

Degradación de películas delgadas de sulfuro de cobre en ambiente costero

J.O. Aguilar*, G. Sánchez-Pool, C. López-Mata, R. Acosta, J. Hernández

División de Ciencias e Ingeniería, Universidad de Quintana Roo

Boulevard Bahía s/n, Col. Del Bosque, Chetumal Quintana Roo, México, C.P. 77019

O. Gómez-Daza, J. Campos

Departamento de Materiales Solares, Centro de Investigación en Energía, UNAM,

Priv. Xochicalco s/n col. Centro, Temixco, Morelos, México. C.P. 62580.

(Recibido: 19 de septiembre de 2009; Aceptado: 25 de enero de 2010)

Se presenta la tasa de degradación óptica de películas delgadas semiconductoras de sulfuro de cobre expuestas al medio ambiente. Los análisis de composición química realizados con EDAX (Energy Dispersive Analysis X-Ray) mostraron un incremento de oxígeno (3.6% a 9.5% w/w) en películas expuestas al ambiente en comparación con las almacenadas en bolsas plásticas, lo que ocasiona una rápida degradación. La caracterización óptica de las películas semiconductoras muestra que conforme transcurre el tiempo, la transmittancia aumenta en las regiones ultravioleta, visible, y cercano infrarrojo. Esta variación en los parámetros ópticos está estrechamente relacionada con la reducción del contenido de cobre en las películas de CuS.

Palabras Clave: Películas delgadas; Degradación; Transmitancia óptica; Reflectancia especular

Optical degradation rate of CuS semiconductor thin films exposed to atmosphere was presented. The EDAX showed an increment of oxygen contents (3.6% to 9.5% w/w) in thin films exposed to atmosphere in comparison with the stored in plastic bags which lead to fast degradation. The CuS thin film optical characterization shows, that the thin films aging it cause a major transmittance values in ultraviolet, visible and near infrared spectral regions, which means a thermal load gain trough this films. This variation in the optical parameters is closely related to the reduction of Cu in the thin film.

Keywords: Thin films; Degradation; Transmittance; Specular reflectance;CuS

1. Introducción

Las características ópticas de las películas semiconductoras de sulfuro de cobre depositadas por el método de baño químico se han reportado en trabajos anteriores [1-7]. Poseen propiedades ópticas casi ideales [3] para el control de la radiación solar, con una transmitancia en la regiónpectral del visible que va de 15% a 60%, de 5 a 50% en el cercano infrarrojo y de 0.1 a 1% en el ultravioleta. La reflectancia tiene valores de 5 a 10% en las tres regiones espectrales de interés. Las propiedades ópticas de dichas películas se pueden modificar en función de su espesor, el cual está relacionado directamente con la temperatura, duración del depósito químico y la concentración de la solución química. La técnica más utilizada para la obtención de estas películas es el baño químico, por su bajo costo y facilidad de depositar películas en áreas grandes, mayores a un metro cuadrado. Sin embargo, se pueden utilizar otras técnicas como el “sputtering” [8], rocío pirolítico [9] y evaporación [10] entre otras.

Las películas semiconductoras reportadas en [1-4] presentaron problemas de estabilidad ambiental, se degradaban al ser expuestas al medio ambiente durante tiempos prolongados, esto propiciaba su desprendimiento del sustrato. Este problema condujo a buscar una manera de proteger las películas del medio ambiente. Fernández y Nair [11] presentaron características ópticas de películas de

CuS, PbS-CuS y PbS depositadas por baño químico sobre sustratos de vidrio. Estas películas fueron recubiertas con resinas aromáticas (barniz) para protegerlas principalmente del proceso de limpieza, además de la degradación al medio ambiente. Sin embargo, este procedimiento no dio los resultados esperados, ya que la exposición prolongada al sol degradaba la película y ésta se desprendía junto con el barniz protector.

Una problemática que surgió con el baño químico fue la adhesión de las películas a los sustratos de vidrios, ya que a determinado tiempo de crecimiento, las películas se desprendían del vidrio. Buscando alternativas que permitieran mejorar la adhesión de las películas al vidrio se encontró que las películas delgadas de ZnS [12, 13] mejoran esta condición. Al depositar ZnS sobre vidrio como sustrato y posteriormente películas delgadas de Cu_xS, Bi₂S₃, PbS o una combinación de ellas, es posible mejorar la adhesión de éstas al vidrio, logrando con ello mayores espesores de película y por tanto mejores propiedades ópticas.

Se tienen estudios por XPS [13] de la difusión interfacial de átomos metálicos durante el proceso de horneado de películas delgadas de ZnS-CuS y PbS-CuS. La caracterización óptica y eléctrica de estas películas demostró que el proceso de difusión contribuye a reforzar la estabilidad térmica de las mismas. Otro método [14] utilizado en el mejoramiento de la adhesión de las películas de control solar es el tratamiento superficial a sustratos de

*ovidio@uqroo.mx

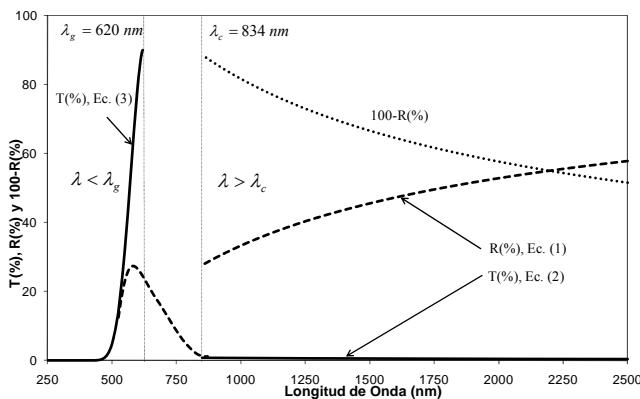


Figura 1. Transmitancia óptica y reflectancia especular de películas delgadas de control solar.

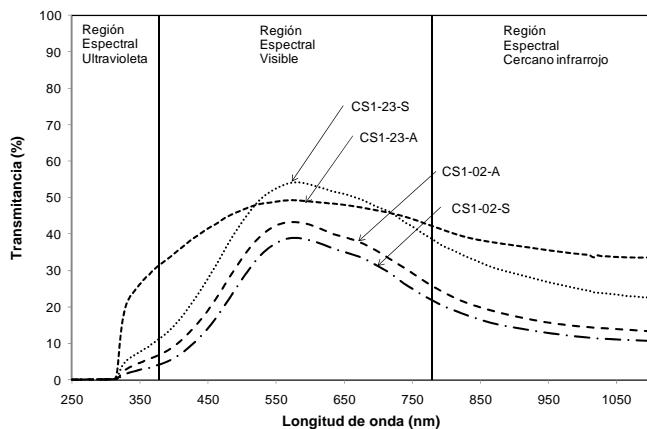


Figura 2. Efectos de la degradación de las películas de CuS en la transmitancia óptica en películas delgadas de CuS (70 nm) depositadas sobre PET.

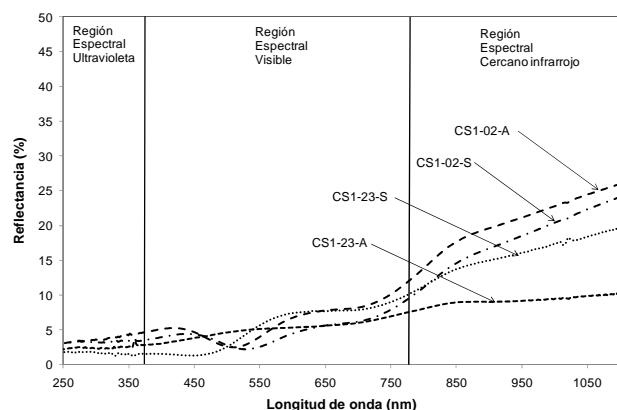


Figura 3. Degradación de la reflectancia especular en películas delgadas de CuS depositadas sobre PET durante 1.5 h.

vidrio con organosilanos. Este tipo de tratamiento superficial permite utilizar baños químicos libres de amoniaco para la obtención de películas delgadas de CuS. Con el mejoramiento de la adhesión de las películas delgadas a los sustratos de vidrio se extendió su aplicación en áreas grandes. Nair *et al.* [15], presentaron la viabilidad de producir vidrio de seguridad hecho de hojas de vidrio de 3 mm de espesor, cubiertas químicamente con películas delgadas de depósitos de CuS, ZnS-CuS, Sb2S3-CuS, y PbS-CuS. Estos recubrimientos se laminaron usando PVB (Poly-Vinyl-Butiral) disponible comercialmente, basando la laminación en hojas de polímero y hojas limpias de vidrio a temperaturas de 120°C a 140°C con una presión de 10-12 kg·cm⁻² en una autoclave.

Los depósitos de las películas semiconductoras sobre hojas de vidrio, para su aplicación como recubrimientos para el control de la radiación solar, requiere de un alto grado de limpieza de los vidrios planos. La falta de limpieza ocasiona no-uniformidad y desprendimientos en los depósitos, como se ha mencionado en los trabajos citados anteriormente. Para evitar esta problemática, y además para eliminar el manejo de vidrios a causa del riesgo que representa trabajar con ellos y con los altos requerimientos en la mano de obra para su producción industrial, se ha sugerido [16] el uso de hojas de tereftalato de polietileno (PET) para el depósito de películas de CuS y su incorporación en un vidrio laminado.

Sin embargo, para evitar la degradación de las películas de CuS depositadas sobre PET es necesario realizar el proceso de laminación inmediatamente después de sacar las películas de CuS del baño químico. De lo contrario, el proceso de degradación por exposición al medio ambiente inicia inmediatamente. Por tanto, si no se cuenta con la infraestructura para laminar las hojas de PET con CuS al finalizar el baño químico, es necesario conocer el tiempo máximo que pueden permanecer expuestas al medio ambiente sin que pierdan sus características de control solar.

Esta investigación fue motivada por la problemática surgida en el CIE-UNAM de evitar la degradación de las películas de control solar antes de laminarse. Las películas se depositaban en Temixco, Morelos y se laminaban en el Estado de México. El tiempo transcurrido, de dos a tres semanas, entre el depósito de la película y la laminación del vidrio ocasionó en repetidas ocasiones que las películas se degradaran, quedando inutilizadas para usarse como filtro de control solar. Finalmente, en esta investigación se estudiará la degradación de películas de CuS expuestas al medio ambiente de la ciudad de Chetumal, Quintana Roo y se determinará la vida útil de las mismas, considerando el caso que se tienen que laminar en la Ciudad de México.

2. Experimental

2.1 Películas delgadas semiconductoras de CuS

Las películas semiconductoras de CuS se depositaron por baño químico sobre hojas de PET de 5 x 5 cm y 0.1 mm de

Tabla 1. Nomenclatura de las películas de CuS en función del tiempo de envejecimiento.

Película				Nomenclatura			
70 nm	CS1-31	CS1-28	CS1-23	CS1-21	CS1-17	CS1-09	CS1-02
110 nm	CS2-31	CS2-28	CS2-23	CS2-21	CS2-17	CS2-09	CS2-02

espesor. Estas se colocaron flotando sobre la solución química. La composición de la solución química utilizada se ha reportado en trabajos anteriores [1-7], involucra una fuente de iones de cobre tales como sulfato, nitrato, cloruro o acetato de cobre y una fuente de iones de sulfuro como tiosulfato, toluena y dimetiltioura entre otras. La duración de los depósitos fue de 1.5 h (equivalente a 70 nm de espesor de película) y 3h (110 nm) en uno y ambos lados de las hojas de PET. Las películas se retiraron del baño químico después de transcurrido el tiempo de depósito, enjuagadas con agua destilada, secadas con aire a temperatura ambiente y posteriormente almacenadas bajo diferentes condiciones.

2.2. Caracterización

2.2.1. Caracterización óptica

Se midieron la transmitancia óptica y la reflectancia especular con incidencia casi normal (5°) de las películas de CuS obtenidas, utilizando un espectrofotómetro Shimadzu 3100 UV VIS NIR PC. La referencia para las mediciones de transmitancia fue el aire y para reflectancia un espejo de primera superficie. Se evaluaron los parámetros de control solar, tales como la transmitancia en el intervalo de 1100 a 250 nm (T%) y la reflectancia (R%) para el mismo intervalo de acuerdo a la norma ISO 9050:2003 [10]

2.2.2. Caracterización MEB (Microscopía Electrónica de Barrido)

Se analizaron las películas delgadas de CuS mediante un Microscopio Electrónico de Barrido Perkin Elmer. Se llevaron a cabo análisis de composición química mediante EDAX (Energy Dispersive Analysis X-Ray) a las películas de CuS. Se analizaron los elementos oxígeno, carbono, azufre y cobre, principales componentes de la película semiconductor de CuS y del sustrato polimérico.

2.2.3. Preparación de las muestras

Una vez obtenidas las películas, se almacenaron de tres diferentes maneras; (i) en bolsas plásticas con cierre hermético y sílica desecante en el interior; (ii) en tubos de ensayo cerrados con un tapón de goma, a los cuales se les generó un vacío parcial y finalmente (iii) el tercer lote se dejó expuesto al ambiente. Al cabo de dos semanas, se observó que almacenar las películas en bolsas y tubos de ensayo presentaba los mismos resultados y se optó por utilizar solo las bolsas plásticas. En los meses de enero y

febrero la Ciudad de Chetumal, Quintana Roo tiene una temperatura promedio de 25.35°C y una humedad relativa (HR) de 81%. Estas fueron las condiciones ambientales a las que fueron expuestas las películas delgadas de control solar sin protección.

3. Resultados y Discusión

Las películas de CuS son un semiconductor tipo *p* y su conductividad eléctrica (σ) es típicamente $> 2 \times 10^3 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$. Utilizando resultados de la teoría electromagnética clásica para la reflexión de ondas electromagnéticas bajo incidencia normal y suponiendo que se satisface que $\sigma > \frac{2\pi c}{\lambda} \epsilon_0 \epsilon_r$ (c es la velocidad de la luz, $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$, y $\epsilon_r \sim 10$, es la permitividad relativa) para una longitud de onda (λ), típicamente $> 1000 \text{ nm}$, la reflectancia R(%) se puede expresar de la siguiente manera [17]:

$$R(\%) = 100 \left[1 - 4 \left(\frac{\pi c \epsilon_0}{\lambda \sigma} \right)^{1/2} \right] \quad (1)$$

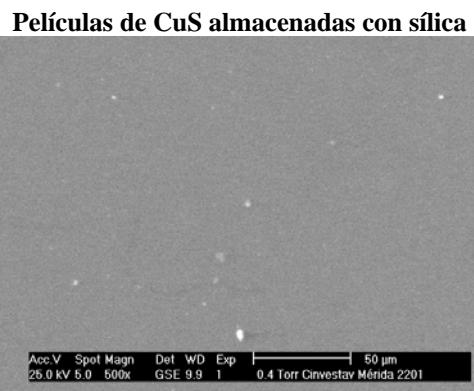
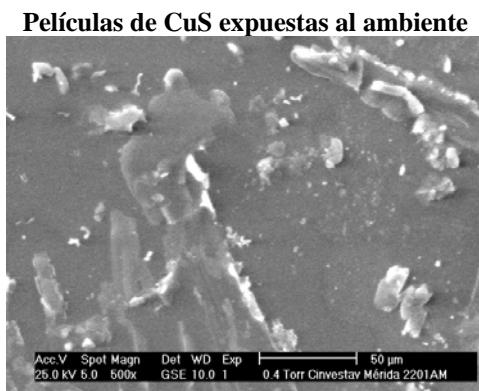
y la transmitancia T(%) es:

$$T(\%) = [100 - R(\%)] e^{-\alpha_c d},$$

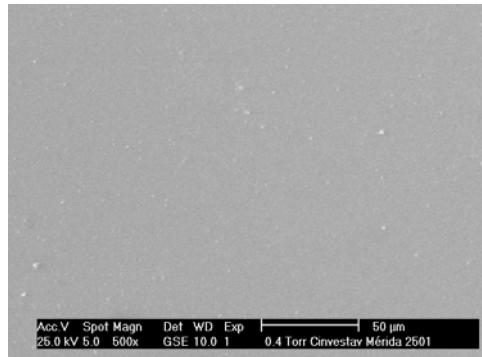
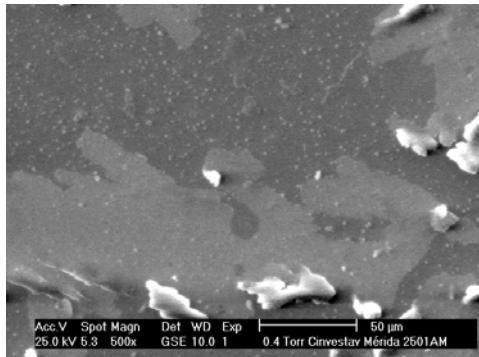
$$\alpha_c = \left(\frac{4\pi\sigma}{c\epsilon_0\lambda} \right)^{1/2} \quad (\approx 10^5 \text{ cm}^{-1}) \quad (2)$$

Aquí, α_c es el coeficiente de absorción óptica por conductividad eléctrica debido a los portadores de carga libre y d es el espesor de la película [18]. Cabe mencionar que $\sigma = \frac{2\pi c}{\lambda} \epsilon_0 \epsilon_r$ cuando $\lambda = 834 \text{ nm}$, por tanto las ecs. (1) y (2) sólo aplican de 836 a 2500 nm cuando $\sigma = 2 \times 10^3 \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$.

Por otra parte, considerando la propagación de la radiación electromagnética a través de un medio semiconductor, se puede obtener la curva teórica de transmitancia en las regiones ultravioleta (UV) y visible (VIS). Las condiciones de este comportamiento son las siguientes: Para una $\lambda < \lambda_g$; $\lambda_g \text{ (nm)} = 1240/(2\text{eV})$ y bajo estas condiciones, la transmitancia óptica está controlada por el coeficiente de absorción óptica (α_g), debido a la transición electrónica a través de la brecha de energía (“gap”) entre la banda de valencia y de conducción. Aquí se considera 10% de reflexión en la interfase aire-película, la curva de transmitancia óptica para este caso se puede observar en la Fig. 1. $T(\%) = 90 * e^{-\alpha_g * d}$, donde



31 días de envejecimiento



28 días de envejecimiento

Figura 4. Micrografías de películas de CuS con 28 y 31 días de envejecimiento, expuestas al ambiente (izquierda) y almacenadas en bolsas con sílica desecante (derecha).

$$\alpha_g = cte * \lambda \left[\frac{1240}{\lambda} - 2 \right]^{3/2} \quad (3)$$

La curva que aparece entre los 620 y 834 nm es solo una representación del comportamiento de la transmitancia óptica en ésta región y su cálculo no se presenta en este trabajo.

Los resultados anteriores representan cualitativamente a las mediciones ópticas realizadas a las películas de CuS desarrolladas en esta investigación, mostrando los fenómenos de reflexión por electrones libres y absorción por transiciones entre bandas. Para una representación más real de la transmisión de luz, se deben tomar en cuenta los procesos de interferencia en películas delgadas y el hecho de que la teoría de reflexión para un material conductor no se puede adaptar a una película delgada, por esto, los resultados son más altos en comparación con el experimento. Incorporar estos últimos aspectos, aunque son muy importantes, van más allá de los objetivos de este trabajo.

En esta investigación, se presenta la degradación óptica de películas delgadas semiconductoras de sulfuro de cobre y su relación con las propiedades ópticas mostradas en la Fig. 1. Estas películas pueden utilizarse como filtros de control solar [19], para reducir la carga térmica al interior

de edificaciones o automóviles. La degradación de las películas de sulfuro de cobre se ha observado de diversas maneras, por la exposición directa al medio ambiente, almacenadas herméticamente o incorporadas en vidrios laminados. Por esta razón, se presenta en este estudio los resultados de la degradación de las propiedades ópticas de las películas de sulfuro de cobre bajo diferentes condiciones de almacenamiento.

Se obtuvieron cuatro lotes de películas de CuS, dos lotes con películas de CuS de 70 nm de espesor, almacenadas en bolsas de plástico y en ambiente; y otros dos lotes con películas de CuS de 110 nm almacenadas de igual forma. Dado que la degradación de las películas fue más evidente en las de 70 nm de espesor, fueron éstas las que se analizaron en MEB. La Tabla 1 presenta la nomenclatura utilizada para las películas de CuS obtenidas en función del tiempo de envejecimiento. Se observa también que la película que tiene mayor tiempo de almacenamiento o exposición al ambiente es de 31 días y la que menos, dos días. Debido a que no fue posible depositar películas de CuS el mismo día que se realizaron las pruebas ópticas y de MEB, se tomó como referencia a las películas CS1-02, aunque estas en realidad ya tenían dos días de envejecimiento.

Tabla 2. Parámetros ópticos de películas de CuS depositadas sobre PET.

Película	Envejecimiento (días)	Espesor (nm)	T _{UV} (%)	R _{UV} (%)	T _{VIS} (%)	R _{VIS} (%)
CS1-23-S (sílica)						
	23		8	1.5	50.8	5.5
CS1-23-A (ambiente)		70	25.7	2.8	48.3	5.1
CS1-02-S (sílica)			2.9	3.4	35.4	3.2
CS1-02-A (ambiente)	2		4.8	4.3	40.3	4.6

La nomenclatura utilizada es la siguiente: CS1: Sulfuro de cobre 70 nm, CS2: Sulfuro de cobre 110 nm y los dos últimos número se refieren al tiempo de envejecimiento de la película. Se añadirá una **A** (ambiente) o una **S** (sílica) dependiendo el tipo de almacenamiento de las películas.

3.1 Propiedades ópticas

Las Figs. 2 y 3 muestran los espectros de transmitancia óptica y reflectancia especular, respectivamente, de las PDS de CuS depositadas sobre PET. Se observa de la Fig. 2 que las películas con mayor tiempo de envejecimiento y expuestas al ambiente sin protección, pierden su habilidad de control de la radiación solar, transmitiendo más en las regiones UV y CIR que las películas almacenadas con sílica desecante. La tendencia de degradación es progresiva, al transcurrir los días, las películas almacenadas con sílica presentan mejores características de control solar. Se observa que la región espectral más afectada es la ultravioleta, en donde la T_{UV} en las películas expuestas al ambiente aumentó tres veces respecto a las almacenadas en sílica, ver Tabla 2. Por otra parte, las películas almacenadas en bolsas plásticas con 23 días de envejecimiento mostraron un aumento de 10 a 20% en las tres regiones espectrales de interés respecto a la referencia.

Se observa que todas las películas tienen una reflectancia especular que va de 5 a 8 % en promedio en las regiones UV y VIS respectivamente. En la región espectral del CIR tienen valores que van del 8 al 15% en promedio, correspondiendo el menor valor a la película con más envejecimiento y expuesta al ambiente. La Tabla 2 muestra los parámetros ópticos evaluados de acuerdo a la norma ISO 9050:2003 [20], la cual utiliza el iluminante D65 como haz incidente y cuya descripción se presenta en [7 y 19].

Se muestra que conforme envejecen las películas de CuS, se pierden las características de control solar, es decir, aumenta la transmitancia y baja la reflectancia en todo el espectro. La consecuencia de esto es que habrá una mayor ganancia de calor al interior de la edificación en donde se instalen dichas películas.

3.2. Análisis de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

Para evaluar el cambio en la morfología y composición de las películas delgadas de CuS depositadas sobre PET se llevaron a cabo análisis MEB y EDAX, respectivamente. La Fig. 4 muestra cuatro micrografías de películas de CuS, con 31 y 28 días de envejecimiento. Dos expuestas al ambiente y las restantes almacenadas en una bolsa plástica con sílica. Se observa que la película de CuS expuesta al ambiente se desprende del PET conforme transcurre el tiempo. Se observan dos fases de la degradación; la primera es el cambio de tonalidad de la película y la segunda es el desprendimiento de la película. Por su parte, las películas almacenadas con sílica se mantienen estables. Esta degradación morfológica ocasiona que los patrones ópticos de transmitancia y reflectancia se modifiquen, como se observó en el apartado anterior.

3.3. Análisis EDAX (Energy Dispersive Analysis X Ray).

Para evaluar la composición química de las películas de CuS envejecidas, se llevó a cabo un Análisis de Dispersión de Energía por Rayos X, el cual proporciona el porcentaje en peso de los elementos que componen las películas. Las Figs. 5 a y b muestran los porcentajes en peso de los elementos químicos encontrados en las películas de CuS. Se observa en la Fig. 5 a una tendencia ascendente en el contenido de oxígeno (en 10% aprox.) y descendente en los contenidos de azufre y cobre (5% y 18%) respectivamente. El aumento de oxígeno ocasiona la degradación u oxidación de las películas de CuS, mientras que la considerable reducción de cobre tiene como consecuencia la pérdida de las propiedades de control solar que caracterizan a éstas. Por otra parte, el aumento en el contenido de carbono, elemento que compone el PET, se estima que se debe a la reducción de espesor de la película de CuS. Como se observa en la Fig. 5a, aumenta casi un 13% en 31 días de exposición al ambiente y en 5b se mantiene prácticamente igual.

La Fig. 6 muestra el contenido de oxígeno en películas de CuS expuestas al ambiente y almacenadas en bolsas plásticas, el aumento de este elemento es muy rápido

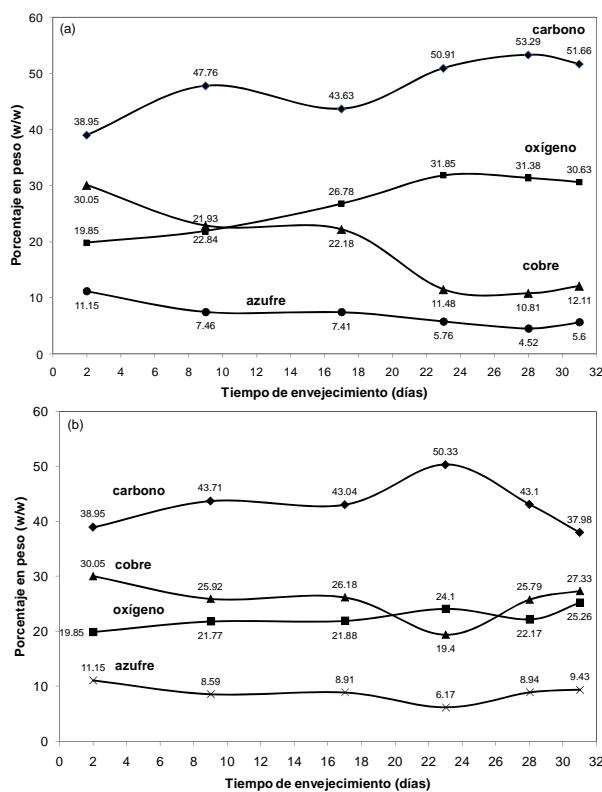


Figura 5. Análisis EDAX de los componentes químicos de las películas de CuS a) expuestas al ambiente y b) almacenadas en bolsas plásticas con sílice desecante.

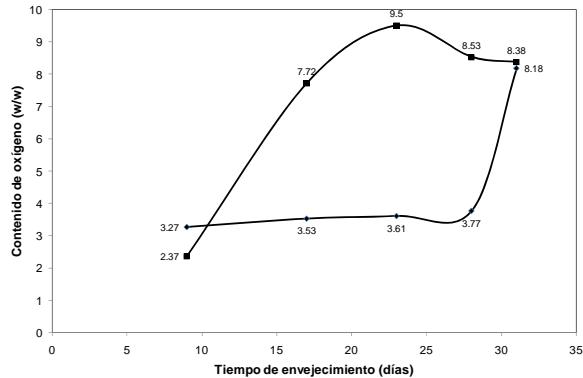


Figura 6. Variación del contenido de oxígeno en películas de CuS expuestas al medio ambiente y almacenadas en bolsas plásticas con sílice desecante.

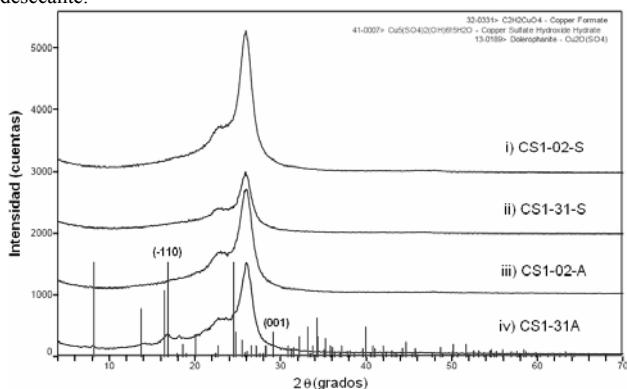


Figura 7. Patrones de Difracción de Rayos X de películas de CuS.

cuando no se protege la película. Por otra parte, las películas protegidas permanecieron con un nivel estable de oxígeno durante tres semanas y posterior a este tiempo el contenido se incrementó súbitamente hasta alcanzar los mismos valores que las expuestas al ambiente.

Esto se debe a que la sílica se satura y ya no tiene la capacidad de seguir absorbiendo humedad en el interior de la bolsa. Es interesante observar que durante las tres primeras semanas de envejecimiento, el contenido de oxígeno aumenta hasta tres veces más en las películas expuestas al ambiente respecto a las protegidas con sílica.

3.4. Análisis de Difracción por Rayos X.

A temperatura ambiente, las películas de CuS en su forma original (bulk form), existen en cinco fases estables; entre éstas están la chalcocite (Cu_2S ortorrómica), la más rica en contenido de cobre y la covellite (CuS) con menos [2]. Sin embargo, dadas las características del experimento, se espera encontrar alguna fase de CuO , ya que las películas tienen más de tres semanas de envejecimiento. Además, las diferentes fases de las películas de CuS se obtienen al hornear dicha película a una temperatura de 150 °C [2, 11].

En la Fig. 7 se muestran los patrones de Difracción de rayos X de películas de CuS, en donde se observa que las tres primeras películas solo presentan un pico característico del PET, es decir, son amorfas. Dos de estas películas, i) y iii) tenían dos días de envejecimiento y la restante, ii), 31 días. La película iv) contaba con 31 días de envejecimiento y además estuvo expuesta al ambiente durante este tiempo y solo en ésta se observó una fase del CuO , que en este caso es el formato de Cobre ($\text{C}_2\text{H}_2\text{CuO}_4$). En estas condiciones de envejecimiento, la película pierde espesor, se reducen los porcentajes de cobre y azufre, mientras que aumenta el oxígeno. Estos cambios en la proporción estequiométrica de las películas, pueden estar influyendo en el cambio de fase estructural de CuS a CuO ($\text{C}_2\text{H}_2\text{CuO}_4$). Se puede observar que la película ii), que se almacenó en bolsa plástica, no cambió de fase, es decir, permaneció amorfá, lo que indica que el almacenamiento evitó la degradación prematura.

4. Conclusiones

Se encontró que después de tres semanas de envejecimiento, las películas de CuS inician el proceso de degradación, iniciando con un cambio de tonalidad y posteriormente desprendiéndose del sustrato (PET). Posterior a las tres semanas, los patrones ópticos de transmitancia óptica y reflectancia especular se ven afectados a consecuencia de dicha degradación. La transmitancia se reduce en el intervalo de longitud de onda de 540-570 nm y aumenta en el intervalo de 310 a 500 nm. Esto tiene como consecuencia un cambio en la tonalidad de la película, de dorado a verde olivo claro y además una ganancia de radiación ultravioleta en poco más del doble, ver Tabla 2.

Se observó que el aumento de oxígeno en las películas sin proteger es casi tres veces más respecto a las almacenadas en bolsas con sílica desecante. Esto ocasiona una rápida degradación de las películas de CuS, que en caso de no almacenarse adecuadamente tienen un tiempo de vida útil de tres días aproximadamente.

Con los resultados anteriores se tiene finalmente que el tiempo máximo que puede durar una película almacenada en bolsas plásticas con sílica desecante es de tres semanas aproximadamente. Este tiempo puede extenderse si se cambia periódicamente la sílica de las bolsas. Sin embargo, considerando que en tres semanas se pueden laminar sin problemas dichas películas, no es necesario.

Agradecimientos

Los autores agradecen el financiamiento del Conacyt a través del proyecto 59802. También se agradece a la División de Ciencias e Ingeniería por el financiamiento parcial de esta investigación. G. Sánchez agradece la beca otorgada por el Conacyt para la realización de tesis de licenciatura. Se agradece a la M.C. María Luisa Ramón por las mediciones de XRD. Un agradecimiento especial a los Doctores P.K. Nair y M.T.S. Nair por las observaciones hechas a este trabajo. Finalmente, se agradece el apoyo del Dr. Román Castro por las mediciones de SEM y EDAX.

Referencias

- [1]. P K Nair, M T S Nair, Fernandez A and Ocampo M, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **22**, 829 (1989).
- [2]. M T S Nair and Nair P K, *Semicond. Sci. Technol.* **4**, 191(1989).
- [3]. M T S Nair and Nair P K, *Semicond. Sci. Technol.* **4**, 599(1989).
- [4]. P K Nair, Garcia V M, Fernandez A M, Ruiz H S and Nair M T S, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **24**, 441(1991).
- [5]. Aguilar J O, Gómez-Daza O, Brito A, Nair M T S, and Nair P K, *Superficies y vacío*, **17**, 15 (2004)
- [6]. Álvarez G, Flores J J, Aguilar J O, Gómez-Daza O, Estrada C A, Nair M T S and Nair P K, *Solar Energy* **78**, 113(2005).
- [7]. Aguilar J O, Gómez-Daza O, Brito A, Nair M T S and Nair P K, *Surface Coating & Technology*, **200**, 2557(2005).
- [8]. Correa M G, Tesis de Doctorado, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional Autónoma de México, 17 (2002).
- [9]. J. Madarász, M. Okuya and S. Kaneko, *Journal of the European Ceramic Society*, **21**, 2113(2001).
- [10]. J. George and K.S. Joseph, *Solid State Communications*, **48**, 601 (1983).
- [11]. Fernandez A and Nair P K; *Thin Solid Films*, **204**, 459 (1991).
- [12]. Huang L, Nair P K, Nair M T S, Zingaro R A and Meyers E, *J. Electrochem. Soc.* **141**, 2536 (1994).
- [13]. Arenas, O L, Nair M T S and Nair P K, *Semicond. Sci. Technol.* **12**, 1323 (1997).
- [14]. Huang L, Zingaro R A, Meyers E A, Nair P K and Nair M T S, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **105**, 175 (1995).
- [15]. Nair P K, Nair M T S, Gómez-Daza O, García V M, Castillo A, Arenas O L, Peña Y, and Guerrero L, *The International Society for optical Engineering*, Bellingham, Proc. SP1E 186 (1997).
- [16]. Cuevas O, Tamariz J, Gomez-Daza O, Campos J, Nair M T S and Nair P K, *Memorias 22 Semana Nacional de Energía Solar*, ANES, 268 (1998).
- [17]. H.J. Pain, *The Physics of vibrations and waves*, Wiley 2nd ed. (USA, 1976.)
- [18]. R.A Smith., *Semiconductors*, Second Edition, (Cambridge University Press, 1978).
- [19]. Aguilar, J.O., Tesis doctoral, UNAM (2005).
- [20]. ISO 9050:2003 Standard Test Method: Glass in building – Determination of light transmittance, solar direct transmittance, total solar energy transmittance, ultraviolet transmittance and related glazing factors.