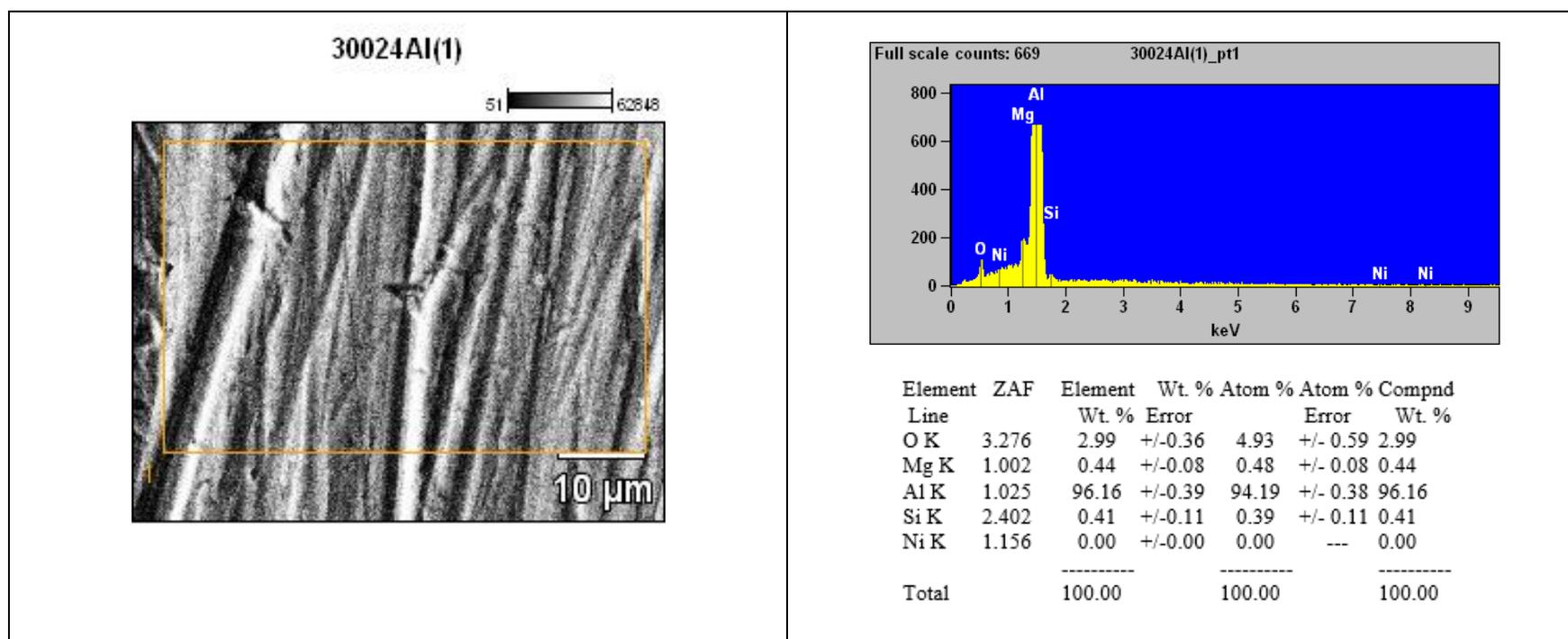


Figura 22 Micrografías de muestras de 10 capas de níquel- alumina, la segunda de níquel solo y la tercera de cloruro de aluminio solo sobre sustratos de aluminio

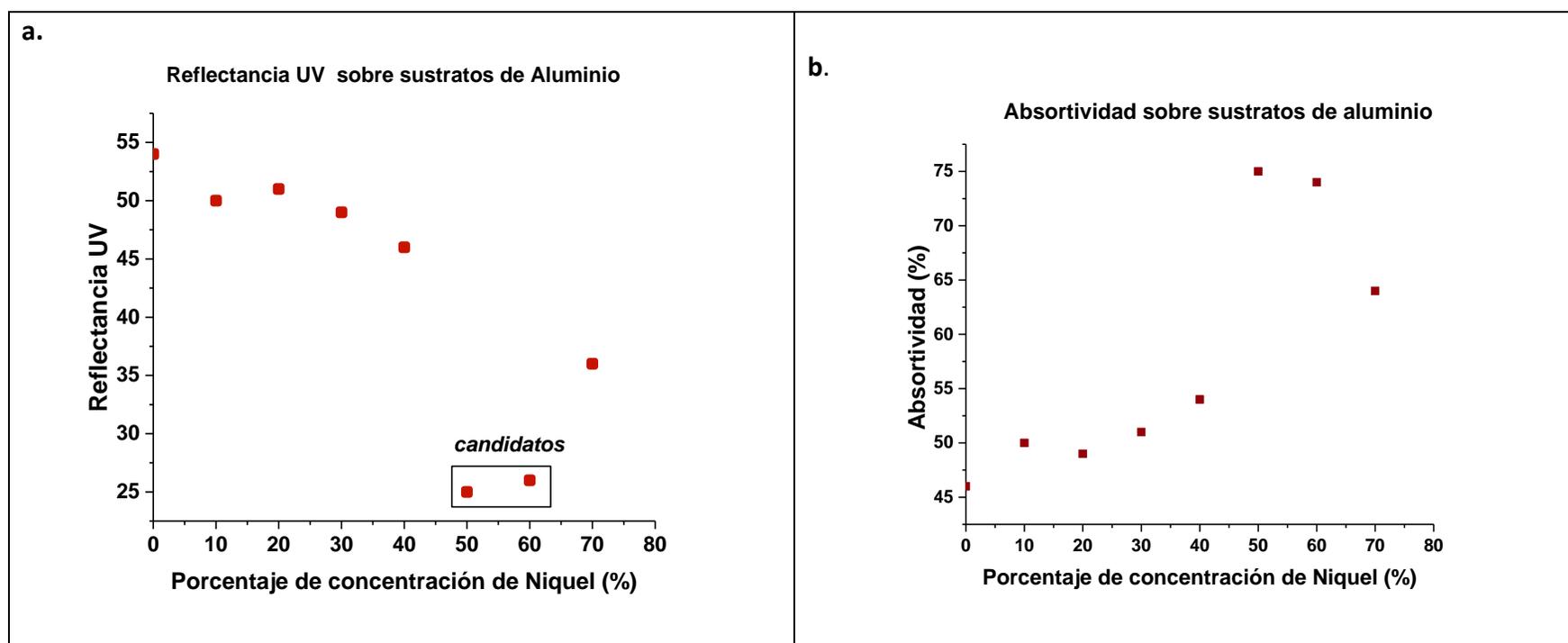


Figura 23 a. Comportamiento de la reflectancia UV al variar concentración de acetato de níquel sobre sustratos de aluminio y b. comportamiento de la absorptividad al variar concentración de acetato de níquel sobre sustratos de aluminio

En consecuencia a lo anterior expuesto se decidió realizar 4 películas de porcentaje de concentración 70 %Ni, 50 %Ni , 30 %Ni y 10 %Ni manteniendo los mismos parámetros de depósito Tabla 2 con el fin de evidenciar el comportamiento de las mismas sobre sustratos de cobre (Cu). En la Figura 25 se presenta las películas sintetizadas observando una variación en cuanto al color sobre la superficie del sustrato, en cuanto al comportamiento del espectro de reflectancia de las muestras en comparación al espectro del sustrato pulido se observa que en un rango de longitud

de 200nm- 400 nm aumenta los espectros de las muestras significativamente con respecto al patrón de referencia (sustrato) y aparecen pequeñas ondulaciones (interferencias) que pueden ser aludidas al cambio de color que existe en estas, ahora bien, para un rango de longitud de onda de 400nm- 900nm obtenemos un comportamiento de disminución del espectro de las muestras en comparación a la del sustrato pero entre menos sea la concentración el comportamiento es casi el mismo al patrón de referencia (sustrato de cobre).

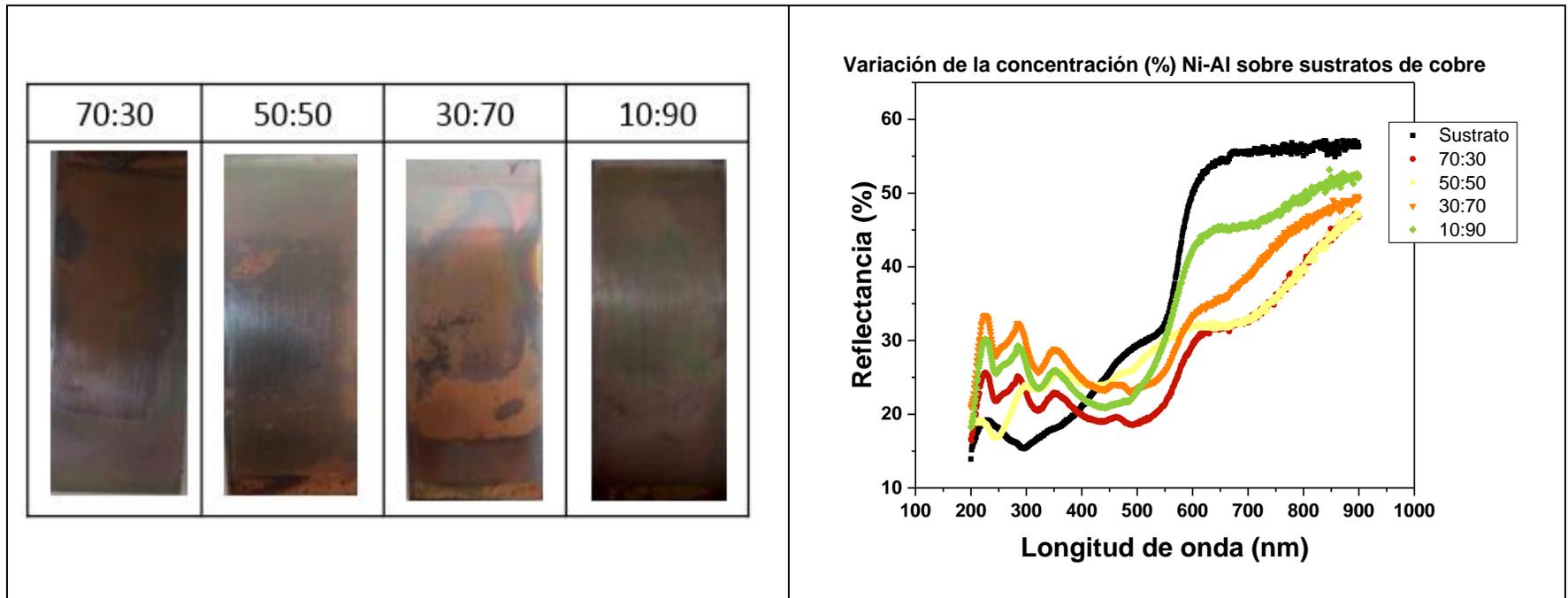


Figura 24 placas de películas sintetizadas (izquierda) y espectro de transmitancia sobre cobre al variar concentración de acetato de níquel (derecha)

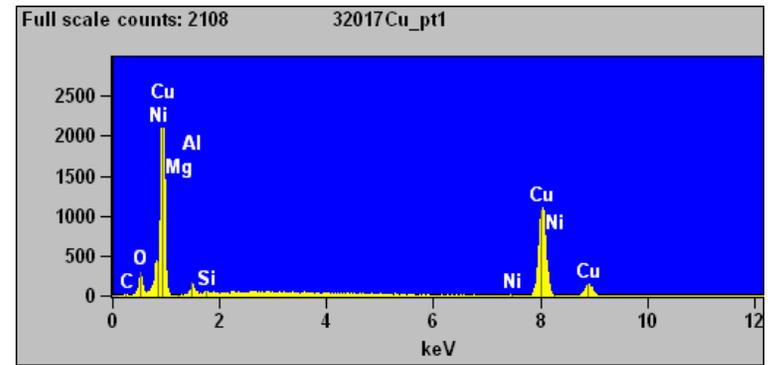
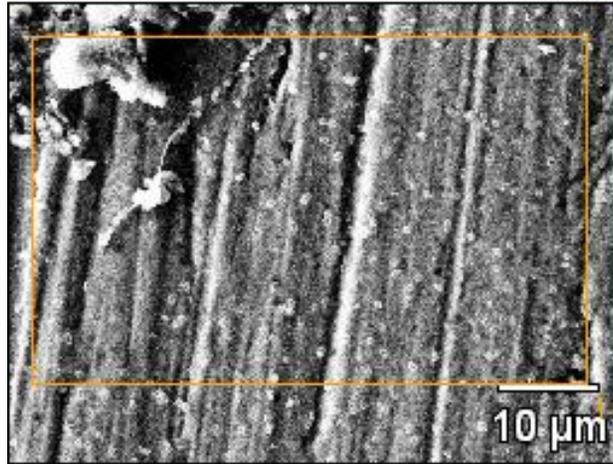
A las muestras (32 017 Cu, 32 019Cu, 32 020 Cu) que corresponde a porcentajes de concentración de 70 %Ni, 30 %Ni, 10 %Ni respectivamente se les realizaron SEM y EDAX con el fin de conocer su comportamiento, observando que aunque se varié la concentración de níquel no se evidencia de manera significativa sobre la superficie del sustrato lo cual impide el crecimiento del material sobre el mismo.

De esta forma Comparando los resultados obtenidos tanto para los sustratos de aluminio y cobre no hubo crecimiento del níquel en ninguna de las muestras. Se aprecia también que existe un leve incremento del porcentaje atómico del aluminio en las diferentes muestras lo que puede significar que se depositó una pequeña cantidad de aluminio durante el proceso de CVDA.

En las Figura 22, Figura 23 y Figura 26 se muestran los diferentes resultados en cuanto a las micrográficas realizadas por SEM donde se logran observar que hay unas pequeñas estructuras del tipo de “nanobarillas”, cabe resaltar que la presencia de este tipo de estructuras pueden ser tanto del material depositado como también se puede presumir que son partículas del propio sustrato que se generaron en el proceso de pulido del sustrato antes de realizar el depósito.

32017Cu

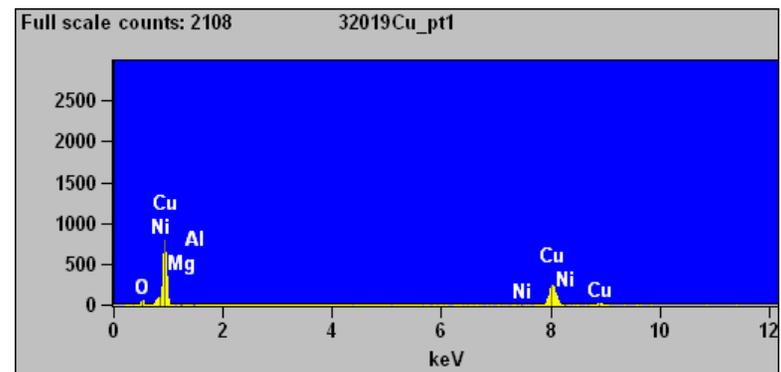
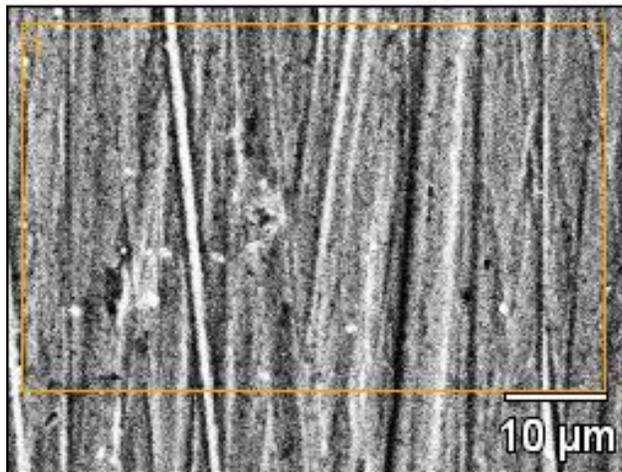
51 62821



Element	ZAF	Element	Wt. %	Atom %	Atom %	Compnd
Line		Wt. %	Error	Error	Wt. %	
C K	6.032	5.62	+/-0.97	18.33	+/- 3.20	5.62
O K	3.195	11.34	+/-0.26	27.76	+/- 0.63	11.34
Mg K	5.664	0.00	+/-0.00	0.00	---	0.00
Al K	3.686	2.91	+/-0.17	4.23	+/- 0.25	2.91
Si K	2.627	0.36	+/-0.08	0.50	+/- 0.11	0.36
Ni K	0.974	0.04	+/-0.04	0.03	+/- 0.10	0.04
Cu K	1.061	79.73	+/-1.02	49.15	+/- 0.63	79.73
Total		100.00		100.00		100.00

32019Cu

51 62938



Element	ZAF	Element	Wt. %	Atom %	Atom %	Compnd
Line		Wt. %	Error	Error	Wt. %	
O K	2.836	11.05	+/-0.54	32.84	+/- 1.62	11.05
Mg K	5.606	0.33	+/-0.26	0.64	+/- 0.53	0.33
Al K	3.887	0.18	+/-0.18	0.31	+/- 0.33	0.18
Ni K	0.988	0.34	+/-0.34	0.28	+/- 0.30	0.34
Cu K	1.035	88.11	+/-2.34	65.93	+/- 1.75	88.11
Total		100.00		100.00		100.00

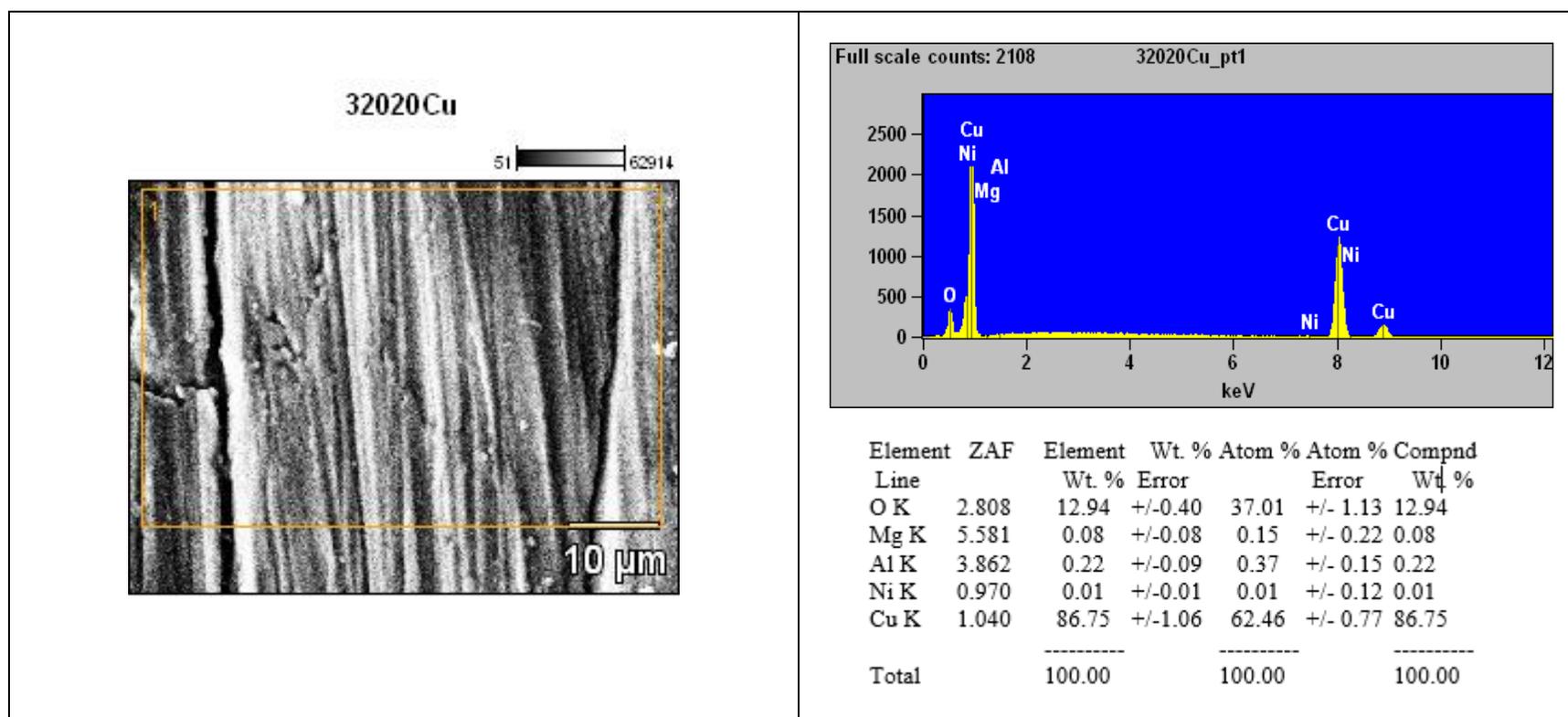


Figura 25 Micrografías de muestras al variar concentración de acetato de níquel sobre sustratos de cobre

En la Figura 27 se expone el comportamiento de la radiación solar global, medida de importancia ya que nos permite conocer el flujo de energía emitida por el sol y recibida en una determinada unidad área, en nuestro caso sobre las películas realizadas que tienen como objetivo un aprovechamiento de la misma al momento de ser capaz de absorber su calor y transmitirlo a un fluido.

En cuanto a las micrografías Figura 22, Figura 23 y Figura 26 que corresponden a las de aluminio y cobre respectivamente se evidencia en ambas pequeñas grietas y estrías que son aludidas al proceso de pulimento de la superficie. Por otro lado se puede evidenciar que las películas depositadas , a nivel nanometrico no presentan de manera significativa estructuras granulares pero en las de cobre se alcanzan a observar la formación de pequeñas partículas (poco crecimiento del material) sobre la superficie del sustrato en comparación a las de aluminio comportamiento que nos permite entender la variación en cuanto a color de la superficie del cobre que se puede aludir principalmente a la presencia del oxígeno (oxidación) sobre las muestras, además cabe resaltar la poca formación de poros que de alguna manera impide la formación de zonas amorfas donde se pueda adherir o acumular el níquel.

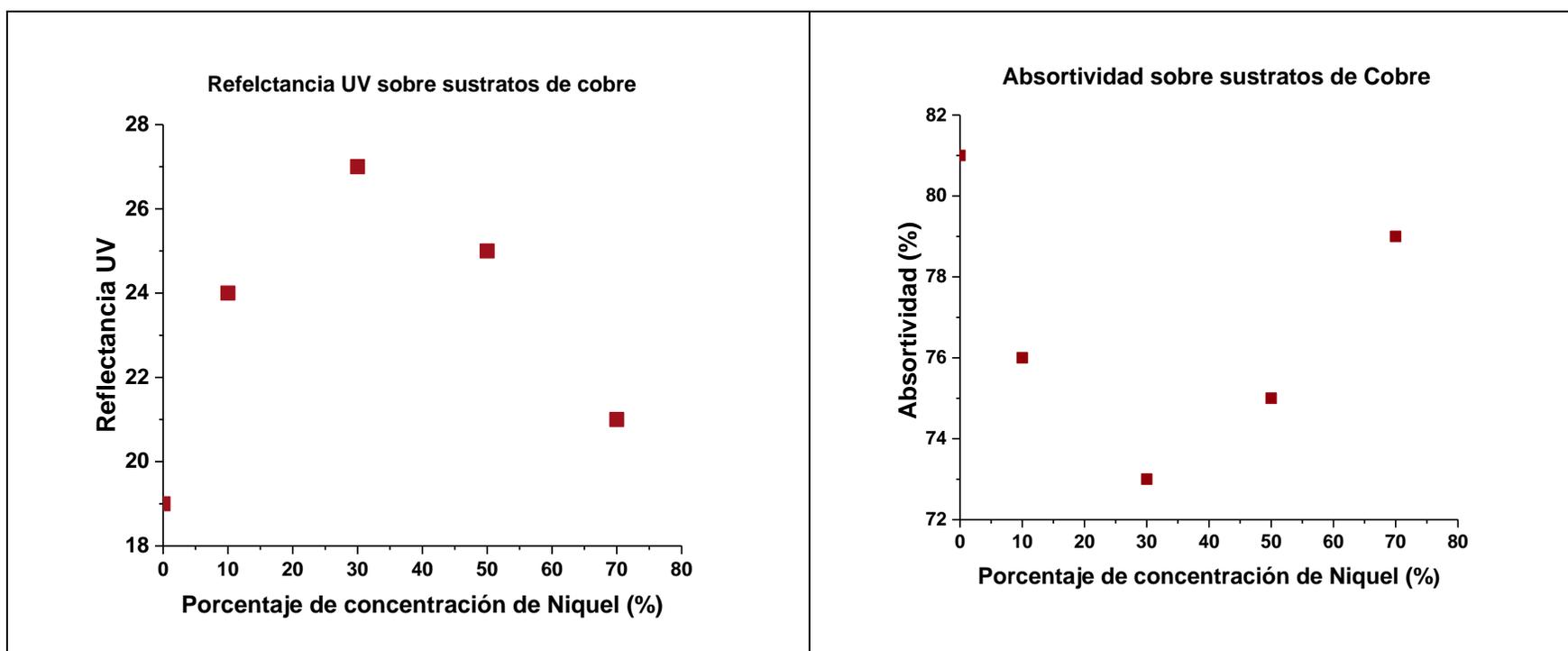


Figura 26 a. Comportamiento de la reflectancia UV al variar concentración de acetato de níquel sobre sustratos de cobre y b. comportamiento de la absorbividad al variar concentración de acetato de níquel sobre sustratos de cobre

Finalmente podemos decir que aunque se realizaron varias películas con diferentes características es decir (variación de porcentaje de concentraciones de níquel) tanto para sustratos de aluminio y cobre e inclusive la realización de las mismas de manera independiente (Níquel y Alúmina) no se logró el crecimiento del níquel aunque se hayan aplicado varias capas lo cual nos lleva a pensar que la velocidad al ser unos de los parámetro críticos para el crecimiento de las películas delgadas mediante esta técnica no era la adecuada en este caso para este tipo de material, pensando así que si se lograra depositar a menor velocidad y aumentando el número de capas se pudiesen recubrimientos de aluminio-níquel sobre los sustratos de aluminio y de cobre. Esta experiencia nos permite confirmar que para cada material que se desee depositar es necesario conocer la cinética de depósito debido a que los parámetros que funcionan para uno no necesariamente son adecuados para otros debido a que el tiempo de crecimiento o temperatura de sintetización de todos los materiales no es el mismo.

6. CONCLUSIONES

Con respecto a las películas de alúmina se logró realizar un proceso sistemático que permitió identificar las variables de depósito influyentes determinando así, que independientemente del tiempo de exposición de la película a una temperatura constante (contacto permanente de la muestra con la placa calefactora del equipo que implementa la técnica CVDAA del grupo de investigación GIMM de la UTP) su espectro de reflectancia no varía es decir que no influye en sus propiedades ópticas, ahora bien cabe resaltar que si desea disminuir su porcentaje de reflectancia es necesario realizar más números de capas teniendo en cuenta que los parámetros de depósito óptimos para este tipo de material son : temperatura del horno 400°C, flujo de aire 4 l/min, velocidad de la tobera 0,3 cm/min, temperatura del horno de aire 200 °C, solvente etanol.

Las muestras depositadas de cloruro de aluminio y acetato de níquel sobre sustratos de Aluminio y Cobre se observa en primera instancia una variación en el espectro de reflectancia al variar la concentración de los dos materiales (Níquel y Alúmina), identificando que a menores cantidades de Níquel (mayor Alúmina) el espectro es cercano a la del sustrato a partir del 30% de Níquel. Así mismo, las muestras que posee unos porcentajes de concentración (70-60-50 % Ni) fueron reproducidas bajo las mismas condiciones de depósito observándose repetibilidad con respecto al espectro de reflectancia.

En cuanto a las muestras depositadas sobre cobre se observa en su espectro unas ondulaciones (interferencias), que pueden ser relacionadas con la variación de color que existe en la superficie del sustrato. Cabe señalar que tanto las muestra depositadas sobre Aluminio como de cobre sus espectros de reflectancia se ven influenciados por las condiciones de pulimento de la superficie por lo cual es conveniente lijarlos bajo los mismos parámetros de trabajo.

Con respecto a la composición determinada por EDS se observa en ambos procesos (sustratos de aluminio y cobre) la existencia muy baja de porcentaje de níquel sobre las muestras manejando rangos entre 0,01 % - 0,48% , independiente de la concentración del material sobre las películas. Este comportamiento puede ser atribuido al bajo grosor de las películas y por lo tanto la de técnica de caracterización penetra hasta el sustrato; sin embargo, usando espectroscopia óptica se observa claramente el cambio de los espectros de reflectancia en función de la concentración de acetato de níquel. Para corroborar esta hipótesis se hace necesario usar otras técnicas de caracterización como rayos X rasante, espectroscopia de rayos X. Otra posibilidad es que las condiciones de depósito para este material no fueran las adecuadas, principalmente la velocidad de la tobera y el flujo del aire de arrastre que influye significativamente en la velocidad de crecimiento de la película. También se piensa en la posibilidad que el tipo de solvente utilizado no fue el adecuado, para lo cual es necesario preparar soluciones disueltas en etanol con agua desionizada o en metanol.

Los valores de absorptancia calculados a partir de los espectros de reflectancia son superiores al 70% para los diferentes recubrimientos independiente del sustrato utilizado, lo cual permiten ser considerados como absorbedores selectivos si es posible aumentar por lo menos en un 10% su valor a partir de la optimización de los parámetros de depósito.

Los valores de emisividad térmica para las muestras (70 %, 50 % Ni) sobre sustratos de aluminio fueron menores al 20 % siendo comparable a lo reportado en la literatura pero que son necesarios mejorarlos es decir obtener una disminución en ellos alrededor del 5 % , con el fin de mejorar su aplicación en colectores solares planos.

7. ANOTACIONES, RECOMENDACIONES PARA TRABAJOS FUTUROS Y PERSPECTIVAS

- Para futuros trabajos con alúmina sería conveniente el estudio de más variables de depósito con el fin de observar su posible influencia o no en las propiedades ópticas del material.
- Al momento de realizar el pulimiento a la superficie del sustrato si es necesario, es importante llevarlo a cabo bajo las mismas condiciones, ya que es fundamental ejecutar este proceso de la manera más sistemática posible debido a la influencia que este tiene sobre las propiedades ópticas del objeto (sustrato).
- Si se quisieran sinterizar más recubrimientos de Níquel- Alúmina, un proceso que podría funcionar es realizar una concentración de relación 1:1 en cuanto al solvente de la solución precursora disolviendo en etanol y agua desionizada, además se podría variar la molaridad para los materiales utilizados (Níquel, Alúmina) o realizar capas independientes de alúmina y de níquel sobre el mismo sustrato.
- El equipo puede servir para depositar películas delgadas con aplicaciones en diversos campos. Por ejemplo, se podrían sintetizar películas delgadas con propiedades de semiconductores, con propiedades selectivas solares o con propiedades magnéticas que pueden ser estudiadas y empleadas en una gran gamma de procesos y dispositivos

BIBLIOGRAFIA

Bibliografía

- [1] A. M.J., Láminas delgadas y recubrimientos, Madrid: Consejo Superior de Investigaciones Científicas , 2003.
- [2] S. S . (n.d), Tecnicas de deposito y caracterizacion de (cvd).
- [3] H. O. Pierson, Handbook of chemical vapor deposition (CVD), New York: Publishing, W. A., 1999.
- [4] Energias Renovables, «Energia Solar Termica vs Fotovoltaica,» 2017.
- [5] L. Filipovic, «Modeling Spary Pyrolysis Deposition,» *proceedings of the World Congress on Engineering*, vol. II, 2013.
- [6] Y. Zhu, «A superhydrophobic solar selective absorber used in flat plate solar collector,» *Royal Society of Chemistry*, vol. 7, p. 54, 2017.
- [7] P. Y. H. Shelke, «Synthesis, caracterizacion and optical properties of selective Co₃O₄ films 1-D interlinked nanowires prepared by spray pyrolysis technique,» vol. 112, pp. 542-549, 2013.
- [8] A. & B. K. A. Addolahzadeh Ziabari, «optical properties and thermal stability of solar selective absorbers based on co-al₂O₃ cermets,» *Chinese Journal Of Physics*, vol. 55, nº 3, pp. 876-885, 2017.
- [9] M. A. & D. A. Ienei E, «Influence of Spray Pyrolysis deposition parameters on the optical proprieties of porous Alumina Films,» *Energy procedia*, vol. 48, pp. 97-104, 2014.
- [10] E. I. & D. A. Ienei, «Synthesis of Alumina thin films by spray pyrolysis,» *Revue Roumaine de Chimie*, vol. 55, nº 3, pp. 161-165, 2010.
- [11] A. R. R. D. ., E. R. B. ., J. M. F. & L. Cuevas, «Spectrally selective CuS solar absorber coating on stainless steel and aluminum,» *Surface and interface Analysis*, vol. 48, nº 7, pp. 649-653, 2016.
- [12] M. I. L. & D. A. Dudita, « Influence of solvents on properties of solar selective coatings obtained by spray pyrolysis,» *Bulletin of Materials Science*, vol. 35, nº 6, p. 997–1002. , 2012.
- [13] T. & J. R. R. V. Vasantha Malliga, «Preparation and characterization of nanographite- and CuO-based absorber and performance evaluation of solar air-heating collector,» *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 129, nº 1, p. 233–240., 2017.
- [14] M. I. E. B. C. & D. A. Voinea, «Solar Selective Coatings Based on Nickel Oxide Obtained via Spray Pyrolysis.,» *ournal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 9, nº 7, p. 4279–4284, 2009. .
- [15] A. & R. S. M. Bagheri Khatibani, «Spray pyrolytically grown NiAlO_x cermets for solar thermal selective absorbers: Spectral properties and thermal stability.,» *Bulletin of Materials Science*, vol. 39, nº 1, p. 97–107., 2016)..
- [16] E. I. L. C. C. & D. A. (. Ienei, «Characterization of Al/Al₂O₃/NiO_x solar absorber obtained by spray pyrolysis.,» *Solid State Sciences*, vol. 12, nº 11, p. 1894–1897., 2010.

- [17] S. .. press, Semiconductor materials, 1996. .
- [18] H. Rodríguez Murcia, «"Desarrollo de la energía solar en Colombia y sus perspectivas",» *Revista de ingeniería*, vol. 28, p. 84, 2009.
- [19] C. Energia, «Colectores solares,» Lima, 2016.
- [20] «Energía solar,» 31 mayo 2018. [En línea]. Available: <https://solar-energia.net/definiciones/colector-solar.html>. [Último acceso: junio 2018].
- [21] L. E. D. D. O. B. G. E. & D. O. J. Fauroux, « Modelado y análisis económico de colectores solares planos,» *Revista Digital del Departamento de Investigaciones Tecnológicas de la Universidad Nacional de La Matanza*, vol. 1, nº 1, pp. 1-14 , 2016.
- [22] M. loureiro, «PROPIEDADES ÓPTICAS DE MATERIALES UTILIZADOS EN PROCESOS TERMICOS DE ENERGIA SOLAR».
- [23] G. H. Ortiz, *Superficies selectivas*.
- [24] Z. J. a. R. L. Li Z, «Aqueous solution-chemical derived Ni–Al₂O₃ solar selective absorbing coatings,» *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 105, pp. 90-95, 2012.
- [25] H. Tabor, Solar Energy.
- [26] K. M. G. C. a. Z. R. Feng Cao, «A review of cermet-based spectrally selective solar absorbers,» *Energy Environ*, vol. 7, p. 1615, 2014.
- [27] R. A. B. H. G. Craighead, «Optical properties of selectively absorbing Ni/Al₂O₃ composite films,» *Applied Physics Letters*, 2008.
- [28] A. B. K. & S. M. ROZATI, «Spray pyrolytically grown NiAlO_x cermets for solar thermal selective absorbers: spectral properties and thermal stability,» *Bull. Mater*, vol. 3, nº 1, pp. 97-107, 2015.
- [29] N. S. & H. C. Barshilia, «Review of physical vapor deposited (PVD) spectrally selective coatings for mid- and high- temperature solar thermal applications,» *Solar Energy Materials and Solar Cells* , vol. 98, pp. 1-23, 2012.
- [30] C. E. Kennedy, «Review of Mid- to High- Temperature Solar Selective Absorbers,» julio 2002.
- [31] P. Z. J. ALCANIZ GARCIA CARLOS, «Recubrimiento absorbente selectivo solar y metodo de fabricacion». Patente 2316321, 1 abril 2009.
- [32] M. Rommel, «Process Heat Collectors State of the Art within Task 33/IV (Weiss/Rommel 2008),» 2008. [En línea]. Available: <https://nachhaltigwirtschaften.at/en/iea/publications/iea-shc-process-heat-collectors-2008.php>. [Último acceso: Julio 2018].
- [33] E. I. C. B. & A. D. Mihaela Voinea, «Solar Selective Coatings Based on Nickel Oxide Obtained via Spray Pyrolysis,» *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 9, pp. 4279-4284, 2009.
- [34] J. M. H. Villamar, *Energías renovables en el IIE, punto de apoyo para la transición energética de México*, Cuernavaca Morelos, Mexico: Instituto de Investigaciones Electricas, 2016.
- [35] «QUK,» 24 Mayo 2009. [En línea]. Available: <https://www.blogdequk.com/2011/05/conversion-fototermica-de-la-energia.html>. [Último acceso: mayo 2018].
- [36] U. d. Guanajuato, «Nanotecnología y sus aplicaciones,» Mexico, 2018.
- [37] J. F. P. D. & C. M. E. NIETO, «"Películas delgadas: fabricación y aplicaciones", *Cerámica y Vidrio*,» vol. 55, pp. 245-246, 1994.
- [38] A. J. M, *Laminas Delgadas y recubrimientos. preparación, propiedades y aplicaciones*, Madrid: Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 2003.

- [39] W. A. Publishing, Handbook chemical vapor deposition, New York, 1992.
- [40] B. B. d. I. Mata, «USO DE LA TECNOLOGÍA CVD (CHEMICAL VAPOR DEPOSITION) EN LA OBTENCIÓN DE NANOESTRUCTURAS DE CARBONO,» Madrid-España, 2012.
- [41] H. L. Z. T. A. P. H. S.N. Ariffin, «Aerosol-assisted chemical vapor deposition of metal oxide thin films for photoelectrochemical water splitting,» *International journal of hydrogen energy*, vol. 40, pp. 2115-2131, (2015) .
- [42] W. K. M. M. M. V. Tahir AA, « ZnFe₂O₄ thin films from a single source precursor by aerosol assisted chemical vapour deposition,» *Thin Solid Films*, p. 3664, 2010.
- [43] H. Y. J. Y. C. A. S.C. Lee, « Fabrication, characterization and photocatalytic activity of preferentially oriented TiO₂ films,» *Journal of Crystal Growth*, vol. 295, nº 1, pp. 60-68, 2016.
- [44] C. A. T. J. A. A. G. D. G. L. D. A. Vilá A., « SEM/FIB for characterization of nanosized imagers,» *Procedia Engineering*, vol. 5, pp. 697-700, 2010.
- [45] P. S. J. C. (. Hawkes, Science of Microscopy, 2007..
- [46] EQUIPO EXPERIMENTAL Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN, 2017.
- [47] «LABORATORIO DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X,» 2016. [En línea]. Available: <http://www.ugr.es/~minpet/pages/enpdf/laboratorios.pdf>. [Último acceso: agosto 2018].
- [48] «Técnicas de Caracterización conceptos generales,» [En línea]. Available: http://sedici.unlp.edu.ar/bitstream/handle/10915/2681/IV_-_T%C3%A9cnicas_de_caracterizaci%C3%B3n._Conceptos_generales.pdf?sequence=8.
- [49] E. N. Kaufmann, «Materials Characterization,» *Wiley Interscience*, p. 667, 2008.
- [50] A. Fox, Optical properties of solids, Oxford: Oxford University Press, 2008.
- [51] A. A. Hassanien, «Influence of composition on optical and dispersion parameters of thermally evaporated non-crystalline CdSe thin films,» *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 648, pp. 280-290, Agosto 2015.
- [52] K. R. & M. P. Raj, «Studies on the optical and mechanical properties of non-linear optical 3-aminophenol orthophosphoric acid (3-amphph) single crystal,» *Optik*, vol. 123, nº 12, p. 1082–1086, 2012.
- [53] S. R. A. Bagheri Khatibani, *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 363, p. 121, 2013.
- [54] A. D. E. P. G. C. S. M. I. P. L. Isac, «Tailoring alumina thin film properties using hydrophilic/hydrophobic copolymer additives,» *Physics status solid*, vol. 205, nº 10, p. 2413, 2008.
- [55] L. M. R. N. R. K.S. Shamala, «Characterization of Al₂O₃ thin films prepared by spray pyrolysis method for humidity sensor,» *el sevier*, vol. 135, pp. 552-557, 2007.
- [56] G. W. E. W. T. Bostrom, «Optimization of a solution-chemically derived solar absorbing spectrally selective surface,» *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 91, pp. 38-43, 2007.
- [57] P. S. ., J. L. ., H. V. & D. P. Nursen Avci, «Optical and structural properties of aluminium oxide thin films prepared by a non-aqueous sol-gel technique,» *SOL-GEL SCIENCE AND TECHNOLOGY*, vol. 59, pp. 327-333, 2011.

- [58] M. C. F. S. J.-S. MAguilar-Frutis, «A study of the dielectric characteristics of aluminum oxide thin films deposited by spray pyrolysis from Al(acac)₃,» *Thin Solid Films*, vol. 389, pp. 200-206, 2001.
- [59] L. I. M. I. P. AncaDuta, «Coloured Solar-thermal Absorbers – A Comparative Analysis of Cermet Structures,» *Energy Procedia*, vol. 48, pp. 543-553, 2014.
- [60] I. W. B. Shaun C. Hendy, *Current Applied Physics*, vol. 8, pp. 223-522, 2007.
- [61] A. Bagheri Khatibani and S. Rozati, «Growth and molarity effects on properties of alumina thin films obtained by spray pyrolysis,» *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 18, pp. 80-87, , 2014.
- [62] A. B. K. & S. Rozati, «Synthesis and characterization of amorphous aluminum oxide thin films prepared by spray pyrolysis: Effects of substrate temperature,» *Non-Crystalline Solids*, vol. 363, pp. 121-133, 2013.
- [63] *ASHRAE standard methods of testing to determine the thermal performance of solar collectors*, 1986.
- [64] H. R. Galbarro, «ingemecánica,» 2018. [En línea]. Available: <https://ingemecanica.com/index.html>. [Último acceso: 13 diciembre 2018].
- [65] Choy, « Chemical vapour deposition of coatings,» *Progress in Materials Science*.
- [66] K. M. G. C. & Z. R. Feng Cao, «A review of cermet-based spectrally selective solar absorbers,» *Energy Environ*, vol. 7, p. 1615, 2014.
- [67] E. N. Kaufmann, «Materials Characterization,» de *Characterization of Materials*, Wiley Interscience, 2008, p. 667.

8. Anexos

8.1. Anexo 1

OPTIMIZACIÓN DE PARÁMETROS DE DEPÓSITO DE TiO_2 USANDO LA TÉCNICA CVDAA

^aYeimy Susana Cortes Ruiz, ^bBayron Esteban Ríos Bravo, ^cRubén Dorantes Rodríguez, ^dBeatriz Cruz Muñoz, Tecnoparque,

^{a, b, d} Universidad Tecnológica de Pereira, Facultad de Ciencias Básicas

^c Grupo de Investigación Propiedades Magnéticas y Magnetoópticas de los Nuevos Materiales, Carrera 27 # 10 - 02, Pereira, Colombia, Código Postal 660003

Resumen: Recientemente se implementó la técnica de Deposición de Vapor Químico Asistido por Aerosol (CVDAA) en la Universidad Tecnológica de Pereira. Con el fin de optimizar su funcionamiento para obtener recubrimientos de óxido de titanio sobre láminas de vidrio (portaobjetos) se realizó la variación de los parámetros de depósitos tales como: flujo del aire de arrastre, velocidad de la tobera, temperatura del sustrato y número de capas. Las propiedades ópticas se caracterizaron mediante espectroscopia UV-Visible y las morfológicas mediante microscopia electrónica de barrido y fuerza atómica. Se calcularon variables físicas (índice de refracción, coeficiente de extinción, coeficiente de absorción, Band Gap) para las diferentes películas obteniendo valores dentro de los rangos reportados en la literatura. Se concluyó que al mantener constante la velocidad de la tobera 0,6 cm/min y temperatura del sustrato mayor o igual a 250°C se observa una distribución uniforme del material sobre la superficie del sustrato en cuanto a la poca variación de color sobre la misma; por otro lado se encontró que a mayor velocidad 1 cm/min se pierde uniformidad en las películas apreciándose en su superficie una mayor variación de color, lo cual dificulta obtener el coeficiente de absorción y por ende las demás variables que dependen de este.

Keywords: Deposición Química de Vapor Asistida por Aerosol (CVDAA), óxido de titanio, propiedades ópticas

1. Introducción:

En las últimas décadas la deposición de películas delgadas ha experimentado un incremento considerable debido a la necesidad de obtener nuevos productos y dispositivos adaptables en los diferentes campos de la industria. Sin embargo, el objetivo fundamental de estas radica en la modificación de las propiedades de la superficie de un material, dirigido a obtener una mejora en las propiedades del conjunto capa-sustrato o, en otros casos, para realizar una función específica (recubrimientos funcionales) [1]. Existen diferentes métodos para la síntesis de películas delgadas tales como: Baño Químico (CBD), Deposición Química de Vapor (CVD) y asistida por aerosol (CVDAA), Evaporación térmica, Electrón Beam Evaporation y Sputtering [2]; en particular la deposición química de vapor (CVD) asistido por aerosol, llama la atención en la comunidad científica debido a su bajo costo de implementación y su simplicidad ya que por medio de esta se realizan recubrimientos en sustratos con geometrías complejas teniendo como resultado una distribución uniforme de la solución precursora sobre la superficie del sustrato, obteniendo así revestimientos de alta calidad [68]. La técnica de depósito químico de vapor asistido por aerosol (CVDAA), consiste principalmente en un proceso de atomización de una solución precursora en forma de gotas de diámetros muy pequeños y arrastradas por un gas transportador hacia la superficie de un sustrato previamente calentado, seguidamente ocurre un proceso de descomposición del material cerca o en la superficie del sustrato; esto, a causa de los diferentes cambios químicos y físicos producidos por el tamaño de las gotas y la temperatura. Finalmente, el material forma distintas estructuras nanométricas sobre el sustrato, también llamadas películas delgadas [4].

En este trabajo se presenta la influencia sobre los espectros de transmitancia y la rugosidad de recubrimientos de óxido de titanio al variar la velocidad de depósito, la temperatura del sustrato, el flujo de aire y el número de capas utilizando la técnica de depósito CVDAA implementada en el Grupo de Investigación de Propiedades Magnéticas y Magnetoópticas de Nuevos Materiales (GIMM).

2. Materiales y métodos

2.1. Para llevar a cabo la síntesis de películas delgadas, se realizó un paso a paso (etapas) de la siguiente manera:

ETAPA 1: Lavado de sustratos (vidrio)

Usando una esponja y jabón neutro se realizó el lavado de ambas caras del sustrato para eliminar impurezas que pudieran estar presentes en la superficie, luego se lavaron en acetona dentro de un beaker sometidos a baño ultrasónico (ultrasonic cleaner BK-10XF) durante 20 minutos, posteriormente se cambió la acetona por metanol volviendo al baño ultrasónico durante otros 20 minutos más; todo se realizó con el fin de eliminar las impurezas que no fueron removidas por el lavado convencional.

ETAPA 2: Cálculo y mezcla de las cantidades de aditivos para precursores

En este caso particularmente se realizaron los depósitos de óxido de titanio utilizando como sal precursora Oxilacetilacetato de Titanio (IV) (Sigma Aldrich, 90 % pureza) y como solvente se utilizó alcohol metílico (Fisher Chemical, 99,8% pureza) disuelta en un baño ultrasónico durante 20 min. La molaridad con la que se prepararon todas las soluciones fue de 0,050 M, teniendo en cuenta que la masa molecular de la sal de titanio utilizada fue de 262,080 g/mol, se pesó la masa del polvo de acuerdo a la siguiente ecuación

$$\text{masa molecular del precursor} \left(\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right) * \text{cantidad de solvente (L)} * \text{molaridad} * 100\% = \text{masa de polvo (TiO}_2\text{)} \quad (1)$$

ETAPA 3: Deposición de las películas delgadas

Se empleó un equipo que funciona con la técnica CVD Asistida por Aerosol, construido e implementado en la UTP en el grupo de investigación GIMM (Figura 2). No obstante las películas de óxido de titanio se realizaron con el fin de optimizar los diferentes parámetros de depósito para el funcionamiento del equipo. En particular los parámetros que se variaron y se tuvieron en cuenta a la hora de depositar fueron: velocidad de la tobera (0.4 cm/min – 1.0 cm/min), flujo del gas de arrastre (3.0 L/min-5.0L/min), número de capas (2 y 3) y el rango de la temperatura del sustrato (150°C - 500°C en pasos de 50°C).

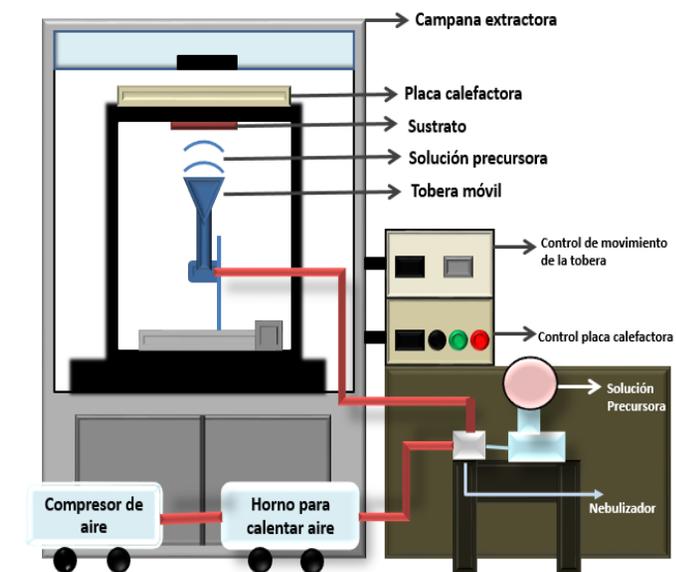


Figura 27 Dibujo esquemático con las partes del equipo que implementa la técnica CVDA (elaboración propia)



Figura 28 Imagen del equipo de implementación de la técnica CVDA del grupo GIMM

ETAPA 4: Caracterización de películas delgadas de Oxido de Titanio (TiO₂)

Con el fin de estudiar las características, las propiedades morfológicas y ópticas de las películas delgadas depositadas se utilizaron las siguientes técnicas:

- Microscopia óptica (microscopio óptico Zeiss Vert.A1): Con un aumento de 10x permite observar el cambio de color en las películas y la estructura de la superficie, lo cual indica la uniformidad del material depositado
- Espectrofotometría UV-Visible (Evolution 220 (Thermo Scientific) con esfera de integración): Permite obtener espectros de transmitancia y reflectancia de las películas delgadas.
- caracterización estructural se realizó usando un difractómetro (PANalytical modelo X'Pert PRO)
- microscopia electrónica de barrido (SEM) (JEOL JSM-7401F) AFM MEDIDAS DE RUGOSIDAD

2.2. Coeficiente de absorción (α)

El coeficiente de absorción (α) describe la atenuación de la intensidad de una radiación incidente en un material, es decir, la cantidad de energía que se absorbe por parte del material incidido y sus unidades son el recíproco de la longitud (m⁻¹). Este se puede calcular a partir de los espectros medidos de la transmitancia mediante la expresión (2) [5]:

$$\alpha = 2,303 \frac{\log(1/T(\lambda))}{t} \quad (3)$$

Donde α es el coeficiente de absorción, t el grosor de la película y T la transmitancia que depende de la longitud de onda.

2.3. Índice de refracción (n)

La propagación de un rayo o haz de luz a través de un medio es descrito por el índice de refracción (n). Este índice se define como la razón entre la velocidad de la luz en el vacío y la velocidad de la luz en un medio, [6]. En el caso de las películas delgadas, este índice puede ser calculado mediante la ecuación que relaciona la reflectancia con los índices de refracción del sustrato, el aire y el de la película, así:

$$n(\lambda) = \frac{(1 + \sqrt{R(\lambda)})}{(1 - \sqrt{R(\lambda)})} \quad (4)$$

Donde se tiene que $R(\lambda)$ es la reflectancia en función de la longitud de onda y $n(\lambda)$ es el índice de refracción del material [7].

2.4. Coeficiente de extinción (k)

El coeficiente de extinción de un material se refiere a la fracción de luz que se pierde debido a la dispersión y absorción por unidad de distancia en el medio en cuestión [7]. Este valor se puede calcular a partir de los valores del coeficiente de absorción, para ciertas longitudes de onda, mediante la siguiente expresión:

$$k = \frac{\alpha\lambda}{4\pi} \quad (5)$$

En la expresión anterior, k simboliza el coeficiente de extinción, λ la longitud de onda y α es el coeficiente de absorción para una respectiva longitud de onda.

2.5. Band Gap (E_g)

El término band gap se refiere a la diferencia de energía entre la banda de valencia y la banda de conducción de un átomo. Para que un electrón salte desde la banda de valencia hasta la banda de conducción se requiere un valor mínimo de energía que es equivalente al band gap. La manera más común de realizar esta medida es mediante los espectros de las propiedades ópticas y algunos cálculos, como por ejemplo el que se muestra en la ecuación (5):

$$\alpha h\nu = \beta(h\nu - E_g)^n \quad (6)$$

Dónde α es el coeficiente de absorción, $h\nu$ es la energía del fotón incidente, E_g es el valor del band gap y β es un coeficiente de seguimiento que por lo general es un valor constante. El valor de n depende del tipo de transición que domine la respuesta óptica que ocurra en el material; también, depende de la naturaleza del material (si es cristalino o amorfo). Los valores de n se seleccionan de acuerdo a si el material tiene band gaps directos o indirectos y pueden ser valores de: 1/2, 2, 3/2 y 3. El band gap se puede calcular fácilmente realizando una gráfica del término $(\alpha h\nu)^2$, si se tiene en cuenta un band gap indirecto, versus la energía del fotón incidente ($h\nu$), que para este caso sería la energía para cada longitud de onda en la que

se midieron las propiedades ópticas, y dibujando estos valores se obtendrá una línea recta en algún lugar de la gráfica. Si se extrapola esta línea recta se puede hallar el corte con el eje de la energía del fotón lo que sería el valor aproximado para el band gap (E_g). [5]

3. Resultados:

3.1. Influencia de la velocidad de la tobera y el flujo del aire de arrastre

En la Figura 3 Se puede observar que al aplicar más capas sobre el recubrimiento efectivamente el grosor se afectase presenta la fotografía de dos muestras de óxido titanio al variar

En la Tabla 1 se muestran los parámetros iniciales de depósito:

Parámetro	Valor
Temperatura sustrato (°C)	400
Velocidad tobera (cm/min)	1,0
Flujo de aire (L/min)	5
Distancia tobera-sustrato (mm)	1
Temperatura horno del aire (°C)	35
Capas	2 y 10

Tabla 6 Parámetros iniciales de depósito



Figura 29 Depósito de películas de 2 y 10 capas respectivamente en las instalaciones de la UTP

Con el fin de disminuir la cantidad de material depositado se realizaron depósitos variando inicialmente un parámetro a la vez para encontrar los valores óptimos. El primer parámetro que se varió fue el flujo del aire, a un valor de 4 l/min y a 3 l/min, el resto de parámetros se dejaron constantes (Tabla 1) para hacer un depósito de 2 capas (figura 4), observando una distribución muy variada de colores en la superficie del recubrimiento, lo cual podría ser debido a que la velocidad de depósito fue muy alta y no se alcanzó uniformidad en ciertas áreas.

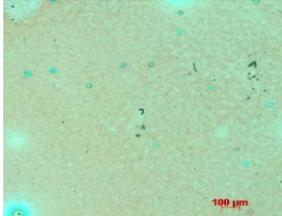
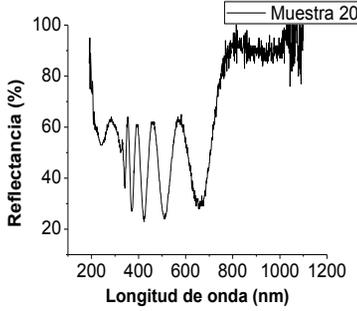
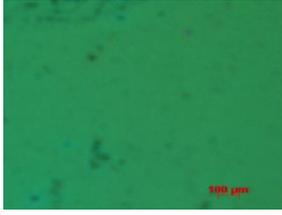
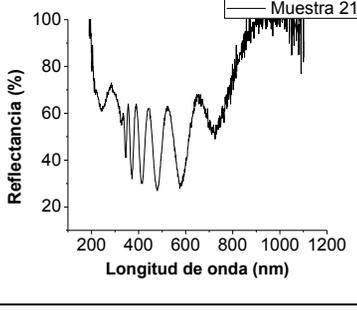
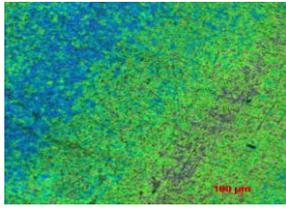
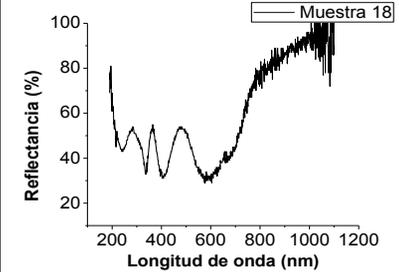
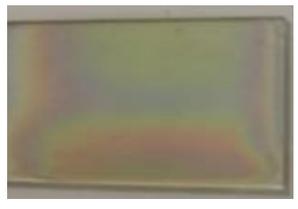
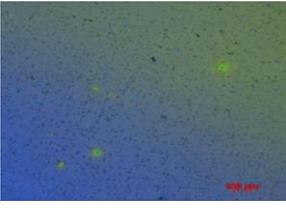
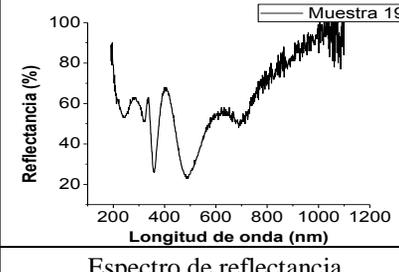
0.6 cm/min				200-250
0.4 cm/min				>300
	Fotografía	Micrografía (10X)	Espectro de reflectancia	Grosor(nm)

Figura 30 Variación del flujo del aire de arrastre

Ahora bien dejando constantes los parámetros de la tabla 1, pero variando la velocidad de la tobera, se hicieron dos pruebas a 0,6 cm/min y 0,4 cm/min (figura 5). Para ambos casos se observó que se obtuvieron recubrimientos uniformes, en sus micrografías se aprecian colores suaves y bien distribuidos, pero el recubrimiento depositado a una velocidad menor (0,4 cm/min) presenta un mayor grosor, lo obtenido nos indica que a menor velocidad de deposición se obtienen recubrimientos con mayor cantidad de material adherido al sustrato.

Figura 31 Variación de la velocidad de la tobera

Al variar los dos parámetros anteriores (flujo de aire y velocidad de la tobera) se notó que a menor flujo se obtienen películas con mayor cantidad de material adherido al sustrato (figura 4-5) y que la velocidad con la que se obtuvo un recubrimiento con menor grosor está dada a una velocidad de 0,6 cm/min. Se combinaron estos dos valores de los parámetros (4 l/min y 0,6 cm/min) -(0,6 cm/min y 3 l/min) con el fin de obtener recubrimientos más tenues (figura 6).

4 l/min				100-150
3 l/min				200-250
	Fotografía	Micrografía (10X)	Espectro de reflectancia	Grosor (nm)

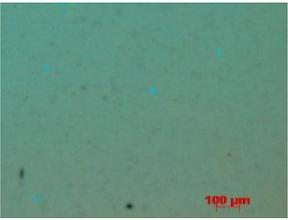
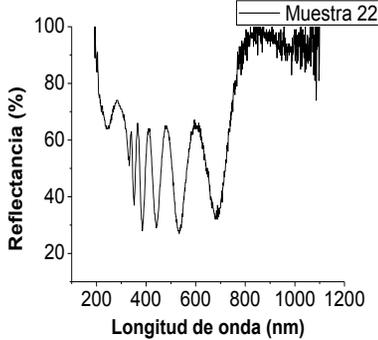
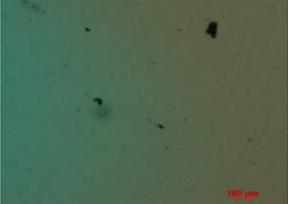
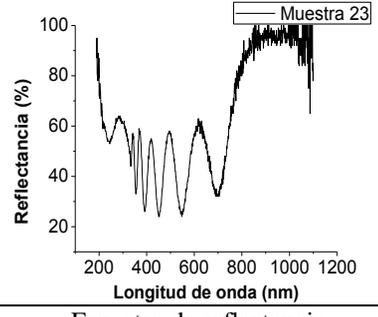
0.6 cm/min y 4 l/min				>300
0.6 cm/min y 3 l/min				>300
	Fotografía	Micrografía (10X)	Espectro de reflectancia	Grosor (nm)

Figura 32 Variación de la velocidad de la tobera y el flujo del aire de arrastre

Culminadas las pruebas de variación de parámetros se pudo deducir que el parámetro que más influyó en el crecimiento de las películas delgadas, depositadas por la técnica CVDA es el de la velocidad de la tobera. Independientemente del flujo, por lo que se puede decir que los recubrimientos que se obtienen son uniformes y con superficies similares. Además, se puede decir también que: A menor flujo de aire y mayor velocidad de depósito los recubrimientos obtenidos poseen mayor grosor.

3.1.1. Caracterización óptica de los recubrimientos

Se seleccionaron tres recubrimientos para realizar el análisis de sus propiedades ópticas, con el fin de ser comparadas y comprobar que los recubrimientos presentan concordancia en sus propiedades ópticas. Ya que la velocidad de depósito juega un papel importante en el crecimiento de las películas se seleccionaron los recubrimientos denominados muestra 20, muestra 22 y muestra 23 depositados todos a una velocidad de la tobera de 0,6 cm/min y donde se varió el flujo de aire a 5 l/min, 4 l/min y 3 l/min respectivamente.

Los índices de refracción (n) de las películas sintetizadas se calcularon haciendo uso de la ecuación (3). Se puede observar en la (figura 7) que el índice de refracción depende de la longitud de onda para los distintos recubrimientos y que presentaron valores relativamente cercanos entre ellos. Ahora bien los valores de n obtenidos para las películas de óxido de Titanio analizadas no se alejan en gran medida a los valores promedio encontrados en la bibliografía ($n = 2,1$ [8]). El coeficiente de extinción (k) también depende de la longitud de onda y al promediar se obtuvo que varía entre 0,04 y 0,06 (tabla 2)

Haciendo uso de la ecuación (5) se calculó el band gap óptico de las películas obtenidas. Se realizó una gráfica de la energía incidente versus el cuadrado de la energía incidente multiplicado por el coeficiente de absorción. Siguiendo lo que está consignado el numeral 2.5, se trazó una línea en la zona donde se pronunciaba una pendiente recta, lo que llevó a obtener valores del band gap (E_g) de 3,7 eV y 4,1 eV para la muestra 20 y las muestras 22 y 23 respectivamente (Tabla 2). Los valores obtenidos se calcularon en base a que el Titanio posee un band gap indirecto [9] por lo que se empleó un valor de $n=2$ en la ecuación (5).

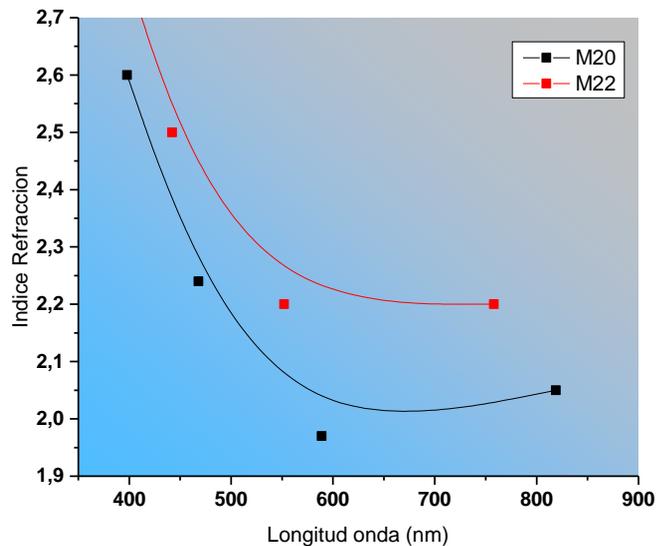


Figura 33 Comportamiento del índice de refracción

Muestra	Band gap (eV)	Coefficiente de extinción k
20	3,7	0,06
22	4,1	0,04
23	4,1	0,05
Bibliografía	4,1-4,6 ⁵	0,03-0,04 ⁶

Tabla 7 Band Gap y Coeficiente de Extinción (k) para tres muestras de Óxido de Titanio

En la (Figura 9) se presenta la composición química (EDAX), la observación y caracterización superficial por medio del microscopio electrónico de barrido (SEM) para la muestra 22 (Figura 8). Se observa que los componentes con mayor porcentaje son el oxígeno y el titanio como era de esperarse, una distribución uniforme del recubrimiento y unas pequeñas partículas las cuales se atribuyen a la técnica. El principio del SEM consiste en la emisión termoiónica de un haz de electrones que bombardea la superficie de la muestra generando distintos tipos de fenómenos. Estas señales que se generan en la muestra son la que nos dan la información morfológica o composicional del material analizado. El sistema de microanálisis EDAX permite la realización de rápidos análisis químicos de elementos de número atómico Z mayor que 11 (Na) y concentraciones superiores a 0.5 wt %. Las principales utilidades del SEM son la alta resolución (~100 Å), la gran profundidad de foco que le da apariencia tridimensional a las imágenes y la sencilla preparación de las muestras. La técnica ha sido perfeccionada con las facilidades derivadas de la digitalización y tratamiento de las imágenes mediante la aplicación conjunta de ambas técnicas (SEM-EDAX) es posible obtener la distribución de los elementos químicos seleccionados en áreas definidas de interés ("mapping") [10].

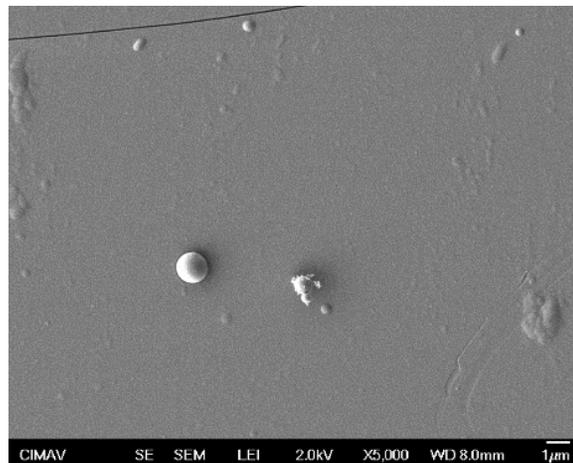


Figura 34 SEM para la muestra con flujo de 5l/min

Element	Weight %	Atomic %
CK	5.67	9.94
OK	47.85	62.92
NaK	3.96	3.63
MgK	1.04	0.90
AlK	0.50	0.39
SiK	13.14	9.84
CaK	1.91	1.00
TiK	25.93	11.39

Figura 35 EDAX para la muestra con flujo de 5l/min

3.2. Influencia de la temperatura del sustrato

Luego de definir los parámetros óptimos para los depósitos de óxido de titanio se varió la temperatura, observando que así como el flujo de la solución, la temperatura es también un parámetro críticos para que un recubrimiento presente buena adherencia y a su vez una buena uniformidad; es decir dependiendo de la temperatura a la cual se deposite la película esta adquiere ciertas características morfológicas o estructurales que pueden

ser no deseables para los usos al cual este destinado el recubrimiento, de esta forma se realizó una variación en la temperatura del sustrato de (150°C-450°C) en pasos de 50°C.

En la (Tabla 3) se muestra los parámetros de depósito y en la (Figura 10) se muestra el comportamiento del espectro de transmitancia para las diferentes películas obtenidas variando la temperatura de sustrato, observando que a temperaturas menores o iguales a 250°C el comportamiento de estos es cercano al del sustrato, mientras que a mayores temperaturas se presenta coloración en la superficie del recubrimiento.

Parámetro	Valor
Temperatura (°C)	150-450
Velocidad tobera (cm/min)	0,6
Flujo de aire (L/min)	4
Distancia tobera-sustrato (mm)	1
Temperatura horno del aire (°C)	200
Capas o pasadas	3

Tabla 8 Parámetros de depósito variación de temperatura del sustrato

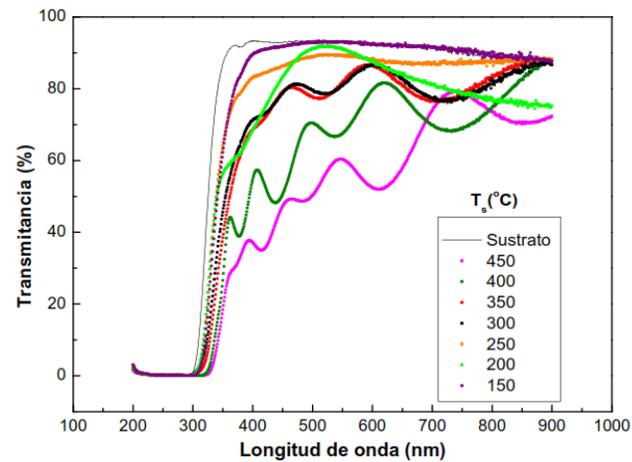


Figura 36 Comportamiento de Espectros de Transmitancia al variar temperatura del sustrato

En la (Tabla 4) se muestran los resultados obtenidos de las diferentes variables físicas obtenidas por medio de las ecuaciones (2-3-4-5) para las diferentes muestras al momento de variar la temperatura, las cuales se encuentran dentro del rango de los valores reportados en la literatura [11].

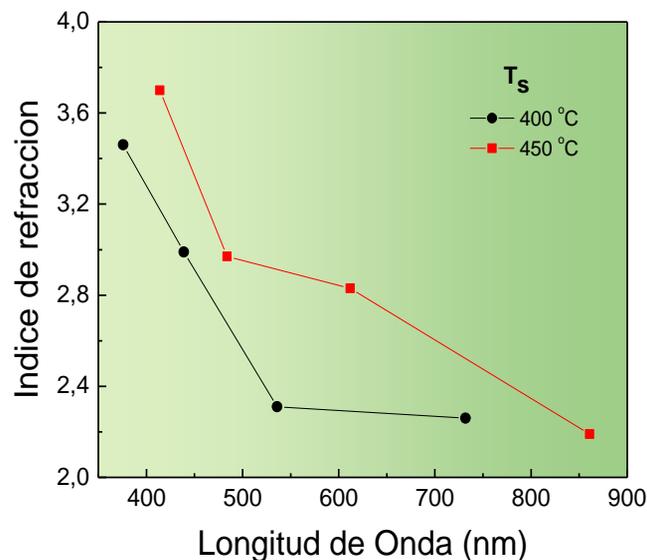


Figura 37 Comportamiento del Índice de refracción para dos muestras (variación de la temperatura del sustrato)

Temperatura (°C)	Band gap (eV)	Coefficiente de extinción (k)	Coefficiente de absorción (α)
150	3,1	0,26	1,27
200	2,5	0,35	1,46
250	2,4	0,31	1,38
300	3,6	0,10	0,42
350	3,4	0,29	1,36
400	2,7	0,11	0,47
450	2,3	0,17	0,36

Tabla 9 Cálculo de variables físicas para las diferentes muestras (variación de la temperatura del sustrato)

Para las muestras depositadas a unas temperaturas de 400°C y 450°C se les calculó la rugosidad promedio (Ra) a través de microscopía electrónica de barrido (SEM) (JEOL JSM-7401F) las cuales fueron elegidas teniendo en cuenta que eran aquellas que presentaban mayor coloración sobre la superficie del sustrato (portaobjeto), característica que permitía que la punta marca ACTA del equipo utilizada identificara la película depositada. En la figura () se muestra las micrografías obtenidas para las diferentes películas, el ítem a y b corresponden a la película depositada a 400° C y los ítems c y d corresponden a la película depositada a 450°C , para la primera se obtuvo una rugosidad promedio (Ra) de 170,19 nm y la para la segunda se obtuvo una rugosidad promedio (Ra) de 115,92 nm lo cual permite la disminución de esta en un 31,8 % a comparación de la primera lo cual mejora las condiciones de absorción de la radiación solar.

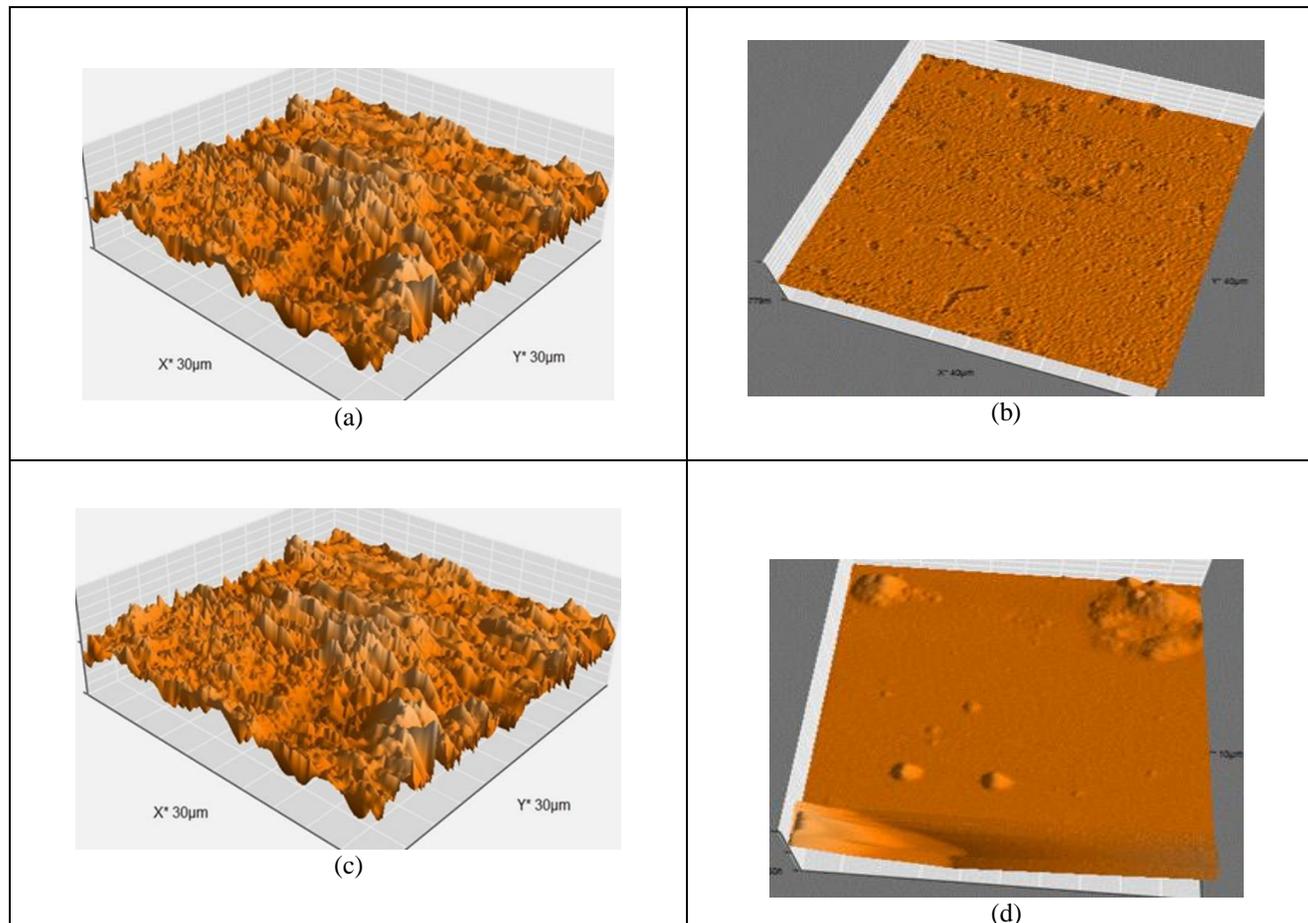


Figura 12 Micrografías para películas depositadas a 400 °C y 450 °C

4. Conclusiones:

Se logró poner en funcionamiento el equipo de CVDA construido en la UTP y además se lograron depositar distintas películas de óxido de titanio que sirvieron para caracterizar el equipo. Para dicha caracterización se variaron el flujo del aire de arrastre, la velocidad de la tobera y temperatura del sustrato con lo que se obtuvieron recubrimientos con distintos grosores.

Se encontró que a mayor velocidad de la tobera se pierde uniformidad en las películas, puesto que se observó una distribución menos uniforme de color en aquellos recubrimientos depositados con valores máximos de velocidad (1 cm/min). Además, se concluye que el parámetro que influye de manera más significativa en el crecimiento de las películas es la velocidad de la tobera y temperatura del sustrato. Por tal razón los valores óptimos de depósito para crecer películas de óxido de titanio son aquellos iguales o inferiores a 0,6 cm/min y a una temperatura igual o superior de 250°C y si se quieren tener recubrimientos más gruesos o más delgadas solo basta con variar el número de capas y el flujo de aire de arrastre, teniendo en cuenta que a menor flujo de aire de arrastre se obtienen depósitos con más cantidad de material depositado.

Las propiedades ópticas de los recubrimientos de óxido de titanio presentaron correlación entre sí. Se calcularon los índices de refracción para las diferentes muestras en un rango de (2,2- 2,5), coeficiente de extinción cuyo valor promedio para las muestras está entre (0,04 y 0,35) (en el rango espectral de 200-800 nm). Con los valores del coeficiente de absorción se calcularon los valores del band gap indirecto cuyo valores está dentro de un rango de (2,3 eV- 4,1 eV) para las diferentes muestras. Por esta razón se puede afirmar que los depósitos realizados en el equipo de CVDA de

la UTP permite sintetizar películas delgadas con propiedades ópticas similares y reproducibles, cabe resaltar que no todos los materiales tienen los mismos parámetros óptimos de deposición, por ende se debe hacer una caracterización para cada material que se quiere depositar.

5. Referencias

- [1] Albella J.M. ed. 2003: Láminas delgadas y recubrimientos. Preparación, propiedades y aplicaciones. Biblioteca de Ciencias 11. Consejo Superior de Investigaciones Científicas
- [2] Sin, S. (n.d.). técnicas de depósito y caracterización de, (Cvd), pp 6–22.
- [3] Filipoviv, Lado, et al. Modeling Spray pyrolysis deposition. Proceeding of the World Congress on Engineerin, 2013. Pp 987-992
- [4] Crick, Colin R et al. A general method for the incorporation of nanoparticles into superhydrophobic film by aerosol assisted chemical vapour deposition. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013,vol 1, no. 13, pp 4336-4344.
- [5] Hassanien, A. S., & Akl, A. A., «Influence of composition on optical and dispersion parameters of thermally evaporated non-crystalline CdSe thin films,» *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 648, p. 280–290, 2015.
- [6] A. Fox, *Optical properties of solids*, Oxford: Oxford University Press, 2008.
- [7] Raj, K. R., & Murugakoothan, P., «Studies on the optical and mechanical properties of non-linear optical 3-aminophenol orthophosphoric acid (3-amphph) single crystal,» *Optik*, vol. 123, n° 12, p. 1082–1086, 2012.
- [8] Oja Acik, I., Dolgov, L., Krunks, M., Mere, A., Mikli, V., Pikker, S., Sildos, I., «Surface plasmon resonance caused by gold nanoparticles formed on sprayed TiO₂ films,» *Thin Solid Films*, vol. 553, pp. 144-147, 2014.
- [9] Reyes-Coronado, D., Rodríguez-Gattorno, G., Espinosa-Pesqueira, M. E., Cab, C., De Coss, R., & Oskam, G., «Phase-pure TiO₂ nanoparticles: Anatase, brookite and rutile,» *Nanotechnology*, vol. 19, n° 4, 2008.
- [10] "CINDECA - Microscopía", Cindeca.org.ar, 2018. [Online]. Available: <http://www.cindeca.org.ar/microscopia>. [Accessed: 11- Jul- 2018].
- [11] Pacheco S., D., Rico V., J., Diaz F., J. and Espitia R., M. (n.d.). Estudio DFT de propiedades estructurales y electrónica del dióxido de de Titanio en sus fases: rutilo,anatasa y brookita. *Revista colombiana de materiales*, (5), pp.179-185