

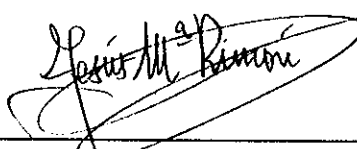
RESUMEN de la tesis de Heriberto Márquez Becerra presentada como requisito parcial para obtener el grado de DOCTOR EN CIENCIAS EN FISICA APLICADA con opción en OPTICA. Ensenada, Baja California, México. Septiembre 1990.

ESTUDIO TEORICO Y EXPERIMENTAL DE PELICULAS
FOTOCROMICAS DEL SISTEMA $CdCl_2-CuCl$

Resumen aprobado por:



Dr. Luis Enrique Celaya S.
Director de Tesis



Dr. Jesus Ma. Rincón L.
Co-Director de Tesis

Se estudia un nuevo sistema de películas fotocromicas formadas en el binario $CdCl_2-CuCl$, obtenidas por la técnica de evaporación térmica. Este tipo de películas presentan propiedades ópticas y optodinámicas similares a las que manifiestan algunos materiales fotocromicos (p.ej. vidrios fotosensibles) con varios milímetros de espesor. Estas propiedades han sido determinadas

usando técnicas de espectrofotometría y sistemas ópticos. Las características estructurales de las películas ha sido estudiadas por Análisis Térmico Diferencial (ATD), Difracción de Rayos X (DRX), Microscopía Electrónica de Barrido y de Transmisión (MEB y MET) y Microanálisis de Rayos X por dispersión de energías (MEB/EDX).

Se hace una correlación entre la composición, la estructura y las principales propiedades ópticas (sensibilidad espectral, grado de oscurecimiento, eficiencia de grabado y resolución espacial) de las películas fotocromicas del sistema $\text{CdCl}_2\text{-CuCl}$. Se presentan, además, estudios sobre estabilización ambiental de este tipo de películas.

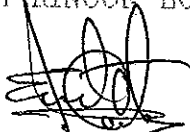
TESIS DEFENDIDA POR: M.C. HERIBERTO MARQUEZ BECERRA
Y APROBADA POR EL SIGUIENTE COMITE:



DR. LUIS ENRIQUE CELAYA SALCIDO.- Director del Comité



DR. JESUS MARIA RINCON LOPEZ- Miembro del Comité



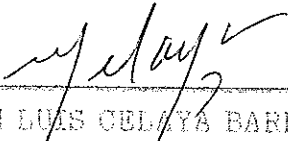
DR. LEONEL S. COTA ARAIZA .- Miembro del Comité



DR. RAMIRO PEREZ CAMPOS.- Miembro del Comité



DR. MARIO MARTINEZ GARCIA.- Miembro del Comité



DR. MARTIN LUIS CELAYA BARRAGAN.- Director de la División de Física Aplicada



DR. HECTOR ECHAVARRIA HERAS.- Director Académico

Septiembre 26, 1990

CENTRO DE INVESTIGACION CIENTIFICA Y DE
EDUCACION SUPERIOR DE ENSENADA

DIVISION DE FISICA APLICADA
DEPARTAMENTO DE OPTICA

ESTUDIO TEORICO Y EXPERIMENTAL DE PELICULAS
FOTOCROMICAS DEL SISTEMA $\text{CdCl}_2\text{-CuCl}$

TESIS

que para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para
obtener el grado de DOCTOR EN CIENCIAS presenta:

HERIBERTO MARQUEZ BECERRA

Ensenada, Baja California, México, 1990

DEDICATORIA

A Grisel, Alan y en forma especial a Elba

A mis padres y hermanos

A los investigadores del Departamento
de Optica del CICESE y a los Doctores
Jesús Ma. Rincón L. y Luis Enrique Celaya S.
por la colaboración prestada en la dirección
de este trabajo.

AGRADECIMIENTOS

A mis directores de tesis Dr. Luis Enrique Celaya S. y Dr. Jesús Ma. Rincón L. por los conocimientos y el apoyo que me brindaron en el desarrollo de este trabajo.

En forma especial a todo el personal del Instituto de Cerámica y Vidrio de España (ICV) del C.S.I.C. y a los compañeros del Departamento de Optica de la División de Física Aplicada del CICESE.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) y al Consejo Superior de Investigaciones Científicas de España (CSIC) por apoyar económicamente el convenio de cooperación internacional establecido entre el CICESE (México) y el ICV (España).

A los Dres. Felipe Orgaz O., Carmen Perez E., Hector Escamilla T., Eugenio Mendez M., Alejandro Clark B. y Enrique Rivera G. por las revisiones de las publicaciones del trabajo.

A los miembros de mi Comité de Tesis Dr. Mario Martinez, Dr. Ramiro Perez, Dr. Leonel Cota por la revisión y crítica de este trabajo.

A los Técnicos Adriana Lopez, Javier Dávalos (CICESE) y Francisco Ruiz (IFUNAM) por su colaboración y amistad durante la realización de este trabajo.

CONTENIDO

	Página
I. INTRODUCCION.	1
II. DESARROLLO DE LOS MATERIALES FOTOCROMICOS.	5
II.1 EVOLUCION DE LOS MATERIALES FOTOCROMICOS.	5
II.2 PELICULAS FOTOCROMICAS.	7
III. MATERIALES Y METODOS.	9
III.1 PROCESO DE EVAPORACION.	9
III.2 PROPIEDADES OPTICAS.	11
III.3 PROPIEDADES MORFOLOGICAS Y ESTRUCTURALES.	13
III.4 PROPIEDADES TECNOLOGICAS.	14
IV. RESULTADOS Y DISCUSION.	15
IV.1 PROPIEDADES OPTICAS.	15
IV.1.1 SINTESIS DE LAS PELICULAS.	15
IV.1.2 ANALISIS TEORICO DE LA SINTESIS	18
IV.1.3 RESPUESTA ESPECTRAL.	21
IV.1.4 CAMBIOS DE TRANSMITANCIA.	24
IV.1.5 TRANSMITANCIA ESPECTRAL.	27
IV.1.6 ANALISIS TEORICO DE LA TRANSMITANCIA	30
IV.1.7 CARACTERISTICAS HOLOGRAFICAS.	39
IV.2 PROPIEDADES MORFOLOGICAS Y ESTRUCTURALES.	43
IV.2.1 MICROSCOPIA ELECTRONICA DE TRANSMISION.	43

IV.2.2 MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO.	45
IV.2.3 DIFRACCION DE RAYOS X.	47
IV.3 PROPIEDADES TECNOLOGICAS.	50
V. CONCLUSIONES.	59
VI. LITERATURA CITADA.	67

LISTA DE FIGURAS

Figura	Página
1 Sistema óptico para determinar las propiedades optodinámicas de las películas fotocromicas.	11
2 Sistema óptico de un interferómetro holográfico.	12
3 Cinética del proceso oscurecimiento-relajamiento de películas fotocromicas de composiciones diferentes.	16
4 Cambio de transmitancia con exposición repetida de luz UV: 15 minutos de oscurecimiento y 60 minutos de relajamiento.	17
5 Ajuste del cambio de densidad óptica como función de la composición de las películas. Los asteriscos son datos experimentales y la línea sólida son cálculos del modelo.	20
6 Imágenes grabadas por irradiación con luz UV usando mascarillas: a) Logotipo del CICESE y b) Tarjeta de resolución.	23
7 Cinética del proceso de oscurecimiento para diferentes intensidades de irradiación: a) 4.2 mw.cm^{-2} , 13.7 mw.cm^{-2} y c) 22.8 mw.cm^{-2} .	26
8 Cinética del proceso de oscurecimiento con el substrato a diferentes temperaturas: a) $65 \text{ }^{\circ}\text{C}$, b) $45 \text{ }^{\circ}\text{C}$ y c) $28 \text{ }^{\circ}\text{C}$.	26
9 Transmitancia espectral de una película fotocromica: a) antes y b) después de ser irradiada con luz UV a $28 \text{ }^{\circ}\text{C}$.	27
10 Transmitancia espectral de una película fotocromica: a) antes de ser irradiada con luz UV, b) después de 30 minutos de irradiación y c) después de 5 minutos de relajamiento.	28
11 Transmitancia espectral de un cermet con índice de refracción del medio de 1.74 y partículas metálicas con: a) factor de forma 0.42 y radio 1.732 nm, b) factor de forma 0.40 y radio 1.88 nm y c) factor de forma 0.39 y radio 2.03 nm.	34

12	Transmitancia espectral de un cermet conteniendo partículas metálicas con un factor de forma 0.42, radio de 1.73 nm e índice de refracción del medio de: a) 1.74, b) 1.9 y c) 2.23.	35
13	Transmitancia espectral de un cermet conteniendo partículas metálicas con un factor de forma 0.40, radio 1.88 nm e índice de refracción del medio de: a) 1.74, b) 1.9 y c) 2.23.	35
14	Ajuste a la transmitancia espectral de una película fotocromica utilizando el modelo coloidal: --- datos experimentales y ... cálculos del modelo.	38
15	Eficiencia de difracción de una película fotocromica en función del tiempo de exposición para diferentes frecuencias espaciales: a) 1280 l.mm ⁻¹ , b) 1900 l.mm ⁻¹ y c) 2019 l.mm ⁻¹ .	40
16	Variación de la máxima eficiencia de difracción de películas fotocromicas en función de la frecuencia espacial.	41
17	Eficiencia de difracción normalizada de películas fotocromicas en función de la frecuencia espacial.	42
18	a) Microfotografía de MET de una película de CdCl ₂ y b) patrón de difracción de electrones de las perlitas.	43
19	Microfotografía electrónica de una película fotocromica estabilizada con un capa de carbón.	44
20	Microfotografía electrónica de barrido ilustrando la topografía superficial de películas de CdCl ₂ :CuCl.	45
21	Patrón de difracción de rayos X de una película fotocromica sobre substratos de vidrio.	48
22	Patrón de difracción de rayos X de una película de CdCl ₂ opaca.	50
23	Análisis térmico diferencial de películas fotocromicas opacas.	52
24	Microfotografía electrónica de barrido ilustrando la topología superficial de películas de CdCl ₂ :CuCl hidratadas.	53
25	Microfotografía electrónica de barrido de una película de CdCl ₂ -CuCl-Na ₃ AlF ₆ .	55

26 Patrón de difracción de rayos X de películas
fotocrómicas de $\text{CdCl}_2\text{-CuCl-Na}_3\text{AlF}_6$.

56

LISTA DE TABLAS

Tabla	Página
I Composición y cambios de densidad óptica de las películas fotocromicas.	15
II Cambios de densidad óptica de las películas fotocromicas.	21
III Respuesta espectral para activación de las películas fotocromicas.	22
IV Propiedades de las partículas de cobre derivadas del ajuste del modelo coloidal a la transmitancia espectral.	38
V Composición de las películas fotocromicas.	46
VI Datos del patrón de difracción de rayos X de las películas fotocromicas de $\text{CdCl}_2:\text{CuCl}$.	49
VII Constantes de red de las películas de $\text{CdCl}_2:\text{CuCl}$.	49
VIII Datos del patrón de difracción de rayos X de películas de $\text{CdCl}_2:\text{CuCl}$ opacas.	51
IX Microanálisis (EDX) de las películas fotocromicas hidratadas.	53
X Parámetros de la red de difracción de rayos X de películas fotocromicas de $\text{CdCl}_2\text{-CuCl-Na}_3\text{AlF}_6$.	56
XI Datos del patrón de difracción de rayos X de las películas fotocromicas de $\text{CdCl}_2\text{-CuCl-Na}_3\text{AlF}_6$.	57

**ESTUDIO TEORICO Y EXPERIMENTAL DE PELICULAS
FOTOCROMICAS DEL SISTEMA $\text{CdCl}_2\text{-CuCl}$**

I. INTRODUCCION

Las direcciones actuales de investigación en materiales fotosensibles y fotocromicos están encaminadas al desarrollo de materiales con mejores contrastes y resoluciones, además de materiales para el grabado óptico directo. Hasta el momento, se han realizado pocos estudios sobre la obtención de películas fotocromicas de haluros de plata y prácticamente ninguno de películas fotocromicas de haluros de cadmio. Este tipo de películas, con espesores de $\sim 1 \mu\text{m}$, presentan propiedades ópticas (sensibilidad, resolución, contraste, etc.) similares a las de los materiales fotocromicos de varios mm de espesor (p.ej. vidrios). La obtención de películas fotocromicas mediante la técnica de evaporación en vacío hacen posible su utilización como recubrimiento de una gran diversidad de substratos y superficies de diferentes materiales, formas y dimensiones; lo cual hace a este trabajo bastante prometedor en sus aplicaciones en la industria óptica.

El objetivo de la presente tesis doctoral es desarrollar una nueva técnica para obtener recubrimientos fotocromicos a base de haluros de cadmio, fabricados por evaporación térmica, como

técnica novedosa para lograr propiedades fotosensibles similares a las que presentan los vidrios; llevando a cabo, además, una correlación entre la composición química, la microestructura y las propiedades ópticas y tecnológicas. Este trabajo está contemplado dentro del proyecto de Cooperación Internacional entre el Instituto de Cerámica y Vidrio (CSIC) de España y el Centro de Investigación Científica y Educación Superior de Ensenada, (CICESE), Baja California, México.

En el segundo capítulo se hace una descripción de la evolución de los materiales fotocromicos, sus aplicaciones y propiedades. Además, se presenta una revisión bibliográfica actualizada de los trabajos realizados por otros autores en el desarrollo de películas fotocromicas.

En el tercer capítulo se describe la metodología utilizada para la fabricación y caracterización de las películas fotocromicas.

En el cuarto capítulo se presentan los resultados obtenidos por diversas técnicas de caracterización utilizadas. En la primera parte se describen la síntesis y optimización de las películas, mostrando la influencia de la composición de las películas sobre las propiedades fotocromicas (cambios de densidad óptica y tiempos de oscurecimiento y blanqueado); y

se muestran los resultados obtenidos al usar un modelo de regresión para predecir la respuesta fotocromica de las películas en función de su composición.

En la segunda parte se describe la respuesta de la película al ser activada a diferentes temperaturas por luz de diferentes longitudes de onda e intensidad de irradiación.

En la tercera parte se muestra la influencia de varios parámetros (composición, tamaño de cristales, espesor de la película, temperatura, etc.) sobre los cambios de transmitancia de las películas (oscurecimiento y blanqueado).

En la cuarta parte se hace un estudio sobre el comportamiento de los espectros de transmitancia espectral de las películas oscurecidas y se utiliza un modelo coloidal basado en la teoría generalizada de Maxwell-Garnett para describir las características presentadas en los espectros de las películas fotocromicas.

En la última parte se describen las propiedades de grabado óptico de las películas fotocromicas, obtenidas utilizando técnicas de interferometría holográfica, por medio de la obtención de la eficiencia de difracción y función de transferencia de modulación para diversas frecuencias espaciales.

En la segunda sección del capítulo cuarto, se describen las propiedades morfológicas y estructurales de las películas

fotocrómicas utilizando técnicas de microscopía electrónica de transmisión y de barrido, además de microanálisis por dispersión de energías de rayos X.

En la tercera sección del capítulo cuarto se describen las propiedades tecnológicas de las películas para lo cual se han usado las técnicas de: microscopía electrónica, difracción de rayos X, resistencia ambiental, dilatometría térmica, propiedades mecánicas, etc.

Por último, en el capítulo quinto se presentan las principales conclusiones de esta investigación, logros obtenidos y las futuras líneas de investigación a las que dará origen la presente tesis.

II DESARROLLO DE MATERIALES FOTOCROMICOS

II.1 Evolución de los materiales fotocromicos

El término fotocromismo se ha utilizado para describir el fenómeno de cambios reversibles de color inducidos por la luz, que manifiestan varias sustancias orgánicas e inorgánicas. Una excelente revisión de los sistemas fotocromicos fue realizada por Brown (1971) donde se describen los siguientes sistemas: haluros alcalinos, óxidos metálicos, minerales complejos, etc. A partir de 1962 comenzaron a desarrollarse los vidrios con propiedades fotocromicas; estos estudios pueden dividirse en dos grupos: vidrios homogéneos y vidrios con separación de fase.

Vidrios homogéneos: vidrios de fosfato, silicatos y boratos (Meiling, 1973) y vidrios activados con tierras raras (Ce, Eu, Mn, Ti, etc.) (Fernandez, 1985).

Vidrios con separación de fase: vidrios de haluros de plata (Smith, 1970), vidrios de haluros de cobre (Kuznetsov, 1978) y vidrios de haluros de cadmio (Trotter, 1982).

El potencial comercial, oftálmico principalmente, de estos materiales ha motivado una gran cantidad de trabajos sobre sus propiedades y posibles aplicaciones, que los hacen factibles de ser usados para:

a) Aplicaciones arquitectónicas (ventanas inteligentes).

- b) Almacenamiento de información óptica.
- c) Aplicaciones fotográficas (medio reusable de grabado de imágenes).
- d) Medio holográfico.
- e) Atenuadores controlables de luz.
- f) Aplicaciones oftálmicas.

Los materiales fotocromicos oscurecen después de ser expuestos a la luz UV o azul. El regreso a su estado original puede ser acompañado por relajación natural, estimulada térmicamente (blanqueado térmico) o por blanqueado óptico. Los materiales fotocromicos son un medio atractivo para grabado óptico directo (Collier, 1971). Esto es, la información puede ser grabada sobre materiales fotocromicos ya sea por medio de radiación de longitud de onda corta, usando el proceso de oscurecimiento, o por radiación de longitud de onda larga, a través del blanqueado (Sukhanov, 1970). Este tipo de materiales son adecuados para grabar imágenes directamente, sin la necesidad de los procesos químicos de revelado y fijado de la imagen usados en técnicas fotográficas convencionales (Tubbs, 1969). Las dimensiones y espaciamiento de los cristales que forman estos materiales o que se encuentran inmersos en una matriz vítrea es tal que la máxima resolución obtenible en dichos materiales puede ser muy alta. El tamaño de los cristales es de algunos cientos de Å en magnitud y el espaciamiento entre ellos es de un orden de magnitud

mayor. De aquí, que el tamaño del cristal es considerablemente más pequeño que los cristales de materiales fotográficos, donde las emulsiones de alta velocidad y baja resolución contienen cristales de haluros de plata de unos 20,000 Å de diámetro. Asimismo, los materiales de baja velocidad con muy altas resoluciones tienen tamaños de ~1000 Å (Megla, 1966; Smith, 1970).

El oscurecimiento de los materiales fotocromicos, en general, ocurre en una delgada capa superficial debido a su alta absorción. Estudios posteriores indican que se pueden obtener capas fotocromicas muy delgadas (~ 50 μm) en vidrios de aluminoborosilicatos alcalinos, introduciendo en la superficie de los mismos iones metálicos fotosensibles (Ag, Cu, Ce, etc.) mediante técnicas de intercambio iónico (Crow, 1975). De estos trabajos se puede deducir que es suficiente formar una capa o película fotocromica sobre un material no fotocromico para obtener un material fotocromico.

II.2 Películas fotocromicas

Hasta la fecha se han realizado algunos estudios sobre películas fotocromicas obtenidas por la técnica de evaporación térmica. Se han obtenido películas fotocromicas de AgCl-CuCl por la evaporación simultánea de una mezcla de las componentes: AgCl y CuCl (Perverey, 1972); AgCl, CuCl, AlSiO₃ y AlCl₃ (Mizuhashi, 1975); AgCl, CuCl y CdCl₂ (Epwoba, 1980). En todos

estos casos, la evaporación se realizó sobre sustratos de vidrio y las películas fotocromicas fueron protegidas con películas dieléctricas o plásticas. También, se han sintetizado películas fotocromicas de complejos de óxidos de plata por oxidación anódica de películas de plata metálica (Rono, 1986).

Simultáneamente, se han realizado estudios sobre la descomposición de películas de CdCl_2 por irradiación con un haz de electrones. Esta investigación se ha realizado con el objeto de encontrar materiales con usos potenciales en litografía de alta resolución (en microelectrónica). El mecanismo y cinética de esta descomposición ha sido estudiado con gran detalle (Aidins, 1987).

El método de preparación de películas fotocromicas mediante la evaporación en vacío de los componentes es bastante prometedor. Esto hace posible obtener películas fotocromicas de alta resolución y películas con espesores uniformes sobre la superficie del sustrato, permitiendo aplicar las películas a superficies de grandes dimensiones y formas complejas. Además, este método es muy versátil, pues permite variar las propiedades de las películas, alterando la composición de las películas cuantitativamente o bien introduciendo nuevos componentes y/o por la alteración de la estructura de la película a través de cambios en las condiciones de evaporación y temperaturas del sustrato.

III METODOS Y MATERIALES

En este capítulo se presenta una descripción del procedimiento de obtención, equipo y técnicas empleadas en la fabricación, así como de los métodos usados en la caracterización microestructural y de propiedades de las películas fotocromicas de $\text{CdCl}_2\text{-CuCl}$.

III.1 Proceso de evaporación

El método empleado en la fabricación de las muestras, es el conocido como evaporación térmica en alto vacío. El proceso de evaporación consta de tres etapas fundamentales:

- a).- Transición de una fase condensada, la cual puede ser sólida o líquida, a un estado gaseoso.
- b).- Desplazamiento del vapor desde su fuente hasta el sustrato donde se ha de depositar.
- c).- Condensación del vapor sobre el sustrato.

Antes de iniciar la evaporación es necesario realizar un proceso de limpieza del sistema de vacío y de los sustratos. Se debe evitar la presencia de polvos, grasas y contaminantes en general, para poder lograr un vacío adecuado que proporcione la trayectoria libre media suficiente, que permita a las moléculas del material evaporado llegar a la superficie del

sustrato. Los sustratos, asimismo, deben tener una superficie libre de contaminantes que vayan en detrimento de las propiedades ópticas, estructurales y mecánicas de las películas.

Se utilizó un equipo de evaporación en vacío Edwards de 12" de diámetro trabajando a 10^{-5} torr. Los materiales usados CdCl_2 y CuCl deshidratados y ultrapuros 99.99% (Alfa USA) fueron evaporados empleando cestillas de tantalio. El espesor de la película y la velocidad de evaporación fueron medidos usando la técnica de control de la reflectancia óptica, con un error menor del 5%. Una estimación del espesor, por comparación, fue realizada utilizando técnicas de microscopía confocal de barrido [Mendez et.al.,1989], con resultados similares. La serie original fue producida mezclando CdCl_2 y CuCl en proporciones como se indican en la sección III.1.1. La cestilla fue calentado a ~ 150 °C antes de la evaporación para eliminar posible humedad absorbida durante el mezclado y los sustratos fueron calentados a 130 °C para eliminar la presencia de solventes (agua, alcohol y acetona) usados durante el proceso de limpieza. Después que los sustratos se enfriaron hasta la temperatura ambiente, se inició la evaporación. Se obtuvieron películas con espesores de 250 a 1300 nm con velocidades de evaporación de 170 a 400 nm/min..

III.2 PROPIEDADES OPTICAS

Las medidas de la transmitancia y absorción espectral se han realizado en un espectrofotómetro Perkin Elmer 330.

Para los estudios de la cinética de oscurecimiento-relajamiento y de sensibilidad espectral de las películas, se ha utilizado el sistema óptico mostrado en la Fig. 1. Una lámpara de luz UV de 250 watts seguida por un filtro de vidrio de color se ha usado como la fuente de iluminación para inducir el oscurecimiento. Para medir la cinética de blanqueado se ha utilizado una lámpara incandescente (tungsteno). Se utilizó un detector Oriel 7070 conectado a una graficadora Linear para la medición de las variaciones de la transmitancia con el tiempo.

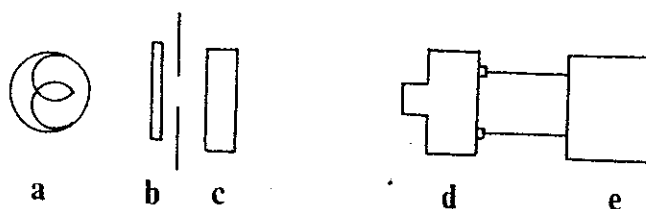


Fig.1 Sistema óptico para determinar las propiedades optodinámicas: a) fuente de luz solar UV de 250 watts (oscurecimiento), b) fuente de luz incandescente (blanqueado), c) filtro de color, d) muestra, e) detector y f) graficador.

Las características de grabado óptico de las películas se han determinado, usando el interferómetro holográfico [Ostrovsky,1980], mostrado en la Fig.2, que permite medir la eficiencia de difracción como una función del tiempo de exposición para una frecuencia espacial dada. Este sistema óptico consiste de una fuente de luz coherente (laser), un divisor de haz y dos espejos aluminizados totalmente reflectores. Las dos ondas después de viajar dentro del sistema se hacen interferir en la película fotocrómica, donde se graban las franjas de interferencia producidas.

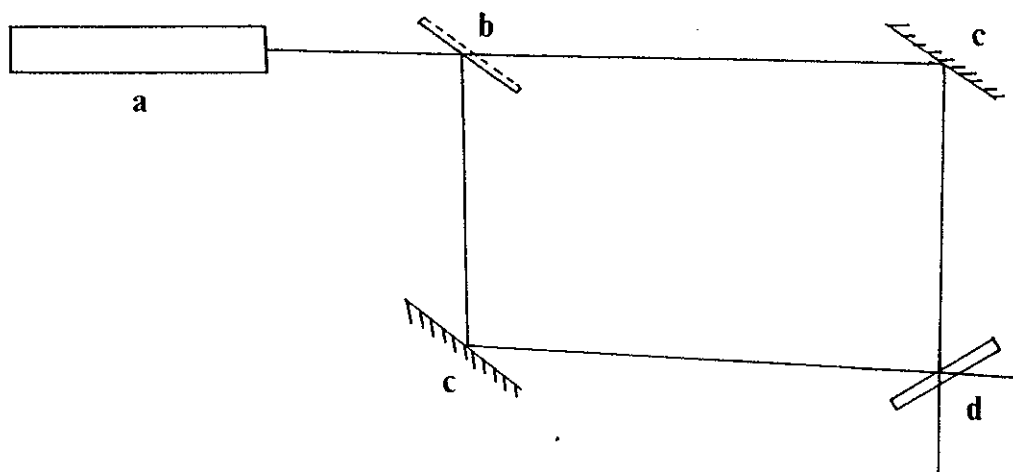


Fig.2 Sistema óptico de un interferómetro holográfico: a) laser de He-Cd(15 mw), b) divisor de haz, c) espejos, d) placas fotosensibles (película fotocrómica).

III.3 Propiedades morfológicas y estructurales

La caracterización microestructural y microanalítica de las películas se ha realizado utilizando: microscopía electrónica de transmisión (MET), microscopía electrónica de barrido (MEB) y difracción de rayos X (DRX).

Las observaciones de MET se han llevado a cabo usando un microscopio electrónico EM Philips 300 trabajando a un voltaje de 80 kV con muestras preparadas por evaporación directa sobre rejillas de cobre de 3 mm de diámetro recubiertas con películas de carbón.

Las películas fueron analizadas por DRX en un difractómetro Philips con un contador Geiger-Muller trabajando a 40 kV y a una velocidad de $2\theta=2^\circ$ por minuto usando radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=0.15419$ nm).

Las muestras observadas por MEB se han protegido y metalizado con una película de oro depositada por la técnica de bombardeo iónico. El equipo utilizado ha sido un microscopio Zeiss DSM-950 con detector de dispersión de energías (EDX) Tracor-Northern serie Z-II. El voltaje de aceleración ha sido de 20 kV.

Los estudios de análisis térmico diferencial se han realizado en una termobalanza Mettler para estimar el grado de hidratación de las películas sometidas a un medio ambiente húmedo.

III.4 Propiedades tecnológicas

Las películas fotocromicas deben cumplir algunos de los siguientes requisitos, dependiendo de su aplicación particular: alta transparencia, índice de refracción definido, buena estabilidad química y mecánica, y adecuada estabilidad a los cambios de temperatura e irradiación. Por otro lado, se sabe que los siguientes criterios son también importantes para materiales utilizados para producir películas con propiedades ópticas específicas: 1) transparencia, 2) índice de refracción, 3) homogeneidad, 4) densidad de empaquetamiento, 5) adhesión, dureza y resistencia, 6) buen comportamiento químico (solubilidad y reactividad) y 7) buen comportamiento ambiental (radiación y temperatura). Estos son los criterios utilizados en técnicas comerciales de control de calidad recomendados en las normas militares (MIL-C-675) para películas con aplicaciones en la Óptica.

IV. RESULTADOS Y DISCUSION

IV.1 Propiedades ópticas

IV.1.1 Síntesis de las películas fotocromicas

La síntesis de las películas fotocromicas para el sistema binario $\text{CdCl}_2\text{-CuCl}$ fué analizada por métodos experimentales pasivos. Para este fin, se realizaron una serie de muestras con composiciones diferentes mostradas en la Tabla I; donde se puede

TABLA I. Composición y cambios de densidad optica
 $(D_f - D_i)$ de las películas fotocromicas.

<u>No. de Muestra</u>	<u>Composición(% Peso)</u>		<u>$(D_f - D_i)$*</u>
	CdCl_2	CuCl	
1	100	0	0
2	90	10	0.39
3	85	15	0.49
4	80	20	0.60
5	60	40	0.92
6	50	50	0.89
7	40	60	0.928
8	20	80	0.74
9	0	100	0

* experimental

apreciar la influencia de la composición sobre la variación de la densidad óptica D ($D = \log 1/T$; T es la transmitancia espectral en %).

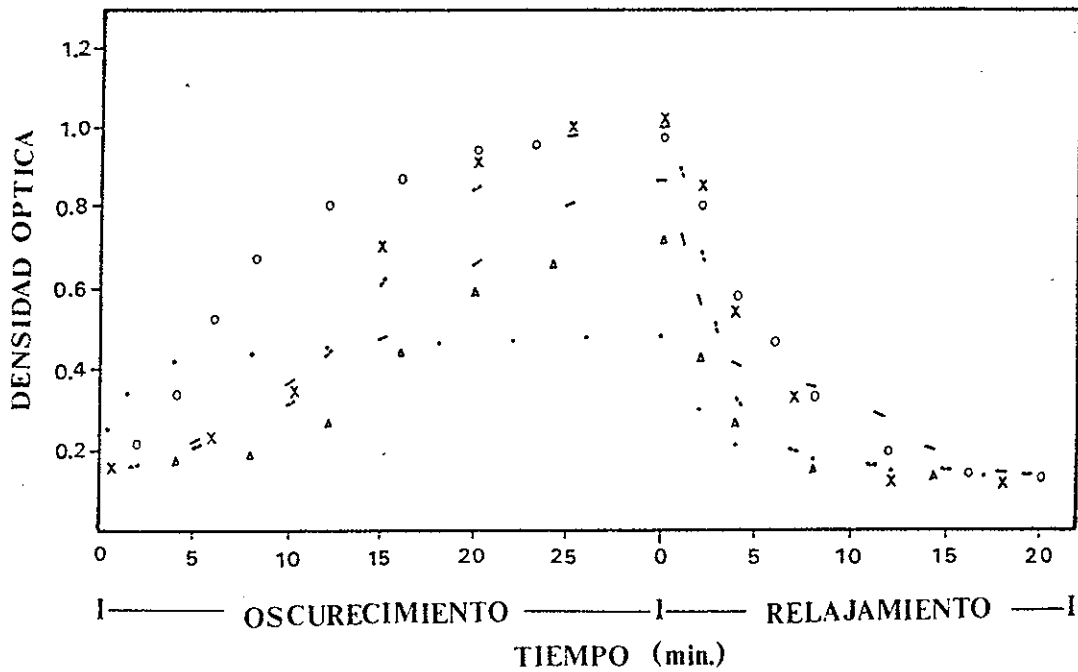


Fig.3 Curvas de la cinética del proceso de oscurecimiento blanqueado de las siguientes muestras: No.3, ooo; No.4, ---; No.5, ; No.6, xxx; No.7, y No.9, ...

Utilizando el sistema óptico ilustrado en la Fig.1, se obtuvieron las curvas de la cinética de oscurecimiento-blanqueado mostradas en la Fig.3. Las películas fotocrómicas presentan un alto grado de reversibilidad para el

proceso de oscurecimiento-blanqueado, se han determinado más de 100 ciclos y no se ha apreciado fatiga alguna, el proceso se muestra en la Fig.4. Las mediciones de la cinética de oscurecimiento, para todas las muestras, fueron determinadas a 28 °C y con una intensidad luminosa de 20 mw.cm⁻². Los estudios de la influencia de la composición sobre el cambio de densidad óptica ($D_f - D_i$) de las películas de CdCl₂-CuCl; indican que las películas de CdCl₂ ó CuCl puro no son fotocromicos y que cuando

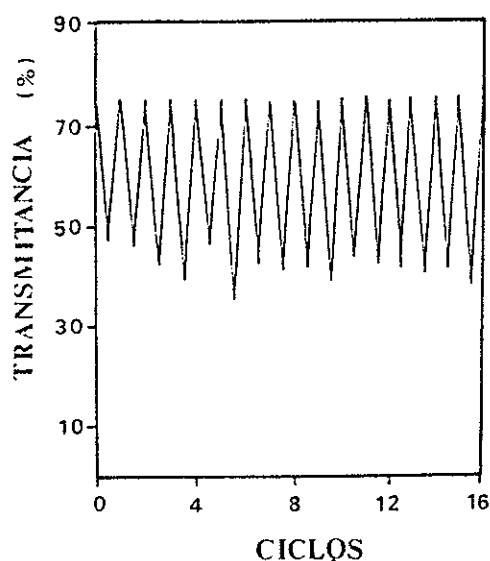


Fig.4 Cambio de transmitancia con exposición repetida a luz UV: 15 minutos de oscurecimiento y 60 minutos de blanqueado.

la proporción de CuCl en las películas es mayor de 20%, la

velocidad de oscurecimiento disminuye. Los resultados obtenidos al variar las proporciones de CdCl_2 y CuCl son los siguientes:

a) Películas con proporción 9:1 presentan tiempos de oscurecimiento medio de 1-3 minutos, tiempos de blanqueado medio de 3-5 minutos y un cambio de densidad óptica de 0.39.

b) Películas con relación 4:1 presentan tiempos de oscurecimiento medio de 8-10 minutos, tiempos de blanqueado medio de 6-8 minutos y un cambio de densidad óptica de 0.60.

c) Películas con proporciones 3:2, 2:3 y 1:1 muestran tiempos de oscurecimiento medios de 5-8 minutos, tiempos de blanqueado de 3-6 minutos y cambios de densidad óptica de 0.89-0.92.

d) Películas con proporción 1:4 presentan tiempos de oscurecimiento medio de 15-18 minutos, tiempos de blanqueado medio de 4-5 minutos y un cambio en densidad óptica de 0.74.

Cálculos fundamentados en un modelo de regresión múltiple, que se discuten más adelante, muestran que el cambio de densidad óptica observado en una película puede ser explicado en función de su composición.

IV.1.2 Análisis teórico de los resultados obtenidos por síntesis

Se ha realizado una simulación del proceso usando un método de regresión, calculando los coeficientes de la ecuación propuesta utilizando el método de mínimos cuadrados [Freund, 1980].

Para probar que las ecuaciones de regresión son adecuadas se han formulado nueve composiciones en este experimento y realizándose cálculos empleando ecuaciones del tipo $Z = a + bX + cY + dXY$, siendo la ecuación $Z = a + bX + cXY$ la que mejor representa los resultados experimentales. De aquí que, el cambio de la densidad óptica de una muestra en función de su composición (Tabla II) vendría dado por la siguiente ecuación:

$$Z = a + bX + cXY \quad \dots[1]$$

donde Z es el cambio en densidad óptica, X y Y son las proporciones de CdCl_2 y CuCl respectivamente; a, b y c son los coeficientes de regresión.

Este ajuste se basa en el criterio de mínimos cuadrados que requiere que la suma de los cuadrados de esas desviaciones sea mínima. Es decir, si tenemos un conjunto de datos $\{ (X_i, Y_i, Z_i); i = 1, 2, \dots, n \}$, la estimación del método de mínimos cuadrados de los coeficientes de regresión son los valores a, b y c para los cuales la cantidad:

$$Q = \sum e_i^2 = \sum [Z_i - (a + bX_i + cX_iY_i)]^2 \quad \dots[2]$$

es un mínimo. Derivando esta ecuación con respecto a sus variables a, b, c e igualando a cero esas derivadas parciales, obtenemos una serie de ecuaciones, las cuales se resuelven simultáneamente proporcionando los valores de los coeficientes de regresión. La ecuación obtenida en nuestro caso ha sido:

$$Z = 4.4028(10^{-3}) - 1.5717(10^{-2})X + 3.8322XY \quad \dots[3]$$

En la Fig.5 se muestran, los resultados teóricos y experimentales sobre el cambio de densidad óptica en función de la composición de las películas fotocromáticas. Los parámetros de ajuste aparecen en la Tabla II.

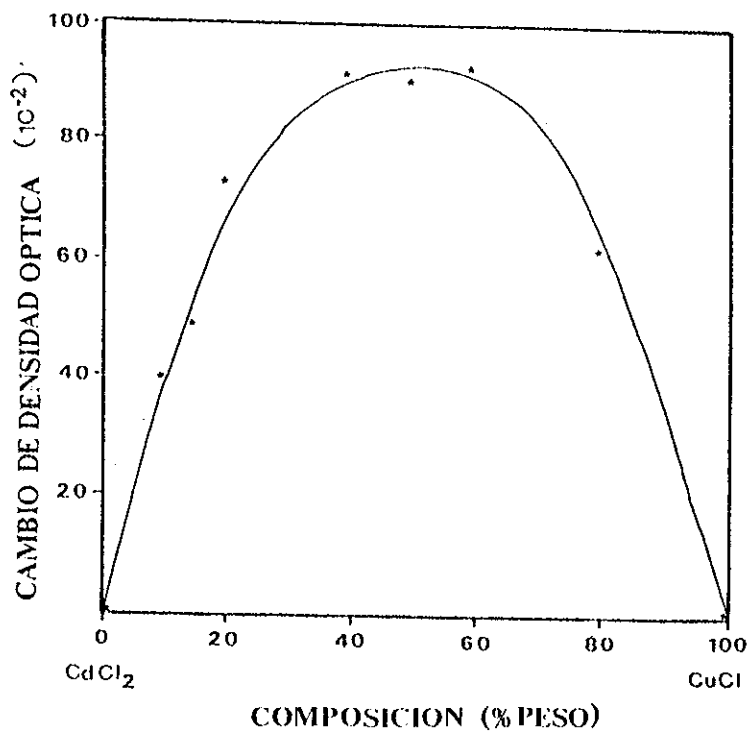


Fig.5 Ajuste de el cambio de densidad óptica como una función de la composición de las películas. Los asteriscos son datos experimentales y la línea sólida son cálculos del modelo.

TABLA II. Cambios de densidad óptica en películas fotocromicas de $\text{CdCl}_2\text{-CuCl}$.

<u>No. de Muestra</u>	<u>(Df-Di)</u>		<u>(Df-Di)_{Exp.} - (Df-Di)_{Teo.}</u>
	<u>Experimental</u>	<u>Teórico</u>	
1	0	-1.13(10 ⁻²)	1.13(10 ⁻²)
2	0.39	0.3351	5.48(10 ⁻²)
3	0.49	0.4796	1.04(10 ⁻²)
4	0.60	0.6049	-4.90(10 ⁻³)
5	0.92	0.9147	5.30(10 ⁻³)
6	0.89	0.9546	-6.46(10 ⁻²)
7	0.928	0.9178	1.02(10 ⁻¹)
8	0.74	0.6144	1.25(10 ⁻¹)
9	0	4.40(10 ⁻³)	-4.40(10 ⁻³)

IV.1.3 Respuesta espectral

Una de las características atractivas al usar materiales fotocromicos para aplicaciones electro-ópticas es la separación de longitudes de onda bien definida para las tres funciones operacionales de escritura, lectura y borrado [Megla,1966]. El oscurecimiento se produce por la generación de centros de color que absorben una porción de la energía espectral dentro del

intervalo visible. Los estudios realizados en materiales fotosensibles [Kostyshin,1981], indican que existe una correlación entre los máximos de sensibilidad espectral de un material y las bandas de absorción de los excitones, lo cual indica que los excitones toman parte en la conversión fotoquímica en estos materiales.

Se han llevado a cabo estudios de la cinética de oscurecimiento en películas fotocromicas de $\text{CdCl}_2:\text{CuCl}$ (85% de CdCl_2 y 15% de CuCl , obtenidos por analisis EDX) al ser irradiadas con luz filtrada por vidrios de color. Los resultados correspondientes a este experimento se muestran en la Tabla III.

TABLA III. Respuesta espectral para activación de las películas fotocromicas.

<u>Filtro</u>	<u>Longitud de Onda</u>	<u>(Ti-Tf) %</u>	<u>Den. Potencia (mw.cm⁻²)</u>
Negro	360-400 nm	13.92	5.8
Violeta	350-460 nm	25.97	7.6
Azul	390-580 nm	14.62	8.0
Verde	500-550 nm	4.99	2.2
Amarillo	> 480 nm	2.23	18.4
Naranja	> 550 nm	0.86	19.2

Se puede apreciar que las películas fotocromicas presentan un intervalo de sensibilidad de 340 nm a 550 nm; con una respuesta

máxima cuando la activación ocurre entre 350 nm y 450 nm. Las películas fotocromáticas de $\text{CdCl}_2:\text{CuCl}$ presentan un alto grado de oscurecimiento (ver Fig.6) cuando son irradiadas con luz azul o UV cercano y presentan poca respuesta óptica cuando son irradiados con luz de longitudes de onda mayores de 550 nm. Estos resultados son similares a los correspondientes a vidrios fotocromáticos de haluros de cadmio [Trotter, 1982; Marquez, Rincón, 1989]. Al igual que estos vidrios, las películas de $\text{CdCl}_2:\text{CuCl}$ no presentan blanqueo óptico, sino únicamente blanqueo térmico. Esto se ha comprobado en la películas fotocromáticas verificando los tiempos de blanqueo para películas previamente oscurecidas y se aprecia que son similares si el blanqueo es en la oscuridad o irradiados con luz incandescente a temperatura ambiente.

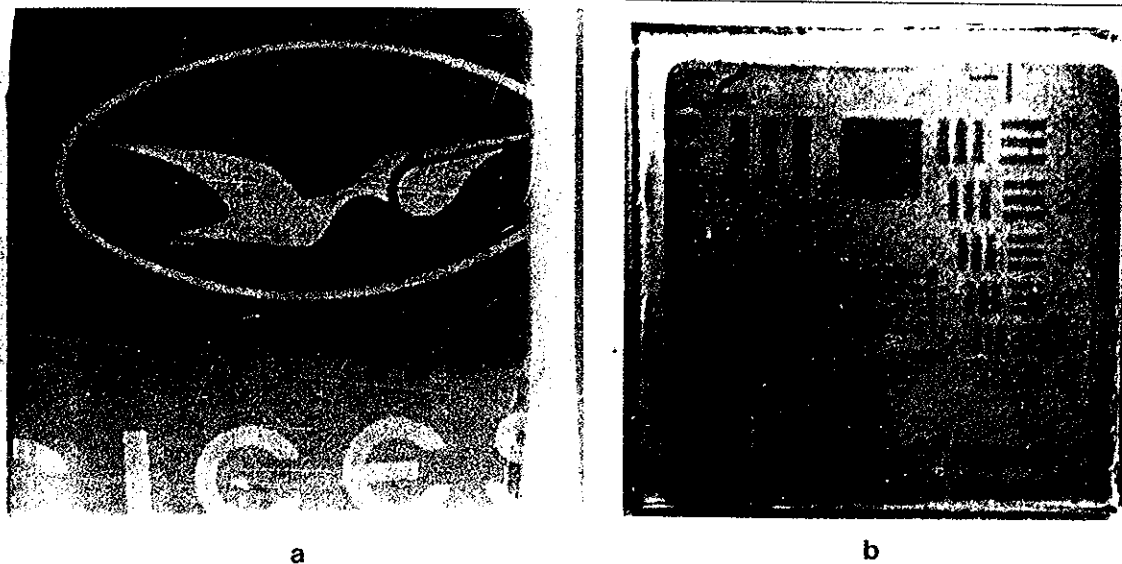


Fig.6 Imágenes grabadas por irradiación con luz UV usando mascarillas: a) Logotipo del CICESE y b) Tarjeta de resolución.

IV.1.4 Cambios de transmitancia

Los cambios y tiempos de transmitancia (oscurecimiento y blanqueado) de películas fotocromicas depende principalmente de los siguientes parámetros: 1) composición de la película, 2) tamaño de los cristales, 3) espesor de la película, 4) intensidad de la luz aplicada, 5) longitud de onda usada y 6) temperatura de la muestra.

Como ya se ha mencionado antes, las películas de CdCl_2 ó CuCl puros no presentan propiedades fotocromicas por lo que es necesario la presencia simultánea de ambos compuestos en este tipo de películas.

El tamaño de los microcristales de haluros de cadmio influye no solamente en la sensibilidad del material, sino también en su aspecto (transparente, translúcido y opaco). Los resultados indican que películas fotocromicas transparentes contienen cristales de CdCl_2 con tamaños menores de 500 nm y con estructura hexagonal. Si el tamaño del cristal se incrementa por encima de las 5 μm , la películas son opacas y contienen cristales de $\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ con estructura ortorrómbica (vease sección III.2.3).

Las películas fotocromicas necesitan un espesor de 0.5-1.3 μm para dar lugar a cambios ópticos adecuados. Para una composición y espesor determinados, el cambio en la transmitancia depende no solamente de la longitud de onda e intensidad de irradiación, sino también de la temperatura del material. Después

de haber medido la influencia de esos tres factores sobre las propiedades ópticas de una película con determinada composición, puede efectuarse un análisis y predicción sobre su adaptación para aplicaciones prácticas.

Las curvas de la Fig.7 muestran la cinética de oscurecimiento para diferentes intensidades de irradiación, usando una lámpara de luz UV de 250 watts con un tiempo de exposición de 15 minutos. La mayor densidad de potencia de irradiación aplicada (22.8 mw.cm^{-2}) produce una rápida disminución de la transmisión durante los primeros segundos y el estado estacionario se alcanza en menos de cinco minutos. Como se ha mencionado previamente, este tipo de materiales fotocromicos no presentan blanqueo óptico, sino únicamente blanqueo térmico; por esta razón, el grado de oscurecimiento está influido por la temperatura del material. Las mediciones del proceso de oscurecimiento en muestras irradiadas a 22 mw.cm^{-2} a diferentes temperaturas se muestran en la Fig.8, donde se puede apreciar la gran dependencia del grado de oscurecimiento ($T_i - T_f$) con la temperatura. Los resultados muestran que éste es $\sim 15\%$ para 65°C y $\sim 45\%$ para 28°C .

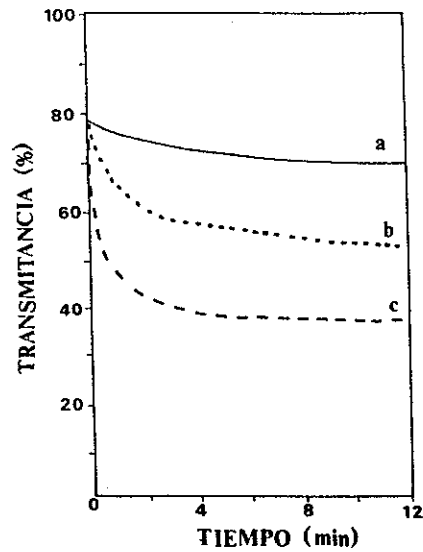


Fig.7 Cinética del proceso de oscurecimiento para diferentes densidades de potencia de irradiación: a) 4.2 mw.cm^{-2} , b) 13.7 mw.cm^{-2} y c) 22.8 mw.cm^{-2} .

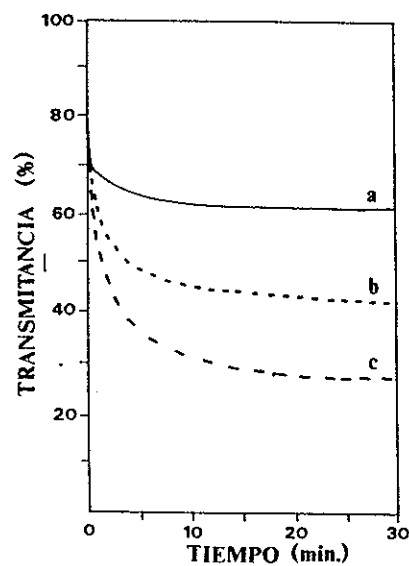


Fig.8 Cinética del proceso de oscurecimiento con densidad de potencia de irradiación de 22 mw.cm^{-2} y temperatura del sustrato de: a) $65 \text{ }^{\circ}\text{C}$, b) $45 \text{ }^{\circ}\text{C}$ y c) $28 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

IV.1.5 Transmitancia espectral

La transmitancia espectral (Fig.9) de una película fotocromica de $\text{CdCl}_2\text{-CuCl}$ antes de ser expuesta a luz ultravioleta presenta una banda de absorción centrada en 280 nm. Esta banda prácticamente desaparece cuando la muestra es irradiada con luz UV apareciendo dos nuevas bandas de absorción: una localizada aproximadamente en 375 nm y otra en 600-610 nm. Cuando la película es blanqueada, este pico disminuye en intensidad y se desplaza hacia longitudes de onda cortas, aproximándose a 575 nm (Fig.10).

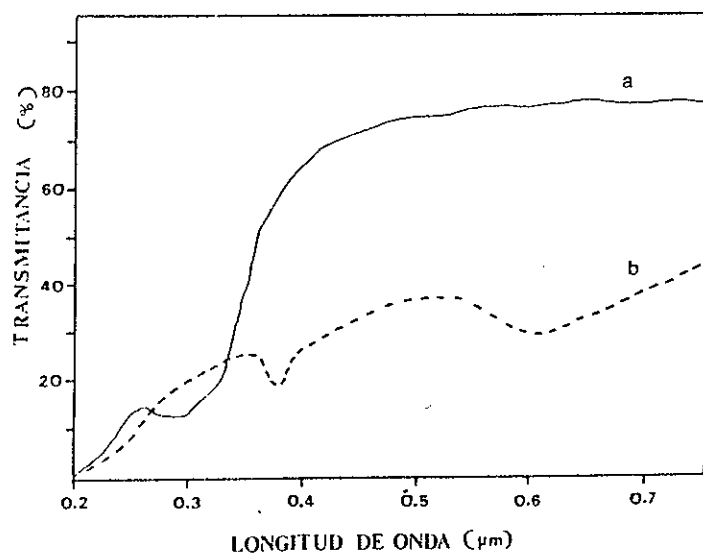


Fig.9 Transmitancia espectral de una película fotocromica: a) antes y b) después de ser irradiada con luz UV a 28 °C.

Cálculos fundamentados en un modelo coloidal, que se discutirán más adelante, demuestran que los corrimientos observados en la

posición y magnitud de estas bandas espectrales pueden ser explicados por cambios de la forma y tamaño de las partículas coloidales que crecen y decrecen en el proceso de oscurecimiento-blanqueado.

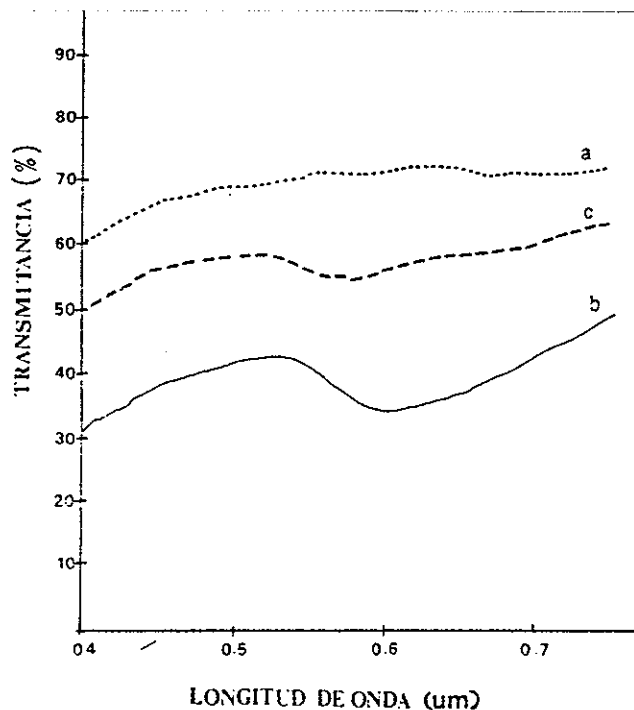


Fig.10 Transmitancia espectral de una película fotocromática a 30 °C: a) antes de ser irradiada con luz UV, b) después de 30 minutos de irradiación y c) después de 5 minutos de blanqueado.

Características espectrales similares se han obtenido en el espectro de absorción de cristales de CdCl_2 mezclados con CuCl y CuCl_2 [Matsumoto,1978;Kan'no,1973]. Estos cristales muestran una banda de absorción alrededor de 283 nm, antes de ser irradiados con luz UV. Después de la irradiación esta banda se

desplaza ligeramente a longitudes de onda mayores y se reduce en magnitud. También aparecen dos nuevos picos localizados en 390 y 590 nm.

Estudios de la banda de absorción A en cristales de $\text{CdCl}_2:\text{CuCl}$ localizada en 283 nm indican que puede estar compuesta por dos bandas [Naoe, 1977]: una banda A_1 localizada en 295 nm y otra banda A_2 en 283 nm, que pueden ser atribuidas a las transiciones asociadas a iones Cu^+ en sitios descentrados y de baja simetría en la red de los cristales de CdCl_2 .

El crecimiento de las bandas de absorción de 391 nm y 364 nm, en cristales de $\text{CdCl}_2:\text{CuCl}$ o en $\text{CdCl}_2:\text{CuCl}_2$ irradiados con luz UV, se puede relacionar con el crecimiento de señales, de resonancia de spin electrónico (ESR), características de iones Cu^{2+} localizados sustitucionalmente por iones Cd^{2+} en una configuración octaédrica distorsionada por el efecto Jahn-Teller en CdCl_2 [Kan'no, 1975]. Estudios posteriores [Matsumoto, 1978], indican que la forma y tamaño del pico de 590 nm, no tiene dependencia con la temperatura atribuyéndose a cobre coloidal. Cálculos del espectro de absorción óptica de cobre coloidal en CdCl_2 reproducen aproximadamente la banda de 590 nm y justificarían esta hipótesis.

Nosotros interpretamos el espectro de transmitancia óptica de las películas fotocromicas de $\text{CdCl}_2:\text{CuCl}$ de una manera similar. Así, la banda en 280 nm puede ser atribuida a Cu^+ , la banda localizada en 375 nm atribuida a iones de Cu^{2+} y la banda

en 600-610 nm es asignada a partículas de cobre coloidal.

Los cálculos realizados usando el modelo coloidal que se discute más adelante, fundamentado en la teoría generalizada de Maxwell-Garnett, han demostrado que los cambios observados en la banda espectral de 600-610 nm pueden ser explicados en términos del tamaño y forma de las partículas consideradas en el modelo.

IV.1.6 Análisis teórico de los resultados de transmitancia espectral

Las películas fotocromicas, en cierto modo podrían asemejarse a escala microestructural a materiales composites, tipo cermet; debido a la precipitación de pequeñas partículas de cobre metálico coloidal en la matriz cristalina de $\text{CdCl}_2\text{-CuCl}$. Un cermet consiste de un gran número de partículas metálicas esféricas de pequeño diámetro, inmersas en un medio dieléctrico. Las propiedades ópticas de los cermets han sido estudiadas con la teoría de Maxwell-Garnett [Heavens, 1965]. En su forma original, esta teoría nos permite predecir el valor aproximado de la constante dieléctrica de una mezcla metal-dieléctrico, a partir de las constantes dieléctricas de los componentes. Un modelo mas sofisticado considera la posible no-esfericidad de las partículas metálicas. El tamaño de la partícula juega una función importante en las constantes ópticas de las partículas metálicas y la reducción de la trayectoria libre media de los

electrones de conducción debe también ser tomada en consideración.

Este nuevo método para determinar las constantes ópticas de materiales del tipo cermet, usando la teoría de Maxwell-Garnett e incluyendo una forma elipsoidal para las partículas metálicas y que incorpora la corrección de la trayectoria libre media de los electrones, es conocida con el nombre de llamada Teoría Generalizada de Maxwell-Garnett [Therriault, 1984; Chandonett, 1989]. La constante dieléctrica compleja K_C de un cermet resultante de la mezcla de un dieléctrico y un metal en una fracción de volumen pequeña, se puede calcular a partir de la fórmula generalizada de Maxwell-Garnett:

$$\frac{K_C - K_d}{K_C + (1-F)K_d} = q \left[\frac{K_p - K_d}{FK_p + (1-F)K_d} \right] \dots [4]$$

donde F corresponde al factor de forma de las partículas, q la fracción de volumen del metal, K_d representa la constante dieléctrica de la matriz dieléctrica y K_p la constante dieléctrica de las partículas metálicas. La ecuación [4] considera que las partículas metálicas elipsoidales están homogéneamente distribuidas en una matriz dieléctrica. Por otro

lado, la constante dieléctrica de las partículas metálicas puede ser derivada de la constante dieléctrica K_m del metal por medio de la relación:

$$K_p = K_m - \frac{g(L-R)}{gL + iwR} K_f \quad \dots [5]$$

donde $K_f = W_p^2 f / w(ig-w)$ [6]

La última expresión es necesaria para tomar en consideración la trayectoria libre media de los electrones en las partículas metálicas pequeñas del cermet de la ecuación [5]. El parámetro de amortiguamiento g , la trayectoria libre media L , la fracción aparente de los electrones libres f , la frecuencia del plasma del metal W_p y la frecuencia de la luz incidente sobre el cermet w ; son todas cantidades conocidas para un metal determinado. EL factor R correspondiente al radio promedio de las partículas y F , el factor de forma, pueden ser obtenidos de la ecuación [4] usando mediciones de K_c de diferentes muestras experimentales. Estudios realizados en cermets de $Cu-PbI_2$ [Theriault, 1984], han mostrado que F y R pueden ser determinados por las fórmulas empíricas:

$$F = -0.0038 g + 0.437 \quad \dots [7]$$

$$R = 0.038 q + 1.58 \text{ nm} \quad \dots [8]$$

donde q (fracción de volumen de las partículas metálicas) está expresada en porcentaje. Las ecuaciones [7] y [8] consideran a un cermet idealizado con partículas metálicas dispersas en la matriz dieléctrica y que son, en promedio, elipsoides que apuntan hacia la superficie del substrato. Obviamente, esto no significa que las partículas tengan la misma forma y tamaño como es consistente con las Ecs. [7] y [8]. Por lo tanto, no se puede determinar la misma constante K_C para los cermets real e idealizado. Las curvas de transmitancia calculadas teóricamente se han obtenido usando las constantes ópticas K_C calculadas de la ecuación [4]. La constante dieléctrica de las películas de CdCl_2 vale $K_d=3.02$ a 550 nm [Aidins, 1987]. Las constantes físicas del cobre se han tomado de la ref. [Schulz, 1954]. Las ecuaciones necesarias para calcular la transmitancia espectral fueron tomadas de la ref. [Macleod, 1986], utilizándose los algoritmos presentados en la ref. [Dupoisot, 1979] para los cálculos. Las curvas de transmitancia obtenidas por este modelo coloidal se muestran en las figuras 11, 12 y 13. Casi todos los espectros tienen mínimos en la región de 570-610 nm, similares a los presentados por las películas fotocromicas de $\text{CdCl}_2:\text{CuCl}$ aquí investigadas.

El análisis de las curvas (Figs.11, 12 y 13) muestra que:

- 1) El efecto de incrementar el tamaño de la partícula o la

fracción de volumen de las partículas metálicas (q), es un desplazamiento de la posición del mínimo de transmisión para longitudes de onda más largas incrementándose su tamaño (ver la Fig.11).

2) Al aumentar la constante dieléctrica de la matriz dieléctrica K_d , se desplaza la posición del mínimo de transmisión a longitudes de onda mayores y se incrementa su tamaño (ver las Figs.12 y 13).

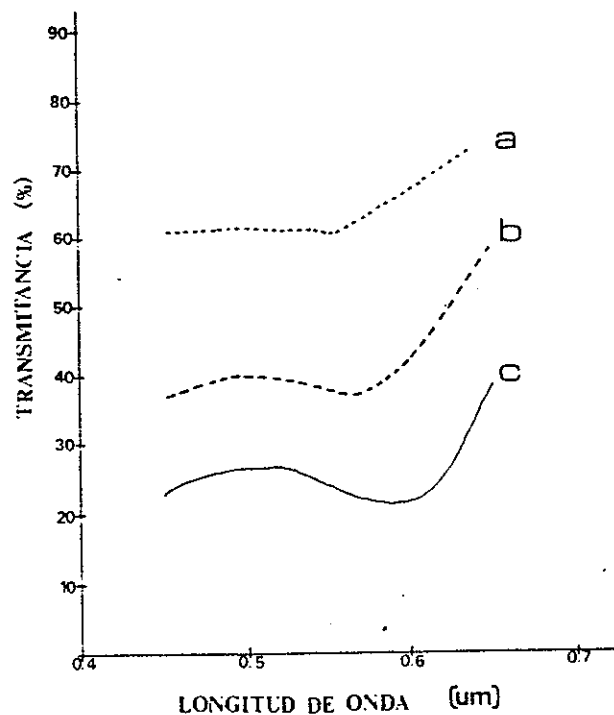


Fig.11 Transmitancia espectral de un cermet con índice de refracción del medio de 1.74 y partículas metálicas con: a) factor de forma 0.42 y radio 1.732 nm, b) factor de forma 0.40 y radio 1.88 nm, y c) factor de forma 0.39 y radio 2.03 nm.

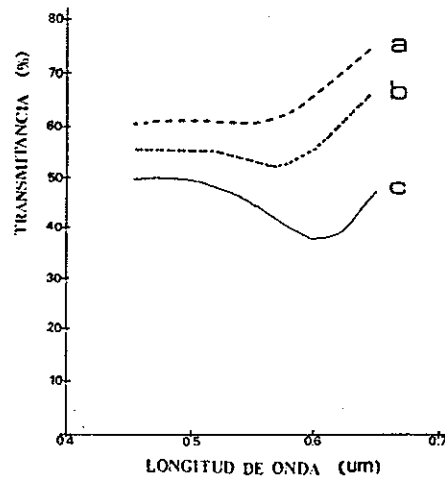


Fig.12 Transmitancia espectral de un cermet conteniendo partículas metálicas con un factor de forma 0.42, radio de 1.73 nm e índice de refracción del medio de: a) 1.74, b) 1.9 y c) 2.23.

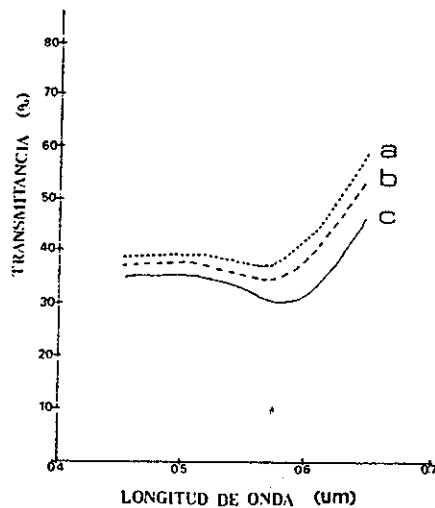


Fig.13 Transmitancia espectral de un cermet conteniendo partículas metálicas con un factor de forma 0.40, radio 1.88 nm e índice de refracción del medio de: a) 1.74, b) 1.9 y c) 2.23.

Las curvas de transmitancia espectral teóricas, obtenidas del modelo coloidal muestran que los cambios de tamaño y los desplazamientos observados en la posición de la banda correspondiente a las partículas coloidales pueden ser atribuidos a variaciones en el índice de refracción de la matriz dieléctrica (K_d) o de la fracción metálica (q).

Estudios en la fotólisis de películas de SnI_2 [Albretch, 1977], han demostrado que el haluro se genera en la superficie y el átomo metálico, via aglomerados-precipitados, se forma dentro de la muestra. De la misma manera, es posible que en películas de $\text{CdCl}_2:\text{CuCl}$, durante el proceso de oscurecimiento, se genera cloro en la superficie y el cobre metálico precipite en el interior de la película. Esto puede incrementar el índice de refracción efectivo (local). De aquí que la banda característica coloidal en películas fotocromicas pueda atribuirse a ambos fenómenos.

Al ajustar el modelo coloidal a los datos experimentales, hemos considerado la constante dieléctrica de la matriz K_d , los radios de las partículas R y el factor de forma como los únicos parámetros ajustables. Las partículas se han considerado de la misma forma y tamaño y homogéneamente distribuidas.

El espesor de un material con constante dieléctrica compleja es un factor que complica las mediciones de la transmitancia. Esto se debe principalmente a la gran absorción que manifiesta. Los calculos de la transmitancia espectral basados en el modelo

coloidal dan lugar a: a) Una transmitancia de $\sim 45\%$ a 550 nm para películas con un espesor óptico de 275 nm y $q=4\%$, b) transmitancia $< 17\%$ a 550 nm para películas con espesor óptico de 275 nm y $q=8\%$, y c) transmitancia $< 8\%$ a 550 nm con espesor óptico de 275 nm y $q=12\%$. Sin embargo, la banda característica de absorción a 590-610 nm prácticamente desaparece.

La característica del oscurecimiento superficial de los materiales fotocromicos ha frustrado esfuerzos para hacer mediciones cuantitativas del espectro de transmitancia. El oscurecimiento decrece rápidamente desde la superficie hacia el interior del material [Trotter, 1982]. En nuestro caso, hemos variado el espesor teórico hasta que la magnitud de la transmitancia calculada correspondía a la transmitancia óptica medida para poder compararlas y mostrarlas en la misma figura.

Las curvas de la transmitancia espectral experimental y teórica se observan en la figura 14 y los parámetros de ajuste teórico se muestran en la tabla IV. En el modelo aplicado, se ha considerado que las partículas de cobre son idénticas entre sí con una distribución uniforme de formas y tamaños de partículas. Esto es, los valores de los parámetros representan el promedio de las partículas presentes en las películas fotocromicas.

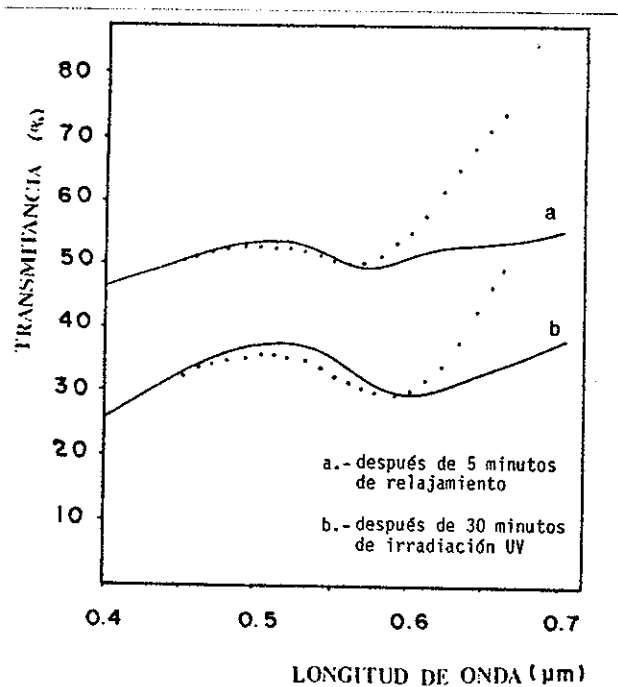


Fig. 14 Ajuste a la transmitancia espectral de una película fotocromática utilizando el modelo coloidal: ----- datos experimentales, cálculos del modelo.

TABLA IV. Propiedades de las partículas de cobre derivadas del ajuste del modelo coloidal a la transmitancia espectral.

<u>Película fotocromática</u>	<u>Radio de partícula</u>	<u>Factor de forma</u>
oscurecida	2.036 nm	0.3914
5 min. de relajamiento	1.880 nm	0.4066

Se ha encontrado que el espectro de la película oscurecida (Fig.14b) queda mejor ajustado por partículas elipsoidales de factor de forma $F=0.391$ (eje menor/eje mayor) y $R=2.03$ nm en una matriz de índice 1.74 ($K_d=3.04$). Cuando la película se blanquea (Fig.14a), el mínimo se desplaza hacia longitudes de onda cortas y los parámetros de ajuste corresponden a partículas elipsoidales de factor de forma $F=0.406$ y $R=1.884$ en una matriz de índice de refracción 1.74 ($K_d=3.04$).

IV.1.7 Características holográficas

Para conocer las propiedades de grabado óptico de las películas de haluros de cadmio y cobre obtenidas por evaporación térmica ha sido necesario determinar su eficiencia de difracción y la función de transferencia de modulación para diversas frecuencias espaciales.

Se investigó, la calidad holográfica de las películas de $CdCl_2:CuCl$ midiendo la eficiencia del primer orden de difracción en función del tiempo de exposición para una frecuencia espacial dada. El patrón de interferencia se ha grabado con un láser de He-Cd (488 nm) de 40 mw de potencia, usando un interferómetro holográfico [Ostrovsky, 1980], mostrado en la Fig.2. Una vez que el patrón de interferencia se produce con dos haces de luz incidiendo sobre la película fotocrómica, se obstruye uno de

los haces de iluminación. Con el otro haz de luz se realiza la reconstrucción del holograma que son las reflexiones al ángulo de Bragg del patrón de franjas almacenado. El resultado es la reconstrucción del haz de luz previamente bloqueado. El espesor

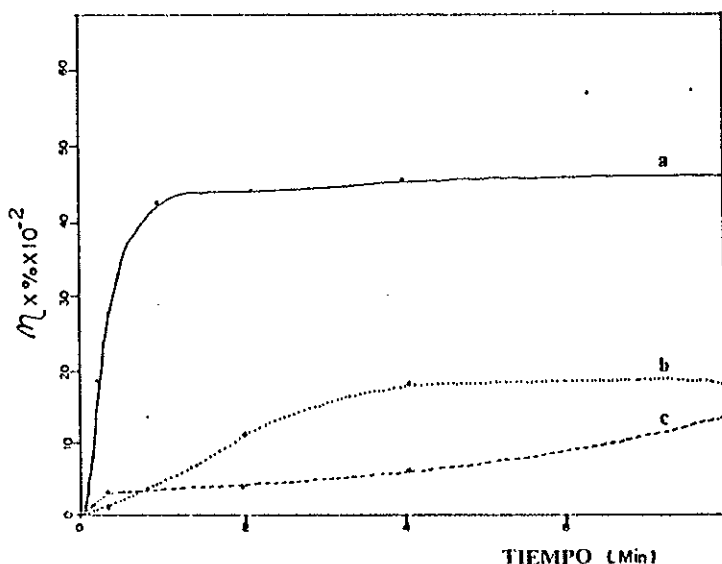


Fig.15 Eficiencia de difracción de una película fotocromática en función del tiempo de exposición para diferentes frecuencias espaciales: a) 1280 l.mm⁻¹, b) 1900 l.mm⁻¹ y c) 2019 l.mm⁻¹.

de la película usada fué de 900 nm, con una potencia típica de 180 mw.cm⁻² y una razón de haces $k=1.5$. La Fig.15 muestra las variaciones de la eficiencia de difracción en función del tiempo de exposición, indicando que la eficiencia de difracción

disminuye cuando el ángulo de grabado o la frecuencia espacial se incrementa. La variación de la máxima frecuencia espacial (n_{\max}) en relación a la frecuencia espacial se observa en la Fig.16. Se puede apreciar que la resolución límite máxima de las películas es mayor de 2000 líneas. mm^{-1} . En la Fig. 17, se muestra la respuesta de la función de transferencia de modulación en función de la frecuencia espacial, por medio de una gráfica de la eficiencia de difracción en función de la frecuencia espacial. El máximo valor obtenido de la eficiencia de difracción fué del ~8%.

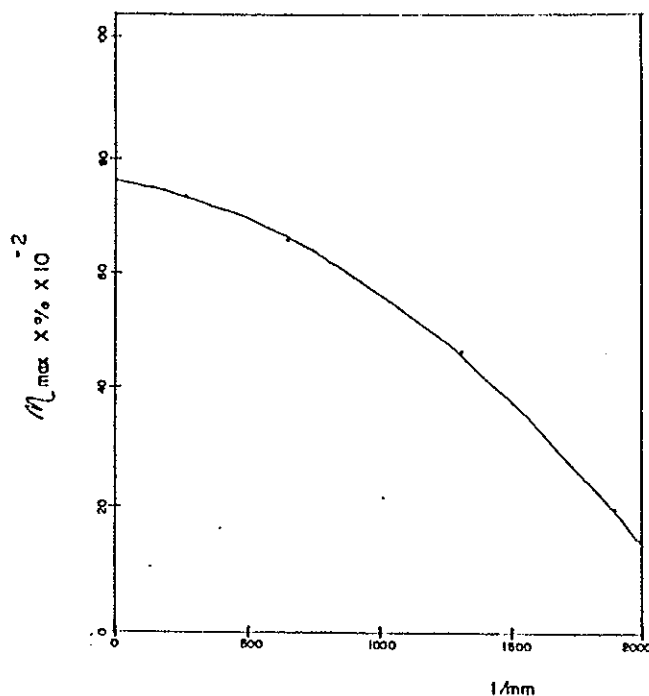


Fig.16 Variación de la máxima eficiencia de difracción de películas fotocromicas en función de la frecuencia espacial.

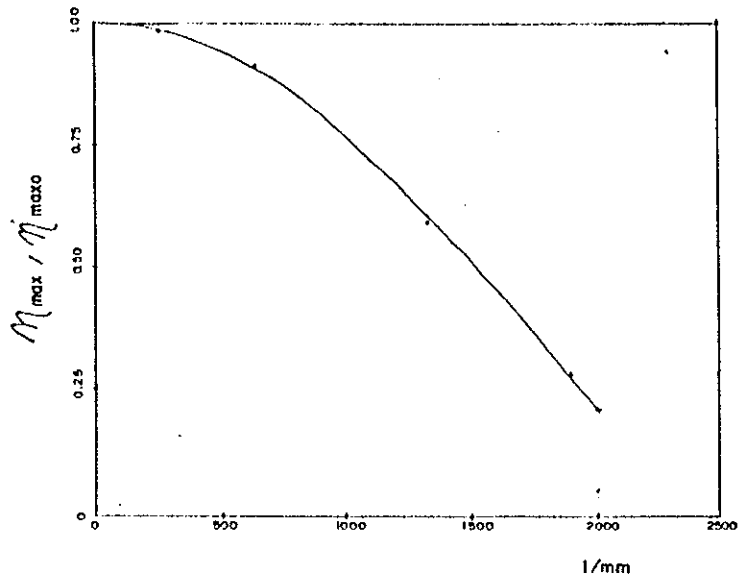


Fig.17 Eficiencia de difracción normalizada de películas fotocromáticas en función de la frecuencia espacial.

IV.2 Propiedades morfológicas y estructurales

IV.2.1 Microscopía electrónica de transmisión

Los estudios iniciales de microscopía electrónica de transmisión (MET) realizados sobre películas fotocromicas de $\text{CdCl}_2:\text{CuCl}$, que se muestran en la Fig.18a, revelan una estructura laminar con separación de fases en forma de perlitas redondas

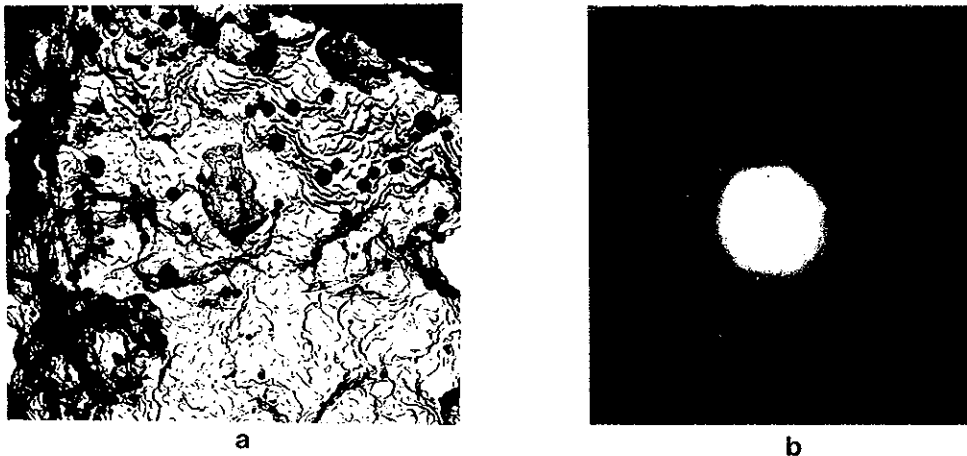


Fig.18 a) Micrografía de MET de una película de $\text{CdCl}_2\text{-CuCl}$ y b) patrón de difracción de electrones de selección de área (SAPD) de las perlitas.

que posiblemente pudieran ser la región fotosensible activa (CuCl) de estos materiales. Se ha intentado obtener los diagramas de difracción por la técnica de selección de área (SAPD) de estas perlitas (Fig.18b), con resultados negativos ya que la caracterización de éstos reveló que dichos patrones

correspondían a los planos (200) de cristales de $\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ del sistema ortorrómbico con celda unitaria de dimensiones $a=9.26$ Å, $b=11.73$ Å y $c=3.79$ Å.

Las películas de $\text{CdCl}_2:\text{CuCl}$ evaporadas posteriormente sobre substrato a temperatura ambiente se han examinado asimismo, por microscopía electrónica de barrido. Estas películas son inestables y fácilmente descompuestas por la exposición al haz de electrones. Para prevenir ésto, se evaporó una película protectora de carbón sobre las películas fotocromáticas para disminuir el daño producido por la radiación electrónica.

Las observaciones de microscopía electrónica de transmisión de las películas de $\text{CdCl}_2:\text{CuCl}$, (Fig.19) revelan una alta homogeneidad (sin separación de fase) y naturaleza policristalina con un tamaño de grano medio de aproximadamente 80 nm, siendo la microestructura muy similar a la observada por otros autores [Tubbs, 1969].

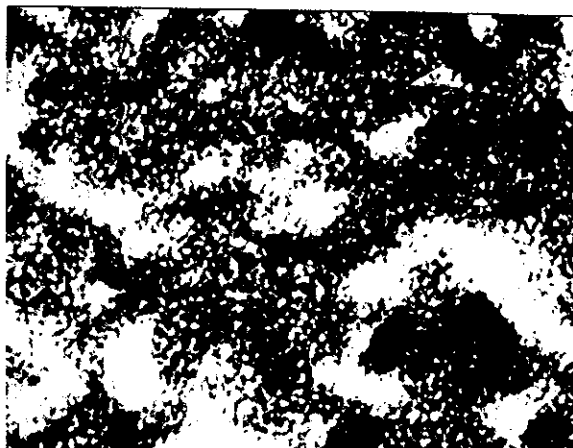


Fig.19 Micrografía electrónica de transmisión de una película fotocromática estabilizada con una película de carbón.

Por lo tanto, las perlitas observadas en los estudios iniciales probablemente se deban a partículas coloidales de cadmio metálico, provocadas en la descomposición del CdCl_2 durante la irradiación por el haz de electrones y descrita por medio de la reacción: $\text{CdCl}_2 \text{ ----> Cd}^0 + \text{Cl}_2 \dots$ [9]

IV.2.2 Microscopía electrónica de barrido

Las observaciones de microscopía electrónica de barrido (MEB) de las películas fotocromáticas (Fig.20) revelan su homogeneidad y naturaleza policristalina con un tamaño de grano medio de aproximadamente 120 nm. El microanálisis promedio MEB/EDX, muestra una estimación de la composición de las cantidades evaporadas; se examinaron tres posiciones diferentes en las películas, con una separación de 20 μm , y sus composiciones fueron prácticamente las mismas (ver Tabla V).

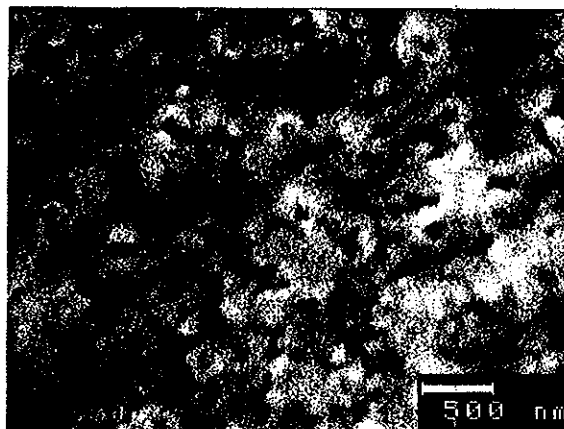


Fig.20 Microfotografía electrónica de barrido ilustrando la topografía superficial de películas de $\text{CdCl}_2:\text{CuCl}$.

TABLA V. Composición de las películas fotocromicas.

<u>No. de Muestra</u>	<u>Técnica</u>	<u>Composición(% peso)</u>		
		<u>Cd</u>	<u>Cl</u>	<u>Cu</u>
4	Síntesis	49.0	38.2	12.8
	Análisis	43.1	35.75	21.14
5	Síntesis	36.8	37.5	25.6
	Análisis	30.76	36.43	32.79
6	Síntesis	30.6	37.1	32.0
	Análisis	26.32	38.19	35.48
7	Síntesis	24.5	36.8	38.5
	Análisis	7.74	36.0	56.22
8	Síntesis	12.2	36.33	51.3
	Análisis	2.85	36.17	60.97

Se observa en la tabla V que existen desviaciones entre las composiciones teóricas introducidas o de síntesis y las composiciones de las películas de CdCl₂-CuCl. La mayor variación afecta al contenido de cadmio, que disminuye progresivamente

respecto a la teórica al disminuir el contenido de este elemento. La proporción de cloro se asemeja bastante entre la teórica de síntesis y la analizada en la película depositada sobre el sustrato. Únicamente en la primera muestra parece haber una ligera disminución de aproximadamente el 3% en el contenido de este elemento. El contenido de cobre varía notablemente respecto a la composición inicial de síntesis en las muestras con mayor y menor contenido de este elemento. Sin embargo, se asemeja bastante a la teórica en la composición intermedia No.3. Estas variaciones de Cd y Cu deben estar relacionadas con la presión de vapor, o volatilizaciones en el sistema de fases $\text{CdCl}_2\text{-CuCl}$, y deben tenerse en cuenta a la hora de fabricar una determinada película fotocromática.

IV.2.3 Difracción de rayos X

El patrón de difracción de rayos X de una película fotocromática evaporada sobre sustratos de vidrio a temperatura ambiente se ha obtenido usando una fuente de radiación $\text{CuK}\alpha$, variando el ángulo en el intervalo $2\theta = 10^\circ - 60^\circ$.

Los difractogramas de rayos X revelan picos intensos correspondientes a una muestra muy cristalizada, como se muestra en la Fig.21. Los espaciados interplanares d se han calculado, identificándose sus diferentes planos hkl. En estos se aprecian pocas reflexiones fuertes, siendo las reflexiones mas

dominantes las correspondientes a los planos (003) y (101), con espaciados de 5.87 Å y 3.22 Å, respectivamente. Esto indica que (003) y (101) son direcciones de crecimiento preferencial de las películas de CdCl_2 . El listado de los planos difractados se puede observar en las Tablas VI y VII.

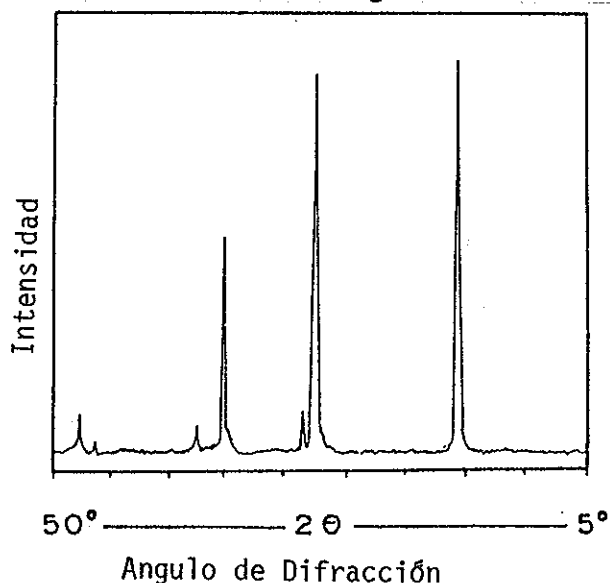


Fig.21 Patrón de difracción de rayos X de una película fotocromática sobre substratos de vidrio.

Los valores calculados de los espaciados interplanares se ajustan con los patrones de referencia de difracción de rayos X [JCPDS, 1977]. De estos resultados se puede concluir, que las películas fotocromáticas están compuestas de cristales de CdCl_2 con estructura hexagonal y con parámetros de red $a=3.795$ Å y $c=16.79$ Å; y cristales de CuCl con estructura cúbica y parámetro de red $a=5.406$ Å. Las pequeñas diferencias de las constantes de

red del CdCl_2 indican la posible existencia de una solución sólida con CuCl ; esta puede ser apreciada en el diagrama de fase del binario CdCl_2 - CuCl [Reser, 1964].

TABLA VI. Datos del patrón de difracción de rayos X de las películas fotocrómicas de CdCl_2 : CuCl .

Angulo de difracción (2θ)	d(Å)		Intensidad*	hkl+
	Experimental	Patrón		
15.82	5.599	5.85	S	003 a
27.65	3.226	3.27	S	101 a
28.59	3.122	3.127	W	111 b
35.12	2.554	2.648	M	104 b
37.74	2.382	2.412	W	015 a
46.24	1.962	1.998	W	107 a
47.58	1.911	1.915	W	220 b

* S,Alta. M,media. W,débil.

+ a- CdCl_2 , b- CuCl

TABLA VII. Constantes de red de las películas de CdCl_2 : CuCl .

Compuesto	Experimental		Patrón	
	a(Å)	c(Å)	a(Å)	c(Å)
CdCl_2	3.795	16.79	3.844	17.84
CuCl	5.406		5.416	

IV.3 Propiedades tecnológicas

Como se ha mencionado anteriormente, es necesario que cualquier prototipo de dispositivo óptico a base de películas delgadas debe ser sometido a ciertas pruebas sobre resistencia a la abrasión, dureza, adherencia, contenido de vapor de agua, eficiencia óptica y evaluación del daño superficial por interferometría, que permitan garantizar su funcionalidad en sus diversas aplicaciones.

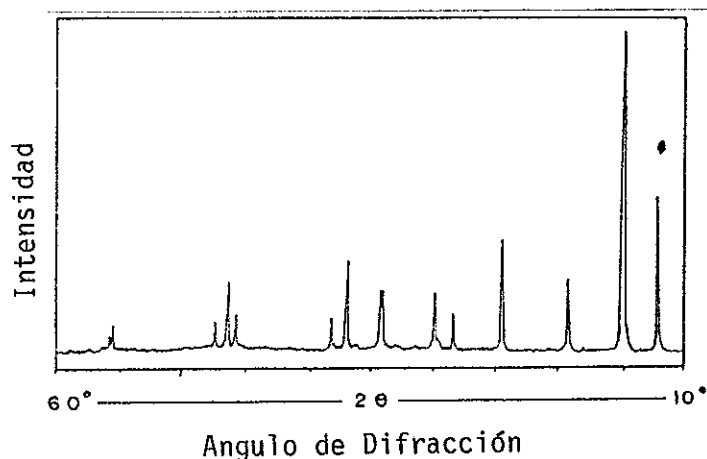


Fig.22 Patrón de difracción de rayos X de una película de CdCl_2 opaca.

Las películas de $\text{CdCl}_2:\text{CuCl}$ presentan buenas propiedades fotocromáticas, pero también tienen cierta tendencia a ser higroscópicas y opacas cuando son expuestas a condiciones

TABLA VIII. Datos del patrón de difracción de rayos X de películas de CdCl₂:CuCl opacas.

Angulo de difracción 2θ	d(Å)		Intensidad*	hkl+
	experimental	estandar		
12.19	7.258	7.27	M	110 a
15.12	5.859	5.86	S	020 a
19.17	4.628	4.63	M	200 a
24.49	3.633	3.634	M	220 a
28.55	3.125	3.127	W	110 b
29.91	2.986	2.987	M	230 b
34.17	2.623	2.625	M	221 a
34.31	2.613	2.612	M	131 a
37.09	2.423	2.423	M	330 a
38.34	2.347	2.348	W	231 a
45.89	1.977	1.977	W	401 a
46.53	1.951	1.951	M	411 a
47.48	1.9148	1.915	W	220 b
55.72	1.649	1.649	W	170 a
56.10	1.639	1.633	W	311 b

* S,intenso. M,medio. W,débil.

+ a-CdCl₂, b-CuCl

ambientales de humedad. Ciertos trabajos previos para investigar la existencia de hidratación en películas de CdCl₂ sujetas a condiciones ambientales [Green, 1987], han comprobado que éstos

contienen $\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ como compuesto formado por hidratación. El difractograma de rayos X de las películas fotocromáticas opacas (Fig.22) muestra que esas películas están constituidas por cristales de $\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ del sistema ortorrómbico perteneciente al grupo Pnam con celda unitaria de dimensiones $a=9.26 \text{ \AA}$, $b=11.73 \text{ \AA}$ y $c=3.79 \text{ \AA}$; y cristales de CuCl con estructura cúbica y parámetro de red $a=5.416 \text{ \AA}$ (ver Tabla VIII).

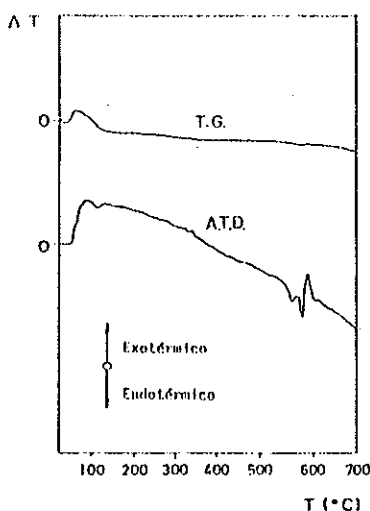


Fig.23 Análisis térmico diferencial de películas fotocromáticas opacas.

Los experimentos de análisis térmico diferencial (ATD) de películas fotocromáticas opacas se muestran en la Fig.23. En estos se puede observar una importante pérdida de agua a aproximadamente $100 \text{ }^\circ\text{C}$, la cual está débilmente enlazada con el CdCl_2 y la disociación térmica del CdCl_2 y del CuCl en el rango de $500\text{-}600 \text{ }^\circ\text{C}$.

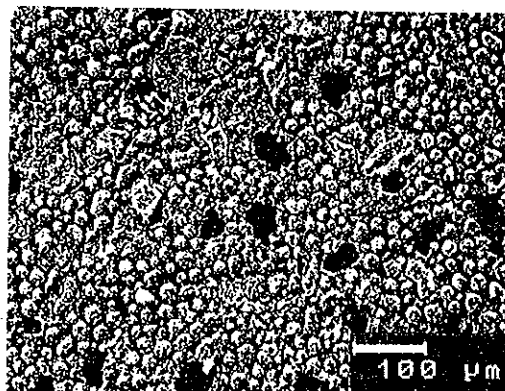


Fig.24 Microfotografía electrónica de barrido ilustrando la topología superficial de películas de $\text{CdCl}_2:\text{CuCl}$ hidratadas.

Las observaciones realizadas por MEB/EDX de las películas de $\text{CdCl}_2:\text{CuCl}$ hidratadas (Fig.24) presentan una distribución uniforme de partículas redondas con un tamaño de grano de 10-20 μm , sobre una matriz con contraste más oscuro. En la Tabla IX se presenta el microanálisis MEB/EDX de las partículas redondas.

TABLA IX. Microanálisis (EDX) de las películas fotocromáticas hidratadas.

<u>Elemento</u>	<u>Análisis(%Peso)</u>
Cd	58.47
Cl	27.65
Cu	13.87

Existen alternativas para la estabilización de películas protegiéndolas con películas de MgF_2 , SiO_2 , Na_3AlF_6 , o por otros métodos con técnicas de inmersión con recubrimientos orgánicos (plásticos) o utilizando la técnica de Sol-Gel, muy empleada en la industria oftálmica para recubrimientos protectores de lentes de plástico (CR-39).

Por tanto, se han realizado algunas pruebas para estabilizar las películas con los siguientes resultados:

1) Se intentó proteger las películas de $CdCl_2$ con películas de SiO_2 . Algunas fueron sometidas a tratamientos térmicos durante 0.5, 1 y 2 horas a las temperaturas de 50, 100 y 200 °C.

Las películas resultantes tienen buena apariencia, pero al ser sometidas a condiciones de humedad por 24 horas presentan hidratación y pérdidas de sus propiedades ópticas.

2) Se ha intentado modificar la microestructura de las películas fotocromicas de $CdCl_2:CuCl$ añadiendo a la mezcla inicial de $CdCl_2$ y $CuCl$, un compuesto más estable, criolita (Na_3AlF_6) un material de bajo punto de fusión y con propiedades ópticas adecuadas.

Las películas obtenidas presentan buena transmitancia (> 75%), adecuadas propiedades fotocromicas; al ser sometidas a condiciones de humedad por 24 horas, no se aprecia opacidad ni deterioro alguno, pero presentan una baja en sus propiedades

fotocrómicas que parcialmente son recuperadas al someterlas a un tratamiento térmico por 1 hora a 60 °C. Las observaciones de MEB de estas películas fotocrómicas (Fig.25), revelan su homogeneidad y naturaleza policristalina con un tamaño de grano medio de ~120 nm.

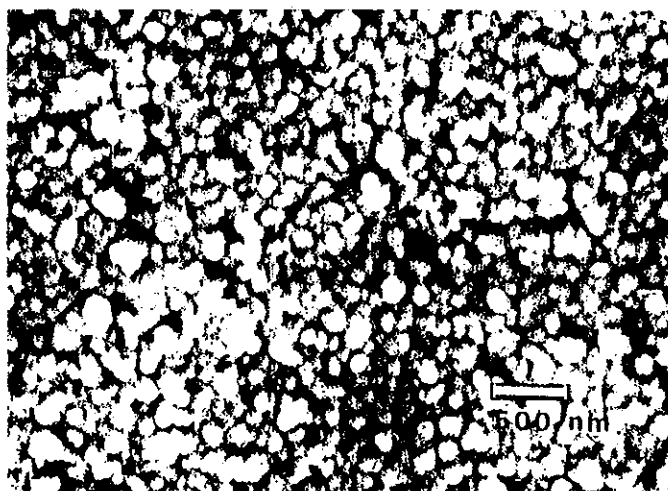


Fig.25 Microfotografía electrónica de barrido de una película de $\text{CdCl}_2\text{-CuCl-Na}_3\text{AlF}_6$.

El diagrama de difracción de rayos X de estas películas se muestra en la Fig.26 y Tablas X y XI. Así pues, se puede concluir que estas películas son cristalinas y compuestas de cristales de CdCl_2 con estructura hexagonal y parámetros de red $a=3.775$ Å y $c=17.59$ Å, cristales de CuCl con estructura cúbica de parámetro de red $a=5.413$ Å y cristales de Na_3AlF_6 con estructura monoclinica de parámetros $a=5.42$ Å, $b=5.61$ Å y $c=7.73$ Å.

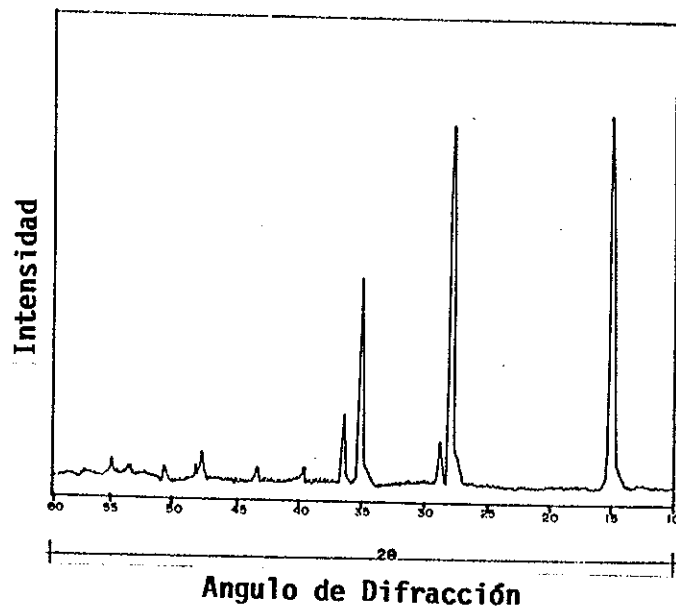


Fig.26 Patrón de difracción de rayos X de películas fotocromáticas de $\text{CdCl}_2\text{-CuCl-Na}_3\text{AlF}_6$.

TABLA X. Parámetros de la red de las películas fotocromáticas.

<u>Compuesto</u>	<u>Experimental</u>			<u>Patrón</u>		
	<u>a(Å)</u>	<u>b(Å)</u>	<u>c(Å)</u>	<u>a(Å)</u>	<u>b(Å)</u>	<u>c(Å)</u>
CdCl_2	3.775		17.59	3.884		17.48
CuCl	5.413			5.416		
Na_3AlF_6	5.42	5.61	7.73	5.40	5.60	7.78

TABLA XI. Datos del patrón de difracción de rayos X de las películas fotocromicas.

<u>Angulo de</u> <u>Difracción 2θ</u>	<u>d(Å)</u>		<u>Intensidad*</u>	<u>hkl+</u>
	<u>Experimental</u>	<u>Patrón</u>		
15.07	5.87	5.85	S	003 a
27.65	3.22	3.27	S	101 a
28.55	3.1259	3.127	W	111 b
34.15	2.625	2.648	M	104 a
36.22	2.479	2.482	W	120 c
37.07	2.424	2.412	W	015 a
37.91	2.373	2.362	W	013 c
39.68	2.270	2.266	W	022 c
43.249	2.091	2.090	W	122 c
45.45	1.995	1.998	W	107 a
47.48	1.914	1.915	W	220 b
47.933	1.897	1.898	W	023 c
50.67	1.801	1.790	W	123 c
53.63	1.708	1.710	W	131 c

* S, intensa. M, media. W, débil.

+ a-CdCl₂, b-CuCl, c-Na₃AlF₆

3) Se han recubierto algunas películas empleando la técnica de inmersión con un compuesto de Sol-Gel que contenía silicatos y polimeros utilizado por la Empresa American-Optics para recubrir

los lentes de plástico. Después de la inmersión, las películas se sometieron a un proceso de secado a 160 °F durante 20 minutos.

Las películas protegidas por esta técnica son transparentes, con un recubrimiento de silicatos que le proporciona cierta resistencia a la abrasión y dureza, pero una baja considerable de sus propiedades fotosensibles. Esto posiblemente se deba a una reacción destructiva de la película activa de $\text{CdCl}_2:\text{CuCl}$ por los solventes utilizados en la fabricación del recubrimiento protector.

V. Conclusiones

En este último capítulo se presentan las conclusiones del trabajo y se presentan temas de estudio derivados de este trabajo.

Las conclusiones obtenidas son:

- 1) Se obtuvo una nueva familia de películas fotocromicas a base de cloruro de cadmio y cloruro de cobre, fabricadas mediante la técnica de evaporación térmica al alto vacío, encontrándose que las películas de cualquier composición del binario $\text{CdCl}_2\text{-CuCl}$ presenta propiedades fotosensibles, a excepción de las películas de CdCl_2 ó CuCl puros.
 - 2) Las películas obtenidas presentan un alto grado de reversibilidad para el proceso de oscurecimiento-blanqueado; se determinaron más de 100 ciclos y no se apreció fatiga alguna.
 - 3) Los estudios de la influencia de la composición con el cambio en densidad óptica ($D_i\text{-}D_f$) indican que pueden obtenerse películas fotocromicas de $\text{CdCl}_2\text{-CuCl}$ con tiempos de oscurecimiento medio de 1 a 18 minutos, tiempos de blanqueado medios de 3 a 8 minutos y cambios de densidad óptica de 0.39 a 0.92, dependiendo de la proporción de CdCl_2 y CuCl presente en la composición de la película.
-

La simulación del proceso fué obtenida utilizando los métodos de regresión y mínimos cuadrados con resultados satisfactorios. La ecuación obtenida con esta técnica fué:

$$Z = 4.4028(10^{-3}) - 1.5717(10^{-2})X + 3.8322XY$$

donde Z es el cambio en densidad óptica, X y Y son las proporciones de CdCl_2 y CuCl respectivamente.

- 4) Los estudios de la respuesta espectral al oscurecimiento de las películas fotocromicas indican que estas presentan un intervalo de sensibilidad de 340 nm a 550 nm; con una respuesta máxima para activación entre 350 nm y 450 nm. Este tipo de películas no presentan blanqueo óptico, sino únicamente blanqueo térmico.
 - 5) El cambio de transmitancia (oscurecimiento y blanqueado) de las películas fotocromicas depende principalmente de los siguientes parámetros:
 - a) Composición de las películas: como ya se mencionó anteriormente, las películas de CdCl_2 ó CuCl puros no presentan propiedades fotocromicas, por lo que es necesario la presencia de ambos compuestos en las películas.
 - b) Tamaño de los microcristales: este influye no sólomente en la sensibilidad del material sino también en su apariencia
-

(transparente, translúcido y opaco). Las películas fotocromáticas transparentes contienen cristales de CdCl_2 con tamaños menores de 500 nm y con estructura hexagonal; si el tamaño del cristal se incrementa por encima de las 5 μm , las películas son opacas y contienen cristales de $\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ con estructura ortorrómbica.

c) Espesor de la película: las películas necesitan un espesor de 0.5-1.3 μm para proporcionar cambios ópticos adecuados.

d) Intensidad de la luz aplicada: usando intensidades de irradiación entre 4 y 23 $\text{mw} \cdot \text{cm}^{-2}$ para activación de las películas, se obtuvieron cambios en la transmitancia ($T_i - T_f$) del 5% al 40%.

e) Temperatura de la muestra: las mediciones del proceso de oscurecimiento en muestras irradiadas a 22 $\text{mw} \cdot \text{cm}^{-2}$ para diferentes temperaturas muestran que el cambio en la transmitancia ($T_i - T_f$) es del 15% para muestras a 65 °C y 45% para muestras a 28 °C.

6) La transmitancia espectral de una película fotocromática de $\text{CdCl}_2 - \text{CuCl}$ antes de ser expuesta a la luz UV manifiesta una banda de absorción centrada en 280 nm atribuida a Cu^+ ; esta banda prácticamente desaparece cuando la muestra es irradiada con luz UV apareciendo dos nuevas bandas de absorción: una

localizada en 375 nm atribuida a Cu^{++} y otra en 600-610 nm atribuida a partículas de cobre coloidal. Se determinó, utilizando un modelo coloidal fundamentado en la teoría de Maxwell-Garnett, que las películas fotocromicas oscurecidas presentan partículas de cobre de forma elipsoidal con un factor de forma (a/b) de 0.39 a 0.42 y radios de 2.03 nm a 1.73 nm.

7) Utilizando un interferómetro holográfico se determinaron las características de grabado óptico de las películas encontrándose que la resolución límite máxima de las películas es mayor de 2000 líneas/mm y la máxima eficiencia de difracción lograda fue de ~8%.

8) Las observaciones de microscopía electrónica de transmisión de las películas de $\text{CdCl}_2\text{-CuCl}$ revelan una alta homogeneidad (sin separación de fase) y naturaleza policristalina con un tamaño de grano medio de aproximadamente 80 nm.

9) Las observaciones de microscopía electrónica de barrido de las películas fotocromicas; además de confirmar los resultados de MET sobre la microestructura superficial indican que existe una uniformidad en la composición de la película; ya que al analizar diferentes regiones de las películas las composiciones fueron prácticamente las mismas.

10) Los resultados de difracción de rayos X de las películas fotocromicas muestran que están compuestas de cristales de CdCl_2 con estructura hexagonal y con parámetros de red $a=3.795 \text{ \AA}$ y $c=16.79 \text{ \AA}$; y cristales de CuCl con estructura cúbica y parámetro de red $a=5.406 \text{ \AA}$. Las ligeras diferencias de las constantes de red del CdCl_2 con los patrones de difracción JCPDS indican la posible existencia de una solución sólida con CuCl en las películas fotocromicas.

11) Al someter las películas fotocromicas a condiciones de humedad estas tienden a opacificarse y degradarse. Estudios de difracción de rayos X de películas opacas muestran que estas películas están constituidas por cristales de $\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ del sistema ortorrómbico perteneciente al grupo Pnam con celda unitaria de dimensiones $a=9.26 \text{ \AA}$, $b=11.73 \text{ \AA}$ y $c=3.79 \text{ \AA}$; y cristales de CuCl con estructura cúbica y parámetros de red $a=5.416 \text{ \AA}$.

12) En el análisis térmico diferencial de las películas fotocromicas opacas se puede observar una importante pérdida de agua a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ la cuál esta débilmente enlazada con el CdCl_2 y la disociación térmica del CdCl_2 y el CuCl en el rango de $500\text{-}600 \text{ }^\circ\text{C}$.

13) La microscopía electrónica de barrido de las películas de $\text{CdCl}_2:\text{CuCl}$ hidratadas ilustra una microestructura superficial con partículas redondas con un tamaño de grano de 10-20 μm .

14) Se han llevado a cabo algunas pruebas para estabilizar las películas fotocromáticas:

- a) Protegiéndolas con películas de SiO_2 .
- b) Modificando la microestructura con criolita (Na_3AlF_6).
- c) Recubriéndolas con películas protectoras de silicatos mediante la técnica de inmersión en una solución de Sol-Gel comercial.

Los mejores resultados se han obtenido mediante la incorporación de criolita, un compuesto más estable al ambiente, en la microestructura de las películas fotocromáticas. Esta adición no afecta el tamaño de grano y propiedades fotocromáticas y mejora la transparencia de las películas; además de aumentar su resistencia al medio ambiente. Los estudios de rayos X de estas películas indican que son cristalinas y compuestas de cristales de CdCl_2 con estructura hexagonal y parámetros de red $a=3.775$ Å y $c=17.59$ Å, cristales de CuCl con estructura cúbica de parámetros de red $a=5.413$ Å y cristales de Na_3AlF_6 con estructura monoclinica de parámetros de red $a=5.42$ Å, $b=5.61$ Å y $c=7.73$ Å.

Futuras líneas de investigación

1) Estudios de estabilización ambiental de la película: unos de los principales problemas que presentan las películas fotocromicas de $\text{CdCl}_2\text{-CuCl}$ es su tendencia a opacarse y degradarse cuando son expuestas a condiciones ambientales. Además de que las propiedades fotocromicas son considerablemente disminuidas, por lo cual es necesario realizar algunos trabajos en esta dirección. Los mejores logros al estabilizar las películas fueron modificando la estructura de la película, mediante la incorporación de Na_3AlF_6 , pero se requiere modificar la estructura con compuestos de mayor resistencia tales como MgF_2 , SiO_x , Al_2O_3 , etc.

2) Estudios básicos de centros de color: el fenómeno de oscurecimiento de las películas fotocromicas se atribuye en su totalidad al Cu^0 , sin embargo algunos estudios realizados en vidrios fotocromicos han inducido sospechas de la contribución del ión Cadmio en el oscurecimiento. Por lo que se necesitan hacer algunos estudios en colaboración con el Lab. de Centros de Color del CIFUS-UNISON para determinar el grado de contribución, al oscurecimiento, de cada compuesto.

3) Modelos del fenómeno de oscurecimiento-blanqueado para predecir los cambios de las bandas de absorción: se necesita

la adecuación y/o desarrollo de algún modelo coloidal que permita predecir temporalmente la evolución (crecimiento y decremento) de las partículas coloidales ya que los modelos existentes fueron desarrollados para explicar las bandas de absorción de cermetes; los cuales no presentan propiedades fotocromicas.

- 4) Optimización para obtener el mayor grado de oscurecimiento en tiempos razonables y espesores más pequeños.
 - 5) Estudios básicos de la microestructura del binario $\text{CdCl}_2\text{-CuCl}$.
 - 6) Determinar la resolución de la película fotocromica optimizada.
 - 7) Determinar la eficiencia de difracción de una rejilla grabada en la película.
 - 8) Modelos de la cinética de oscurecimiento-blanqueado, considerando las siguientes variables: composición de la película, irradiación y temperatura a que estan sujetas las muestras.
 - 9) Investigación de otros posibles sistemas fotocromicos: p.ej.sistema AgCl-CuCl-CdCl_2 .
-

LITERATURA CITADA

- Aidins, C.J. 1987. Cadmium chloride as an electron beam resist, Ph.D.Thesis, University of London.
- Albretch, M.G. and Green, M. 1977. The kinetics of the photolysis of thin films of Lead Iodide, J.Phys. Chem.Solids 38:297.
- Araujo, R.J., Borrelli, N.F., J.Appl.Phys., 1976. 47:1370.
- Bloch, J., Shamir, N. and Zeiri, Y., 1988. Interaction of an electron beam with CdCl₂ thin films, Appl.Phys. Lett. 52:1136.
- Brown, G.H. 1971. Photochromics. Ed. Wiley-Interscience. 643
- Chandonnet, A. and Boivin, G. 1989. Experimental study of Cu-PbCl₂, Cu-NaF, Ag-PbCl₂ and Ag-NaF cermets thin films, Appl.Opt. 28:717.
- Collier, R.J., Burckhardt, C.B., Lin, L.H., 1971. Optical Holography. Ed. Academic Press.
- Dupoisot, H., Morizet, J. 1979. Thin films coatings: algorithms for the determination of reflectance and transmittance, Appl.Opt.18:2701.
- Epwoba, I.A., Synthesis and study of photocromic coatings containing silver, cadmium, and copper halides. 1980. J.Mosk.Khim.Tech. 116:80.
- Fernandez N., J.M. 1985. El Vidrio, Ed. CSIC-España. 527.
- Freund, J.E., and Walpole, R.E., 1980. Mathematical Statistics. Ed. Prentice-Hall.
- Green, M. and Kuku, T.A. 1983. The kinetics of the photolysis of thin films of Tin Diiodide, J.Phys.Chem.Solids, 44:999.
- Green, M., Aidins, C.J., and O.A.Fakolujo. 1985. J.Appl.Phys. 57:631.
- Green, M., and Fakolujo, O.A., 1987. Thin Solid Films. 150:93.
- Heavens, O.S. 1965. Optical properties of thin solid films, Ed.North-Holland. 177.
- Kan'no, K. Noe, S., Mukai, S., Nakai, Y., y Miyanaga, T. 1973, Solid State Commun. 13:1325.
-

- Kan'no, K., y Nakai, Y., 1975. J.Phys.Soc.Japan 42:1616.
- Kostyshin, M.T., Indutnyi, I.Z., y Stronskii, A.V.1981. Opt.Spectrosc. 51:176.
- Kuznetsov, A.A., Tsekhomskii, V.A. 1978. Sov.J.Opt.Tech 45:163.
- Macleod, H.A. 1986. Thin films optical filters, Ed.Macmillan. 450.
- Márquez H., Rincón J., Celaya L.E., 1989, Fabricación y caracterización de vidrios fotocromicos de haluros de cadmio. Memorias del XXIX Congreso de la SECV.
- Matsumoto, H., Nakagawa, H., Kuwabara, H. 1978. Optical properties of copper impurities in CdCl_2 and CuBr_2 , J.Phys.Soc.Japan 44:957.
- Megla, G.K. 1966. Optical properties and applications of photochromics glass, Appl.Opt. 5:945.
- Meiling, G.S. 1973. Phys.Chem.Glass 6:118-121.
- Mendez E.R., Escamilla H., Sanchez M.,, 1989 Microscopio óptico de barrido de tipo confocal para la metrología de superficies. Inf.Tec.IPN VI Seminario Anual de Metrología. 171-178.
- Mizuhashi, M. and S.Furuuchu. 1975. Photochromic coating by vacuum deposition, Thin Solid Films, 30:259.
- Naoe, S., Kan'no, K., y Nakai, Y. 1977, J.Phys.Soc.Japan. 38:1420.
- Ostrovsky, Yu.I., Butusov, M.M., Ostrovskaya, G.V. 1980, Interferometry by Holography, Ed. Springer Vol.20.
- Perverey, A.F. and Mikhaylov, A.V. 1972. AgCl-CuCl photochromic coatings, Sov.J.Opt.Tech., 39:117.
- Pollini, I., Thomas, J., R.Coehoorn and C.Hass., 1986. Phys.Rev.B. 33:5747.
- Powder diffraction file, Join Comitee on Powder Diffraction Standars (JCPDS), Swarthmore, 1977. Files 9-401, 27-73, 6-0344 and 12-257.
- Reser, M.K., Phase Diagrams for Ceramist. 1964. Am.Ceram.Soc. 375.

- Rono, T.H. and Yamada, T. 1986. Photochromic silver complex oxide thin films synthesized by anodic oxidation, *J.Appl.Phys.* 59:259.
- Schulz, L.G. 1954. The optical constant of Ag, Au, Cu, and Al The absorption coefficient k , *J.O.S.A.* 44:357.
- Schulz, L.G. and Thangherlini, F.R. 1954. Optical constants of Ag, Au, Cu, and Al. II. The index refraction n . *J.O.S.A.* 44:362.
- Smith, G.P. 1970. Photochromic silver halide glasses, *J.Photogr.Sci.*, 18:41.
- Sukhanov, V.I., Sitnik, D.N., Tunimanova, I.V., and Tsekhomsky, V.A. 1970. *Sov.J.Opt.Tech.* 37:796.
- Therriault, J.M. and Boivin, G. 1984. Maxwell-Garnett theory extended for Cu-PbI₂ cermets, *Appl.Opt.* 23:4494.
- Trotter, D.M., Schreus, J.W.H., and Tick, P.A. 1982. Copper-Cadmium halide photochromic glasses, *J.Appl.Phys.* 53:4657.
- Tubbs, M.R. 1969. High resolution image recording on photosensitive halide layers, *J.Photogr.Sci.* 17:162.
-

ANEXO

A continuación se da la relación de las publicaciones a que el presente trabajo ha dado lugar hasta la fecha:

- 1) Márquez H., Rincón J., Celaya L.E.
Fabricación y caracterización de vidrios fotocromicos de haluros de cadmio.
Ciencia y Tecnología de los Materiales Cerámicos y Vitreos. España 89.
Ed.Faenza Editrice Ibérica y Soc.Esp.Ceram.Vidr. p.169-172, 1990.
 - 2) Márquez H., Rincón J.Ma., Celaya L.E.
Photochromic $\text{CdCl}_2\text{-CuCl}$ coating obtained by vacuum deposition.
Thin Solid Films, 189,p.139-147, 1990.
 - 3) Márquez H., Celaya L.E., Rincón J.Ma.
Synthesis and study of $\text{CdCl}_2\text{-CuCl}$ photochromic coatings.
Materials Letters, 9,9,p.332-335, 1990.
 - 4) Márquez H., Celaya L.E., Rincón J.Ma.
Structural and optical properties of copper-cadmium halide photochromic films.
Journal of Modern Optics 1990 (pruebas de imprenta revisadas).
 - 5) Márquez H., Rincón J.Ma., Celaya L.E.
Experimental study of $\text{CdCl}_2\text{-CuCl}$ photochromic coatings.
Applied Optics 1990 (pruebas de imprenta revisadas).
 - 6) Márquez H., Clark A., Rincón J.Ma.
Características espectrales de películas fotocromicas de $\text{CdCl}_2\text{-CuCl}$.
Optica Pura y Aplicada 1990 (pruebas de imprenta revisadas).
 - 7) Rincón J.Ma., Márquez H.
Microestructura y microanálisis de compuestos fotosensibles en el sistema binario $\text{Cl}_2\text{Cd-ClCu}$.
XXX Congreso Nacional de Ceramica y Vidrio, Santiago de Compostela, España, Octubre de 1990.
 - 8) Marquez H., Celaya L.E., Rincón J.Ma.
Películas fotocromicas del sistema $\text{CdCl}_2\text{-CuCl}$.
XXXIII Congreso Nacional de Física, Ensenada, Baja California, México, Octubre de 1990.
-