

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA



FACULTAD DE INGENIERÍA, ARQUITECTURA Y DISEÑO

Crecimiento de películas delgadas de baja emisividad térmica sobre vidrio plano

Tesis

para cubrir los requisitos necesarios para obtener el grado de Ingeniero en
Nanotecnología

Presenta:

Miriam Peralta Arriola

Directores:

Dra. Noemi Abundiz Cisneros
Dr. Jorge Octavio Mata Ramírez

Ensenada, Baja California, México
2017

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA
FACULTAD DE INGENIERÍA, ARQUITECTURA Y DISEÑO

CRECIMIENTO DE PELÍCULAS DELGADAS DE BAJA EMISIVIDAD TÉRMICA SOBRE
VIDRIO PLANO

TESIS

PARA CUBRIR LOS REQUISITOS NECESARIOS PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO EN NANOTECNOLOGÍA

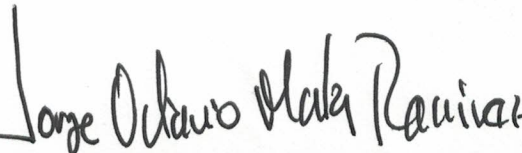
PRESENTA:

MIRIAM PERALTA ARRIOLA

Aprobada por:



Dra. Noemi Abundiz Cisneros
Director
(Presidente)



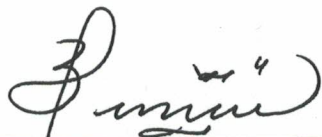
Dr. Jorge O. Mata Ramírez
Codirector
(Secretario)



Dr. Roberto Machorro Mejía
Sinodal
(Vocal)



Dr. Rubén C. Villarreal Sánchez
Sinodal
(Vocal)



Dra. Eunice Vargas Viveros
Sinodal
(Vocal)

A mis padres

Agradecimientos

Quiero expresar mi gratitud a mi asesora Dra. Noemi Abundiz Cisneros por su tiempo y ayuda incondicional durante este trabajo de tesis. Al Dr. Jorge Octavio Mata Ramírez por la codirección en este proyecto y su constante apoyo a lo largo de mi carrera profesional.

De manera especial agradezco al Dr. Roberto Machorro Mejía por permitirme formar parte de su apreciado equipo, por sus valiosas enseñanzas y por su siempre atenta disposición.

Agradezco a los miembros de mi comité Dr. Rubén Villarreal Sánchez por incentivar mi interés por el mundo científico a lo largo de su admirable enseñanza académica. A la Dra. Eunice Vargas Viveros por su apoyo y beneficiosa contribución.

Agradezco al Centro de Nanociencias y Nanotecnología de la Universidad Autónoma de México (CNYN-UNAM) por permitirme el desempeño de este trabajo.

A cada uno de los integrantes del laboratorio de Síntesis y Análisis Óptico de Materiales (SAOM-Lab), al Dr. Roberto Sanginés y al Dr. Oscar Hernández por su absoluto apoyo.

Agradezco inmensamente a mi familia, a mis padres por ser mi cimiento en el desarrollo de mi vida profesional, por su esfuerzo, oraciones, y por impulsarme siempre a vivir mis sueños. A mi hermana por acompañarme siempre a lo largo de mi carrera.

Índice

1. Introducción	1
2. Marco teórico	3
2.1. Nanotecnología y películas de control solar	3
2.1.1. Eficiencia energética	3
2.1.2. Filtros ópticos	4
2.1.3. Películas delgadas	5
2.1.4. Propiedades ópticas de los metales	6
2.2. Tipos de vidrios	7
2.2.1. Vidrios Tintados	7
2.2.2. Vidrios Reflectivos	8
2.2.3. Vidrios Aislantes	8
2.3. Vidrios de baja emisividad (Low-E)	9
2.3.1. Ventajas de usar filtros de baja emisividad	10
2.3.2. Uso de multicapas	11
2.4. Erosión Iónica	12
2.5. Técnicas de caracterización óptica de películas delgadas	14
2.5.1. Espectroscopia de emisión óptica	14
2.5.2. Elipsometría	17
2.5.3. Espectrofotometría UV-Vis	24

<i>ÍNDICE</i>	v
3. Hipótesis y Objetivos	26
3.1. Hipótesis	26
3.2. Objetivo general	26
3.3. Objetivos particulares	26
4. Métodos y materiales	27
4.1. Diseño de multicapas de baja emisividad sobre vidrio plano . .	27
4.2. Preparación de multicapas de baja emisividad sobre vidrio plano	29
4.2.1. Descripción exterior del arreglo experimental	29
4.2.2. Descripción interior del equipo	30
4.2.3. Selección de materiales	31
4.3. Depósito por erosión iónica asistida por campo magnético . . .	32
4.3.1. Limpieza del blanco	32
4.3.2. Condiciones de depósito	33
4.3.3. Metodología de filtros de baja emisividad	33
4.4. Sistema de monitoreo	36
4.4.1. Espectroscopia de Emisión Óptica (OES)	36
4.4.2. Elipsometría in-situ	36
5. Discusión y resultados	38
5.1. Espectroscopia de Emisión Óptica (OES)	38
5.2. Elipsometría Espectroscópica	41
5.2.1. Resultados elipsométricos para aluminio (Al) y plata (Ag)	42
5.2.2. Resultados de filtros de baja emisividad	44

5.3. Espectrofotometría UV-Vis	47
5.4. Pruebas térmicas	51
5.4.1. Resultados de pruebas térmicas de aluminio (Al) y plata (Ag)	51
5.4.2. Resultados de pruebas térmicas de películas de baja emisividad	53
5.5. Envejecimiento de películas	54
5.6. Microscopia óptica	55
5.6.1. Resultados de aluminio (Al) y plata (Ag)	55
5.6.2. Resultados de filtros de baja emisividad	56
6. Conclusiones	58

Índice de figuras

1.	Espectro electromagnético (Imagen adquirida de "Todo sobre el vidrio, AGC").	5
2.	Esquema muestra el comportamiento de un vidrio de baja emisividad térmica al ser incidido por la radiación solar.	9
3.	El espectro de película de baja emisividad (Low-e) muestra el comportamiento del filtro a medida que aumentan las capas de plata (Ag) en el recubrimiento (Kierantimberlake.com, 2017).	11
4.	Esquema de proceso de erosión iónica. Los círculos verdes representan el plasma generado, los círculos amarillos indican el material desprendido.	13
5.	Esquema de absorción y emisión de energía de un átomo.	15
6.	Fenómeno de interferencia causado por la superposición de ondas de la luz incidente.	19
7.	Reflexión y refracción de la luz de acuerdo a la Ley de Snell.	20
8.	Modelo de aproximación del medio efectivo propuesto por Bruggeman.	23
9.	Esquema de funcionamiento de espectrofotometría UV/Vis.	25
10.	Representación esquemática de filtro de baja emisividad ($\text{TiO}_2/\text{Al}/\text{TiO}_2$).	27
11.	Modelo teórico de filtro de baja emisividad $\text{TiO}_2/\text{Al}/\text{TiO}_2$ simulado en software OpenFilters.	28
12.	Modelo teórico de filtro de baja emisividad $\text{TiO}_2/\text{Ag}/\text{TiO}_2$ simulado en software OpenFilters.	29
13.	Cámara de vacío, el sistema dispone de una configuración que permite realizar elipsometría y espectroscopia de emisión óptica in-situ.	30
14.	Cámara de vacío utilizada para la síntesis de películas de baja emisividad (SAOM-Lab).	31

15.	Metodología general para el crecimiento de películas delgadas por erosión iónica.	35
16.	Proceso de limpieza e intensidad de línea en función del tiempo para el crecimiento de TiO ₂	39
17.	Intensidad de línea en función de la longitud de onda (nm) para el crecimiento de Ag.	40
18.	Proceso de limpieza e intensidad de línea en función del tiempo para el crecimiento de Ag.	40
19.	Parámetros elipsométricos Psi (Ψ) y Delta (Δ) en función de longitud de onda (nm) para películas de baja emisividad.	43
20.	Índice de refracción (n) y coeficiente de extinción (k) respecto a longitud de onda (nm) determinado para películas de aluminio (Al) y plata (Ag)	44
21.	Parámetros elipsométricos Psi (Ψ) y Delta (Δ) en función de longitud de onda (nm) para películas de baja emisividad.	44
22.	Índice de refracción (n) y coeficiente de extinción (k) respecto a longitud de onda (nm) determinado para cada capa del filtro de baja emisividad TiO ₂ /Al/TiO ₂	45
23.	Índice de refracción (n) y coeficiente de extinción (k) respecto a longitud de onda (nm) determinado para cada capa del filtro de baja emisividad TiO ₂ /Ag/TiO ₂	46
24.	Espectro de T(%) teórico y experimental en función de longitud de onda (nm) para filtro de baja emisividad de TiO ₂ /Al/TiO ₂	48
25.	Espectro de T(%) teórico y experimental en función de longitud de onda (nm) para filtro de baja emisividad de TiO ₂ /Ag/TiO ₂	49
26.	Espectros de variación de T(%) en función del incremento gradual de temperatura (°C) para películas de aluminio (Al) y plata (Ag)	52

27.	Espectros de variación de T(%) en función del incremento gradual de temperatura (°C) para filtros de baja emisividad de $\text{TiO}_2/\text{Al}/\text{TiO}_2$ y $\text{TiO}_2/\text{Ag}/\text{TiO}_2$.	
		53
28.	Espectros de variación de T(%) en función del tiempo, las gráficas muestran un seguimiento de las películas por cinco y seis meses consecutivos. .	55
29.	Imágenes de películas metálicas de aluminio y plata, observadas bajo microscopio óptico obtenidas 6 meses después de su depósito.	56
30.	Imágenes de películas de baja emisividad $\text{TiO}_2/\text{Al}/\text{TiO}_2$ y $\text{TiO}_2/\text{Ag}/\text{TiO}_2$ observadas bajo microscopio óptico, obtenidas 6 meses posterior a su depósito.	57

Índice de cuadros

1.	Lista de materiales utilizados	32
2.	Gases utilizados con los flujos respectivos a cada material.	32
3.	Parámetros utilizados para óxido de titanio (TiO_2).	33
4.	Parámetros utilizados para aluminio(Al).	33
5.	Parámetros utilizados para plata (Ag).	33

1. Introducción

El vidrio es un elemento fundamental en la arquitectura de la actualidad, puesto que no sólo brinda una estética atractiva en lo que se refiere al diseño y apariencia de construcciones, sino que características como resistencia, transparencia, reflectancia y aislamiento lo convierten en un material ejemplar. La tendencia del uso del vidrio ha llevado a la búsqueda y desarrollo de procesos de mejora en aspectos de durabilidad, propiedades ópticas, rendimiento térmico, entre otros, por lo que se considera al vidrio como un material en evolución.

Actualmente, algunas de las mejoras más relevantes del vidrio son las relacionadas al control solar y regulación de radiación, esto se logra al colocar sobre los vidrios un filtro óptico que tenga ciertas propiedades en específico, como películas anti-reflectoras, filtros que permiten pasar una sección del espectro, vidrios de color o tintados, etc. En particular, los recubrimientos de baja emisividad, conocidos como Low-E por sus siglas en inglés (Low Emissivity), son filtros que tienen la capacidad de transmitir de 80 a 90 % de luz visible, siendo básicamente transparentes, además de bloquear una cantidad significativa de calor transmitido al interior de edificaciones, por medio de materiales que reflejan el rango infrarrojo. Al reflejar eficientemente el infrarrojo, evitan que se caliente el volumen del vidrio y al mantener baja su temperatura el vidrio irradia poco, es decir, su emisividad es baja, de allí la procedencia de su nombre.

Los filtros Low-E son de gran interés en el tema de ahorro energético, ya que son una opción atractiva para lugares particularmente cálidos; sin embargo, sus diseños han logrado abarcar zonas con temperaturas bajas debido al buen aislamiento térmico que poseen.

El diseño de filtros Low-E es parte fundamental para lograr un recubrimiento con las características y el comportamiento deseado, el uso de multicapas nanométricas proporcionan mayor precisión y sensibilidad, al igual que los

materiales utilizados y su ordenamiento. Otro factor importante es el método empleado para la fabricación de recubrimientos de baja emisividad, puesto que es necesario tener un control adecuado en los parámetros de depósito. Hasta el momento los filtros comerciales de baja emisividad han tenido precios elevados debido a que los materiales utilizados son costosos, la plata (Ag) es uno de ellos, y es el elemento principal de fabricación en filtros de baja emisividad.

Este trabajo tiene como objetivo el diseño y construcción de filtros de baja emisividad utilizando materiales alternos a la plata (Ag), además reducir la cantidad de multicapas presentes en los recubrimientos, con la finalidad de disminuir los costos de fabricación. El aluminio (Al) y el óxido de titanio (TiO_2) han sido los materiales seleccionados para el diseño y fabricación de filtros de baja emisividad, en conjunto han presentado un alto porcentaje de transmitancia y un bajo coeficiente de emisividad.

Para elaborar las películas de baja emisividad se empleó la técnica de erosión iónica (sputtering). El equipo utilizado consta de una estructura que permite el monitoreo óptico del crecimiento de la película en tiempo real, por medio de elipsometría *in-situ*, y el análisis de emisión espectral del plasma usando la técnica de espectroscopia de emisión óptica. Ambos métodos, permiten tener un control adecuado, no sólo en la tasa de depósito, sino en diferentes parámetros esenciales para el crecimiento de películas delgadas. Posterior a la síntesis, se realizaron caracterizaciones ópticas, térmicas, y se dio un seguimiento particular a cada una de las películas con la finalidad de analizar el envejecimiento y evolución de los filtros elaborados.

La presente tesis está dividida en 6 capítulos: el capítulo 2 desarrolla el marco teórico de los filtros Low-E y sus características, en el capítulo 3 se plantea la hipótesis y objetivos del trabajo, en el capítulo 4 se describen los métodos y materiales utilizados en este trabajo, los resultados y discusiones están contenidos en el capítulo 5. El capítulo 6 da finalmente conclusión al trabajo de acuerdo a los resultados obtenidos.

2. Marco teórico

Este capítulo describe los principales elementos involucrados en el presente trabajo. Inicialmente se presentan propiedades particulares de las películas ópticas de baja emisividad térmica y se describe la técnica de erosión iónica (sputtering), utilizada para el crecimiento de películas de baja emisividad. Dado a la existencia de otro tipo de recubrimientos de control solar, se describen algunos de ellos. Para finalizar, se explican los métodos de caracterización empleados para obtener las características y propiedades de los recubrimientos que fueron elaborados.

2.1. Nanotecnología y películas de control solar

Para comprender mejor el contenido de este trabajo, comencemos por definir el concepto de nanotecnología.

La nanotecnología se basa en el desarrollo y manipulación de sistemas a escalas nanométricas, es decir, estructuras cuyas dimensiones corresponden a la milmillonésima parte de un metro. A esta escala los materiales presentan comportamientos interesantes, distintos a los que presentan a escalas macroscópicas. Las leyes que rigen los fenómenos en dicha escala, se fundamentan en la mecánica cuántica, puesto que ocurren a nivel atómico y molecular.

Múltiples disciplinas han logrado implementar la nanotecnología en su desarrollo, y muchas otras se encuentran en proceso, utilizando estructuras nanométricas que mejoren o modifiquen condiciones particulares. Las películas delgadas forman parte de estas estructuras, y el principal enfoque de este trabajo se encuentra en ellas.

2.1.1. Eficiencia energética

El tema de eficiencia energética es una cuestión de verdadera importancia en el mundo actual, puesto que el excesivo consumo de energía impacta no

sólo en los elevados costos, sino también en el medio ambiente, por lo que la búsqueda de técnicas que contribuyan en esta problemática ha incrementado en gran medida. La iluminación, la refrigeración, la calefacción y la ventilación en edificios consumen cerca de 30- 40% de toda la energía producida mundialmente (Lansåker, 2012), por lo cual es fundamental mejorar las características de los materiales de construcción, particularmente del vidrio.

A diferencia de otros materiales de construcción, el vidrio convencional posee un coeficiente de transmisión térmica muy elevado. Esto significa que cada vez que se reemplaza un metro cuadrado de pared por un metro cuadrado de vidrio, se cuadruplica la carga térmica en el interior de la vivienda (Pearson, 2016). En zonas con climas cálidos esto se convierte en una problemática debido al sobrecalentamiento y la excesiva transferencia de radiación. Los vidrios de control solar son una de las alternativas desarrolladas hasta el momento, estos han presentando resultados favorables y su funcionamiento se basa en recubrimientos que evitan el paso de radiación a interiores, de los cuales se hablará posteriormente.

2.1.2. Filtros ópticos

El espectro electromagnético es la distribución de todas las ondas electromagnéticas presentes en la energía radiante, cada componente dispone de una frecuencia o longitud de onda específica que la define. La radiación ultravioleta (UV), la luz visible (VIS) y el infrarrojo cercano (NIR) abarcan los intervalos de (200 a 400 nm), (400 nm - 700 nm) y (700 nm -2500 nm) respectivamente (Ver figura 1).

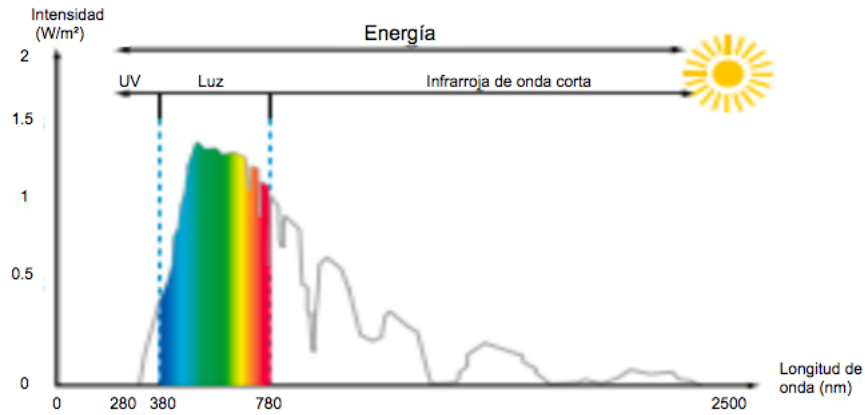


Figura 1: Espectro electromagnético (Imagen adquirida de "Todo sobre el vidrio, AGC").

Los filtros ópticos tienen la propiedad de seleccionar un intervalo de longitud de onda específico, es decir, obstruyen determinadas longitudes de onda y dejan el paso de otras. Diferentes fenómenos permiten lograr este comportamiento. Cuando la luz alcanza un material, ésta puede ser transmitida (T), reflejada (R) y absorbida (A); la ecuación 1 muestra esta relación, donde λ corresponde a la longitud de onda.

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

El objetivo de un recubrimiento óptico es modificar las propiedades de transmitancia y reflectancia del material objetivo según se requiera, los filtros ópticos pueden ser absorbentes o reflectivos, y sus propiedades se encuentran determinadas principalmente por los materiales que los constituyen.

2.1.3. Películas delgadas

Las películas delgadas son capas con espesores nanométricos, usadas para múltiples aplicaciones en diferentes áreas. Con frecuencia, las películas delgadas son utilizadas para crear recubrimientos ópticos, los recubrimientos en

esta escala se encuentran en el orden de las longitudes de onda de la luz, surgiendo comportamientos ópticos particulares de las películas delgadas. Estas propiedades emergen de la reflexión y la interferencia, fenómenos naturales de las ondas de luz incidentes en una superficie.

Los recubrimientos ópticos son comúnmente elaborados por combinaciones de materiales metálicos y dieléctricos. Los metales se caracterizan por ser altamente reflectantes y absorbentes, mientras que los dieléctricos presentan comportamientos de interferencia óptica.

2.1.4. Propiedades ópticas de los metales

Los metales se caracterizan por tener un número de cargas eléctricas libres y el movimiento de estas cargas constituye una corriente (Hecht and Dal Col, 2000). Drude lo postuló como un gas de electrones libres que viaja dentro de ellos, este modelo describe muy bien la contribución del electrón libre a la respuesta óptica de metales (Ding et al., 2015).

Los metales presentan bandas de conducción de alta energía por lo que son opacos a la luz visible, sin embargo, cuando se forman en películas delgadas pueden volverse parcialmente transparentes. La alta absorción y reflexión de la mayoría de los metales, los convierte en materiales con aplicaciones ópticas en particular.

El aluminio y la plata son dos metales que poseen un comportamiento reflexivo. La plata presenta la mayor reflectancia visible e infrarroja, propiedad que la convierte en el material más utilizado en recubrimientos de control solar; sin embargo, tiende a formar rápidamente sulfuro de plata (AgS) y películas de este material se dañan fácilmente cuando son expuestas al ambiente (Meinel et al., 1982).

Por otra parte, el aluminio es uno de los metales más abundantes encontrados en la Tierra y la extracción de este mineral es relativamente barata

(Muralidhar et al., 2016), en cuanto a sus propiedades ópticas el aluminio tiene la región de reflectancia más amplia de todos los metales.

En general las películas de metal son físicamente menos duraderas que las películas dieléctricas. Por lo cual, al elaborar recubrimientos constituidos por estos materiales es necesario que sean protegidos con materiales de mayor resistencia.

2.2. Tipos de vidrios

Como se mencionó al inicio de este capítulo, uno de los enfoques de los recubrimientos ópticos para vidrios, son relacionados al control solar en ventanas, con el objetivo de obtener una mayor eficiencia energética en construcciones. Existen en el mercado una amplia variedad de vidrios que poseen estas características, a continuación se describen algunos de ellos.

2.2.1. Vidrios Tintados

El vidrio tintado se logra mediante la incorporación de diferentes óxidos metálicos durante el proceso de flotación del vidrio, el óxido de cobalto y níquel por ejemplo ofrecen tonalidades grises, los óxidos de hierro tintes verdes, etc. (Construpedia, 2017). Una alternativa comúnmente utilizada es la adición de películas tintadas, por lo general, elaboradas de poliéster y sometidas a procesos muy precisos de coloración, laminado y metalización. Este tipo de películas adhesivas son colocadas en la superficie del vidrio.

En general, el vidrio tintado se utiliza para reducir la cantidad de luz transmitida a través del vidrio, con la intención de disminuir la exposición al calor, el resplandor de la luz y la radiación UV. Algunos de sus inconvenientes son que este tipo de vidrio absorbe una fracción de la energía solar, luego disipa el calor tanto al interior como al exterior de edificaciones. Al ser absorbente, tiene una temperatura más alta que el vidrio transparente cuando se expone

al sol; por lo tanto, el área central se expande más que los bordes del vidrio causando acumulación de esfuerzos de tracción en los bordes (Hall, 2010), estimulando estrés térmico que frecuentemente ocasionan roturas y grietas. Considerando estos aspectos es necesario que este tipo de vidrios reciban tratamientos especiales para incrementar su resistencia y evitar la absorción de energía.

2.2.2. Vidrios Reflectivos

Los vidrios reflectivos poseen un recubrimiento metálico que otorga un efecto espejo y permite reflejar una parte importante de la radiación solar de onda corta, reduciendo la entrada de calor y el deslumbramiento ocasionado por reflejos, además de brindar una apariencia atractiva visualmente (Pearson, 2016). El revestimiento conformado con óxidos metálicos evita la visibilidad hacia el interior durante el día con el fin de preservar la privacidad, no obstante, es importante mencionar que este tipo de vidrios obstruyen gran porcentaje de la luz visible.

2.2.3. Vidrios Aislantes

El vidrio aislante consiste en dos o más hojas de vidrio selladas por los bordes con un espaciador perimetral que crea una cavidad intermedia, formando una misma unidad (Guardian Industries, 2016). Una unidad de Doble Vidriado Hermético (DVH), se considera la mejor opción de vidriado para disminuir la transferencia térmica aire-aire a través del mismo, este tipo de vidrios se encuentran separados por una cámara de aire, es indispensable que el aire siempre esté seco por lo que debe ser colocado un deshumectante en el interior (normalmente sales).

En invierno un DVH reduce la pérdida de calor hacia el exterior y en verano impide que el calor exterior acceda al interior, debido a que los dos vidrios disminuyen la transmisión por conducción. Con el fin de aumentar su eficiencia,

especialmente cuando las temperaturas son muy altas, suelen combinarse con recubrimientos de control solar y baja emisividad, a los cuales está enfocado este trabajo.

2.3. Vidrios de baja emisividad (Low-E)

La emisividad es la medida de la capacidad de un material para radiar y absorber energía de acuerdo a la temperatura del mismo (Gutiérrez,1993), basada en la relación de calor emitido en comparación con un cuerpo negro perfecto. Como se sabe, la absorbancia $A(\lambda)$ equivale a la emitancia $E(\lambda)$ de un material, por lo tanto a menor emisividad menor es el calor transferido. La baja emisividad es una propiedad de los materiales altamente reflectantes y por consiguiente es una característica de la superficie de los vidrios con este tipo de recubrimientos.

Los vidrios de baja emisividad poseen recubrimientos con espesores nanométricos casi invisibles, que tienen la capacidad de regular la energía solar incidente. La radiación solar contiene calor y luz, al ser un conjunto de diferentes tipos de radiación electromagnética como se describió en la sección 2.1.2

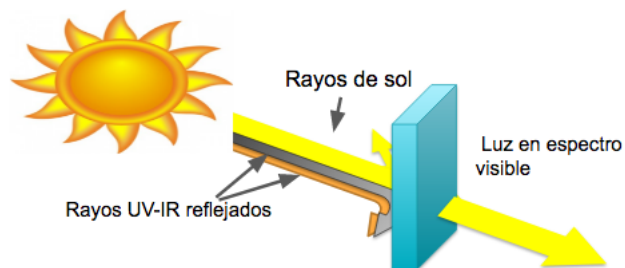


Figura 2: Esquema muestra el comportamiento de un vidrio de baja emisividad térmica al ser incidido por la radiación solar.

Materiales transparentes como el vidrio pueden transmitir, reflejar o absorber

la energía radiante. Los filtros de baja emisividad, reflejan el infrarrojo, el cual percibimos en forma de calor, y el ultravioleta, sin afectar la transmisión de luz visible (Jelle, Kalnæs and Gao, 2015). El uso de materiales metálicos altamente reflectantes permite este comportamiento (Ver figura 2).

2.3.1. Ventajas de usar filtros de baja emisividad

Los vidrios de baja emisividad están orientados al control de la radiación, ahorro energético y confort. Con la reducción de la emisividad, la transferencia de calor también disminuye, mejorando las propiedades de aislamiento térmico en interiores que generan un impacto relevante en el consumo de energía, además de reducir el efecto invernadero que se produce en interiores cuando la radiación es absorbida por el vidrio.

A diferencia de otros tipos de vidrios como los vidrios reflectivos y tintados que tienden a absorber la radiación y afectar la transmisión de luz, los vidrios de baja emisividad están diseñados para evitar dichas características, al poseer recubrimientos selectivos de la radiación.

En ambientes cálidos los vidrios de baja emisividad tienen gran demanda, sin embargo, su potencial abarca diferentes climas en donde se toman en cuenta factores de orientación y condiciones ambientales, para elaborar vidrios con valores de emisividad específicos que ofrecen un rendimiento óptimo y bienestar al usuario. En climas con temperaturas muy bajas los filtros de baja emisividad se encargan de conservar la temperatura en interiores debido a su buen aislamiento térmico, usualmente complementado con vidrios herméticos de doble acristalamiento. Existen distintos métodos para fabricar este tipo de vidrios, en este trabajo nos enfocaremos en la técnica de erosión iónica (sputtering) asistida por campo magnético.

2.3.2. Uso de multicapas

La combinación de capas con materiales de distintos índices de refracción y espesores, actúan como filtros ópticos, las capas metálicas provocan reflectividad térmica y solar, mientras que otros materiales proporcionan mayor transmisión de luz, protección, dureza y estabilidad a las capas metálicas. Este sistema periódico mejora significativamente la reflectividad de la superficie en intervalos de ciertas longitudes de onda.

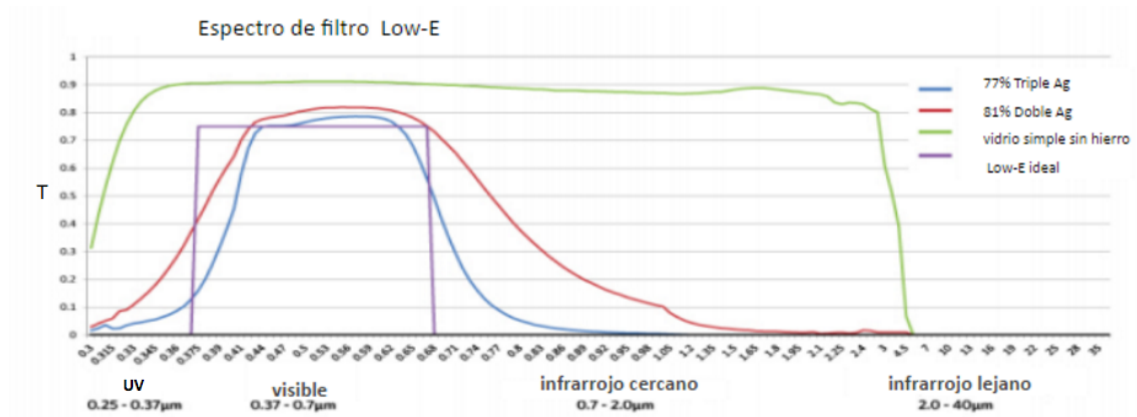


Figura 3: El espectro de película de baja emisividad (Low-e) muestra el comportamiento del filtro a medida que aumentan las capas de plata (Ag) en el recubrimiento (Kierantimberlake.com, 2017).

El material metálico más utilizado en los filtros de baja emisividad es la plata (Ding, Clavero 2017), los fabricantes utilizan capas sencillas, dobles y triples con espesores cada vez más delgados para aumentar el rendimiento del recubrimiento. La figura 3 muestra el aspecto de los filtros de baja emisividad espectralmente, la línea morada representa el comportamiento de un filtro de baja emisividad ideal, el cual deja el paso de todo el rango de luz visible y refleja la luz ultravioleta e infrarroja eficazmente. Los recubrimientos de plata triples muestran una conducta semejante, los cuales alcanzan una baja transmitancia en los intervalos requeridos.

2.4. Erosión Iónica

La técnica de erosión iónica o pulverización catódica (sputtering) es ampliamente utilizada para la síntesis de películas delgadas en diversos campos de investigación y de la industria, su principio de funcionamiento consiste en la generación de un plasma bajo la influencia de un campo eléctrico, en el interior de una cámara de alto vacío. Dicho plasma se encuentra constituido usualmente por gas de argón (Ar), que tiene la función de ser un gas inerte para erosión iónica no reactiva. Los iones con carga positiva, son acelerados debido al alto voltaje entre el cátodo y ánodo, dirigiéndose al blanco (material que se desea depositar), es decir, al cátodo que tiene carga negativa. Estos bombardean la superficie, desprendiendo átomos de la misma. Este fenómeno ocurre debido a la transferencia de momento entre los iones del gas de argón y los átomos de la superficie del blanco. La energía transferida debe ser suficiente para que los átomos puedan desprenderse del material y adherirse al sustrato que se encuentra a unos centímetros del blanco (Sánchez, 2006).

El sustrato es la superficie sobre la cual irá creciendo la película delgada por medio de las especies depositadas, como se muestra en la figura 4.

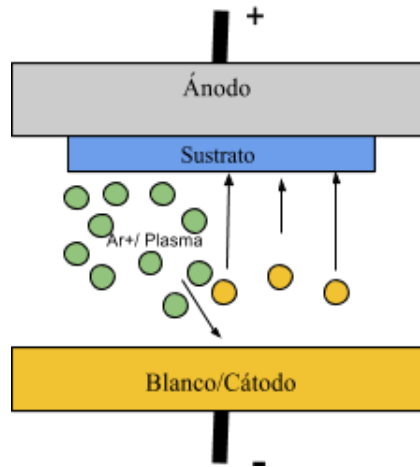


Figura 4: Esquema de proceso de erosión iónica. Los círculos verdes representan el plasma generado, los círculos amarillos indican el material desprendido.

Cuando los iones del gas de argón interactúan con la superficie del blanco, distintos fenómenos pueden ocurrir además de la expulsión de iones, tales como la emisión de fotones, átomos neutros, iones, etc. Con la finalidad de potenciar el proceso de pulverización se utiliza un magnetrón. El magnetrón debe contar con un sistema de enfriamiento para evitar el sobrecalentamiento del cátodo, puesto que la energía producida por los iones se percibe en forma de calor en su mayoría.

El proceso de erosión iónica asistido por campo magnético permite el aumento de la tasa de depósito, la combinación del campo eléctrico y el campo magnético produce el confinamiento de los electrones del plasma cerca del sustrato al atraparlos en las líneas de campo, de esta manera las colisiones aumentan en la superficie del blanco y se producen más iones que generan mayor desprendimiento del material.

En este trabajo se utiliza erosión iónica no reactiva y reactiva para elaborar películas de baja emisividad térmica, esta última consiste en agregar un gas reactivo de fondo como nitrógeno (N) u oxígeno (O), además del uso del

argón como gas inerte. El gas reactivo se enlaza con el material arrancado del blanco para ser depositado sobre el sustrato.

2.5. Técnicas de caracterización óptica de películas delgadas

Las técnicas de caracterización óptica son de gran interés por ser no invasivas en su mayoría. Estas técnicas no implican contacto directo con la muestra y permiten obtener información de materiales a escalas nanométricas. En esta sección se describirán 3 técnicas ópticas, espectroscopia de plasma, elipsometría y espectrofotometría.

2.5.1. Espectroscopia de emisión óptica

La espectroscopia de emisión óptica es una técnica que utiliza la luz del plasma para estudiar sus propiedades, por medio de la intensidad de las líneas espectrales de emisión atómica/iónica. Esta técnica permite entonces estimar los parámetros plasmáticos como la densidad electrónica, composición química, densidad de las especies, etc. (Chen, 2010). La espectroscopia de emisión óptica es no invasiva, se puede adquirir información en tiempo real del plasma, es fácil de implementar y relativamente económica, por lo que es uno de los métodos más convenientes para el diagnóstico de plasma.

Naturaleza de los espectros iónicos y atómicos

La técnica de espectroscopia de emisión se basa en la medición de la absorción y emisión de la radiación electromagnética, por lo que es necesario entender estos fenómenos previamente.

Utilizando el modelo de Bohr, podemos considerar un átomo como un núcleo rodeado de electrones que viajan a su alrededor en orbitales discretos de

energía, mientras más cercanos se encuentren al núcleo su energía es menor. Al transferir energía al átomo por medio de radiación o colisión con otra partícula, el átomo tiende a absorber dicha energía causando un fenómeno de excitación. Este proceso estimula a uno de los electrones en estado fundamental a un nivel de energía más alto, es decir, a su estado excitado. Estando en este estado será fácil para el electrón regresar a estados de energía más bajos dando origen a los fotones de luz emitidos, o abandonar el átomo dejando un ion con carga positiva, si la energía absorbida es suficientemente alta como lo indica la figura 5, (Tipler, Mosca and Casas-Vázquez, 2012).

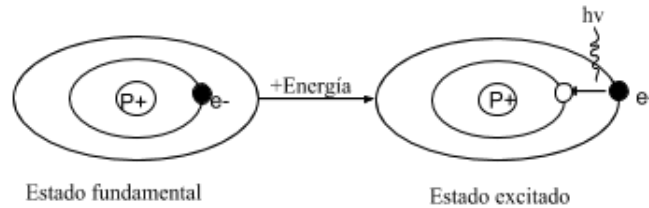


Figura 5: Esquema de absorción y emisión de energía de un átomo.

Cada elemento tiene asociadas sus longitudes de onda de absorción y emisión características, de esta manera la energía del fotón puede revelar la composición del plasma. Estas diferencias de energía entre cada transición corresponden a una longitud de onda específica percibida por una línea espectral particular y es descrito por:

$$\lambda = \frac{hc}{E_p - E_k} \quad (2)$$

Donde h es la constante de Planck, c es la velocidad de la luz, E_p y E_k es el estado de energía superior e inferior, respectivamente. La ecuación 2 muestra que la energía y la longitud de onda están inversamente relacionadas (Eisberg and Resnick, 2013).

La espectroscopia de emisión óptica se fundamenta en este fenómeno, al medir la intensidad de luz emitida de cada elemento. Para lograrlo es necesario tener una fuente de excitación que origine el plasma a analizar. Una de las más utilizadas hasta el momento son las fuentes de corriente continua aplicadas a un gas inerte, las cuales permiten que todos los átomos e iones excitados de los elementos involucrados puedan emitir su radiación al mismo tiempo.

Descripción de la técnica

El proceso comienza en un sistema de recolección de luz, en este trabajo se han empleado fibras ópticas. Debido a que la emisión del plasma es policromática, es decir, emite radiación en diversas longitudes de onda, debe ser separada en longitudes de onda particulares para su identificación, esto sucede a través de un espectrómetro, en él se encuentra un monocromador generalmente basado en rejillas de difracción que se encargan de dispersar la luz. Enseguida la radiación es detectada y amplificada por un sistema de adquisición fotoelectrónica tipo CCD convirtiéndose en señales electrónicas. Finalmente, es posible analizar la información en un ordenador con un software particular.

Espectroscopia de emisión óptica en erosión iónica

La demanda de fabricar películas delgadas con características específicas aumenta con el paso del tiempo. Por consiguiente los métodos de síntesis existentes hasta el momento buscan mejorar y optimizar el crecimiento de películas. La técnica de erosión iónica por magnetrón es utilizada para el crecimiento de películas con una conformidad y estructura excelente, además de una alta velocidad. El estudio de los parámetros del plasma en este método, a través de técnicas de espectroscopia óptica permite obtener características cuantitativas y cualitativas de la película, asimismo, busca encontrar las condiciones óptimas de trabajo. Por estas razones, el diagnóstico óptico de

plasma es esencial, además de ser relativamente barato. En este trabajo de tesis se desarrolla el crecimiento de películas de baja emisividad por erosión iónica y se implementa el monitoreo por espectroscopia de emisión óptica con el objetivo de tener un mayor control de crecimiento, mejor reproducibilidad de las películas, detección de impurezas y envenenamiento del blanco.

2.5.2. Elipsometría

La elipsometría es una técnica óptica de caracterización, utilizada para obtener propiedades de superficies y películas delgadas, en particular, permite deducir el espesor y constantes ópticas de materiales simples y compuestos. Existen numerosas ventajas de usar elipsometría como técnica de caracterización sobre todo al ser utilizada *in-situ*. Entre las cualidades más destacadas se encuentra el hecho de no ser una técnica invasiva, es decir, no altera las condiciones del sistema, otra cualidad es el permitir mediciones rápidas, precisas y reproducibles. Haremos aquí una muy breve descripción del fundamento de elipsometría.

Polarización de la luz

La luz es una onda electromagnética transversal que viaja a través del espacio. El campo eléctrico \mathbf{E} es ortogonal a la dirección de propagación de la onda, y asociado a él, viene el campo magnético \mathbf{B} , también ortogonal a la dirección de propagación y al mismo tiempo ortogonal al vector eléctrico (Ver ecuación 3).

$$\mathbf{F} = q\mathbf{E} + q\mathbf{v}\times\mathbf{B} \quad (3)$$

Aún cuando \mathbf{E} y \mathbf{B} interactúan con las cargas de la materia, la fuerza eléctrica es dominante sobre la magnética, al menos para velocidades de cargas mucho menores a la velocidad de la luz. Siendo así, nos restringiremos al manejo del

campo eléctrico, en el entendido de que hay un campo magnético asociado al mismo, que participa muy poco en la interacción con las cargas del material. La luz que nos llega de cualquier fuente será la suma de todos los vectores eléctricos que emanan de la fuente. En general, esta sumatoria es un vector que varía al azar, sin una dirección privilegiada. Si logramos de alguna manera limitar la dirección del vector eléctrico a que oscile en un plano, la luz se le denomina linealmente polarizada. Esto se logra de varias maneras; los elementos que lo producen se llaman polarizadores lineales y los hay de alambres moleculares o cristales birrefringentes los cuales presentan una calidad mayor (Hecht and Dal Col, 2000).

La luz reflejada en una superficie también se polariza, dado que los coeficientes de Fresnel son diferentes para las componentes perpendicular (s) y paralela (p) al plano de incidencia, como se describe a continuación. Al incidir luz linealmente polarizada a una superficie, la suma de las componentes s y p, dan un vector que, en general, no es lineal, sino que describe una trayectoria elíptica, cuando se observa frontalmente, es decir, a lo largo de la dirección de propagación. También puede suceder lo contrario, enviar luz polarizada tal que refleje linealmente.

La elipsometría, o medición del estado de polarización emergente de una muestra, puede dar información de las propiedades ópticas de la superficie o medio iluminado. A partir de la medición de la excentricidad y orientación de la elipse, y aplicando un modelo de propagación de ondas electromagnéticas. Con esta técnica se puede estimar que es lo que contiene la muestra, tanto sus propiedades ópticas como espesores físicos. El caso más simple es modelar una sola interfaz, ya que simplemente se usan los coeficientes de Fresnel. Si la muestra es una capa delgada, habrá dos interfaces y propagación en un medio, complicando ligeramente el modelo. Una multicapa complica aún más la situación, habiendo múltiples interfaces y múltiples medios de propagación. Las ondas reflejadas en cada interfaz podrán superponerse (interferir constructiva o destructivamente) entre sí, modificando la elipse, ver figura 6.

Aunque podríamos calcular el cambio en el estado de polarización de cualquiera de estos casos, el instrumento mide las elipses (elipsómetro), e incluye un programa de ajuste de datos experimentales con modelos muy variados.

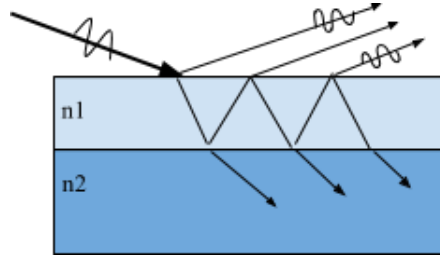


Figura 6: Fenómeno de interferencia causado por la superposición de ondas de la luz incidente.

Parámetros Elipsométricos

La elipsometría mide los parámetros elipsométricos ψ y Δ que representan el cambio de polarización de la luz reflejada en la superficie de la muestra. A partir de ellos será posible obtener de forma indirecta los valores de espesores y constantes ópticas que nos proporcionarán información acerca del material analizado. El índice de refracción complejo descrito a continuación es el de mayor interés.

$$\tilde{n} = n + ik \quad (4)$$

El índice de refracción (\tilde{n}) consiste en una parte real (n) y una compleja, también conocida como el coeficiente de extinción (k). La parte real, n , se define como la razón de velocidades de la luz en el vacío respecto a la del medio en que viaja la onda, como se muestra en la ecuación 5. Donde c corresponde a la velocidad de la luz en el vacío, v a la velocidad de la luz en el medio y n al índice de refracción del medio. El coeficiente de extinción describe la pérdida de la energía de las ondas en el material.

$$n = \frac{c}{v} \quad (5)$$

Cuando la luz interactúa con un material, el haz incidente se refleja y refracta en la interfaz. El ángulo entre el rayo incidente y la normal a la muestra (θ_i) es igual al ángulo de reflexión (θ_r). La luz que es transmitida en el material es refractada en un ángulo (θ_t), este comportamiento es descrito por la ley de Snell, y dependerá de los índices de refracción (n_1 y n_2) del material como se muestra en la figura 7.

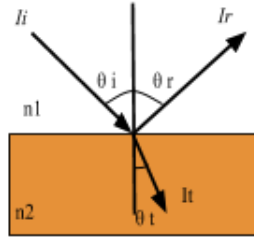


Figura 7: Reflexión y refracción de la luz de acuerdo a la Ley de Snell.

Debido a esto, es posible separar la luz en componentes ortogonales y paralelas con relación al plano de incidencia. Los coeficientes de Fresnel son utilizados para llegar a estos valores, descritos por el siguiente cociente de reflexión p :

$$p = \frac{r_p}{r_s} \quad (6)$$

En donde r_p es el coeficiente de reflexión correspondiente a la polarización paralela al plano de incidencia y r_s a la polarización perpendicular. Escribiendo en términos de los parámetros elipsométricos Ψ y Δ podemos definir la siguiente relación:

$$\tan(\Psi)e^{i\Delta} = \frac{r_p}{r_s} \quad (7)$$

El parámetro Ψ representa la excentricidad de la elipse y Δ su orientación. La elipsometría mide la razón de estos valores que pueden ser altamente exactos y reproducibles.

Dispersión del índice de refracción.

En elipsometría, para obtener la información descrita anteriormente, es necesario establecer un modelo teórico, basado en propagación de ondas electromagnéticas en medios continuos, que reproduzca los parámetros elipsométricos. Como se ha mencionado antes, la muestra puede ser desde una interfaz entre dos medios semi-infinitos, una capa delgada con dos interfaces y un medio de propagación acotada entre dos medios semi-infinitos, o puede ser una multicapa compleja, con muchas interfaces y medios de propagación.

Lo primero que debemos analizar es la conducta del índice de refracción como función de la longitud de onda, lo que se conoce como la dispersión espectral del medio. La versión más simple supone que el índice no cambia con el color, es decir, que no es dispersivo. Esto no sucede en la práctica, los materiales dieléctricos tienen un índice mayor en la región de los violetas, decreciendo suavemente hacia los rojos, donde prácticamente se mantiene constante. Para hacer manejable la dispersión de los materiales, sobre todo al momento de hacer programas computacionales que permiten calcular rápidamente las respuestas, se usa una función que describe la dependencia $n(\lambda)$. Hay muchas expresiones matemáticas, la más conocida es la ecuación de Cauchy (ecuación 8). Donde el índice refracción es descrito por tres parámetros llamados coeficientes de Cauchy (A, B, C)

$$n(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} \quad (8)$$

Un modelo no sólo más general, sino con un sentido físico, es el conocido como el modelo de osciladores, que resulta de la interacción eléctrica entre la

luz y las cargas positivas y negativas del material que es irradiado con ella, Los metales y los semiconductores pueden describirse usando uno o más osciladores de Gauss o de Lorentz, según la muestra que se desee analizar, es decir, el índice de refracción se puede expresar con uno o varios osciladores. En la literatura acumulada de muchos años pueden encontrarse tablas con los índices de refracción de muchos materiales (Palik, etc). Esto simplifica la tarea de generar los modelos teóricos que simulan o reproducen los parámetros elipsométricos.

El procedimiento para crear el modelo teórico es el siguiente: caracterizar el sustrato, para eliminar variables en el modelo, conocer los materiales que se usaron para fabricar el recubrimiento, calcular los parámetros elipsométricos del modelo y comparar con los parámetros experimentales. Para finalizar, se modifica lo necesario en el modelo teórico con el objetivo de que la diferencia entre la propuesta del modelo y el experimento sea mínima. En el modelo pueden ser incluidos los materiales reportados en la literatura o usar los modelos para dispersión de índices, el objetivo es determinar qué contiene la muestra analizada.

El paso siguiente es introducir estas variaciones experimentales en nuestro modelo. Para ello existe una herramienta muy poderosa, la Aproximación de Medio Efectivo (EMA). La propuesta de EMA es que se puede sustituir un material heterogéneo por uno homogéneo de índice uniforme. La hipótesis principal es que el tamaño de las inclusiones sea mucho menor que la longitud de onda que se usa para iluminar. En el caso de EMA, se maneja la función dieléctrica en lugar del índice de refracción, y la energía del fotón, en electrón volts (eV), en lugar de la longitud de onda. Definiendo la fracción de volumen como el volumen que ocupa cada una de las componentes o inclusiones de los materiales presentes (V_a) en el volumen total de la muestra (V_t), $f_a = V_a/V_t$, la expresión que obtuvo Maxwell-Garnett para la función dieléctrica efectiva es de la forma:

$$\frac{\epsilon - \epsilon_h}{\epsilon + 2\epsilon_h} = f_a \frac{\epsilon_a - \epsilon_h}{\epsilon_a + 2\epsilon_h} + f_b \frac{\epsilon_b - \epsilon_h}{\epsilon_b + 2\epsilon_h} \quad (9)$$

Donde ϵ_h es la función dieléctrica del medio anfitrión, que recibe a las componentes ϵ_a , ϵ_b , etc, y f_a y f_b el factor de empaquetamiento respectivamente. Bruggeman propuso que el medio anfitrión ϵ_h , fuese la misma función dieléctrica efectiva ϵ como se representa en la figura 8

$$0 = f_a \frac{\epsilon_a - \epsilon}{\epsilon_a + 2\epsilon} + f_b \frac{\epsilon_b - \epsilon}{\epsilon_b + 2\epsilon} \quad (10)$$

quedando la expresión como se indica en la ecuación 10, (Aspnes, 1982).

Por ejemplo, un material crecido a partir de un blanco de titanio, usando argón como gas de erosión y haciendo evaporación reactiva con oxígeno con la idea de depositar TiO_2 , puede ser la mezcla de al menos tres componentes, TiO_2 + Ti metálico + huecos. El modelo EMA tiene en cuenta también la forma de las inclusiones. En caso de que sean esféricas está presente un factor de polarización de $1/3$. Pero también las inclusiones pueden ser elipsoides oblatas o prolatas, en cuyo caso el factor de polarización cambia. De esta manera se busca describir las propiedades macroscópicas de materiales compuestos.

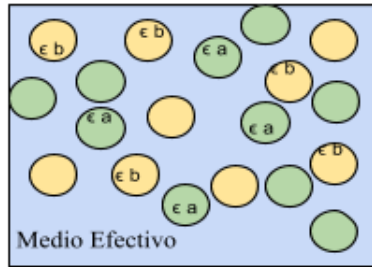


Figura 8: Modelo de aproximación del medio efectivo propuesto por Bruggeman.

Dado que las técnicas de crecimiento no son perfectas, dan lugar a columnas de material, dejando espacios entre ellas. Estos espacios se llenan de aire,

eventualmente de humedad y basura. Otro defecto que se da en sputtering, es que el arrancar material del blanco es un proceso agresivo, acarreado material neutro, átomos libres, iones, electrones, etc. No todas las especies se recombinan, o bien no reaccionan del todo estequiométricamente, dando lugar a mezclas.

2.5.3. Espectrofotometría UV-Vis

La espectrofotometría (conocida como UV-Vis) es una de las técnicas más utilizadas para caracterizar absorción, transmisión y reflectividad de muestras gaseosas, líquidas y sólidas. En este trabajo se ha utilizado este método específicamente para medir la transmitancia de los filtros de baja emisividad sintetizados.

La espectrofotometría consiste en incidir un haz de luz de amplio rango espectral. Considerando el espectro electromagnético, tal radiación abarca el ultravioleta (200 a 400 nm), el rango visible (400 a 700 nm) y parte del infrarrojo cercano (700 a 1200 nm). Cuando el haz incidente interactúa con la materia da lugar a diferentes fenómenos como el esparcimiento, interferencia, absorción y la reflexión. Como consecuencia de estas interacciones la intensidad del haz que pasa a través de la muestra es atenuada. La transmitancia se define entonces como:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (11)$$

En donde I representa la intensidad de la radiación transmitida y I_0 representa la intensidad de la radiación incidida (ver figura 9).

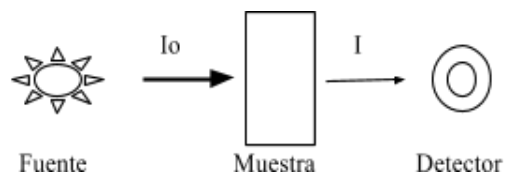


Figura 9: Esquema de funcionamiento de espectrofotometría UV/Vis.

Esta fracción de radiación que logra traspasar es usualmente expresada como porcentaje $T(\%)$:

$$T(\%) = \frac{I}{I_0} \times 100 \quad (12)$$

A partir de la transmitancia el espectrómetro calcula la absorbancia $A = -\log T$, utilizando la Ley de Beer-Lambert, que describe cómo a partir de la absorbancia, es posible encontrar la concentración de las muestras, mayormente utilizada en muestras líquidas (Hecht and Dal Col, 2000).

El espectrofotómetro consiste básicamente en una fuente de luz, normalmente una lámpara de deuterio para el ultravioleta y una de tungsteno para el visible; un monocromador, un portamuestras, un detector de luz y un amplificador convertidor de la radiación (usualmente se utiliza un CCD o fotodiodo), y, por último, un ordenador con un software especializado para leer estos datos.

3. Hipótesis y Objetivos

3.1. Hipótesis

El uso del aluminio como material alternativo para el diseño y construcción de filtros de baja emisividad térmica, permite obtener una buena eficiencia y un bajo costo de producción.

3.2. Objetivo general

Diseñar y sintetizar películas delgadas de baja emisividad térmica utilizando materiales alternos y comparar sus propiedades con un filtro de baja emisividad de plata (Ag).

3.3. Objetivos particulares

- Diseñar y elaborar filtros de baja emisividad de tres capas, usando plata (Ag) y óxido de titanio (TiO_2) mediante la técnica de erosión iónica.
- Diseñar y elaborar filtros de baja emisividad de tres capas, usando aluminio (Al) y óxido de titanio (TiO_2) mediante la técnica de erosión iónica.
- Caracterizar las películas en tiempo real por la técnica de elipsometría y espectroscopia de emisión óptica.
- Obtener las características de transmitancia de los filtros de baja emisividad sintetizados y comparar su comportamiento.
- Realizar pruebas térmicas a las películas obtenidas y comparar sus propiedades.
- Monitorear el envejecimiento y evolución óptica de las películas obtenidas y comparar su variación.

4. Métodos y materiales

4.1. Diseño de multicapas de baja emisividad sobre vidrio plano

Los filtros de baja emisividad térmica fueron diseñados por el software de código abierto OpenFilters (Larouche, 2015), que permite modelar filtros de interferencia óptica y cuenta con herramientas para calcular reflexión, transmisión, absorción, variables elipsométricas etc. OpenFilters permite la combinación de capas a partir de una base de materiales ya integrada, siguiendo su formato. Las capas pueden ser desde unos pocos Armstrong a miles de nanómetros, recordando que el principio detrás del programa es el fenómeno de interferencia descrito en la sección 2.5.2, así que el emplear espesores y materiales con realidad física queda a juicio del usuario. Si el espesor de la capa es mayor que la longitud de coherencia de la luz incidente, no habrá interferencia.

Fueron diseñadas películas de multicapas, utilizando aluminio (Al) como material reflexivo. Con la finalidad de comparar las propiedades ópticas y rendimiento de las películas de baja emisividad, se diseñó también un filtro de plata (Ag). Para cada caso se eligió el modelo con mejor respuesta óptica.



Figura 10: Representación esquemática de filtro de baja emisividad (TiO₂/Al/TiO₂).

La película de baja emisividad de aluminio (Al), sigue una estructura alternada de óxido de titanio y aluminio de la forma TiO₂/Al/TiO₂ con espesores de 30 nm/7 nm/30 nm respectivamente, la figura 10 representa su configuración. En la figura 11 se muestra el espectro de transmitancia que se obtuvo

al simular la multicapa en el software OpenFilters.

El óxido de titanio posee una absorción de la luz muy baja, con coeficiente de extinción casi cero en todo el rango visible, además de aumentar la transmitancia de la película y agregar dureza y protección al recubrimiento reflexivo. Por otra parte, el aluminio es un material con alta reflectancia, absorción del orden de 10 % a lo largo del espectro visible y menor al 5 % en el infrarrojo. Esto nos asegura que al no absorber la luz, o hacerlo poco, también emitirá poco y ayudará a la baja emisividad.

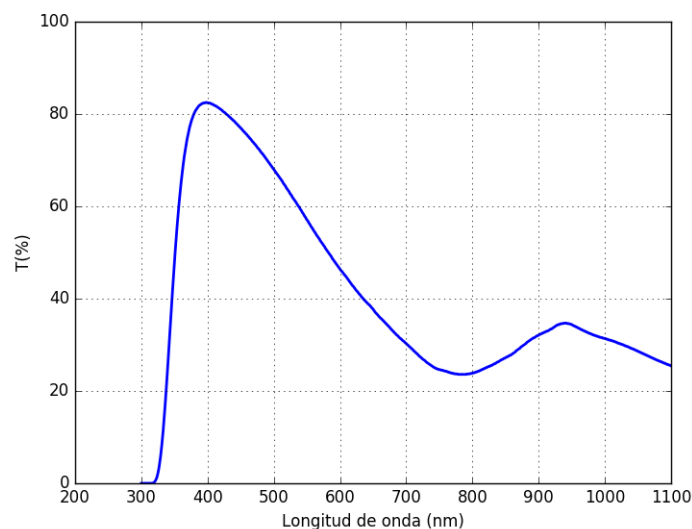


Figura 11: Modelo teórico de filtro de baja emisividad $\text{TiO}_2/\text{Al}/\text{TiO}_2$ simulado en software OpenFilters.

Para el filtro de plata se utilizó el mismo orden de multicapa anterior sustituyendo la capa de aluminio por la de plata, la variación de los espesores es la que ha determinado el comportamiento óptico del filtro. Los espesores para la película $\text{TiO}_2/\text{Ag}/\text{TiO}_2$ fueron 25 nm/20 nm/25 nm.

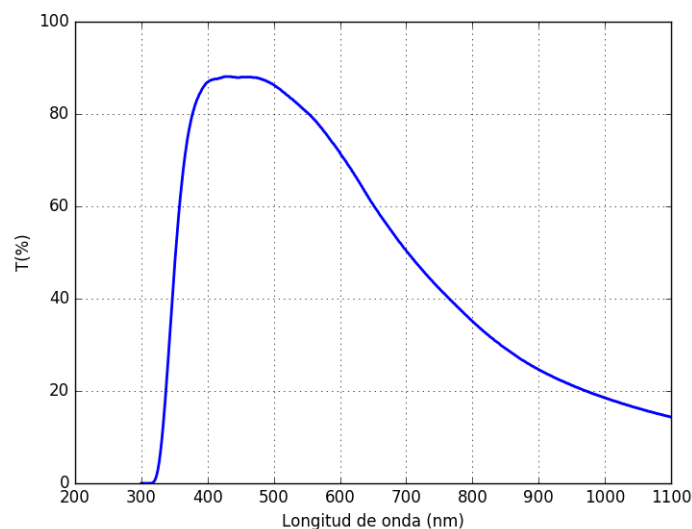


Figura 12: Modelo teórico de filtro de baja emisividad $\text{TiO}_2/\text{Ag}/\text{TiO}_2$ simulado en software **OpenFilters**.

En ambos espectros (figuras 11 y 12) se observa un comportamiento muy similar, mostrando una transmitancia con valores mayores de 80 % en el rango visible (~ 400 nm) y una descendencia progresiva hasta alcanzar valores cercanos al 20 % de transmitancia en el infrarrojo cercano. De esta manera, el comportamiento de ambos modelos teóricos, cumple satisfactoriamente con las características que definen las películas de baja emisividad.

4.2. Preparación de multicapas de baja emisividad sobre vidrio plano

4.2.1. Descripción exterior del arreglo experimental

Para la síntesis de películas de baja emisividad se utilizó el método de erosión iónica descrito en el capítulo 2, el equipo consiste en un cámara de vacío de acero inoxidable elaborada en el Centro de Nanociencias y Nanotecnología (CNyN), la cámara se encuentra diseñada para realizar elipsometría y espec-

troscopia de emisión óptica in-situ, por esta razón cuenta con dos pequeñas ventanas de cuarzo que permiten adaptar el elipsómetro, y una ventana lateral de mayor diámetro que facilita la observación del plasma. La fibra óptica utilizada para la recolección de datos por espectroscopia de emisión óptica se coloca ortogonal al eje de la cámara frente a la ventana y conectada a un espectrómetro. En la figura 13 se muestra la configuración del sistema.

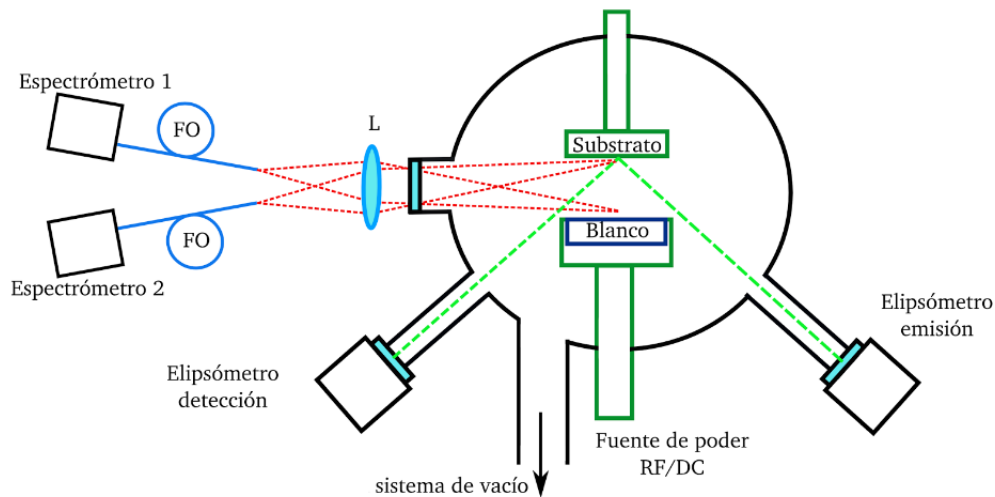


Figura 13: Cámara de vacío, el sistema dispone de una configuración que permite realizar elipsometría y espectroscopia de emisión óptica in-situ.

4.2.2. Descripción interior del equipo

Paralelo a la cámara se encuentra el magnetrón cilíndrico con el cátodo interior polarizado negativamente, el cátodo cuenta con 2" de diámetro y está conectado a un sistema de enfriamiento de agua que evita su sobrecalentamiento, la parte superior de la cámara donde se encuentra el sustrato, es conectada a tierra y utilizada como ánodo, con un diámetro de ~ 1 " y media. La distancia entre el blanco y el sustrato es de (~ 4 cm). El plasma es generado por medio de una fuente de corriente directa (DC) MDX-3000 de 500

W.

El vacío dentro de la cámara se produce por una bomba turbomolecular, con la que se busca alcanzar una presión de 1.5×10^{-5} Torr aproximadamente. Para ingresar el flujo de gas a la cámara se cuenta con una computadora programada a los controladores de flujo, en el crecimiento de películas delgadas que se han elaborado en este trabajo se utilizó gas de argón y de oxígeno. La figura 14 muestra el sistema experimental utilizado para el crecimiento de películas de baja emisividad.

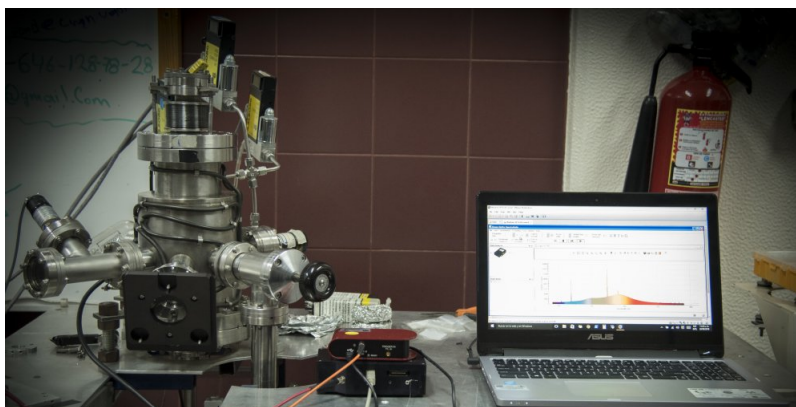


Figura 14: Cámara de vacío utilizada para la síntesis de películas de baja emisividad (SAOM-Lab).

4.2.3. Selección de materiales

Se cortaron vidrios de 1 cm x 2.5 cm aproximadamente con espesor de 1 mm, y se les dió un tratamiento de limpieza en un equipo de ultrasonido usando alcohol etílico y acetona, para posteriormente ser utilizados como sustrato en el sistema de depósito. En el cuadro 1 se mencionan los materiales empleados.

Blancos/Targets	Porcentaje de pureza
Aluminio (Al)	99.999 %
Titanio (Ti)	99.999 %
Plata (Ag)	99.95 %

Cuadro 1: Lista de materiales utilizados

En el cuadro 2 se indican los flujos de gas utilizados para cada material.

Gases	TiO ₂ / Flujo (sccm)	Al-Ag/Flujo (sccm)
Argón	2	3
Oxígeno	0.5	–

Cuadro 2: Gases utilizados con los flujos respectivos a cada material.

4.3. Depósito por erosión iónica asistida por campo magnético

Se coloca el blanco en el magnetrón y el sustrato de vidrio dentro de la cámara de acero inoxidable, como se muestra en la figura 13. Es necesario tener una presión inicial de 1.5×10^{-5} Torr, esto se logra con el uso de una bomba turbomolecular, encendida 5 horas previas a la síntesis aproximadamente. Antes de iniciar el depósito se debe alinear el elipsómetro y ajustar el modelo al sustrato utilizado. Una vez que las muestras y los parámetros son adecuados, el hardware está configurado correctamente, y la pc está programada, la limpieza puede comenzar. El espectrómetro es encendido para el análisis óptico de plasma.

4.3.1. Limpieza del blanco

El flujo de argón (2 sccm) se introduce a la cámara por medio de una computadora programada a los controladores de flujo, con una presión de trabajo

de 4 mTorr. Una vez que el gas está dentro se enciende la fuente de poder DC a 70 watts, para el caso de TiO_2 . Si se quiere limpiar el Al o Ag se utilizan las potencias de 45 y 30 W, respectivamente. Durante este proceso el blanco se erosiona hasta que las razones de las líneas de emisión de plasma garanticen que no hay impurezas en el sistema y en la superficie del blanco, por medio del programa Plasmonitor, realizado por SAOM-Lab. El tiempo de limpieza varía entre 10 a 15 minutos según la contaminación del sistema. Este proceso es importante llevarlo a cabo para garantizar la repetibilidad de la película.

4.3.2. Condiciones de depósito

Las condiciones de depósito cambian de acuerdo al material, en los cuadros 3, 4 y 5 se indican los parámetros para los materiales empleados en este trabajo.

Flujo de gases	Potencia	Presión	Corriente	Voltaje
Ar= 2 sccm , O= 0.5 sccm	70 watts	3 -3.2 mTorr	0.157 A - 0.160 A	435-440 v

Cuadro 3: Parámetros utilizados para óxido de titanio (TiO_2).

Flujo de gases	Potencia	Presión	Corriente	Voltaje
Ar =3 sccm	45 watts	3 -3.2 mTorr	0.106 A -0.110 A	413-395 v

Cuadro 4: Parámetros utilizados para aluminio(Al).

Flujo de gases	Potencia	Presión	Corriente	Voltaje
Ar= 3 sccm ,	30 watts	3 -3.2 mTorr	.080 A - 0.084 A	365-360 v

Cuadro 5: Parámetros utilizados para plata (Ag).

4.3.3. Metodología de filtros de baja emisividad

Antes de iniciar el proceso de depósito de la multicapa, cada una de los materiales fueron previamente analizados individualmente, con el objetivo

de encontrar la potencia, flujo de gas y presión de trabajo requeridos.

Para la primera capa se coloca el blanco titanio y se ajusta el modelo elipsométrico al sustrato. Posteriormente se sigue el proceso limpieza descrito en la sección 4.3.1, para evitar que durante este proceso se deposite material sobre el sustrato, se coloca el obturador mecánico (shutter), y se abre una vez que el depósito deba dar comienzo. Finalizada la limpieza, se introduce el flujo de oxígeno de 0.7 sccm hasta obtener la mezcla de gases indicada por el espectrómetro, cuando la línea de oxígeno se hace presente en el espectro el sistema está listo para comenzar el depósito, el flujo de oxígeno es disminuido a 0.5 y la adquisición de variables elipsométricas y espectros de emisión son iniciados. Enseguida se abre el obturador y comienza a contar el tiempo de depósito, es necesario que los parámetros del cuadro 3.2 se encuentren estables para tener el control deseado en la tasa de depósito. Una vez que el elipsómetro indique el espesor deseado (sección 4.1), el depósito de óxido de titanio es concluido.

La fuente de poder es apagada, el obturador debe ser cerrado y los procesos de adquisición de datos elipsométricos y espectros de emisión son detenidos. Los gases deben ser apagados hasta que los detectores indiquen 0 sccm.

Una vez apagado el sistema, la válvula de escape es abierta para poder sacar el blanco y los demás componentes internos, los cuales son sometidos a un profundo proceso de limpieza debido a que se encuentran depositados al igual que el sustrato. Cuando los componentes se encuentran limpios, se coloca el siguiente material (aluminio o plata) y el sistema se arma nuevamente. Se enciende la bomba turbomolecular, para lograr el vacío requerido se necesita un tiempo aproximado de 5 horas. El sustrato para el siguiente depósito es ahora el recubrimiento de TiO_2 , esto significa que un nuevo modelo elipsométrico debe ser ajustado y los parámetros de depósitos deben ser modificados (ver cuadros 3, 4 y 5). La metodología se repite hasta obtener la película previamente diseñada.

Es importante mencionar que al depositar la última capa de TiO_2 , se presentó un fenómeno de oxidación de la capa reflexiva. La entrada de oxígeno a la cámara provocaba este inconveniente. Para dar solución al problema se optó por añadir 2 nanómetros aproximadamente, de Titanio (Ti) metálico, después de la capa reflexiva, de esta forma se redujo la oxidación de la película.

A continuación la figura 15 muestra un diagrama de flujo con la metodología general para el crecimiento de películas delgadas utilizado en este trabajo de tesis.

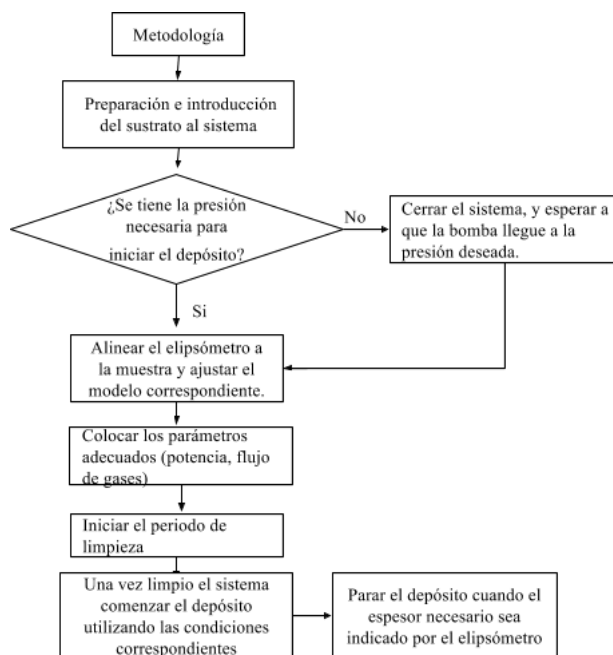


Figura 15: Metodología general para el crecimiento de películas delgadas por erosión iónica.

4.4. Sistema de monitoreo

4.4.1. Espectroscopia de Emisión Óptica (OES)

Se utilizó la espectroscopia de emisión óptica durante el depósito de películas de baja emisividad con el objetivo de tener un mejor monitoreo en la variación de las características del plasma en tiempo real, además, este método de caracterización in-situ ha contribuido en la obtención de los parámetros de depósito. El sistema consta de un espectrómetro OceanOptics HR4000 con 75 nm de resolución y un rango espectral de 400 nm a 850 nm equipado con una rejilla de difracción y un detector CCD de 3648 píxeles capaz de tomar hasta 250 espectros por segundo con un tiempo de integración de 3.8 ms – 10 s. El espectrómetro es conectado a una fibra óptica de 200 micras de diámetro, colocada ortogonal al eje de la cámara y apuntando directamente a la región objetivo. Los datos fueron procesados por el software Plasmonitor elaborado en el laboratorio, este programa es el encargado de monitorear las razones de líneas de intensidad presentes en el plasma.

4.4.2. Elipsometría in-situ

La técnica de elipsometría in-situ descrita en el capítulo anterior, fue empleada para monitorear el crecimiento de cada película, esta técnica ha permitido obtener el espesor del recubrimiento en tiempo real, los porcentajes de composición de la película y las constantes ópticas de la misma. Para lograrlo se siguieron los pasos expuestos en la sección 2.5.2.

Partiendo de las propiedades ópticas del sustrato se hace la limpieza del blanco, monitoreando con OES, se inicia el depósito del primer material y se empiezan a adquirir los parámetros elipsométricos de la muestra, sustrato + capa, cada segundo, haciendo una estimación de índice de refracción y su espesor en ese momento. De manera rutinaria estamos suponiendo que el índice de cada capa está compuesto del material que deseamos. Para la

mezcla se usa el modelo EMA. Se realiza un ajuste instantáneo en tiempo real, considerando que la película tiene un crecimiento homogéneo. Terminada la primera capa, se procede a la siguiente, y así hasta terminar todas las capas. Se usaron los materiales reportados en la literatura para cada modelo elaborado, que ya vienen incluidos en la base de datos del programa Woollam. Una vez terminado el depósito, se realizó un modelo matemático, en donde se busca una mayor semejanza entre los datos experimentales. Partiendo del modelo de EMA, se utilizó un método polinomial b-Spline y posteriormente se utilizó el modelo de osciladores tipo Gaussiano, para tener un mayor sentido físico. La interpretación de cada una de las funciones ópticas empleadas se describe brevemente en el capítulo 5 : Discusión y Resultados.

Descripción del equipo

Fue empleado el espectro-elipsómetro Woollam M-2000 con un rango espectral de 180 a 1700 nm, este se coloca a un ángulo de inclinación de 70 grados respecto al sustrato, el equipo cuenta con dos brazos, por uno de ellos se incide el haz de luz de xenón y deuterio. En el otro brazo se encuentra la unidad de recepción. El elipsómetro ha sido alineado antes del depósito de cada película con la finalidad de verificar la trayectoria y entrada del haz en la unidad receptora. Para esto se utilizó un pequeño espejo y una llave allen de 3.175 mm ($\frac{1}{8}$) con la que se ajustó el halo blanco de luz, hasta quedar uniforme alrededor de la abertura. Posteriormente la alineación fina se realizó por medio del software Wvase32 del elipsómetro, en donde se centró cada muestra a través de un eje de referencia.

5. Discusión y resultados

Este capítulo muestra y discute los resultados obtenidos en cada una de las caracterizaciones realizadas en este trabajo de tesis. Inicialmente se muestran los resultados ópticos adquiridos de forma in-situ por la técnica de elipsometría espectroscópica y espectroscopia de emisión óptica. Enseguida, se muestra la respuesta óptica de las películas de baja emisividad térmica, por medio de espectrofotometría UV-Vis.

Las pruebas térmicas y el seguimiento de envejecimiento a las que fueron sometidas las películas elaboradas, se exponen a continuación. Para finalizar se muestran imágenes de los filtros, obtenidas por microscopía óptica. Todas las películas fueron sintetizadas por medio de erosión iónica asistida por campo magnético.

Cada una de las caracterizaciones mencionadas muestran resultados para filtros ópticos de baja emisividad (Low-E) y películas simples de aluminio (Al) y plata (Ag). Estas últimas elaboradas con la finalidad de analizar las características propias de cada material, obtener los parámetros ideales de crecimiento y comparar su rendimiento.

5.1. Espectroscopia de Emisión Óptica (OES)

El proceso de crecimiento de las películas elaboradas, fue analizado por espectroscopia de emisión óptica (OES) en tiempo real, esta técnica facilitó el proceso de limpieza al que es sometido la cámara y el blanco, antes de dar inicio al depósito, para tener de esta manera, la certeza de que la película se encuentra libre de contaminaciones. OES permitió obtener un diagnóstico óptico del plasma durante cada depósito, al analizar la emisión de los elementos presentes en él. Las figuras 16, 17 y 18, indican el proceso de monitoreo durante el crecimiento de un filtro de baja emisividad de plata.

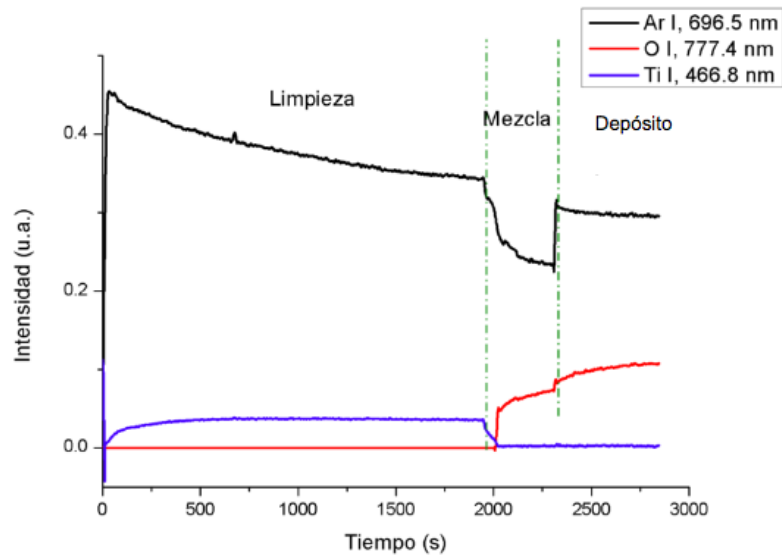


Figura 16: Proceso de limpieza e intensidad de línea en función del tiempo para el crecimiento de TiO_2 .

La figura 16 muestra el espectro de intensidad de línea respecto al tiempo para el depósito de óxido de titanio (TiO_2), el espectro presenta inicialmente la limpieza de la cámara y la superficie del blanco de titanio (Ti), en esta etapa las líneas de intensidad, negra y azul, indican la presencia de argón y titanio. Cuando se llega a una estabilidad en el espectro, el sistema se encuentra listo para comenzar la mezcla de gases en la que se tiene la presencia del oxígeno. Esta etapa es particularmente interesante, puesto que, como se muestra en la gráfica, con la presencia de oxígeno, la línea de titanio comienza a desaparecer, indicándonos la recombinación de ellos y dándonos la certeza de que el sistema está listo para el depósito de TiO_2 . La parte final del espectro nos indica el tiempo de depósito del material.

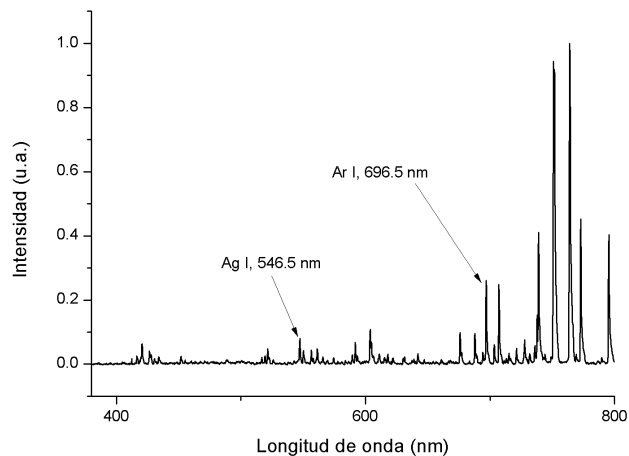


Figura 17: Intensidad de línea en función de la longitud de onda (nm) para el crecimiento de Ag.

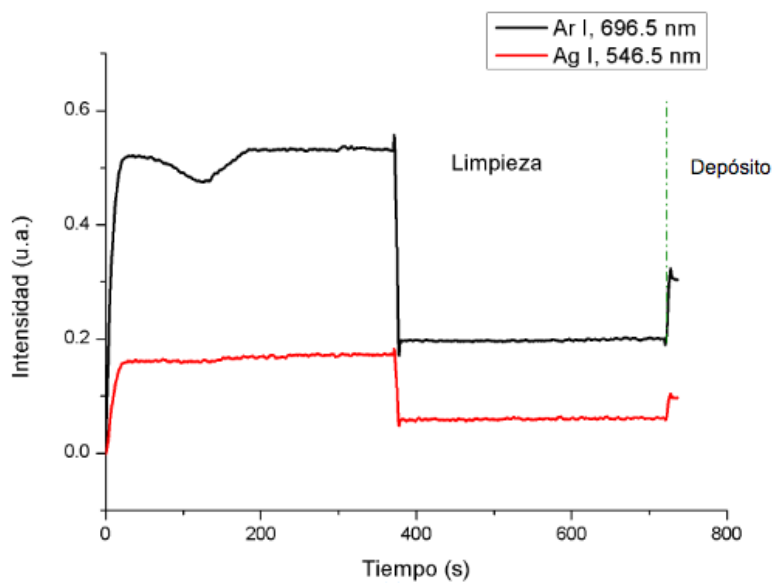


Figura 18: Proceso de limpieza e intensidad de línea en función del tiempo para el crecimiento de Ag.

En la figura 17, se muestra la intensidad de líneas de emisión en función de la longitud de onda para el depósito de plata, la gráfica muestra los picos característicos de cada elemento presente en el plasma, plata (546.5 nm) y argón (696.5 nm). Por otro lado, la figura 18 indica la intensidad de línea respecto el tiempo para el depósito de plata (Ag), indicando el mismo orden que la figura 16.

5.2. Elipsometría Espectroscópica

Realizar elipsometría in-situ ha permitido obtener, además de las propiedades ópticas, el espesor de cada película a través del tiempo con una gran sensibilidad. Para lograr obtener estas características fue necesario partir de un modelo teórico, con la finalidad de obtener los parámetros elipsométricos teóricos y ser ajustados a los parámetros experimentales, tal y como se describió en el capítulo 2.

Al comparar los datos experimentales con los que predice el modelo, nos da la confianza suficiente como para asegurar que lo que estamos caracterizando es lo que tiene el modelo.

En este trabajo se usó el modelo de EMA basado en el modelo de Bruggeman utilizando las constantes dieléctricas de (TiO_2) , (Ti) , (Al) , (Al_2O_3) , (Ag) y tomando en cuenta la rugosidad y porosidad de la película (voids).

Con estas herramientas podemos obtener las propiedades ópticas de cada capa, incluido su espesor. Al tener la historia del recubrimiento, también tendremos la tasa de crecimiento de la película delgada.

La caracterización por elipsometría espectroscópica ha sido esencial para la obtención de películas de baja emisividad (Low-E) permitiendo alcanzar el grosor de las películas propuestas previamente en el modelo teórico para cada una de ellas.

Durante el crecimiento de las películas elaboradas se obtuvieron los datos respectivos a cada capa y se lograron ajustar los parámetros elipsométricos con la ayuda de un modelo físico hasta obtener los resultados representados por las gráficas que se muestran a continuación.

Para realizar un mejor ajuste, se utilizó el modelo de osciladores de tipo gaussiano empleado comúnmente en materiales tanto absorbentes como transparentes. Este modelo describe la reacción del material a las ondas electromagnéticas de la luz incidente, el cual experimenta una vibración resonante que absorbe energía y es representado por una función dieléctrica compleja. El modelo ha permitido representar la función óptica de cada película.

5.2.1. Resultados elipsométricos para aluminio (Al) y plata (Ag)

Las figuras 19a y 19b representan los parámetros elipsométricos Ψ y Δ respecto a la longitud de onda para la plata (Ag) y aluminio (Al) respectivamente para las películas ya terminadas, utilizados para calcular n , k y el grosor de cada capa bajo el formalismo de Fresnel. La línea punteada representa el modelo teórico, y la línea sólida representa los datos experimentales. Como lo indica cada gráfica, el ajuste alcanzó valores muy similares a los datos experimentales.

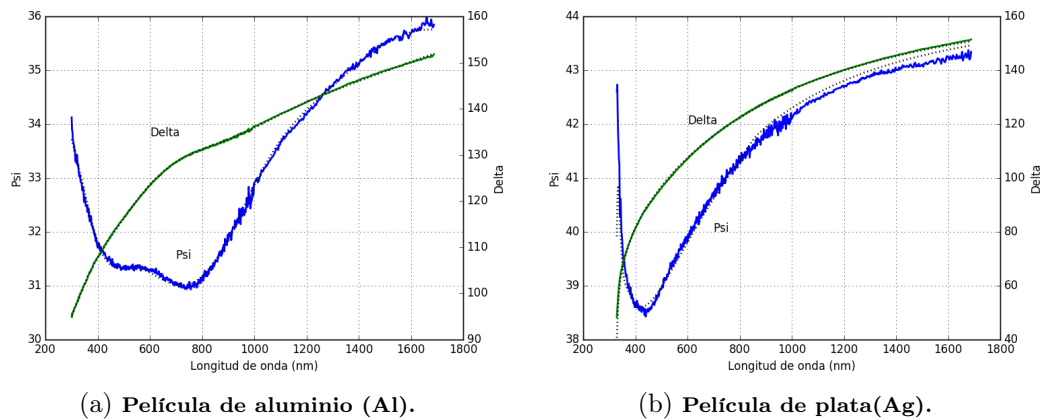


Figura 19: Parámetros elipsométricos Psi (Ψ) y Delta (Δ) en función de longitud de onda (nm) para películas de baja emisividad.

En la figura 20 se muestra el índice de refracción (n) y el coeficiente de extinción (k) para dos las películas de plata (Ag) y aluminio (Al) crecidas sobre vidrio plano. En ambos casos se muestra un coeficiente de extinción (k) alto, característico de los metales. El grosor para aluminio (Al) fue de 13.2 nm y 21.13 nm para plata (Ag), obteniendo una tasa de crecimiento de 1.32 nm/s y 21.13 nm/s respectivamente según el análisis elipsométrico.

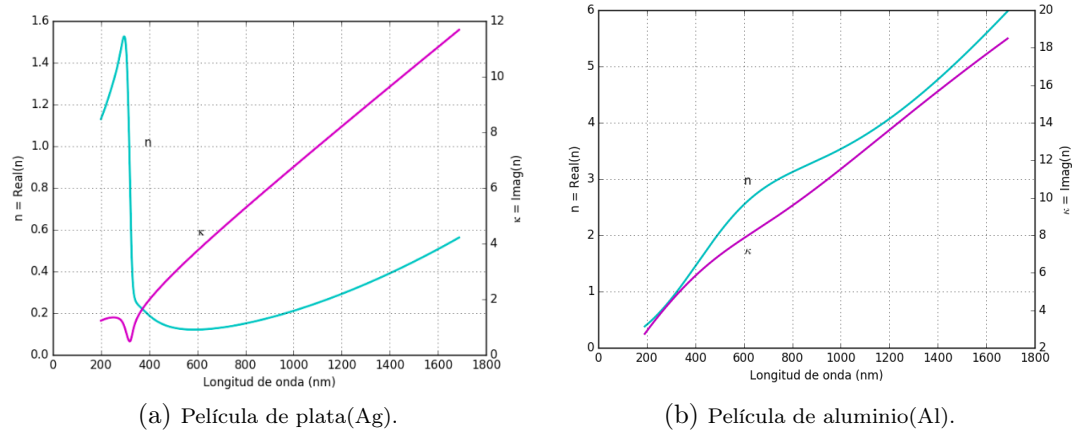


Figura 20: Índice de refracción (n) y coeficiente de extinción (k) respecto a longitud de onda (nm) determinado para películas de aluminio (Al) y plata (Ag)

5.2.2. Resultados de filtros de baja emisividad

Las figuras 21a y 21b representan los parámetros elipsométricos Ψ y Δ respecto a la longitud de onda para las películas de baja emisividad de plata y aluminio, indicando los filtros ya concluidos.

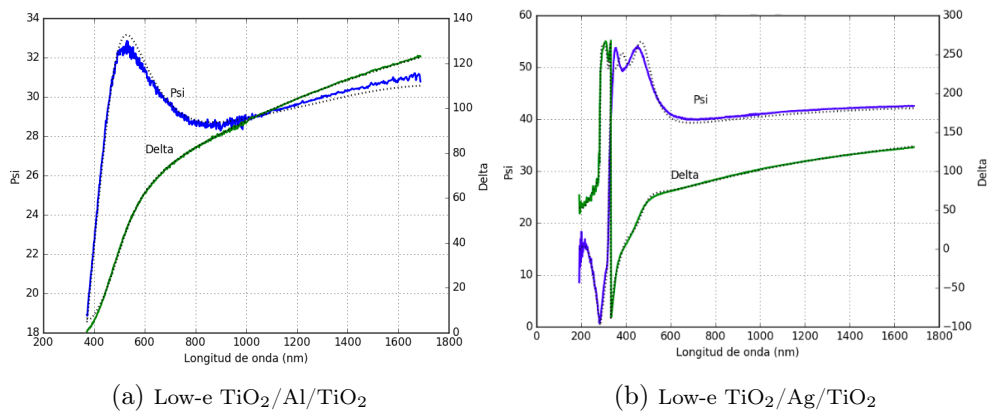
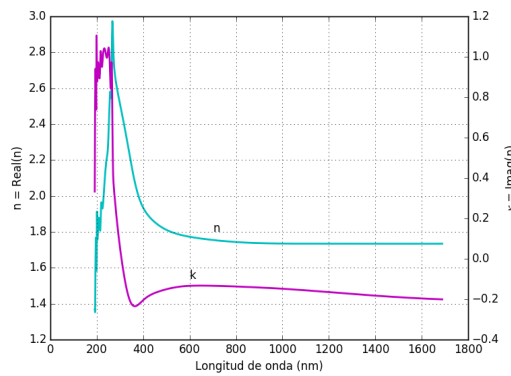
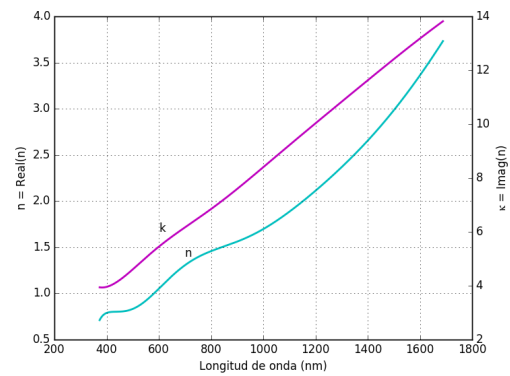


Figura 21: Parámetros elipsométricos Ψ (Ψ) y Δ (Δ) en función de longitud de onda (nm) para películas de baja emisividad.

Las figuras 22 y 23 muestran el índice de refracción en función de la longitud de onda de forma individual para cada capa de las película Low-E mostrando la evolución óptica de cada uno de los filtros durante su crecimiento. El índice de refracción n describe cómo la luz se refracta en las interfaces de los diferentes materiales, mientras que el coeficiente de extinción k define la absorción de la muestra.

(a) Primera capa (TiO_2).

(b) Segunda capa (Al).

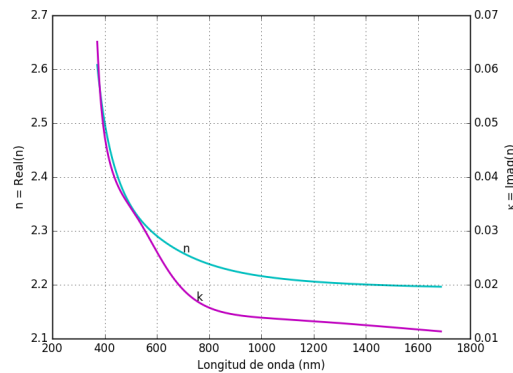
(c) Tercera capa (TiO_2).

Figura 22: Índice de refracción (n) y coeficiente de extinción (k) respecto a longitud de onda (nm) determinado para cada capa del filtro de baja emisividad $\text{TiO}_2/\text{Al}/\text{TiO}_2$.

Las figuras 22a, 22b y 22c, representan el índice de refracción para cada una de las capas ($\text{TiO}_2/\text{Al}/\text{TiO}_2$) alcanzando un espesor de 35.17 nm, 6.14 nm

y 20.1 nm con una tasa de depósito de 0.097 nm/s, 0.85 nm/s y 0.060 nm/s respectivamente.

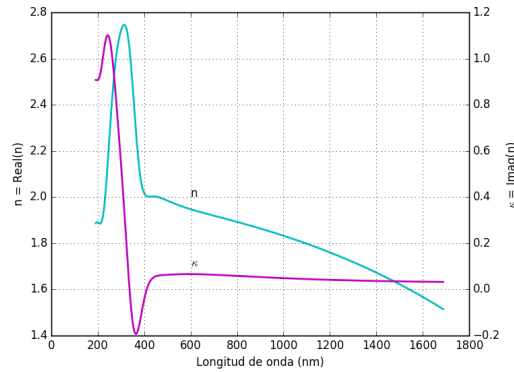
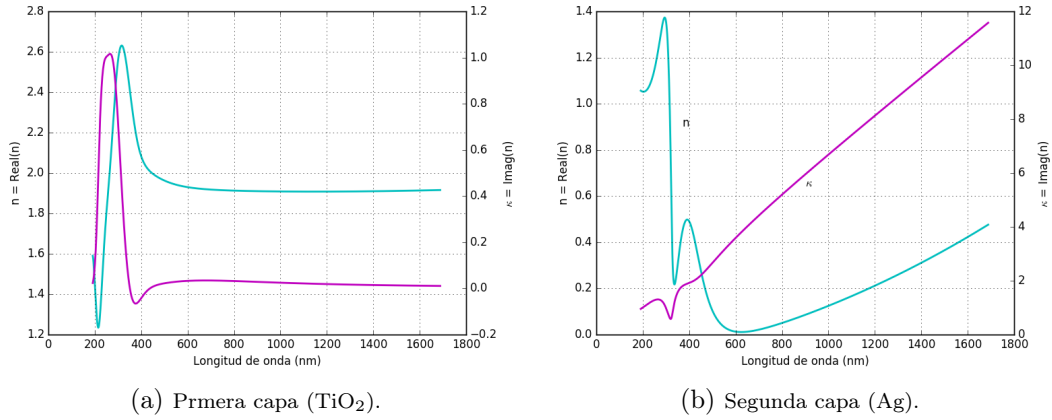


Figura 23: Índice de refracción (n) y coeficiente de extinción (k) respecto a longitud de onda (nm) determinado para cada capa del filtro de baja emisividad $\text{TiO}_2/\text{Ag}/\text{TiO}_2$.

Para el filtro de plata ($\text{TiO}_2/\text{Ag}/\text{TiO}_2$) se obtuvieron espesores de 22.7 nm, 21.2 nm y 28.8 nm (figuras 23a, 23b y 23c), sus respectivas tasas de crecimiento corresponden a los valores de 0.08 nm/s, 2.82 nm/s y 0.18 nm/s.

Como se puede observar el óxido de titanio (TiO_2) posee un alto índice de refracción al ser un semiconductor de banda ancha, absorbe en el UV, y su

índice de refracción real (n) nos indica que este material es transparente en el rango de longitud de onda visible (400 a 700 nm), además de aportar dureza al recubrimiento, protección a la humedad y temperatura. Al ser depositado como una película delgada estas características han hecho del TiO_2 un excelente recubrimiento reflectante ideal para la construcción de filtros ópticos de baja emisividad permitiendo obtener la respuesta óptica deseada en la película.

5.3. Espectrofotometría UV-Vis

Los filtros de baja emisividad fueron diseñados y elaborados en base a su comportamiento óptico. Tomando en cuenta el porcentaje de transmitancia que cada película permite en los tres rangos de radiación electromagnética de interés: UV, visible e infrarrojo. A continuación se muestran los resultados obtenidos por espectrofotometría UV-Vis, los cuales presentan los espectros de transmitancia para cada película, propiedad de mayor enfoque en este trabajo.

Las figuras 24 y 25 muestran los espectros de transmitancia diseñados teóricamente y los obtenidos de forma experimental para los filtros Low- e de $\text{TiO}_2/\text{Al}/\text{TiO}_2$ y $\text{TiO}_2/\text{Ag}/\text{TiO}_2$ respectivamente. Los espectros de transmitancia concuerdan con las simulaciones teóricas, los cuales indican una alta transmitancia en el rango visible y una descendencia progresiva a partir del infrarrojo cercano (800 a 1100 nm) hasta alcanzar valores próximos al 20 % de transmitancia en esta área.

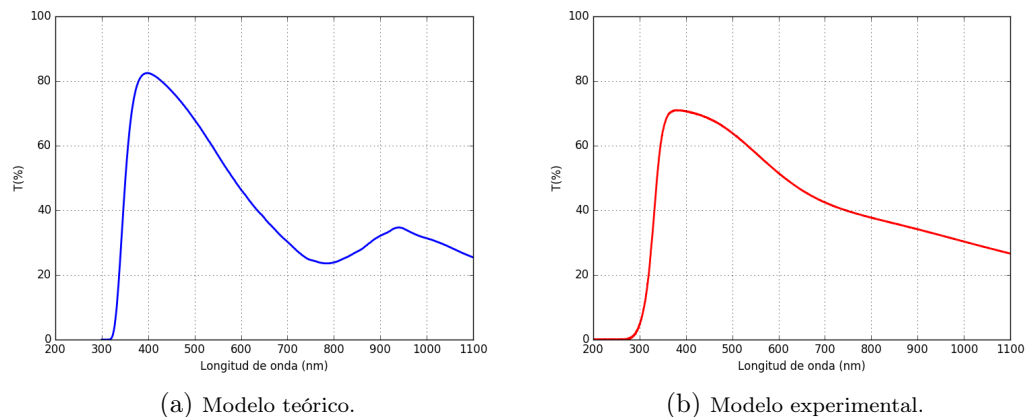


Figura 24: Espectro de T(%) teórico y experimental en función de longitud de onda (nm) para filtro de baja emisividad de TiO₂/Al/TiO₂.

Para el caso de la película de baja emisividad conformada de aluminio (Al) se ha obtenido un máximo de 71 % de transmitancia en el visible (~ 400 nm) (figura 24b) adquiriendo una discrepancia de aproximadamente 12 % con el modelo teórico propuesto, en el que se obtuvieron valores máximos de 82 % en el visible (figura 24a). Por otra parte el infrarrojo cercano muestra una aproximación mucho mayor al modelo teórico, se ha obtenido una diferencia de 2 %, alcanzando la película experimental un valor mínimo de 22 % de transmitancia (figura 24b).

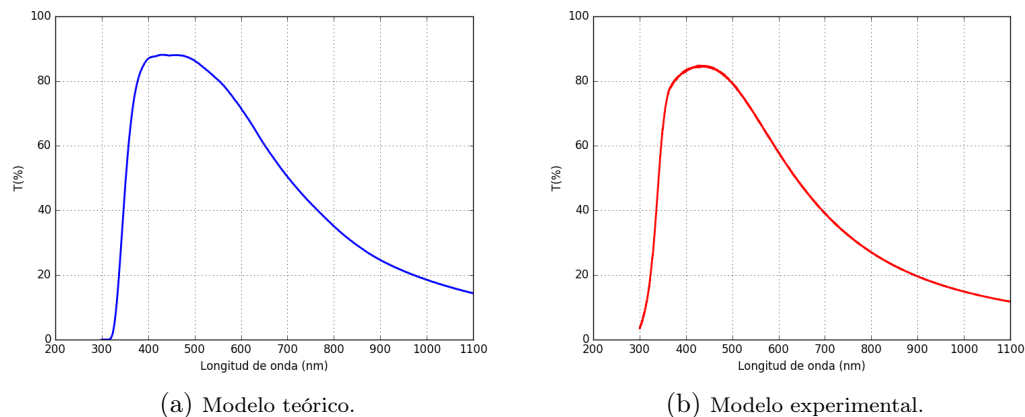


Figura 25: Espectro de T(%) teórico y experimental en función de longitud de onda (nm) para filtro de baja emisividad de $\text{TiO}_2/\text{Ag}/\text{TiO}_2$.

Para la película de baja emisividad de plata (Ag) se han obtenido valores cercanos al modelo propuesto alcanzando una discrepancia de tan solo 4% en el rango visible, la película experimental ha alcanzado un máximo de 84% de transmitancia en esta zona y un mínimo de 11% (figura 25b), igualando el modelo teórico en el infrarrojo cercano (figura 25a).

Los espesores experimentales para la película de $\text{TiO}_2/\text{Al}/\text{TiO}_2$ (35.17 nm, 6.14nm, 20.1 nm) y (22.7 nm, 21.2 nm, 28.8 nm) para la película $\text{TiO}_2/\text{Ag}/\text{TiO}_2$, se asemejan a los valores optimizados en las simulaciones teóricas (30nm, 7nm, 30nm) y (25 nm, 20nm, 25 nm) respectivamente, más no se han alcanzado las dimensiones propuestas de forma exacta. Sin embargo los resultados se han mostrado lo suficiente satisfactorios puesto que el comportamiento óptico alcanzado experimentalmente muestra un rendimiento conveniente, coincidiendo estrechamente con las predicciones.

Las diferencias mencionadas se atribuyen a errores de espesor de las multicapas tanto sistemáticos como aleatorios, posibles envenenamientos del blanco, y contaminaciones durante el crecimiento de cada material, que son casi inevitables en experimentos reales de deposición. El aluminio y la plata al ser

materiales blandos, presentaron una evaporación apresurada y los tiempos de deposición fueron de escasos segundos para alcanzar el grosor deseado. Esto exige una máxima precisión por parte del obturador, sin embargo, ha sido complicado coincidir de manera exacta con el tiempo necesario para cada uno de los depósitos, debido a que el movimiento del obturador es manual y no de forma automatizada, por lo que se considera como otro posible factor incorporado en la discrepancia obtenida.

Controlar el crecimiento de este tipo de materiales no es tarea fácil, las variaciones en los parámetros de depósito durante la erosión iónica afectan a las películas obtenidas de distintas formas. La potencia, presión de trabajo y flujo de gas deben mantener un equilibrio constante durante cada depósito, además de la estabilidad del plasma. Particularmente en el crecimiento de aluminio se tuvo la presencia de óxido de aluminio (Al_2O_3), para minimizar su presencia es utilizando otro sistema de vacío que logre presiones iniciales de 1×10^{-6} Torr.

Por otra parte, problemas de oxidación se presentaron durante el crecimiento. Como es reportado en la literatura, el aluminio se oxida a los minutos de ser depositado, esta oxidación al crear una dispersión, reduce la reflectancia del aluminio mayormente en el espectro visible. Por este hecho, se recurrió a la deposición de una capa de escasos nanómetros de titanio puro (Ti) después de la capa reflexiva, es decir, antes de abrir el flujo de oxígeno para el crecimiento de TiO_2 , como se indicó en el capítulo anterior, de esta forma se disminuyó el fenómeno de oxidación considerablemente. Esta ha sido una de las ventajas de tener el obturador durante el depósito, además de evitar posibles transiciones indeseables durante los cambios violentos de flujos de gases. Sin embargo, al tener que abrir la cámara para cambiar de material, el fenómeno de oxidación es difícil de eliminar en la capa reflexiva al ser materiales muy sensibles.

5.4. Pruebas térmicas

Analizar los efectos de la temperatura en filtros de baja emisividad es necesario para conocer la respuesta óptica de la película y su resistividad a las variaciones de temperatura. Un ejercicio que se hizo para estimar tanto el envejecimiento como el desempeño de los filtros Low-E preparados, fue el medir el espectro de transmitancia de la luz al pasar por ellos, a diferentes temperaturas, comenzando con temperatura ambiente e incrementando la temperatura gradualmente hasta llegar a 150°C.

Las pruebas térmicas se realizaron por medio de una plancha calefactora (Across International, Magnetic Stirrer). Se colocó cada muestra sobre esta plancha a distintas temperaturas por 10 minutos. Posteriormente, se dejaron enfriar las muestras y se obtuvo su transmitancia por medio de espectrofotometría UV-Vis.

A continuación se muestran los resultados de las pruebas térmicas realizadas a las películas elaboradas en este trabajo de tesis.

5.4.1. Resultados de pruebas térmicas de aluminio (Al) y plata (Ag)

La película de aluminio presenta un comportamiento uniforme en todo el espectro con el incremento de la temperatura, su máxima variación se obtuvo con la temperatura de 60°C, en donde la transmitancia disminuyó ligeramente en todo el espectro, con las temperaturas mayores el espectro mostró valores similares a los iniciales con cambios poco significativos. (figura 26a)

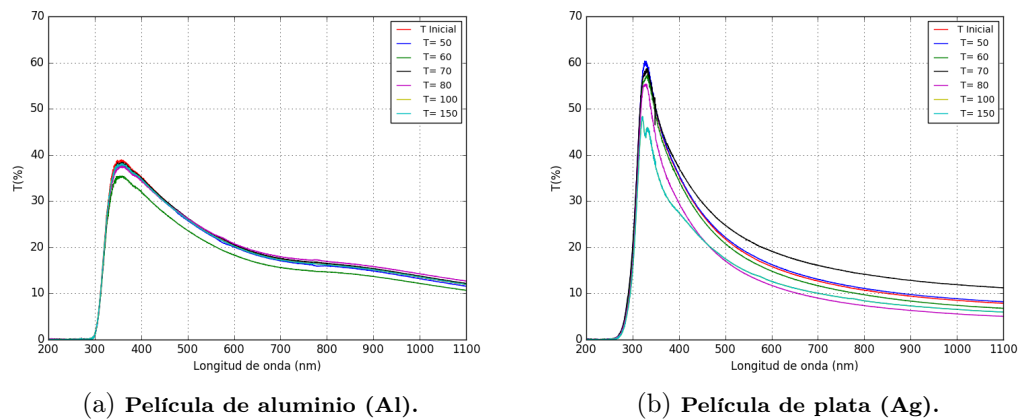


Figura 26: Espectros de variación de $T(\%)$ en función del incremento gradual de temperatura ($^{\circ}\text{C}$) para películas de aluminio (Al) y plata (Ag)

Para la película de plata la temperatura provocó un leve decaimiento de la transmitancia en el infrarrojo (~ 900 nm), a los 70°C se obtuvo un máximo en este rango, volviendo a decaer con las próximas temperaturas, con una discrepancia de aproximadamente 5% de transmitancia respecto a la inicial.

5.4.2. Resultados de pruebas térmicas de películas de baja emisividad

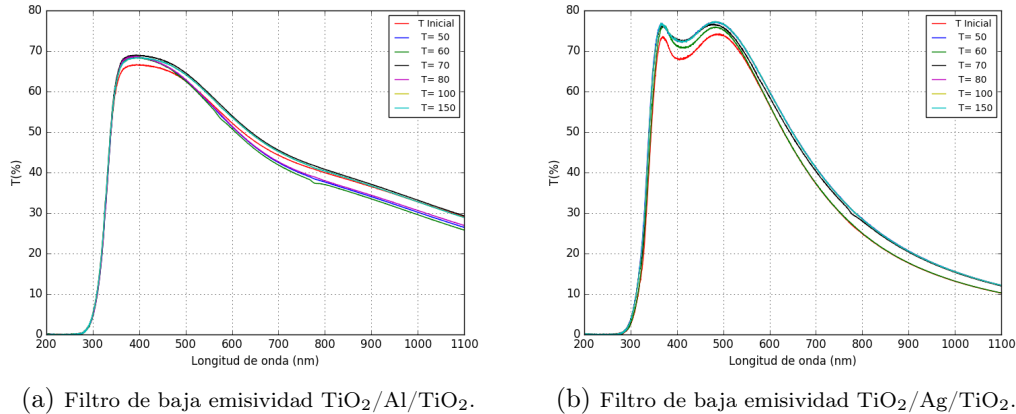


Figura 27: Espectros de variación de $T(\%)$ en función del incremento gradual de temperatura ($^{\circ}\text{C}$) para filtros de baja emisividad de $\text{TiO}_2/\text{Al}/\text{TiO}_2$ y $\text{TiO}_2/\text{Ag}/\text{TiO}_2$.

La figura 27 presenta los espectros de transmitancia de las películas $\text{TiO}_2/\text{Al}/\text{TiO}_2$ (figura 27a) y $\text{TiO}_2/\text{Ag}/\text{TiO}_2$ (figura 27b), la línea roja representa la temperatura inicial (ambiente).

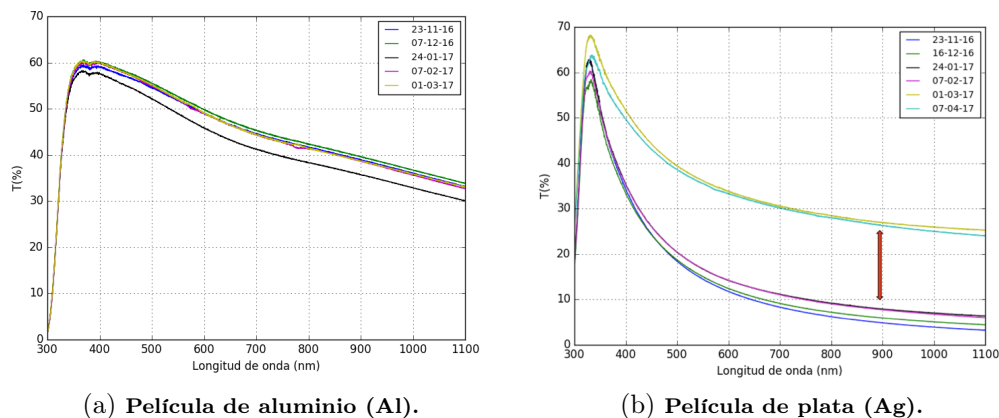
Para el caso de la película de baja emisividad $\text{TiO}_2/\text{Al}/\text{TiO}_2$ la transmitancia aumentó débilmente al alcanzar 50°C y se mantuvo constante con el incremento de la temperatura en el rango visible. En el infrarrojo ($\sim 900\text{ nm}$) la transmitancia tuvo una variación inconstante, cuando se obtuvieron los 50 y 60°C la transmitancia disminuyó 2% aproximadamente, al llegar a los 70°C la transmitancia alcanzó nuevamente la transmitancia inicial, para volver a decaer nuevamente a los 80°C .

Por otro lado para la película $\text{TiO}_2/\text{Ag}/\text{TiO}_2$ figura 27b, la transmitancia comenzó a incrementar ligeramente a partir de los 50°C para el caso del rango visible, en el infrarrojo ($\sim 900\text{ nm}$) la transmitancia incremento a partir de los 50°C , disminuyó nuevamente en los 60°C y volvió a incrementar con

las temperaturas mayores, se cree que este último comportamiento es debido a que la película comenzó a hacerse más delgada al alcanzar temperaturas mayores a 70°C. La literatura reporta que una temperatura de aproximadamente 70°C es un valor suficiente para aplicaciones de ventanas, las muestras de baja emisividad fueron calentadas y no mostraron daños considerables pues su comportamiento espectral mantuvo la misma tendencia con variaciones mínimas, mostrando que el óxido de titanio (TiO_2) aporta suficiente protección a estas temperaturas.

5.5. Envejecimiento de películas

Las pruebas de envejecimiento en este trabajo, tienen como objetivo analizar la evolución óptica y durabilidad de los materiales utilizados, a través del tiempo. Conocer las variaciones de las películas es un factor importante, un comportamiento constante en el espectro de transmitancia, nos da la seguridad de que la película mantiene sus propiedades ópticas. Las películas de plata y aluminio fueron sometidas a un monitoreo constante durante 6 meses por medio de espectrofotometría UV-Vis. La película 28a muestra el espectro de transmitancia obtenido por cinco meses consecutivamente para el material muestra un comportamiento constante en todo el espectro, al paso de dos meses presenta una descendencia de aproximadamente 4% en transmitancia en el rango de infrarrojo cercano (~ 900 nm) y 2% en el rango visible (~ 400 nm). Durante el cuarto y quinto mes, el espectro vuelve a estabilizarse mostrando una diferencia casi despreciable respecto al espectro inicial.



(a) Película de aluminio (Al).

(b) Película de plata (Ag).

Figura 28: Espectros de variación de T(%) en función del tiempo, las gráficas muestran un seguimiento de las películas por cinco y seis meses consecutivos.

La figura 28b presenta el espectro de transmitancia obtenido por seis meses consecutivamente para la película de plata, el material presenta un cambio violento al paso de cuatro meses para el rango del infrarrojo cercano (~ 900 nm), la transmitancia en esta zona aumenta aproximadamente 16 % con respecto a la medición inicial, y 10 % en el visible (~ 400 nm), esto nos indica un descenso en la reflexión del material en estas zonas con el paso del tiempo mucho mayor al de aluminio, atribuido al desprendimiento del material y a la sulfatación que presenta la plata al exponerse al ambiente.

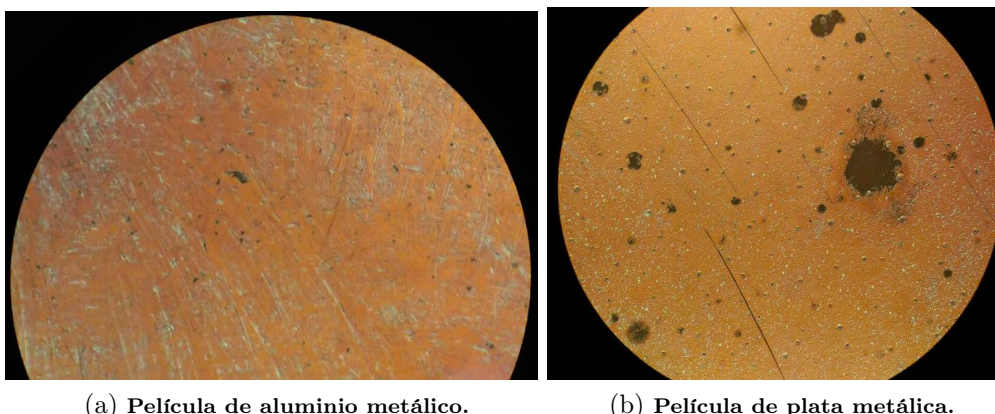
5.6. Microscopia óptica

5.6.1. Resultados de aluminio (Al) y plata (Ag)

Las películas elaboradas se observaron bajo un microscopio óptico (Olympus-BH2) con el que se observó la superficie de los recubrimientos después de 6 meses de ser obtenidas. La figura 29a muestra la película de aluminio (Al), en la imagen se logra ver una superficie uniforme con cierto grado de deterioro

atribuido a constantes mediciones a las que fue sometida la película. Sin embargo la homogeneidad del recubrimiento permanece.

La figura 29b muestra la película de plata (Ag), en la imagen se logra observar el deterioro del material y desprendimiento de la película de la superficie del sustrato, concordando con el comportamiento óptico que presenta el material con el paso del tiempo (figura 28b). La facilidad de desprendimiento de la plata es mayor a medida que envejece, el aluminio presenta una mejor adherencia y durabilidad por si solo.



(a) Película de aluminio metálico.

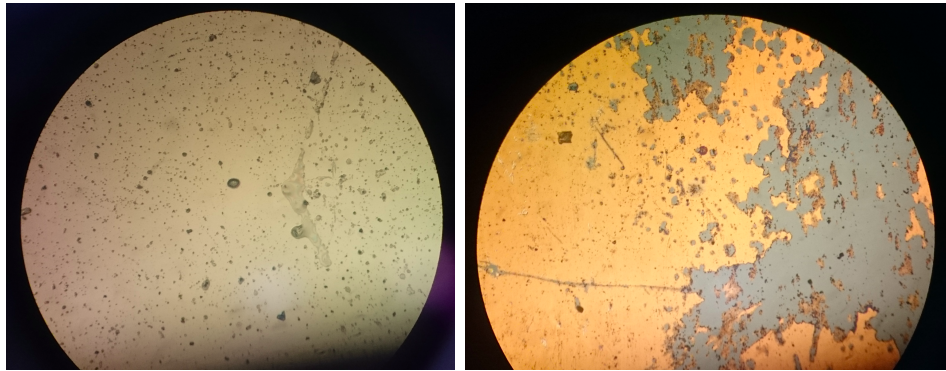
(b) Película de plata metálica.

Figura 29: Imágenes de películas metálicas de aluminio y plata, observadas bajo microscopio óptico obtenidas 6 meses después de su depósito.

5.6.2. Resultados de filtros de baja emisividad

Los filtros de baja emisividad elaborados fueron también analizados seis meses después a su depósito (figura 30). La película $\text{TiO}_2/\text{Al}/\text{TiO}_2$ mostrada en la figura 30a presenta un recubrimiento uniforme con signos de deterioro en su superficie. Para la película $\text{TiO}_2/\text{Ag}/\text{TiO}_2$, figura 30b, se muestra un fuerte desprendimiento, de forma más pronunciada en las orillas del sustrato, se estima que la plata necesita de mayor protección que el aluminio, el grosor de la capa protectora de TiO_2 talvez se deba hacer más gruesa para obtener

mejor protección y adherencia, que eviten tal desprendimiento y oxidación.



(a) Película de baja emisividad $\text{TiO}_2/\text{Al}/\text{TiO}_2$.
(b) Película de baja emisividad $\text{TiO}_2/\text{Ag}/\text{TiO}_2$.

Figura 30: Imágenes de películas de baja emisividad $\text{TiO}_2/\text{Al}/\text{TiO}_2$ y $\text{TiO}_2/\text{Ag}/\text{TiO}_2$ observadas bajo microscopio óptico, obtenidas 6 meses posterior a su depósito.

6. Conclusiones

Se ha realizado el diseño y síntesis de filtros ópticos de baja emisividad térmica utilizando aluminio (Al) como material alternativo a la plata (Ag). El aluminio es un material con mayor dureza y aunque se forme Al_2O_3 en su crecimiento, no aumenta su transmitancia en el infrarrojo. Además de que su uso es menos costoso.

Para comparar propiedades entre ambos materiales se hizo también el diseño de filtros basados en plata. Los diseños propuestos y elaborados, cumplen con las características propias de los filtros de baja emisividad térmica, obteniendo un comportamiento óptico que indica valores de transmitancia cercanos al 80% en el rango visible y al 20% en el infrarrojo.

Las películas poseen una estructura de multicapas, en donde el material reflexivo se encuentra protegido por óxido de titanio (TiO_2), material que además, aporta mayor transmitancia al recubrimiento como se observó en la caracterización óptica UV-Vis.

Durante el crecimiento realizado por la técnica de erosión iónica, se monitoreó el crecimiento de cada película constituyente, por medio de elipsometría y espectroscopia de emisión óptica in-situ, ambas técnicas fueron trascendentes en este trabajo, al permitir identificar propiedades cualitativas y cuantitativas de los recubrimientos obtenidos.

Se elaboraron y analizaron películas de aluminio y plata metálicos. Las caracterizaciones nos indican que ambos materiales necesitan de un material que aporte protección a la película, sin embargo la adherencia y durabilidad del aluminio es mayor que la de la plata.

Para minimizar la oxidación en el depósito de las película de aluminio y plata es posible eliminar las interfaces que se generan entre las multicapas, una forma de hacerlo es utilizando un sistema de sputtering con doble cañon sin tener que abrir el sistema de vacío.

Referencias

- [1] Abundiz Cisneros, N. (2013). Diagnostico óptico de plasmas aplicado al crecimiento de películas delgadas. Doctorado. CICESE
- [2] Alvarez Herrero, A. (2002). CARACTERIZACION ELIPSOMETRICA DE MATERIALES DIELECTRICOS DE APLICACION EN EL DESARROLLO DE SENSORES EVANESCENTES DE FIBRA OPTICA PARA EL SECTOR AEROESPACIAL. Doctorado. UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID.
- [3] Aspnes, D. (1982). Local-field effects and effective-medium theory: A microscopic perspective. *American Journal of Physics*, 50(8), pp.704-709.
- [4] Fray Rogelio, B. (2017). Estudio y Ensayo de Materiales. Universidad católica de Argentina.
- [5] Boss, C. and Fredeen, K. (2004). Concepts, instrumentation and techniques in inductively coupled plasma optical emission spectrometry. [Shelton, CT]: PerkinElmer Instruments.
- [6] Chen, F. (2010). Introduction to plasma physics and controlled fusion. New York, N.Y: Plenum Press.
- [7] Cuce, E. and Riffat, S. (2015). A state-of-the-art review on innovative glazing technologies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 41, pp.695-714.
- [8] Davis, C., McKenzie, D. and McPhedran, R. (1991). Optical properties and microstructure of thin silver films. *Optics Communications*, 85(1), pp.70-82.

- [9] Devia, D., Rodriguez-Restrepo, L. and Restrepo-Parra, E. (2015). Methods Employed in Optical Emission Spectroscopy Analysis: a Review. *Ingeniería y Ciencia*, 11(21), pp.239-267.
- [10] Ding, G., Clavero, C., Schweigert, D. and Le, M. (2015). Thickness and microstructure effects in the optical and electrical properties of silver thin films. *AIP Advances*, 5(11), p.117234.
- [11] Eisberg, R. and Resnick, R. (2013). *Física cuántica*. México: Limusa.
- [12] El Mouedden, Y., Alghamedi, R., Nur E Alam, M., Vasiliev, M. and Alameh, K. (2012). *Thin Film Coatings for Solar and Thermal Radiation Control Prepared by Physical Vapour Deposition*.
- [13] Evtushenko, Y., Romashkin, S., Trofimov, N. and Chekhlova, T. (2015). Optical Properties of TiO₂ Thin Films. *Physics Procedia*, 73, pp.100-107.
- [14] Fernández Navarro, J. (1991). *El vidrio*. Madrid: Consejo Superior de Investigaciones Científicas.
- [15] Fujiwara, H. (2009). *Spectroscopic ellipsometry*. Chichester: Wiley.
- [16] Hall, M. (2016). *Materials for Energy Efficiency and Thermal Comfort in Buildings*. S.l.: WOODHEAD.
- [17] Hecht, E., Dal Col, R., Weigand Talavera, R. and Guerra Pérez, J. (2016). *Óptica*. Madrid [etc.]: Addison-Wesley.
- [18] Losurdo, M. and Hingerl, K. (2013). *Ellipsometry at the Nanoscale*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.
- [19] Jelle, B., Kalnæs, S. and Gao, T. (2015). Low-emissivity materials for building applications: A state-of-the-art review and future research perspectives. *Energy and Buildings*, 96, pp.329-356.

- [20] Kolpaková, A., Kudrna, P. and Tichý, M. (2011). Study of Plasma System by OES (Optical Emission Spectroscopy).
- [21] Lansaker, P. (2012). Gold-Based Nanoparticles and thin films. Doctorado. UPPSALA UNIVERSITET.
- [22] Stephane, L. (2015). OpenFilters.
- [23] Marxer, N. (1986). Polarization modulated ellipsometry.
- [24] Liu, F., Ren, C., Wang, Y., Qi, X. and Ma, T. (2006). The optical emission spectroscopy study of an rf-plasma-enhanced magnetron sputtering system. *Vacuum*, 81(3), pp.221-225.
- [25] M, M., G, V., MS, K., Sridhara, B. and Shridhar, T. (2016). Studies on Nanostructure Aluminium Thin Film Coatings Deposited using DC magnetron Sputtering Process. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 149, p.012071.
- [26] Meinel, A., Aguilar Peris, J., Rubia Pacheco, J. and Meinel, M. (1982). *Aplicaciones de la energía solar*. Barcelona: Reverté.
- [27] MOHELNIKOVA, J. and ALTAN, H. (2009). Evaluation of Optical and Thermal Properties of Window glazing.
- [28] Nawarange, A. (2017). Optical emission spectroscopy during sputter deposition of CdTe solar cells and CuTe-based back contacts. Doctorado. The University of Toledo.
- [29] Nayan, Nafarizal, Nadzlin, Tengku, Ibrahim and Rahmat (2009). *An Introduction to Optical Emission Spectroscopy and Laser-Aided Spectroscopy Techniques for Low-Temperature Plasma Analyses*.
- [30] Olivares Santiago, M. and Olmo Escribano, R. (1994). Los vidrios de baja emisividad. *Materiales de Construcción*, 44(236), pp.31-52.

- [31] Owen, T. (1996). *Fundamentals of UV-visible spectroscopy*. [Germany?]: Hewlett Packard.
- [32] Pajdarová, A., Vlček, J. and Rezek, J. (2017). Optical emission spectroscopy during the deposition of zirconium dioxide films by controlled reactive high-power impulse magnetron sputtering. *Journal of Applied Physics*, 121(17), p.171908.
- [33] Pearson, C. (2017). *Manual del Vidrio Plano*. Ciba Foundation Study Groumara del Vidrio Plano y sus Manufacturas de la Republica Argentina.
- [34] Posadowski, W. (1995). Sustained self sputtering of different materials using dc magnetron. *Vacuum*, 46(8-10), pp.1017-1020.
- [35] Rizzo, A., Tagliente, M., Alvisi, M. and Scaglione, S. (2001). Structural and optical properties of silver thin films deposited by RF magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, 396(1-2), pp.29-35.
- [36] Tompkins, H. and Hilfiker, J. (2016). *Spectroscopic ellipsometry*.
- [37] Wooten, F. (2013). *Optical Properties of Solids*. Burlington: Elsevier Science.
- [38] Yuste, M., Galindo, R., Carvalho, S., Albella, J. and Sánchez, O. (2011). Improving the visible transmittance of low-e titanium nitride based coatings for solar thermal applications. *Applied Surface Science*, 258(5), pp.1784-1788.
- [39] *Generalidades del vidrio*. (2017). EXTRALUM VIDRIO Y ALUMINIO.
- [40] Investigating low-e coating technology for glass. (2017). {Kierantimberlake.com. [online] Available at: <http://www.kierantimberlake.com/posts/view/242> [Accessed 7 Aug. 2017].

- [41] Todo sobre vidrio. (2017). [online] Available at: <http://www.yourglass.es> [Accessed 2 Jan. 2017].
- [42] Build with light. (2011). SunGuard Guardian. [online].
- [43] refractive index database. (2008). <https://refractiveindex.info>. [online] Available at: <https://refractiveindex.info> [Accessed 2 Feb. 2017].
- [44] UV and invisible light filtering window films. (2008). WAAC Newslette, Volume 30.
- [45] Vidrio de control solar para una mayor eficiencia energetica. (2006). Europeas Manufacturers of Building, Automotive and Transport Glass.

