

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA

FACULTAD DE INGENIERÍA, ARQUITECTURA Y DISEÑO



**“Desarrollo de recubrimientos de baja emisividad basados en
ZnO:Al sintetizados por la metodología combinada de
ALD/APLD”**

Tesis

para cubrir los requisitos necesarios para obtener el título de

Ingeniero en Nanotecnología

Presenta:

Gerdany Zúñiga Verdugo

Asesores:

Dra. Eunice Vargas Viveros

Dr. Zeuz Montiel González

Ensenada, Baja California, México, Mayo de 2019

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

**DESARROLLO DE RECUBRIMIENTOS DE BAJA EMISIVIDAD BASADOS EN
ZNO:AL SINTETIZADOS POR LA METODOLOGÍA COMBINADA DE ALD/APLD**

TESIS

PARA CUBRIR LOS REQUISITOS NECESARIOS PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO EN NANOTECNOLOGÍA

PRESENTA:

GERDANY ZÚÑIGA VERDUGO

Aprobada por:



Dra. Eunice Vargas Viveros
Director
(Presidente)



Dr. Franklin David Muñoz Muñoz
Codirector
(Secretario)



M.C. Guillermo Amaya Parra
Sinodal
(Vocal)



Dr. David Cervantes Vásquez
Sinodal
(Vocal)



Dr. Hugo Jesús Tiznado Vázquez
Sinodal
(Vocal)

Resumen

En la actualidad, los sectores de la construcción utilizan vidrios modificados con la finalidad de mejorar las propiedades que, el vidrio que utilizan comúnmente, brinda de manera natural. De esta manera, los vidrios con recubrimientos de baja emisividad (*Low-E*, por su término en inglés) han resultado de gran interés, principalmente por que permiten tener control de la temperatura en interiores de edificaciones con lo que se genera una reducción en costos de energía por el uso excesivo de equipos de acondicionamiento de clima. Dentro de los recubrimientos *Low-E* se encuentran los recubrimientos basados en metales, entre los cuales destacan los de plata, oro y cobre y, por otro lado, los óxidos conductores transparentes (TCO's, por sus siglas en inglés) siendo los más estudiados y aplicados el óxido de indio dopado con estaño ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$) y el óxido de estaño dopado con flúor ($\text{SnO}_2:\text{F}$). Las ventajas de estos últimos, respecto de los recubrimientos metálicos, es que al no oxidarse en el ambiente no pierden su propiedad de *Low-E*, además de que resultan ser relativamente más baratos. Una tendencia reciente en este campo, es investigar materiales TCO's en los que sus componentes elementales sean abundantes en la corteza terrestre y de baja toxicidad, aquí es donde entra el óxido de zinc dopado con aluminio ($\text{ZnO}:\text{Al}$), que cumple con esos requisitos y, además, cuenta con propiedades ópticas y eléctricas similares a las de los TCO's mencionados. No obstante, para potenciar las cualidades del $\text{ZnO}:\text{Al}$ como recubrimiento *Low-E*, es importante incrementar su cantidad de portadores de carga con la finalidad de que mejore su reflectividad en la región infrarroja correspondiente al calor y con ello, se reduzca su valor de emisividad. Lo anterior, se puede conseguir obteniendo recubrimientos de alta calidad (excelente homogeneidad, alta conformalidad y reproducibilidad) y con un adecuado control del dopaje con aluminio.

En el presente trabajo, se sintetizaron recubrimientos ZnO:Al mediante la metodología combinada del Depósito por Capa Atómica (ALD, por sus siglas en inglés) y del Depósito Parcial de Capa Atómica (APLD, por sus siglas en inglés), modificando la dosis del precursor de dietilzinc (DEZ) a menores valores de dosis, para aumentar la probabilidad de dopaje sustitucional del aluminio y, así, obtener un mejor desempeño en los recubrimientos *Low-E*. A partir de los parámetros de depósito utilizados, las caracterizaciones óptica y eléctrica (transmitancia ~80%, portadores de carga alrededor de $2.78 \times 10^{20}/\text{cm}^3$, movilidad de $16.4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ y resistividad de $1.41 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$) mostraron resultados comparables a los reportados en la literatura, además, correlacionando la caracterización eléctrica, química y las pruebas de desempeño se evidenció la existencia del dopaje sustitucional del aluminio, por tanto, se mejoró el valor de emisividad de los recubrimientos. Por otra parte, como resultado de la caracterización química también se evidenció la presencia de defectos que pudieron afectar significativamente las propiedades de los recubrimientos. Además, se determinó que con la variación de la dosis de DEZ a menores valores de tiempo, no se propició una mejora del dopaje sustitucional del aluminio en la estructura de ZnO, pese a esto, con la metodología combinada de ALD y APLD reportada en este trabajo, se ha podido obtener valores de emisividad competitivos con lo reportado en la literatura.

Abstract

At present, the construction sectors use modified glass in order to improve the properties of the glass they commonly use. In this way, the glasses with low emissivity coatings (Low-E) have been of great interest, mainly because they allow to have control of the temperature in interiors of buildings, so that generates a reduction in costs of energy due to the excessive use of climate conditioning equipment. Metal coatings are found in low-emissivity coatings, among which silver, gold and copper stand out and, on the other hand, the transparent conductive oxides (TCO's) most studied and applied are the indium oxide doped with tin ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$) and the tin oxide doped with fluorine ($\text{SnO}_2:\text{F}$). The advantages of TCO's compared to metal coatings, is that they not oxidizing in the environment so they do not lose their *Low-E* property, besides they are relatively cheap. A recent trend in this field is to investigate the TCO in the elemental components in the earth's crust and the low toxicity, this is where comes the zinc oxide with aluminum ($\text{ZnO}:\text{Al}$) that meets these requirements and also has similar optical and electrical properties to those of the TCO. However, to enhance the qualities of $\text{ZnO}:\text{Al}$ as a *Low-E* coating, it is important to increase the amount of charge carriers in order to improve its reflectivity in the infrared region corresponding to heat and thereby to reduce emissivity value. The above can be achieved by obtaining high quality coatings (excellent homogeneity, high conformality, reproducibility) and with an adequate doping control with aluminum.

In the present work, $\text{ZnO}:\text{Al}$ coatings were synthesized through the combined methodology of the Atomic Layer Deposition (ALD) and the Atomic Partial Layer Deposition (APLD), modifying the dose of diethylzinc precursor (DEZ) to lower dose values, to increase the probability of substitutional doping of aluminum and, thus, obtain a better performance in Low-E coatings. From the deposit parameters used, the optical and

electrical characterizations (transmittance ~80%, charge carriers around $2.78 \times 10^{20}/\text{cm}^3$, mobility of $16.4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ and resistivity of $1.41 \times 10^{-3} \text{ }\Omega\text{cm}$) showed results comparable to the reported in the literature, in addition, correlating the electrical characterization, chemistry and performance tests evidenced the existence of substitutional doping of aluminum, therefore, the emissivity value of the coatings was improved. On the other hand, as a result of the chemical characterization, the possibility of defects that could significantly affect the properties of the coatings was also evidenced. In addition, it was determined that with the variation of the dose of DEZ at lower values of time, an improvement of the substitutional doping of aluminum in the structure of ZnO was not promoted, despite this, with the combined methodology of ALD and APLD reported in this work, it has been possible to obtain competitive emissivity values with what is reported in the literature.

*A mis seres queridos, familia y amigos.
Por su apoyo y gran amor incondicional.*

Agradecimientos

Quiero agradecer a la Universidad Autónoma de Baja California, por contribuir a mi formación académica y profesional, así como el cuerpo académico, administrativo y de intendencia de la Facultad de Ingeniería, Arquitectura y Diseño, por el apoyo y amistad brindada a lo largo de mi formación.

Al Centro de Investigación de Materiales Avanzados (CIMAV), por abrirme las puertas y brindarme un espacio donde realizar el presente proyecto.

Un agradecimiento especial a mis asesores de tesis, el Dr. Zeuz Montiel González y a la Dra. Dalia Alejandra Mazón Montijo, quienes me recibieron con calidez en su equipo de trabajo de DORA-Lab, por todo el apoyo que me dieron, por compartirme todos sus conocimientos y por la experiencia brindada a lo largo de mi estancia, además por su constante motivación y confianza que me ofrecieron para la realización de este proyecto.

A la Dra. Eunice Vargas Viveros, por otorgarme su apoyo y conocimiento a lo largo de mi formación, pero sobre todo por su indiscutible entusiasmo y alegría, siempre motivándome a salir de mi zona de confort.

A los miembros del comité, el Dr. Franklin David Muñoz Muñoz, el M. I. Guillermo Amaya Parra, el Dr. David Cervantes Vásquez y al Dr. Hugo Jesús Tiznado Vásquez, por su disposición y consejos brindados durante la revisión de la tesis.

Al M. C. Dagoberto Cabrera Germán, por su amistad y por apoyarme en la interpretación de datos de XPS.

A cada uno de los técnicos de CIMAV, que me apoyaron para realizar las caracterizaciones correspondientes para culminar este proyecto.

Al Centro de Investigación y de Estudios Avanzados de IPN Querétaro, por el apoyo en las mediciones de propiedades ópticas en FTIR.

Al Centro de Innovación, Investigación y Desarrollo en Ingeniería y Tecnología de UANL, por permitirme estar en sus instalaciones y su apoyo para hacer las mediciones de efecto Hall.

A toda mi familia por brindarme su apoyo y cariño incondicional a lo largo de mis estudios, siempre están y estarán durante todo mi recorrido, dándome fuerzas y nuevas enseñanzas.

A mi muy amado Héctor, que me ha apoyado en toda circunstancia, gracias por tu ayuda, tu cariño y tu paciencia para que yo pudiera culminar este trabajo, estoy plenamente agradecida. Cuenta conmigo siempre.

A mis compañeros de clase Alicia Márquez, Lizeth Álvarez, Alejandra Ruiz, Eduardo Hernández, Axel Ortiz, Guillermo Pereda, Frida Aceves, Yesenia Martínez, Manuel Aguilar, Fernando Solorio y demás compañeros de carrera por las experiencias brindadas, muchas gracias por su gran amistad y el cariño mostrado a lo largo de la carrera, han hecho más amena mi travesía.

A mis “roomies” Jessica Ramírez y Adriana García, por su gran amistad alcanzada en mi corta estancia en Monterrey, quienes siempre estuvieron apoyándome y me motivaban cada día a seguir adelante.

Al departamento de posgrado de CIMAV por el apoyo económico brindado a través del proyecto 11000.

Índice General

Resumen	I
Abstract.....	III
Dedicatoria.....	V
Agradecimientos.....	VI
Índice de figuras	X
Índice de tablas.....	XIII
Capítulo 1: Introducción.....	1
Capítulo 2: Marco teórico y Estado del Arte	4
2.1. Radiación.....	4
2.2. Radiación infrarroja.	5
2.3. Interacción de la radiación con la materia.	6
2.4. Semiconductores.	7
2.4.1. Efecto Bürstein-Moss.....	10
2.5. Vidrio.....	12
2.6. Recubrimiento de baja Emisividad (<i>Low-E</i>).....	12
2.6.1. Materiales empleados como recubrimientos de <i>Low-E</i>	14
2.6.2. Óxido de Zinc dopado con aluminio.	15
2.7. Métodos de depósito.	17
2.7.1. Depósito por capa atómica.	17
Capítulo 3: Hipótesis y objetivos	22
3.1. Hipótesis.....	22
3.2. Objetivos.....	22
3.2.1. Objetivo General.....	22

3.2.2. Objetivos Específicos.....	22
Capítulo 4: Metodología.....	24
4.1. Materiales empleados.	24
4.2. Desarrollo de los recubrimientos.....	25
4.3. Limpieza posterior al depósito.	27
4.4. Técnicas de caracterización.	27
4.4.1. Difracción de rayos X (XRD).....	27
4.4.2. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....	29
4.4.3. Espectroscopia UV-Vis-NIR.....	30
4.4.4. Sistema de medición del Efecto Hall.....	31
4.4.5. Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS).....	33
4.4.6. Espectrofotometría de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR).	34
 Capítulo 5: Resultados y discusiones.....	 36
5.1. Propiedades estructurales.	37
5.2. Características morfológicas.....	39
5.3. Propiedades ópticas.	42
5.4. Propiedades eléctricas.....	43
5.5. Composición química.	48
5.6. Prueba de desempeño.....	52
5.7. Cálculo de emisividad.	55
 Conclusiones	 58
 Referencias.....	 60
 Anexos.....	 69

Índice de figuras

Figura 1.	Representación de los tipos de dopaje en un semiconductor: a) Dopaje tipo- <i>p</i> ; b) Dopaje tipo- <i>n</i>	9
Figura 2.	Representación de los diferentes tipos de defectos: intersticial, vacancias y sustitucionales	10
Figura 3.	Representación esquemática del efecto Bürstein-Moss	11
Figura 4.	Estructura cristalina del ZnO tipo wurtzita	16
Figura 5.	Representación del ciclo de cuatro pasos de ALD	18
Figura 6.	Representación del intervalo de temperatura para el crecimiento de una monocapa de un precursor, denominado como ventana ALD	19
Figura 7.	Representación de una gráfica de la tasa de crecimiento vs tiempo de exposición de un precursor, también llamado como curva de saturación	20
Figura 8.	Esquema del ciclo de 4 pasos de ALD y el superciclo de 6 pasos de APLD	21
Figura 9.	a) Equipo ALD modelo TFS 200, Beneq; b) estructura del recubrimiento de ZnO:Al	25
Figura 10.	Curva de saturación del precursor DEZ: GPC vs dosis de precursor	26
Figura 11.	Esquema de difracción de rayos X	28
Figura 12.	Esquema de Efecto Hall	32
Figura 13.	Esquema del funcionamiento de FTIR con el interferómetro de Michelson	35

Figura 14.	a) Muestra del recubrimiento obtenido con fondo blanco (el círculo que se aprecia en la imagen es el reflejo de la cámara); b) muestra del recubrimiento recién sacada del reactor ALD	36
Figura 15.	Difractograma de los recubrimientos de ZnO y los de tipo AZO	39
Figura 16.	Imágenes obtenidas de SEM de las muestras a) ZnO 600 ciclos, b) AZO 45, c) AZO 94, d) AZO 143, e) AZO 192 y f) AZO 240	41
Figura 17.	Sección transversal obtenido de SEM de las muestras a) ZnO 600 ciclos, b) AZO 45, c) AZO 94, d) AZO 143, e) AZO 192 y f) AZO 240	42
Figura 18.	Porcentaje de transmitancia en el rango de 200 a 3200 nm de las muestras AZO con distintos pulsos de DEZ	43
Figura 19.	Cantidad de portadores de cargas eléctricas obtenidas de efecto Hall de los recubrimientos tipo AZO con la variación de dosis de DEZ	44
Figura 20.	Movilidad electrónica obtenida de efecto Hall de los recubrimientos tipo AZO con la variación de dosis de DEZ	46
Figura 21.	Resistividad obtenida de efecto Hall de los recubrimientos tipo AZO con la variación de dosis de DEZ	47
Figura 22.	Ventanas de alta resolución de Zn 2p _{3/2} y de Al 2p de las muestras a) AZO 45, b) AZO 94, c) AZO 143, d) AZO 192 y e) AZO 240	49
Figura 23.	Ventana de alta resolución de O 1s de las muestras a) AZO 45, b) AZO 94, c) AZO 143, d) AZO 192 y e) AZO 240	50
Figura 24.	Gráficas de: a) composición química de Al con respecto las muestras AZO y b) composición química del oxígeno y zinc con respecto las muestras AZO	51
Figura 25.	Porcentaje de reflectancia de los recubrimientos tipo AZO	53

	obtenido mediante FTIR	
Figura 26.	Valor de reflectancia con respecto el valor de índice de refracción utilizando las ecuaciones de modo trasversal eléctrico, magnético e incidencia normal	54
Figura 27.	Valores de emisividad en la región de IR-medio	57

Índice de tablas

Figura 1.	Rango de valores de propiedades eléctricas en los distintos tipos de sólidos	8
Figura 2.	Valores de emisividad de algunos materiales	13
Figura 3.	Línea de tiempo de los materiales sobresalientes empleados como recubrimientos de baja emisividad	14
Figura 4.	Producción minera de productos metálicos en México para el año 2016	15
Figura 5.	Condiciones de depósito del compuesto ZnO:Al en ALD	26
Figura 6.	Tamaño de dominios cristalinos para cada plano de las muestras de ZnO y AZO	37
Figura 7.	Grosor de los granos de los recubrimientos tipo AZO y ZnO	40
Figura 8.	Cantidad de portadores de carga y el promedio de emisividad de los recubrimientos tipo AZO y ZnO	56

Capítulo 1

Introducción

El vidrio es uno de los materiales comúnmente empleados en la construcción de viviendas y edificios, debido a que presenta ciertas cualidades tales como una alta transparencia en la región visible del espectro electromagnético, es inerte químicamente, relativamente fácil de obtener y barato. Otro punto muy importante a su favor es que permite un mejor aprovechamiento de la iluminación natural (transmite más del 80% de la energía total proveniente del sol) [Iturriaga, 2008], por ello, lo podemos ver en una gran cantidad de edificaciones comerciales, viviendas, automóviles, etc. Estas cualidades lo han convertido en un material indispensable para la sociedad. No obstante, junto con este valor de energía transmitida, se tiene alrededor de 8% de luz reflejada y, aproximadamente, un 12% de energía absorbida la cual será reemitida por el vidrio en distintas direcciones, por tanto, suponiendo que al menos la mitad de esa energía absorbida es reemitida hacia al interior de una edificación, entonces, sumado con el 80% transmitido, se tendría un 86% de la energía solar irradiada al interior [Iturriaga, 2008] lo que conlleva a cambios importantes de su temperatura. Esto puede ser una de las razones por la que la sociedad se ha visto en la fuerte necesidad de utilizar elementos que permitan controlar estos cambios de temperatura y entre ellos destaca el amplio uso de equipos de acondicionamiento de clima: refrigeración (verano) y/o calentadores (invierno)

lo que ha generado un incremento significativo del gasto económico relacionado con el consumo de energía eléctrica.

En México, de acuerdo con la Comisión Nacional para el Uso Eficiente de la Energía (CONUEE), se generaron 260,000 GWh en 2013 para servicio público, donde se tiene estimado un gasto energético en promedio anual de 13,000 GWh para las edificaciones, que sumado al sector doméstico (42,532 GWh) se da un total de 55,532 GWh [CONUEE, 2013], lo cual representa al 21% de consumo de energía del total generado en México. Otro dato relevante es que los edificios residenciales y comerciales consumen aproximadamente el 60% de la electricidad del mundo [SENER, CONUEE, AED, AIE y GIZ, 2016]. En este sentido, debido a esta problemática energética actual y, considerando la importancia para el país y para el mundo del sector de la construcción, una parte de la comunidad científica y tecnológica está haciendo esfuerzos importantes para implementar tecnologías alternativas sobre el vidrio con las cuales se logren controlar los diferentes fenómenos ópticos que le ocurren cuando está en contacto con la radiación solar y, así, se pueda minimizar el uso de los equipos de acondicionamiento de clima. Algunos ejemplos de las tecnologías que ya se utilizan son los vidrios laminados, los tintados, los aislantes y los de baja emisividad (*Low-E*). Estos últimos son importantes debido a que no absorben la radiación térmica y no alteran la transmisión de la luz visible característica intrínseca del vidrio, de tal forma que es la tecnología más empleada en los EE.UU., Europa y Japón [Garzón, 2015].

Actualmente, el interés en vidrios con recubrimientos *Low-E* se centra en utilizar materiales en los que sus componentes elementales sean de alta abundancia y baja toxicidad y que se fabriquen a partir de procesos considerados amigables con el ambiente, de bajo costo que permitan obtener recubrimientos de alta calidad y con las propiedades necesarias para su uso como *Low-E*, entre ellas están: una transmitancia en la región visible $\geq 75\%$, brecha de energía prohibida ≥ 3 eV, una alta concentración de portadores de carga (del orden de 10^{21} cm^{-3}) [Huang et al, 2007] (ya que estos son los responsables de controlar la radiación térmica en este material), emisividad igual o menor de 0.20 [Leftheriotis y Yianoulis, 2012], principalmente. El óxido de zinc dopado con aluminio (ZnO:Al, AZO) es uno de los materiales que cumple con varias de estas características, por

lo que es considerado con gran potencial para esta aplicación y de hecho, es blanco de una intensa investigación básica y aplicada que aún no ha sido explorada en su totalidad.

En este trabajo se propone estudiar una ruta alternativa para la elaboración de recubrimientos tipo AZO a partir de una metodología de síntesis combinada considerando el método de Depósito por Capa Atómica (ALD, por sus siglas en inglés) en conjunto con una variante del mismo conocida como Depósito Parcial por Capa Atómica (APLD, por sus siglas en inglés), esto con la finalidad de alcanzar características apropiadas de dopaje para promover un buen desempeño del material como recubrimiento *Low-E*. Para un mejor entendimiento del trabajo desarrollado, la tesis se estructuró en 6 capítulos: en el presente capítulo se explora la motivación del trabajo, la importancia de la innovación sobre el vidrio y el interés sobre los recubrimientos *Low-E*; en el capítulo 2 se presenta el marco teórico y el estado del arte donde se pretende mostrar un panorama general sobre los fundamentos principales relacionados con el tema y el trabajo que se ha realizado hasta el momento; en el capítulo 3 se plantean la hipótesis y los objetivos del trabajo; en el capítulo 4 la metodología experimental seguida para la síntesis de los recubrimientos, su caracterización y prueba de desempeño; los resultados y las discusiones de los análisis hechos se describen en el capítulo 5, resaltando los más importantes y prometedores. Finalmente, en el capítulo 6 se describen las conclusiones generales del trabajo. Además, como secciones complementarias, se añaden las Referencias y los Anexos, en esta última se presentan los equipos de caracterización utilizados y la ubicación de éstos, además de un artículo de divulgación obtenido del presente trabajo.

Capítulo 2

Marco teórico y Estado del Arte

2.1. Radiación.

El calor es una de las formas en que se transfiere la energía y este proceso puede ocurrir a través de tres mecanismos: conducción, convección y radiación [Sánchez et al, 2018], este último es el fenómeno que concierne a este trabajo. La radiación es el proceso por el cual el calor se transfiere mediante ondas electromagnéticas y no requiere de algún medio para transferirse. Algunos ejemplos de ondas electromagnéticas son los rayos gama, los rayos X, las ondas de luz visible, los rayos infrarrojos, las ondas de radio y las de microondas, la única diferencia entre ellas son sus longitudes de onda [Tippens, 2011]. La radiación puede ser emitida debido a la temperatura del cuerpo y, así, para cada temperatura se presenta un espectro característico. Existen dos leyes que rigen la distribución de energía en un espectro continuo, una es la “ley de Stefan-Boltzmann” y la otra es la “ley de Wien” o también conocida como “ley de desplazamiento de Wien”. La primera indica la cantidad de energía radiada por un cuerpo debido a su temperatura y ésta es directamente proporcional a la cuarta potencia de la temperatura:

$$R_T = \int_0^{\infty} R_T(\nu) d\nu = \sigma T^4 \quad (1)$$

donde σ es la constante de Boltzmann ($\sigma = 5.67 \times 10^{-8} \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-4}$), R_T es la radiancia espectral, ν es la frecuencia, T es temperatura, los límites de la integral denotan el área de radiación emitida y la integral representa la energía total emitida por unidad de tiempo en términos de frecuencia y por unidad de área para un cuerpo negro. Entiéndase por cuerpo negro: “un cuerpo ideal que absorbe toda la radiación que incide sobre él, además de emitir uniformemente la energía absorbida en forma de ondas electromagnéticas” [Resnick y Eisberg, 2008].

Por su lado, la ley de desplazamiento de Wien afirma que, a medida que aumenta la temperatura, el espectro de radiación de un cuerpo negro se desplaza hacia longitudes de onda cortas [Resnick y Eisberg, 2008] y se representa por la siguiente relación:

$$\nu_{max} \propto T \quad (2)$$

$$\lambda_{max} = 0.002898 \frac{m \cdot K}{T} \quad (3)$$

donde ν_{max} y λ_{max} indica la frecuencia máxima y la longitud de onda máxima emitida por un cuerpo a cierta temperatura, m y K son unidades de longitud y T es la temperatura.

2.2. Radiación infrarroja.

La radiación infrarroja (IR, por sus siglas en inglés) es un tipo de radiación electromagnética que se localiza en el espectro electromagnético entre la luz visible (Vis) y las ondas de radio. De acuerdo con National Aeronautics and Space Administration (NASA, por sus siglas en inglés) la radiación IR se divide en: **IR-cercano** (0.780 μm a 3 μm), **IR-medio** (3 μm a 15 μm) e **IR-lejano** (15 μm a 1,000 μm), además, se conoce que la región de 8 a 15 μm es la región correspondiente al infrarrojo térmico o también conocida como **radiación térmica**.

En todas las moléculas existe una frecuencia resonante natural (ω_0 , frecuencia de

oscilación de los átomos en un sistema), la cual está determinada por la masa y la magnitud de la fuerza de restauración (es decir, la fuerza que experimenta el átomo al regresar a su posición de reposo). La fuerza de restauración se cuantifica en términos de una constante de resorte (K_s , constante de fuerza) que se elige de modo que ω_0 coincida con una de las frecuencias naturales de los átomos de la molécula:

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{K_s}{\mu}} \quad (4)$$

donde μ es la masa reducida o efectiva. Cuando una onda electromagnética de frecuencia ω (ω , frecuencia referida a la onda electromagnética incidente) interacciona con un material puede ocurrir que la frecuencia resonante natural de los átomos del material y la frecuencia de la onda incidente coincidan ($\omega = \omega_0$) o que no coincidan ($\omega \neq \omega_0$). Si ocurre el primer caso, entonces se tiene el fenómeno de resonancia y si se tiene este fenómeno la amplitud de las oscilaciones aumentan, haciendo vibrar toda la estructura del material, hasta que se disipe ese exceso de energía para recuperar su estado original. Las frecuencias que coinciden con ω_0 son absorbidas a pesar de que no se presente una excitación de electrones [Fox, 2010]. Las frecuencias que coinciden con las vibraciones de los enlaces de las moléculas son del orden de 4 a 50 μm , lo que corresponde al IR-medio y lejano [Baird, 2001]. Es por esto que el IR-medio tiene la capacidad de alterar la materia con la que interactúa provocando un aumento de su temperatura. Si el caso fuera que ω no coincide con la frecuencia resonante, entonces los átomos no absorberán la onda incidente, por lo que el material será transparente para esa(s) longitud(es) de onda.

2.3. Interacción de la radiación con la materia.

La radiación electromagnética interacciona de distintas formas con la materia, esto depende principalmente del tipo de radiación, de su energía y de las propiedades del material con el que interacciona. Los procesos de interacción de la radiación con la materia son varios. De los principales fenómenos ópticos que ocurren son la absorción, la

transmisión y la reflexión. La fracción de energía que se refleja se denomina reflectancia (R), la que se absorbe absorbanza (A) y la que se transmite transmitancia (T). De este modo, se debe cumplir con la ley de conservación de la energía para un material no dispersante de la siguiente forma:

$$A(\lambda) + T(\lambda) + R(\lambda) = 1 \text{ (100\%)} \quad (5)$$

Cuando la radiación interactúa con un material, puede ocurrir que la energía de esa radiación incidente coincida o no con la energía requerida para excitar un electrón de este, si coincide entonces se produce el fenómeno de absorción. Cuando la luz no es absorbida pasa a través del material, lo que implica que el material es transparente a esa radiación. Si la radiación que incide sobre el material es reemitida por los átomos en dirección opuesta al incidente se produce el fenómeno de reflexión. Además, si la radiación incide perpendicularmente a la superficie y se transmite desde el aire al interior de un material, se cumple:

$$R = \left(\frac{n_s - 1}{n_s + 1} \right)^2 \quad (6)$$

donde n_s es el índice de refracción del material (el índice de refracción es el cociente de la velocidad de la luz en el vacío con respecto de la velocidad de la luz en un medio material). Esta fórmula, que se conoce como ecuación de Fresnel, expresa el valor de la reflectancia de un medio transparente en función de su índice de refracción [Vendrell, 2002]. Cabe resaltar, que la reflexión también ocurre debido al exceso de electrones libres del material (como ejemplo, en los metales), entre mayor cantidad de electrones libres existan en el material mayor será la reflexión que ocurra [Fox, 2010].

2.4. Semiconductores.

Los sólidos pueden ser divididos en tres grupos según su estructura de bandas de

energía, estos son: conductores, semiconductores y aislantes. Comúnmente, se utilizan algunas de sus propiedades eléctricas para diferenciarlos y en la Tabla 1 se muestran los valores de resistividad (ρ), densidad de portadores de carga (N) y conductividad (σ) para cada uno de ellos.

Tabla 1. Rango de valores de propiedades eléctricas en los distintos tipos de sólidos.

	Conductores	Semiconductores	Aislantes
Resistividad (Ωcm)	$10^{-6} - 10^{-4}$	$10^{-4} - 10^{10}$	$> 10^{10}$
Densidad de portadores de carga (cm^{-3})	10^{21}	$10^{14} - 10^{21}$	$< 10^{14}$
Conductividad (S/cm)	10^6	10^{-18}	$10^{-2} - 10^4$

Fuente: [Hernández, 2014; Saravanan, 2016; Bosch, 2005].

Estas propiedades eléctricas, en gran medida, direccionan la aplicación de cada uno de estos materiales, por ejemplo, la plata es el mejor material conductor, usado en placas electrónicas y otra diversidad de dispositivos. Un ejemplo típico de material aislante es el vidrio, el cual tiene una amplia variedad de aplicaciones de las que resalta el área de la construcción de viviendas y edificios. Un ejemplo importante de material semiconductor es el silicio que se utiliza principalmente en diodos, donde sus usos más evidentes son: la conversión de corriente alterna en continua, conversión de energía luminosa a eléctrica (celda solar) y la emisión de luz (LED's, por sus siglas en inglés) [Mercado et al, 2016]. Una característica importante de los semiconductores es que se pueden modular algunas de sus propiedades mediante la incorporación de impurezas. Entre las propiedades que se pueden modificar, está la densidad de portadores de carga, los portadores de carga son los responsables de transportar la carga eléctrica en un material. Es conocido que los materiales conductores tienen cargas eléctricas libres (electrones no ligados o libres) y éstos son los responsables de su alta capacidad de conducción eléctrica; cuando estos electrones interactúan con una onda electromagnética se comportan como osciladores (es decir, fluctúan en el tiempo en un medio), provocando que la luz sea reflejada en un alto porcentaje [Vendrell, 2002]. Esta es una de las razones por las que en algunas aplicaciones como piezoresistores [Tilli y Haapalinna, 2015], dispositivos plasmónicos,

dispositivos fotónicos de desplazamiento de frecuencia, modulación y detección [Maslov y Bakunov, 2018], se busca incrementar la densidad de los portadores de carga en los semiconductores. alguna de las formas para realizar tal acción es mediante la introducción de átomos distintos al material semiconductor de origen en su red cristalina, este proceso de introducción de impurezas se denomina dopaje. Los semiconductores dopados se clasifican en dos tipos: tipo-*p* y tipo-*n*, el primero se caracteriza por tener una concentración mayor de huecos (entiéndase por huecos la ausencia de electrón en un sitio de la estructura cristalina) (Figura 1a) y el segundo se caracteriza por tener una concentración mayor de electrones en la estructura cristalina (Figura 1b) [Tipler y Mosca, 2003].

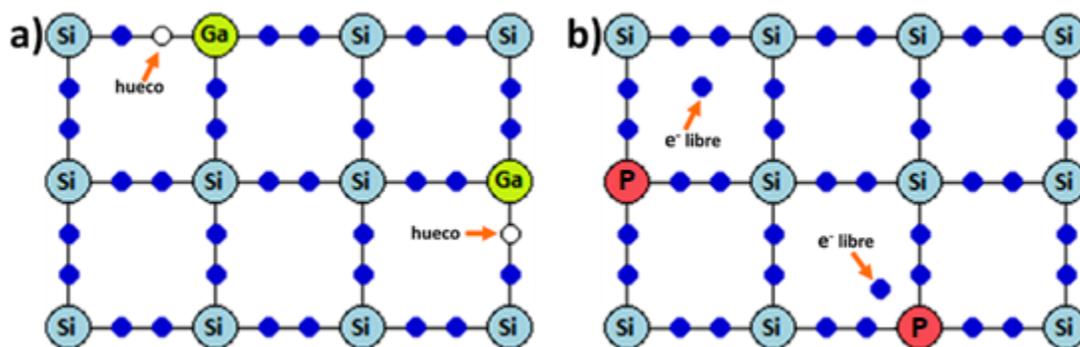


Figura 1. Representación de los tipos de dopaje en un semiconductor: a) Dopaje tipo-*p*; b) Dopaje tipo-*n*
Fuente: [Tipler y Mosca, 2003].

Al realizar dopajes pueden ocurrir distintos defectos puntuales en la estructura cristalina, tales como vacancias, intersticios y sustitucionales. Se produce una vacancia cuando falta un átomo o un ion en una estructura cristalina normal. Los intersticiales son átomos que ocupan lugares que no están definidos en la estructura cristalina, generalmente, se encuentran en los intersticios que se forman entre los átomos originales. Los sustitucionales se producen cuando un átomo o ion reemplaza a los átomos o iones originales de la estructura cristalina [Askeland, Fulay y Bhattacharya, 2010]. En la Figura 2 se ilustra cada uno de los defectos. En el caso de ZnO dopado con aluminio se busca que sea un dopaje sustitucional, es decir, que el aluminio se encuentre en los espacios o lugares donde debería estar presente el zinc, debido a que en este caso el

aluminio está aportando electrón libre adicional en la estructura cristalina.

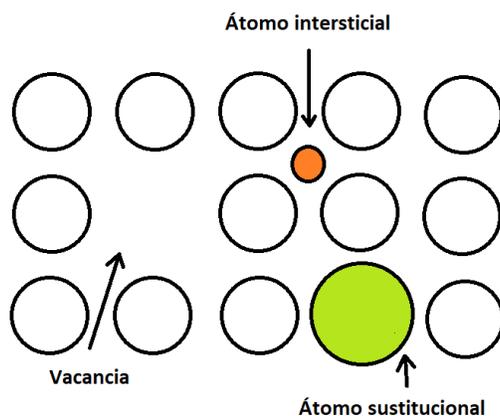


Figura 2. Representación de los diferentes tipos de defectos: intersticial, vacancias y sustitucionales.
Fuente: Pazos, 2006.

Otra propiedad relevante en los semiconductores es su brecha de energía prohibida (E_g , band gap) la cual hace referencia a la energía que separa la banda de valencia (electrones ligados que no pueden conducir electricidad) y la banda de conducción (electrones no ligados que participan en la conducción eléctrica) en la estructura electrónica de un material de este tipo. Los fotones de la región visible tienen energías aproximadamente en el intervalo de 1.6 a 3.2 eV, un sólido es transparente u opaco según sus propiedades de absorción en ese intervalo de energía, por ejemplo, los metales y algunos semiconductores (exceptuando a los óxidos conductores transparentes) son opacos, ya que tienen valores de band gap menores que 1.6 eV, mientras que los aislantes con un band gap mayor a 3.2 eV, como el vidrio, son transparentes (no adsorben radiación electromagnética en el visible) [Takeuchi, 2009].

2.4.1. Efecto Bűrstein-Moss.

Este efecto es atribuido a los trabajos realizados por T. S. Moss y E. Bűrstein en el año de 1954. Ellos encontraron que el borde de absorción óptica de un semiconductor se desplaza hacia longitudes de onda más corta (mayor energía) a medida que un semiconductor es fuertemente dopado con exceso de cargas eléctricas (tipo-n), esto solo

ocurre con los tipo- n , ya que el tipo- p no tiene un exceso de electrones libres sino de huecos [Montero, 2013]. Por lo que, en un semiconductor fuertemente dopado (semiconductor con una densidad de portadores de carga $\geq 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, también llamado semiconductor degenerado) estarán ocupados los estados de energía más bajos de la banda de conducción [Hernández, 2014] como se muestra en la Figura 3.

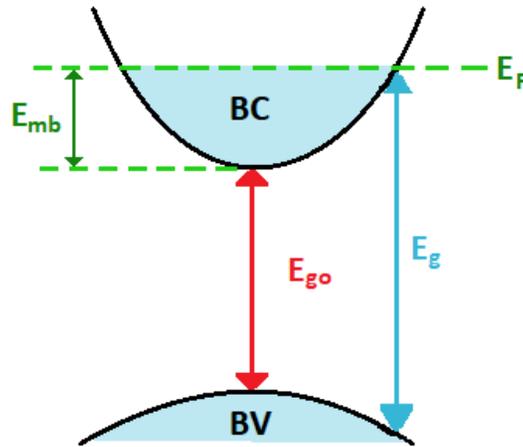


Figura 3. Representación esquemática del efecto Burstein-Moss.
Fuente: [Dixon et al, 2016].

Entonces, cuanto mayor sea la concentración de electrones libres en el semiconductor, mayor será la energía de la absorción fundamental, es decir, el band gap (E_g). A este fenómeno se le conoce como desplazamiento o efecto Burstein-Moss. La E_g puede describirse como:

$$E_g = E_{g0} + \Delta E_{mb} \quad (7)$$

$$\Delta E_{mb} = CN^{2/3} \quad (8)$$

donde ΔE_{mb} es el desplazamiento por el efecto Burstein-Moss y E_{g0} es el band gap intrínseco del material. ΔE_{mb} está relacionado con la cantidad de portadores libres (N) a través de una constante C que depende de las características de cada material [Montero, 2013].

2.5. Vidrio.

El vidrio es un material con transmitancia de aproximadamente 90% en la región visible, es considerado un sólido amorfo compuesto principalmente de sílice, cal y carbonato de sodio, los cuales son fusionados a alta temperatura (1000-2000 °C) [Morales, 2017]. El vidrio está presente en sistemas tan diversos como ventanas, vasos, envases, telescopios, en la industria del transporte, de la construcción, etc. [Pearson, 2009]. Uno de los aspectos positivos del vidrio para su uso en la industria de la construcción es precisamente su transparencia, proporcionando un sinfín de posibilidades de uso en el ámbito arquitectónico. Sin embargo, a su vez, presenta ciertas desventajas tales como: bajo aislamiento en época de frío y ganancias térmicas excesivas por soleamiento en tiempo cálido. Esto ha llevado a que la sociedad recurra a un consumo excesivo de sistemas de acondicionamiento de clima (calefacción y refrigeración) [Giménez, 2011] para su confort lo que tiene alto impacto en la economía por altos gastos en energía eléctrica. Por ejemplo, en Estados Unidos se estima que las pérdidas económicas debido a la energía que consumen por la pérdida de calor y enfriamiento a través de las ventanas les cuesta a los consumidores aproximadamente \$40 mil millones de dólares anualmente [Rissman y Kennan, 2013]. Debido a esto, los países de primer mundo, principalmente, han tenido que atacar esta problemática de eficiencia energética y, precisamente, una de las rutas a tratar es el tema del vidrio en el área de construcción, en la industria automovilística, entre otras y, una de las soluciones ha sido la implementación de recubrimientos *Low-E* (por su término en inglés: Low Emissivity) sobre este material.

2.6. Recubrimiento de baja Emisividad (*Low-E*).

La emisividad (ϵ) es una propiedad física de los materiales, la cual denota que tanto

calor emana un material a una temperatura determinada [Çengel, 2007]. En la Tabla 2 se muestra los valores de emisividad de algunos materiales, cabe resaltar que los que tengan emisividad igual o menor de 0.20 se consideran de baja emisividad [Leftheriotis y Yianoulis, 2012]. Los materiales altamente reflejantes a la radiación térmica (es decir, en la región IR-medio e IR-lejano) tienen valores de emisividad bajos, los que presentan esta característica se les conoce como materiales *Low-E*. Entonces, un recubrimiento *Low-E* debe cumplir ciertas características, dentro de las principales están: que debe modificar el comportamiento térmico de un vidrio, es decir, debe reflejar la mayor cantidad de radiación térmica posible y, otra, es que dicho recubrimiento no debe alterar la cantidad de luz visible transmitida (transmitancia entre 80 y 90 %) [Promateriales, 2018].

Tabla 2. Valores de emisividad de algunos materiales.

Material	Emisividad
Aluminio (oxidado)	0.2 – 0.4
Aluminio (pulido)	0.04 – 0.06
Cobre (oxidado)	0.4 – 0.8
Arcilla	0.95
Vidrio (placa)	0.94
Agua	0.93

Fuente: [Fluke, 2004].

Las regiones que ya cuentan con el uso de vidrios de *Low-E* son norte América (USA y Canadá), Europa (Alemania, Francia, UK, Rusia e Italia), Asia (China, Japón, Korea, India, Saudi Arabia), América del sur (Brasil, Argentina, Colombia), y África (UAE, Egipto, Nigeria) [Management Journal, 2018]. De acuerdo con la empresa Intermolecular®, una empresa estadounidense dedicada a la innovación de materiales avanzados, tiene registrado que el material dominante en los recubrimientos empleados como *Low-E* son los recubrimientos de palta (con espesores alrededor de 10 nm [Kaiser y Pulker, 2003]), ya que es uno de los materiales que ha logrado alcanzar menor emisividad ($\epsilon \sim 0.02$) [Ding y Le, 2015], para el valor mencionado de emisividad se alcanza mediante la combinación de distintos materiales con la plata. De esta manera, para disminuir el desperdicio de energía y las emisiones de carbono, los gobiernos, las autoridades y agencias de transporte

internacional en todo el mundo, como la EPA de USA, el gobierno de la Unión Europea y la NHTSA, están tomando iniciativas para aumentar el uso de este tipo de recubrimientos en ventanas como control solar en sectores como el residencial, comercial, industrial y hasta en el automotriz [Mordor Intelligence, 2018].

2.6.1. Materiales empleados como recubrimientos de *Low-E*.

Como recubrimientos *Low-E* se han aplicado películas de metales como (Ag, Au, Cu y Al) y de algunos metales de transición (Co, Fe, Cr y Ni), lo suficientemente delgadas (menores de 10 nm) [Ding y Clavero, 2017] para conservar la característica de transparencia. No obstante, para su uso se debe hacer una preparación especial de sellado del vidrio con la finalidad de evitar los problemas de estabilidad química (formación de óxidos superficiales), ya que el metal una vez oxidado pierde su propiedad de *Low-E*, y este proceso extra implica un aumento de costos de producción a escala industrial [Yuste et al, 2011]. Otros de los materiales empleados como *Low-E*, son los óxidos conductores transparentes (TCO's) y se pueden utilizar, precisamente, por su considerable estabilidad química, además de su transparencia en la región visible debido a su amplio intervalo del band gap [Martín et al, 1998] y por su alta cantidad de portadores de carga ($>10^{19} \text{ cm}^{-3}$). En la

Tabla 3 se engloban algunos de los materiales sobresalientes como recubrimientos

	1950	1960	1960	1970	1975-1980	1980	1981	1990
Material	BiO _x /Au/ BiO _x	BiO _x /Au	ZnS/Au/ZnS	SnO ₂	BiO _x /Au llenado con Ar	SnO ₂	BiO _x /PbO _x / Ag/ PbO _x / BiO _x	Óxido/Ag/óxido /Ag/óxido
Método de depósito	Sputtering / Evaporación	Sputtering	Evaporación	Pirólisis	Sputtering	CVD	Sputtering	Sputtering

Low-E en el paso del tiempo, además se indica algunos de los métodos de depósito empleados para su obtención.

Tabla 3. Línea de tiempo de los materiales sobresalientes empleados como recubrimientos de baja

	1950	1960	1960	1970	1975-1980	1980	1981	1990
Material	BiO _x /Au/ BiO _x	BiO _x /Au	ZnS/Au/ZnS	SnO ₂	BiO _x /Au llenado con Ar	SnO ₂	BiO _x /PbO _x / Ag/ PbO _x / BiO _x	Óxido/Ag/óxido /Ag/óxido
Método de depósito	Sputtering / Evaporación	Sputtering	Evaporación	Pirólisis	Sputtering	CVD	Sputtering	Sputtering

emisividad.

Fuente: [Gläser, 2008].

Actualmente, existen dos tipos de recubrimientos *Low-E* en el mercado: los recubrimientos duros y suaves. Los recubrimientos suaves son sensibles al desgaste y deben de protegerse con una unidad de acristalamiento aislado (IGU, por sus siglas en inglés), la cual consiste en tener el recubrimiento protegido por dos placas de vidrio. Comúnmente, se aplica una película delgada de Ag de 10 nm lo que da una emisividad aproximada de 0.10 (para la plata sin ningún otro compuesto involucrado). Los recubrimientos duros son resistentes, lo que permite su uso sin la necesidad de un IGU, consisten de TCO's con espesores del orden de 400 nm y disponen de una emisividad aproximada de 0.15 – 0.16 [Bülow, 2001]. Los principales TCO's en el mercado son el óxido de indio dopado con estaño (In₂O₃:Sn, ITO), el óxido de estaño dopado con flúor (SnO₂:F, FTO) y el óxido de zinc dopado con aluminio (ZnO:Al, AZO) [Hernández, 2014]. Este último es de especial interés puesto que está conformado por materiales de bajo costo, toxicidad y de alta abundancia, como se muestra en la Tabla 4, en comparación de los otros TCO's. También, los recubrimientos AZO cuentan con una alta estabilidad química y mecánica, su band gap es mayor a 3 eV, propiciando así, una transmitancia mayor al 80% en la región visible y presenta valores de densidad de portadores de carga cercanos a los de los conductores (del orden de 10²⁰ cm⁻³), todo ello hace que este material sea prometedor para su aplicación como recubrimiento *Low-E*.

Tabla 4. Producción minera de productos metálicos en México para el año 2016. *Las unidades de peso de la plata son de kg.

Producto	Cantidad (Toneladas)
----------	----------------------

Aluminio	96,000
Zinc	661,646
Plata*	5,420,529

Fuente: [Servicio Geológico Mexicano, 2018].

2.6.2. Óxido de Zinc dopado con aluminio.

El óxido de zinc (ZnO) es un semiconductor tipo-*n*, con un band gap de 3.4 eV, su estructura cristalina es hexagonal tipo wurtzita donde los iones Zn^{2+} se encuentran rodeados tetraédricamente por iones de O^{2-} y viceversa (Figura 4). El ZnO ha tenido aplicaciones variadas, entre ellas se encuentran: la producción de caucho, donde disminuye el tiempo de vulcanización; como pigmento en la producción de pinturas; en la industria farmacéutica, especialmente en el campo de la cosmética, donde se utiliza como filtro de radiación ultravioleta en la producción de cremas solares; en transductores acústicos debido a sus propiedades piezoeléctricas; en varistores como protección contra sobretensiones; como electrodos conductores transparentes [Tena, 2009] y como recubrimientos para ventanas de control solar [Wai, 2015], esto ocurre solamente cuando el ZnO es dopado. La concentración de portadores de carga y resistividad del ZnO es de aproximadamente $1.77 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ y $5.98 \times 10^{-1} \Omega\text{cm}$, respectivamente [Zhai et al, 2016], y en un material conductor los valores son del orden de 10^{21} cm^{-3} y $10^{-6} - 10^{-4} \Omega\text{cm}$, respectivamente.

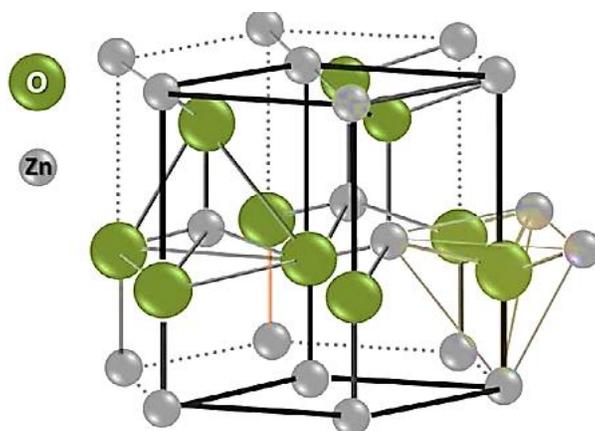


Figura 4. Estructura cristalina del ZnO tipo wurtzita
Fuente: [Amin, 2012].

El ZnO se ha dopado con diferentes elementos, el más común es el aluminio (Al) [Chiad, 2016], que produce un dopaje tipo-*n*. El óxido de zinc dopado con aluminio es también conocido como ZnO:Al o como AZO y dentro de sus propiedades más importantes para su uso como recubrimiento *Low-E* destacan su alta transparencia óptica en la región visible (entre 80 y 90%), una baja resistividad alrededor de $2 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ [Luka et al, 2011], una alta concentración de portadores de carga de $\sim 4.3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ y de acuerdo con Sun y colaboradores, los recubrimientos tipo AZO pueden presentar una emisividad de 0.41 cuando se depositan por pulverización catódica [Sun et al, 2018]. Los materiales AZO tienen una amplia variedad de aplicaciones, principalmente, en dispositivos optoelectrónicos, diodos, transistores, celdas solares, entre otros [Song et al, 2011]. No obstante, su uso como recubrimiento *Low-E* ha sido poco explorado.

En la actualidad, se encuentran varios reportes sobre la síntesis de recubrimientos AZO, entre ellos se encuentran: sol-gel, rocío pirolítico, pulverización catódica por magnetrón, láser pulsado y depósito por capa atómica (ALD). Este último es el empleado en el presente trabajo, debido a la alta calidad de recubrimientos que permite obtener en espesores ultradelgados. Dentro de las ventajas del ALD está el control de la reacción que es autolimitada, permitiendo un crecimiento monocapa por monocapa; otra característica es la conformalidad, es decir, que se deposita de manera uniforme en todo el contorno del sustrato, obteniéndose así recubrimientos altamente homogéneos; además de que no

requiere de temperaturas muy elevadas de depósito.

2.7. Métodos de depósito.

2.7.1. Depósito por capa atómica.

El ALD es un método en fase vapor que permite crecer capas ultradelgadas (de alrededor de dos monocapas hasta ≤ 60 nm) y delgadas (de 60 nm hasta 400 nm, aproximadamente) de un material sobre un sustrato. Existe una gran variedad de materiales que pueden ser depositados por ALD entre metales, óxidos, nitruros y sulfuros metálicos. [Moshe, 2013]. El mecanismo de depósito por ALD consta de cuatro pasos principales (Figura 5):

- 1) **Exposición del primer precursor:** se introduce el primer precursor, comúnmente, de tipo metálico el cual reaccionará con la superficie del sustrato para formar la capa inicial que dará pie al depósito del material deseado.
- 2) **Primera purga de la cámara:** este proceso consiste en la evacuación del reactivo anterior que no reaccionó con la superficie del sustrato y de los subproductos generados durante la reacción. La purga se realiza con gas inerte (típicamente nitrógeno o argón).
- 3) **Exposición del segundo precursor:** en esta etapa se introduce el segundo precursor necesario para formar el compuesto deseado. Típicamente son agentes oxidantes o reductores.
- 4) **Segunda purga de la cámara:** esta purga tiene la misma finalidad que la anterior, que en casos generales se consideran el mismo tipo de gas y tiempos.

Estos cuatro pasos corresponden a un ciclo convencional de ALD y, con ello, se genera la primer monocapa del material deseado.

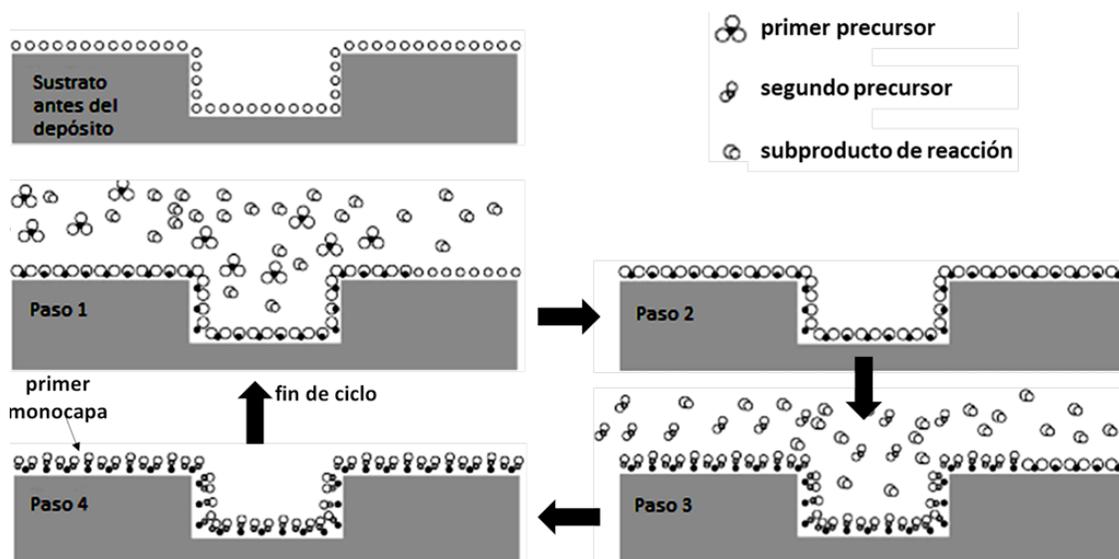


Figura 5. Representación del ciclo de cuatro pasos de ALD.

Fuente: [Sarkijarvi, 2014].

El crecimiento por ciclo (GPC, por sus siglas en inglés) se refiere a la cantidad de material depositado (o el aumento de espesor) por cada ciclo de ALD. Es un parámetro muy importante debido a que es un indicativo de los sitios activos en la capa superficial del sustrato, por lo tanto, el GPC varía dependiendo de la temperatura y la dosis del precursor. Para lograr un crecimiento adecuado de la monocapa, la temperatura debe mantenerse lo suficientemente baja para que el precursor no se descomponga durante la adsorción de la superficie y suficientemente alta como para activar térmicamente la reacción y evitar la condensación en la superficie. El rango de temperatura que define el GPC óptimo para un precursor se denomina “ventana ALD”, tal como se muestra en la Figura 6.

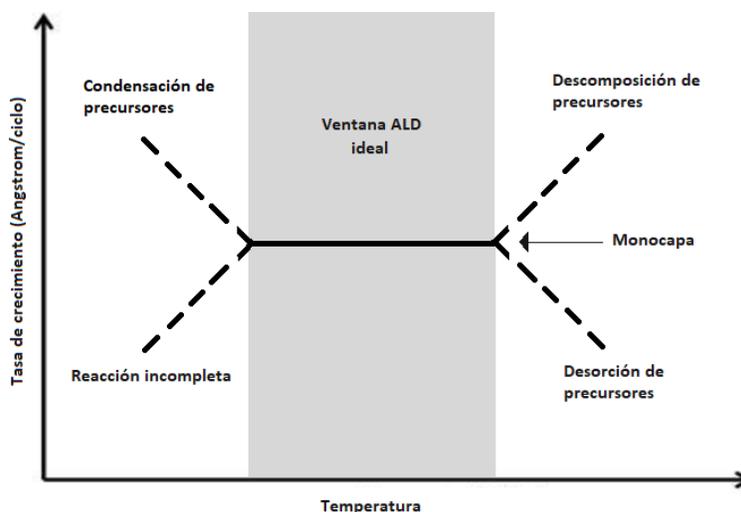
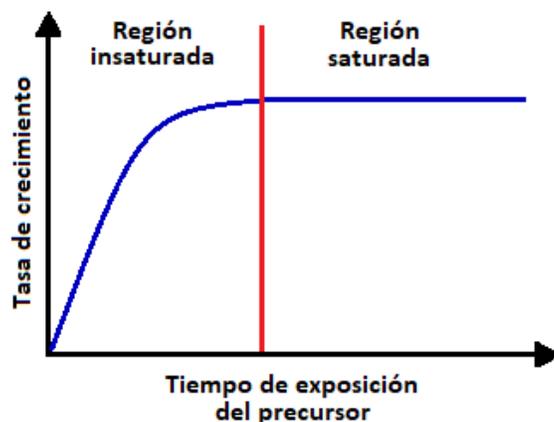


Figura 6. Representación del intervalo de temperatura para el crecimiento de una monocapa de un precursor, denominado como ventana ALD.
Fuente: Elaboración propia.

En el caso de la dosis, los precursores expuestos en el reactor son adsorbidos sobre la superficie del sustrato y para que esto ocurra, deben existir sitios activos en dicha superficie (o bien, lugar donde puede interaccionar la molécula del precursor con la superficie del sustrato y generarse una reacción). Así que, cuando las moléculas del precursor ocupan la totalidad de los sitios activos en la capa superficial del sustrato, el espesor será independiente del tiempo, entonces ya no queda lugar para que siga ocurriendo la reacción de adsorción y a esto se le llama “saturación de la superficie del sustrato”. Ahora, si el tiempo del pulso del precursor es corto, de tal forma que no se alcance la saturación de la superficie del sustrato, entonces se dice que el proceso se encuentra en un régimen de insaturación [Li, 2008] (Figura 7).



*Figura 7. Representación de una gráfica de la tasa de crecimiento vs tiempo de exposición de un precursor, también llamado como curva de saturación.
Fuente: [Puurunen, 2005].*

Por lo tanto, las ventajas que ofrece este método de depósito son que se puede obtener un alto control del espesor de las películas debido a que el GPC es el mismo en cada monocapa; el depósito del recubrimiento sigue la morfología del sustrato, por lo que se tiene alta conformalidad; se tiene una alta reproducibilidad, entre otras. A pesar de las ventajas mencionadas del ALD, se tiene un inconveniente y es que es complicado propiciar depósitos para la síntesis de materiales dopados o sistemas ternarios, ya que las impurezas se ubican en planos definidos, lo que no favorece una distribución uniforme del dopante en la estructura cristalina del material a dopar. Por ejemplo, en películas tipo AZO, al dopar la estructura cristalina de ZnO con aluminio no se obtiene una distribución uniforme, por tanto, como consecuencia se producen aglomeraciones del material dopante, que al estar presente el oxígeno forma un material dieléctrico (Al_2O_3), provocando que las propiedades eléctricas se vean afectas [Riley et al, 2014]. Con la finalidad de evitar o minimizar estos detalles (evitar las aglomeraciones y poder aumentar aún más el nivel de dopaje en los recubrimientos), es necesario recurrir a algunas modificaciones del método ALD convencional utilizando los fundamentos mencionados anteriormente. En este trabajo se ha optado por emplear una metodología alterna de ALD, conocida como **Depósito Parcial de Capa Atómica (APLD)** [Hernández et al, 2017]. Básicamente esta metodología consiste en, inicialmente, promover una superficie insaturada durante la aplicación del primer precursor metálico dejando así sitios activos

en la superficie, luego realizar la purga y, posteriormente, introducir un segundo precursor metálico para que ocupe los sitios activos restantes y después realizar la purga correspondiente, finalmente, adicionar el precursor oxidante y su purga respectiva. Así, se diferencia el método de ALD convencional con el APLD, ya que un ciclo común del primero (cuatro pasos) se convierte en un “superciclo” en APLD (seis pasos) (Figura 8). Entonces, para la síntesis de recubrimientos en este trabajo se utilizó una metodología combinada de ALD y APLD, para que así se conserven las ventajas de cada uno de los métodos de depósito y se pueda promover aún más el dopaje, y así mejorar las propiedades eléctricas y ópticas de los recubrimientos tipo AZO.

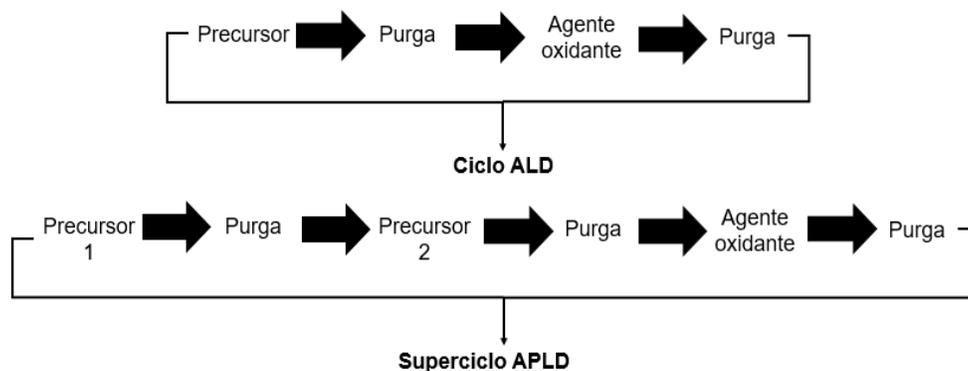


Figura 8. Esquema del ciclo de 4 pasos de ALD y el superciclo de 6 pasos de APLD.
Fuente: Elaboración propia.

Capítulo 3

Hipótesis y objetivos

3.1. Hipótesis.

La emisividad de un recubrimiento tipo AZO se puede modular variando el grado de insaturación de ZnO aplicado durante el depósito por APLD propiciado un dopaje sustitucional del Al en la estructura cristalina del ZnO.

3.2. Objetivos.

3.2.1. Objetivo General.

Estudiar el régimen de saturación/insaturación superficial a partir del efecto de la variación del precursor metálico dietilzinc (DEZ) en el dopaje sustitucional del Al de películas delgadas de ZnO utilizando el modo de operación APLD.

3.2.2. Objetivos Específicos.

- a) Depositar películas de 600 ciclos (aproximadamente 100 nm) de ZnO:Al por ALD/APLD aplicando distintos pulsos de DEZ (240, 192, 143, 94, 45 ms) en el

superciclo APLD.

- b)** Caracterizar las propiedades estructurales, morfológicas y eléctricas de las películas obtenidas a través de Difracción de Rayos X (XRD), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Efecto Hall.

- c)** Evaluar la composición química de las películas mediante Espectroscopia de Fotoelectrones de Rayos X (XPS).

- d)** Caracterizar las películas con Espectrofotometría UV-Vis-NIR y con el Espectrofotómetro de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR) en la región infrarroja media y lejana.

- e)** Correlacionar la información y determinar cualitativamente si los recubrimientos fabricados tienen potencial como recubrimientos *Low-E*.

Capítulo 4

Metodología

4.1. Materiales empleados.

Para el crecimiento de los recubrimientos se utilizaron 2 precursores organometálicos, el dietilzinc (DEZ) y el trimetilaluminio (TMA) de la marca Strem Chemicals de 95% y 98%, respectivamente. Como agente oxidante se utilizó agua desionizada (H_2O) y como gas de arrastre se utilizó nitrógeno (N_2). Los recubrimientos fueron depositados sobre sustratos de vidrio portaobjeto marca *Corning*[®] (*sodalime glass*) de dimensiones de 75x25 mm y de espesor de 0.9 – 1.1 mm. Previo al depósito estos vidrios se sometieron a un procedimiento de limpieza simple, el cual consistió en lavarlos con agua y jabón, enjuagarlos con agua desionizada y, finalmente, secarlos con aire caliente para eliminar restos de humedad.

4.2. Desarrollo de los recubrimientos.

Para los depósitos se utilizó el reactor ALD TFS 200 de Beneq ubicado en CIMAV unidad Monterrey (Figura 9a). El procedimiento seguido para realizar los depósitos consistió en dejar calentar durante una hora y media los sustratos, esto para que la capa superficial del vidrio tuviera la misma temperatura del reactor.

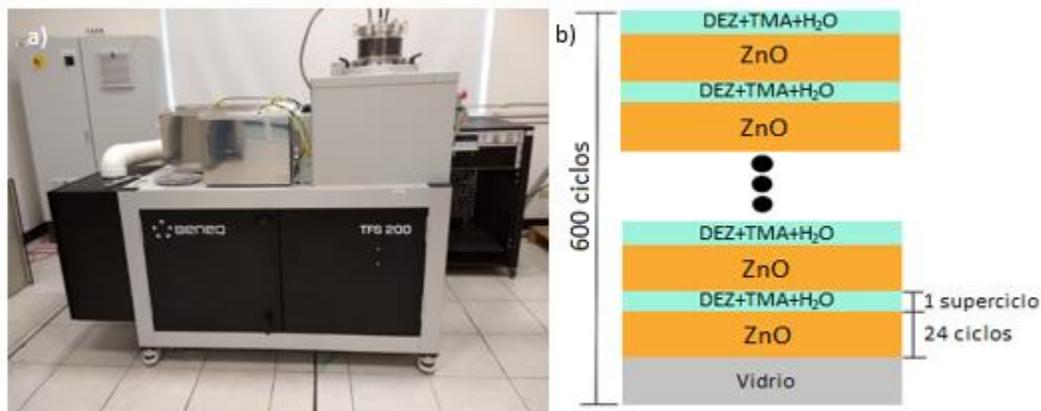


Figura 9. a) Reactor ALD modelo TFS 200, Beneq; b) estructura del recubrimiento de ZnO:Al.
Fuente: Elaboración propia.

Los recubrimientos tipo AZO consistieron en 24 ciclos de ZnO por el método de ALD convencional utilizando las condiciones descritas en la Tabla 5, posteriormente se depositó un superciclo de AZO a partir de la metodología de APLD, los parámetros esenciales para el superciclo fueron los siguientes: la dosis de DEZ (variable de estudio), luego una purga de 2 s, después 240 ms para la dosis de TMA, nuevamente una purga de 2 s y, por último, 240 ms de dosis para el agente oxidante con 2 s de purga para cerrar el superciclo. Para el DEZ se aplicaron dosis de 45, 94, 143, 192 y 240 ms, dando un total de 5 muestras diferentes. La bicapa conformada por los 24 ciclos de ZnO por ALD y el superciclo de AZO por APLD se repitió "n" veces hasta alcanzar los 600 ciclos que corresponden aproximadamente a los 100 nm. Un esquema de la estructura final de los recubrimientos se muestra en la Figura 9b. Además de los recubrimientos AZO, también se depositó una película de ZnO no dopado como blanco utilizando solamente la metodología de ALD con 600 ciclos.

Tabla 5. Condiciones de depósito del compuesto ZnO en ALD.

Condiciones de depósito.					
<i>Precursor</i>	<i>H₂O</i>	<i>Tiempo</i>	<i>Flujo Vessel</i>	<i>Flujo Process</i>	<i>Temperatura</i>
<i>DEZ</i>	<i>destilada</i>	<i>purga</i>			
240 ms	240 ms	2 s	250 sccm	300 sccm	200°C

Fuen

te: *Elaboración propia.*

La dosis del precursor se estableció de acuerdo con la curva de saturación del precursor DEZ (Figura 10). La curva está comprendida de 30 a 240 ms de dosis del precursor, por lo que se tomaron cinco puntos comprendidos en ese intervalo para observar el efecto del dopaje del precursor de TMA mediante la variación del grado de insaturación de la monocapa de ZnO.

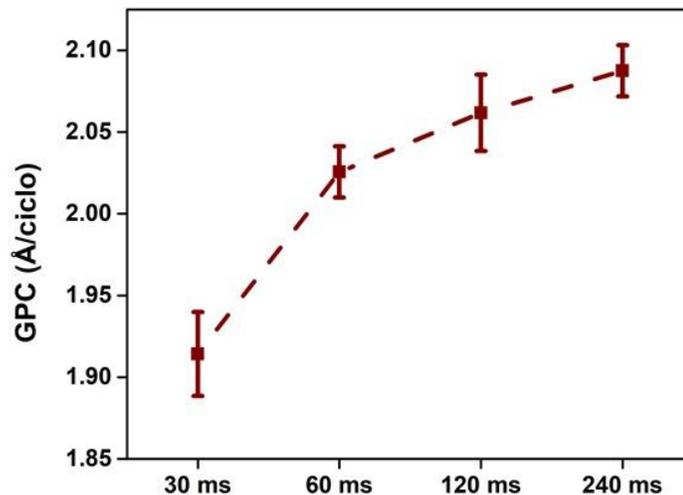


Figura 10. Curva de saturación del precursor DEZ: GPC vs dosis de precursor.
Fuente: [Caguazango, 2018].

4.3. Limpieza posterior al depósito.

Después de los depósitos se realizó una limpieza a todas las muestras por el lado posterior a la película, con la finalidad de eliminar los residuos que pudieran provocar errores en las mediciones de caracterización; esta limpieza se realizó con ácido clorhídrico (HCl) diluido y agua desionizada en la campana de extracción. Con apoyo de un cotonete humedecido en la solución de ácido, se puso en contacto con la superficie del vidrio mencionada y se limpió lentamente para evitar dañar el lado de la película. Finalmente, se quita el exceso con agua y se seca con papel. Después, las muestras se guardan para sus respectivas caracterizaciones.

4.4. Técnicas de caracterización.

4.4.1. Difracción de rayos X (XRD).

La técnica de difracción de rayos X (XRD, por sus siglas en inglés) es una técnica no destructiva fundamental en la caracterización de materiales cristalinos, utilizada para determinar la identidad y estructura de los compuestos. Esta técnica consiste en incidir un haz monocromático (radiación compuesta de una sola longitud de onda) de rayos X sobre una muestra, la cual dispersa la radiación en diversas direcciones. A la interferencia de las dispersiones individuales de cada uno de los planos atómicos con el que tropieza un frente de onda se le denomina difracción. Debido a que, algunas de las longitudes de onda de los rayos X son aproximadamente iguales a la distancia interplanar en sólidos cristalinos, se producen picos de difracción de intensidades variables [Trujillo, 2009]. En condiciones de ordenamiento y periodicidad, existe un dominio coherente de difracción (rango en el cual aparece el ordenamiento periódico), en el que el sólido cristalino se comporta como una rejilla y los átomos ubicados en los planos de reflexión separados por una distancia

interplanar constante (d), actúan como centros dispersores. Cuando el cristal es irradiado con un haz monocromático de rayos X, de longitud de onda (λ) próxima a la distancia interplanar, se produce un patrón de interferencia constructiva exclusivo de determinadas direcciones de reflexión, resultado que se registra como un difractograma de intensidad para determinados ángulos de reflexión (θ) [Ramírez, 2016]. Esta condición de interferencia constructiva tiene que ser:

$$n\lambda = 2d\text{Sen } \theta \quad (9)$$

Esta ecuación se conoce como ley de Bragg donde n es el orden de difracción, d es la distancia interplanar de los planos del cristal, λ es la longitud de onda de los rayos X incidentes y θ es el ángulo de Bragg o ángulo de incidencia [Trujillo, 2009] (Figura 11).

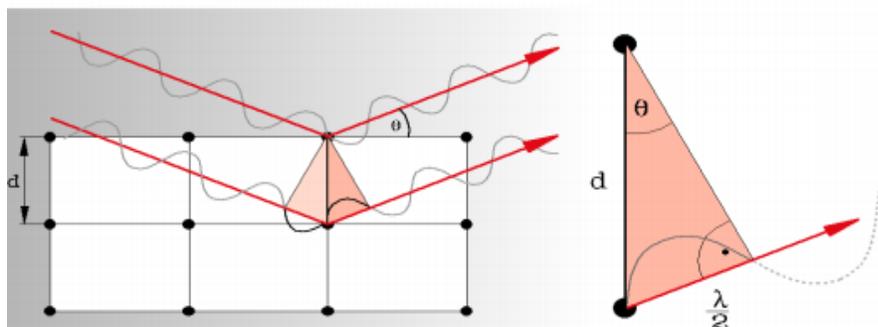


Figura 11. Esquema de difracción de rayos X.
Fuente: [Trujillo, 2009].

Las mediciones fueron realizadas en un equipo Panalytical Empyrean con una fuente de rayos X de $\text{CuK}\alpha$ (1.54060 Å). Por tratarse de películas delgadas, se utilizó la configuración de haz rasante. El ángulo de incidencia de los rayos X fue de 0.6° , el intervalo del ángulo de análisis (2θ) fue de 20° a 80° , con pasos de 0.2° y tiempo de análisis de 2 s.

4.4.2. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).

La microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) empleada para obtener imágenes superficiales, es un instrumento que emplea el bombardeo de un haz de electrones acelerados y condensados por lentes electromagnéticas, así, los electrones emitidos por la interacción del haz incidente y la muestra son colectados por detectores que producen una imagen de la muestra. La formación de las principales imágenes en SEM depende de las señales producidas a partir del haz de electrones y de las interacciones con la muestra. Estas interacciones pueden ser divididas en:

Dispersión elástica; que resulta de la desviación del electrón incidente por el núcleo atómico de la muestra o por los electrones de la capa exterior con energía similar. Este tipo de interacción se caracteriza por una mínima pérdida de energía por un cambio direccional. Los electrones incidentes que son elásticamente dispersados a través de un ángulo de más de 90° se llaman electrones retrodispersados y produce una señal útil para obtener imágenes de la muestra.

Dispersión inelástica; que se produce a través de una variedad de interacciones entre los electrones incidentes y los electrones y átomos de la muestra. Un ejemplo es la excitación de los electrones de la muestra durante la ionización de sus átomos que conducen a la generación de electrones secundarios, que son convencionalmente definidos como poseedores de energías de menos de 50 eV y pueden ser usados para obtener una imagen.

La caracterización morfológica de las muestras sintetizadas se realizó mediante el microscopio electrónico de barrido de emisión de campo modelo Nova NanoSEM 20 de FEI, utilizando un voltaje de 15KV. Además, con este equipo se realizó sección transversal a las muestras obtenidas con tal de obtener una estimación del espesor de los recubrimientos.

4.4.3. Espectroscopía UV-Vis-NIR.

La espectroscopía de luz Ultravioleta-Visible-Infrarrojo cercano (UV-Vis-NIR, por sus siglas en inglés), cuyo intervalo de longitudes de onda se encuentra comprendido aproximadamente entre 200-3200 nm, es una técnica de caracterización que tiene la capacidad de proyectar un haz de luz monocromática (una longitud de onda particular) a través de una muestra y medir la cantidad de luz que es transmitida por dicha muestra [Martínez y Pérez, 2009]. La técnica obedece a la ley de Lambert-Beer, la cual establece que cuando un haz de radiación atraviesa una especie absorbente se producen interacciones de los átomos y moléculas absorbentes con los fotones, con lo cual la intensidad del haz disminuye. La transmitancia se expresa a menudo como porcentaje, mientras que la absorbancia se expresa como una relación logarítmica de la primera, y las ecuaciones son las siguientes [Pereda, 2016]:

$$T = \frac{I}{I_0} \times 100 \quad (10)$$

$$A = \log \frac{1}{T} \quad (11)$$

$$A = \epsilon l C \quad (12)$$

donde A es la absorbancia, T es la transmitancia, ϵ es el coeficiente de absortividad molar, l es el camino óptico y C es la concentración.

Las mediciones se realizaron con el equipo de Cary 5000 de Agilent. Para las mediciones de la transmisión se realizaron en el espectro electromagnético de 200 a 3200 nm con calibración en el modo “baseline/zero”, siendo el “baseline” el aire y el “zero” con bloqueo de luz.

4.4.4. Sistema de medición del Efecto Hall.

El efecto Hall consiste en que si una corriente eléctrica fluye por una lámina de material (conductor o semiconductor) y, si a dicho material se le aplica un campo magnético de manera perpendicular al plano de la lámina, una fuerza (fuerza de Lorentz, es la fuerza ejercida por el campo electromagnético que recibe una corriente eléctrica) actúa sobre los portadores de carga del material. Esta fuerza hace que los portadores de carga se acumulen en el extremo de $+x$ o $-x$ de la lámina (de acuerdo con el sentido de la corriente y del campo aplicado), de tal forma que aparece un voltaje, llamado voltaje Hall (V_H), entre dos puntos situados a un lado y a otro de la lámina (Figura 12) [Melo, 2011]. Por otra parte, debido al campo eléctrico (\vec{E}), los portadores de carga están sometidos a una fuerza (\vec{F}):

$$\vec{F} = m^* \vec{a} = q \vec{E} \quad (13)$$

Si denominamos τ al tiempo medio entre dos choques de cada portador (tiempo libre medio), la velocidad media de los portadores será, utilizando la ecuación anterior:

$$v = \frac{q\tau}{m^*} E = \mu E \quad (14)$$

$$\mu = \frac{q\tau}{m^*} \quad (15)$$

donde v es la velocidad de los portadores, q la carga del portador, m^* la masa efectiva y μ es la movilidad de los portadores de carga o movilidad electrónica. Basándose en la ley de Ohm, la conductividad eléctrica puede ser expresada como:

$$\sigma = \frac{j}{E} = qN\mu \quad (16)$$

donde σ es la conductividad eléctrica, j la densidad de corriente y N los portadores de carga eléctrica [Vidal, 2006]. El estudio de Efecto Hall se utiliza para obtener información sobre el tipo y número de portadores de carga, movilidad y conductividad de los materiales conductores o semiconductores. En la Figura 12 se muestra un esquema que ilustra el fenómeno del efecto Hall, si una corriente eléctrica fluye a través de un conductor o un semiconductor, que a su vez, está situado en un campo magnético, esto provocará que exista una fuerza transversal sobre los portadores de cargas (ortogonal tanto al campo magnético como a la dirección de la corriente, de acuerdo a la regla de la mano derecha para la corriente convencional) haciendo que éstas sean desplazadas hacia los extremos del conductor. La acumulación de cargas en los lados del conductor produce un voltaje medible entre los dos lados del conductor, siendo este el voltaje Hall.

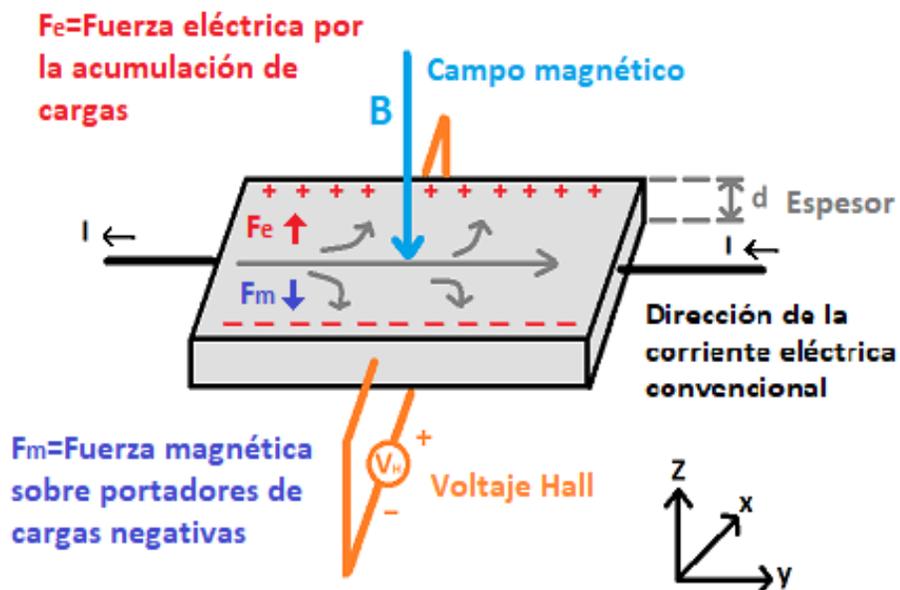


Figura 12. Esquema de Efecto Hall.
Fuente: Elaboración propia.

La caracterización eléctrica se hizo mediante un equipo de ECOPIA HMS-300, donde las muestras se cortaron con dimensiones de 1x1 cm a partir de una punta de diamante, para ello las muestras se pusieron sobre un papel kimwipes con el recubrimiento hacia abajo para que no resultara dañado con la fricción de la punta de diamante. Los contactos metálicos fueron hechos de soldadura de indio ubicados en cada esquina del cuadrado y la densidad del flujo magnético fue de 0.5 T (fijo).

4.4.5. Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS).

La espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS, por sus siglas en inglés) es una técnica cuantitativa de análisis superficial, en la cual, se puede determinar la estequiometría, el estado químico y la estructura electrónica de los elementos del material a analizar. Su funcionamiento se basa en el efecto fotoeléctrico, donde una superficie expuesta a radiación electromagnética de altas frecuencia superior a cierta frecuencia umbral (es decir, la frecuencia precisa para liberar al electrón del material), absorberá los fotones incidentes emitiendo electrones. Para la obtención de un espectro característico de XPS, se hace incidir un haz monocromático de rayos X de energía conocida sobre la muestra, de la que salen emitidos electrones con una amplia distribución de energías cinéticas [Solís, 2011]. A partir de la energía cinética medida y conociendo la energía del fotón incidente, se pueden determinar las energías de los orbitales de los átomos del sólido mediante la relación [Serkovic, 2010]:

$$E_c = h\nu - E_l - \phi \quad (17)$$

donde E_c es la energía cinética, $h\nu$ es la energía correspondiente al haz monocromático, E_l es la energía de enlace y ϕ es la función de trabajo del sistema.

Las mediciones se realizaron con el equipo Escalab 250Xi marca Thermofisher con fuente monocromática de aluminio (1486.68 eV). Se realizaron ventanas de alta resolución de Zn 2p (1010-1060 eV), el Al 2p (64-84 eV), el O 1s (525-540 eV) y el C 1s (277-300 eV), sin erosionar y después con erosión de 400 segundos, esto para determinar la composición química de la estructura de los recubrimientos. Los espectros obtenidos se corrigieron considerando al C1s (284.8 eV) para considerar cualquier corrimiento en energía que no sea propio de la muestra.

4.4.6. Espectrofotometría de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR).

La espectroscopía infrarroja es una técnica utilizada para observar las vibraciones de los enlaces de una molécula. Un espectro infrarrojo se obtiene al hacer pasar luz infrarroja a través de una muestra y se establece la fracción de radiación incidente absorbida para una energía determinada [Velasco, 2015]. En esencia, la técnica consiste en un equipo dispersivo, el cual implica la dispersión de un haz de luz mediante un prisma o una rejilla de difracción. La longitud de onda de la luz que atraviesa la muestra es seleccionada con un monocromador. La técnica consiste de un interferómetro, el más común es el interferómetro de Michelson. La radiación policromática proveniente de una fuente alcanza un divisor de haz del interferómetro y es dividida en dos haces de igual intensidad: uno se refleja en el espejo fijo y el otro en el espejo móvil, de tal manera que al unirse ambos haces de nuevo tras atravesar por segunda vez el divisor de haz, se produce el fenómeno de interferencias constructivas y destructivas. Al variar la posición del espejo móvil varía la diferencia de camino óptico entre los dos haces de radiación policromática y se obtiene el interferograma. Una vez obtenido el interferograma, el equipo digitaliza los datos y realiza automáticamente la transformada de Fourier. En la Figura 13 se muestra un esquema del interferómetro de Michelson [Ventura, 2007].

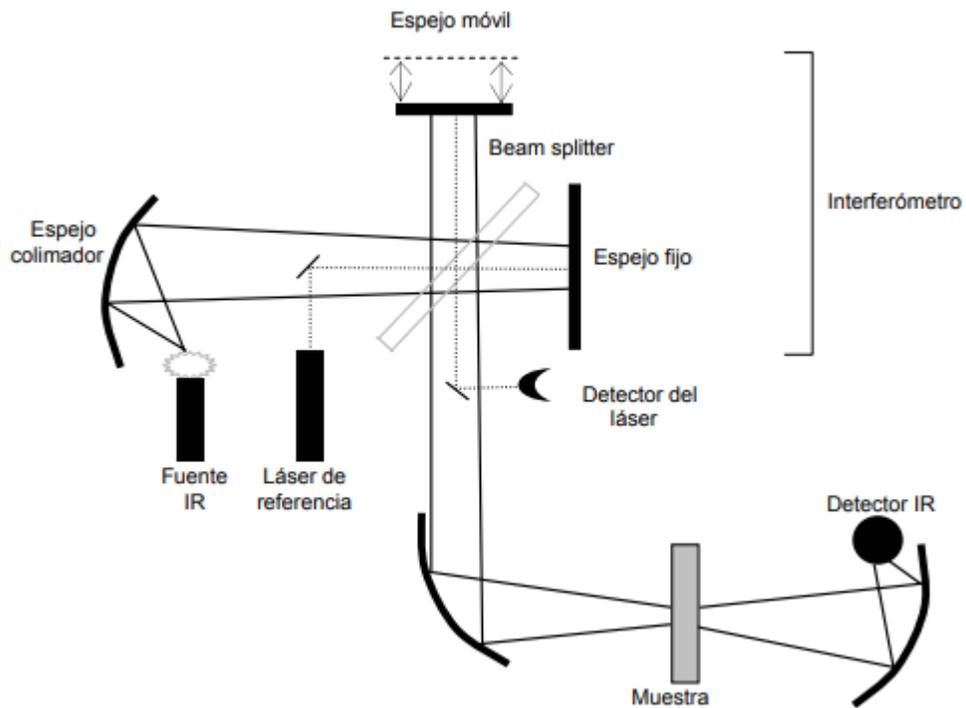


Figura 13. Esquema del funcionamiento de FTIR con el interferómetro de Michelson.
Fuente: [Ventura, 2007].

Las mediciones ópticas en la región IR-cercano e IR-medio se realizaron con un equipo Spectrum GX de Perkin Elmer con microscopio acoplado AutoIMAGE, se realizó reflectancia especular con ángulo de 30° , de 24 barridos y con polarizador de KRS-5.

Capítulo 5

Resultados y discusiones

En este capítulo se exponen los resultados obtenidos de la síntesis de los recubrimientos de ZnO dopados con Al a través de la metodología combinada de ALD y APLD. En la Figura 14 se muestran fotografías de los recubrimientos obtenidos de los depósitos realizados, obsérvese que no hay contaminación apreciable, los recubrimientos lucen uniformes, además se observa que presentan una alta transmitancia en la región visible. Los recubrimientos fueron analizados para determinar la estructura cristalina, la morfología, la transmitancia, la composición química, la reflectancia y las propiedades eléctricas mediante las técnicas de XRD, SEM, UV-Vis-NIR, XPS, FTIR y efecto Hall, respectivamente.

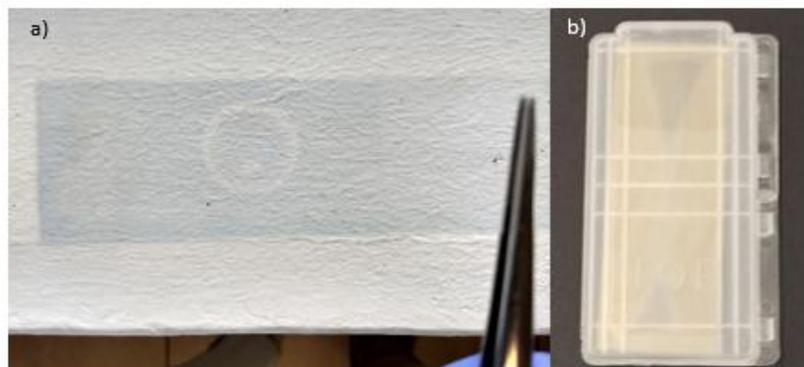


Figura 14. a) Muestra del recubrimiento obtenido con fondo blanco (el círculo que se aprecia en la imagen es el reflejo de la cámara); b) muestra del recubrimiento recién sacada del reactor ALD.

Fuente: Elaboración propia.

5.1. Propiedades estructurales.

La estructura cristalina del ZnO y de los recubrimientos tipo AZO se obtuvo a partir de la técnica de XRD. Los difractogramas obtenidos de los recubrimientos se muestran en la Figura 15. Las películas resultaron con estructura policristalina debido a la presencia de los picos atribuidos a distintos planos correspondientes a la estructura cristalina del ZnO, donde los más sobresalientes son los planos (100), (002), (101) y (110) en los grados 32°, 34.6°, 36.38° y 56.53°, respectivamente. De acuerdo al patrón estándar de ZnO de la ficha 00-036-1451, la estructura cristalina obtenida corresponde al ZnO tipo wurtzita. Para determinar el tamaño de los dominios cristalinos (D) se utilizó la ecuación de Scherrer [Cullity, 1978]:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (18)$$

donde λ es la longitud de onda de los rayos X (1.54060 Å), β es el ancho total a la mitad del pico en radianes (conocido como FWHM, por sus siglas en inglés) y θ es el ángulo de la posición del pico en radianes. En la Tabla 6 se muestra los valores obtenidos. Se determinó el tamaño para los tres picos más prominentes que son los correspondientes a los planos (100), (002) y (101). Se puede observar que el tamaño de los dominios cristalinos no cambia significativamente al variar la dosis del precursor de DEZ.

Tabla 6. Tamaño de dominios cristalinos para cada plano de las muestras de ZnO y AZO.

Muestras	Tamaño del dominio cristalino en los tres principales planos			Promedio (nm/rad)
	(100)	(002)	(101)	
ZnO	20.05	16.41	11.98	16.14±4.04
AZO 45	17.40	13.91	14.28	15.20±1.91

AZO 94	17.47	12.04	15.95	15.15±2.80
AZO 143	17.83	11.75	12.74	14.10±3.26
AZO 192	18.56	14.53	13.24	15.44±2.77
AZO 240	22.26	15.80	16.86	18.31±3.46

Fuente: Elaboración propia en base a análisis.

Weckman et al., [Weckman et al, 2016] reportaron que la orientación en el plano (100) es la de crecimiento preferencial para las películas delgadas de ZnO depositadas en el intervalo de temperatura de 160 a 200°C. Por otro lado, Song et al. [Song et al, 2011] reportaron que las películas de ZnO usualmente crecen con orientación preferencial en el plano (002) porque la orientación del eje c es el plano más densamente empaquetado y termodinámicamente favorable en la estructura de wurtzita. Sin embargo, si la película contiene una gran densidad de defectos e impurezas (vacancias, defectos intersticiales, etc.) y se deposita en un estado de no equilibrio, se podría lograr otra orientación preferencial. En este trabajo, todas las películas presentaron el plano (100) con mayor intensidad y, a pesar de que las mediciones por haz rasante no son adecuadas para la determinación de la orientación preferencial, con apoyo en las observaciones de la Figura 16 de SEM (discutidas en la siguiente sección), se puede argumentar que, el hábito tipo aguja de los granos cristalinos, sugiere que la orientación preferencial del crecimiento cristalino es en el plano (002) aunque este se encuentra alineado de manera paralela a la superficie del sustrato, lo que podría explicar el por qué no se observa como un plano dominante en los difractogramas.

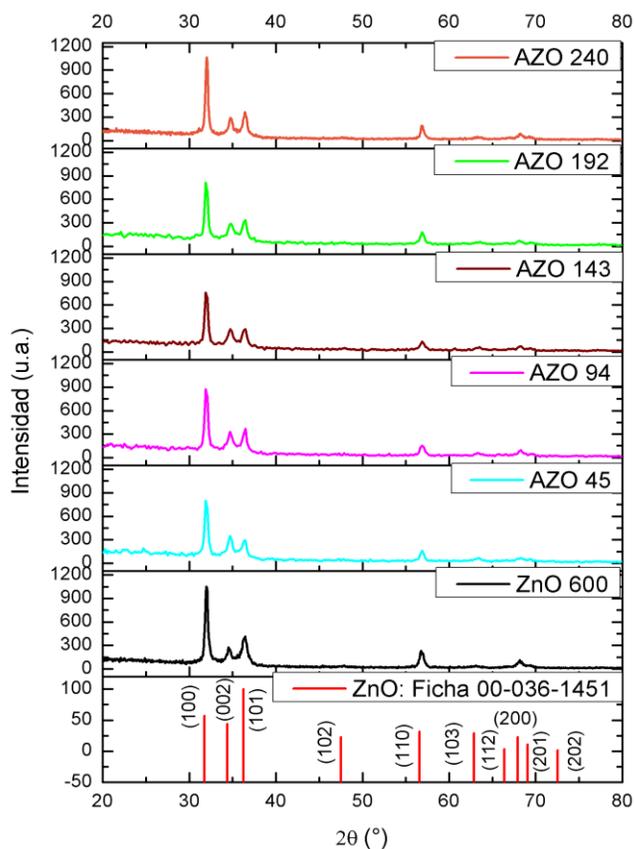


Figura 15. Difractogramas de los recubrimientos de ZnO y los de tipo AZO.
Fuente: Elaboración propia en base a análisis.

5.2. Características morfológicas.

La morfología de las películas depositadas se obtuvo mediante SEM y las imágenes obtenidas se muestran en la Figura 16. La Figura 16a corresponde a la muestra de ZnO de 600 ciclos y en ella se observa una superficie continua, sin poros, con granos de grosor de aproximadamente 16 nm en forma de hojuela. Esta morfología es similar a la reportada en otros trabajos como el de Gong et al. [Gong, 2013]. El promedio del tamaño de los granos de las muestras está comprendido de 11.08 a 16 nm, en la Tabla 7 se indica el promedio del grosor de los granos para cada muestra.

Tabla 7. Grosor de los granos de los recubrimientos tipo AZO y ZnO.

Muestras	Grosor de los granos (nm)
ZnO	16
AZO 45	14.62
AZO 94	13.40
AZO 143	11.34
AZO 192	12.98
AZO 240	11.01

Fuente: Elaboración propia en base a análisis.

Balaprakash et al. [Balaprakash, 2016] reportan que debido a que el aluminio tiene un radio iónico (0.057 nm) menor al del zinc (0.074 nm), provoca que la tasa de crecimiento de ZnO se vea reducida, aunque Muiva et al., [Muiva, 2010] indican que la supresión del crecimiento de los granos de ZnO puede ser atribuido a aglomeraciones de alúmina (Al_2O_3) que afectan su crecimiento. Las Figura 16b, 16c, 16d, 16e, 16f corresponden a las muestras de AZO 45, AZO 94, AZO 143, AZO 192 y AZO 240, respectivamente. Se evidencia que los tamaños de los granos se ven claramente afectados por la introducción de aluminio (pese a ser una cantidad de aluminio relativamente baja) modificando la tasa de crecimiento de ZnO, de hecho, se puede observar que los granos tienen menor grosor y están más alargados. Se sugiere que esta modificación está relacionada con la diferencia de radios iónicos entre los metales que está afectando no solo la tasa de crecimiento, sino también la morfología de los granos. Ésta sugerencia está soportada con los resultados de XPS, que se mostrarán más adelante, donde se muestra que los picos obtenidos de aluminio corresponden a aluminio sustitucional en los sitios de Zn.

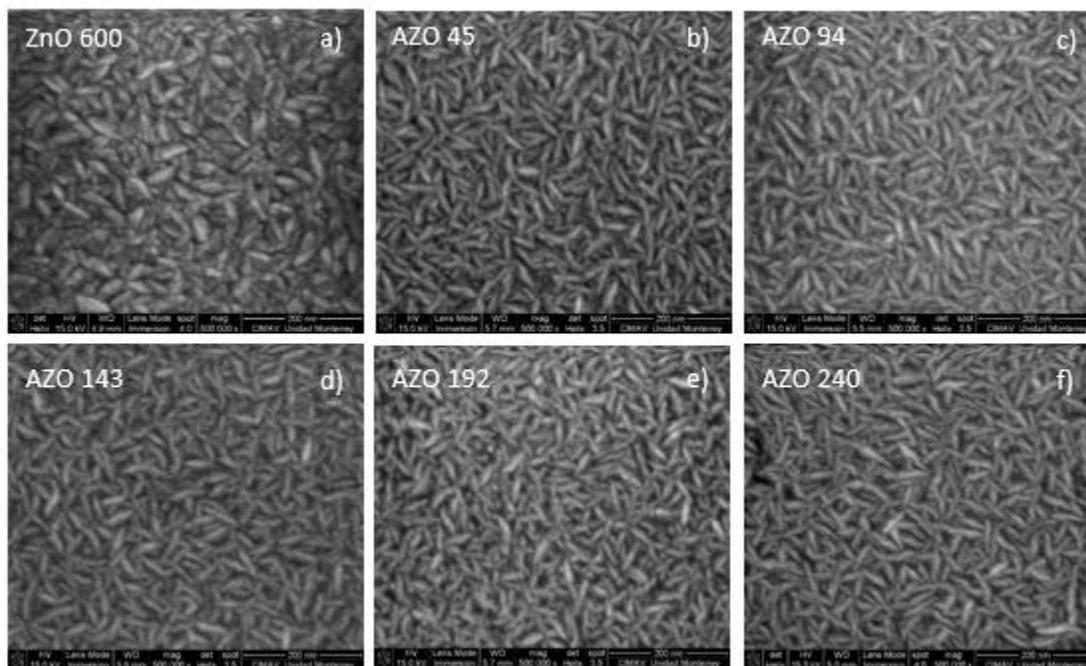


Figura 16. Imágenes de SEM de las muestras a) ZnO 600 ciclos, b) AZO 45, c) AZO 94, d) AZO 143, e) AZO 192 y f) AZO 240.

Fuente: Elaboración propia en base a análisis.

Para determinar el espesor de los recubrimientos de ZnO y AZO fue necesario realizar la sección transversal en SEM. Para ello, las muestras fueron cortadas en dimensiones de $1 \times 2 \text{ cm}^2$ y se utilizaron electrones secundarios para obtener las imágenes, ya que con estos electrones se obtiene una mayor resolución de imagen. En la Figura 17 se muestra las imágenes obtenidas de sección transversal de ZnO y de los recubrimientos tipo AZO. Se puede observar que los espesores de los recubrimientos son del orden de 100 nm, por lo que se puede argumentar que los recubrimientos resultaron con espesor uniforme.

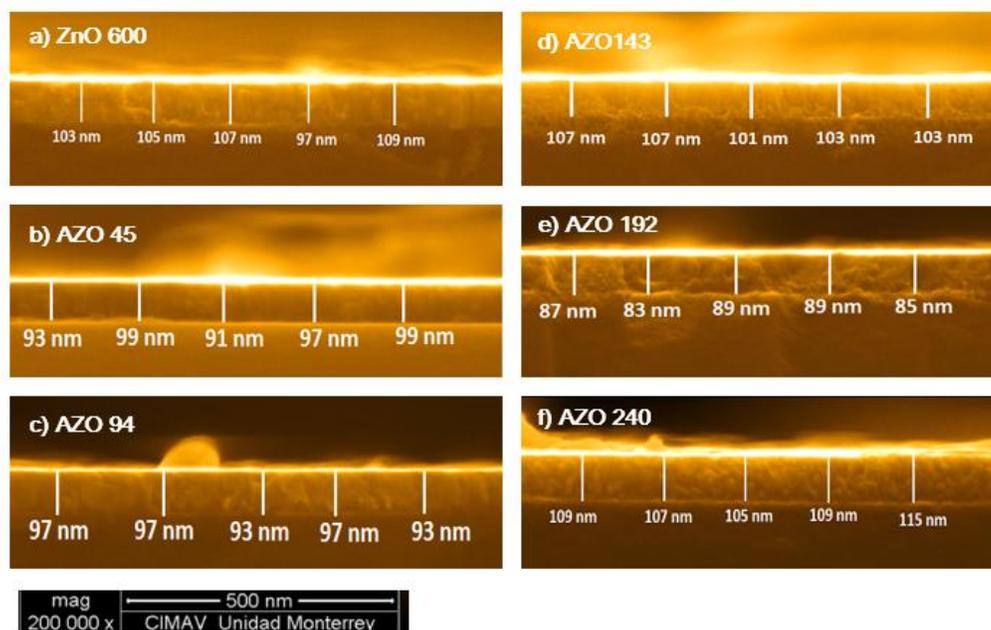


Figura 17. Sección transversal obtenido de SEM de las muestras a) ZnO 600 ciclos, b) AZO 45, c) AZO 94, d) AZO 143, e) AZO 192 y f) AZO 240.

Fuente: Elaboración propia en base a análisis.

5.3. Propiedades ópticas.

A partir del espectrofotómetro UV-Vis-NIR se obtuvo la transmitancia de las muestras en el intervalo de 200 a 3200 nm; dentro de este intervalo se encuentra la región ultravioleta (UV), el visible (Vis), el infrarrojo cercano (IR-cercano) y parte del infrarrojo medio (IR-medio). En la Figura 18, para la región del UV, se observa que hay un decaimiento esto es debido a que en esta región se encuentra el borde de absorción por los electrones de valencia del ZnO, de acuerdo con González [González, 2008], la radiación ultravioleta se caracteriza, generalmente, por ser absorbida por electrones de valencia, los cuales son excitados a niveles de energía superiores. En la región Visible se observa que se tiene una transmitancia de aproximadamente de 80%, este es un valor que cae dentro de los valores típicos para el objetivo de la alta transmitancia requerida para los recubrimientos *Low-E*. En lo referente a las muestras de AZO, se obtuvieron una transmitancia de aproximadamente del 80% que es un valor cercano a lo que se tiene

reportado para materiales TCO similares de acuerdo a lo reportado por Zhai et al [Zhai, 2016]. En la región IR-cercano se observa que tiene un valor de transmitancia de aproximadamente 85%, que después va disminuyendo hasta llegar al 60%, en la longitud de onda de 2750 nm rápidamente decae la transmitancia hasta llegar a un 45% y esos valores se mantienen para la región del IR-medio, de acuerdo con Czternastek [Czternastek, 2004], este comportamiento es un indicativo del aumento de portadores de carga eléctrica en el material AZO.

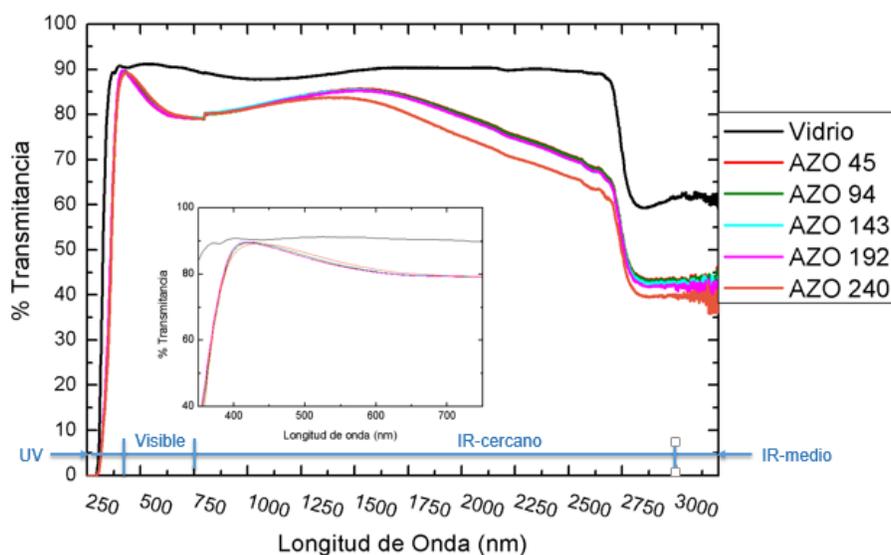


Figura 18. Porcentaje de transmitancia en el rango de 200 a 3200 nm de las muestras AZO con distintos pulsos de DEZ.

Fuente: Elaboración propia en base a análisis.

5.4. Propiedades eléctricas.

Las propiedades eléctricas obtenidas a partir de Efecto Hall fueron la cantidad de portadores de carga (Figura 19), la movilidad electrónica (Figura 20) y la conductividad (Figura 21). En la Figura 19, se muestra la cantidad de portadores de carga, en el caso de ZnO puro, se tiene una concentración de portadores de carga de $7.225 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ valor similar a lo reportado por Boonyopakorn et al. [Boonyopakorn, 2017] y por Luka et al.

[Luka, 2011]. Para las diferentes muestras de AZO, se observó que en general se tiene un incremento de los portadores de carga de un orden de magnitud comparado con el ZnO, esto, de acuerdo con Boonyopakorn et al. [Boonyopakorn, 2017], es atribuido a que se logró promover el dopaje sustitucional en los recubrimientos elaborados con la metodología propuesta en este trabajo. Analizando cada una de las muestras, a medida que va creciendo la dosis de DEZ no hay una tendencia lineal respecto al valor de los portadores de carga. Se observa que las muestras de AZO de 143, 192 y 240 son las que obtuvieron mayor cantidad de portadores de carga, mientras que los AZO de 45 y 94 obtuvieron relativamente menores valores, este comportamiento puede deberse a que en estas muestras no se propició mayoritariamente un dopaje sustitucional del aluminio en la estructura cristalina del ZnO, provocando que no haya una aportación del electrón libre por parte del aluminio en la estructura lo que resulta en ese efecto; probablemente con la variación de la dosis del precursor puede que ocurriera un impedimento estérico (véase sección 5.5), al presentarse este impedimento posiblemente se quedaron sitios activos sin reaccionar, provocando que las moléculas de TMA no lleguen de manera satisfactoria a esos sitios, y a su vez, produciendo defectos cristalinos. Sin embargo, se necesita realizar estudios más profundos para determinar con mayor certeza los posibles inconvenientes que estén afectando a los resultados obtenidos.

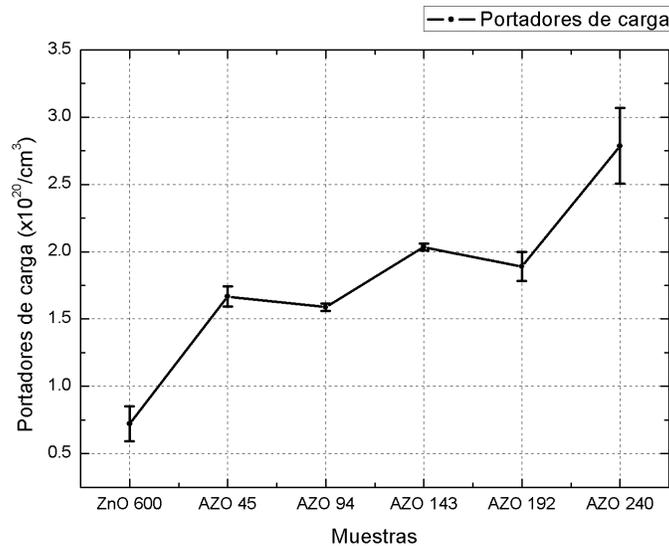


Figura 19. Cantidad de portadores de cargas eléctricas obtenidas de efecto Hall de los recubrimientos tipo AZO con la variación de dosis de DEZ.

Fuente: Elaboración propia en base a análisis.

La Figura 20 corresponde a la movilidad electrónica, donde el ZnO tiene una movilidad electrónica de $31.69 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Lee et al. [Lee, 2011] reportaron una movilidad electrónica para el ZnO de $25.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, por otra parte, Krajewski et al. [Krajewski, 2009] reportaron valores de movilidad electrónica de $36.9 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ y $28.3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ de películas obtenidas con temperaturas de depósito de ALD de 160 y 200°C , respectivamente. Entonces, el valor de la movilidad electrónica de ZnO se asemeja a lo reportado en diferentes artículos, siendo esto un indicativo de que la estructura no tiene tantos defectos que puedan estar comprometiendo los resultados obtenidos de los recubrimientos dopados elaborados con la metodología propuesta en este trabajo. En todas las muestras de AZO, se observa claramente que disminuye su movilidad en comparación con el ZnO, de acuerdo con Boonyopakorn et al. [Boonyopakorn, 2017] y Czternastek [Czternastek, 2004] esto puede deberse a que las impurezas de aluminio actúan como dispersantes, provocando que los electrones colisionen de manera concurrente y no se desplacen con facilidad en la estructura cristalina. Dhakal et al. [Dhakal, 2012] reportan valores de movilidad de $6.59 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ con valores de portadores de carga de $4.76 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ para recubrimientos AZO depositados por ALD convencional variando la temperatura entre 150 a 325°C y con espesor de 600 nm ; Lee et al. [Lee, 2011] reportan valores de movilidad de $5.8 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ y valores de portadores de carga de $1.9 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ de películas AZO por ALD convencional con espesores de $41-45 \text{ nm}$. Además Gong et al. [Gong, 2013], reportan valores de movilidad electrónica de $16.4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ con valores de portadores de carga de $5.18 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ para muestras AZO preparadas por la metodología de ALD a una temperatura de depósito de 260°C . Para las muestras AZO de este trabajo, los valores de movilidad resultaron entre $14.21 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ (AZO 45) y $16.08 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ (AZO 240), valor relativamente alto en comparación con lo que se ha reportado por la mayoría de los grupos de investigación y, respecto a lo descrito por Gong et al., los resultados de este trabajo son muy similares, no obstante la temperatura de depósito utilizada aquí es menor lo que podría viabilizar el proceso de síntesis.

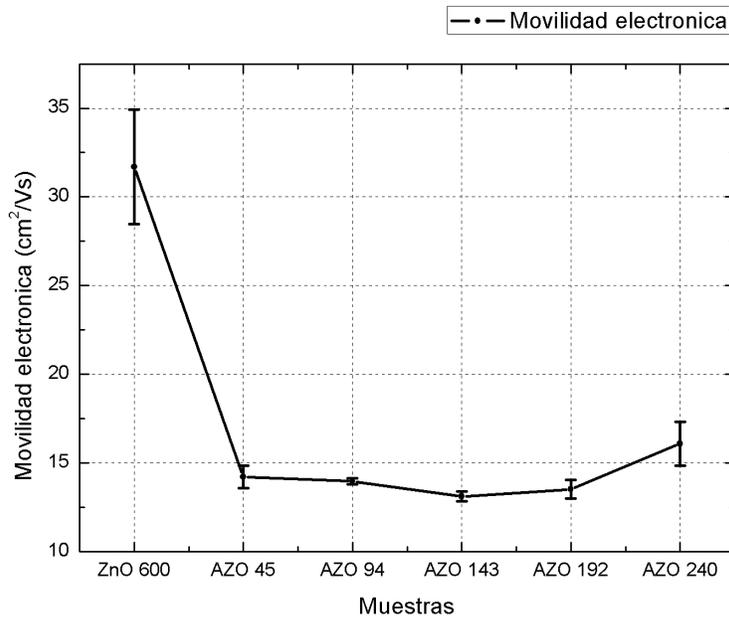


Figura 20. Movilidad electrónica obtenida de efecto Hall de los recubrimientos tipo AZO con la variación de dosis de DEZ.

Fuente: Elaboración propia en base a análisis.

En la Figura 21 se muestran los valores de resistividad de todas las muestras elaboradas. El ZnO presentó una resistividad de $2.75 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ valor que va acorde a lo reportado en otros trabajos [Lee, 2011; Hou, 2013; y Kim, 2010]. Para las muestras tipo AZO se observa que la resistividad disminuye a $1.41 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ respecto al incremento del precursor a 240 ms, este comportamiento no se esperaba, ya que al modificar la cantidad del precursor a mayores tiempos se esperaba que no quedaran suficientes sitios activos para el precursor de TMA, sin embargo ocurrió lo contrario a lo que se esperaba. El valor de resistividad de la muestra de AZO 45 es de $2.76 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$, el de AZO 192 es de $2.4 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ y el AZO 240 es de $1.41 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$. Hou et al. [Hou, 2013] reportaron un valor de $2.38 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ de resistividad para recubrimientos tipo AZO elaborados por ALD convencional. Por otra parte, Lee et al. [Lee, 2011], reportó un valor de resistividad de $3.2 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ para AZO con espesores de 41-45 nm. En comparación con estos y otras investigaciones, en este trabajo se obtuvieron valores muy cercanos a los reportados, lo que indica que el material preparado bajo las condiciones de depósito dadas tiene propiedades eléctricas con potencial para recubrimientos *Low-E*. Cabe mencionar que la

resistividad está relacionada con la movilidad electrónica y con la cantidad de portadores de carga, esto mediante la siguiente ecuación:

$$\rho = \frac{1}{Nq\mu_e} \quad (20)$$

donde ρ es la resistividad, N es la cantidad de portadores de carga y μ_e es la movilidad electrónica. El comportamiento de la resistividad también está influida por los defectos cristalinos que puedan afectar los portadores de carga y la movilidad electrónica, entonces para mejorar los valores de las propiedades eléctricas primeramente se debe de disminuir los defectos cristalinos que pudieran estar afectando estas propiedades, así con ello, obtener mejores resultados a los obtenidos en el presente trabajo y por ende, obtener mejores valores de emisividad de los recubrimientos.

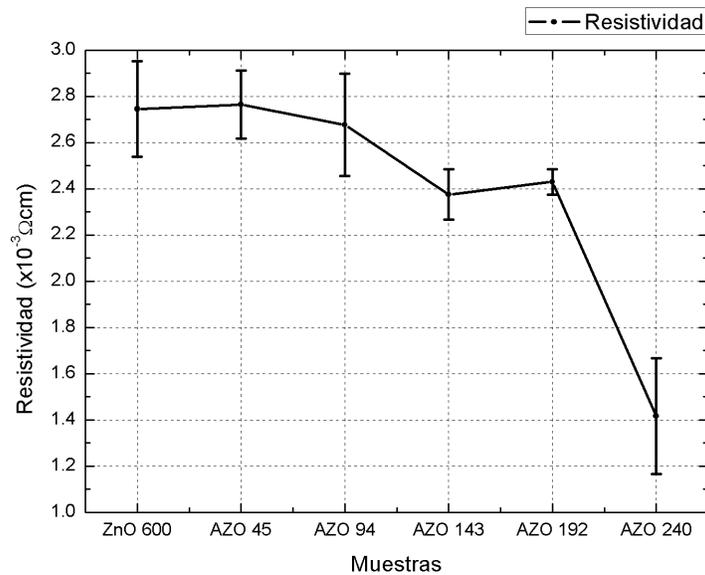


Figura 21. Resistividad obtenida de efecto Hall de los recubrimientos tipo AZO con la variación de dosis de DEZ.

Fuente: Elaboración propia en base a análisis.

5.5. Composición química.

La composición química se determinó mediante la técnica de XPS, donde se realizaron ventanas de alta resolución para el Zn 2p (1010-1060 eV), el Al 2p (64-84 eV), el O 1s (525-540 eV) y el C 1s (277-300 eV). El análisis de ajuste de picos se realizó utilizando el software AAnalyzer® y se utilizó el C 1s (284.8 eV) para el ajuste. En la Figura 22 se muestran los espectros obtenidos de las ventanas de alta resolución para el Zn 2p y Al 2p, para el Al 2p los picos se localizan en 74.17 eV sin cambios significativos conforme incrementa la dosis del precursor DEZ, esta señal se puede atribuir al Al sustitucional en los sitios de Zn conforme a lo reportado por Yang et al. [Yang et al, 2017] y Gaddam et al. [Gaddam et al, 2015]. Por tanto, lo obtenido en la cantidad de portadores de carga de los resultados obtenidos de Efecto Hall efectivamente se refiere al Al sustitucional, en el cual el Al está aportando un electrón libre en la estructura cristalina. Yang et al. [Yang et al, 2017], reportan que para el Zn 2p_{3/2} está centrado en 1021.4 eV y menciona que se refiere al Zn²⁺ en la estructura cristalina del ZnO. De acuerdo con Liu et al. [Liu et al, 2017], la señal de Zn 2p_{3/2} exhibió un cambio obvio hacia energías de enlace más altas de 1021.8 eV (5 s), 1022.1 eV (10 s), 1022.4 eV (20 s) y 1022.5 eV (30 s) con períodos de tiempo más largos (tiempo de purga de H₂O). Este cambio en la energía de enlace se atribuyó a la oxidación más completa de las películas de ZnO en tiempos de purga más largos, lo que indica que las películas contenían un exceso de hidróxido. Estos valores se asignaron a Zn 2p_{3/2} en la matriz estequiométrica de ZnO, por lo que dependiendo del tiempo de purga de H₂O puede haber corrimientos en los valores de los picos de energía para el Zn, por tanto, existe un cierto margen de valores donde es factible indicar que los picos son correspondientes al de Zn enlazado al O en la estructura cristalina del ZnO.

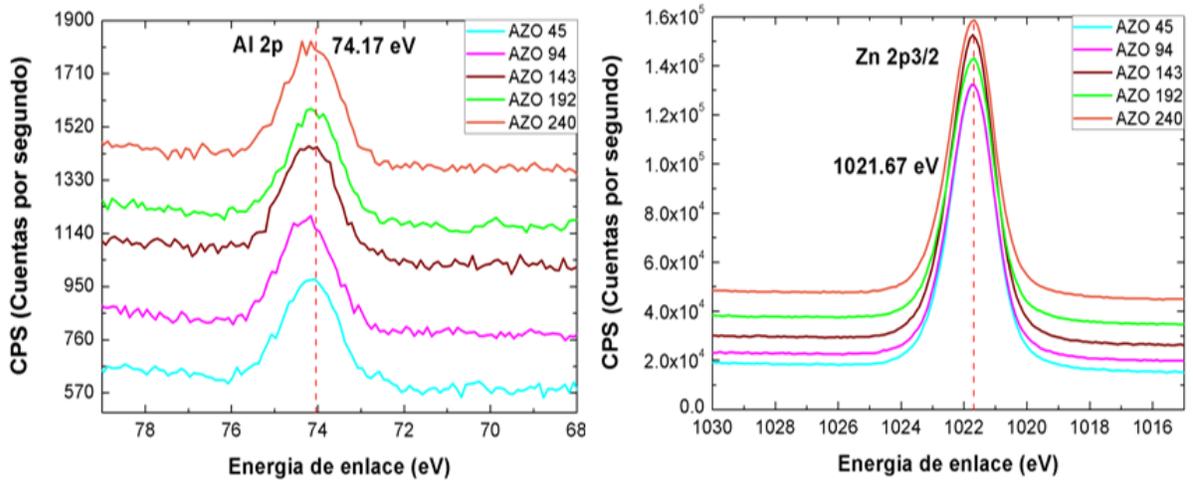
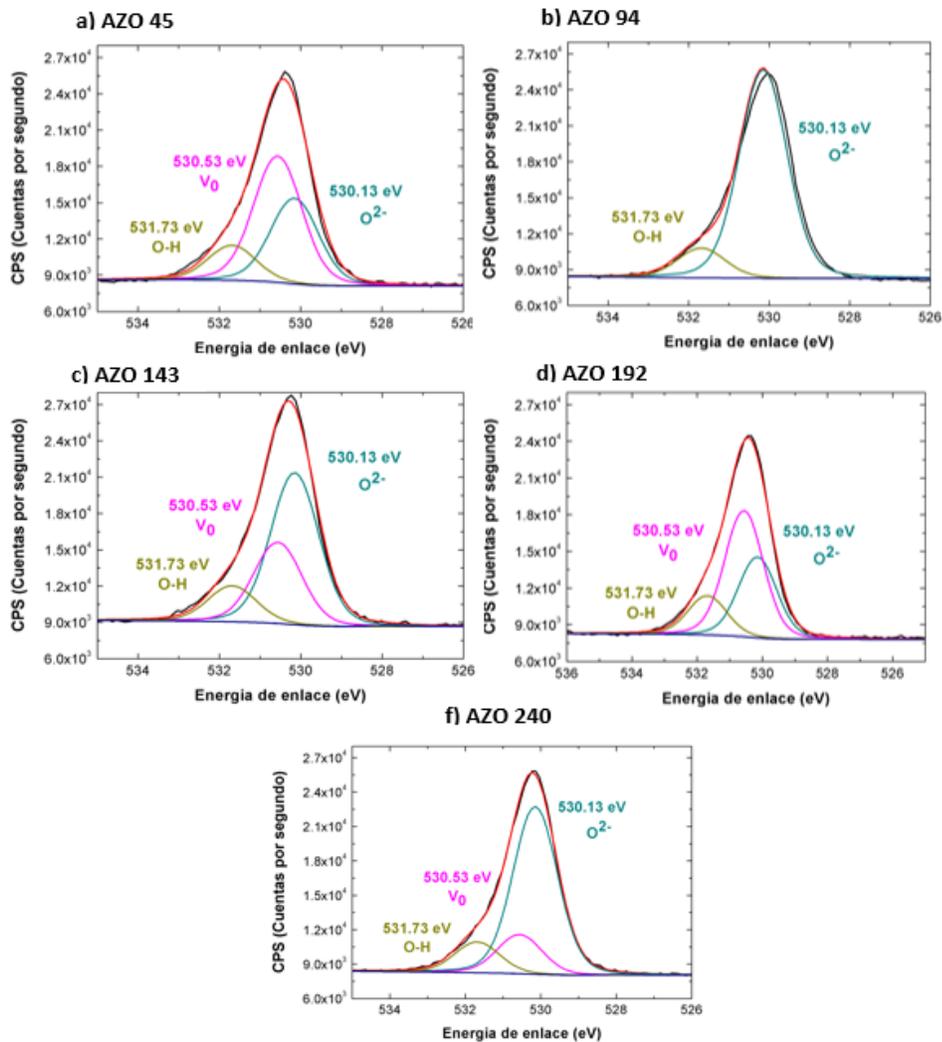


Figura 22. Ventanas de alta resolución de Zn 2p_{3/2} y de Al 2p de las muestras a) AZO 45, b) AZO 94, c) AZO 143, d) AZO 192 y e) AZO 240.

Fuente: Elaboración propia en base a análisis.



En la

Figura 23 se muestran los resultados obtenidos de las ventanas de alta resolución del O 1s, donde se obtuvieron picos en las energías de enlace en 530.13 eV, en 530.53 eV y en 531.73 eV, los cuales corresponden al O^{2-} , a las vacancias de oxígeno (V_0) y a los grupos (OH), respectivamente. Yang et al. [Yang et al, 2017], reporta que el pico con energía de enlace en 529.8 eV está atribuido a los iones O^{2-} de la estructura wurtzita hexagonal del ZnO. La energía de enlace localizada en 531.5 eV corresponde a la deficiencia de oxígenos, es decir, a las vacancias en la estructura cristalina del ZnO. De acuerdo con Senadim et al. [Senadim et al, 2014], los picos centrados en 531.8 eV, usualmente son atribuidos a especies de OH. De acuerdo con Gaddam et al. [Gaddam et al, 2015], el pico centrado en 530.73 eV se atribuye a los iones O^{2-} en el enlace de Zn-O de la estructura de ZnO. En resumen, los picos obtenidos se acercan a lo reportado, sin embargo, se puede apreciar que cada una de las muestras AZO presentan variaciones de intensidades con respecto a O^{2-} , a V_0 y a los grupos (OH), esto posiblemente se deba a las reacciones ocurridas en las monocapas durante el depósito de APLD, es probable que dependiendo de la dosis del precursor de DEZ existan inconvenientes en la formación correcta de la estructura de ZnO, creándose deficiencias en su estructura, tal como es el caso de las vacancias y de los grupos hidroxilos. Las vacancias de oxígeno y los grupos (OH) ocurren debido a las reacciones químicas sobre la superficie del recubrimiento, ya que pueden ocurrir distintos inconvenientes, un posible inconveniente es el impedimento estérico, el cual se refiere al impedimento causado por la influencia de un grupo funcional de una molécula en el curso de una reacción química, debido a que en la metodología APLD se deja la monocapa insaturada, puede que esos espacios dejados intencionalmente estén jugando un papel importante en las reacciones posteriores, posiblemente los grupos funcionales de la reacción de DEZ estén obstruyendo sitios activos que pudieran ser aprovechados por el precursor TMA, al no reaccionar el TMA en los sitios activos, esto da la posibilidad de que se estén produciendo deficiencias en la estructura ZnO, las cuales afectan propiedades de interés como lo son las propiedades eléctricas.

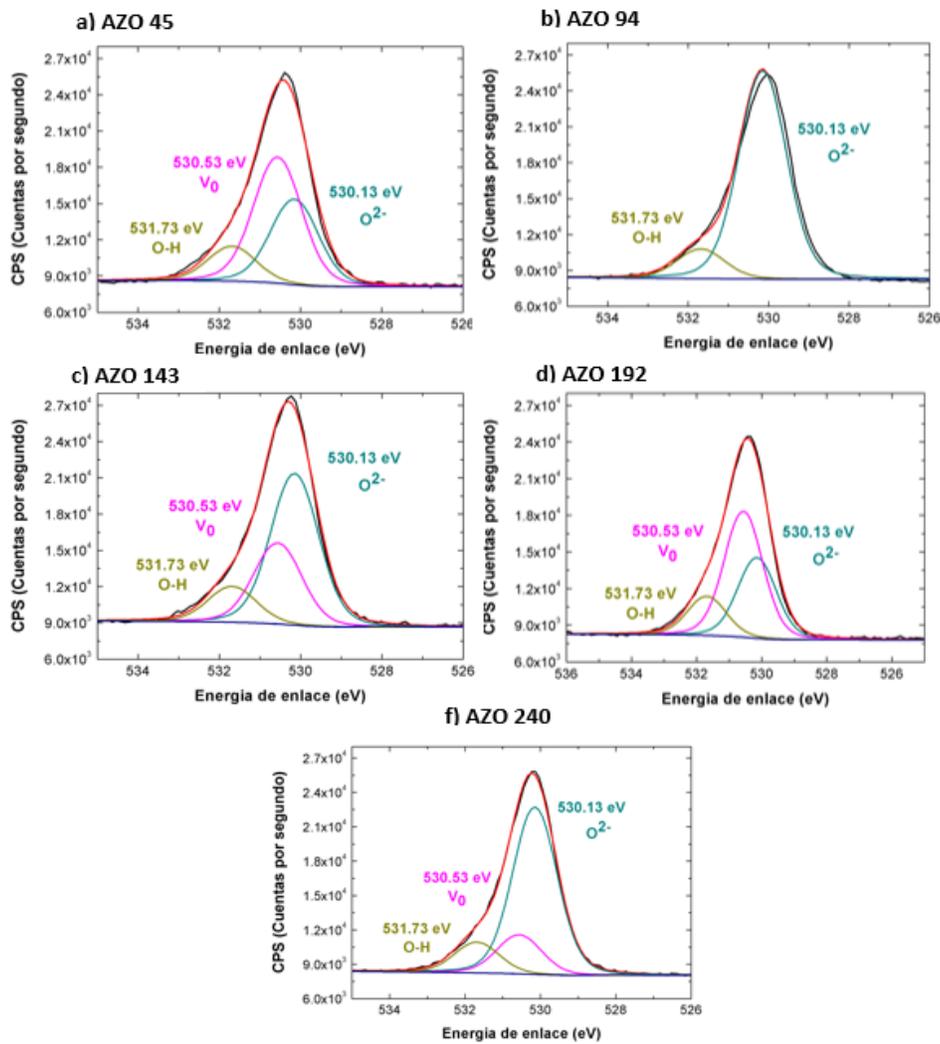


Figura 23. Ventana de alta resolución de O 1s de las muestras a) AZO 45, b) AZO 94, c) AZO 143, d) AZO 192 y e) AZO 240.

Fuente: Elaboración propia en base a análisis.

En la Figura 24a se muestra la composición química del aluminio, oxígeno y zinc, se observa que el que presentó menor cantidad de aluminio fue la muestra AZO 143, mientras que las otras muestras AZO se mantuvieron entre 3.6 y 3.7%, el que presentó mayor cantidad de aluminio fue la de AZO 240, obteniéndose un valor de 4.2%. El resultado de la muestra AZO 143 puede estar relacionado con la obstrucción de los grupos funcionales de DEZ en la capa superficial de la monocapa impidiendo que el aluminio reaccione en dichos sitios y provocando que se tenga un menor valor de aluminio a lo esperado, además, en la Figura 24b se señala que la muestra AZO 143 no sigue con la tendencia mostrada en relación de oxígeno y zinc como las otras muestras, ya que a

medida que aumenta la cantidad de oxígeno la cantidad de zinc disminuye, sin embargo en AZO 143 no aplica, por tanto el valor obtenido de la composición química para esta muestra pueda que efectivamente sea por la obstrucción de los grupos funcionales de DEZ, incitando que se queden esos sitios activos sin reaccionar y provocando posiblemente defectos.

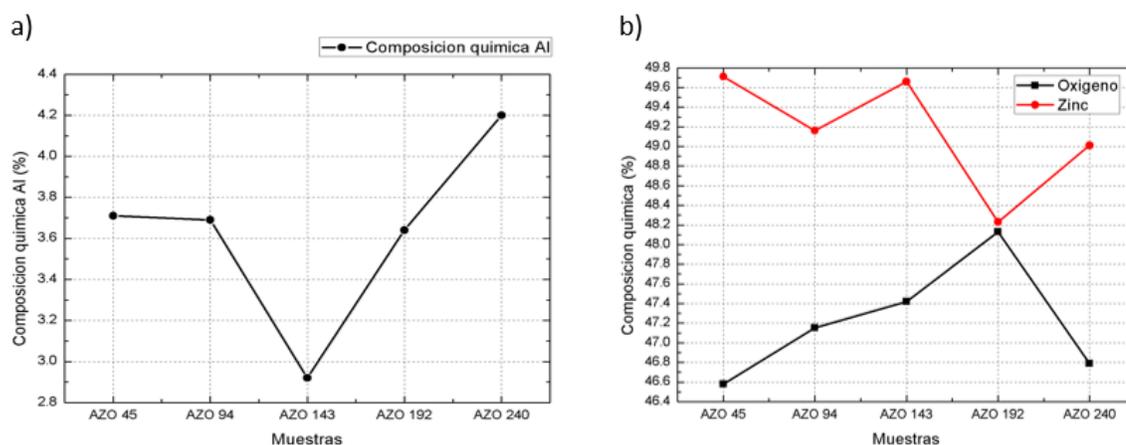


Figura 24. Gráficas de: a) composición química de Al con respecto las muestras AZO y b) composición química del oxígeno y zinc con respecto las muestras AZO.

Fuente: Elaboración propia en base a análisis.

5.6. Prueba de desempeño.

A partir de FTIR se obtuvo el espectro de los recubrimientos en la región IR-cercano, medio y parte del lejano. También se midió, con un ángulo de incidencia de 30°, la reflectancia del vidrio sin ningún recubrimiento para observar su comportamiento y la región de interés es la correspondiente a la radiación térmica (666 a 1250 cm^{-1}). Para el vidrio se tiene una reflectancia de aproximadamente 10% en la región IR-cercano,

mientras que en la región de la radiación térmica se tiene una reflectancia de 30%, la cual luego disminuye a valores entre 5 y 10% y por último sube a 25% en el IR-lejano, ese comportamiento se presenta de manera semejante en los recubrimientos tipo AZO, sólo que los recubrimientos obtuvieron un valor de reflectancia mayor. Se observó que el ZnO puro se comporta de manera muy similar al vidrio, sólo con un ligero cambio en el valor de porcentaje de la reflectancia en la región del IR-cercano, con una variación del 1-3%. En los recubrimientos tipo AZO, se observa que su reflectancia aumentó hasta el 40% para la región de la radiación térmica. En la Figura 25 se tiene un acercamiento en el rango de 920 a 1070 cm^{-1} donde se puede observar con mayor claridad el comportamiento de los recubrimientos con la variación de la dosis de DEZ y se observa que el que presentó mayor reflectancia fue AZO 240 con 42% de reflectancia, otro recubrimiento con alta reflectancia fue el de AZO 143 con 38% y luego el de AZO 45 con 37.4%; las muestras de AZO 192 y 94 se comportaron prácticamente iguales en todo el espectro. Cabe resaltar que, el que obtuvo mayor reflectancia y mayor cantidad de portadores de carga fue el de AZO 240, en la Tabla 8 se muestra el valor de cantidad de portadores de carga de los recubrimientos tipo AZO.

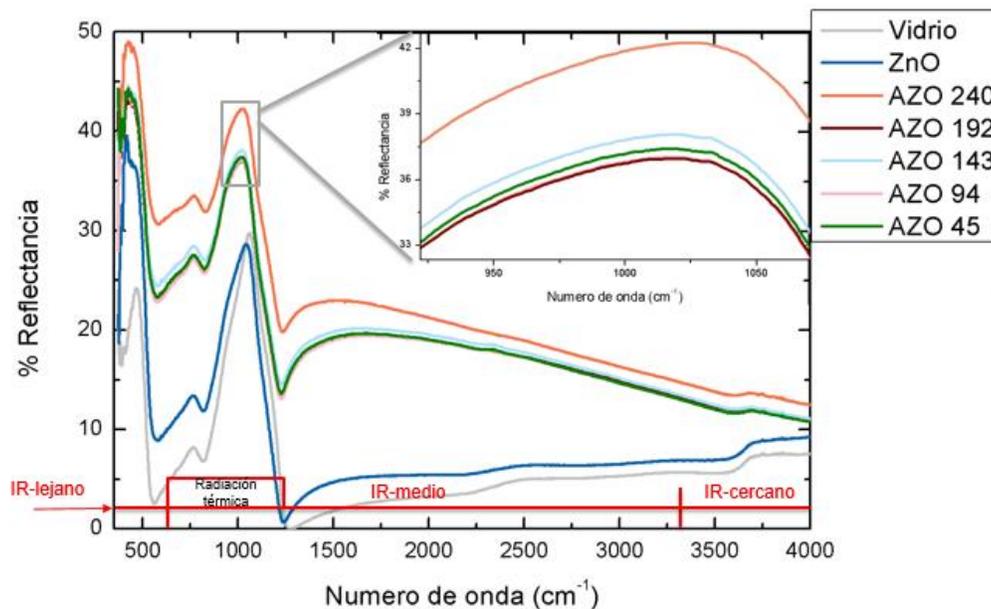


Figura 25. Porcentaje de reflectancia de los recubrimientos tipo AZO obtenido mediante FTIR.
Fuente: Elaboración propia en base a análisis.

Lo común es que la reflectancia de una superficie se reporte a incidencia normal, sin embargo, por el diseño del instrumento de medición, ésta se hizo a incidencia oblicua con un ángulo de 30°. Para estimar las diferencias correspondientes en la reflectancia en esta situación, se utilizaron las ecuaciones de Fresnel. Se considera la posibilidad de tener los dos modos de polarización, transversal eléctrico (TE) y transversal magnético (TM). Para incidencia normal la reflectancia es independiente del modo de polarización. Si se quisiera tratar el caso de luz no polarizada entonces la reflectancia sería la semi suma de la ecuaciones (21) y (22). Las ecuaciones de Fresnel son [Pedrotti, 1993]:

$$R_{TE} = \left(\frac{\cos \theta - \sqrt{n_s^2 - \sin^2 \theta}}{\cos \theta + \sqrt{n_s^2 - \sin^2 \theta}} \right)^2 \quad (21)$$

$$R_{TM} = \left(\frac{n_s^2 \cos \theta - \sqrt{n_s^2 - \sin^2 \theta}}{n_s^2 \cos \theta + \sqrt{n_s^2 - \sin^2 \theta}} \right)^2 \quad (22)$$

$$R = \left(\frac{n_s - 1}{n_s + 1} \right)^2 \quad (23)$$

donde n_s es el índice de refracción y $\theta=30^\circ$. La diferencia entre incidencia normal e incidencia oblicua para este ángulo la podemos visualizar si graficamos las ecuaciones (21), (22) y (23) en función del índice de refracción. Sabemos que el índice de refracción como función de la longitud de onda para el infrarrojo de nuestro interés (2.5 μm a 25 μm) varía en el intervalo de 1.3 a 2.5 para el caso del vidrio común (página web: RefractiveIndex.INFO). En la Figura 26 puede apreciarse el comportamiento de la reflectancia en ese intervalo de valores del índice de refracción. Como puede verse la diferencia entre incidencia normal e incidencia oblicua para ambos modos de polarización difiere a lo más en un 4%, para luz no polarizada la diferencia sería menor, porque es el promedio de las otras. Se observa que la diferencia resulta ser mínima, esto es un indicativo de que el resultado obtenido no fue afectado significativamente por el ángulo utilizado para la medición.

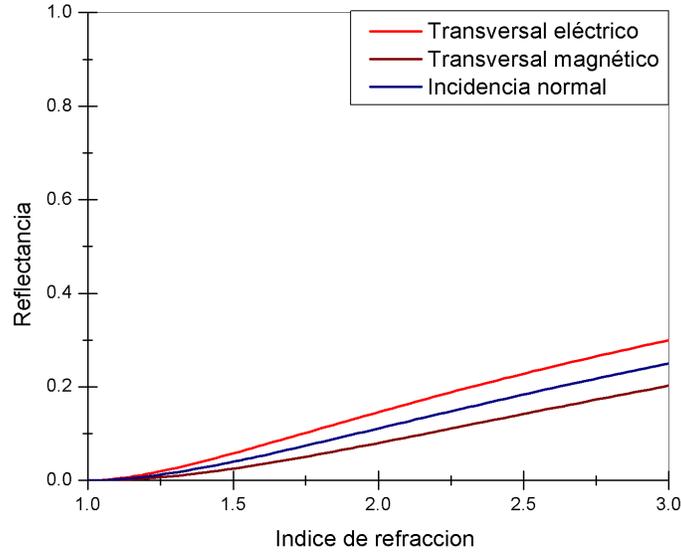


Figura 26. Valor de reflectancia con respecto el valor de índice de refracción utilizando las ecuaciones de modo trasversal eléctrico, magnético e incidencia normal.
Fuente: Elaboración propia en base a análisis.

5.7. Cálculo de emisividad.

El valor de la emisividad se determinó a partir de la relación de Hagen-Rubens, esto del artículo reportado por Miao et al, [Miao, 2014], en el cual se indica que la ecuación para determinar la emisividad de la relación de Hagen-Rubens es:

$$\varepsilon = 4(\pi\varepsilon_0 C_0 \rho / \lambda)^{1/2} \quad (24)$$

donde ε es la emisividad, ε_0 es la permitividad en el vacío, C_0 es la velocidad de la luz, ρ es la resistividad y λ es la longitud de onda. En el artículo reportado por Sun et al. [Sun, 2018]

indican que la relación de Hagen-Rubens, considerando la resistividad, solo es aplicable para valores de resistividad menores a $1 \times 10^{-2} \Omega\text{cm}$, ya que por arriba de este valor ya no concuerda con los valores experimentales, por lo que, es factible utilizar la ecuación, puesto que los valores de resistividad de los recubrimientos de ZnO y AZO son menores de $1 \times 10^{-2} \Omega\text{cm}$. Además, Reidinger et al. [Reidinger, 2009] reporta que la relación de Hagen-Rubens sólo es válida para longitudes de onda mayores a $10 \mu\text{m}$, por lo que, el rango de emisividad será de 10 a $15 \mu\text{m}$. Tomando en cuenta las consideraciones antes comentadas, la emisividad de los recubrimientos de ZnO y AZO se muestra en la Figura 27. A primera instancia se observa que la emisividad de los recubrimientos AZO y de ZnO va disminuyendo a medida que va aumentando la longitud de onda. Por otra parte, en todos los recubrimientos AZO elaborados en este trabajo disminuye su valor de emisividad presentando el siguiente orden $45 > \text{ZnO} > 94 > 192 > 143 > 240$. Este orden de valores de emisividad va en relación directa con la cantidad de portadores de carga de cada muestra. En la Tabla 8 se muestra los valores de portadores de carga correspondientes para cada muestra, donde efectivamente se ve la relación de la cantidad de portadores de carga con el valor de emisividad.

Tabla 8. Cantidad de portadores de carga y el promedio de emisividad de los recubrimientos tipo AZO y ZnO.

Muestra	Cantidad de portadores de carga ($\times 10^{20}/\text{cm}^3$)	Promedio de emisividad
ZnO	0.722	0.551
AZO 45	1.667	0.553
AZO 94	1.588	0.544
AZO 143	2.035	0.513
AZO 192	1.891	0.519
AZO 240	2.785	0.396

Fuente: Elaboración propia en base a análisis.

Álvarez et al. [Álvarez et al, 2017], obtuvieron recubrimientos tipo AZO con valor de emisividad de 0.58 en la región de $5\text{-}20 \mu\text{m}$ por la metodología de Sputtering con

espesores de 80 nm. Sun et al. [Sun et al, 2018], obtuvo un promedio de emisividad de 0.41 en la región de 8-14 μm de recubrimientos AZO depositados empleando el mismo método de depósito de Sun et al. y con espesores de 500 nm. Como se observa en la Tabla 8, en los recubrimientos AZO sintetizados en este trabajo, se obtuvo un promedio de emisividad en la región de 10-15 μm que oscilan entre 0.553 y 0.396, el cual es un valor comparable con lo reportado, pero cabe destacar que los espesores son menores a los empleados comúnmente, los cuales son del orden de 500 nm. Además, hay que enfatizar que para la muestra AZO 240 se obtuvo un valor de emisividad mucho menor a lo reportado. En lo que respecta a la muestra de ZnO, resultó con una emisividad de 0.551, alcanzando un valor semejante a lo reportado por Álvarez et al. para recubrimientos AZO, de hecho en la Figura 27 se muestra que el valor de emisividad de ZnO es muy comparable para los recubrimientos AZO obtenidos, sin embargo, dependiendo de la cantidad de aluminio dopada en la estructura de ZnO se puede mejorar el valor de emisividad, observándose hasta un 15.5% de mejoramiento con respecto al ZnO sin dopar. Esto es un indicio de cómo se puede mejorar el desempeño de los recubrimientos.

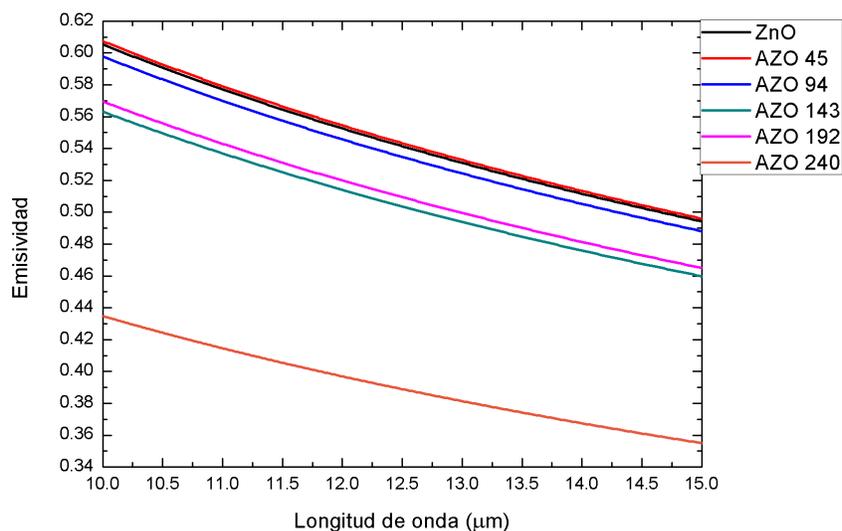


Figura 27. Valores de emisividad en la región de IR-medio.
Fuente: Elaboración propia en base a análisis.

Capítulo 6

Conclusiones

En este trabajo de investigación se puede concluir que la metodología combinada de ALD y APLD resultó ser satisfactoria para sintetizar recubrimientos tipo AZO. Con la variable aplicada en los experimentos se logró promover el dopaje del aluminio en la estructura cristalina de ZnO, tal y como se pudo evidenciar con las mediciones de efecto Hall, XPS y FTIR. Con efecto Hall se determinaron los valores de los portadores de carga de cada uno de los recubrimientos, por XPS se identificaron las posiciones de las señales obtenidas de las ventanas de alta resolución y se determinó que efectivamente hay presencia de aluminio dopado en la estructura del ZnO de tal forma que esté aportando su electrón libre; por último, en FTIR se observó que hubo variación de porcentajes de reflectancia, evidenciando la existencia de electrones libres en la estructura cristalina. Por UV-Vis se observó resultados de transmitancia comparables a los reportados, los altos porcentajes de transmitancia en la región visible son un indicativo de la factibilidad de ser utilizados en distintos sectores donde requieran que el vidrio tenga alta transmitancia en la región visible.

A partir de las mediciones de efecto Hall se observó que no hubo una tendencia lineal en la cantidad de portadores de cargas eléctricas, sino que el valor tendía a subir y a bajar a medida que se modificó la dosis de DEZ, además se observó que dependiendo de la dosis aplicada (entre mayor tiempo del precursor) se iba fomentando cada vez más el

dopaje del aluminio. Esto se corroboró con las mediciones de prueba de desempeño donde se determinó que al variar la dosis a menores tiempos de DEZ no se obtuvieron mejores propiedades ópticas ni de emisividad en comparación con la muestra AZO 240, a pesar de que la dosis de 240 ms del precursor DEZ está muy cercana a la región de saturación de la monocapa. Además, con lo obtenido en XPS, es posible que no se hayan alcanzado mejores resultados debido a que existen inconvenientes (como vacancias de oxígeno e impedimento estérico) en las reacciones de las monocapas en la metodología de APLD, provocando deficiencias en la estructura ZnO. Estas deficiencias afectan las propiedades de interés, como las propiedades eléctricas, que a su vez las propiedades eléctricas están ligadas a la propiedad de emisividad, por lo que resulta un factor importante para mejorar los recubrimientos *Low-E*.

Pese a las deficiencias presentadas en la formación de los recubrimientos, se obtuvieron resultados competitivos de valor de emisividad para materiales tipo AZO, puesto a que, en la literatura y en el mercado actual el espesor utilizado en los recubrimientos es de 500 nm aproximadamente, mientras que en el presente trabajo fue de 100 nm. Los valores de emisividad para recubrimientos AZO se encuentran en un intervalo de 0.41 a 0.66, a comparación a lo alcanzado, siendo este valor en promedio de 0.396. Estos resultados lucen prometedores, y esperamos que incentiven un trabajo futuro adicional para mejorar los recubrimientos tipo AZO, y que prospere a un escalamiento industrial.

Referencias

- Álvarez, D.; Llin, L.; Mellor, A.; Paul, D.; Ekins, N. (2017). "ITO and AZO films for low emissivity coatings in hybrid photovoltaic thermal applications". EE. UU: Elsevier.
- Amin, G. (2012). "ZnO and CuO nanostructures: Low temperatura growth, characterization, their optoelectronic and sensing applications". Suecia: Linkopings Universitet.
- Askeland, D.; Fulay, P.; Bhattacharya, D. (2010). "Essentials of materials science and engineering". 2da ed. EE.UU: Cengage Learning.
- Balaprakash, V.; Gowrisankar, P.; Sudha, S. (2016). "Effect of aluminum doping on the structural, morphological, electrical and optical properties of ZnO thin films prepared by sol-gel dip coating". Indian Journal of Pure and Applied Physics.
- Boonyopakorn, N.; Rangkupan, R.; Osotchan, T. (2017). "Preparation of aluminum doped zinc oxide targets and RF magnetron sputter thin films with various aluminum doping concentrations". Tailandia: Prince of Songkla University.
- Bosch, R. (2005). "Manual de la técnica del automóvil". 4ta ed. Alemania: Bosch.
- Bülow, H. (2001). "Energy-efficient window systems: Effects on energy use and daylight in buildings". Sweden: Lund University.
- Çengel, Y. (2007). "Transferencia de calor y masa: Un enfoque práctico". 3ra ed. México: McGraw Hill.
- Caguazango, M. D. (2018). "Desarrollo de un óxido conductor transparente tipo AZO basado en diferentes modos de operación del método de depósito por capa atómica". México: Centro de Investigación en Materiales Avanzados.

- Cullity, B. (1978). "Elements of X-Ray diffraction". 2da ed. EE.UU: Addison-Wesley Publishing.
- De Buen Rostro, O. (2013). "La importancia de los edificios como usuarios de energía y las acciones de la CONUEE". CONUEE.
- Dhakal, T.; Vanhart, D.; Christian, R.; Nandur, A. (2012). "Growth morphology and electrical/optical properties of Al doped ZnO thin films grown by atomic layer deposition". Journal of Vacuum Science and Technology.
- Ding, G.; Clavero, C. (2017). "Silver-Based Low-Emissivity Coating Technology for Energy-Saving Window Applications". DOI: 10.57772/67085.
- Ding, G.; Le, M. (2015). "Low emissivity (low-E) coating technologies for energy saving window applications". EE.UU: Intermolecular Inc.
- Dixon, S.; Scalon, D.; Carmalt, C.; Parkin, I. (2016). "n-Type doped transparent conducting binary oxides: and overview". Royal Society of Chemistry.
- Fox, M. (2010). "Optical properties of solids". 2da ed. Oxford University Press.
- Gaddam, V.; Kumar, R.; Parmar, M.; Yaddanapudi, G.; Nayak, M.; Rajanna, K. (2015). "Morphology controlled synthesis of Al doped ZnO nanosheets on Al alloy substrate by low-temperature solution growth method".
- Garzón, C. (2015). "Incidencia y aporte del vidrio bioclimático en las edificaciones sostenibles y amigables con el medio ambiente". Colombia: Universidad de la Salle.
- Genevée, P.; Donsanti, F.; Renou, G.; Lincot, D. (2012). "Study of the aluminum doping of zinc oxide films prepared by atomic layer deposition at low temperature". Francia: Elsevier.
- Giménez, M. (2011). "Alternativas para la mejora de la eficiencia energética de los acristalamientos: los vidrios dinámicos". España: Universidad Politécnica de Madrid.

- Gläser, H. (2008). "History of the development and industrial production of low thermal emissivity coatings for high heat insulating glass units". Germany: Optical Society of America.
- Gong, S.; Choi, Y.; Kim, H.; Park, C.; Park, H.; Jang, J.; Chang, H.; Yeom, G. (2013). "Aluminum doped zinc oxide formed by atomic layer deposition for use as anodes in organic light emitting diodes". Science and Technology of Materials, Interfaces and Processing.
- González, Ma. (2008). "Fotodegradación de productos plásticos elaborados con polietileno lineal de baja densidad". Tesis de doctorado. México: Centro de Investigaciones en Óptica.
- Hernández, H.; López, E.; Martínez, E.; Turrubiartes, M.; Vidal, M. (2017). "Growth of HfO₂/TiO₂ nanolaminates by atomic layer deposition and HfO₂-TiO₂ by atomic partial layer deposition". American Institute of Physics.
- Hernández, S. (2014). "Preparación y caracterización de películas delgadas de ZnO y ZnO:Al por la técnica de rocío pirolítico para su aplicación en celdas solares". México: Instituto Politécnico Nacional.
- Hou, Q.; Meng, F.; Sun, J. (2013). "Electrical and optical properties of Al-doped ZnO and ZnAl₂O₄ films prepared by atomic layer deposition". China: Springer.
- Huang, S.; Wang, Z.; Xu, J.; Lu, D.; Yuan, T. (2007). "Determination of optical constants of functional layer of online Low-E glass based on the Drude theory". China: Elsevier.
- Iturriaga, A. (2008). "La ventana: análisis y estrategias respecto a la energía solar". España: Universidad Politécnica de Cataluña.
- Kaiser, N.; Pulker, H. (2003). "Optical interference coatings". Germany: Springer.
- Kewei, S.; Xiufeng, T.; Yang, C.; Jin, D. (2018). "Preparation and performance of low-emissivity Al-doped ZnO films for energy-saving glass".

- Kim, J.; Bae, S.; Yang, H.; Hwang, J. (2010). "Electrical and optical properties of zinc oxide thin films deposited using atomic layer deposition".
- Lee, D.; Kim, H.; Kwon, J.; Choi, H.; Kim, s.; Kim, K. (2011). "Structural and electrical properties of atomic layer deposited Al doped ZnO films". *Advanced Functional Materials*.
- Leftheriotis, G.; Yianoulis, P. (2012). "Glazing's and Coatings". Grecia: Universidad de Patras.
- Li, S. (2008). "Optimization of precursor pulsing in atomic layer deposition". Finland: Helsinki University of Technology.
- Liu, H.; Liu, Y.; Xiong, P.; Chen, P.; Li, H.; Hou, J.; Kang, B.; Duan, Y. (2017). "Aluminum-doped zinc oxide transparent electrode prepared by Atomic Layer Deposition for organic light emitting devices". *IEEE Transactions on Nanotechnology*.
- Luka, G.; Krajewski, T.; Witkowski, B.; et al (2011). "Aluminum-doped zinc oxide films grown by atomic layer deposition for transparent electrode applications". Poland: Springer.
- Management Journal. (2018). Fuente: <https://managementjournal24.com/142891/low-e-glass-market-business-opportunities-current-trends-market-forecast-global-industry-analysis-by-2023/>
- Martín, R; Martínez, J.; Malats, A. (1998). "Recubrimientos espectralmente selectivos sobre vidrios arquitectónicos: recubrimientos de baja emisividad".
- Martínez, F.; Pérez, I. (2009). "Calibración de un espectrofotómetro UV-Visible y evaluación de la incertidumbre". Tesis de licenciatura. Nicaragua: Universidad Nacional Autónoma de Nicaragua (UNAN-León).
- Maslov, A.; Bakunov, M. (2018). "Temporal scattering of a graphene plasmon by a rapid carrier density decrease". EE. UU.; OSA Publishing.

- Melo, J. (2011). "Diseño y construcción de un sistema de medidas de Efecto Hall DC y AC". Colombia: Universidad Nacional de Colombia.
- Mercado, A.; Martínez, M.; Favila, F.; García, A. (2016). "Historia y evolución de la industria de semiconductores y la integración de México en el sector". México: Universidad Autónoma de Ciudad Juárez.
- Miao, D.; Jiang, S.; Shang, S.; Chen, Z. (2014). "Effect of heat treatment on infrared reflection property of Al-doped ZnO films". China: Elsevier.
- Montero, J. (2013). "Óxido de estaño dopado con antimonio y otros materiales relacionados con la conversión y ahorro de energía". España: Universidad Complutense de Madrid.
- Morales, L. (2017). "El vidrio en la edificación. Propiedades, aplicaciones y estudios de fracturas en casos reales". España: Universitat Politècnica de Catalunya.
- Mordor Intelligence. (2018). "Low-e glass and coatings market". Fuente: <https://www.mordorintelligence.com/industry-reports/low-e-glass-and-coatings-market>
- Moshe, H.; Mastai, Y. (2013). "Atomic Layer Deposition on self-assembled monolayers". DOI: 10.5772/54814.
- Muiva, C.; Sathiaraj, T.; Maabong, K. (2010). "Effect of doping concentration on the properties of aluminium doped zinc oxide thin films prepared by spray pyrolysis for transparent electrode applications". Botswana: Elsevier.
- National Aeronautics and Space Administration, Science Mission Directorate. (2010). "Infrared Waves". NASA Science website: http://science.nasa.gov/ems/07_infraredwaves
- Pazos, N. (2006). "Tecnología de los metales y procesos de manufactura". Venezuela: Universidad Católica Andrés Bello.
- Pearson, C. (2009). "Manual del vidrio plano". 3ra ed. Argentina: CAVIPLAN.

- Pedrotti, F.; Pedrotti, L. (1993). "Introduction to Optics". 2da ed. EE.UU: Prentice-Hall International.
- Pereda, J. (2016). "Calibración para determinar composición proximal de la quinua usando la espectroscopía de transmitancia en el infrarrojo cercano". Perú: Universidad Nacional Agraria La Molina.
- Promateriales. (2018). "Ventanas y control solar: eficiencia y estética en un elemento".
Fuente:
<https://promateriales.com/ventanas-control-solar-eficiencia-estetica-elemento/>
- Puurunen, R. (2005). "Surface chemistry of atomic layer deposition: a case study for the trimethylaluminum/water process". Journal of Applied Physics.
- PyME Energy CheckUp. (2015). "¿Dónde gastamos más recursos?" Obtenida de:
<http://oficinas.ahorraenenergia.com/oficinas-y-energia/donde-gastamos-mas-recursos-energeticos/>
- Rodríguez, M.; Mance, H. (2009). "Cambio climático: lo que está en juego". Colombia: Foro Nacional Ambiental.
- Resnick, R.; Eisberg, R. (2008). "Física cuántica: átomos, moléculas, sólidos, núcleos y partículas". México: Editorial Limusa.
- Riley, C.; Kieu, T.; Smalley, J.; Pan, S. et al (2014). "Plasmonic tuning of aluminum doped zinc oxide nanostructures by atomic layer deposition". EE.UU: Rapid research letters.
- Rissman, J.; Kennan, H. (2013). "Low-Emissivity Windows". EE. UU; American Energy Innovation council.
- Sánchez, A.; Zúñiga, G.; Mazón, D.; Montiel, Z. (2018). "Recubrimientos de baja emisividad: escudos para combatir el calor". México: Red de Energía Solar.

- Saravanan, R. (2016). "Charge density and Structural characterization of Thermoelectric Material". EE.UU: Materials Research Forum.
- Sarkijarvi, S. (2014). "Atomic layer deposition growth of epitaxial zinc oxide". Aalto University.
- Senadim, E.; Sahin, H.; Kara, K.; Elagoz, S.; Esen, R. (2014). "XRD, XPS, and optical characterizations of Al-doped ZnO film grown on GaAs substrate". Turquía: Tubitak.
- SENER, CONUEE, AED, AIE, GIZ (2016). "Marco político de largo plazo para la eficiencia energética".
- Servicio Geológico Mexicano. (2018). "Anuario estadístico de la minería mexicana"
- Serkovic, L. (2010). "Estudio de películas ultradelgadas de moléculas orgánicas e inorgánicas: adsorción, estabilidad térmica, poder de frenado e intercambio de carga". Argentina: Universidad Nacional de Cuyo.
- Solís, P. (2011). "Modificación superficial de materiales de carbono: grafito y grafeno". España: Universidad de Oviedo.
- Song, J.; Mu, H.; Jiang, L.; Yin, G.; Yu, Z.; He, D. (2011). "The electrical and optical properties of Al doped ZnO thin films prepared by Atomic Layer Deposition". Suiza: Trans Tech Publications.
- Sung, K.; Tang, X.; Yang, C.; Jin, D. (2018). "Preparation and performance of low-emissivity Al-doped ZnO films for energy saving glass". China: Elsevier.
- Takeuchi, N. (2009). "Nanociencia y nanotecnología: La construcción de un mundo mejor átomo por átomo". México: Fondo de cultura económica.
- Tena, R. (2009). "El óxido de zinc: crecimiento cristalino mediante transporte en fase gaseosa y caracterización de propiedades físicas". España: Universitat de Valencia.

- Tilli, M.; Haapalinn, A. (2015). "Properties of silicon". EE. UU: William Andrew applied science publishers.
- Tipler, P.; Mosca, G. (2003). "Física para la ciencia y la tecnología". 5ta ed. Vol. 2. México: Editorial Reverté.
- Tippens, P. (2011). "Física: Conceptos y aplicaciones". 7ma ed. McGraw Hill.
- Tulzo, H.; Schneider, N.; Lincot, N.; Patriarcho, G.; Donsanti, F. (2018). "Impact of the sequence of precursor introduction on the growth and properties of atomic layer deposition Al-doped ZnO films". American Vacuum Society.
- Velasco, V. (2015). "Nanoestructuras multifuncionales de Fe-Au y Fe-Pt". España: Universidad Complutense de Madrid.
- Vendrell, M. (2002). "Óptica cristalina". GNU.
- Ventura, J. (2007). "Desarrollo de métodos analíticos medioambientalmente sostenibles por espectrometría FTIR". España: Universitat deValencia.
- Vidal, L. (2006). "Diseño y construcción de un Sistema de medidas de efecto Hall basado en la técnica de Van Der Pauw". Colombia: Universidad Nacional de Colombia.
- Wai, R. (2015). "Optical and electrical properties of aluminum-doped ZnO". China: Hong Kong Baptist University.
- Weckman, T.; Laasonen, K. (2016). "Atomic Layer Deposition of Zinc Oxide: Diethyl zinc reactions and surface saturation from first principles". ACS publications.
- Whitman, K. (2016). "Important concepts in E and M: Conductors, insulators, semiconductors". Fuente: <https://www.uni-weimar.de/kunst-und-gestaltung/wiki/images/Conductors,insulators,semiconductors.pdf>
- Yuste, M.; Galindo, R.; Carvalho, S.; Albella, J.; Sánchez, O. (2011). "Improving the visible transmittance of low-e titanium nitride based coatings for solar thermal applications". España: Elsevier.

Zhai, C.; Zhang, R.; Chen, x.; Zheng, Y.; Wang, S.; Liu, J.; Dai, N.; Chen, L. (2016). "Effects of Al doping on the properties of ZnO thin films deposited by Atomic Layer Deposition". China: Springer

Anexos

A. Infraestructura disponible para desarrollar el proyecto.

Para el proyecto de la presente tesis, se tuvo acceso a los siguientes equipos en el Centro de Investigación de Materiales Avanzados (CIMAV) unidad Monterrey:

- ALD TF 200, Beneq.
- Espectrofotómetro UV-Vis-NIR Cary 5000, Agilent.
- Filmetrics.
- Microscopio de fuerza atómica (AFM) MFP3D-SA, Asylum Research.
- Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) de Emisión de Campo Modelo Nova NanoSEM 20, FEI.
- Difractómetro de Rayos-X (XRD), Panalytical Empyrean.
- Espectroscopia de Fotoelectrones emitidos por Rayos X (XPS) Escalab 250Xi, Thermofisher.

En el Centro de Innovación, Investigación y Desarrollo en Ingeniería y Tecnología (CIIDIT) de UANL se tiene:

- Sistema de medición del efecto Hall ECOPIA HMS -300.

Y en el Centro de Investigación y de Estudios Avanzados (Cinvestav) de IPN, Unidad Querétaro:

- Espectrofotómetro de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR) Spectrum GX, Perkin Elmer.

B. Ficha cristalográfica utilizada en la caracterización estructural.

Ficha cristalográfica de ZnO tipo wurtzita.

Pattern: PDF 00-036-1451 Radiation: 1,54060 Quality: Star (*)

Formula		Zn O		d	2 θ	I	h	k	l
Name		Zinc Oxide		2,81430	31,770	57	1	0	0
Name (mineral)		Zincite, syn		2,60332	34,422	44	0	0	2
Name (common)		zinc white, chinese white		2,47592	36,253	100	1	0	1
				1,91114	47,539	23	1	0	2
				1,62472	56,603	32	1	1	0
				1,47712	62,864	29	1	0	3
				1,40715	66,380	4	2	0	0
				1,37818	67,963	23	1	1	2
				1,35825	69,100	11	2	0	1
Lattice:		Hexagonal		1,30174	72,562	2	0	0	4
S.G.:		P63mc (186)		1,23801	76,955	4	2	0	2
Mol. weight =		81,38		1,18162	81,370	1	1	0	4
Volume [CD] =		47,62		1,09312	89,607	7	2	0	3
Dx =				1,06384	92,784	3	2	1	0
Dm =				1,04226	95,304	6	2	1	1
I/Icor =		-1,000		1,01595	98,613	4	1	1	4
a =	3,24982	alpha =		0,98464	102,946	2	2	1	2
b =		beta =		0,97663	104,134	5	1	0	5
c =	5,20661	gamma =		0,95561	107,430	1	2	0	4
a/b =	1,00000	Z =	2	0,93812	110,392	3	3	0	0
c/b =	1,60212			0,90694	116,279	8	2	1	3
				0,88256	121,572	4	3	0	2
				0,86768	125,188	1	0	0	6
				0,83703	133,932	3	2	0	5
				0,82928	136,521	1	1	0	6
				0,82370	138,513	2	2	1	4
				0,81247	142,918	3	2	2	0
<p>Additional Patterns: To replace 00-005-0664 (5). See PDF 01-075-1526 Color: Colorless General Comments: The structure was determined by Bragg (1) and refined by Abrahams, Bernstein (2) Powder Data: References to other early patterns may be found in reference (5) Polymorphism/Phase Transition: A high pressure cubic NaCl-type of ZnO is reported by Bates et al. (3) and a cubic, sphalerite type is reported by Radzewski, Schicht (4) Sample Source or Locality: The sample was obtained from the New Jersey Zinc Co., Bethlehem, Pennsylvania, USA Temperature of Data Collection: The approximate temperature of data collection was 299 K Unit Cell Data Source: Powder Diffraction</p>									
<p>Structure Publication: Acta Crystallogr., Sec. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem. Detail: volume 25, page 1233 (1969) Authors: 2. Abrahams, S., Bernstein, J. Publication: Philos. Mag. Detail: volume 39, page 647 (1920) Authors: 1. Bragg, W. Primary Reference Publication: Powder Diffraction Detail: volume 1, page 76 (1986) Authors: McMurdie, H., Morris, M., Evans, E., Paretzkin, B., Wong-Ng, W.,</p>									
Radiation:		CuK α 1		Filter:		M			
Wavelength:		1,54060		d-spacing:					
SS/FOM:		129,6 (0,0072;29)							

C. Productos obtenidos.

A partir de este trabajo de investigación, además de la presente tesis se obtuvo un artículo de divulgación publicado por la Red de Energía Solar de CONACYT:

Sánchez, A.; et al, (2018). “Recubrimientos de baja emisividad: escudos para combatir el calor”. México: Red de Energía Solar.

●● Red de Energía Solar ●●

Recubrimientos de baja emisividad: escudos para combatir el calor

A. S. Sánchez-Ovando¹, G. Zúñiga-Verdugo², D.A. Mazón-Montijo³, Z. Montiel- González⁴.

¹Facultad de Ingeniería en Nanotecnología División industrial, Universidad Tecnológica de Querétaro (UTEQ), Santiago de Querétaro, Querétaro de Arteaga, 76148, México. ²Facultad de Ingeniería, Arquitectura y Diseño, Universidad Autónoma de Baja California (UABC), Ensenada, Baja California, 21100, México. ³CONACYT-Centro de Investigación e Innovación Tecnológica, Instituto Tecnológico de Nuevo León, Tecnológico Nacional de México, Apodaca, N. L. 66629, México. ⁴CONACYT-Centro de Investigación de Materiales Avanzados, S. C., Unidad Monterrey, Apodaca, N. L. 66628, México.