

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



**“DISEÑO Y FABRICACIÓN DE UN FILTRO DE BAJA EMISIVIDAD
TÉRMICA CON COBRE”**

TESIS

PARA CUBRIR LOS REQUISITOS NECESARIOS PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO EN NANOTECNOLOGÍA

PRESENTA:

DIEGO GERMAIN MEJÍA GONZÁLEZ

DIRECTORES:

DRA. NOEMI ABUNDIZ CISNEROS

M.I. GUILLERMO AMAYA PARRA

ENSENADA, BAJA CALIFORNIA, MÉXICO, 7 DE NOVIEMBRE DE 2019.

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

**DISEÑO Y FABRICACIÓN DE UN FILTRO DE BAJA EMISIVIDAD
TÉRMICA CON COBRE**

TESIS

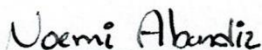
**PARA CUBRIR LOS REQUISITOS NECESARIOS PARA OBTENER EL
TÍTULO DE**

INGENIERO EN NANOTECNOLOGÍA

PRESENTA:

DIEGO GERMAIN MEJIA GONZALEZ

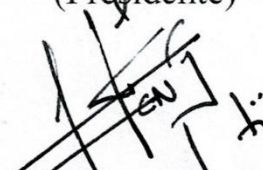
Aprobada por:



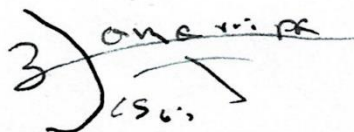
Dra. Noemi Abundiz Cisneros
Director
(Presidente)



M.I. Guillermo Amaya Parra
Co-director
(Secretario)



Dr. Enrique Efrén García Guerrero
Sinodal
(Vocal)



Dr. José de Jesús Zamarripa Topete
Sinodal
(Vocal)



Dr. Roberto Sanginés de Castro
Sinodal
(Vocal)

Resumen

En este trabajo de tesis se realizó un filtro óptico de baja emisividad térmica, este tipo de filtros tienen la propiedad de reflejar la radiación infrarroja proveniente del sol que provoca que los objetos se calienten. El desarrollo del filtro se dividió en dos partes, inicialmente se simuló la respuesta óptica del filtro en el software OpenFilters para encontrar los materiales que formarían parte del apilamiento multicapa, del diseño se obtuvieron tres filtros con la siguiente estructura $\text{BK7/TiO}_2/\text{Cu/SnO}_2$, $\text{BK7/SnO}_2/\text{Cu/TiO}_2$ y $\text{BK7/TiO}_2/\text{Cu/TiO}_2$, obteniendo para todos los filtros porcentajes de transmitancia por arriba del 80% en el rango visible (400-770 nm), y por debajo del 20% en el rango infrarrojo (770 nm-2500 nm). Los tres filtros se fabricaron por medio de la técnica de erosión iónica con magnetrón, técnica que se monitoreo en tiempo real con elipsometría espectroscópica y espectroscopía óptica de emisión, la respuesta óptica de los filtros fabricados se midió por medio de espectrofotometría UV-VIS-IR, se obtuvieron los espectros de transmitancia correspondientes a cada filtro, los tres alcanzaron valores de transmitancia cercanos al 75% en el rango visible y menores al 10% en el rango infrarrojo. Se realizaron pruebas de envejecimiento para observar el cambio que presentaba el filtro después de uno y dos meses de la síntesis, la diferencia en el rango visible fue menor al 6% y menor al 23% en el rango infrarrojo. Se sometieron los filtros a temperaturas de entre 25°C y 100°C, observándose un incremento en la transmitancia al aumentar la temperatura, pasando de 68.65% (25°C) a 75.72% (100°C) en los 700 nm. Los filtros con una capa externa de TiO_2 presentaron una mejor durabilidad, debido a una mayor adherencia del TiO_2 en comparación del SnO_2 en la capa externa, cuyo material presentó un desprendimiento de la película intermedia de Cu, cambio que se observó por medio de un microscopio óptico.

Abstract

In this thesis work an optical filter of low emissivity was made, these filters have the property of reflecting the infrared radiation coming from the sun that causes the objects to heat up. The development of the filter was divided in two parts, initially the optical response of the filter was simulated in OpenFilters software to find the materials that would be part of the multilayer stack, three filters were obtained with the following structure: BK7/TiO₂/Cu/SnO₂, BK7/SnO₂/Cu/TiO₂ and BK7/TiO₂/Cu/TiO₂, obtaining for all filters transmittance percentages above 80% in the visible range (400-770 nm), and below 20% in the infrared range (770-2500 nm). The three filters were manufactured by means of the technique of ionic erosion with magnetron, technique that was monitored in real time with spectroscopic ellipsometry and optical emission spectroscopy, the optical response of the manufactured filters were measured by spectrophotometry UV-VIS-IR, the transmittance spectra corresponding to each filter were obtained, the three filters reached transmittance values close to 75% in the visible range and less than 10% in the infrared range. Ageing tests were performed to observe the change in the filter after one and two months of synthesis, the difference in the visible range was less than 6% and less than 23% in the infrared range. The filters were subjected to temperatures between 25°C and 100°C, and an increase in transmittance was observed as the temperature increased, going from 68.65% (25°C) to 75.72% (100°C) in the 700nm. The filters with an external TiO₂ layer presented a better durability, due to a greater adherence of TiO₂ compared to SnO₂ in the external layer, whose material presented a detachment of the intermediate Cu film, change that was observed by means of an optical microscope.

Dedicatoria

A mi familia

Agradecimientos

A mi directora de tesis, la Dra. Noemi Abundiz Cisneros, gracias por la oportunidad que me dio al aceptarme como su estudiante, también por su paciencia, tiempo, confianza y asesoramiento necesarios para la realización de este trabajo de tesis

A mi codirector, M.I. Guillermo Amaya Parra por la beneficiosa contribución en este proyecto y su constante apoyo a lo largo de mi carrera profesional.

Agradezco a los miembros de mi comité, Dr. Enrique Efrén García Guerrero, Dr. José de Jesús Zamarripa Topete y al Dr. Roberto Sanginés de Castro, por los valiosos consejos en la escritura de esta tesis.

Agradezco al Centro de Nanociencias y Nanotecnología de la Universidad Autónoma de México (CNYN-UNAM) por permitirme hacer uso de sus instalaciones. A cada uno de los integrantes del laboratorio de Síntesis y Análisis Óptico de Materiales (SAOM-Lab), especialmente al Dr. Roberto Machorro Mejía por permitirme formar parte de su apreciado equipo.

Gracias al proyecto CONACyT CB-2015-254494, PAPIIT-UNAM IT101017 el cual financió la parte experimental de este trabajo de tesis.

También agradezco a los compañeros que conocí a lo largo de mi carrera: Lorena Cruz, Norma Cota, Marimar Rodríguez, Andrea Cervantes, Marlen Valadez y Andrea Bernal. Quienes hicieron de mi estancia en la universidad muy amena y solidaria.

Agradezco inmensamente a mi familia, a mis padres por su esfuerzo y por impulsarme a vivir mis sueños.

Contenido

Resumen.....	2
Abstract	3
Dedicatoria	4
Agradecimientos	5
Lista de Tablas	8
Lista de figuras	8
1. Introducción	11
2. Antecedentes	14
3. Marco Teórico	16
3.1. Filtros Ópticos	16
3.2. Rendimiento energético en ventanas	16
3.3. Filtro de Baja Emisividad Térmica	17
3.4. Interferencia Óptica en Películas Delgadas.....	19
3.4.1. Coeficientes de reflexión (r) y transmisión (t)	19
3.5 Recubrimiento antirreflejante.....	24
3.6 Superficies Metálicas.....	25
3.7 Métodos de síntesis de películas delgadas	27
3.8 Técnica erosión iónica	27
3.8.1 Erosión iónica con magnetrón	29
3.8.2 Erosión iónica reactiva	30
3.9 Técnicas de caracterización.....	31
3.9.1 Elipsometría.....	31
3.9.2 Espectrofotometría	35
3.9.3 Espectrofotometría óptica de emisión (OES)	36
4. Hipótesis y objetivos	38
4.1. Hipótesis.....	38
4.2. Objetivo General	38
4.3. Objetivos específicos.....	38

5.	Materiales y métodos	39
5.1.	Diseño de filtros ópticos.....	39
5.2.	Descripción de la cámara de vacío y sus componentes.	39
5.2.1.	Bombas y medidor de vacío.	39
5.2.2.	Gases utilizados y controladores para flujo de gas.	41
5.2.3.	Fuente DC, cañones y blancos.....	41
5.3.	Descripción del sistema de monitorización durante el depósito.....	41
5.3.1.	Elipsometría espectroscópica.....	41
5.3.2.	Espectroscopia óptica de emisión.....	42
5.4.	Descripción del equipo utilizado para la caracterización posterior al depósito.	45
5.4.1.	Espectrofotometría UV-Vis- NIR.....	45
5.5.	Metodología para la fabricación de filtros de baja emisividad térmica.....	46
6.	Resultados	49
6.1.	Diseño.....	49
6.2.	Síntesis de películas delgadas individuales	56
6.2.1.	Condiciones de depósito determinadas por elipsometría.	56
6.2.2.	Elipsometria de películas individuales	57
6.3.	Síntesis y caracterización de filtros Low-E con cobre.....	60
6.3.1.	Elipsometría.....	61
6.3.2.	Espectrofotometría UV-VIS-IR.....	61
6.3.3.	Pruebas de envejecimiento.....	63
6.3.4.	Microscopia óptica	67
6.3.5.	Pruebas térmicas.....	68
6.3.6.	Color de los filtros fabricados.....	69
6.3.7.	Pruebas térmicas en el exterior del filtro LE1	71
7.	Conclusiones.....	72
8.	Referencias.....	74
9.	Apéndice A	77
9.1.	Procedimiento durante el deposito	77
9.1.1.	Apilamiento TiO ₂ /Cu/TiO ₂	77
9.1.2.	Apilamiento TiO ₂ /Cu/SnO ₂	79
9.1.3.	Apilamiento SnO ₂ /Cu/TiO ₂	79

Lista de Tablas

Tabla 1. Transmitancias obtenidas en la región del visible e IR en Open Filters de 3 apilamientos.	52
Tabla 2. Porcentajes de transmitancia en el rango visible e infrarrojo para filtros Low-E comerciales.	54
Tabla 3. Coordenadas de transmitancia y reflectancia en el diagrama de CIE para los filtros diseñados.	55
Tabla 4. Condiciones óptimas para el depósito de TiO_2 , SnO_2 y Cu.	56
Tabla 5. Propiedades obtenidas mediante el ajuste de los parámetros elipsométricos con un modelo óptico de EMA y osciladores para TiO_2	58
Tabla 6. Valores de transmitancia obtenidos experimentalmente.....	62
Tabla 7. Porcentaje de diferencia entre los espectros de transmitancia obtenidos con un mes de diferencia.....	64
Tabla 8. Porcentaje de diferencia entre los espectros de transmitancia obtenidos con dos meses de diferencia.....	66
Tabla 9. Valores de transmitancia obtenidos experimentalmente en las pruebas de temperatura.	69
Tabla 10. Temperaturas registradas al irradiar la muestra de cartón.	71

Lista de figuras

Figura 1 Funcionamiento de un filtro de baja emisividad térmica aplicado sobre ventanas [16]....	12
Figura 2. Ventas de ventanas residenciales en EE. UU. por año.	13
Figura 3. Ejemplos de filtros ópticos: a) Lente con recubrimiento antirreflejante b) Vidrios tintados [38].	16
Figura 4. Reflectancia de películas de aluminio, cobre, oro, rodio y plata en función de la longitud de onda de 0.2 a $10\mu\text{m}$ [37]	18
Figura 5. Reflexión y refracción en una interfaz entre dos medios ópticos. Los rayos incidentes, reflejados y refractados se muestran en el plano de incidencia [47].	20

Figura 6. Rayos incidentes, reflejados y transmitidos en una interfaz (plano xy) cuando el campo eléctrico es a) perpendicular al plano de incidencia ($\perp$) b) paralelo al plano de incidencia ($\parallel$) [47].	21
Figura 7. Interferencia óptica en una película delgada formada sobre un sustrato [50].	23
Figura 8 Recubrimiento antirreflejante de cuarto de onda[43]	25
Figura 9. Representación de algunos de los procesos generados por el impacto iónico durante el bombardeo [46].	27
Figura 10. Esquema básico de un sistema de erosión iónica [47]	28
Figura 11. Esquema en donde se representa la orientación de las líneas de campo magnético en un diseño sencillo de un sputtering magnetrón balanceado [47].	30
Figura 12. Curva de histéresis de la tasa de depósito al variar el flujo de gas reactivo.	31
Figura 13. Principio de medición de elipsometría, por medio de propagación de ondas electromagnéticas polarizadas [51].	32
Figura 14. Modelos ópticos: a) película uniforme sobre sustrato; b) película inhomogénea sobre sustrato; c) película con interfaz rugosa sobre sustrato; d) múltiples películas sobre sustrato.	33
Figura 15. Esquema de los componentes básicos de un detector [59].	36
Figura 16. Emisión de un fotón al cambiar de energía un electrón dentro de un átomo.	37
Figura 17. Vista frontal de la cámara de vacío [14].	40
Figura 18. Vista lateral de la cámara de vacío [14].	40
Figura 19. Espectro de emisión durante el depósito de Cu.	43
Figura 20. Espectro característico durante el depósito de SnO_2 .	44
Figura 21. Patrón de colores utilizado en Plasmonitor para etiquetar las pendientes.	44
Figura 22. Captura de pantalla adquirida del software “Plasmonitor”, se muestra el espectro obtenido durante el depósito de una película de SnO_2 .	45
Figura 23. Diagrama de flujo del procedimiento para preparar la cámara antes de un depósito.	48
Figura 24. Simulación en Open Filters para películas delgadas de diferentes metales nobles: a) Transmitancia (izquierda) y b) reflectancia (derecha).	49
Figura 25. Espectros de transmitancia simulados en Open Filters correspondientes a películas delgadas de cobre a diferentes grosores.	50
Figura 26. Apilamiento de los filtros diseñados mediante Open Filters a) LE1, b) LE2 y c) LE3.	51
Figura 27 Transmitancias de LE1, LE2, y LE3 en el rango de 300 al 2500 nm.	53
Figura 28. a) Reflectancia de los filtros diseñados y del sustrato BK7 b) Absorbancia de los filtros diseñados.	54

Figura 29. Grafica del CIE, donde se muestra el color en transmitancia y reflectancia para los tres filtros diseñados.	55
Figura 30. Comparación de los parámetros elipsométricos obtenidos experimentalmente y mediante el modelo óptico de Bruggeman.....	57
Figura 31. Comparación de las constantes ópticas obtenidas experimentalmente y mediante un modelo óptico.	59
Figura 32. Grosos experimentales correspondientes a los filtros: a) LE1, b) LE3 y c) LE2.	61
Figura 33. Comparación de la transmitancia obtenida experimentalmente y en la etapa de diseño para los filtros LE1, LE2 y LE3.	62
Figura 34. Comparación de espectros de transmitancia tomados con un mes de diferencia.	64
Figura 35. Comparación de espectros de transmitancia tomados con dos meses de diferencia.....	65
Figura 36. Envejecimiento para una película de Cu después de 6 meses su síntesis.	66
Figura 37. Imágenes de la superficie de los filtros fabricados, los filtros se observaron bajo el microscopio 2 meses después de la síntesis.	67
Figura 38. Transmitancia obtenida para el filtro LE1 al variar su temperatura.	68
Figura 39. Color de los filtros fabricados: a) LE1, b) LE2 y c) LE3.	70
Figura 40. Demostración del Filtro LE1 para aplicaciones de ventanas.....	70
Figura 41. Pruebas de térmicas realizadas en el exterior a) Filtro Low-E, b) Vidrio	71

1. Introducción

De acuerdo a estudios del año 2015 [1], un tercio de las reservas de petróleo, la mitad de las reservas de gas natural y el 80% de las reservas de carbón deben mantenerse intactas hasta el año 2050, con el fin de evitar que la temperatura media del planeta exceda los 2°C, la frontera estimada a partir de la cual los impactos del calentamiento global pueden ser realmente graves.

Por lo tanto, el uso de la energía no renovable debe reducirse drásticamente. Los edificios son grandes consumidores de energía, ya que los equipos como aire acondicionado, calefacción, iluminación y ventilación requieren grandes cantidades de energía, aproximadamente el 30-40% de la energía consumida en todo el mundo [2].

Las ventanas son un factor clave en la energía de los edificios, debido a que estas permiten la transferencia de calor entre ambientes interiores y exteriores. Durante el verano, las ventanas permiten que el calor pase en el edificio y durante el invierno, el calor escapa. Se estima que las ventanas son responsables del 40% de las pérdidas totales de energía de los edificios [3]–[5]. En los Estados Unidos, la Oficina Federal de Eficiencia Energética ha estimado que entre el 10 y el 25% de la pérdida de calor se debe a las ventanas de los edificios residenciales [6]. La pérdida de calor a través del vidrio de ventanas en el norte de China se aproxima al 40-50% de la carga de calefacción invernal [7]. Se considera que las ventanas energéticamente eficientes, son el primer paso para reducir el consumo de energía mediante la reducción de la transferencia de calor entre ambientes interiores y exteriores [8]–[11]

Atendiendo a esta situación energética, se han desarrollado filtros ópticos que pueden ser aplicados al vidrio de las ventanas tradicionales con el fin de disminuir el calor solar que se transmite a través de este y así reducir el consumo de energía. Los filtros ópticos se pueden construir mediante el apilamiento de recubrimientos de películas delgadas, el propósito de los filtros ópticos es alterar la reflexión, absorción y transmisión de las superficies de las componentes en las que se aplican los recubrimientos para conseguir el rendimiento óptico requerido, estos filtros pueden ser optimizados adecuadamente para una alta reflexión o transmisión en una longitud de onda deseada o un rango de longitudes de onda lo cual se consigue mediante el diseño del apilamiento multicapa es decir mediante la selección de los materiales y los espesores de cada capa [12]. Se pueden emplear recubrimientos que sean espectralmente selectivos para ser altamente transparentes en la región visible (380-760 nm) y contar con una alta reflectancia en la región espectral infrarroja

(800-2500 nm), estos recubrimientos aplicados a los vidrios de las ventanas ayudan a bloquear la transmisión de radiación infrarroja asociada al calor y se conocen como filtros ópticos de baja emisividad térmica o Low-E por su nombre en inglés (Low Emissivity), la Figura 1. muestra su funcionamiento al encontrarse en un clima frío y caliente [11], [13]–[15].

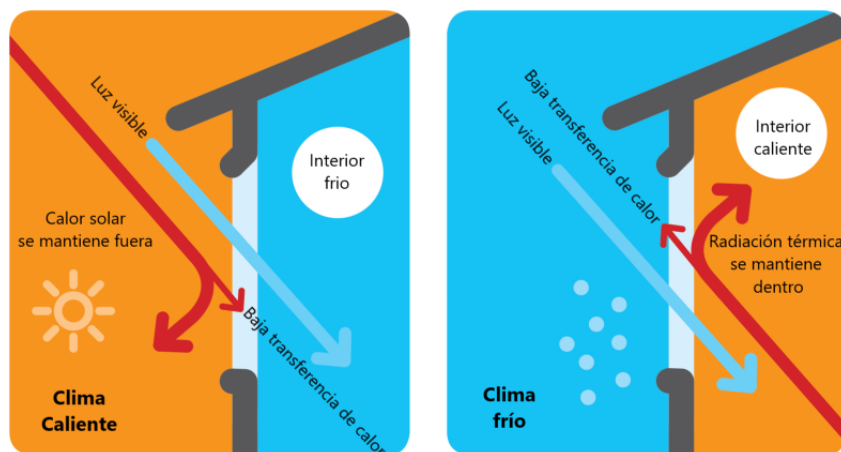


Figura 1 Funcionamiento de un filtro de baja emisividad térmica aplicado sobre ventanas [16]

Las ventanas que incorporan filtros de baja emisividad térmica proporcionan una herramienta para el ahorro energético en comparación con las ventanas tradicionales sin recubrimientos y han sido un éxito en el mercado. Desde su introducción a finales de la década de 1970, la venta de ventanas con filtros de baja emisividad térmica de vidrio ha venido en aumento hasta representar cerca del 90% de las unidades de vidrio aislante (UVA) vendidas, la mayoría de estas ventas corresponde a UVA conformadas por dos láminas de vidrio (ver Figura 2) [17].

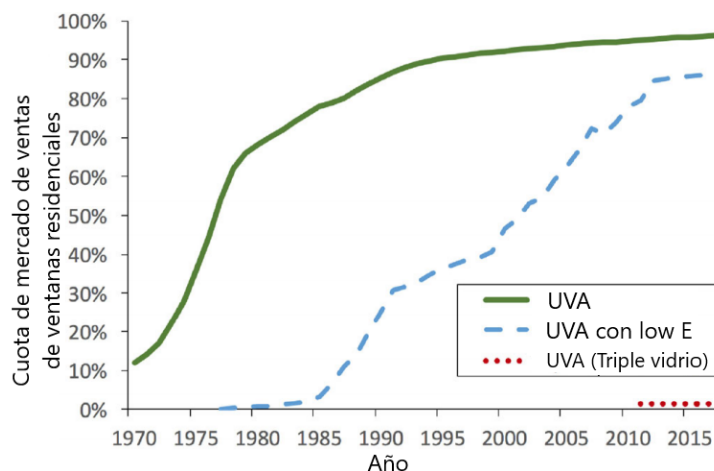


Figura 2. Ventas de ventanas residenciales en EE. UU. por año.

Como se observa en la Figura 2 las ventanas de baja emisividad (Low-E) con doble vidrio muestra un rápido aumento de introducción en el mercado, mientras que la cuota de mercado de ventanas con triple vidrio se estanca en torno al 1.4 %.

Comercialmente los filtros de baja emisividad térmica (Low-E) que incorporan las ventanas, son contruidos a base de películas delgadas de plata (Ag), la plata ha sido el material predilecto debido a sus buenas propiedades ópticas como son una alta transmitancia en el rango visible alcanzando valores cercanos al 90% y baja transmitancia en el rango infrarrojo menor al 20% [18].

El presente trabajo de tesis consiste en el desarrollo de un filtro de baja emisividad térmica con películas delgadas empleando cobre (Cu) como material alternativo a la plata (Ag) con la finalidad de elaborar filtros que sean más baratos y con propiedades similares a las de un filtro Low-E que actualmente se vende en el mercado. Se realizaron diseños con cobre (Cu), óxido de estaño (SnO_2) y óxido de titanio (TiO_2). Los filtros diseñados fueron fabricados por medio de la técnica de erosión iónica reactiva con magnetrón, y monitorizados de manera *in-situ* las propiedades ópticas de las películas delgadas mediante elipsometría espectroscópica y mediante espectroscopia óptica de emisión (OES) del plasma. Se realizó una comparación entre los modelos diseñados y los experimentales por medio de espectrofotometría en el rango ultravioleta, visible e infrarrojo, estas mediciones se realizaron a distintos periodos temporales y se aplicaron pruebas térmicas a distintas temperaturas para observar si existían cambios en las películas que afectaran su funcionamiento.

2. Antecedentes

El primer apilamiento multicapa sobre vidrio que fue capaz de reflejar selectivamente la radiación se remonta a 1958 [19], cuando fue reportado que películas delgadas de oro intercaladas con óxido de bismuto sobre un sustrato de vidrio presentaban alta transmisión en el rango visible y una alta reflexión de la radiación infrarroja cercana, desde entonces se han desarrollado una gran variedad de filtros ópticos que actúan como reflectores de calor, estos pueden ser contruidos mediante el apilamiento de películas delgadas metálicas y dieléctricas, en un filtro diseñado con tres capas sustrato/dieléctrico(inferior)/metal/dieléctrico(superior), la capa dieléctrica superior es utilizada para proteger la capa metálica del medio ambiente y también actúa como un recubrimiento antirreflejante para aumentar la transmitancia en el rango visible[13], [20], mientras que la capa dieléctrica inferior mejora la adhesión entre el sustrato y la capa metálica [21].

Actualmente, la mayoría de los filtros de baja emisividad térmica están hechos de plata (Ag), sin embargo, tiene un alto precio en comparación con otros metales. Se han realizado estudios sobre los efectos de la humedad en recubrimientos para filtros de baja emisividad a base de plata, ya que es importante evitar el exceso de aire y humedad que provocan su oxidación. Un problema de los filtros Low-E contruidos con recubrimientos de películas delgadas de plata y óxido de zinc (ZnO), con la estructura ZnO/Ag/ZnO, son los puntos blancos que aparecen como defectos en la superficie del recubrimiento debido a la exposición a la humedad. Estos puntos blancos suelen producirse porque la humedad penetra en la primera capa dieléctrica e induce la migración de la plata, lo que provoca que la capa superior de óxido se despegue [22]. La degradación inducida por la humedad ocurre generalmente cuando los sustratos de vidrio con recubrimientos se envían, almacenan, manipulan y cortan antes del montaje final [23].

De manera similar a la plata, el oro (Au) exhibe propiedades reflectivas en el rango infrarrojo [24], pero su potencial se ve reducido en gran medida por el alto precio. Por otro lado, el cobre (Cu) tiene una alta reflectividad de la radiación infrarroja y un bajo precio de mercado en comparación con la Ag y el Au, lo que lo convierte en una alternativa para la construcción de filtros ópticos de baja emisividad [13].

Aunque existen distintas técnicas para llevar a cabo este tipo de recubrimientos en filtros ópticos la técnica de erosión iónica o Sputtering es la más utilizada comercialmente para recubrimientos de películas delgadas, ya que esta técnica permite un control preciso del espesor y

permite recubrimientos de grandes áreas. Mediante la técnica de sputtering con magnetrón se han reportado apilamientos multicapa usando diversos materiales para aplicaciones de energía solar, se han fabricado exitosamente estructuras como: $\text{TiO}_2/\text{Cu}/\text{TiO}_2$ [13], $\text{TiO}_2/\text{TiN}/\text{TiO}_2$ [25], $\text{TiO}_2/\text{Ag}/\text{TiO}_2$ [26], $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Ag}$ [27] y $\text{SnO}_2/\text{Ag}/\text{SnO}_2$ [28]. En cuanto al monitoreo del proceso de sputtering, las técnicas de elipsometría espectroscópica y espectroscopia óptica de emisión (OES) han sido empleadas, la primera es utilizada para el obtener en tiempo real las propiedades ópticas, el grosor y los materiales constituyentes de las películas delgadas en crecimiento, y la segunda permite caracterizar el plasma durante la fase de limpieza del blanco en una atmosfera de argón, en donde, la estabilidad de la intensidad de una línea de argón es indicativo de un suficiente estado de limpieza del blanco [29], [30].

3. Marco Teórico

3.1. Filtros Ópticos

Los filtros ópticos son elementos de reflexión, transmisión y absorción que pueden ser transparentes en una región espectral bien definida o ser transparentes en todo el espectro visible como son los filtros antirreflejantes, pero con una baja reflexión. Todo depende de uso para el cual quieran ser utilizados. Estos son a menudo utilizados para remover componentes espectrales no deseadas de un haz de luz. Pueden ser clasificados de acuerdo a su rango espectral de transmisión (Filtros de banda estrecha, filtros de línea, filtros de banda ancha, filtros de borde, filtros de calor y filtros de densidad neutra) [31]. Los filtros ópticos se pueden construir a partir de recubrimientos o capas delgadas apiladas, formando una multicapa, estos recubrimientos pueden aplicarse sobre superficies para modificar la reflexión o transmisión de la luz como por ejemplo en ventanas [32].



Figura 3. Ejemplos de filtros ópticos: a) Lente con recubrimiento antirreflejante b) Vidrios tintados [38].

3.2. Rendimiento energético en ventanas

Las ventanas pueden ser una parte importante y costosa de cualquier proyecto de edificación. Se pueden vender con distintas propiedades, un color en específico, autolimpiables para edificios altos, con doble vidrio para evitar pérdidas térmicas o con solo vidrio. Estas últimas son una fuente importante de pérdida y ganancia de calor. Aproximadamente una cuarta parte de la carga de calefacción y refrigeración en una casa bien aislada es el resultado de la transferencia de calor a través de las ventanas [33].

Las ventanas modernas están diseñadas y construidas para el rendimiento energético. Por ejemplo, existen ventanas tienen doble acristalamiento, que consiste en dos paneles de vidrio separados por un pequeño espacio de aire o gas inerte. No son los dos vidrios los que reducen la

pérdida de calor, sino el espacio de aire entre ellos, ya que el aire es un mal conductor de calor y aislamiento sonoro [33].

Los fabricantes de ventanas a menudo llenan el espacio de aire con un gas inerte, típicamente argón. Los gases inertes conducen el calor en menor proporción que el aire, también se puede emplear el gas inerte criptón, aunque es considerablemente más caro que el argón y por lo tanto se utiliza sólo en las ventanas de alto rendimiento. Una de las desventajas de uso de gases inertes es que pueden filtrarse por los sellos de las ventanas, cuando las ventanas se fabrican en elevaciones más bajas, por ejemplo, a nivel del mar o se instalan en elevaciones más altas, por ejemplo, en zonas montañosas, la diferencia de presión puede hacer que los sellos fallen, dejando escapar los gases inertes [34].

En la industria los requisitos visuales tanto en la transmisión como en la reflectancia son muy estrictos con respecto a las ventanas. Estos requisitos pueden ser realizados por diferentes técnicas de síntesis y desarrollarse para grandes áreas. Los recubrimientos de ventanas pertenecen a un grupo más grande llamado recubrimientos arquitectónicos, que generalmente se utilizan para mejorar la impresión visual exterior [35]. Los recubrimientos de ventanas que ahorran energía han sido una aplicación comercialmente exitosa de la tecnología de recubrimiento óptico avanzada y a gran escala durante varias décadas [13].

3.3. Filtro de Baja Emisividad Térmica

Un desarrollo de gran importancia en el rendimiento de una ventana es el vidrio de baja emisividad (Low E). El vidrio de baja emisividad se fabrica aplicando una fina capa del orden de nanómetros o varias capas de plata apiladas intercaladas con materiales transparentes. Este recubrimiento metálico transparente permite que la luz visible pase a través de la ventana, pero bloquea la radiación de longitud de onda más larga, específicamente la radiación infrarroja (frecuencias relacionadas al intercambio térmico). Los recubrimientos de vidrio de baja emisividad pueden reflejar hasta el 90 por ciento de la energía calorífica de onda larga, mientras que permiten que la mayor parte de la luz visible pase.[34].

El ahorro de energía se obtiene de forma diferente según el clima local. En las zonas de clima cálido, los recubrimientos de baja temperatura funcionan mejor si se aplican a la superficie exterior, el recubrimiento debe reflejar la radiación solar térmica invisible para ahorrar energía eléctrica que, de otro modo, sería necesaria para el aire acondicionado o para mejorar el confort. En climas fríos,

los recubrimientos Low-E se aplican típicamente a la superficie interna, lo que evita que ocurra un intercambio térmico y el interior de la casa se enfríe [36].

La capa metálica es la que tiene la característica de ocurra un intercambio térmico En casos típicos, se trata de una película de metal noble de 10 a 40 nm de espesor la cual se encuentra intercalada entre dos películas dieléctricas de algún óxido metálico, que sean no absorbentes y que cuenten con grosores más grandes que el de las capas metálicas, esto ayuda a aumentar la transmitancia en el visible y ayudan a pasivar el metal, impidiendo que este se sulfata u oxide, según el caso, y pierdan sus propiedades en las longitudes de onda del infrarrojo [35]. Algunos metales exhiben una transmisión visual que gradualmente cambia a una alta reflectancia infrarroja con longitudes de onda más largas.

Dentro de los metales que aumentan su reflectancia en el rango infrarrojo se encuentran la plata, cobre, aluminio, oro y rodio. La reflectancia de películas delgadas de estos metales se muestra en la Figura 4 [37] en donde se observa a la plata con la mayor reflectancia en el rango de los 400 nm a 10 μm , a partir a 600 nm el cobre y el oro muestran una reflectancia equiparable a la película de la plata, siendo el aluminio y el rodio los materiales con la reflectancia más baja en el rango infrarrojo.

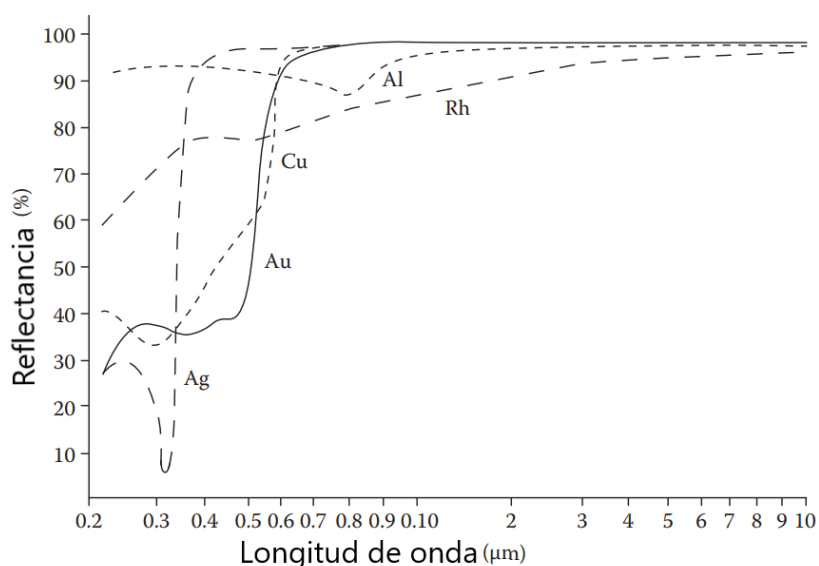


Figura 4. Reflectancia de películas de aluminio, cobre, oro, rodio y plata en función de la longitud de onda de 0.2 a 10 μm [37]

Sin embargo, no se puede emplear sólo películas delgadas metálicas como recubrimientos de baja emisividad debido a que la estabilidad del recubrimiento es pobre al encontrarse expuesto a

variaciones de temperatura, humedad y acidez presente normalmente en el ambiente. Es por esto que se utilizan otros materiales para complementar a las películas metálicas, por lo general se emplean películas delgadas de óxidos metálicos como el TiO_2 , InO_3 o SnO_2 con constantes ópticas convenientes para aumentar la transmisión en el rango visible, por lo general estos materiales son utilizados para la construcción de filtros antirreflejantes. En algunos casos se emplea un apilamiento de 3 a 7 películas para mejorar aún más el rendimiento óptico [35].

3.4. Interferencia Óptica en Películas Delgadas

Se conoce como interferencia a la superposición de dos o más ondas cuando éstas coinciden en el tiempo y el espacio [38]. El principio de superposición parte de la ecuación diferencial que describen a las ondas, la cual es una ecuación diferencial lineal. Si tenemos dos funciones que satisfacen la ecuación diferencial de manera individual, también se cumple que la suma de ambas funciones satisfaga la ecuación diferencial.

Parámetros como la fase y amplitud de las ondas van a determinar, si al sumarse estas producen una interferencia constructiva o destructiva, así como cambios en la reflectancia o en la transmitancia de la luz [39]. Se pueden emplear recubrimientos que sean altamente selectivos a luz que se encuentren dentro de un rango específico de longitudes de ondas, la selectividad va a depender del índice de refracción de las capas, sus espesores, el orden de las capas y el número total de capas del apilamiento. Además, es importante tomar en cuenta los índices de refracción del medio incidente y del sustrato.

3.4.1. Coeficientes de reflexión (r) y transmisión (t)

El cálculo de la transmitancia y la reflectancia forma parte rutinaria de la caracterización de películas delgadas. El haz de luz se puede ver como una onda electromagnética que entra en contacto con un sistema de película delgada, esta incide primero en la superficie de la película, y parte de esta onda se transmite y se refleja. El haz incidente, que es reflejado y refractado, se encuentran en un plano que se llama plano de incidencia (ver Figura 5).

Las ecuaciones de Fresnel describen la fracción de energía incidente transmitida o reflejada en una superficie plana. Estas cantidades dependerán no sólo del cambio en el índice de refracción y el ángulo de incidencia en la superficie, sino también de la polarización de la luz incidente.

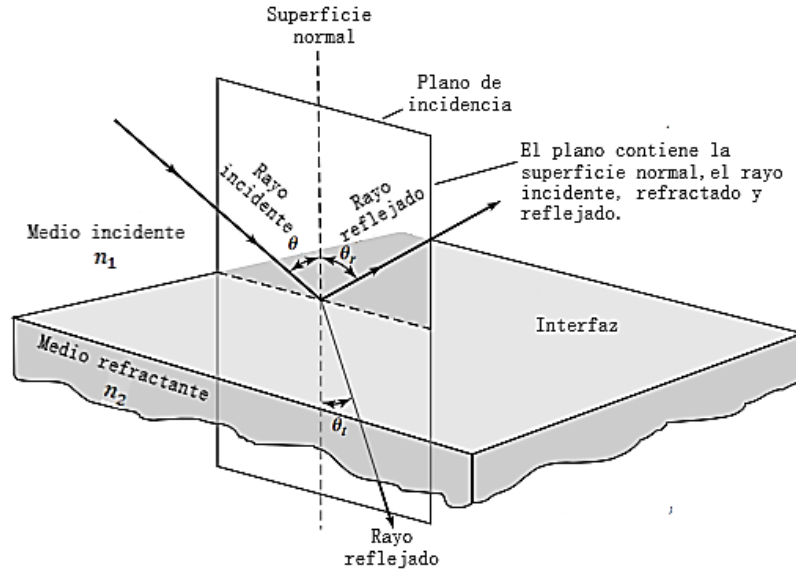


Figura 5. Reflexión y refracción en una interfaz entre dos medios ópticos. Los rayos incidentes, reflejados y refractados se muestran en el plano de incidencia [47].

Si la dirección de oscilación de las ondas de luz es completamente aleatoria, la luz se denomina luz no polarizada (o luz natural), cuando los campos eléctricos de las ondas de luz se orientan en direcciones específicas, dicha luz se denomina luz polarizada. En la Figura 6 se muestran los rayos reflejados y refractados para dos casos de polarización lineal, cuando E está (a) en el plano de incidencia y (b) perpendicular a él. Los subíndices $\parallel$ y $\perp$ se refieren a la orientación del vector del campo eléctrico; para $\parallel$ el vector es paralelo al plano de incidencia (el plano que contiene el vector de propagación $\vec{k}$ y es normal a la interfaz), y para $\perp$ el vector es perpendicular.

Las ecuaciones de Fresnel para una onda electromagnética expresan la forma en que los coeficientes de reflexión y transmisión dependen de los ángulos de incidencia θ y de refracción θ_t , y de la polarización de la onda [40]. Las relaciones entre la amplitud de la onda reflejada y transmitida con la amplitud de la onda incidente están dadas por los coeficientes de reflexión y de transmisión [40]. Los coeficientes de reflexión $r_{\parallel}$ (ecuación 6) y transmisión $t_{\parallel}$ (ecuación 7), cuando E es paralelo al plano de incidencia, polarización p :

$$r_{\parallel} = r_p = \left(\frac{E_{rp}}{E_p} \right)_{\parallel} = \frac{n_2 \cos \theta - n_1 \cos \theta_t}{n_2 \cos \theta + n_1 \cos \theta_t} \quad (1)$$

$$t_{\parallel} = t_p = \left(\frac{E_{tp}}{E_p} \right)_{\parallel} = \frac{2n_1 \cos \theta_1}{n_2 \cos \theta + n_1 \cos \theta_t} \quad (2)$$

Los coeficientes de reflexión $r_{\parallel}$ (ecuación 8) y transmisión $t_{\perp}$ (ecuación 9), cuando E es perpendicular al plano de incidencia, polarización s.

$$r_{\perp} = r_s = \left(\frac{E_{rs}}{E_s} \right)_{\perp} = \frac{n_1 \cos \theta - n_2 \cos \theta_t}{n_1 \cos \theta + n_2 \cos \theta_t} \quad (3)$$

$$t_{\perp} = t_s = \left(\frac{E_{ts}}{E_s} \right)_{\perp} = \frac{2n_1 \cos \theta_1}{n_1 \cos \theta + n_2 \cos \theta_t} \quad (4)$$

Los subíndices p y s provienen del alemán parallel (paralelo) y senkrecht (perpendicular), que se refieren a la orientación relativa al plano de incidencia.

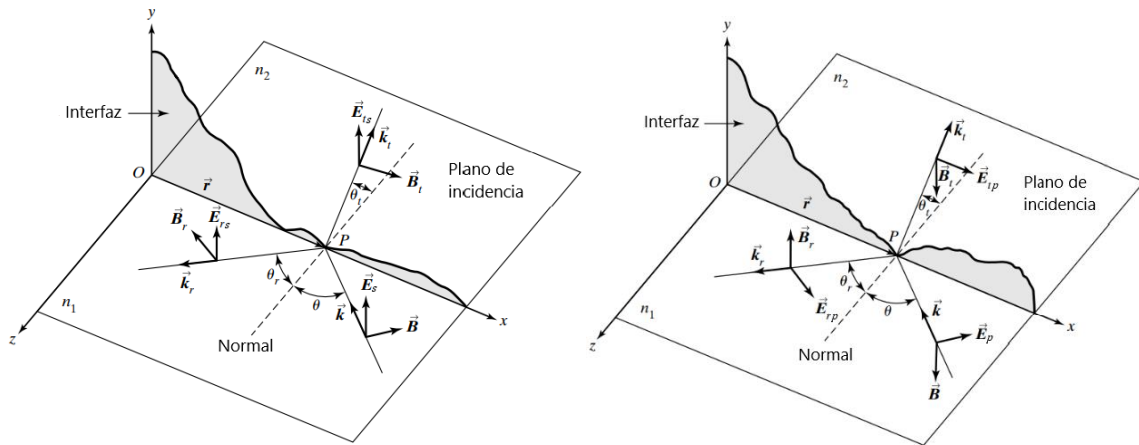


Figura 6. Rayos incidentes, reflejados y transmitidos en una interfaz (plano xy) cuando el campo eléctrico es a) perpendicular al plano de incidencia ($\perp$) b) paralelo al plano de incidencia ($\parallel$) [47].

Para una **incidencia normal** ($\theta = 0^\circ$), las magnitudes de los coeficientes de reflexión (r) y transmisión (t), conocidos como coeficientes de Fresnel, son independientes de la polarización y están dados por las ecuaciones 2 y 3:

$$r = \frac{E_r}{E} = \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \quad (5)$$

$$t = \frac{E_t}{E} = \frac{2n_1}{n_1 + n_2} \quad (6)$$

Siendo,

E_r es la amplitud del campo eléctrico de la luz reflejada

E_t es la amplitud del campo eléctrico de la luz transmitida

E es la amplitud del campo eléctrico de la luz incidente

Si el segundo medio es absorbente, se verá más adelante que n_1 es un número complejo, mientras que el medio desde el que se incide se puede considerar no absorbente, ya que la onda incidente se asume que viaja desde el infinito sin otras superficies que intervengan.

En el caso que ambos medios sean absorbentes, los índices de refracción correspondientes n_0 y n_1 son, al igual que el valor del coeficiente de reflexión, complejos y esto implica que los materiales absorben energía proveniente del haz de luz.

En muchos casos, es la reflexión y la transmisión en términos de potencia la que tiene mayor relevancia que los campos electromagnéticos, dado que las mediciones ópticas suelen ser de intensidad (en unidades de $\frac{W}{cm^2}$) no de intensidad de campo. El flujo de energía a través de una superficie se conoce como irradiancia [41].

En términos de luz reflejada y transmitida, el porcentaje de la irradiancia incidente que aparece en el haz de luz reflejado se denomina reflectancia y se representa para medios no absorbentes mediante la ecuación 4:

$$R = r^2 = \left(\frac{E_r}{E}\right)^2 \quad (7)$$

El porcentaje de la irradiancia incidente que aparece en el haz de luz transmitido es la transmitancia. En la ecuación 5 se tiene la expresión de la transmitancia la cual es más complicada porque el índice de refracción cambia, lo que significa que la dirección y la velocidad aparente a la que la luz viaja en el material también cambian.

$$T = \left(\frac{n_2}{n_1}\right) \left(\frac{\cos\theta_r}{\cos\theta}\right) t^2 \quad (8)$$

Para un sistema formado por una película delgada y un sustrato (ver Figura 7), la onda incidente puede interferir con una o más de las ondas que se reflejan desde las interfaces, este sistema se muestra en Figura 7 en donde n_1 es el índice de refracción del ambiente, n_2 , es el índice de refracción de la película delgada y n_3 es el índice de refracción del sustrato. Cuando la absorción de la luz en la película es baja, las ondas se reflejan en la superficie de la película y en la interfaz entre el sustrato y la película, cuando esto ocurre la onda reflejada en la superficie de la película se superpone con la onda reflejada en la interfaz película/sustrato, entonces interferencia ocurre entre estas ondas.

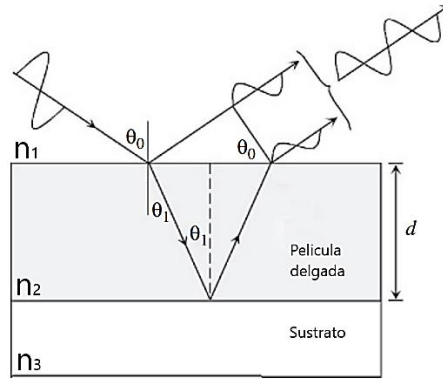


Figura 7. Interferencia óptica en una película delgada formada sobre un sustrato [50].

Debido a las múltiples reflexiones dentro de la capa, los campos eléctricos reflejados en su conjunto, paralelos y perpendiculares al plano de incidencia se suman mediante una serie geométrica. Los coeficientes de transmisión (ecuación 10) y reflexión (ecuación 11) para este sistema son [12]:

$$r_p = \frac{r_{p,12} + r_{p,23}e^{-i2\beta}}{1 + r_{p,12}r_{p,23}e^{-i2\beta}} \quad (9)$$

$$r_s = \frac{r_{s,12} + r_{s,23}e^{-i2\beta}}{1 + r_{s,12}r_{s,23}e^{-i2\beta}} \quad (10)$$

En donde $r_{12p/s}$ y $r_{23p/s}$ son los coeficientes de Fresnel de reflexión en la interfaz película/ambiente y sustrato/película, respectivamente. El espesor de fase β se define mediante la ecuación 12:

$$\beta = 2\pi \frac{d}{\lambda} n_2 \cos \theta_1 \quad (11)$$

3.5 Recubrimiento antirreflejante

Los recubrimientos antirreflejantes (AR) reducen la reflexión que se produce en las interfaces entre dos medios ópticos. En general, uno de estos medios tiene un índice de refracción de 1 (aire o vacío), aunque puede ser agua o algún otro medio. El vidrio común, con un índice de refracción de aproximadamente 1.52 (520 nm), refleja aproximadamente el 4 por ciento de la luz incidente [39].

El recubrimiento más simple para reducir la reflexión consiste en una sola capa de material con espesor de un cuarto de longitud de onda de la luz incidente con un índice de refracción que se acerca a la raíz cuadrada del índice del elemento (vidrio o plástico). Para el vidrio común (BK7), el índice es de 1.52 (520 nm), el recubrimiento antirreflejante deberá tener un índice de 1.23. Este índice no es posible para ningún material, por lo que siempre habrá algún reflejo de este tipo de recubrimiento en los elementos de menor índice [42].

Desde el recubrimiento antirreflejante de cuarto de onda, se han desarrollado muchos otros tipos diferentes. El objetivo es hacer un recubrimiento cuya reflectancia sea lo más baja posible en una banda de longitud de onda lo más ancha posible. Con frecuencia, se puede obtener más ancha a expensas del nivel de reflectancia, y es difícil obtener ambas cosas simultáneamente. Generalmente, los revestimientos AR se fabrican con materiales no absorbentes, como resultado, cualquier reducción en la luz reflejada resulta en un aumento de la energía transmitida. También es posible reducir la reflectancia con el uso de películas absorbentes en el diseño.

Para obtener el espesor óptico (espesor) de un filtro antirreflejante, se utiliza la ecuación 1 que nos indica la longitud de onda (λ) entre el índice de refracción ($n_{\text{película}}$),

$$\text{espesor} = \frac{\lambda}{4 n_{\text{película}}} \quad (12)$$

En la Figura 8 se muestra un sustrato con un recubrimiento antirreflejante con el espesor a un cuarto de la longitud de onda incidente y el diagrama de trazos de rayos paraxiales, donde las diferencias de fase entre las ondas reflejadas en la superficie superior de la película están desfasadas 180° de

las ondas que se reflejan en la interfaz entre la película y el sustrato, la diferencia de fase provoca que interfieran destructivamente entre ellas y anulen la reflexión.

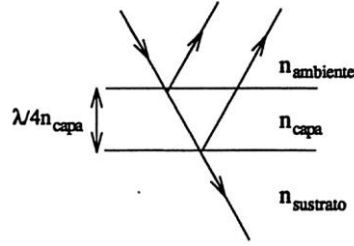


Figura 8 Recubrimiento antirreflejante de cuarto de onda[43]

3.6 Superficies Metálicas

Para el caso de **superficies metálicas**, es necesario considerar al índice de refracción como un numero complejo en donde la parte imaginaria es una medida de la absorción de la onda [44]. Cuando la superficie reflectante es la de un dieléctrico homogéneo, la conductividad del material es cero. Recordando, la conductividad es la constante de proporcionalidad en la ley de Ohm (ecuación 13):

$$\vec{j} = \sigma \vec{E} \quad (13)$$

En donde $\vec{j}$ es la densidad de corriente $\left(\frac{A}{m^2}\right)$ producida por el campo eléctrico $\vec{E}$.

Si el material es metálico o tiene una conductividad apreciable la ecuación diferencial que debe satisfacer es la ecuación 14:

$$\Delta^2 \vec{E} = \left(\frac{1}{c^2}\right) \frac{\partial^2 E}{\partial t^2} + \left(\frac{\sigma}{\epsilon_0 c^2}\right) \frac{\partial E}{\partial t} \quad (14)$$

En esta ecuación c es la velocidad de la luz, t tiempo y ϵ_0 la constante dieléctrica del medio. Se incluye un término que involucra la conductividad y la primera derivada de E .

Como resultado, cuando una onda armónica de la forma

$$\vec{E} = E_0 e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} \quad (15)$$

es sustituida en la ecuación diferencial (ecuación 14), encontramos que el vector de propagación debe tener la magnitud compleja:

$$\tilde{k} = \frac{\omega}{c} \left[1 + i \left(\frac{\sigma}{\epsilon_0 c^2} \right) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (16)$$

Dado que el índice de refracción n está relacionado con k por $n = (c/\omega)k$, el índice de refracción es ahora un número complejo

$$\tilde{n} = \left[1 + i \left(\frac{\sigma}{\epsilon_0 c^2} \right) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (17)$$

O escrito de manera general como en la ecuación 18.

$$\tilde{n} = n + ik \quad (18)$$

Donde k , la parte imaginaria del índice de refracción, se conoce como coeficiente de extinción, una medida de la rapidez con la que la intensidad disminuye a medida que la luz atraviesa el material.

El coeficiente de extinción está relacionado con el coeficiente de absorción (α) por la ecuación 19:

$$k = \left(\frac{\lambda}{4\pi} \right) \alpha \quad (19)$$

La función dieléctrica es otra manera de describir propiedades ópticas de un material. Mientras que el índice de refracción describe cómo la luz es afectada por un material, la función dieléctrica describe cómo el material es afectado por la luz. La función dieléctrica puede ser compleja como en la ecuación 20:

$$\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2 \quad (20)$$

La componente real describe como el campo eléctrico distorsiona la distribución de carga dentro del material y la componente imaginaria describe la absorción del material, se relaciona con índice de refracción por la ecuación 21 [44]:

$$\varepsilon = \tilde{n}^2 \quad (21)$$

3.7 Métodos de síntesis de películas delgadas

Una de las técnicas ampliamente utilizadas para el depósito de películas delgadas es la técnica de erosión iónica o más conocida por su nombre en inglés “sputtering”, esta técnica se clasifica dentro de un grupo más grande conocido como “deposición física de vapor” (PVD, por sus siglas en ingles), en general los procesos de PVD involucran un método físico para remover átomos individuales o moléculas desde una fuente solida o liquida que viajan a través de una cámara de baja presión e inciden en un sustrato para formar una película delgada.

3.8 Técnica erosión iónica

La técnica de erosión iónica (sputtering) es un proceso de transferencia de momento. Cuando una partícula golpea una superficie, los procesos que siguen al impacto dependen de la energía de la partícula incidente, el ángulo de incidencia, la energía de unión de los átomos de la superficie y la masa de las partículas que chocan (ver Figura 9) [45].

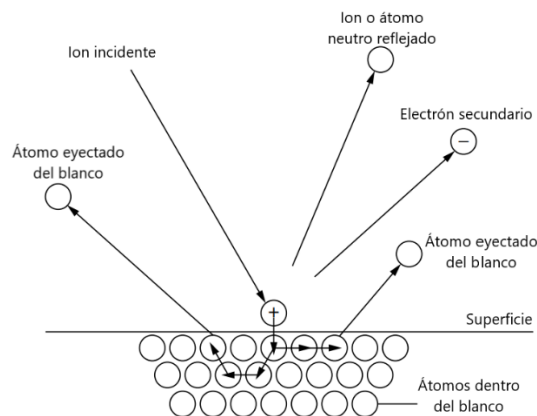


Figura 9. Representación de algunos de los procesos generados por el impacto iónico durante el bombardeo [46].

En la técnica de erosión iónica, las partículas incidentes suelen ser iones, porque pueden ser aceleradas por un potencial eléctrico aplicado. La especie típicamente utilizada para el bombardeo es Ar, debido a su inercia química y bajo costo, el argón también tiene la ventaja de que su masa

atómica es similar a la de muchos de los metales que se depositan con la técnica de sputtering como el Ti, Al y Cu. Si la energía cinética con la que los iones golpean la superficie es inferior a unos 5 eV, los iones probablemente serán reflejados o absorbidos en la superficie. Cuando la energía cinética excede la energía de unión del átomo de la superficie, daños en la superficie ocurrirán a medida que los átomos son forzados a nuevas posiciones dentro de la red. A energías cinéticas de iones incidentes por encima del umbral, típicamente de 10 a 30 eV, los átomos pueden ser desalojados o eyectados de la superficie. En una incidencia normal, se requieren múltiples colisiones internas, pero a ángulos distintos, los átomos eyectados pueden ser producidos directamente. Estos átomos e iones pulverizados pueden condensarse en un sustrato para formar una capa de película delgada [45].

El bombardeo de iones energéticos se consigue normalmente mediante un plasma a baja presión. La configuración básica del proceso, en este caso una configuración de tipo diodo, se muestra en la Figura 10 la cámara de vacío está equipada con un blanco (cátodo), la fuente del material de recubrimiento y un sustrato a recubrir. Para disipar el considerable calor generado en el blanco durante el proceso de erosión, normalmente se une a una placa de metal refrigerado por agua, el sustrato también puede ser enfriado directamente por agua para mejorar la capacidad de enfriamiento.

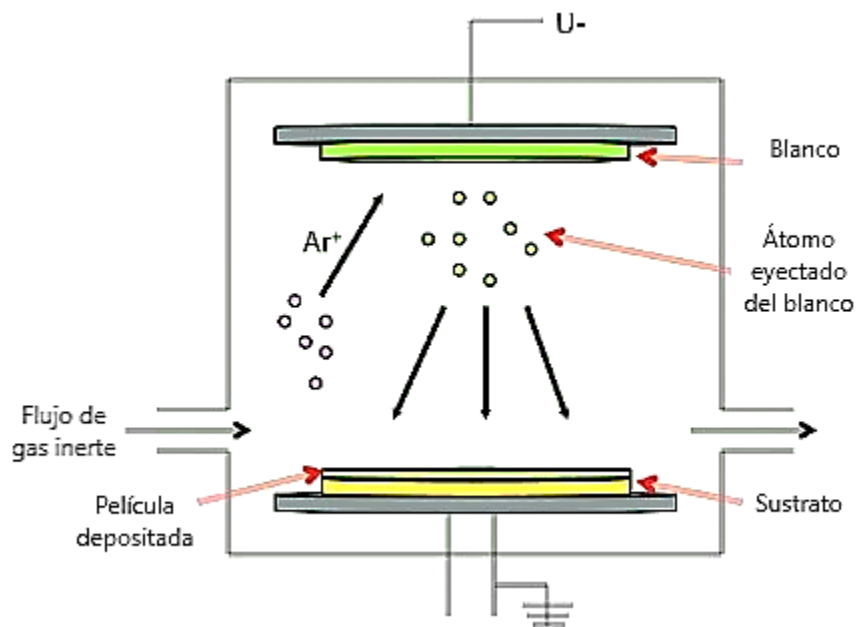


Figura 10. Esquema básico de un sistema de erosión iónica [47].

Al aplicar un voltaje entre los dos electrodos a baja presión, un electrón libre entre los electrodos es acelerado por el campo eléctrico y se vuelve más energético a medida que gana energía del campo eléctrico. Cuando choca con un átomo de argón neutro, puede sacar a uno de sus electrones en órbita para convertirlo en un electrón libre. Esto se denomina colisión de ionización, que genera un electrón libre y un ion argón cargado positivamente. Los dos electrones libres repiten este proceso para generar aún más iones y electrones libres, mientras que los iones y electrones se pierden constantemente debido a colisiones con electrodos, paredes de la cámara y recombinaciones entre ellos. Cuando la formación de iones y electrones es igual a su tasa de pérdida, se alcanza un estado estable y se genera un plasma estable [48].

Otros tipos básicos de sistemas de erosión iónica incluyen el triodo DC, el diodo RF, el magnetrón DC, el triodo RF y el magnetrón RF. La técnica de erosión iónica con magnetrón, usando DC es el método más popular para los procesos de PVD que involucren metales porque puede lograr altas tasas de deposición, buena uniformidad de la película, buena cobertura, alta calidad de la película y control del proceso.

3.8.1 Erosión iónica con magnetrón

En la técnica de erosión iónica los iones de gas ionizados positivamente se aceleran hacia el blanco, que se mantiene a voltaje negativo. Este bombardeo iónico produce la emisión de electrones secundarios desde el blanco. En la técnica de sputtering con magnetrón se utilizan fuertes campos magnéticos, típicamente de imanes permanentes, para mantener a los electrones secundarios espacialmente confinados en las proximidades de la superficie del objetivo, en la práctica, el imán permanente se monta detrás del blanco [49].

La configuración del campo magnético está normalmente diseñada para que las líneas de campo sean paralelas a la superficie del objetivo, la interacción de un electrón con los campos eléctricos y magnéticos depende de la magnitud y orientación vectorial de los campos $E \times B$ (intensidad de campo eléctrico $\times$ densidad de flujo magnético), los electrones secundarios se mantienen en un circuito cerrado en la superficie del blanco [46].

En la configuración de erosión iónica con magnetrón, los electrones están confinados en un campo magnético cerca de la superficie del blanco. El aumento de la cantidad de electrones cerca de la superficie del blanco mejora el nivel de ionización del gas de trabajo, resultando en una mayor densidad del plasma en las proximidades del blanco. El aumento en el número de colisiones

ionizantes por electrón en el plasma mejora la tasa de depósito sobre el sustrato [49]. El aumento de la erosión en un área determinada del blanco puede dar lugar a un patrón de erosión en el blanco conocido como “racetrack” (ver Figura 11).

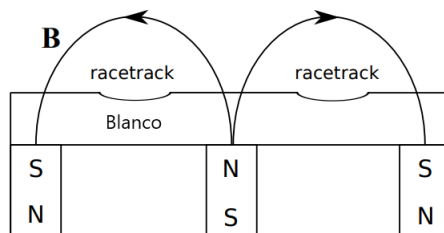


Figura 11. Esquema en donde se representa la orientación de las líneas de campo magnético en un diseño sencillo de un sputtering magnetrón balanceado [47].

3.8.2 Erosión iónica reactiva

La erosión iónica reactiva es un método para depositar películas que tienen una composición diferente de la del blanco, lo cual se logra añadiendo un gas reactivo al sistema de erosión iónica, típicamente nitrógeno u oxígeno, para producir una reacción del gas con el material del blanco. Se tiene la ventaja de proporcionar control sobre la estequiometría de la película depositada mediante el ajuste del flujo de gas.

Cuando un gas reactivo, por ejemplo, O_2 , N_2 , o un gas de hidrocarburo como C_2H_2 , se introduce en la cámara, es probable que reaccione con la superficie del blanco por quimisorción e implantación de iones reactivos y con el material del eyectado del blanco en el sustrato, así como con las paredes de la cámara, formando un compuesto [50].

A medida que se añade el gas reactivo a la cámara, los átomos de gas reactivo se combinan con átomos de la película depositados para formar películas compuestas de diversas estequiometrias. En este punto, a pesar de que se está añadiendo gas adicional a la cámara, no hay aumento en la presión de la cámara, porque todos los átomos de gas son adsorbidos por el material depositado en diferentes partes de la cámara. Con el aumento del flujo del gas reactivo, las películas reaccionan en mayor medida, y eventualmente, a un flujo de gas reactivo suficientemente alto, las películas alcanzan su estado final de reacción en donde se ha formado típicamente un compuesto estable. Una vez alcanzado este punto, los átomos de gas reactivo adicionales no pueden ser adsorbidos por la película que se está depositando. Ahora, cualquier flujo adicional de gas reactivo resulta en la formación de una película compuesta en la superficie del blanco. Este compuesto en el

blanco provoca un menor rendimiento de la técnica de erosión iónica en comparación de cuando se tiene al blanco puro, lo que resulta en una reducción de la tasa de átomos eyectados desde el cátodo. La reducción de la velocidad de erosión del material del blanco reduce la velocidad a la que la película puede adsorber el gas reactivo, esto aumenta el número de especies reactivas residuales lo que causa que reaccionen en la superficie del blanco y se reduce aún más la velocidad de erosión de material del blanco. El blanco sufre una transición de un estado metálico a un estado compuesto, esto se muestra en la Figura 12 en donde se muestra la tasa de depósito en función del flujo de gas reactivo [45], [51].

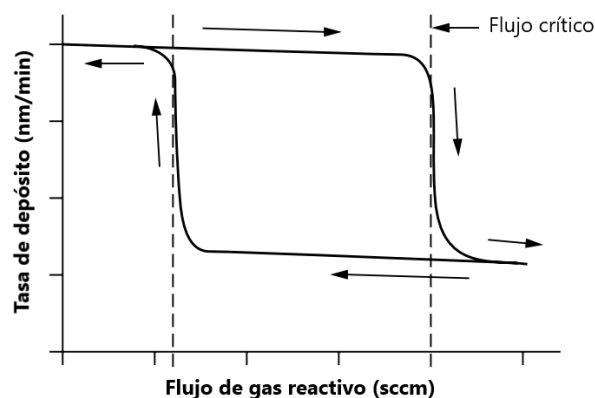


Figura 12. Curva de histéresis de la tasa de depósito al variar el flujo de gas reactivo.

Un desafío para el depósito de erosión iónica reactivo por DC es la de prevenir el "envenenamiento" del blanco que es debido a la formación de una capa compuesta dieléctrica en su superficie. El envenenamiento en la superficie del blanco reduce en gran medida la tasa de depósito, por esta razón se buscan condiciones de depósito de manera que se tengan suficientes especies reactivas para depositar el compuesto deseado en el sustrato, pero no tantas como para envenenar indebidamente la superficie del blanco.

3.9 Técnicas de caracterización

3.9.1 Elipsometría

La elipsometría es una técnica óptica no destructiva en la cual una onda electromagnética transversal generada por una fuente se polariza linealmente, esta onda incide en la muestra de interés y se analiza la onda reflejada polarizada elípticamente, la técnica es utilizada para la caracterización de superficies, interfaces, películas delgadas y materiales nanoestructurados [52].

Cuando las ondas de luz se propagan en la misma dirección, el estado de polarización se expresa mediante la superposición de ondas que se propagan a lo largo de dos ejes ortogonales. En este caso, se debe tener en cuenta la diferencia de fase entre las ondas de luz para describir el estado de polarización correctamente [53]

En elipsometría, ondas de luz polarizadas p y s se irradian en una muestra en el ángulo de Brewster, las constantes ópticas (n, k) así como el grosor de la película de la muestra se miden a partir del cambio en el estado de polarización por reflexión o transmisión de la luz [54].

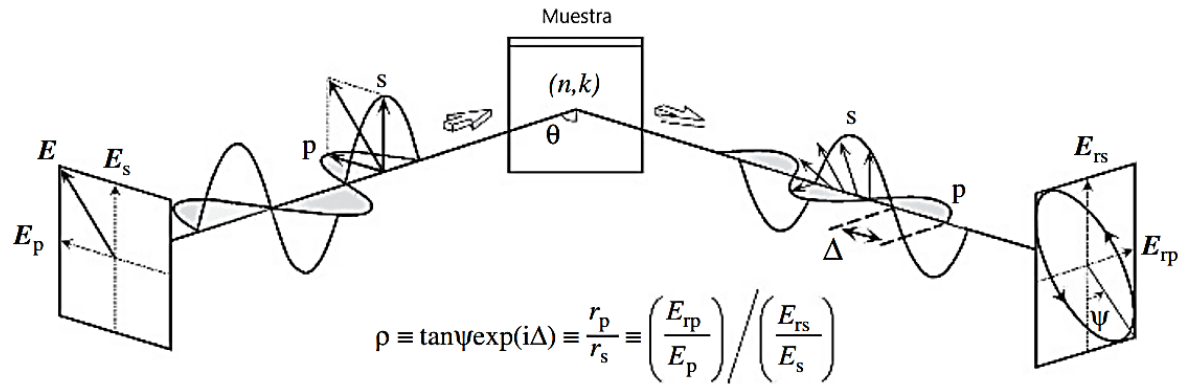


Figura 13. Principio de medición de elipsometría, por medio de propagación de ondas electromagnéticas polarizadas [51].

En esta técnica óptica se miden dos valores (Δ, ψ) que expresan la relación de amplitud y la diferencia de fase entre las polarizaciones p y s , respectivamente. La variación de la reflexión de la luz con polarización p y s se mide como el cambio en el estado de polarización (ver Ecuaciones 6 y 8).

Los valores (Δ, ψ) medidos en elipsometría se definen, como se presenta en la ecuación 22, en base a la relación entre los coeficientes de reflexión para la polarización p y la polarización s .

$$\rho = \tan\psi e^{i\Delta} = \frac{r_p}{r_s} \quad (22)$$

En donde $\tan\psi$ es la magnitud de ρ y su fase es la función exponencial, valores que se miden por medio de un elipsómetro. Las propiedades ópticas sobre una muestra están contenidas en los coeficientes de reflexión y, por lo tanto, en ρ . Valores como el grosor y las

constantes ópticas se obtienen mediante un análisis por regresión, que estos valores sean representativos de la muestra dependerá del modelo que se seleccione para realizar el análisis.

3.9.1.1 Aproximación de medio efectivo (EMA)

La elección de un modelo óptico adecuado para analizar los datos medidos por elipsometría determina el significado físico aceptable de las propiedades de la muestra. Para extraer con precisión las propiedades ópticas de una medición elipsométrica, como punto de partida debe determinarse si el sistema en estudio es un sustrato con una interfaz sin recubrir o está recubierto por una película de un sólo material, una película compuesta por distintos materiales o un apilamiento multicapa y si alguna de las interfaces presenta rugosidad (ver Figura 14).

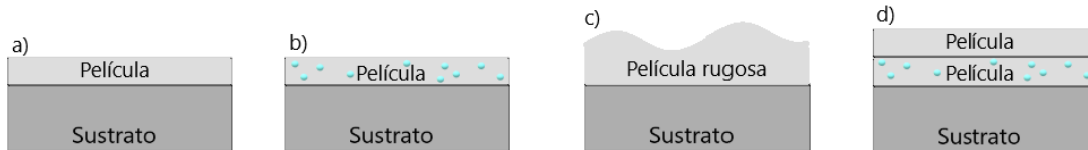


Figura 14. Modelos ópticos: a) película uniforme sobre sustrato; b) película inhomogénea sobre sustrato; c) película con interfaz rugosa sobre sustrato; d) múltiples películas sobre sustrato.

Existen diversos modelos de medios efectivos los cuales se emplean para obtener una "función dieléctrica efectiva" de películas inhomogéneas compuestas de diferentes materiales, en donde se considera que la respuesta dieléctrica es la mezcla de las propiedades dieléctricas de los componentes individuales.

La mezcla resultante es llamada aproximación de medio efectivo (EMA) ya que se aproxima al material bajo estudio en base a la mezcla de los constituyentes, además, a partir del análisis de elipsometría con EMA, es posible conocer la composición de la película por medio del factor de llenado. La derivación de las fórmulas considera que las ondas de luz electromagnéticas incidentes interactúan con el material inhomogéneo.

Una expresión para los modelos de EMA convencionales, se puede escribir de manera general por la ecuación 23 [55]:

$$\frac{\epsilon - \epsilon_h}{\epsilon + p\epsilon_h} = \sum_n f_n \frac{\epsilon_n - \epsilon_h}{\epsilon_n + p_n\epsilon_h} \quad (23)$$

ϵ_n son las funciones dieléctricas de los n materiales constituyentes, ϵ_h es la función del material anfitrión, en el cual se encuentran incrustados todos los demás materiales y p es el factor de

depolarización el cual depende de la geometría de la partícula y de su orientación respecto al campo eléctrico $p = (1 - l)/l$ siendo l un parametro de apantallamiento electrónico que puede tomar valores de 0 a 1. En el caso de considerar incrustaciones esféricas de materiales constituyentes dentro del material anfitrión, $l = 1/3$ y $p = 2$.

Dos de los modelos de aproximación de medio efectivo más utilizados son la teoría de Maxwell-Garnett (MGT) [56] y la teoría de Bruggeman (EMT) [57]. Cada uno de estos dos métodos se basa en la geometría del sistema y las propiedades del material de cada componente de la mezcla. La ecuación 24 corresponde al modelo de Maxwell-Garnett:

$$\frac{\epsilon - \epsilon_h}{\epsilon + 2\epsilon_h} = f_a \frac{\epsilon_a - \epsilon_h}{\epsilon_a + 2\epsilon_h} + f_b \frac{\epsilon_b - \epsilon_h}{\epsilon_b + 2\epsilon_h} \quad (24)$$

En donde f_a y f_b son las fracciones de volumen de las componentes a y b con ϵ_a, ϵ_b las funciones dieléctricas correspondientes, ϵ_h es la función dieléctrica del medio anfitrión y ϵ es la función dieléctrica del medio heterogéneo (función dieléctrica efectiva). En ese modelo se asume a uno de los constituyentes como el anfitrión como puede ser $\epsilon_a = \epsilon_h$, con lo que se obtiene la ecuación 25:

$$\frac{\epsilon - \epsilon_a}{\epsilon + 2\epsilon_a} = f_b \frac{\epsilon_b - \epsilon_a}{\epsilon_b + 2\epsilon_a} \quad (25)$$

Si $f_a \approx f_b$, es decir, hay grandes cantidades de ambos materiales presentes, y se propone que $\epsilon_h = \epsilon$, se tiene:

$$0 = f_a \frac{\epsilon_a - \epsilon}{\epsilon_a + 2\epsilon} + f_b \frac{\epsilon_b - \epsilon}{\epsilon_b + 2\epsilon} \quad (26)$$

Esta es la expresión desarrollada por primera vez por Bruggeman en 1935, en este modelo a y b se encuentra integrados en el medio efectivo y no es necesario dar preferencia a una fase sobre la otra.

Dado que cada componente es tratado por igual en la mezcla, la ecuación anterior se puede generalizar para un numero n de constituyentes de la siguiente manera:

$$\sum_n f_n \frac{\epsilon_n - \epsilon}{\epsilon_n + 2\epsilon} = 0 \quad (27)$$

El modelo de Bruggeman asume mezclas de partículas esféricas en una escala menor que la longitud de onda de la luz incidente, pero que cada componente retiene su respuesta dieléctrica original.

3.9.2 Espectrofotometría

La espectrofotometría es un método de caracterización que permite medir de manera cuantitativa la interacción de la radiación ultravioleta (UV), visible e infrarroja (IR) con un material. La naturaleza de esta interacción depende de las propiedades físicas del material, por ejemplo, transparente u opaco, liso o áspero, puro o contaminado, y fino o grueso. Por lo tanto, las mediciones espectrofotométricas pueden utilizarse para cuantificar, a su vez, estas importantes propiedades físicas del material.

Las opciones de mediciones espectrofotométricas incluyen la reflectancia espectral, la transmitancia, la absorbancia, la emitancia, la dispersión y la fluorescencia. Las mediciones espectrofotométricas también pueden utilizarse para analizar la naturaleza física intrínseca o interna del material, como, por ejemplo, su índice de refracción y su coeficiente de extinción.

De manera general un espectrofotómetro contiene tres partes: una fuente, un portamuestras y un detector (ver Figura 15). La fuente suele contener un espectrómetro para que la radiación óptica sea monocromática, cubriendo el rango de interés. El rango de longitud de onda para mediciones espectrofotométricas depende de la aplicación y puede cubrir los rangos ultravioletas, visible o varios rangos en el infrarrojo. Por ejemplo, para caracterizar materiales para su uso en aplicaciones de energía solar, como es el caso de los filtros de baja emisividad, son importantes las mediciones espectrofotométricas que se extienden desde aproximadamente 200 a 2500 nm (la región del espectro solar). El detector está diseñado para ser sensible en el rango de interés, y un instrumento puede emplear múltiples detectores para que pueda cubrir un rango de longitud de onda más amplio [58].

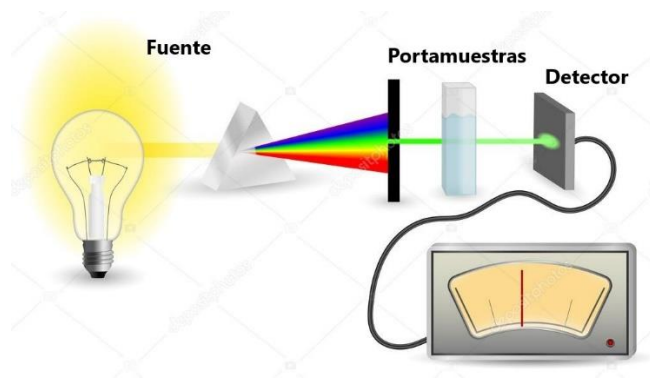


Figura 15. Esquema de los componentes básicos de un detector [59].

3.9.3 Espectrofotometría óptica de emisión (OES)

En su forma más simple, el plasma es un gas compuesto por un gran número de electrones y átomos y moléculas ionizados. Una distinción importante entre un plasma y un gas normal es el hecho de que las fuerzas de Coulomb entre partículas cargadas son importantes en la dinámica de un plasma y no pueden ser ignoradas [60].

La técnica de OES es utilizada para medir la emisión óptica de un plasma, se utiliza para determinar las especies y la densidad de las partículas en un plasma. Cada elemento emite un conjunto característico de longitudes de onda discretas según su estructura electrónica, de esta manera, observando estas longitudes de onda, se puede determinar la composición elemental del plasma [61].

En sistemas de erosión iónica asistidos por plasma, la luz que se emite es radiada y capturada fuera de la cámara de erosión iónica por una por una ventana de cuarzo. La luz pasa a través de una fibra óptica, siendo dispersada espectralmente en un monocromador [62].

El proceso de absorción y emisión de radiación electromagnética puede describirse considerando el modelo de Bohr de un átomo, el cual es mostrado en la Figura 16. En este modelo el átomo es representado por un núcleo rodeado de electrones que viajan a su alrededor en órbitas discretas, cada uno de estos orbitales de electrones tiene un nivel de energía asociado, cuanto más lejos del núcleo se encuentre una órbita, mayor será su nivel de energía.

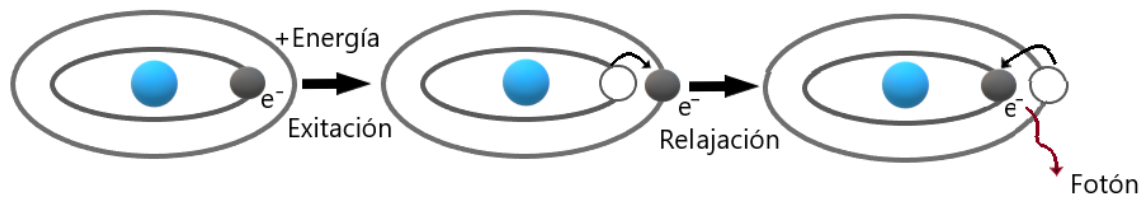


Figura 16. Emisión de un fotón al cambiar de energía un electrón dentro de un átomo.

Cuando los electrones de un átomo se encuentran en órbitas más cercanas al núcleo y que poseen menor energía, el átomo se encuentra en su estado más habitual y estable, conocido como su estado base. Cuando se añade energía al átomo como resultado de la absorción de radiación electromagnética o de una colisión con otra partícula (electrón, átomo, ión o molécula), puede ocurrir que la energía sea usada para aumentar la energía cinética del átomo (es decir, para aumentar la velocidad del átomo) o para que el átomo absorba la energía y pase a un estado excitado [63].

Cuando un átomo se excita, un electrón de ese átomo pasa a una órbita más alejada del núcleo y con un nivel de energía más alto. Un átomo es menos estable en su nivel excitado y por lo tanto pasará a un estado menos energético perdiendo energía a través de una colisión, con otra partícula o por la emisión de un fotón. Como resultado de esta pérdida de energía, el electrón regresa a una órbita más cercana al núcleo. El fotón liberado contiene energía igual a la diferencia entre los dos estados de energía y corresponde a la longitud de onda de la línea espectral descrita por la siguiente ecuación 28:

$$\lambda = \frac{hc}{E_2 - E_1} \quad (28)$$

En donde h es la constante de Planck, c es la velocidad de luz, E_2 y E_1 es el estado de mayor y menor energía, respectivamente [63].

4. Hipótesis y objetivos

4.1. Hipótesis

Es posible diseñar y fabricar filtros de baja emisividad térmica mediante el apilamiento de películas delgadas, utilizando un material alternativo a la plata, como el cobre, permitiendo un filtro de bajo costo de producción, pero con propiedades similares a las de un filtro Low-E convencional.

4.2. Objetivo General

Diseñar filtros de baja emisividad térmica, utilizando películas delgadas de cobre como material alternativo a la plata y fabricarlos para obtener su respuesta óptica por medio de la técnica de erosión iónica reactiva.

4.3. Objetivos específicos

- 4.3.1. Diseñar filtros de baja emisividad térmica, usando tres capas delgadas sobre vidrio plano, utilizando un material alternativo que sustituya la película de plata que se emplea comercialmente con el fin de obtener filtros con propiedades similares, pero utilizando un diseño más sencillo que permita ahorrar costos de producción, diseño que se realizará mediante el software OpenFilters.
- 4.3.2. Fabricar filtros ópticos de baja emisividad térmica para obtener sus propiedades ópticas mediante la técnica de espectrofotometría y hacer una comparación con las simuladas en el diseño y filtros que actualmente se encuentran en el mercado. La síntesis de estos filtros se realizará por medio de la técnica de erosión iónica reactiva con magnetrón.
- 4.3.3. Monitorizar el proceso de la fabricación de los filtros de baja emisividad térmica en tiempo real con las técnicas de espectroscopia de emisión óptica (OES) y espectroscopia elipsométrica con la finalidad de optimizar tiempos de crecimiento de cada capa, condiciones iniciales óptimas de cada depósito, para garantizar su reproducibilidad.
- 4.3.4. Caracterizar cada capa individual y el filtro completo, por la técnica de espectrofotometría óptica, así como pruebas térmicas para ver su comportamiento.

5. Materiales y métodos

En esta sección se detalla el método de erosión iónica implementado, así como el arreglo experimental. Además, se describen las distintas técnicas de caracterización, para la obtención de las propiedades ópticas de capa delgada depositada.

5.1. Diseño de filtros ópticos

Para el diseño de los filtros Low-E se utilizó un software de código abierto publicado en 2007, llamado OpenFilters [64] que permite simular la transmitancia, reflectancia, absorción, parámetros elipsométricos, diagramas de admitancias y curvas de CIE, de las películas delgadas. Se puede utilizar para simular el comportamiento de un sólo material o apilamientos de capas delgadas de distintos materiales, únicamente con conocer las propiedades ópticas del material a utilizar. Con el programa de OpenFilters es posible realizar el diseño de filtros ópticos, los cuales se construyen por medio por un apilamiento de películas de diferentes materiales cuyo espesor e índice de refracción son proporcionados por una base de datos de distintos materiales.

5.2. Descripción de la cámara de vacío y sus componentes.

5.2.1. Bombas y medidor de vacío.

El depósito de películas delgadas se llevó a cabo mediante la técnica de erosión iónica, se utilizó una cámara esférica (ver Figura 17), que llega a presiones base por arriba de 2×10^{-6} Torr por medio de una bomba turbo molecular (TURBOTRONIK NT 151/361), trabajando en conjunto con una bomba mecánica (LEYBOLD TRIVAC D-16 B), la presión se mide a través de un sensor de cátodo frío (Leybold PENNINGVAC PTR 237 N).

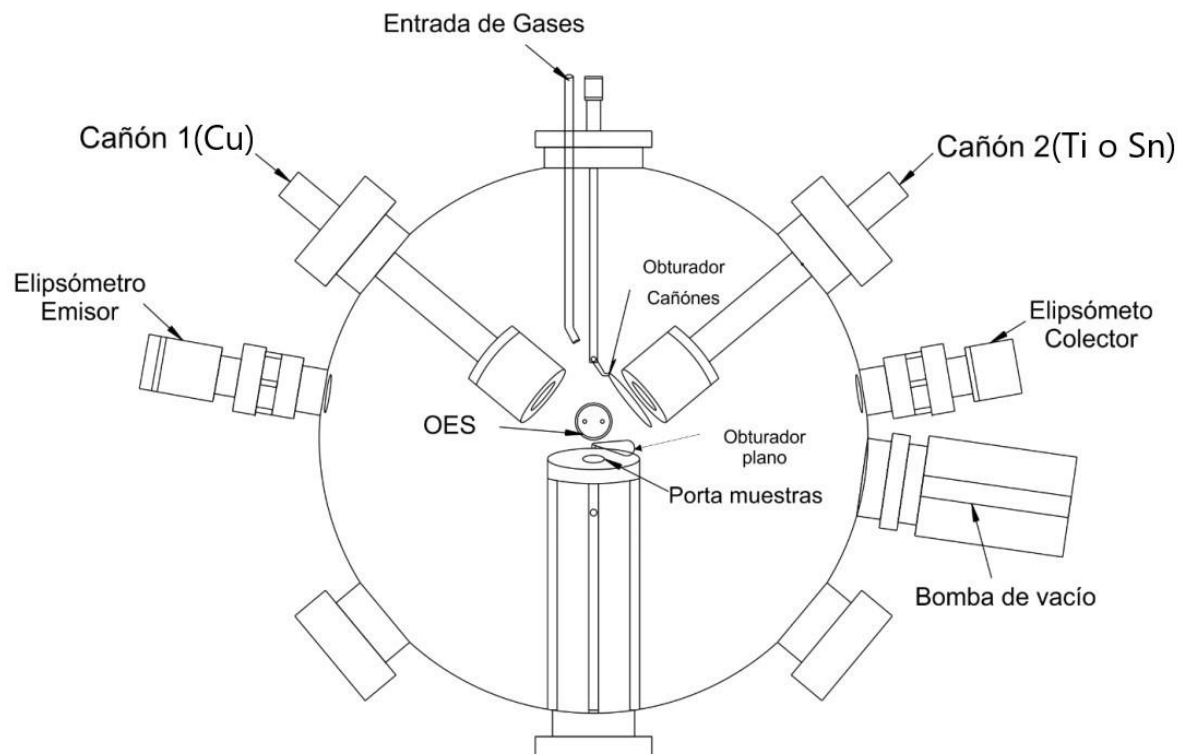


Figura 17. Vista frontal de la cámara de vacío [14].

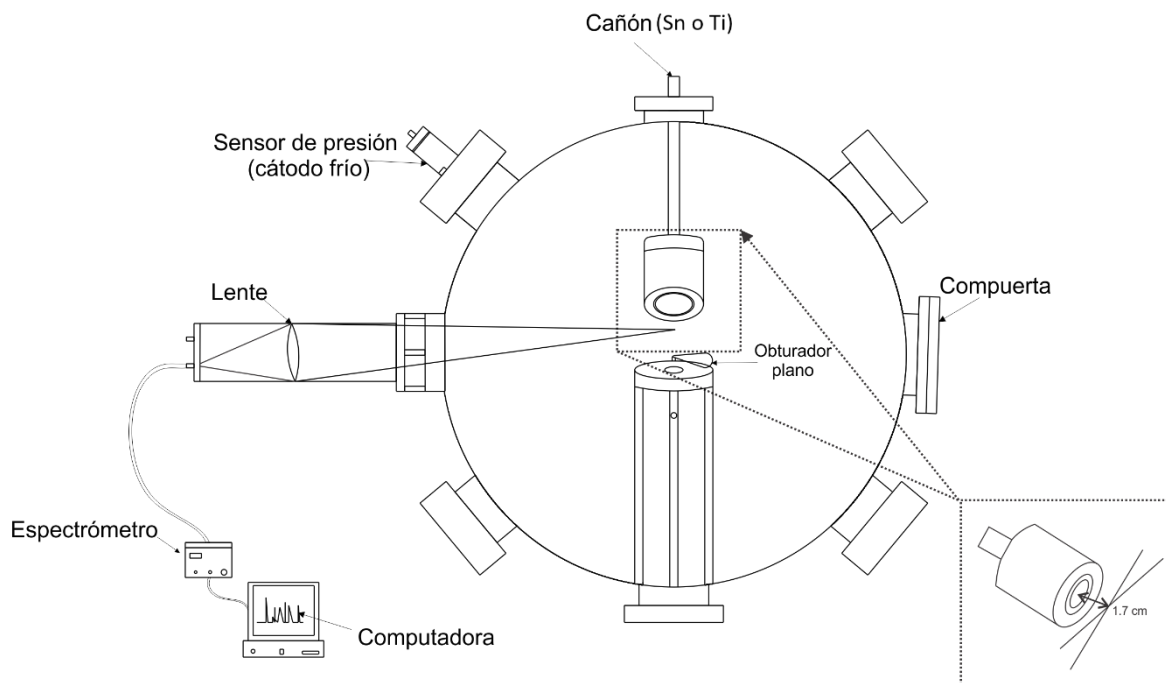


Figura 18. Vista lateral de la cámara de vacío [14].

5.2.2. Gases utilizados y controladores para flujo de gas.

Para iniciar el proceso de erosión, el sistema es previamente evacuado por la Turbo Molecular. Una vez ocurrido esto, se inicia el proceso de inserción del gas. Los gases utilizados fue el argón como gas inerte con 99.999% de pureza y el gas reactivo de oxígeno de ultra alta pureza de 99.999%.

Para el depósito de cobre se usó únicamente el gas de argón y para crecer las capas de TiO_2 y SnO_2 , se utilizó el gas de oxígeno como gas reactivo. Estos gases se introdujeron a la cámara por medio de 2 controladores de flujo marca Aalborg, GFC17, uno para el gas de argón con un rango de 0 a 50sccm $\pm 3\%$ y otro para controlar el gas de oxígeno de 0 a 10 $\pm 3\%$.

5.2.3. Fuente DC, cañones y blancos.

Al introducir los gases y dejar una presión de trabajo establecida, se utilizó una fuente de corriente directa DC marca Advanced Energy modelo MDX- 500, para suministrar la potencia constante a los 2 cañones con magnetrón marca Kurt Lesker Torus de 2 pulgadas de diámetro. Los cañones se encontraban formando un ángulo de 45 con respecto al soporte del sustrato (ánodo) (ver Figura 17).

Todos los blancos utilizados son marca Kurt Lesker, el blanco de cobre (pureza 99.999%) se colocaba en el cañón 1, mientras que el blanco de Sn (pureza 99.999%) y el de Ti (pureza 99.999%) se colocan en la posición del cañón 2, con el fin de evitar el sobre calentamiento en los cañones durante el proceso de erosión, se utiliza un sistema de enfriamiento mediante recirculación de agua (Thermo Scientific TF-900), el cual también se encarga mantener la temperatura constante en la bomba turbomolecular.

5.3. Descripción del sistema de monitorización durante el depósito

5.3.1. Elipsometría espectroscópica

Para obtener las propiedades ópticas (como grosor, índices de refracción y permitividades dieléctricas) de las películas delgadas, se utilizó la elipsometría in-situ, usando el elipsómetro marca J.A. Woollam Co., modelo M-2000 DI el cual permite analizar muestras de distintos tipos como, recubrimientos dieléctricos, orgánicos, semiconductores e incluso capas metálicas en un rango espectral del 193nm -1690nm. El uso del elipsómetro de forma in-situ permitió obtener los parámetros elipsométricos (Δ , ψ) en tiempo real. La adquisición de parámetros con el elipsómetro

se lleva a cabo mediante el software CompleteEASE™ (in situ/ex situ) el cual también proporciona una herramienta para la calibración y análisis de los datos.

El elipsómetro cuenta con dos brazos posicionados a 45 grados con respecto al eje central del sistema de vacío y 59 grados con respecto a la normal de la posición del sustrato. Uno de los brazos, conocido como el emisor, emite luz linealmente polarizada sobre la muestra. El otro brazo es el colector, el cual captura la luz reflejada sobre la muestra, estos brazos se encuentran anclados a la cámara de erosión iónica con el fin de realizar caracterizaciones de manera in-situ durante los depósitos.

Antes de iniciar cada depósito, se coloca el sustrato de vidrio BK7 sobre una base de acero, y se ajusta la luz reflejada por el emisor, se debe asegurar que esta luz llega al colector, para esto se hace un ajuste manual del brazo de colector. Una vez alineada el haz de luz, se adquieren los parámetros elipsométricos (Δ , ψ), para encontrar las propiedades ópticas del sustrato. Al tener estas propiedades ópticas, el sistema ya se puede programar para que adquiera de forma in-situ, utilizando el modelo de aproximación de medio efectivo (EMA)

5.3.2. Espectroscopia óptica de emisión

En el proceso de crecimiento de la película delgada, se produce un plasma, la emisión producida es colectada por una fibra óptica, de 200 micras y NA=0.22. La luz colectada se adquiere en la cercanía del blanco, aproximadamente a 1.7 cm, por medio de una lente biconvexa de 2 pulgadas de diámetro y con una distancia focal de 30 cm. La luz llega a un espectrómetro marca Thorlabs modelo CCS200 con una resolución de 2 nm y un rango espectral de 200 nm a 1000 nm, equipado con una rejilla de difracción y un detector CCD de 3648 píxeles capaz de tomar hasta 200 espectros por segundo con un tiempo de integración de 10 μ s – 60s.

Los espectros se tomaron a una velocidad de adquisición constante, cada uno con un tiempo de exposición de un segundo. El espectrómetro es manejado por medio del software predeterminado por Thorlabs OSA, el cual permitió graficar los espectros y guardarlos en archivos de textos.

En conjunto con el Thorlabs se utilizó el programa Plasmonitor el cual se encuentra escrito en lenguaje Python y fue desarrollado por SAOMLab. Este programa es utilizado para monitorizar la estabilidad del plasma antes, durante y después del depósito de la película delgada, esto es, nos

ayuda a determinar la limpieza del blanco, y garantizar la reproducibilidad del plasma. El análisis se basa en estudiar las líneas de emisión específicas del espectro, en este trabajo se estudiaron las líneas: Ar I a 696.54 nm, O I a 777.15 nm, Ti I a 466.8 nm y Cu I a 631 nm. El programa calcula el cociente entre la intensidad de la línea de Ti I o Cu I y de O I con respecto a la de Ar I, todo depende del material que se esté analizando. En la versión de Plasmonitor utilizada se trabaja con 25 o 75 espectros para realizar ajustes lineales a las intensidades y se realiza un cálculo de la pendiente. La pendiente nos indica si ocurre una variación en el plasma, esto es, que ocurra un desequilibrio entre las especies contenidas del plasma, haciendo que estas variaciones cambien la estequiometría de la película. Por eso se busca un plasma estable, y esto hace necesario la obtención de la pendiente. Al tener la pendiente cercana a cero, nos indica que tenemos un plasma estable y listo para iniciar el proceso de depósito de la capa.

En la Figura 19 y en la Figura 20 se muestran espectros capturados durante los depósitos de Cu y SnO_2 , respectivamente. En el primer espectro se identifican las líneas correspondientes al Cu I y Ar I, mientras que en el segundo se identifica la línea correspondiente al O I, las líneas antes mencionadas son utilizadas por Plasmonitor para monitorear la estabilidad del plasma durante el depósito de películas delgadas.

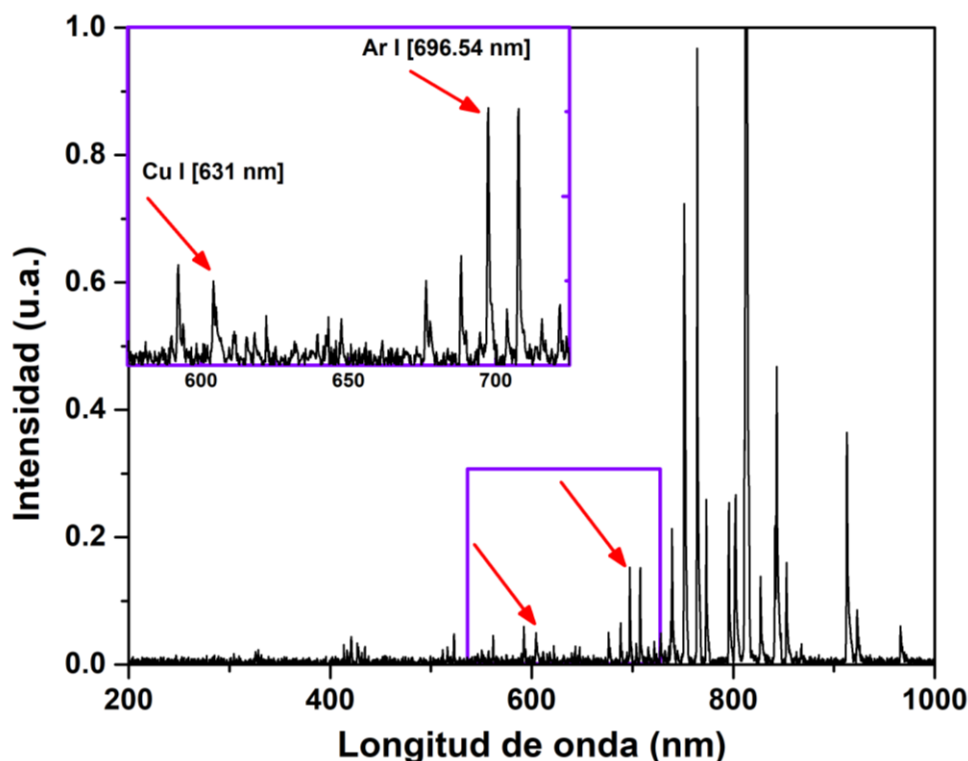


Figura 19. Espectro de emisión durante el depósito de Cu.

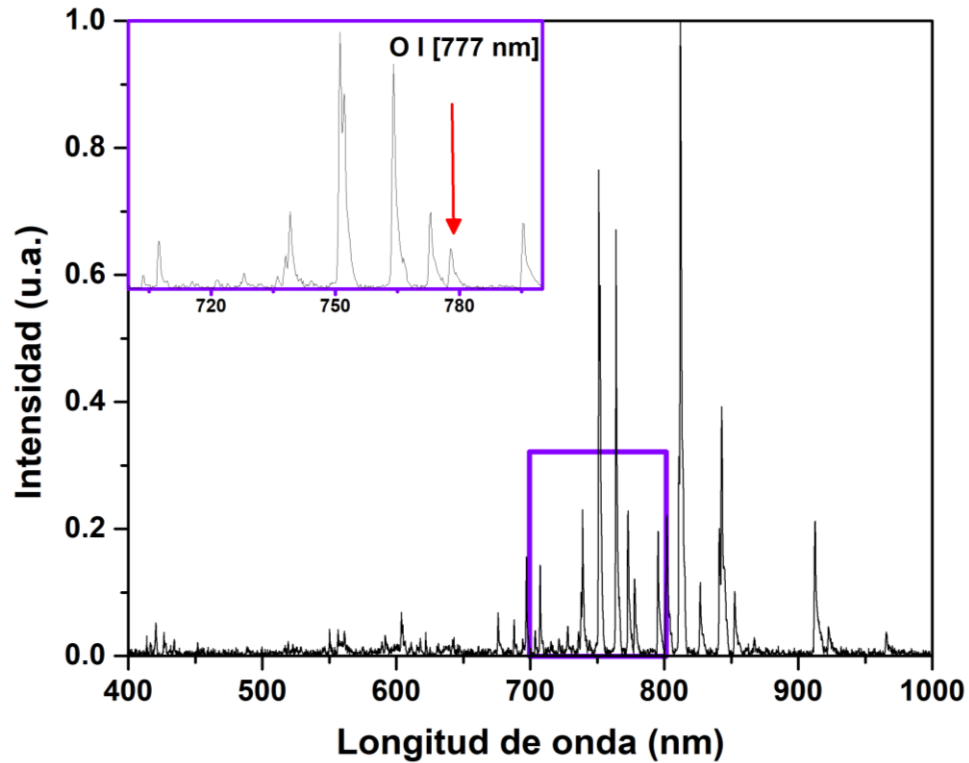


Figura 20. Espectro característico durante el depósito de SnO_2 .

Cuando se realizan depósitos reactivos, es decir, se inserta un gas de oxígeno para formar óxido de titanio (TiO_2) u óxido de estaño (SnO_2), además de realizar el proceso de limpieza únicamente con el gas de argón, es necesario llevar un proceso de mezcla, esto nos indica que el gas está mezclado y empieza una formación homogénea del compuesto a depositar. Esto puede tardar de segundos a horas, todo depende del material.

En Figura 21 se muestran los colores utilizados en Plasmonitor para identificar las pendientes correspondientes a diferentes ajustes lineales de líneas de intensidad.

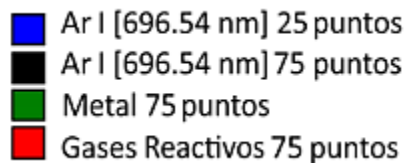


Figura 21. Patrón de colores utilizado en Plasmonitor para etiquetar las pendientes.

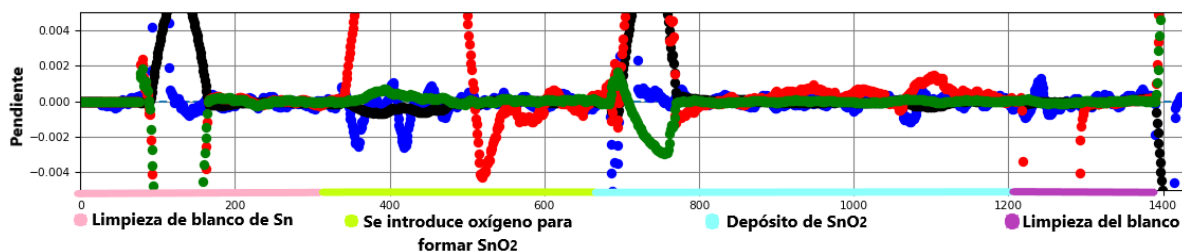


Figura 22. Captura de pantalla adquirida del software “Plasmonitor”, se muestra el espectro obtenido durante el depósito de una película de SnO_2 .

En la Figura 22, se observan las distintas etapas que se realizan durante el depósito de un material compuesto, en este caso de un óxido, SnO_2 . Se realiza la limpieza del blanco con el fin de remover sus impurezas como pueden ser pequeñas capas de óxido en la superficie del mismo. A partir de los 200 espectros se observa que las pendientes correspondientes al argón alcanzan una estabilidad dado que su valor es cercano a cero (línea rosa), posteriormente se introduce el flujo de gas reactivo a la cámara (línea verde) con el fin de formar SnO_2 , a los 600 espectros aproximadamente se alcanza una estabilidad entre la formación y la remoción de compuesto de la superficie del blanco, enseguida se mueve el obturador para dejar descubierto el sustrato de vidrio (línea cian) y el SnO_2 se comience a depositar en su superficie, una vez obtenido el grosor deseado de la capa de SnO_2 se retira el gas reactivo para volver a limpiar el blanco (línea morada) para finalmente apagar la fuente a los 1400 espectros aproximadamente.

5.4. Descripción del equipo utilizado para la caracterización posterior al depósito.

5.4.1. Espectrofotometría UV-Vis- NIR

Las películas delgadas depositadas y los apilamientos multicapa sobre vidrio BK7 fueron caracterizadas por medio de espectrofotometría o UV-Vis-NIR, con el fin de obtener las curvas de transmitancia. Para este trabajo de tesis se utilizaron tres equipos, el primer espectrofotómetro es marca GBC Cintra 20 y otra marca Thermo Scientific™ GENESYS™ 10S, en ambos se realizaron mediciones de transmitancia en el rango de 300 a 1100 nm y en el espectrofotómetro Perkin Elmer 330 la transmitancia se midió del UV al infrarrojo de 300 a 2500 nm. Para llevar a cabo la medición se colocó la muestra dentro del recinto, y perpendicular al plano de incidencia, se hizo pasar luz a través de la muestra, midiendo la cantidad de luz que pasa en cierta región del espectro. Para eliminar la respuesta del vidrio, se tomó un sustrato BK7 sin depositar y se obtuvo su transmitancia, al final mediante un software se restó la contribución del vidrio.

5.5. Metodología para la fabricación de filtros de baja emisividad térmica

En esta sección se hace una descripción de la limpieza de los sustratos y activación de equipos para hacer vacío dentro de la cámara. Además, se describe la preparación de los equipos de caracterización in-situ antes de iniciar el depósito.

5.5.1. Limpieza del sustrato

Los sustratos de vidrio BK7 se cortaron en cuadros de 2.5 cm x 2.5 cm aproximadamente, con el fin de que su superficie se encontrara limpia de contaminantes se les dio un tratamiento con ultrasonido en micro jabón (marca Micro-90), acetona industrial y alcohol isopropílico (pureza 99.8%), cada paso tuvo una duración de 480 segundos.

Al ser un vidrio BK7 y hacer las mediciones elipsométricas, se genera información de las reflexiones en la primer y segunda cara del vidrio. La reflexión de la segunda cara llega al elipsómetro, haciendo que exista una variación en la medición final. Para evitar esta reflexión se coloca un pedazo de cinta transparente opaca, para generar una dispersión en la segunda cara, una vez hecho esto se coloca la muestra sobre el porta-sustrato dentro del sistema de vacío.

5.5.2. Bombas de vacío

Una vez que ya se tiene la muestra colocada y alineada por elipsometría, se cierra el sistema de vacío y se enciende la bomba mecánica hasta llegar a una presión de 2×10^{-2} Torr. Después, se enciende el sistema de enfriamiento y la bomba turbomolecular para alcanzar la presión base de 4.5×10^{-6} Torr, proceso que toma aproximadamente 7 horas.

5.5.3. Elipsómetro

El sustrato de vidrio BK7 es colocado en el porta-muestras dentro del sistema de vacío, enseguida se enciende el elipsómetro, se asegura que la luz procedente del brazo emisor incida correctamente dentro del sustrato y que el haz de luz reflejado llegue al brazo colector, se espera a que el elipsómetro realice una rutina de calibración automática. Una vez terminada la rutina, se ajusta el brazo del colector mediante tres tornillos para que la luz reflejada incida en el centro de este. Posteriormente, se realiza este mismo ajuste, pero de manera más precisa utilizando el software CompleteEASE, el cual permite obtener el máximo de señal y centrarla en el detector de cuatro cuadrantes. Una vez que el elipsómetro se encuentra alineado, se realiza una medición, para

obtener los parámetros elipsométricos sobre el sustrato limpio y se ajusta con un modelo matemático de Cauchy, el cual se emplea para obtener las propiedades ópticas cuando el material tiene regiones transparentes como es el caso del vidrio BK7 y se basa en calcular el índice de refracción partiendo de ecuación 29:

$$n(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} \quad (29)$$

La caracterización in-situ con elipsometría permitió obtener los parámetros elipsométricos Psi (Ψ) y Delta (Δ) experimentales. Estos parámetros se capturaron de forma in-situ para cada longitud de onda durante intervalos definidos de tiempo, mediante este análisis fue posible ajustar en tiempo real las propiedades de la película, así como el grosor. Utilizando, el modelo teórico de EMA de Bruggeman. Este modelo consiste en tener 3 materiales posibles, los cuales se pueden formar durante el proceso de crecimiento, obteniendo al final una función de peso de los materiales constituyentes, la rugosidad y el grosor aproximado de la capa

Un parámetro importante que se obtuvo durante el ajuste de los datos es el error de mínimos cuadrados o MSE. Este proporciona un valor que mide de manera cuantitativa la diferencia entre los datos generados a través del modelo óptico y los obtenidos experimentalmente, en el análisis se busca obtener el valor más bajo, cercano a cero.

5.5.4. Espectroscopía de emisión óptica (OES)

Cuando se alcanza una presión base de aproximadamente de 4.7×10^{-2} Torr , requerida para iniciar el proceso de erosión, se conecta la fibra óptica a la lente ubicada en una de las ventanas de la cámara, el otro extremo de la fibra se conecta al espectrómetro que, a su vez, está conectado a una computadora que contiene los programas Plasmonitor y Thorlabs los cuales se ejecutan para comenzar la adquisición de datos una vez que inicie el depósito.

En el siguiente diagrama (ver Figura 23) se muestra los pasos que se deben llevar a cabo para preparar el sistema y se encuentre listo para realizar el depósito de materiales.

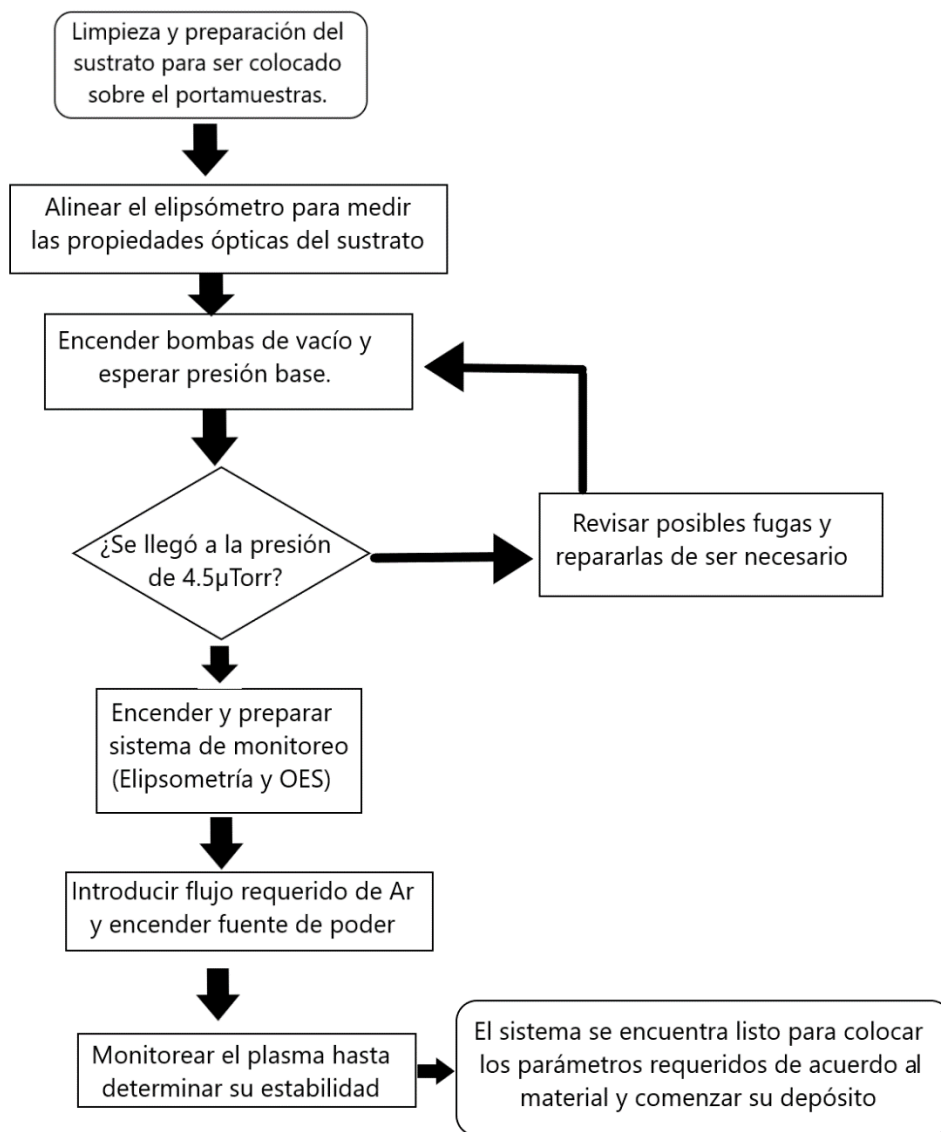


Figura 23. Diagrama de flujo del procedimiento para preparar la cámara antes de un depósito.

6. Resultados

6.1. Diseño

Para elegir la película metálica que forma parte del filtro de baja emisividad, se comparó la respuesta óptica en transmitancia de diferentes metales conocidos como nobles, cuando estos materiales se fabrican como películas delgadas exhiben una transmisión visual que gradualmente cambia a una alta reflectancia en el rango infrarrojo en longitudes de onda más largas.

En la Figura 24a se observan los espectros de transmitancia para cuatro metales nobles: Ag, Cu, Al y Au, espectros que se simularon mediante OpenFilters. Estos metales presentan valores de transmitancia por encima del 50% en el rango visible, la cual disminuye a valores por debajo del 30% en el rango infrarrojo. En la Figura 24b se muestra la reflectancia para los cuatro metales, la cual alcanza valores por arriba del 80% ya que la mayoría de la radiación infrarroja incidente es reflejada por sus electrones libres.

La mayoría de los filtros comerciales se encuentra fabricados con películas delgadas de plata debido a que esta presenta la reflectancia más alta en el rango infrarrojo. Como parte de la búsqueda de alternativas para reducir costos en la fabricación para este trabajo se decidió elaborar un filtro de baja emisividad térmica usando películas delgadas de cobre.

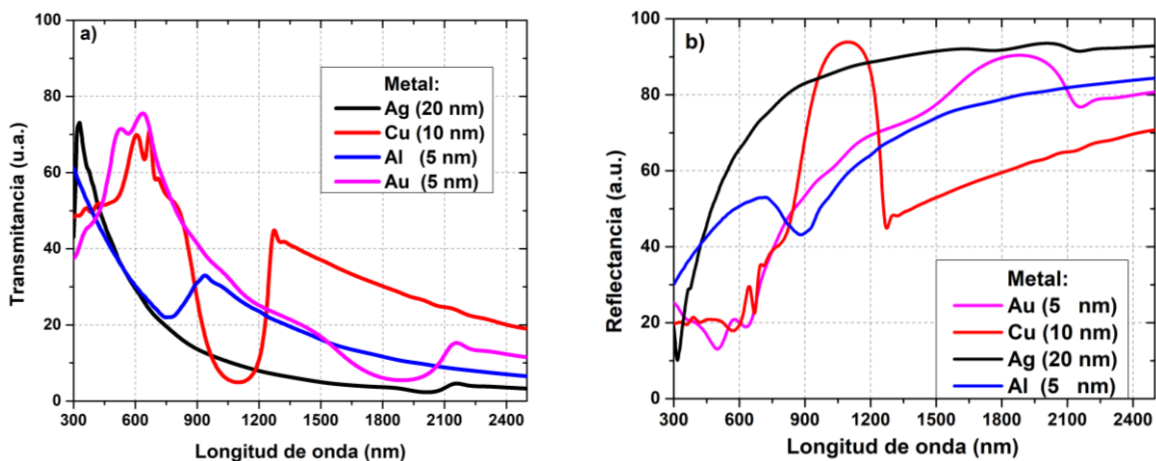


Figura 24. Simulación en Open Filters para películas delgadas de diferentes metales nobles: a) Transmitancia (izquierda) y b) reflectancia (derecha).

En la figura (ver Figura 25) se muestra una simulación de la transmitancia para películas delgadas de cobre a diferentes grosores, estos grosores fueron seleccionados a valores en los cuales se pudiera observar una disminución de la transmitancia al pasar del rango visible al infrarrojo. Se observa que la transmitancia disminuye en todo el espectro conforme el grosor de la película

aumenta, es importante en el desarrollo de un filtro de baja emisividad seleccionar una película metálica que presente valores por debajo del 20% en el rango infrarrojo cercano. Se realizaron simulaciones con el programa OpenFilters de películas delgadas de cobre con un grosor de 15 nm, donde a partir de los 1500 nm de longitud de onda su transmitancia disminuyó, llegando por debajo del 20%, sin embargo, la transmitancia máxima en la región del visible se encuentra cercana a 55%, un valor bajo si se quiere competir con los filtros ópticos de plata. Por esta razón, se utilizan películas delgadas de materiales dieléctricos que funcionen como películas antirreflejantes para ayudar a aumentar la transmitancia en el rango del visible, además de proporcionar una protección para la película de cobre contra medio ambiente.

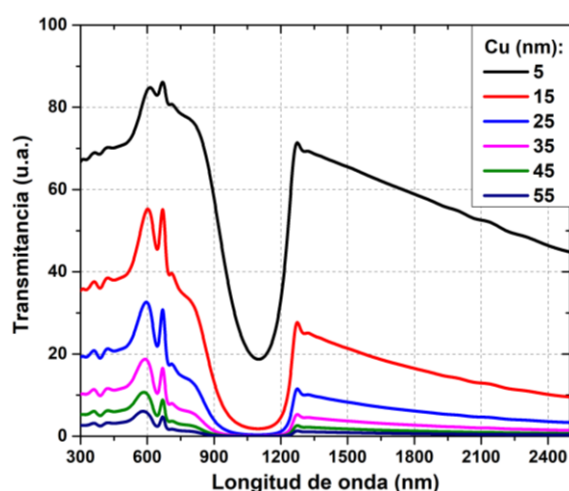


Figura 25. Espectros de transmitancia simulados en Open Filters correspondientes a películas delgadas de cobre a diferentes grosores.

Los materiales dieléctricos que se emplean en los filtros de baja emisividad térmica juegan un papel importante en la respuesta óptica final del filtro, por lo tanto, la selección de los materiales en el diseño del filtro óptico se debe realizar meticulosamente, para tener el máximo de transmitancia en la región del visible y mínima en la región del infrarrojo.

Uno de los materiales más investigados para aplicaciones de energía solar es el óxido de titanio (TiO_2), por su alta transmitancia óptica en la región visible, el alto índice de refracción, su amplia banda prohibida, su fuerte unión química, estabilidad mecánica y alta estabilidad termodinámica convirtiéndolo en un candidato adecuado, [13, 20, 25, 26, 27, 28]. Otro material que ha sido usado en aplicaciones de control solar es el óxido de estaño (SnO_2) que combina una baja resistividad con una alta transparencia en el rango visible e infrarrojo cercano gracias a su amplia

banda prohibida [29]. Estos 2 materiales hacen una excelente opción como capas protectoras sobre el recubrimiento metálico en un diseño *dieléctrico/metal/dieléctrico*.

Como se mencionó anteriormente el diseño del filtro de baja emisividad térmica se llevó a cabo empleando al cobre en lugar de plata, mientras que los materiales seleccionados para las películas dieléctricas fueron: SnO_2 y TiO_2 . La estrategia consistió en realizar apilamientos de 3 películas delgadas con la estructura *Sustrato/Dieléctrico/Cu/Dieléctrico*, donde se realizaron distintas combinaciones, variando el grosor y la posición de los materiales para obtener filtros ópticos con la mayor transmitancia en el rango visible y el menor en el rango del infrarrojo cercano. El apilamiento de los tres filtros que mostraron la mejor respuesta óptica se muestra en la Figura 26.

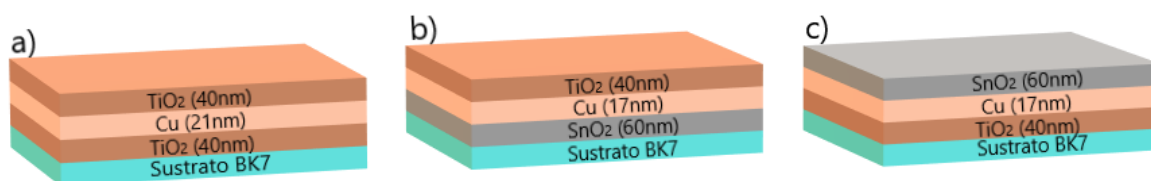


Figura 26. Apilamiento de los filtros diseñados mediante Open Filters a) LE1, b) LE2 y c) LE3.

Para encontrar los grosores adecuados de cada una de las simulaciones, se le agregó una rutina a Open Filters, que permite graficar la transmitancia y variar el grosor de cada capa en un rango que uno asigne con una separación deseada, esto nos permitió descartar de manera más eficiente los grosores y materiales que no se adecuaban a la transmitancia y reflectancia requerida para el diseño del filtro Low-e.

La Tabla 1 muestra las transmitancias de los 3 apilamientos propuestos, que se obtuvieron al simularlas en Open Filters, estas transmitancias se reportan en 2 secciones, una en la región del visible 400-770 nm, dentro de este rango se tiene un máximo de transmitancia por arriba del 80% para los 3 filtros, y de los 770 nm a los 2500 nm el rango del infrarrojo (IR) se observa que los filtros mantienen una transmitancia por debajo del 45%. El porcentaje de transmitancia correspondiente a cada rango fue obtenido mediante el cálculo del área bajo la curva correspondiente a cada filtro, se tomó como la transmitancia máxima en cada rango la correspondiente al filtro BK7.

Tabla 1. Transmitancias obtenidas en la región del visible e IR en Open Filters de 3 apilamientos.

Nombre del filtro	Estructura	Transmitancia rango visible de 400 a 770nm (%)	Transmitancia máxima en el visible (%)	Transmitancia rango IR de 770 a 2500 nm (%)	Transmitancia en el IR a 2500 nm (%)
LE1	BK7/TiO ₂ /Cu/TiO ₂	70.88	87.46	14.38	5.98
LE2	BK7/TiO ₂ /Cu/SnO ₂	70.52	84.45	19.45	9.75
LE3	BK7/SnO ₂ /Cu/TiO ₂	68.40	84.2	18.30	9.44

En la Figura 27 se muestra las transmitancias calculadas en Open Filters en la región del UV al IR (300 nm al 2500 nm). El filtro LE1 presenta aproximadamente un 10% menos transmitancia a los 1273 nm en comparación con los filtros LE2 y LE3. Se puede observar también que la transmitancia en el UV es cero, esto es por la propiedad del vidrio BK7, que no permite el paso del UV a diferencia del cuarzo. Estos filtros son comparados con los que se encuentran en la industria, los filtros A180 Cardinal y SunGate400, son filtros que sólo cuentan con una capa de plata, protegida con otras capas dieléctricas, al hacer una comparación con los filtros diseñados se observa que estos presentan como ventaja una mayor transmitancia en el rango visible. Sin embargo, su transmitancia máxima es mayor en el rango infrarrojo y por lo tanto son menos eficientes al reflejar el calor proveniente del sol. También se incluye en la gráfica los filtros Low-E³ 366 y 344, que también se encuentran en la industria, los cuales a diferencia de los filtros A180 Cardinal y SunGate400 son elaborados con 3 capas de plata, en comparación con los filtros diseñados estos presentan como ventaja una transmitancia muy baja en el rango infrarrojo llegando a valores de cero, sin embargo, la transmitancia de ambos filtros se ubica por debajo del 70% en el rango visible, en donde nuestro filtro supone una ventaja al mostrar valores más grandes. Por tanto, nuestros filtros diseñados con cobre presentan características que son equiparables con los filtros mostrados y podrían representar una alternativa competitiva de ser introducidos al mercado.

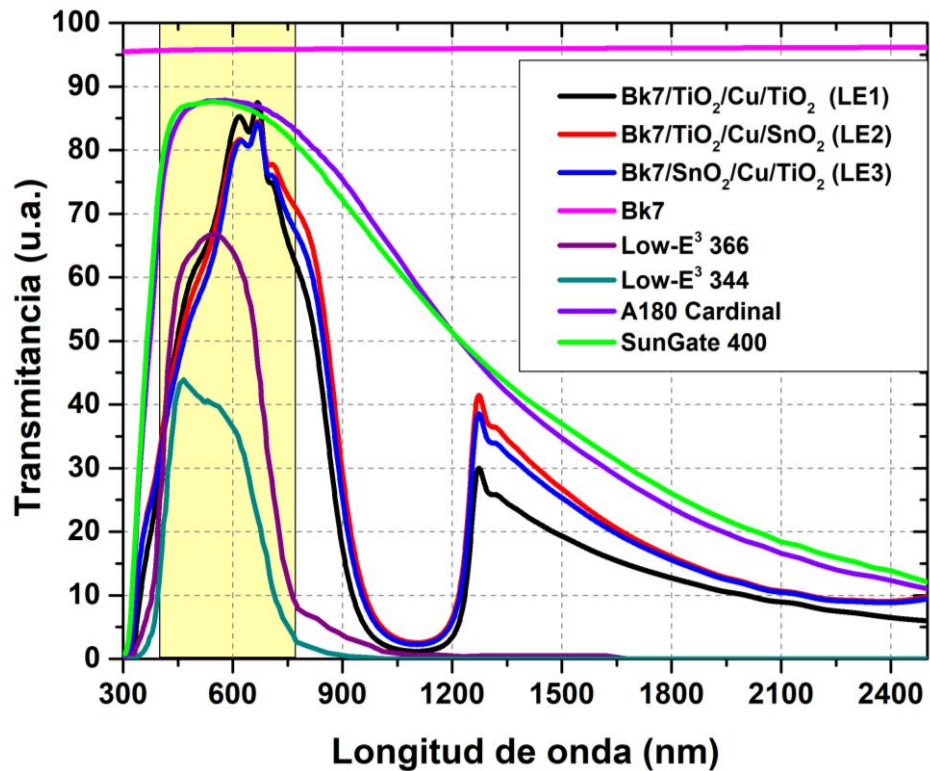


Figura 27 Transmitancias de LE1, LE2, y LE3 en el rango de 300 al 2500 nm.

En la siguiente tabla se muestran los valores de transmitancia en los rango visible e infrarrojo correspondientes a los cuatro filtros comerciales mostrados en la Figura 27, de acuerdo con los datos mostrados el filtro LE1 presenta una ventaja al transmitir 19% y 40% más en comparación Low-E³ 366 y 40% Low-E³ 364 respectivamente, mientras que el rango infrarrojo el filtro LE1 transmite aproximadamente 14 % mas que los filtros comerciales antes mencionados, los cuales se encuentran fabricados con una capa de plata. Al comparar a LE1 con los filtros A180 CARDINAL y SUNGATE 400 que son fabricados con tres capas de plata, LE1 tiene aproximadamente un 18% menos transmitancia en el rango visible, mientras que en el rango infrarrojo se muestra una ventaja ya que la transmitancia es un 23% menor. En la tabla se muestran celdas de color amarillo, las cuales señalan los valores que representan una ventaja en el filtro LE1 diseñado, la diferencia se calculo restando el valor de transmitancia del filtro comercial a la del filtro LE1 $T(LE1) - T(comercial)$.

Tabla 2. Porcentajes de transmitancia en el rango visible e infrarrojo para filtros Low-E comerciales.

Nombre del filtro	Transmitancia rango visible de 400 a 770nm (%)	Transmitancia rango IR de 770 a 2500 nm (%)	Diferencia en rango visible con LE1 (%)	Diferencia en rango IR con LE1 (%)
Low-E ³ 366	51.8261974	0.850574574	19.0538026	13.5294254
Low-E ³ 364	30.27401139	0.133033957	40.6059886	14.246966
A180 CARDINAL	89.33032849	37.38976541	-18.4503285	-23.0097654
SUNGATE 400	89.17805608	38.28669119	-18.2980561	-23.9066912

Fue importante considerar en los filtros diseñados, que su reflectancia en el infrarrojo fuera arriba del 70%, ya que lo que se busca es que la luz que no es transmitida a través de filtro sea en mayor medida reflejada, porque si es absorbida esta haría que el vidrio al final se caliente y no tenga la propiedad el filtro de disipar, sino calentar. En la Figura 28a se observa que los valores de reflectancia alcanzan valores mayores al 80%, lo que indica que la cantidad de luz que es absorbida por el filtro óptico es baja, lo cual se muestra en la Figura 28b en donde los valores de absorbancia se encuentran por debajo de 20% en todo el rango IR mostrado (recuadro rosa).

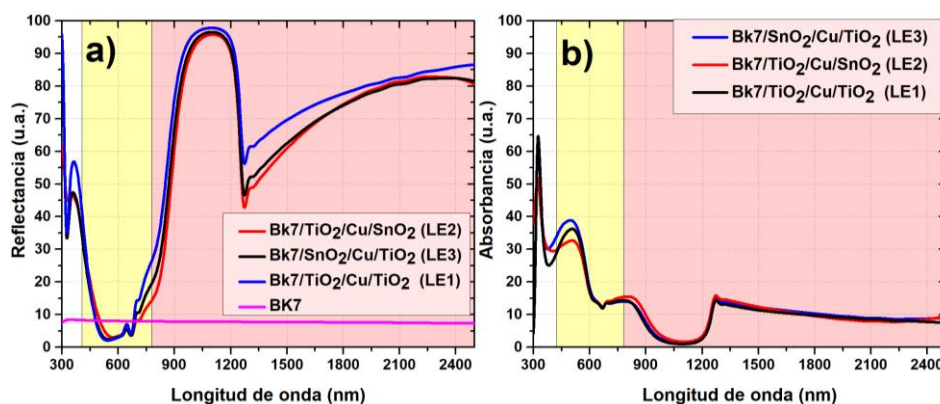


Figura 28. a) Reflectancia de los filtros diseñados y del sustrato BK7 b) Absorbancia de los filtros diseñados.

Se obtuvieron las coordenadas de la transmitancia y reflectancia para cada filtro en el espacio de color del CIE 1931 (Comission Internationale de l'Éclairage), este espacio definido matemáticamente fue propuesto en 1931, es utilizado para medir y cuantificar el color de una

superficie en base a la teoría de la percepción tricromática definiendo cada color por sus valores “X” rojo, “Y” verde y “Z” azul. Los tres valores XYZ son números difíciles de interpretar por lo que el CIE propuso un diagrama plano dentro del cual quedarían englobados todos los colores reales que el ojo puede percibir, siendo definidos a partir de sus coordenadas “x”, “y” [65]. Como se observa en la imagen los tres filtros presentan un color similar tanto en reflexión como en transmisión, los valores numéricos se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3. Coordenadas de transmitancia y reflectancia en el diagrama de CIE para los filtros diseñados.

Filtro	Reflexión		Transmisión	
	x_r	y_r	x_t	y_t
LE1	0.17	0.05	0.35	0.36
LE2	0.16	0.09	0.35	0.36
LE3	0.17	0.07	0.37	0.36

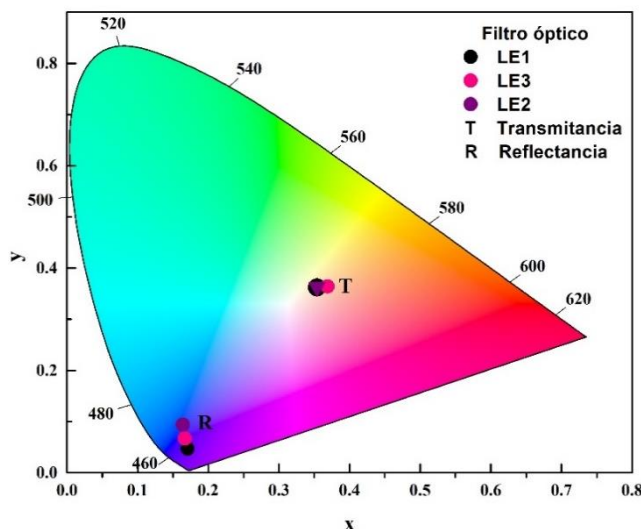


Figura 29. Gráfica del CIE, donde se muestra el color en transmitancia y reflectancia para los tres filtros diseñados.

En la Figura 29 se presenta la gráfica del CIE, en donde, los parámetros x y y se obtuvieron de Open Filters, de los 3 apilamientos, en todos se puede observar que su transmitancia es cerca del

blanco, pero hacia los rojos, dejando pasar un color cálido, y la reflectancia de los 3 se concentra en los azules.

Una vez terminada la simulación de los 3 filtros con OpenFilters y elegir los materiales a utilizar, se obtuvieron las condiciones óptimas para el depósito de cada material, en la siguiente sección se muestran los resultados de cada capa individual y caracterizada por técnicas ópticas.

6.2. Síntesis de películas delgadas individuales

En esta sección se muestran las condiciones óptimas de depósito para la síntesis de cada capa de SnO_2 , TiO_2 y Cu. Además, se muestran las propiedades ópticas de cada capa, esto nos ayudará a la construcción del filtro de Low-E con Cu.

6.2.1. Condiciones de depósito determinadas por elipsometría.

Las condiciones óptimas como potencia, presión de trabajo y flujo, se muestran en la Tabla 4. Para realizar la síntesis de películas delgadas de TiO_2 , SnO_2 y Cu, por la técnica de erosión iónica reactiva por magnetrón. Además, se muestran las propiedades ópticas obtenidas para cada uno de los tres materiales, para esto, se determinó el porcentaje de los materiales constituyentes por medio de un modelo óptico de EMA.

Tabla 4. Condiciones óptimas para el depósito de TiO_2 , SnO_2 y Cu.

Material	Flujo de Ar (sccm)	Flujo de O ₂ (sccm)	Potencia (W)	Presión de trabajo (mTorr)	Corriente (mA)	Voltaje (V)
Cu	20	0	40	2	90-95	420-440
TiO ₂	20	6	70	2.1	185-190	365-370
SnO ₂	10	10	20	3	65-66	290-295

Como se observa en la Tabla 4, los parámetros son distintos para cada material, los cuales se encuentran variando un parámetro y dejando el resto constante hasta encontrar las condiciones que permitan depositar el material con las propiedades ópticas requeridas.

En el Apéndice A se muestra a detalle la construcción de cada filtro en forma individual.

6.2.2. Elipsometría de películas individuales

Antes de realizar el apilamiento multicapa se realizó una comparación entre las constantes ópticas de las películas individuales obtenidas experimentalmente con las reportadas en la literatura, fue importante obtener los resultados más cercanos a lo reportado para que el apilamiento multicapa tuviera la respuesta óptica deseada en la etapa del diseño. La descripción de cómo se hicieron las mediciones se mencionan en la sección de Metodología

A continuación, se presentan las gráficas (ver Figura 30) correspondientes de los parámetros elipsométricos obtenidos mediante un modelo óptico de EMA de Bruggeman.

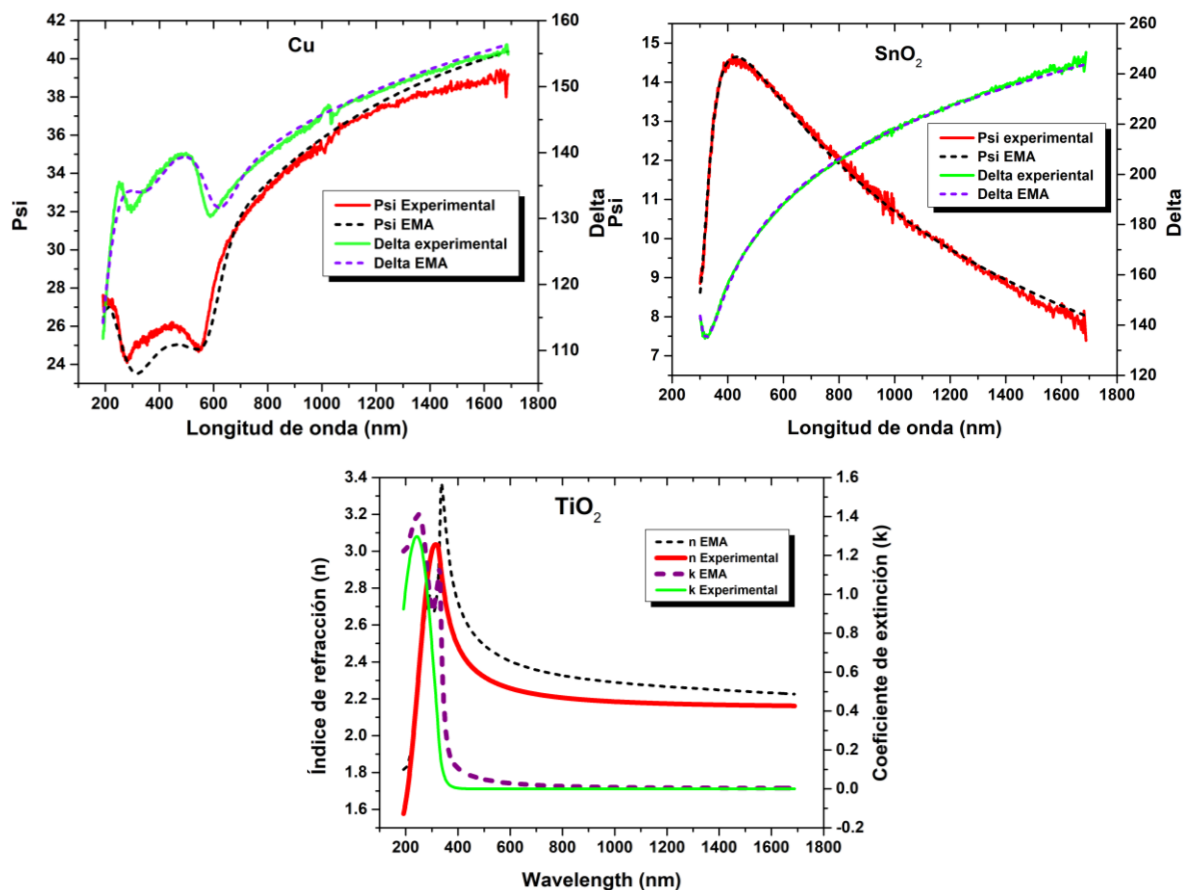


Figura 30. Comparación de los parámetros elipsométricos obtenidos experimentalmente y mediante el modelo óptico de Bruggeman.

En la Figura 30 se observan los parámetros elipsométricos, donde las líneas punteadas corresponden al modelo de EMA, los cuales se aproximan de manera muy cercana a los valores

experimentales (líneas continuas). En la Tabla 5 se muestran los valores obtenidos de MSE al realizar el ajuste de cada película, también se muestra: rugosidad, tasa de depósito y grosor.

Tabla 5. Propiedades obtenidas mediante el ajuste de los parámetros elipsométricos con un modelo óptico de EMA y osciladores para TiO₂.

Material	MSE	Rugosidad (nm)	Material 1 (%)	Material 2 (%)	Material 3 (%)	Tasa de depósito (nm/min)	Grosor (nm)
TiO ₂	22.8	1.19	TiO ₂ 100	Ti 0	Huecos 0	1.10	40.04
SnO ₂	4.06	0.49	SnO ₂ 90.30	Sn 3.60	Huecos 6.10	4.60	70.25
Cu	18.17	0	Cu 51.50	Cu ₂ O 7.20	Huecos 41.30	52.39	18.13

El valor más bajo de MSE se obtuvo al ajustar la película de SnO₂, esto quiere decir que los valores que se calcularon a partir de los parámetros elipsométricos representan de manera muy precisa a nuestra película. Para la película de Cu se obtuvo un MSE con un valor de 18.17 y para la película de TiO₂ un MSE de 22.8. Los valores de MSE para TiO₂ y Cu fueron más grandes que los del SnO₂, esto pudo ocurrir debido a materiales contaminantes en la película que se desconocen y que podrían ser identificados con alguna otra técnica de caracterización como espectrometría de fotoelectrones inducidos por rayos X (XPS), sin embargo, en este trabajo se dio mayor prioridad a conseguir las propiedades ópticas para construir un filtro de baja emisividad, ya que tendrá una aplicación óptica. A pesar de no conseguir películas completamente libres de materiales contaminantes, estos representan una fracción muy baja en nuestras películas y por lo tanto no repercuten severamente en las propiedades ópticas deseadas en la etapa del diseño.

Una vez realizado el mejor ajuste posible de los parámetros elipsométricos, se obtuvieron las constantes ópticas n y k , el índice de refracción y el coeficiente de extinción, respectivamente (Ver Figura 31). Como se observa el índice de refracción del TiO₂ presenta valores más grandes en el UV en comparación de los otros materiales debido a que es un material semiconductor. El coeficiente de extinción del SnO₂ y TiO₂ es cero en el rango visible e infrarrojo, lo cual es indicativo de un material transparente. En el Cu el valor del coeficiente de extinción aumenta conforme la longitud de onda se vuelve más grande, sin embargo, las películas sintetizadas (líneas punteadas) presentaron valores por debajo de lo ya reportado en la literatura.

El cobre al ser un metal no tiene regiones transparentes en el rango de nuestro interés lo cual representa un desafío a la hora de realizar el ajuste de los parámetros elipsométricos, debido a que en las películas gruesas (<100 nm) el grosor es mucho mayor que la profundidad de penetración de la luz y los datos capturados por el elipsómetro no proporcionan información acerca de la muestra. Pero en este caso se necesita una capa muy delgada de cobre que deje pasar la luz, de alrededor de ~21 nm, este permite utilizar la propiedad del cobre en reflejar las longitudes de onda en la región del infrarrojo.

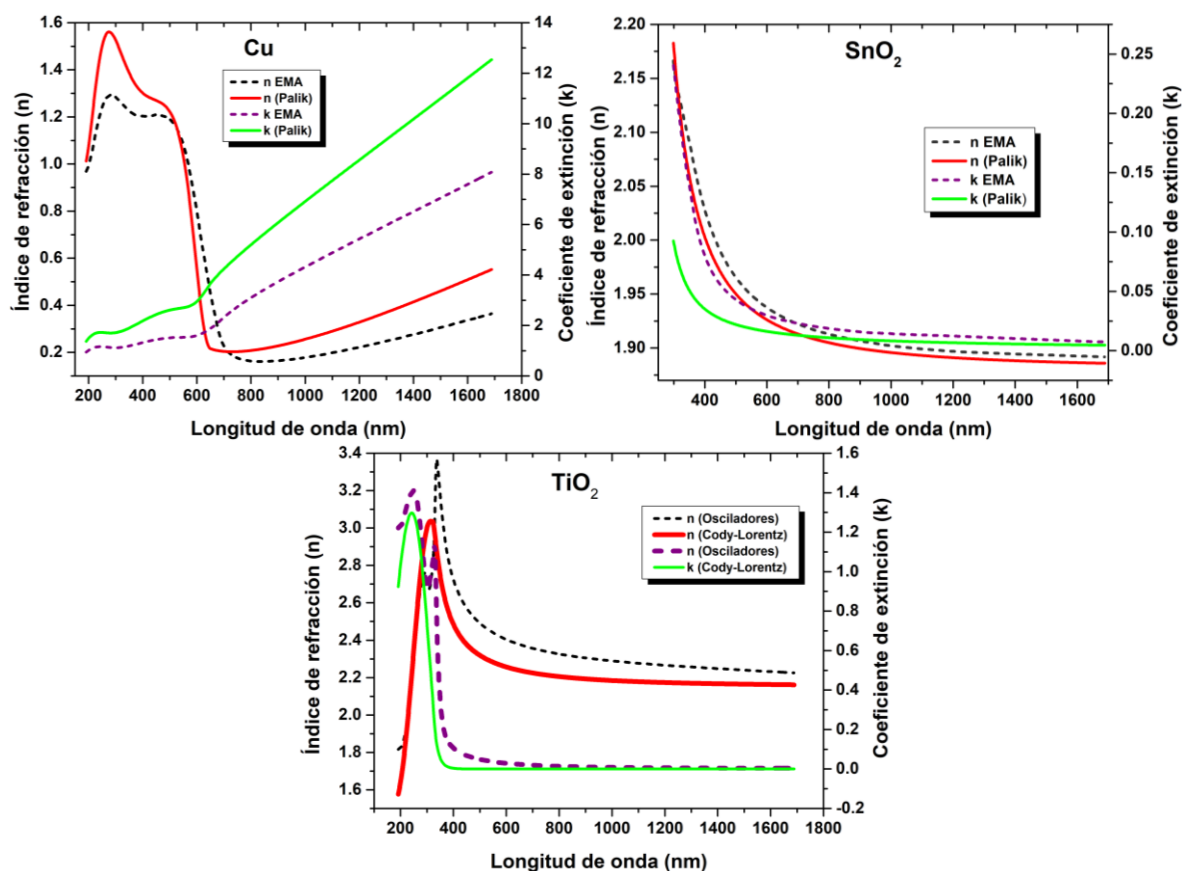


Figura 31. Comparación de las constantes ópticas obtenidas experimentalmente y mediante un modelo óptico.

En la Tabla 5 se muestran los porcentajes de los materiales constituyentes que se utilizaron en el modelo óptico de EMA, estas impurezas en nuestras películas tienen su propia respuesta dieléctrica, al elegir el modelo de EMA para ajustar nuestros datos proponemos que la respuesta global de la película sea una mezcla de la respuesta dieléctrica de los materiales constituyentes. En el caso de la película de cobre, es muy difícil evitar la formación de óxido en su superficie ya que su

superficie reacciona fácilmente con los átomos de oxígeno que se encuentran en la cámara a pesar de encontrarse a presiones de alto vacío, los huecos son fracciones de aire/vacío que se encuentran dentro de la película provocando que la película sea porosa lo que puede provocar que la adherencia de esa película sea menor a su sustrato y posiblemente se desprenda con el paso de tiempo, una manera de disminuir los huecos es aumentando el voltaje de la fuente de manera que los átomos salgan eyectados con mayor energía del blanco hacia el sustrato, sin embargo debido a que el cobre tiene una alta tasa de depósito, el grosor deseado sería depositado sobre el sustrato en unos cuantos segundos y sería difícil controlar el proceso de abrir y cerrar el obturador ya que se realiza de manera manual, otra forma de disminuir la cantidad de huecos, es disminuir la cantidad de gas dentro de la cámara, para aumentar el camino libre medio y que el material alcance a llegar hacia el sustrato.

Una vez caracterizadas las capas individuales y haber encontrado las condiciones óptimas de cada película, en la siguiente sección se presentan los resultados de los apilamientos completos, además estos son caracterizados para ver su respuesta, por métodos ópticos como espectrofotometría.

6.3. Síntesis y caracterización de filtros Low-E con cobre

Un aspecto importante a mencionar es que debido al hecho de que los filtros diseñados están conformados por una capa de cobre entre dos películas de óxidos (SnO_2 o TiO_2), puede producirse cierta oxidación en la película metálica que modifique la respuesta óptica del filtro, para resolver este problema se ha reportado el uso de capas de titanio metálico que se depositan en la interfaz entre las capas dieléctricas y metálicas con el fin de evitar que la película metálica se oxide en el proceso de depósito de la capa de óxido externa [25], [66], esta capa intermedia que protege a de la oxidación al metal es muy delgada, en nuestro caso se depositó una película de aproximadamente 3 nm de Ti antes de depositar la capa externa de TiO_2 para los filtros L1 y L3, en el filtro L2 sólo se depositaron los materiales especificados en la etapa de diseño.

6.3.1. Elipsometría

Se monitorizó el grosor de cada capa durante el depósito con el fin de tratar de aproximarse a lo propuesto en la etapa de diseño. En la Figura 32 se muestran los grosores obtenidos mediante elipsometría a través de un modelo óptico de EMA.

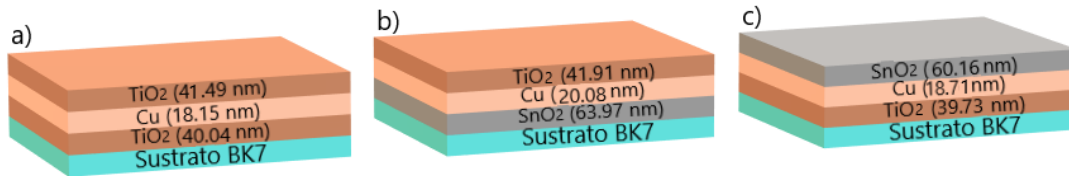


Figura 32. Grosores experimentales correspondientes a los filtros: a) LE1, b) LE3 y c) LE2.

Se observan grosores que se aproximan de manera bastante precisa a lo propuesto en los filtros diseñados, siendo la capa con mayor error la correspondiente a SnO₂ en el filtro LE3, con 3.97 nm de diferencia.

6.3.2. Espectrofotometría UV-VIS-IR

En la Figura 33 se muestran las curvas de transmitancia de los tres filtros fabricados, como se puede apreciar ninguno de los tres filtros alcanzó una transmitancia mayor al 80% en el rango visible, sin embargo, los tres filtros alcanzaron valores cercanos al 75% en la región del visible y una transmitancia que disminuye conforme la longitud de onda aumenta en el rango infrarrojo, los tres filtros mostraron una transmitancia por debajo de la simulada a partir de los 1200 nm aproximadamente, alcanzando valores por debajo del 10% de transmitancia

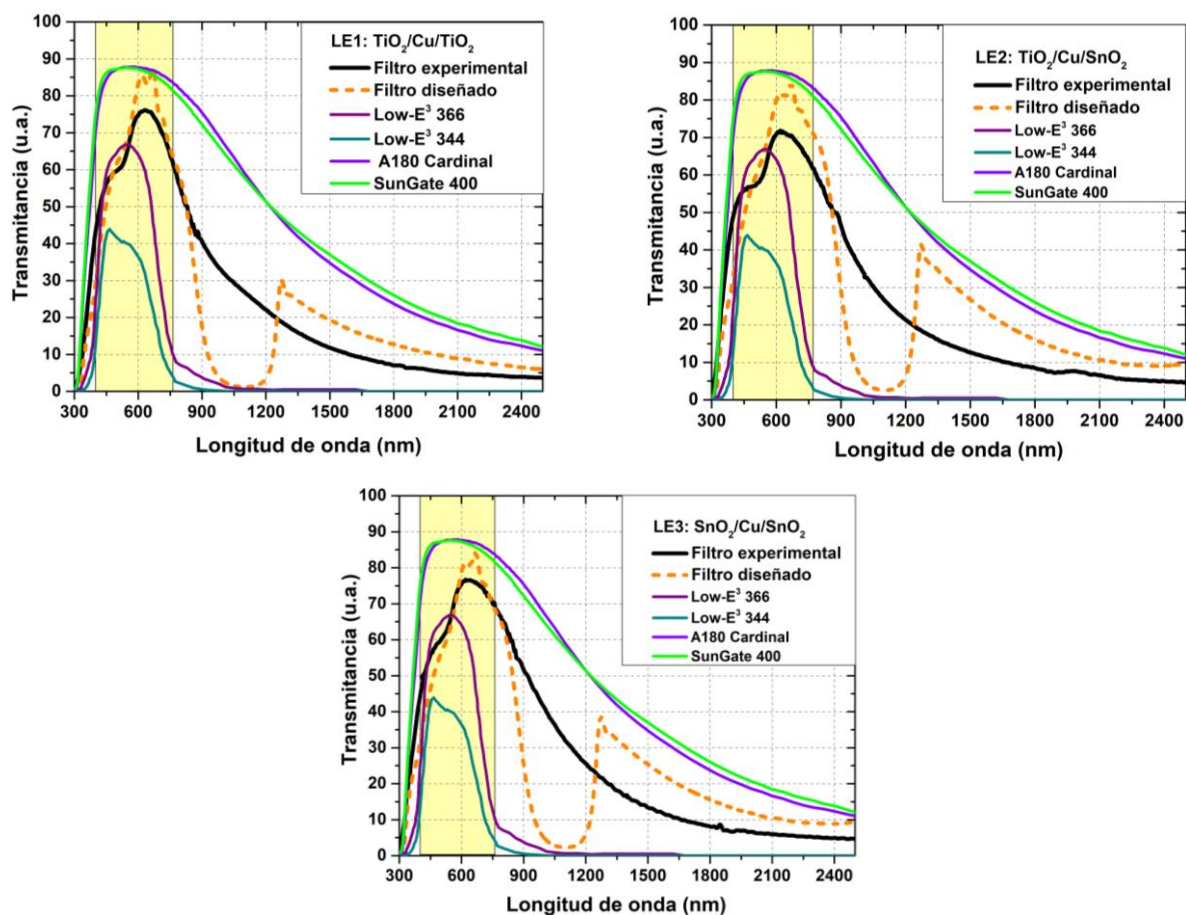


Figura 33. Comparación de la transmitancia obtenida experimentalmente y en la etapa de diseño para los filtros LE1, LE2 y LE3.

Al comparar los filtros LE1, LE2 y LE3 experimentales, con los filtros que actualmente se venden en el mercado, los filtros diseñados con cobre siguen teniendo un mejor comportamiento en la región del infrarrojo, con únicamente el uso de una capa de cobre.

Tabla 6. Valores de transmitancia obtenidos experimentalmente.

Filtro	Transmitancia máxima en el visible (%)	Transmitancia en el rango visible de 400 a 700 nm (%)	Error relativo (%)	Transmitancia en el rango IR de 700 a 2500 nm (%)	Error relativo (%)
LE1	76.1	68.33	3.59	14.59	1.42
LE2	71.8	66.065	6.31	17.34	10.86
LE3	76.7	69.83	2.10	19.17	4.76

Tabla 6 muestra la transmitancia máxima alcanzada para cada filtro dentro el rango visible, la cual corresponde a longitud de onda 634.7 nm (rojo), 619.6 nm (naranja) y 619.4 nm (naranja) para LE1, LE2 y LE3, respectivamente. También se muestra el porcentaje de transmitancia para el rango visible e infrarrojo, se observa una respuesta similar para los tres filtros en el rango visible, con valores de transmitancia por arriba del 65%. El filtro LE1 muestra el mejor rendimiento ya que si sumamos su porcentaje de error en el rango visible e infrarrojo obtenemos 5.01% que es el valor más bajo en comparación 17.17% y 6.86% para LE2 y LE3, respectivamente.

Como se mencionó en los antecedentes, uno de los problemas de los filtros de los Low-E de plata, es que si se exponen al medio ambiente con el paso del tiempo tienden a perder la propiedad de reflejar el infrarrojo, ya que la plata reacciona con el medio ambiente sulfatándola por la presencia de sulfuro de hidrógeno. Por eso, en la siguiente sección se muestran las pruebas de envejecimiento, para ver si con el paso del tiempo los filtros Low-E con cobre se pasivan.

6.3.3. Pruebas de envejecimiento

Con el fin de evaluar la respuesta óptica de las películas con el paso el tiempo, se midió la transmitancia después de un mes de la fabricación y se comparó con el espectro obtenido el día de la fabricación (Ver Figura 34). Como se observa: el filtro LE3, así como el filtro LE1 mantienen un buen rendimiento, siendo el espectro obtenido el día de la síntesis y el espectro obtenido un mes después muy parecidos, pasando LE1 de una transmitancia máxima de 76.1 % (634.7 nm) a 74.6 % (630 nm) y LE3 de 76.7 % (619.4 nm) a 73.94 % (620 nm). El filtro LE2 presentó la mayor diferencia al pasar de una transmitancia máxima de 62.6 % (605 nm) a 71.8 % (619.6 nm).

Filtro	Transmitancia máxima en el visible (%)	Transmitancia en el rango visible de 400 a 700 nm (%)	Error relativo (%)	Transmitancia en el rango IR de 700 a 2500 nm (%)	Error relativo (%)
LE1	76.1	68.33	3.59	14.59	1.42
LE2	71.8	66.065	6.31	17.34	10.86
LE3	76.7	69.83	2.10	19.17	4.76

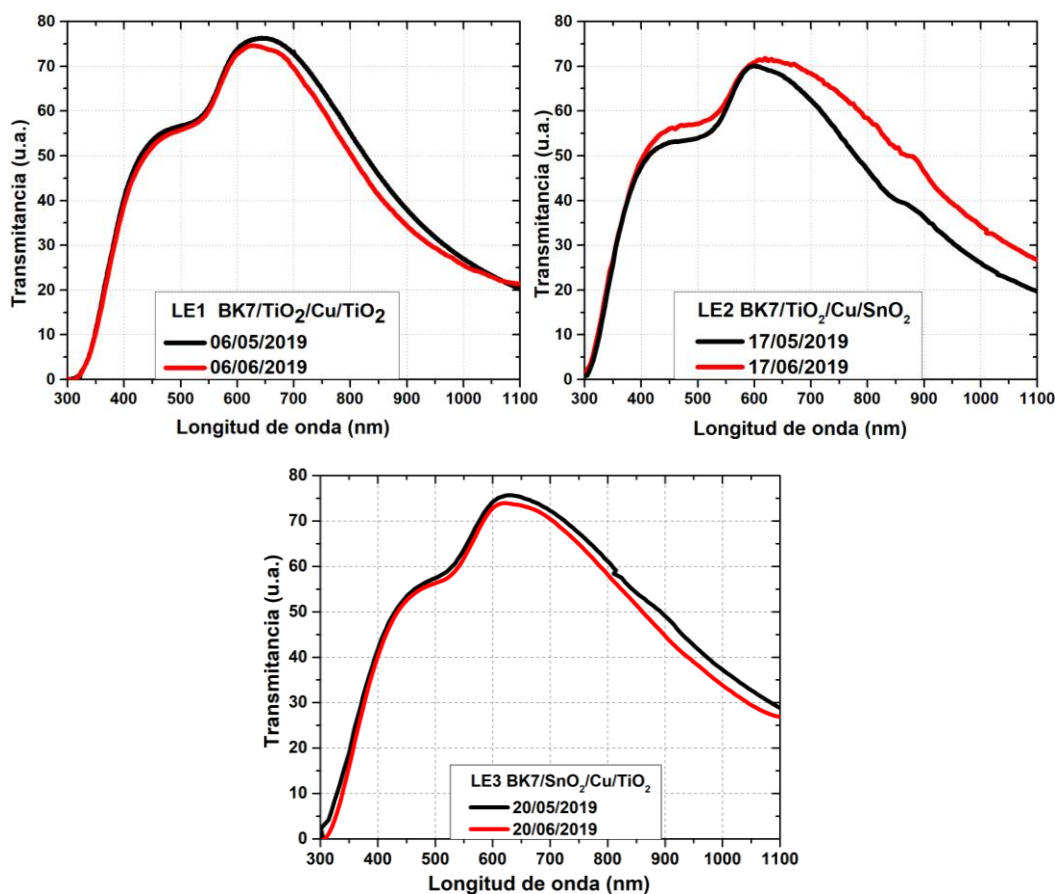


Figura 34. Comparación de espectros de transmitancia tomados con un mes de diferencia.

La Tabla 7 muestra que el filtro LE2 presentó la mayor diferencia en el rango visible e infrarrojo, mientras que los filtros LE1 y LE3 que cuentan con una película de TiO_2 en su última capa mantienen un espectro de transmitancia similar después de un mes de su fabricación.

Tabla 7. Porcentaje de diferencia entre los espectros de transmitancia obtenidos con un mes de diferencia.

FILTRO	Diferencia en el rango visible de 400 a 770 nm (%)	Diferencia en el rango IR de 770 a 2500 nm (%)
LE1	2.11	7.22
LE2	5.77	22.32
LE3	2.48	7.27

La medición se volvió a realizar al pasar dos meses después de la fabricación, esta vez se pudo realizar la medición en el espectrofotómetro Perkin Elmer 330, lo que permitió realizar un

barrido de 300 nm a 2500 nm con lo cual fue posible evaluar el rendimiento de los filtros después de dos meses en el rango infrarrojo.

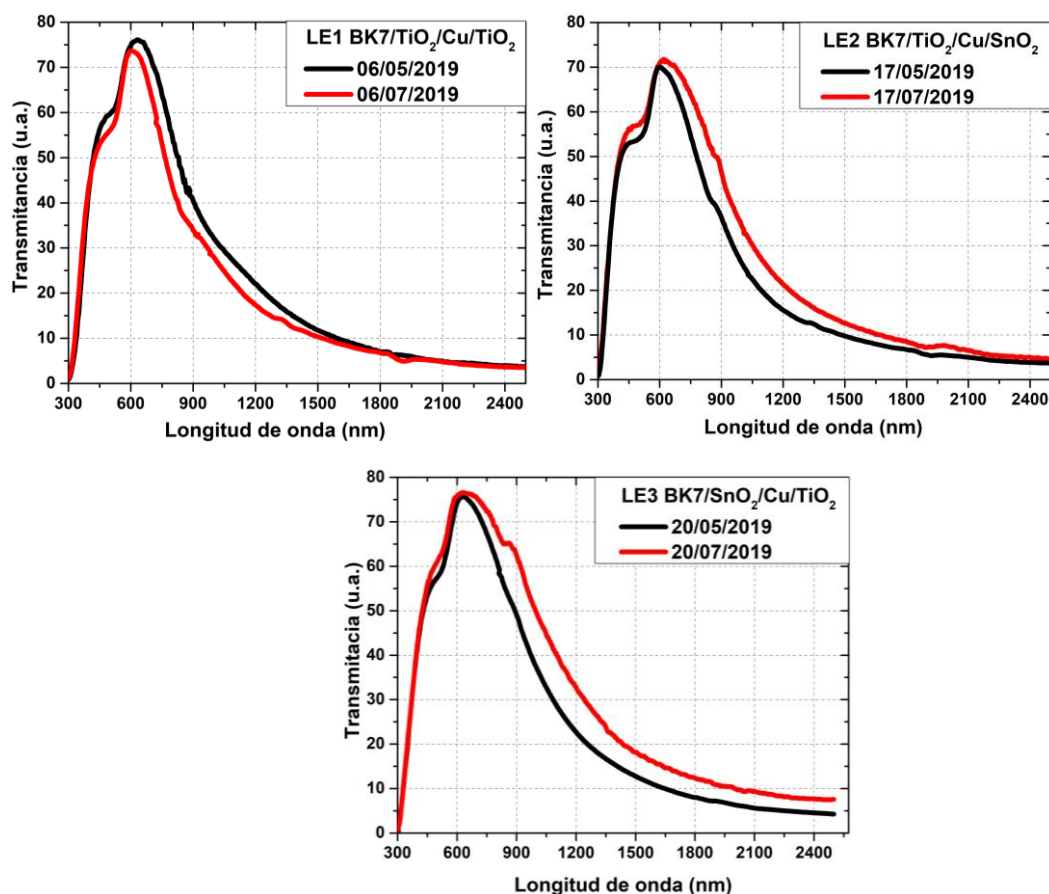


Figura 35. Comparación de espectros de transmitancia tomados con dos meses de diferencia.

De acuerdo con la imagen los filtros mantienen el comportamiento de un filtro Low-E después de dos meses de la síntesis, la transmitancia alcanza su máximo en el rango visible y descende gradualmente hasta alcanzar valores por debajo del 20% en el infrarrojo. En la Tabla 8 se muestra que el filtro LE1 presentó la menor diferencia en el infrarrojo, mientras que los filtros LE2 y LE3 presentan una diferencia mayor al 20% en el rango infrarrojo. En el rango visible los tres filtros mantienen una diferencia menor al 10%.

Tabla 8. Porcentaje de diferencia entre los espectros de transmitancia obtenidos con dos meses de diferencia.

FILTRO	Diferencia en el rango visible de 400 a 770 nm (%)	Diferencia en el rango IR de 770 a 2500 nm (%)
LE1	6.61	14.81
LE2	5.77	23.20
LE3	4.15	26.94

El envejecimiento de una película de cobre de 18 nm también fue evaluado, en la Figura 36 se observa la comparación de los espectros de transmitancia tomados con 6 meses de diferencia, la medición de abril de 2019 corresponde al mes en que se sintetizó la película, como se observa, en el rango infrarrojo la película presentó un aumento, cambio atribuido a la oxidación de la película durante este tiempo y perdiendo la propiedad de reflejar en el infrarrojo, siendo importante el uso de capas protectoras (como TiO_2 o SnO_2), para evitar que el Cu esté en contacto con el medio ambiente.

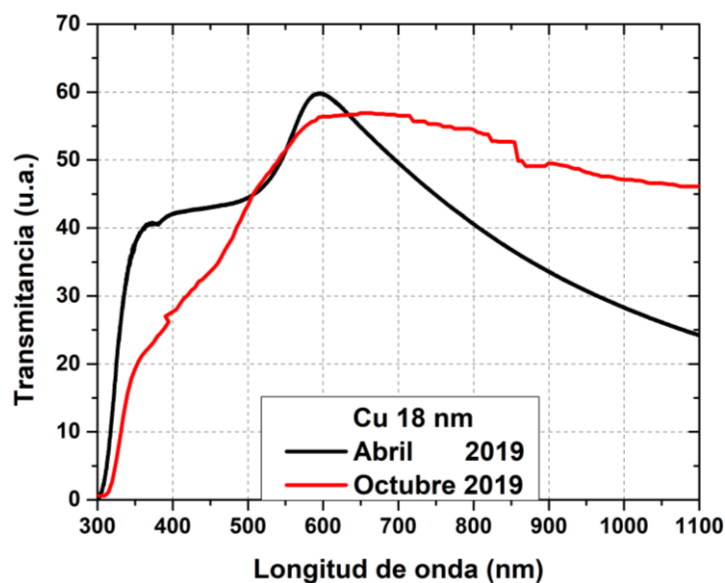


Figura 36. Envejecimiento para una película de Cu después de 6 meses su síntesis.

6.3.4. Microscopia óptica

Se examinó mediante un microscopio óptico (marca BOREAL) la superficie de tres filtros (LE1, LE2 y LE3) con el fin de determinar si existe cierta degradación que provoque el desprendimiento del recubrimiento del sustrato, lo cual es un indicativo de una buena o mala adherencia entre las capas que conforman los filtros.

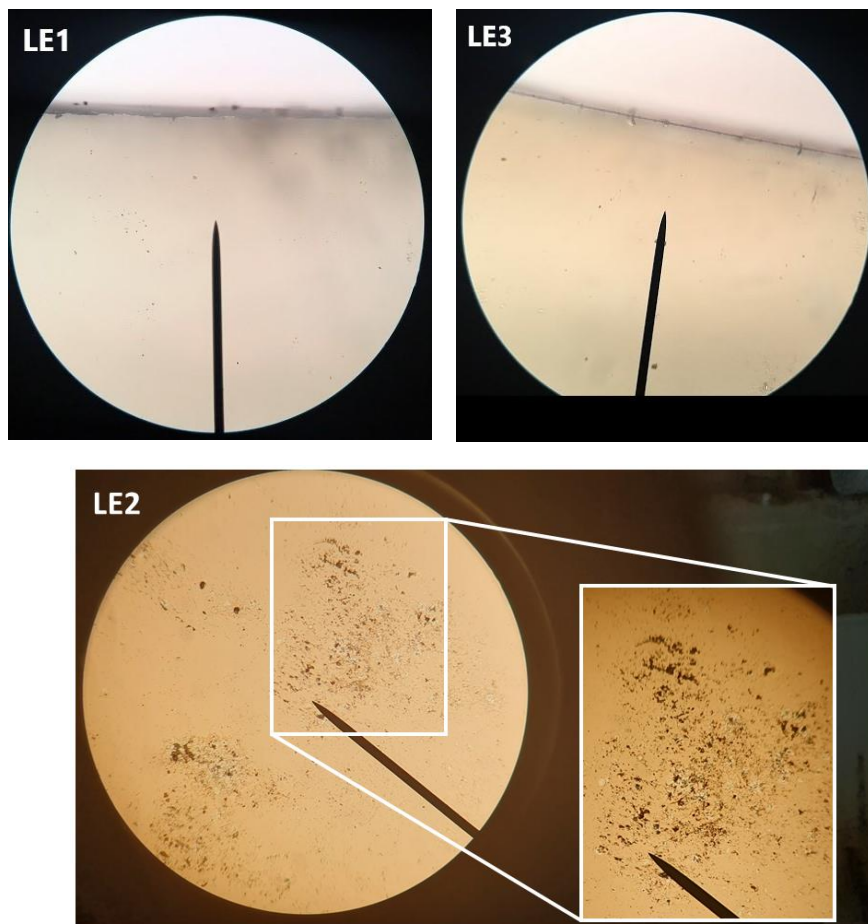


Figura 37. Imágenes de la superficie de los filtros fabricados, los filtros se observaron bajo el microscopio 2 meses después de la síntesis.

La microscopia óptica realizada a los filtros muestra una buena adherencia de la película de TiO_2 en la capa externa en LE1 y LE3, mientras que en el filtro LE2 que cuenta con una capa externa de SnO_2 se observa material desprendido de la superficie, lo que podría explicar porque el espectro de transmitancia obtenido para LE2 un mes después de la síntesis mostró la mayor diferencia en comparación de los demás filtros, ya que al desprenderse la película de SnO_2 el cobre intermedio queda descubierto dando paso a su oxidación y un aumento de la transmitancia.

6.3.5. Pruebas térmicas

Se sometió el filtro LE1 a diferentes temperaturas y se tomaron espectros de transmitancia para evaluar su rendimiento, se inició con una temperatura de 25°C, posteriormente con 50°C y se fue aumentando 10°C hasta llegar a los 100°C, el filtro se mantenía a cada temperatura durante 10 minutos. La Figura 38 muestra que el aumento de la temperatura produce un aumento en la transmitancia del filtro LE1, pasando de tener una transmitancia de 68.65% (25°C) a 75.72% (100°C) en los 700nm, para los demás filtros la transmitancia se mantiene dentro de estos porcentajes a la misma longitud de onda. Los filtros mantienen el comportamiento de un filtro Low-E en las temperaturas medidas (25 a 100 °C), lo cual convierte al filtro en una opción para desarrollar ventanas con aplicaciones de control solar.

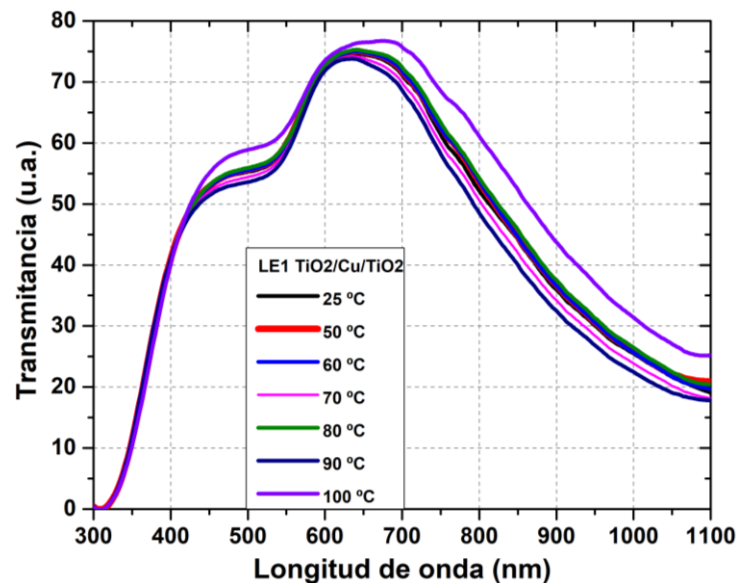


Figura 38. Transmitancia obtenida para el filtro LE1 al variar su temperatura.

En la Tabla 9 se muestran la transmitancia correspondiente a la región del visible y del infrarrojo, en donde el aumento de la temperatura de 25°C a 100°C grados incrementa un 3.36% en el rango visible y 7.38% en el rango infrarrojo.

Tabla 9. Valores de transmitancia obtenidos experimentalmente en las pruebas de temperatura.

Temperatura	Transmitancia máxima en el visible (%)	Transmitancia en el rango visible de 400 a 700 nm (%)	Transmitancia en el rango IR de 700 a 2500 nm (%)
25	73.80	65.18	35.60
100	76.74	68.54	42.98

6.3.6. Color de los filtros fabricados.

Los filtros diseñados, concuerdan con los colores de transmisión del CIE simulado, de acuerdo a la Figura 39, los tres filtros se miran de color cálido, mientras difieren en el color de reflexión en donde LE1 y LE2 presentan un color cálido y LE3 presenta un azul, siendo este último color el obtenido en el CIE 1931 simulado. En la Figura 40 se observa el filtro LE1 bajo diferentes paisajes, lo cual muestra la apariencia que tendría el filtro en aplicaciones de ventanas.

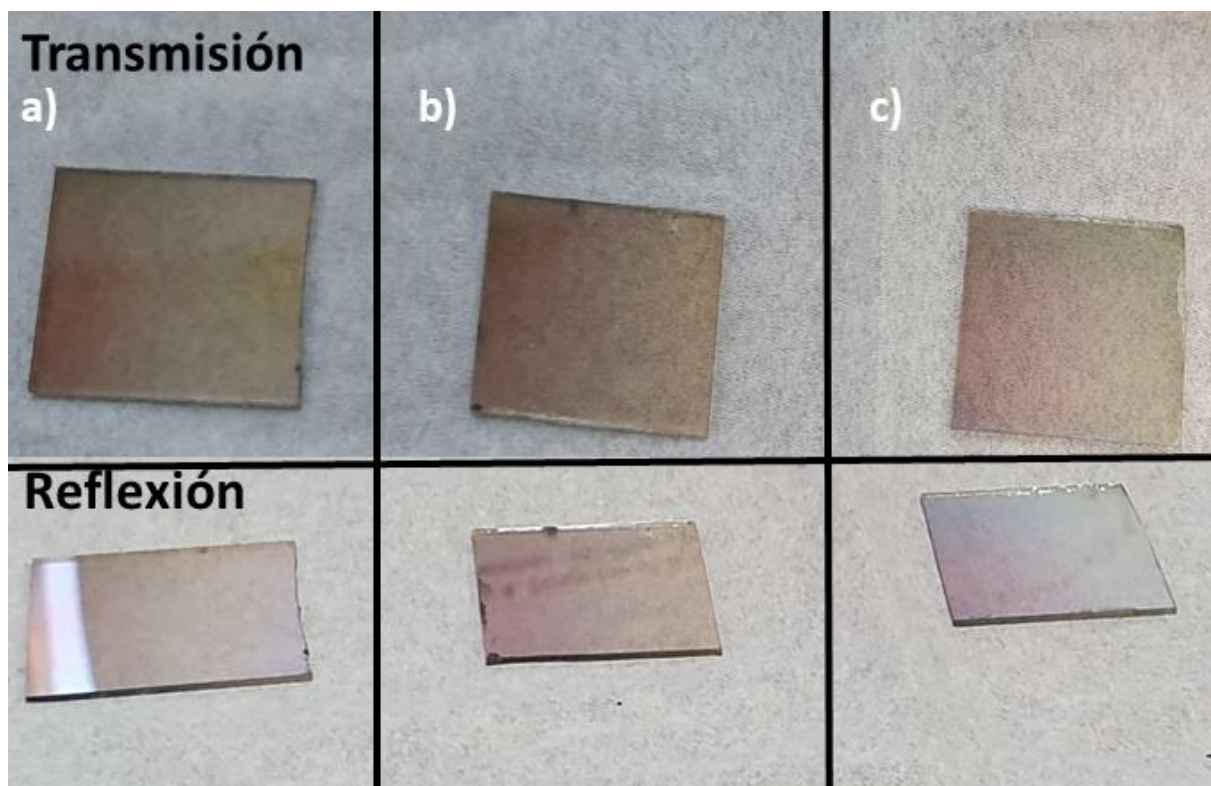


Figura 39. Color de los filtros fabricados: a) LE1, b) LE2 y c) LE3.



Figura 40. Demostración del Filtro LE1 para aplicaciones de ventanas.

6.3.7. Pruebas térmicas en el exterior del filtro LE1

Se evaluó el rendimiento del filtro LE1 de la siguiente manera: Se colocó el filtro en el exterior de manera que la luz solar incidiera sobre este, la luz que se transmitía a través del filtro se irradiaba sobre una muestra de cartón. Después de 10 minutos de irradiar el cartón, se medía su temperatura con ayuda de un termómetro laser digital (marca MASTERGRIP) y se registraba. Este mismo procedimiento se llevó a cabo intercambiando el filtro Low-E con Cu por un vidrio BK7 y de igual manera se registró la temperatura del cartón. Este procedimiento se esquematiza en la Figura 41.

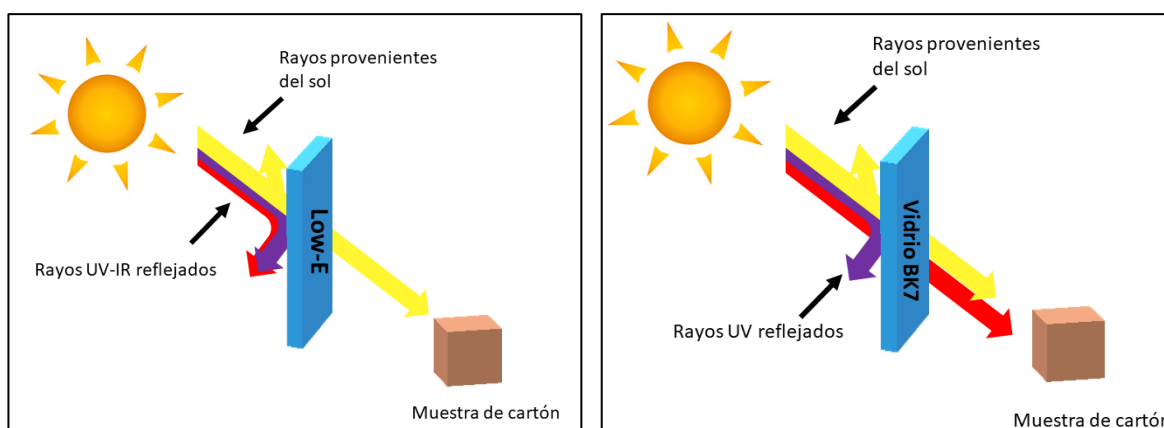


Figura 41. Pruebas de térmicas realizadas en el exterior a) Filtro Low-E, b) Vidrio

En la Tabla 10 se muestran los valores de temperatura obtenidos durante las pruebas. Se destaca el bajo aumento de temperatura de la muestra utilizando el vidrio Low-E de tan solo 2.2 °C, mientras que con el vidrio BK7 el aumento es de 8.3 °C. Con esta prueba se confirma el funcionamiento del filtro en el exterior.

Tabla 10. Temperaturas registradas al irradiar la muestra de cartón.

T inicial (°C)	Con vidrio BK7 (°C)	Aumento	Con Filtro Low-E (°C)	Aumento
24.4	32.7	8.3	26.6	2.2

7. Conclusiones

Mediante OpenFilters fue posible diseñar tres filtros Low-E constituidos por tres capas, en donde se sustituyó la capa de plata que se usa comercialmente por una de cobre. Se obtuvo una buena respuesta del filtro óptico en transmitancia y reflectancia, llegando a un filtro por arriba del 80% en transmitancia y cerca del 10% en la región del infrarrojo (2500nm), donde estas últimas están relacionadas con la temperatura. Al comparar los filtros diseñados con los que actualmente se comercializan, los filtros con Cu muestran un mejor desempeño en el infrarrojo, donde los filtros con sólo una capa de Ag tienen una transmitancia de casi 20% a diferencia del 10% del filtro realizado con Cu.

Para llevar a cabo la síntesis de los filtros Low-E con Cu diseñados, se utilizó la técnica de erosión iónica con doble cañón lo que permitió obtener resultados favorables. En los filtros resultantes en el rango visible se obtuvo valores cercanos al 75% en transmitancia, en la región del infrarrojo los valores de transmitancia llegaron al 10%, obteniendo un error menor al 11%, al comparar con los espectros de transmitancia obtenidos en la etapa de diseño para cada filtro.

Con la microscopia óptica se encontró que es mejor utilizar una película de TiO_2 que una SnO_2 . Al tener la capa de SnO_2 expuesta al medio ambiente, esta se desprendió de la película de cobre en el filtro LE3 lo cual afecta la respuesta óptica del filtro al oxidarse la película del cobre y hace que pierda la propiedad en reflejar el infrarrojo.

En las pruebas térmicas, el filtro LE1 presentó un cambio menor al 10% en transmitancia en el rango visible e infrarrojo, al someterse a un cambio de temperatura de 25 a 100°C, lo cual lo hace apto para aplicaciones de ventanas.

En cuanto a las pruebas de envejecimiento posicionaron al filtro LE1 como el mejor filtro, al obtener la menor diferencia en los espectros de transmitancia, dos meses después de haber realizado la síntesis con la película expuesta al medio ambiente.

Los resultados obtenidos en las pruebas realizadas en el exterior corroboraron el funcionamiento del filtro Low-E fabricado, obteniendo un aumento de únicamente 2.2 °C en la temperatura de la muestra de cartón expuesta bajo la luz transmitida a través del filtro, a diferencia de utilizar un vidrio común donde la temperatura aumentó 7 °C.

Los filtros Low-E con Cu como material alterno, muestra propiedades similares a las de un filtro convencional realizados con Ag, convirtiéndolo en una alternativa de bajo costo, con aplicaciones tanto en el hogar como en la industria.

8. Referencias

- [1] C. McGlade y P. Ekins, “The geographical distribution of fossil fuels unused when limiting global warming to 2 C”, *Nature*, vol. 517, núm. 7533, p. 187, 2015.
- [2] J. Kurnitski, A. Saari, T. Kalamees, M. Vuolle, J. Niemelä, y T. Tark, “Cost optimal and nearly zero (nZEB) energy performance calculations for residential buildings with REHVA definition for nZEB national implementation”, *Energy Build.*, vol. 43, núm. 11, pp. 3279–3288, 2011.
- [3] R. Yin, P. Xu, y P. Shen, “Case study: Energy savings from solar window film in two commercial buildings in Shanghai”, *Energy Build.*, vol. 45, pp. 132–140, 2012.
- [4] B. Richter *et al.*, “How America can look within to achieve energy security and reduce global warming”, *Rev. Mod. Phys.*, vol. 80, núm. 4, p. S1, 2008.
- [5] A. Gustavsen, S. Grynning, D. Arasteh, B. P. Jelle, y H. Goudey, “Key elements of and material performance targets for highly insulating window frames”, *Energy Build.*, vol. 43, núm. 10, pp. 2583–2594, 2011.
- [6] “Update or Replace Windows”. [En línea]. Disponible en: <https://www.energy.gov/energysaver/design/windows-doors-and-skylights/update-or-replace-windows>.
- [7] S. Z. Wang y M. Guan, “Windows—the key of building energy efficiency”, *Constr. Glas. Glas. Ind.*, vol. 4, pp. 3–8, 2005.
- [8] Y. Alhorr, E. Eliskandarani, y E. Elsarrag, “Approaches to reducing carbon dioxide emissions in the built environment: Low carbon cities”, *Int. J. Sustain. Built Environ.*, vol. 3, núm. 2, pp. 167–178, 2014.
- [9] A. P. Raman, M. A. Anoma, L. Zhu, E. Rephaeli, y S. Fan, “Passive radiative cooling below ambient air temperature under direct sunlight”, *Nature*, vol. 515, núm. 7528, p. 540, 2014.
- [10] S. Wang, M. Liu, L. Kong, Y. Long, X. Jiang, y A. Yu, “Recent progress in VO2 smart coatings: Strategies to improve the thermochromic properties”, *Prog. Mater. Sci.*, vol. 81, pp. 1–54, 2016.
- [11] J. Mohelnikova, “Materials for reflective coatings of window glass applications”, *Constr. Build. Mater.*, vol. 23, núm. 5, pp. 1993–1998, 2009.
- [12] H. A. Macleod y H. A. Macleod, *Thin-film optical filters*. CRC press, 2010.
- [13] G. K. Dalapati *et al.*, “Color tunable low cost transparent heat reflector using copper and titanium oxide for energy saving application”, *Sci. Rep.*, vol. 6, p. 20182, 2016.
- [14] R. R. LOPEZ, “Diseño y desarrollo de filtros ópticos por erosión iónica con doble cañón”, 2018.
- [15] M. Peralta Arriola y N. Abundiz Cisneros, *Crecimiento de películas delgadas de baja emisividad térmica sobre vidrio plano*. Ensenada, Baja California, 2017.
- [16] “Low E Glass”, 2019. [En línea]. Disponible en: <https://www.stakeglass.co.nz/Glass-Products/Low-E-Double-Glazing/>.

- [17] R. Hart, S. Selkowitz, y C. Curcija, "Thermal performance and potential annual energy impact of retrofit thin-glass triple-pane glazing in US residential buildings", en *Building Simulation*, 2019, vol. 12, núm. 1, pp. 79–86.
- [18] F. Stazi, M. Giampaoli, F. Tittarelli, C. Di Perna, y P. Munafò, "Durability of different glass coatings in humid and saline environments, ageing impact on heat-light transmission and thermal comfort", *Build. Environ.*, vol. 105, pp. 210–224, 2016.
- [19] L. Holland y G. Siddall, "Heat-reflecting windows using gold and bismuth oxide films", *Br. J. Appl. Phys.*, vol. 9, núm. 9, p. 359, 1958.
- [20] A. Dhar y T. L. Alford, "Optimization of TiO₂/Cu/TiO₂ multilayer as transparent composite electrode (TCE) deposited on flexible substrate at room temperature", *ECS Solid State Lett.*, vol. 3, núm. 11, pp. N33–N36, 2014.
- [21] R. Alvarez, J. C. González, J. P. Espinós, A. R. González-Elípe, A. Cueva, y F. Villuendas, "Growth of silver on ZnO and SnO₂ thin films intended for low emissivity applications", *Appl. Surf. Sci.*, vol. 268, pp. 507–515, 2013.
- [22] E. Ando y M. Miyazaki, "Moisture degradation mechanism of silver-based low-emissivity coatings", *Thin Solid Films*, vol. 351, núm. 1–2, pp. 308–312, 1999.
- [23] E. Ando y M. Miyazaki, "Durability of doped zinc oxide/silver/doped zinc oxide low emissivity coatings in humid environment", *Thin Solid Films*, vol. 516, núm. 14, pp. 4574–4577, 2008.
- [24] G. B. Smith, G. A. Niklasson, J. Svensson, y C. G. Granqvist, "Noble-metal-based transparent infrared reflectors: Experiments and theoretical analyses for very thin gold films", *J. Appl. Phys.*, vol. 59, núm. 2, pp. 571–581, 1986.
- [25] M. Okada, M. Tazawa, P. Jin, Y. Yamada, y K. Yoshimura, "Fabrication of photocatalytic heat-mirror with TiO₂/TiN/TiO₂ stacked layers", *Vacuum*, vol. 80, núm. 7, pp. 732–735, 2006.
- [26] A. Dhar y T. L. Alford, "High quality transparent TiO₂/Ag/TiO₂ composite electrode films deposited on flexible substrate at room temperature by sputtering", *APL Mater.*, vol. 1, núm. 1, p. 12102, 2013.
- [27] Y. J. Xu, J. X. Liao, Q. W. Cai, y X. X. Yang, "Preparation of a highly-reflective TiO₂/SiO₂/Ag thin film with self-cleaning properties by magnetron sputtering for solar front reflectors", *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 113, pp. 7–12, 2013.
- [28] S. H. Yu, C. H. Jia, H. W. Zheng, L. H. Ding, y W. F. Zhang, "High quality transparent conductive SnO₂/Ag/SnO₂ tri-layer films deposited at room temperature by magnetron sputtering", *Mater. Lett.*, vol. 85, pp. 68–70, 2012.
- [29] O. H. Utrera, N. Abundiz-Cisneros, R. Sanginés, C. J. Diliegros-Godines, y R. Machorro, "Cleaning level of the target before deposition by reactive direct current magnetron sputtering", *Thin Solid Films*, vol. 646, pp. 98–104, 2018.
- [30] R. Sanginés, N. Abundiz-Cisneros, O. H. Utrera, C. Diliegros-Godines, y R. Machorro-Mejía, "Plasma emission spectroscopy and its relation to the refractive index of silicon nitride thin films deposited by reactive magnetron sputtering", *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 51, núm. 9,

p. 95203, 2018.

- [31] H. Kuzmany, "Solid-state spectroscopy: an introduction", 2009.
- [32] M. Wakaki, *Optical materials and applications*. CRC press, 2012.
- [33] B. Moselle, *2005 National Home Improvement Estimator*. Craftsman Book Company, 2004.
- [34] D. D. Chiras, *The Solar House: Passive Heating and Cooling*. Chelsea Green Publishing, 2002.
- [35] A. Piegari y F. Flory, *Optical thin films and coatings: From materials to applications*. Woodhead Publishing, 2018.
- [36] J. Gordon, J. M. Gordon, y I. S. E. Society, *Solar Energy: The State of the Art : ISES Position Papers*. James & James, 2001.
- [37] G. Hass, "Filmed surfaces for reflecting optics", *JOSA*, vol. 45, núm. 11, pp. 945–952, 1955.
- [38] B. Rossi, *Fundamentos de óptica*. Reverté, 1973.
- [39] J. D. Rancourt, *Optical thin films: user handbook*. SPIE Press, 1996.
- [40] F. G. Smith y T. A. King, "Optics and photonics: an introduction". AAPT, 2001.
- [41] H. Zappe, *Fundamentals of Micro-optics*. Cambridge University Press, 2010.
- [42] D. Cushing, "Enhanced Optical Filter Design", 2011.
- [43] G. D. Boreman y J. Alda, *Fundamentos de electro-óptica para ingenieros*. SPIE Optical Engineering Press, 1999.
- [44] F. L. Pedrotti, L. M. Pedrotti, y L. S. Pedrotti, *Introduction to optics*. Cambridge University Press, 2017.
- [45] A. A. Tracton, *Coatings Technology: Fundamentals, Testing, and Processing Techniques*. CRC Press, 2006.
- [46] K. Wasa, I. Kanno, y H. Kotera, *Handbook of Sputter Deposition Technology: Fundamentals and Applications for Functional Thin Films, Nano-Materials and MEMS*. Elsevier Science, 2012.
- [47] "Physical Vapor Deposition (PVD)". [En línea]. Disponible en: <https://www.sigmaaldrich.com/materials-science/material-science-products.html?TablePage=108832720>.
- [48] J. Sarkar, *Sputtering materials for VLSI and thin film devices*. William Andrew, 2010.
- [49] K. Seshan y D. Schepis, *Handbook of thin film deposition*. William Andrew, 2018.
- [50] D. Depla y R. De Gryse, "Target poisoning during reactive magnetron sputtering: Part II: the influence of chemisorption and gettering", *Surf. Coatings Technol.*, vol. 183, núm. 2–3, pp. 190–195, 2004.
- [51] K. S. Harsha, *Principles of vapor deposition of thin films*. Elsevier, 2005.
- [52] M. Losurdo y K. Hingerl, *Ellipsometry at the Nanoscale*. Springer, 2013.

- [53] H. G. Tompkins y J. N. Hilfiker, *Spectroscopic Ellipsometry: Practical Application to Thin Film Characterization*. Momentum Press, 2015.
- [54] H. Fujiwara, *Spectroscopic ellipsometry: principles and applications*. John Wiley & Sons, 2007.
- [55] K. Hinrichs y K.-J. Eichhorn, *Ellipsometry of functional organic surfaces and films*, vol. 52. Springer, 2018.
- [56] J. C. M. Garnett, "Colours in Metal Glasses, in Metallic Films, and in Metallic Solutions. II", *Philos. Trans. R. Soc. London. Ser. A, Contain. Pap. a Math. or Phys. Character*, vol. 205, pp. 237–288, 1906.
- [57] D. Bruggeman, *The calculation of various physical constants of heterogeneous substances. I. The dielectric constants and conductivities of mixtures composed of isotropic substances*, vol. 24. 1935.
- [58] T. A. Germer, J. C. Zwinkels, y B. K. Tsai, *Spectrophotometry: Accurate measurement of optical properties of materials*, vol. 46. Elsevier, 2014.
- [59] "Esquema do mecanismo da espectrofotometria." .
- [60] R. D. Hazeltine, *The Framework Of Plasma Physics*. CRC Press, 2018.
- [61] U. S. Inan y M. Gołkowski, *Principles of plasma physics for engineers and scientists*. Cambridge university press, 2010.
- [62] M. Keidar y I. Beilis, *Plasma engineering: applications from aerospace to bio and nanotechnology*. Academic Press, 2013.
- [63] B. Charles y K. J. Fredeen, "Concepts, instrumentation and techniques in inductively coupled plasma optical emission spectrometry", *Perkin Elmer Corp.*, 1997.
- [64] S. Larouche y L. Martinu, "OpenFilters: an open source software for the design and optimization of optical coatings", en *Optical Interference Coatings*, 2007, p. WB6.
- [65] M. J. M. Expósito, J. S. Casas, C. de Miguel Gordillo, y E. Z. de Alba, "Influencia de la técnicas de estabilización y embotellado sobre la componente aromática de un vino blanco joven elaborado con la variedad "Cayetana""", *Vitic. Enol. Prof.*, núm. 48, pp. 60–67, 1997.
- [66] T. Godfroid, R. Gouttebaron, J. P. Dauchot, P. Leclere, R. Lazzaroni, y M. Hecq, "Growth of ultrathin Ti films deposited on SnO₂ by magnetron sputtering", *Thin Solid Films*, vol. 437, núm. 1–2, pp. 57–62, 2003.

9. Apéndice A

9.1. Procedimiento durante el deposito

9.1.1. Apilamiento TiO₂/Cu/TiO₂

- 9.1.1.1. Cuando se llega a la presión de 4.5×10^{-6} Torr, se encienden los controladores de flujo y se introduce a la cámara 20 sccm de flujo de Argón

asegurándose que la muestra se encuentre cubierta por el obturador, posteriormente se enciende la fuente de poder para suministrar 70 Watts al cañón que contiene el blanco de titanio y comenzar a erosionar el blanco a la par se inician los programas Plasmonitor y Thorlabs, mediante el segundo programa se monitorea el proceso hasta observar la estabilidad del plasma y determinar que se han removido las impurezas de la superficie del blanco.

- 9.1.1.2. Durante el proceso de limpieza del blanco, se enciende el elipsómetro y se utiliza este tiempo para realizar un modelo óptico de EMA con el cual se van a determinar las propiedades de la película durante el depósito, este se crea tomando en cuenta el modelo de Cauchy del sustrato obtenido durante la alineación del elipsómetro, una vez creado el modelo de EMA y limpiado el blanco se introduce a la cámara un flujo de 6 sccm y se monitorea con Plasmonitor las líneas de emisión del gas reactivo.
- 9.1.1.3. Después de introducir oxígeno a la cámara y determinar que el plasma se encuentra estable se comienza con la adquisición de datos por medio del software CompleteEASE, enseguida se abre manualmente el obturador para comenzar a depositar sobre el sustrato, cuando se deposita la película con el grosor deseado el obturador es cerrado, se detiene la adquisición de datos con elipsómetro y se procede a detener el flujo de oxígeno a la cámara para limpiar nuevamente el blanco de titanio.
- 9.1.1.4. Para depositar la película de cobre se mantiene el flujo de 20 sccm de argón, se ajusta la potencia de la fuente a 40 Watts y se enciende para llevar a cabo el proceso de limpieza para el blanco de cobre, posteriormente se crea un nuevo modelo de EMA y se comienza la adquisición de datos con CompleteEASE, en seguida el obturador es abierto durante el tiempo estimado para depositar el grosor requerido y finalmente se apaga la fuente de poder.
- 9.1.1.5. Se ajusta la potencia en 70 Watts y se limpia el blanco de titanio, una vez limpio se abre y cierra lo más rápido posible el obturador con el fin de depositar una película de Ti de aproximadamente 3 nm.
- 9.1.1.6. Se repiten los pasos 1 a 3 para depositar la última película de TiO_2 del apilamiento.

9.1.2. Apilamiento $\text{TiO}_2/\text{Cu}/\text{SnO}_2$

9.1.2.1. Para depositar las dos primeras películas TiO_2/Cu se realizan los pasos 1 al 4 del proceso para el apilamiento $\text{TiO}_2/\text{Cu}/\text{TiO}_2$.

9.1.2.2. Se introduce a la cámara un flujo de 10 sccm y la potencia 20 Watts, se realiza el proceso de limpieza al blanco de estaño, una vez limpio se introducen 2sccm de oxígeno a la cámara y se ajusta la presión a 3×10^{-3} Torr, se continúan agregando 2sccm y ajustando la presión al mismo valor hasta completar 10 sccm, se monitorea con Plasmonitor y una vez alcanzada la estabilidad del plasma se crea un nuevo modelo de EMA, se comienza a adquirir datos con CompleteEASE, se abre el obturador y después del tiempo calculado se cierra. Finalmente se retira el flujo de oxígeno para limpiar del blanco de estaño, una vez limpio se apaga la fuente.

9.1.3. Apilamiento $\text{SnO}_2/\text{Cu}/\text{TiO}_2$

9.1.3.1. Para la primera capa de SnO_2 , cuando se llega a la presión de 4.5×10^{-6} Torr se realiza el paso número 2 del proceso para el apilamiento de $\text{TiO}_2/\text{Cu}/\text{SnO}_2$.

9.1.3.2. Se llevan a cabo los pasos 4 a 6 del proceso para el apilamiento de $\text{TiO}_2/\text{Cu}/\text{TiO}_2$.