(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 988 186**

(51) Int. Cl.:

C03C 17/36 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.03.2018 PCT/US2018/020605**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **07.09.2018 WO18160933**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.03.2018 E 18712327 (8)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.08.2024 EP 3589595**

(54) Título: **Artículo recubierto que tiene un recubrimiento de baja emisividad (E) con capas(s) reflectante(s) de infrarrojos y capa(s) dieléctrica(s) de óxido de titanio dopado y método de fabricación de este**

(30) Prioridad:

03.03.2017 US 201715448739

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
19.11.2024

(73) Titular/es:

GUARDIAN GLASS, LLC (100.0%)
2300 Harmon Road
Auburn Hills MI 48326-1714, US

(72) Inventor/es:

ZHANG, GUIZHEN;
SCHWEIGERT, DANIEL;
DING, GUOWEN;
LEE, DANIEL;
CLAVERO, CESAR;
JEWHURST, SCOTT;
SARAF, GAURAV;
LE, MINH;
MURPHY, NESTOR, P. y
FRANK, MARCUS

(74) Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Artículo recubierto que tiene un recubrimiento de baja emisividad (E) con capas(s) reflectante(s) de infrarrojos y capa(s) dieléctrica(s) de óxido de titanio dopado y método de fabricación de este

Esta solicitud se refiere a un artículo recubierto que incluye un recubrimiento de baja emisividad (baja-E) que tiene al menos una capa reflectante de infrarrojos (IR) de un material como plata, oro o similar, y al menos una capa de alto índice de refracción de, o que incluye, óxido de titanio dopado (p. ej., TiO_2 dopado con al menos un elemento adicional). La capa(s) de óxido de titanio dopado se diseña y deposita de manera que sea amorfa o sustancialmente amorfa (en contraposición a cristalina) en el recubrimiento de baja-E, para poder resistir mejor el tratamiento térmico (TT) opcional, como el templado térmico. La capa de alto índice puede ser una capa dieléctrica transparente de alto índice en realizaciones preferidas, que se puede proporcionar con fines de anti-reflexión y/o con fines de ajuste de color, además de tener estabilidad térmica. En ciertas realizaciones de ejemplo, el recubrimiento de baja-E se puede usar en aplicaciones como unidad de ventana de vidrio monolítico o aislante (IG), ventanas de vehículos, o similares.

Antecedentes y compendio de realizaciones de ejemplo de la invención

Los artículos recubiertos son conocidos en la técnica para su uso en aplicaciones de ventanas como unidades de ventana de vidrio aislante (IG), ventanas de vehículos, ventanas monolíticas y/o similares.

Los revestimientos de baja-E convencionales se describen, por ejemplo y sin limitación, en los documentos de patente de EE. UU. n.º. 6.576.349, 9.212.417, 9.297.197, 7.390.572, 7.153.579 y 9.403.345.

El documento US 2010/167034 A1 describe un sustrato de vidrio recubierto, en donde el recubrimiento comprende una capa dieléctrica hecha de circonio e itrio que contiene óxido de titanio.

El documento US 2009/004412 A1 describe un sustrato de vidrio recubierto, en donde el recubrimiento comprende una capa dieléctrica hecha de $TiSnO_X$, una capa de blindaje infrarrojo que contiene plata y una segunda capa dieléctrica.

Ciertos revestimientos de baja-E utilizan al menos una capa dieléctrica transparente de óxido de titanio (p. ej., TiO_2) que tiene un índice de refracción (n) elevado, con fines de anti-reflexión y/o coloración. Véanse, por ejemplo los documentos de Patente de EE. UU. N.º 9.212.417, 9.297.197, 7.390.572, 7.153.579 y 9.403.345. Aunque se conocen y se usan materiales dieléctricos de alto índice de refracción como TiO_2 en recubrimientos de baja-E, estos materiales no son térmicamente estables y típicamente no son térmicamente estables después del proceso de templado de aproximadamente 650 ºC durante 8 minutos, debido a la cristalización de la película (o al cambio en la cristalinidad) en el estado como se deposita o después del templado, que a su vez puede inducir estrés térmico o de red en capas adyacentes en la pila de películas. Dicho estrés puede provocar además un cambio en las propiedades físicas o materiales de la pila y, por tanto, un impacto en la capa de Ag, lo que produce un rendimiento deteriorado de la pila de baja-E. En otras palabras, las capas de TiO_2 convencionales se depositan típicamente por pulverización catódica para realizar una estructura cristalina, lo que da lugar a daños en la pila tras el TT como se explicó anteriormente.

Las realizaciones de ejemplo de esta invención resuelven estos problemas proporcionando una capa de óxido de titanio de alto índice dopado para su uso en recubrimientos de baja-E que tienen tanto un alto índice de refracción (n) como que es sustancialmente estable tras el tratamiento térmico (TT).

El "tratamiento térmico" (TT) y términos similares como "tratar térmicamente" y "tratado térmicamente", como templado térmico, refuerzo térmico y/o flexión por calor, como se usan en la presente memoria significan tratar térmicamente el sustrato de vidrio y recubrirlo sobre él a una temperatura de al menos 580 grados C durante al menos 5 minutos. Un ejemplo de tratamiento térmico es el tratamiento térmico a una temperatura de aproximadamente 600-650 grados C durante al menos 8 minutos.

En realizaciones de ejemplo de esta invención, un artículo recubierto incluye un recubrimiento de baja emisividad (baja-E) que tiene al menos una capa reflectante de infrarrojos (IR) de un material como plata, oro o similar, y al menos una capa dieléctrica de alto índice de refracción de, o que incluye, óxido de titanio dopado (p. ej., TiO_2 dopado con al menos un elemento adicional como ZnSn y/o Ba). La capa(s) de óxido de titanio dopado se diseña y deposita de manera que sea amorfa o sustancialmente amorfa (en contraposición a cristalina) en el recubrimiento de baja-E, para poder resistir mejor el tratamiento térmico (TT) opcional, como el templado térmico. Por ejemplo, se ha encontrado que la deposición por pulverización catódica la capa(s) de óxido de titanio dopado en una atmosfera pobre en oxígeno da como resultado que la capa de óxido de titanio dopado se deposite en un estado amorfo o sustancialmente amorfo (en contraposición a cristalina), lo que a su vez permite que la capa y el recubrimiento global sean mucho más estables tras el TT. La capa(s) de alto índice puede ser una capa dieléctrica transparente de alto índice en realizaciones preferidas, que se puede proporcionar con fines de anti-reflexión, con fines de transmisión y/o ajuste de color, además de tener estabilidad térmica. En ciertas realizaciones de ejemplo, el recubrimiento de baja-E se puede usar en aplicaciones como unidades de ventana de vidrio monolítico o aislante (IG), ventanas de vehículos o similares.

En una realización de ejemplo de esta invención, se proporciona un artículo recubierto que incluye un recubrimiento soportado por un sustrato de vidrio, el recubrimiento comprende: una primera capa dieléctrica transparente sobre el sustrato de vidrio; una capa reflectante de infrarrojos (IR) que comprende plata sobre el sustrato de vidrio, situada sobre al menos la primera capa dieléctrica transparente; una segunda capa dieléctrica transparente sobre el sustrato de vidrio, situada sobre al menos la capa reflectante de IR; y en donde al menos una de la primera y segunda capas dieléctricas transparentes es amorfa o sustancialmente amorfa, y comprende un óxido de Ti dopado con al menos uno de SnZn y Ba, y en donde el contenido metálico de la capa amorfa o sustancialmente amorfa comprende de aproximadamente del 70-99,5% de Ti y aproximadamente del 0,5-30% de al menos uno de Sn, SnZn, Zr, Y y Ba (% atómico).

En otra realización de ejemplo de esta invención, se proporciona un artículo recubierto que incluye un recubrimiento soportado por un sustrato de vidrio, el recubrimiento comprende: una primera capa dieléctrica transparente sobre el sustrato de vidrio; una capa reflectante de infrarrojos (IR) que comprende plata sobre el sustrato de vidrio, situada sobre al menos la primera capa dieléctrica transparente; una segunda capa dieléctrica transparente sobre el sustrato de vidrio, situada sobre al menos la capa reflectante de IR; y en donde al menos una de la primera y segunda capas dieléctricas transparentes es amorfa o sustancialmente amorfa, y comprende un óxido de Ti y Ba, y en donde el contenido metálico de la capa amorfa o sustancialmente amorfa comprende aproximadamente del 30- 70% de Ti y aproximadamente del 30- 70% de Ba (% atómico).

En otra realización de ejemplo de esta invención, se proporciona un método para fabricar un artículo recubierto que incluye un recubrimiento soportado por un sustrato de vidrio, el método comprende: depositar por pulverización catódica una primera capa dieléctrica transparente sobre el sustrato de vidrio; depositar por pulverización catódica una capa reflectante de infrarrojos (IR) que comprende plata sobre el sustrato de vidrio, situada sobre al menos la primera capa dieléctrica transparente; depositar por pulverización catódica una segunda capa dieléctrica transparente sobre el sustrato de vidrio, situada sobre al menos la capa reflectante de IR; y en donde al menos una de la primera y segunda capas dieléctricas transparentes se deposita por pulverización catódica para que sea amorfa o sustancialmente amorfa, y comprende un óxido de Ti y al menos uno de SnZn y Ba. La al menos una de la primera y segunda capas dieléctricas transparentes depositadas por pulverización catódica, para que sea amorfa o sustancialmente amorfa, se puede depositar por pulverización catódica en una atmósfera pobre en oxígeno de modo que una diferencia en los radios para los metales durante la pulverización catódica provoque un trastorno de red que dé lugar a una estructura amorfa o sustancialmente amorfa de la capa.

Breve descripción de las figuras

Esta patente o expediente de solicitud contiene al menos una figura ejecutada en color. Las copias de esta patente o publicación de solicitud de patente con figura(s) en color serán proporcionadas por la Oficina a petición y pago de la tarifa necesaria.

La Figura 1 es una vista en sección transversal de un artículo recubierto de acuerdo con una realización de ejemplo de esta invención.

La Figura 2 es un gráfico del porcentaje (%) frente a la longitud de onda (nm) que representa el % de transmisión (T), el % de reflexión lateral del vidrio (G) y el % de reflexión lateral de la película (F) de una pila de capas que incluye una capa de óxido de titanio de alto índice frente a la longitud de onda (nm) tanto en los estados recubierto (AC) como post-TT (TT).

La Figura 3 es un gráfico del porcentaje (%) frente a la longitud de onda (nm) que representa el % de transmisión (T), el % de reflexión lateral del vidrio (G) y el % de reflexión lateral de la película (F) de una pila de capas que incluye una capa de óxido de titanio de alto índice dopado con Zr frente a la longitud de onda (nm) tanto en los estados recubierto (AC) como post-TT (TT).

La Figura 4 es un gráfico del porcentaje (%) frente a la longitud de onda (nm) que representa el % de transmisión (T), el % de reflexión lateral del vidrio (G) y el % de reflexión lateral de la película (F) de una pila de capas que incluye una capa de óxido de titanio de alto índice dopado con Sn frente a la longitud de onda (nm) tanto en los estados recubierto (AC) como post-TT (TT).

La Figura 5 es un gráfico del porcentaje (%) frente a la longitud de onda (nm) que representa el % de transmisión (T), el % de reflexión lateral del vidrio (G) y el % de reflexión lateral de la película (F) de una pila de capas que incluye una capa de óxido de titanio de alto índice dopado con Sn frente a la longitud de onda (nm) tanto en los estados recubierto (AC) como post-TT (TT) cuando la capa de óxido de titanio dopado con Sn se depositó por pulverización catódica en una atmósfera que contenía el 70 % de gas oxígeno (O_2) y el 30% de gas argón (Ar) (sccm).

La Figura 6 es un gráfico del porcentaje (%) frente a la longitud de onda (nm) que representa el % de transmisión (T), el % de reflexión lateral del vidrio (G) y el % de reflexión lateral de la película (F) de una pila de capas que incluye una capa de óxido de titanio de alto índice dopado con Sn frente a la longitud de onda (nm) tanto en los estados recubierto (AC) como post-TT (TT) cuando la capa de óxido de titanio dopado con Sn se depositó por pulverización catódica en una atmósfera que contenía el 20% de gas oxígeno (O_2) y el 80% de gas argón (Ar) (sccm).

La Figura 7 es un gráfico que muestra los estados de oxidación y los radios iónicos de varios elementos.

La Figura 8 es un gráfico del porcentaje (%) frente a la longitud de onda (nm) que representa el % de transmisión (T), el % de reflexión lateral del vidrio (G) y el % de reflexión lateral de la película (F) de una pila de capas que incluye una capa de óxido de titanio de alto índice dopado con Ba frente a la longitud de onda (nm) tanto en los estados recubierto (AC) como post-TT (TT).

La Figura 9 es un gráfico del porcentaje (%) frente a la longitud de onda (nm) que representa el % de transmisión (T), el % de reflexión lateral del vidrio (G) y el % de reflexión lateral de la película (F) de una pila de capas que incluye una capa de óxido de titanio de alto índice dopado con Y frente a la longitud de onda (nm) tanto en los estados recubierto (AC) como post-TT (TT).

La Figura 10 es un gráfico del porcentaje (%) frente a la longitud de onda (nm) que representa el % de transmisión (T), el % de reflexión lateral del vidrio (G) y el % de reflexión lateral de la película (F) de una pila de capas que incluye una capa de óxido de titanio de alto índice dopado con SnZn frente a la longitud de onda (nm) tanto en los estados recubierto (AC) como post-TT (TT).

La Figura 11 es una vista en sección transversal de un artículo recubierto de acuerdo con otra realización de ejemplo de esta invención.

Descripción detallada de realizaciones de ejemplo de la invención

Se hace referencia ahora a las figuras en donde los números de referencia similares indican partes similares en las diversas vistas.

Los artículos recubiertos en la presente memoria se pueden usar en aplicaciones como unidades de ventanas monolíticas, de ventana IG como ventanas residenciales, puertas de patio, ventanas de vehículos y/o cualquier otra aplicación adecuada que incluya sustratos únicos o múltiples como sustratos de vidrio.

El material de alto índice de refracción como TiO_2 con poca o ninguna absorción de luz en el intervalo visible se usa a menudo en revestimientos de baja-E en aplicaciones de ventanas. Sin embargo, el TiO_2 normalmente no es termoestable después de un proceso de templado térmico como el que implica TT a aproximadamente 650 ºC durante 8 minutos, debido a la cristalización de la película (o cambio en la cristalinidad) en el estado tal como se deposita o post-templado, que a su vez puede inducir estrés térmico o de red en capas adyacentes en la pila de películas. Dicho estrés puede provocar además un cambio en las propiedades físicas o materiales de la pila y, por lo tanto, un impacto en la capa reflectante de IR a base de Ag, lo que da como resultado un rendimiento deteriorado de la pila de baja-E.

La Fig. 2 ilustra que el TiO_2 no es térmicamente estable y, por lo tanto, no es térmicamente tratable desde un punto de vista práctico. La Fig. 2 es un gráfico del porcentaje (%) frente a la longitud de onda (nm) que representa el % de transmisión (T), el % de reflexión lateral del vidrio (G) y el % de reflexión lateral de la película (F) de una pila de capas que incluye una capa de óxido de titanio de alto índice frente a la longitud de onda (nm) tanto en los estados recubierto (AC) como post-TT. La pila de capas era vidrio/ TiO_2 (27nm)/ ZnO (4nm)/ Ag (11nm)/ $NiTiNbO_x$ (2,4nm)/ ZnSnO (10nm)/ ZnO (4nm)/ SiN (10nm), donde las capas de ZnO se doparon con Al en esta pila del Ejemplo Comparativo (EC). Por lo tanto, las curvas de AC son anteriores a las de TT, y las curvas de TT son posteriores al tratamiento térmico a aproximadamente 650 grados C durante aproximadamente ocho minutos. En la Fig. 2, en el lado derecho donde se enumeran las curvas, las tres superiores están recubiertas (AC), lo que significa antes del TT, y las tres inferiores son después del tratamiento térmico y, por lo tanto, se etiquetan como "TT". La Fig. 2 muestra que la pila de capas con el TiO_2 cristalino no es térmicamente estable y por lo tanto prácticamente no tratable térmicamente. En particular, el Ejemplo Comparativo (EC) de la Fig. 2 muestra un desplazamiento significativo en el intervalo de IR de los espectros de transmisión y reflectancia, y también se encontraron aumentos en la emisividad y la turbidez. En la Fig. 2, en el área de longitud de onda de aproximadamente 1.500 a 2.400 nm, hubo un cambio debido al TT de la curva "AC T" (transmisión, recubierta antes del TT) a la curva "TT T" (transmisión, después del TT) aproximadamente del 6%; hubo un cambio debido al TT de la curva "AC G" (reflectancia lateral del vidrio, recubierta antes del TT) a la curva "TT G" (reflectancia lateral del vidrio, después del TT) aproximadamente del 12-14%; y hubo un cambio debido al TT de la curva "AC F" (reflectancia lateral de la película, recubierta antes del TT) a la curva "TT F" (reflectancia lateral de la película, después del TT) aproximadamente del 12-13%. En general, tomados en conjunto, hay un cambio significativo en los espectros de transmisión y reflexión tras el TT que indica una falta de estabilidad térmica.

Las realizaciones de ejemplo de esta invención proporcionan una capa(s) dieléctrica de óxido de titanio dopado de alto índice diseñada para suprimir la cristalinidad, independientemente de las condiciones del TT como el templado térmico. Se proporciona una capa dieléctrica de óxido de titanio dopado de alto índice 2 para su uso en recubrimientos de baja-E que tiene un alto índice de refracción (n) y es amorfa o sustancialmente amorfa y, por lo tanto, sustancialmente estable tras el tratamiento térmico (TT). En realizaciones de ejemplo de esta invención, un artículo recubierto incluye un recubrimiento de baja emisividad (baja-E) que tiene al menos una capa reflectante de infrarrojos (IR) 4 de un material como plata, oro o similar, y al menos una capa dieléctrica de alto índice de refracción 2 (y posiblemente 6) de, o que incluye, óxido de titanio dopado (p. ej., TiO_2 dopado con al menos un elemento adicional como ZnSn y/o Ba). La capa(s) de óxido de titanio dopado 2 (y posiblemente 6) está diseñada y depositada de manera que sea amorfa o sustancialmente amorfa (en contraposición a cristalina) en el recubrimiento de baja-E, para resistir

mejor el tratamiento térmico (TT) opcional como el templado térmico. Por ejemplo, al comparar las Figs. 5 y 6, se ha encontrado que depositar por pulverización catódica la capa(s) de óxido de titanio dopado 2, 6 en una atmosfera pobre en oxígeno da como resultado que la capa de óxido de titanio dopado 2, 6 se deposite en un estado amorfo o sustancialmente amorfo (en contraposición al cristalino), lo que a su vez permite sorprendente e inesperadamente que la capa y el recubrimiento global sean más estables tras el TT. Se ha encontrado que la diferencia en los radios atómicos entre el Ti y su dopante(s) (p. ej., entre Ti y Ba, etc.) se puede mejorar y ajustar cambiando los estados de oxidación de ambos átomos reduciendo el contenido de oxígeno en la atmósfera del gas de pulverización catódica usada cuando la capa se deposita por pulverización catódica, y esta depleción de oxígeno en la atmósfera de pulverización catódica provoca un trastorno de red (p. ej., alteración en la formación de la red) e impide la formación de cristales en la capa de óxido de titanio dopado depositada, lo que da lugar de ese modo a una estructura amorfa o sustancialmente amorfa para la capa(s) depositada por pulverización catódica 2, 6 que es estable incluso al templado térmico a alta temperatura. Una gran diferencia en los radios iónicos del Ti y los iones dopantes puede alterar la red e impedir el crecimiento cristalino del compuesto. Los radios iónicos dependen del estado de oxidación y del número de coordinación (p. ej., véase la Fig. 7). Las condiciones de bajo oxígeno en la atmósfera gaseosa de pulverización catódica fuerzan al Ti a un estado de oxidación más bajo y/o de coordinación más bajo que a su vez da como resultado una mayor diferencia en los radios iónicos con el dopante (p. ej., SnZn o Ba). Por ejemplo, la Fig. 6 ilustra que cuando el contenido de gas oxígeno usado al pulverizar catódicamente una capa de óxido de titanio dopado con Sn cae al 20 % (p. ej., gas argón restante), el recubrimiento es térmicamente mucho más estable que cuando el contenido de oxígeno era del 70 % en la Fig. 5. La Fig. 7 muestra que el Ti y el Sn en los estados de coordinación de 6 y de oxidación +4 tienen radios iónicos bastante cercanos de 61 y 69 pm (diferencia de 8 pm) lo que proporciona un crecimiento cristalino significativo en condiciones normales de oxidación por deposición, pero cuando los estados de oxidación cambian a +2 tras de la depleción de oxígeno, el Ti y el Sn tienen radios iónicos muy diferentes de 86 y 118 pm (diferencia de 32 pm) para impedir el crecimiento cristalino. La depleción de oxígeno también puede hacer, o en su lugar, que el Ti se mueva a la coordinación 4, lo que también dará como resultado una gran diferencia en los radios iónicos entre el Ti y el Sn como se muestra en la Fig. 7. Como resultado, la capa(s) de óxido de titanio dopado 2, 6 depositada por pulverización catódica en una atmósfera pobre en oxígeno se deposita en un estado amorfo o sustancialmente amorfo debido a la gran diferencia en los radios iónicos y a la alteración de la red y, por lo tanto, tiene estabilidad térmica tras el TT opcional, como el templado térmico o la flexión por calor. Se apreciará que la capa de óxido de titanio dopado 2 (y/o 6) puede ser sub-estequiométrica en determinadas realizaciones de ejemplo de esta invención, para estar solo parcialmente oxidada, debido a la depleción de oxígeno usada cuando se deposita la capa 2 (y/o 6). La capa(s) de alto índice 2, 6 puede ser una capa dieléctrica de alto índice en realizaciones preferidas, que se puede proporcionar con fines de anti-reflexión, transmisión y/o ajuste de color, además de tener estabilidad térmica. En ciertas realizaciones de ejemplo, el recubrimiento de baja-E se puede usar en aplicaciones como unidades de ventana de vidrio monolítico o aislante (IG), ventanas de vehículos o similares.

"Sustancialmente amorfa", como se usa en la presente memoria, significa la mayor parte amorfa y más amorfa que cristalina. Por ejemplo, "sustancialmente amorfa" incluye al menos un 60% amorfa, al menos un 80% amorfa, al menos un 90% amorfa y completamente amorfa. La capa(s) de óxido de titanio dopado de alto índice amorfa o sustancialmente amorfa 2, 6 puede ser una capa dieléctrica transparente de alto índice, y puede estar oxidada y/o nitrurada, en realizaciones preferidas, y se proporciona con fines de anti-reflexión y/o con fines de ajuste de color, además de tener estabilidad térmica. Cuando la capa(s) de óxido de titanio dopado 2, 6 es/son nitrurada(s), es preferible que el contenido de nitrógeno sea pequeño, como del 0-10%, más preferiblemente del 0-5% (% atómico).

Por lo tanto, la capa de óxido de titanio dopado 2 (y posiblemente 6) analizada en la presente memoria se puede depositar por pulverización catódica en una atmósfera pobre de oxígeno con el fin de obtener una capa depositada por pulverización catódica amorfa o sustancialmente amorfa. En ciertas realizaciones de ejemplo de esta invención, la atmósfera gaseosa en donde se deposita por pulverización catódica la capa de óxido de titanio dopado 2 (y posiblemente 6) está compuesta por no más del 50% de gas oxígeno, más preferiblemente no más del 40%, incluso más preferiblemente no más del 35%, y lo más preferiblemente no más del 25%. El resto del gas en la atmósfera puede ser un gas inerte como gas argón, o similar. Por ejemplo, un ejemplo de atmósfera de oxígeno al 20% en la cámara(s) de pulverización catódica está compuesto por gas oxígeno al 20% y gas argón al 80%. También se pueden incluir pequeñas cantidades de otro gas, de manera intencional o no.

La Fig. 1 es una vista en sección transversal de un artículo recubierto de acuerdo con una realización de ejemplo de esta invención. El artículo recubierto incluye sustrato de vidrio 1 (p. ej., sustrato de vidrio transparente, verde, bronce o azul-verde de aproximadamente 1,0 a 10,0 mm de espesor, más preferiblemente de aproximadamente 1,0 mm a 6,0 mm de espesor), y un recubrimiento multicapa (o sistema de capas) proporcionado sobre el sustrato 1 ya sea directa o indirectamente. Como se muestra en la Fig. 1, el recubrimiento de baja-E de ejemplo puede ser de, o incluye, una capa dieléctrica transparente amorfa o sustancialmente amorfa de alto índice 2 a base de óxido de titanio dopado como se analiza en la presente memoria, una capa de contacto 3 que incluye óxido de zinc y/o estannato de zinc (p. ej., ZnO_x donde "x" puede ser aproximadamente 1; o $ZnAlO_x$), una capa reflectante de IR (infrarrojos) 4 que incluye o es de plata, oro o similares, una capa de contacto superior 5 de, o que incluye, un óxido de Ni y/o Cr (p. ej., $NiCrO_x$) u otro material adecuado, y un recubrimiento dieléctrico de, o que incluye, una capa dieléctrica 6 que puede ser una capa de índice medio como óxido de zinc o estannato de zinc, o puede ser una capa de índice alto como el óxido de titanio dopado analizado en la presente memoria, una capa de índice medio opcional 7 de, o que incluye, óxido de zinc, óxido de estaño y/o estannato de zinc u otro material adecuado, y una capa dieléctrica 8 de, o que incluye, nitruro

de silicio y/u oxinitruro de silicio u otro material adecuado. Las capas que incluyen nitruro de silicio (p. ej., la capa 8) pueden incluir además Al, oxígeno o similares, y las capas basadas en óxido de zinc también pueden incluir estaño y/o aluminio. También se pueden proporcionar otras capas y/o materiales en el recubrimiento en ciertas realizaciones de ejemplo de esta invención, y también es posible que ciertas capas se puedan retirar o dividir en ciertos casos de ejemplo. Por ejemplo, se podría proporcionar directamente una capa de óxido de circonio o una capa de $AlSiBO_x$ (no mostrada) sobre y en contacto con la capa 8 de nitruro de silicio. Como otro ejemplo, se podría proporcionar una capa de índice medio, como nitruro de silicio, entre el sustrato de vidrio 1 y la capa de índice alto 2. Como otro ejemplo, se pueden proporcionar dos capas reflectantes de IR a base de plata, separadas por una pila de capas dieléctricas que incluye óxido de estaño, por ejemplo, y se pueden usar el recubrimiento superior y/o el recubrimiento inferior de la Fig. 1 en el mismo. Además, se pueden dopar una o más de las capas analizadas anteriormente con otros materiales en determinadas realizaciones de ejemplo de esta invención. Esta invención no se limita a la pila de capas mostrada en la Fig. 1, ya que la pila de la Fig. 1 se proporciona con fines de ejemplo solamente con el fin de ilustrar una situación(es) de ejemplo para una capa(s) de óxido de titanio dopado de alto índice 2 y/o 6 analizada(s) en la presente memoria.

En casos monolíticos, el artículo recubierto incluye solamente un substrato como el substrato de vidrio 1 (véase la Fig. 1). Sin embargo, los artículos recubiertos monolíticos en la presente memoria se pueden usar en dispositivos como unidades de ventana de IG, por ejemplo. Normalmente, una unidad de ventana IG puede incluir dos o más sustratos separados por un espacio de aire definido entre los mismos. Las unidades de ventana IG de ejemplo se ilustran y describen, por ejemplo, en los documentos de Patente de EE. UU. N.º 5.770.321, 5.800.933, 6.524.714, 6.541.084 y el documento US 2003/0150711. Por ejemplo, el sustrato de vidrio recubierto mostrado en la Fig. 1 se puede acoplar a otro sustrato de vidrio a través de espaciador(es), sellador(es) o similares con un espacio definido entre ellos en una unidad de ventana IG. En ciertos casos de ejemplo, el recubrimiento se puede proporcionar en el lado del sustrato de vidrio 1 orientado hacia el espacio, es decir, la superficie #2 o la superficie #3. En otras realizaciones de ejemplo, la unidad de ventana IG puede incluir hojas de vidrio adicionales (p. ej., la unidad IG puede incluir tres hojas de vidrio separadas en lugar de dos).

La capa dieléctrica transparente de alto índice 2 (y la capa 6 cuando es de óxido de titanio dopado analizada en la presente memoria) tiene preferiblemente un índice de refracción (n, medido a 550 nm) de al menos 2,12, más preferiblemente de al menos 2,20, más preferiblemente de al menos 2,25. Estas capas pueden incluir opcionalmente una pequeña cantidad de nitrógeno como no más del 15%, más preferiblemente no más del 10% y lo más preferiblemente no más del 5% de nitrógeno (% atómico). El óxido de titanio (p. ej., TiO_2) se deposita por pulverización catódica para que sea cristalino en condiciones normales de pulverización catódica que implican un alto contenido de oxígeno gaseoso. Sin embargo, las capas de óxido de titanio cristalino en revestimientos de baja-E son problemáticas porque son inestables tras el TT, como el templado térmico.

La capa dieléctrica transparente de alto índice 2 (y la capa 6 cuando es de óxido de titanio dopado analizada en la presente memoria) se basa en óxido de titanio y preferiblemente incluye óxido de titanio (p. ej., TiO_2 o TiO_x en donde x es de 1,5 a 2,0, posiblemente de 1,6 a 1,97) dopado con uno o varios de Sn, ZnSn, Y, Zr y/o Ba. En ciertas realizaciones de ejemplo de esta invención, la capa de óxido de titanio dopado 2 y/o 6 tiene un contenido metálico aproximadamente del 70-99,5 % de Ti, más preferiblemente aproximadamente del 80-99 % de Ti, aún más preferiblemente aproximadamente del 87-99 % de Ti, y aproximadamente del 0,5 al 30 % de dopante, más preferiblemente aproximadamente del 1-20 % de dopante, y lo más preferiblemente aproximadamente del 1-13 % de dopante (% atómico), donde el dopante es de, o incluye, uno o más de ZnSn y/o Ba. Se ha encontrado que estas cantidades de dopante son suficientes para proporcionar suficiente desajuste de red tras la depleción de oxígeno descrita en la presente memoria, y también son lo suficientemente bajas como para permitir que la capa tenga un índice de refracción (n) suficientemente alto.

La capa de contacto dieléctrica transparente inferior 3 puede ser de, o incluye, óxido de zinc (p. ej., ZnO), estannato de zinc u otro material adecuado. El óxido de zinc de la capa 3 puede contener otros materiales, así como Al (p. ej., para formar $ZnAlO_x$) o Sn en ciertas realizaciones de ejemplo. Por ejemplo, en ciertas realizaciones de ejemplo de esta invención, la capa de óxido de zinc 3 se puede dopar con aproximadamente del 1 al 10 % de Al (o B), más preferiblemente aproximadamente del 1 al 5 % de Al (o B), y lo más preferiblemente aproximadamente del 2 al 4 % de Al (o B). El uso de óxido de zinc 3 bajo la plata en la capa 4 permite conseguir una excelente calidad de plata. La capa de óxido de zinc 3 se deposita normalmente en un estado cristalino. En ciertas realizaciones de ejemplo (p. ej., que se analizarán a continuación) la capa que incluye óxido de zinc 3 se puede formar mediante pulverización catódica de un objetivo de pulverización catódica con magnetrón rotativo de metal o ZnO cerámico.

La capa reflectante de infrarrojos (IR) 4 es preferiblemente sustancial o completamente metálica y/o conductora, y puede comprender o consistir esencialmente en plata (Ag), oro, o cualquier otro material reflectante de IR adecuado. La plata de la capa reflectante de IR 4 se puede dopar con otro material(es), como con Pd, Zn o Cu, en ciertas realizaciones de ejemplo. La capa reflectante de IR 4 ayuda a permitir que el recubrimiento tenga baja-E y/o buenas características de control solar como baja emitancia, baja resistencia laminar, etc. Sin embargo, la capa reflectante de IR se puede oxidar ligeramente en ciertas realizaciones de esta invención. Se pueden proporcionar múltiples capas reflectantes de IR a base de plata 4, separadas entre sí en un recubrimiento de baja-E por al menos una capa dieléctrica, en pilas de plata dobles o triples que incluyen capas de óxido de titanio dopado analizadas en la presente memoria en ciertas realizaciones de ejemplo de esta invención.

La capa de contacto superior 5 está situada sobre y en contacto directo con la capa reflectante de IR 4, y puede ser de, o incluye, un óxido de Ni y/o Cr en ciertas realizaciones de ejemplo. En ciertas realizaciones de ejemplo, la capa de contacto superior 5 puede ser de, o incluye, óxido de níquel (Ni), óxido de cromo/cromo (Cr) o un óxido de aleación de níquel como óxido de níquel cromo ($NiCrO_x$), u otro material(es) adecuado como $NiCrMoO_x$, NiCrMo, Ti, $NiTiNbO_x$, TiO_x, NiCr metálico o similares. La capa de contacto 5 puede o no estar calificada por la oxidación en diferentes realizaciones de esta invención. La calificación por oxidación significa que el grado de oxidación en la capa cambia a través del espesor de la capa de modo que, por ejemplo, una capa de contacto se puede calificar de modo que esté menos oxidada en la interfaz de contacto con la capa reflectante de IR 4 inmediatamente adyacente que en una parte de la capa de contacto más o más/la más distante de la capa reflectante de IR inmediatamente adyacente. La capa de contacto 5 puede ser continua o no en diferentes realizaciones de esta invención a través de toda la capa reflectante de IR 4.

También se pueden proporcionar otras capa(s) por debajo o por encima del recubrimiento ilustrado en la Fig. 1. Por lo tanto, aunque el sistema de capas o recubrimiento está "sobre" o "soportado por" el sustrato 1 (directa o indirectamente), se puede proporcionar otra capa(s) entre ellos. Así, por ejemplo, el recubrimiento de la Fig. 1 se puede considerar "sobre" y "soportado por" el sustrato 1 incluso si se proporciona otra capa(s) entre la capa 2 y el sustrato 1. Además, se pueden eliminar ciertas capas del recubrimiento ilustrado en ciertas realizaciones, mientras que se pueden añadir otras entre las diversas capas o se pueden dividir las diversas capa(s) con otra capa(s) añadida(s) entre las secciones divididas en otras realizaciones de esta invención. Por ejemplo y sin limitación, se puede eliminar la capa de nitruro de silicio 5.

Aunque se pueden usar diversos espesores en diferentes realizaciones de esta invención, los espesores y materiales ejemplares para las capas respectivas sobre el sustrato de vidrio 1 en la realización de la Fig. 1 pueden ser los siguientes, desde el sustrato de vidrio hacia fuera (p. ej. , el contenido de Al en la capa de óxido de zinc y las capas de nitruro de silicio puede ser aproximadamente del 1-10%, más preferiblemente aproximadamente del 1-5% en ciertos casos de ejemplo). El espesor está en unidades de angstroms (Å).

Tabla 1 (Materiales/espesores de ejemplo; Realización de la Fig. 1)

Capa	Intervalo preferido (Å)	Más preferido (Å)	Ejemplo (Å)
TiO_x dopado (capa 2)	40-500 Å	150-350 Å	270 Å
ZnO o $ZnAlO_x$ (capa 3)	10-240 Å	35-120 Å	40 Å
Ag (capa 4)	40-160 Å	65-125 Å	110 Å
Contacto (capa 5)	10-70 Å	20-50 Å	34 Å
$ZnSnO/TiO_x$ dopado (capa 6)	30-350 Å	80-200 Å	100 Å
ZnO o $ZnAlO_x$ (capa 7)	10-240 Å	35-120 Å	40 Å
Si_xN_y (capa 8)	50-250 Å	80-180 Å	100 Å

En ciertas realizaciones de ejemplo de esta invención, los artículos recubiertos en la presente memoria (p. ej., véase la Fig. 1) pueden tener las siguientes características de baja-E (baja emisividad), solares y/u ópticas expuestas en la Tabla 2 cuando se miden monolíticamente.

Tabla 2: Características de baja-E/solares (monolíticas)

Característica	General	Más preferida	La más preferida
R_s (ohmios/cuadrado):	<= 11,0	<= 10	<= 9
E_n:	<= 0,2	<= 0,15	<= 0,10
T_{vis} (%):	>= 50	>= 60	>= 70

Aunque la capa dieléctrica transparente de alto índice de óxido de titanio dopado 2 (y posiblemente 6) se muestra y describe en relación con el recubrimiento de baja-E de la Fig. 1 anterior, esta invención no está limitada a ello. Las capas dieléctricas transparentes de alto índice de óxido de titanio dopado (p. ej., la capa 2) descritas en la presente memoria se pueden usar como capa(s) de alto índice en cualquier recubrimiento de baja-E adecuado por encima o por debajo de una capa(s) reflectante de IR. Se pueden proporcionar una o más de tales capas de óxido de titanio dopado 2 en cualquier recubrimiento de baja-E adecuado. Por ejemplo y sin limitación, se puede usar la capa de óxido de titanio dopado 2 amorfa o sustancialmente amorfa como se ha descrito anteriormente y/o en la presente memoria para reemplazar cualquier capa de alto índice (p. ej., TiO_x o TiO_2) en cualquiera de los recubrimientos de baja-E en cualquiera de los documentos de Patente de EE.UU. N.º 9.212.417, 9.297.197, 7.390.572, 7.153.579, 9.365.450 y 9.403.345.

La Fig. 11 es una vista en sección transversal de un artículo recubierto de acuerdo con otra realización de ejemplo de esta invención. La Fig. 11 es similar a la Fig. 1, excepto que en la realización de la Fig. 11 se proporciona una capa de índice medio (n) 23 de, o que incluye, material como nitruro de silicio u óxido de zinc entre y directamente en contacto con el sustrato de vidrio 1 y la capa de óxido de titanio dopado 2, y se proporciona una capa de bajo índice de un material como SiO_2 21 en lugar de la capa 8. Se observa que el óxido de titanio dopado como se analiza en la presente memoria se usa para la capa inmediatamente por encima de la capa de contacto 5 en la realización de la Fig. 11.

Los ejemplos de acuerdo con ciertas realizaciones de ejemplo de esta invención son los siguientes. Solo los ejemplos 4 y 5 están de acuerdo con la invención. Los ejemplos restantes son buenos para comprender la invención.

Ejemplo 1

El Ejemplo 1 era un recubrimiento de baja-E sobre un sustrato de vidrio de acuerdo con la realización de la Fig. 1, para compararlo con la Fig. 2 anterior. La pila de capas del Ejemplo 1 era vidrio/ $TiSnO_x$ (27 nm)/ ZnO (4 nm)/ Ag (11 nm)/ $NiTiNbO_x$ (2,4 nm)/ ZnSnO (10 nm)/ ZnO (4 nm)/ SiN(10 nm), donde las capas de ZnO se doparon con Al. El Ejemplo 1 era la misma pila de recubrimiento que el Ejemplo Comparativo (EC) descrito anteriormente con respecto a la Fig. 2, excepto que en el Ejemplo 1 la capa de TiO_2 del EC se reemplazó con óxido de titanio dopado con Sn ($TiSnO_x$). La capa de alto índice 2 era de óxido de titanio dopado con estaño ($TiSnO_x$) en el Ejemplo 1. La atmósfera pobre en oxígeno en donde se depositó la capa de $TiSnO_x$ 2 por pulverización contenía un 20% de gas oxígeno y un 80% de gas argón (4 sccm de O_2 y 16 sccm de Ar). La potencia aplicada al objetivo de Ti fue de 500 W, y la potencia aplicada al objetivo de Sn fue de 50 W. El contenido metálico de la capa de $TiSnO_x$ 2 era del 88% de Ti y del 12% de Sn (% atómico). El recubrimiento del Ejemplo 1 tenía una emisividad normal (E_n) de 0,068. La capa de $TiSnO_x$ 2 del Ejemplo 1 tenía un índice de refracción (n), a 550 nm, de 2,27. Las Figs. 4 y 6 muestran los datos del Ejemplo 1, antes y después del TT, y se deben comparar con el EC de la Fig. 2. Obsérvese que las Figs. 4 y 6 son las mismas, pero que la Fig. 6 se reduce y se proporciona junto a la Fig. 5 con fines comparativos. En las Figs. 2, 4 y 6 en el lado derecho donde se enumeran las curvas, las tres superiores son "recubierta" (AC), que significa antes del TT, y las tres inferiores son después del tratamiento térmico y, por lo tanto, están etiquetadas como "TT". Por lo tanto, las curvas de AC son anteriores al TT, y las curvas de TT son posteriores al tratamiento térmico a aproximadamente 650 grados C durante aproximadamente ocho minutos. La capa de $TiSnO_x$ 2 era amorfa o sustancialmente amorfa tanto depositada como después del TT.

Al comparar la Fig. 4 (y la Fig. 6) con el Ejemplo Comparativo (EC) en la Fig. 2, se demuestran las diferencias inesperadas significativas resultantes del dopaje de la capa de óxido de titanio 2 con estaño. En la Fig. 2, en el área de longitud de onda de aproximadamente 1.500 a 2.400 nm, hubo un cambio debido al TT de la curva "AC T" (transmisión, recubierta antes del TT) a la curva "TT T" (transmisión, después del TT) de aproximadamente un 6%; hubo un cambio debido al TT de la curva "AC G" (reflectancia lateral del vidrio, recubierta antes del TT) a la curva "TT G" (reflectancia lateral del vidrio, después del TT) aproximadamente del 12-14%; y hubo un cambio debido al TT de la curva "AC F" (reflectancia lateral de la película, recubierta antes del TT) a la curva "TT F" (reflectancia lateral de la película, después del TT) aproximadamente del 12-13%. En general, tomados juntos en combinación, hay un cambio significativo en los espectros de transmisión y reflexión tras el TT que indica una falta de estabilidad térmica. El Ejemplo Comparativo (EC) de la Fig. 2 muestra un cambio significativo en el intervalo IR de los espectros de transmisión y reflectancia, y también se encontraron aumentos en la emisividad y la turbidez. Por el contrario, tras dopar la capa de óxido de titanio con estaño y la deposición de la capa de $TiSnO_x$ 2 en una atmósfera pobre en oxígeno, la Fig. 4 muestra que en el área de longitud de onda de aproximadamente 1.500 a 2.400 nm hubo muy poco cambio debido al TT de la curva "AC T" (transmisión, recubierta antes del TT) a la curva "TT T" (transmisión, después del TT) de menos del 4%; hubo muy poco cambio debido al TT de la curva "AC G" (reflectancia lateral del vidrio, recubierta antes del TT) a la curva "TT G" (reflectancia lateral del vidrio, después del TT) de menos del 5%; y hubo muy poco cambio debido al TT de la curva "AC F" (reflectancia lateral de la película, recubierta antes del TT) a la curva "TT F" (reflectancia lateral de la película, después del TT) de menos del 7 u 8%. Estos cambios mucho más pequeños debidos al TT se producen como resultado de que la capa está en forma amorfa o sustancialmente amorfa debido a la atmósfera pobre en oxígeno en donde se pulverizó catódicamente, y demuestran la estabilidad térmica y la capacidad de tratamiento térmico del recubrimiento. Por consiguiente, al comparar la Fig. 4 con la Fig. 2, se puede observar que el Ejemplo 1 estaba sorprendente e inesperadamente mejorado en comparación con el EC con respecto a la estabilidad térmica y a la capacidad de tratamiento térmico (p. ej., templado térmico).

Ejemplo 2

El Ejemplo 2 (Fig. 5) tenía la misma pila de capas que el Ejemplo 1 (Figs. 4 y 6) anterior, siendo la única diferencia que la capa de $TiSnO_x$ 2 del Ejemplo 2 se depositó por pulverización catódica en una atmósfera gaseosa que contenía un 70% de gas oxígeno mientras que la capa de $TiSnO_x$ 2 del Ejemplo 1 se depositó por pulverización catódica en una atmósfera gaseosa que contenía un 20% de gas oxígeno. La capa de alto índice 2 era de óxido de titanio dopado con estaño ($TiSnO_x$) en ambos Ejemplos 1-2. La atmósfera pobre en oxígeno en donde se depositó la capa de $TiSnO_x$ 2 por pulverización catódica en el Ejemplo 1 contenía un 20% de gas oxígeno y un 80% de gas argón (4 sccm de O_2 y 16 sccm de Ar), pero en el Ejemplo 2 la atmósfera se modificó para contener un 70% de gas oxígeno y un 30% de gas argón (14 sccm de O_2 y 6 sccm de Ar). La potencia aplicada a los objetivos de Ti y Sn, el TT y el contenido metálico de la capa 2 fueron todos los mismos en los Ejemplos 1 y 2. Al comparar la Fig. 5 (Ejemplo 2 con un 70% de gas oxígeno en atmósfera de pulverización catódica) con la Fig. 6 (Ejemplo 1 con un 20% de gas oxígeno en atmósfera de pulverización catódica), se puede observar que el gas oxígeno reducido en la atmósfera de pulverización catódica en la Fig. 6 (Ejemplo 1) proporcionó resultados significativamente mejorados con respecto a la Fig. 5 (Ejemplo 2). La Fig. 6 (como la Fig. 4) muestra que para el Ejemplo 1 con un 20% de O_2 en el área de longitud de onda de aproximadamente 1.500 a 2.400 nm hubo muy poco cambio debido al TT de la curva "AC T" (transmisión, recubierta antes del TT) a la curva "TT T" (transmisión, después del TT) de menos del 4 %; hubo muy poco cambio debido al TT de la curva "AC G" (reflectancia lateral del vidrio, recubierta antes del TT) a la curva "TT G" (reflectancia lateral del vidrio, después del TT) de menos del 5 %; y hubo muy poco cambio debido al TT de la curva "AC F" (reflectancia lateral de la película, recubierta antes del TT) a la curva "TT F" (reflectancia lateral de la película, después del TT) de menos del 7 u 8 %. Sin embargo, la Fig. 5 muestra que para el Ejemplo 2 con un aumento del 70% de O_2 en el área de longitud de onda de aproximadamente 1.500 a 2.400 nm hubo un mayor cambio debido al TT de la curva "AC T" (transmisión, recubierta antes del TT) a la curva "TT T" (transmisión, después del TT) de al menos el 6 4 %; hubo un cambio mucho mayor debido al TT de la curva "AC G" (reflectancia lateral del vidrio, recubierta antes del TT) a la curva "TT G" (reflectancia lateral del vidrio, después del TT) de al menos el 14 %; y hubo un cambio mucho mayor debido al TT de la curva "AC F" (reflectancia lateral de la película, recubierta antes del TT) a la curva "TT F" (reflectancia lateral de la película, después del TT) de al menos el 16 %. Estos desplazamientos mucho mayores en la Fig. 5 para el Ejemplo 2, en comparación con la Fig. 6 para el Ejemplo 1, debido a que el resultado del TT es que la capa del Ejemplo 2 es mucho más cristalina debido al oxígeno aumentado en la atmósfera de pulverización catódica en donde la capa se pulverizó catódicamente, y demuestran la inestabilidad térmica para el Ejemplo 2. El Ejemplo 2 también tuvo una turbidez aumentada, en comparación con el Ejemplo 1, tanto antes como después del TT. Por consiguiente, al comparar el Ejemplo 1, el Ejemplo 2 y el Ejemplo Comparativo de la Fig. 2, se puede observar que el gas oxígeno reducido en la atmósfera de pulverización catódica en el Ejemplo 1 proporciona resultados inesperados y sorprendentes con respecto a la estabilidad térmica mejorada, la turbidez mejorada/reducida y la capacidad para lograr una capa de óxido de titanio dopado amorfa a sustancialmente amorfa.

Ejemplo 3

El Ejemplo 3 era un recubrimiento de baja-E sobre un sustrato de vidrio de acuerdo con la realización de la Fig. 1, para compararlo con la Fig. 2 anterior. La pila de capas del Ejemplo 3 era vidrio/ $TiYO_x$ (27 nm)/ ZnO (4 nm)/ Ag (11 nm)/ $NiTiNbO_x$ (2,4 nm)/ ZnSnO (10 nm)/ ZnO (4 nm)/ SiN (10 nm), en donde las capas de ZnO se doparon con Al. El Ejemplo 3 era la misma pila de recubrimiento que el Ejemplo 1 y el Ejemplo Comparativo (EC) descritos anteriormente con respecto a la Fig. 2, excepto que en el Ejemplo 3 la capa de alto índice 2 era de óxido de titanio dopado con Y ($TiYO_x$). La capa de alto índice 2 era de óxido de titanio dopado con itrio ($TiYO_x$) en el Ejemplo 3, y depositado por pulverización catódica en una atmósfera pobre en oxígeno. El contenido metálico de la capa de $TiYO_x$ era del 95% de Ti y del 5% de Y (% atómico). La proporción de composición del $TiYO_x$ era Y: Ti: O que corresponde a 5: 95: 245 (atómico). La capa de $TiYO_x$ 2 del Ejemplo 3 tenía un índice de refracción (n), a 550 nm, de 2,42. La Fig. 9 muestra los datos del Ejemplo 3, antes y después del TT, y se debería comparar con el EC de la Fig. 2. En las Figs. 2 y 9 en el lado derecho donde se enumeran las curvas, las tres superiores son "recubiertas" (AC), lo que significa antes del TT, y las tres inferiores son después del tratamiento térmico y, por lo tanto, están etiquetadas como "TT". Por lo tanto, las curvas de AC son previas al TT, y las curvas de TT son posteriores al tratamiento térmico a aproximadamente 650 grados C durante aproximadamente ocho minutos. La capa de $TiYO_x$ 2 era amorfa o sustancialmente amorfa tanto depositada como tras el TT.

Al comparar la Fig. 9 con el Ejemplo Comparativo (EC) en la Fig. 2, se demuestran diferencias inesperadas significativas resultantes del dopaje de la capa de óxido de titanio 2 con itrio (Y). En la Fig. 2, en el área de longitud de onda de aproximadamente 1.500 a 2.400 nm, hubo un cambio debido al TT de la curva "AC T" (transmisión, recubierta antes del TT) a la curva "TT T" (transmisión, después del TT) de aproximadamente el 6%; hubo un cambio debido al TT de la curva "AC G" (reflectancia lateral del vidrio, recubierta antes del TT) a la curva "TT G" (reflectancia lateral del vidrio, después del TT) aproximadamente del 12-14%; y hubo un cambio debido al TT de la curva "AC F" (reflectancia lateral de la película, recubierta antes del TT) a la curva "TT F" (reflectancia lateral de la película, después del TT) aproximadamente del 12-13%. En general, tomados juntos en combinación, hay un cambio significativo en los espectros de transmisión y reflexión tras el TT que indica una falta de estabilidad térmica. El Ejemplo Comparativo (EC) de la Fig. 2 muestra un desplazamiento significativo en el intervalo de IR de los espectros de transmisión y reflectancia, y también se encontraron aumentos en la emisividad y la turbidez. Por el contrario, tras el dopaje de la capa de óxido de titanio con Y, la Fig. 9 muestra que en el área de longitud de onda aproximadamente de 1.500 a 2.400 nm hubo muy poco desplazamiento debido al TT de la curva "AC T" (transmisión, recubierta antes del TT) a la

curva "TT T" (transmisión, después del TT) de menos del 4%; hubo muy poco desplazamiento debido al TT de la curva "AC G" (reflectancia lateral del vidrio, recubierta antes del TT) a la curva "TT G" (reflectancia lateral del vidrio, después del TT) de menos del 5 o 6%; y hubo muy poco desplazamiento debido al TT de la curva "AC F" (reflectancia lateral de la película, recubierta antes del TT) a la curva "TT F" (reflectancia lateral de la película, después del TT) de menos del 6 o 7%. Estos desplazamientos mucho más pequeños en el Ejemplo 3 (en comparación con el EC) debido a que el resultado del TT es que la capa de óxido de titanio dopado con Y 2 del Ejemplo 3 está en forma amorfa o sustancialmente amorfa, y demuestra la estabilidad térmica y la capacidad de tratamiento térmico del recubrimiento. Por consiguiente, al comparar la Fig. 9 con la Fig. 2, se puede observar que el Ejemplo 3 estaba sorprendente e inesperadamente mejorado en comparación con el EC con respecto a la estabilidad térmica y la capacidad de tratamiento térmico (p. ej., templado térmico).

Ejemplo 4

El Ejemplo 4 era un recubrimiento de baja-E sobre un sustrato de vidrio de acuerdo con la realización de la Fig. 1, para compararlo con la Fig. 2 anterior. La pila de capas del Ejemplo 4 era vidrio/ $TiBaO_x$ (27 nm)/ ZnO (4 nm)/ Ag (11 nm)/ $NiTiNbO_x$ (2,4 nm)/ ZnSnO (10 nm)/ ZnO (4 nm)/ SiN (10 nm), en donde las capas de ZnO se doparon con Al. El Ejemplo 4 era la misma pila de recubrimiento que el Ejemplo 1 y el Ejemplo Comparativo (EC) descritos anteriormente con respecto a la Fig. 2, excepto que en el Ejemplo 4 la capa de alto índice 2 era de óxido de titanio bario ($TiBaO_x$). La capa de alto índice 2 era de óxido de titanio suplementado con bario ($TiBaO_x$) en el Ejemplo 4, y depositado por pulverización catódica en una atmósfera pobre en oxígeno. La proporción de la composición del $TiBaO_x$ era Ba: Ti: O que corresponde a 0,98: 1: 3,36. La Fig. 8 muestra los datos del Ejemplo 4, antes y después del TT, y se debería comparar con el EC de la Fig. 2. En las figuras 2 y 8 en el lado derecho donde se enumeran las curvas, las tres superiores están "recubiertas" (AC), lo que significa antes del TT, y las tres inferiores son después del tratamiento térmico y, por lo tanto, están etiquetadas como "TT". Por lo tanto, las curvas de AC son anteriores al TT, y las curvas de TT son posteriores al tratamiento térmico a aproximadamente 650 grados C durante aproximadamente ocho minutos. La capa de $TiBaO_x$ 2 era amorfa o sustancialmente amorfa tanto depositada como tras el TT.

Al comparar la Fig. 8 con el Ejemplo Comparativo (EC) en la Fig. 2, se demuestran diferencias inesperadas significativas resultantes de la provisión del bario en la capa de óxido de titanio 2. En la Fig. 2, en el área de longitud de onda de aproximadamente 1.500 a 2.400 nm, hubo un cambio debido al TT de la curva "AC T" (transmisión, recubierta antes del TT) a la curva "TT T" (transmisión, después del TT) de aproximadamente el 6%; hubo un cambio debido al TT de la curva "AC G" (reflectancia lateral del vidrio, recubierta antes del TT) a la curva "TT G" (reflectancia lateral del vidrio, después del TT) aproximadamente del 12-14%; y hubo un cambio debido al TT de la curva "AC F" (reflectancia lateral de la película, recubierta antes del TT) a la curva "TT F" (reflectancia lateral de la película, después del TT) aproximadamente del 12-13%. En general, tomados juntos en combinación, hay un cambio significativo en los espectros de transmisión y reflexión tras el TT que indica una falta de estabilidad térmica. El Ejemplo Comparativo (EC) de la Fig. 2 muestra un desplazamiento significativo en el intervalo de IR de los espectros de transmisión y reflectancia, y también se encontraron aumentos en la emisividad y la turbidez. Por el contrario, tras proporcionar Ba en la capa de óxido de titanio, la Fig. 8 muestra que en el área de longitud de onda de aproximadamente 1.500 a 2.400 nm hubo muy poco desplazamiento debido al TT de la curva "AC T" (transmisión, recubierta antes del TT) a la curva "TT T" (transmisión, después del TT) de menos del 3 %; hubo muy poco desplazamiento debido al TT de la curva "AC G" (reflectancia lateral del vidrio, recubierta antes del TT) a la curva "TT G" (reflectancia lateral del vidrio, después del TT) de menos del 4 %; y hubo muy poco desplazamiento debido al TT de la curva "AC F" (reflectancia lateral de la película, recubierta antes del TT) a la curva "TT F" (reflectancia lateral de la película, después del TT) de menos del 3 %. Estos desplazamientos mucho más pequeños en el Ejemplo 4 (en comparación con el EC) debido a que el resultado del TT es que la capa 2 de óxido de BaTi del Ejemplo 4 está en forma amorfa o sustancialmente amorfa, y demuestra la estabilidad térmica y la capacidad de tratamiento térmico del recubrimiento. Por consiguiente, al comparar la Fig. 8 con la Fig. 2, se puede observar que el Ejemplo 4 mejoró sorprendente e inesperadamente en comparación con el EC con respecto a la estabilidad térmica y la capacidad de tratamiento térmico (p. ej., templado térmico).

Se apreciará que aunque el Ba se puede usar como dopante y añadir en pequeñas cantidades a la capa de óxido de titanio, el Ba también puede tener un porcentaje mayor como en el Ejemplo 4. Por lo tanto, en ciertas realizaciones de ejemplo de esta invención, el contenido metálico de la capa de $TiBaO_x$ puede ser del 30-70% de Ti, más preferiblemente del 40-60% de Ti, y del 30-70% de Ba, y más preferiblemente del 40-60% de Ba.

Ejemplo 5

El Ejemplo 5 era un recubrimiento de baja-E sobre un sustrato de vidrio de acuerdo con la realización de la Fig. 1, para compararlo con la Fig. 2 anterior. La pila de capas del Ejemplo 5 era vidrio/ $TiZnSnO_x$ (27 nm)/ ZnO (4 nm)/ Ag (11 nm)/ $NiTiNbO_x$ (2,4 nm)/ ZnSnO (10 nm)/ ZnO (4 nm)/ SiN (10 nm) donde las capas de ZnO se doparon con Al. El Ejemplo 5 era la misma pila de recubrimiento que el Ejemplo 1 y el Ejemplo Comparativo (EC) descritos anteriormente con respecto a la Fig. 2, excepto que en el Ejemplo 5 la capa de alto índice 2 era de óxido de titanio dopado con ZnSn ($TiZnSnO_x$). La capa de alto índice 2 era de óxido de titanio dopado con ZnSn en el Ejemplo 5, y depositado por pulverización catódica en una atmósfera pobre en oxígeno que contenía gas oxígeno al 30% y el resto gas argón. El contenido de Sn y Zn fue aproximadamente el mismo. La capa de $TiZnSnO_x$ 2 del Ejemplo 5 tenía un índice de refracción (n), a 550 nm, de 2,17. La Fig. 10 muestra los datos del Ejemplo 5, antes y después del TT, y se debería comparar con el EC de la Fig. 2. En las figuras 2 y 10 en el lado derecho donde se enumeran las curvas, las tres

superiores están "recubiertas" (AC), lo que significa antes del TT, y las tres inferiores son tras el tratamiento térmico y, por lo tanto, están etiquetadas como "TT". Por lo tanto, las curvas de AC son anteriores al TT, y las curvas de TT son posteriores al tratamiento térmico a aproximadamente 650 grados C durante aproximadamente ocho minutos. La capa de $TiZnSnO_x$ 2 era amorfa o sustancialmente amorfa tanto depositada como tras el TT.

Al comparar la Fig. 10 con el Ejemplo Comparativo (EC) en la Fig. 2, se demuestran diferencias inesperadas significativas resultantes del dopaje de la capa de óxido de titanio 2 con Sn y Zn. En la Fig. 2, en el área de longitud de onda de aproximadamente 1.500 a 2.400 nm, hubo un cambio debido al TT de la curva "AC T" (transmisión, recubierta antes del TT) a la curva "TT T" (transmisión, después del TT) de aproximadamente el 6%; hubo un cambio debido al TT de la curva "AC G" (reflectancia lateral del vidrio, recubierta antes del TT) a la curva "TT G" (reflectancia lateral del vidrio, después del TT) aproximadamente del 12-14%; y hubo un cambio debido al TT de la curva "AC F" (reflectancia lateral de la película, recubierta antes del TT) a la curva "TT F" (reflectancia lateral de la película, después del TT) aproximadamente del 12-13%. En general, tomados juntos en combinación, hay un cambio significativo en los espectros de transmisión y reflexión tras el TT que indica una falta de estabilidad térmica. El Ejemplo Comparativo (EC) de la Fig. 2 muestra un desplazamiento significativo en el intervalo de IR de los espectros de transmisión y reflectancia, y también se encontraron aumentos en la emisividad y la turbidez. Por el contrario, tras dopar la capa de óxido de titanio con Zn y Sn en el Ejemplo 5, la Fig. 10 muestra que en el área de longitud de onda de aproximadamente 1.500 a 2.400 nm hubo muy poco desplazamiento debido al TT de la curva "AC T" (transmisión, recubierta antes del TT) a la curva "TT T" (transmisión, después del TT) de menos del 3%; hubo muy poco desplazamiento debido al TT de la curva "AC G" (reflectancia lateral del vidrio, recubierta antes del TT) a la curva "TT G" (reflectancia lateral del vidrio, después del TT) de menos del 2%; y hubo muy poco desplazamiento debido al TT de la curva "AC F" (reflectancia lateral de la película, recubierta antes del TT) a la curva "TT F" (reflectancia lateral de la película, después del TT) de menos del 3%. Estos desplazamientos mucho más pequeños en el Ejemplo 5 (en comparación con el EC) debido a que el resultado del TT es que la capa de óxido de titanio dopado con SnZn 2 del Ejemplo 5 está en forma amorfa o sustancialmente amorfa, y demuestran la estabilidad térmica y la capacidad de tratamiento térmico del recubrimiento. Por consiguiente, al comparar la Fig. 10 con la Fig. 2, se puede observar que el Ejemplo 5 mejoró sorprendente e inesperadamente en comparación con el EC con respecto a la estabilidad térmica y la capacidad de tratamiento térmico (p. ej., templado térmico).

Ejemplo 6

El Ejemplo 6 era un recubrimiento de baja-E sobre un sustrato de vidrio de acuerdo con la realización de la Fig. 1, para compararlo con la Fig. 2 anterior. La pila de capas del Ejemplo 6 era vidrio/ $TiZrO_x$ (27 nm)/ ZnO (4 nm)/ Ag (11 nm)/ $NiTiNbO_x$ (2,4 nm)/ ZnSnO (10 nm)/ ZnO (4 nm)/ SiN (10 nm), en donde las capas de ZnO se doparon con Al. El Ejemplo 6 era la misma pila de recubrimiento que el Ejemplo 1 y el Ejemplo Comparativo (EC) descritos anteriormente con respecto a la Fig. 2, excepto que en el Ejemplo 6 la capa de alto índice 2 era de óxido de titanio dopado con Zr ($TiZrO_x$). La capa de alto índice 2 era de óxido de titanio dopado con circonio ($TiZrO_x$) en el Ejemplo 6, y depositado por pulverización catódica en una atmósfera pobre en oxígeno. La Fig. 3 muestra los datos del Ejemplo 6, antes y después del TT, y se debería comparar con el EC de la Fig. 2. En las figuras 2 y 3 en el lado derecho donde se enumeran las curvas, las tres superiores están "recubiertas" (AC), lo que significa antes del TT, y las tres inferiores son después del tratamiento térmico y, por lo tanto, están etiquetadas como "TT". Por lo tanto, las curvas de AC son anteriores al TT, y las curvas de TT son posteriores al tratamiento térmico a aproximadamente 650 grados C durante aproximadamente ocho minutos. La capa de $TiZrO_x$ 2 era amorfa o sustancialmente amorfa tanto depositada como tras el TT.

Al comparar la Fig. 3 con el Ejemplo Comparativo (EC) en la Fig. 2, se demuestran diferencias inesperadas significativas resultantes del dopaje de la capa de óxido de titanio 2 con Zr. En la Fig. 2, en el área de longitud de onda de aproximadamente 1.500 a 2.400 nm, hubo un cambio debido al TT de la curva "AC T" (transmisión, recubierta antes del TT) a la curva "TT T" (transmisión, después del TT) de aproximadamente el 6%; hubo un cambio debido al TT de la curva "AC G" (reflectancia lateral del vidrio, recubierta antes del TT) a la curva "TT G" (reflectancia lateral del vidrio, después del TT) aproximadamente del 12-14%; y hubo un cambio debido al TT de la curva "AC F" (reflectancia lateral de la película, recubierta antes del TT) a la curva "TT F" (reflectancia lateral de la película, después del TT) aproximadamente del 12-13%. En general, tomados juntos en combinación, hay un cambio significativo en los espectros de transmisión y reflexión tras el TT que indica una falta de estabilidad térmica. El Ejemplo Comparativo (EC) de la Fig. 2 muestra un desplazamiento significativo en el intervalo de IR de los espectros de transmisión y reflectancia, y también se encontraron aumentos en la emisividad y la turbidez. Por el contrario, tras dopar la capa de óxido de titanio con Zr en el Ejemplo 6, la Fig. 3 muestra que en el área de longitud de onda de aproximadamente 1.500 a 2.400 nm hubo muy poco desplazamiento debido al TT de la curva "AC T" (transmisión, recubierta antes del TT) a la curva "TT T" (transmisión, después del TT) de menos del 3%; hubo muy poco desplazamiento debido al TT de la curva "AC G" (reflectancia lateral del vidrio, recubierta antes del TT) a la curva "TT G" (reflectancia lateral del vidrio, después del TT) de menos del 4%; y hubo muy poco desplazamiento debido al TT de la curva "AC F" (reflectancia lateral de la película, recubierta antes del TT) a la curva "TT F" (reflectancia lateral de la película, después del TT) de menos del 4 o 5%. Estos desplazamientos mucho más pequeños en el Ejemplo 6 (en comparación con el EC) debido a que el resultado del TT es que la capa de óxido de titanio dopado con Zr 2 del Ejemplo 6 está en forma amorfa o sustancialmente amorfa, y demuestra la estabilidad térmica y la capacidad de tratamiento térmico del recubrimiento. Por consiguiente, al comparar la Fig. 3 con la Fig. 2, se puede observar que el Ejemplo 6 estaba sorprendente e inesperadamente mejorado en comparación con el EC con respecto a la estabilidad térmica y la

capacidad de tratamiento térmico (p. ej., templado térmico).

Aunque la invención se ha descrito en conexión con lo que se considera actualmente que es la realización más práctica y preferida, se debe entender que la invención no se debe limitar a la realización descrita, sino que, por el contrario, pretende cubrir diversas modificaciones incluidas dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas.

5

REIVINDICACIONES

1. Un artículo recubierto que incluye un recubrimiento soportado por un sustrato de vidrio, el recubrimiento comprende:

- una primera capa dieléctrica transparente sobre el sustrato de vidrio;

- una capa reflectante de infrarrojos (IR) que comprende plata sobre el sustrato de vidrio, situada sobre al menos la primera capa dieléctrica transparente;

- una segunda capa dieléctrica transparente sobre el sustrato de vidrio, situada sobre al menos la capa reflectante de IR; y

en donde al menos una de la primera y segunda capas dieléctricas transparentes es amorfa o sustancialmente amorfa, y comprende un óxido de Ti dopado con al menos uno de SnZn y Ba, y en donde el contenido metálico de la capa amorfa o sustancialmente amorfa comprende del 70-99,5 % de Ti y del 0,5-30 % de al menos uno de SnZn y Ba (% atómico).

2. El artículo recubierto de la reivindicación 1, en donde el contenido metálico de la capa amorfa o sustancialmente amorfa comprende del 80-99 % de Ti y del 1-20 % de al menos uno de SnZn y Ba (% atómico), preferiblemente del 87-99 % de Ti y del 1-13 % de al menos uno de SnZn y Ba (% atómico).

3. El artículo recubierto de cualquier reivindicación anterior, en donde la capa amorfa o sustancialmente amorfa tiene un índice de refracción (n) de al menos 2,12, preferiblemente de al menos 2,20, más preferiblemente de al menos 2,25.

4. El artículo recubierto de cualquier reivindicación anterior, en donde el recubrimiento es un recubrimiento de baja-E y tiene una emisividad normal (En) no mayor que 0,2, preferiblemente no mayor que 0,10.

5. El artículo recubierto de cualquier reivindicación anterior, en donde la capa amorfa o sustancialmente amorfa comprende un óxido de Ti y Sn, y un contenido metálico del 70-99,5 % de Ti y del 0,5-30 % de Sn (% atómico), y en donde la capa amorfa o sustancialmente amorfa comprende además Zn, y/o en donde la capa amorfa o sustancialmente amorfa comprende un óxido de Ti, Sn y Zn.

6. El artículo recubierto de cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en donde la capa amorfa o sustancialmente amorfa comprende un óxido de Ti y Ba, y un contenido metálico que comprende del 70-99,5 % de Ti y del 0,5-30 % de Ba (% atómico), preferiblemente en donde la capa amorfa o sustancialmente amorfa comprende un óxido de Ti y Ba, y un contenido metálico que comprende del 80-99 % de Ti y del 1-20 % de Ba (% atómico).

7. El artículo recubierto de cualquier reivindicación anterior, en donde la primera capa dieléctrica es dicha capa amorfa o sustancialmente amorfa y está situada entre el sustrato de vidrio y la capa reflectante de IR, y/o en donde el recubrimiento comprende un recubrimiento superior que incluye una capa que comprende nitruro de silicio, y/o en donde el recubrimiento comprende además una capa que comprende nitruro de silicio situada entre al menos el sustrato de vidrio y la primera capa dieléctrica transparente.

8. El artículo recubierto de cualquier reivindicación anterior, en donde el recubrimiento comprende además una capa que comprende óxido de zinc situado debajo y en contacto directo con la capa reflectante de IR, y/o en donde el recubrimiento comprende además una capa que comprende un óxido de Ni y/o Cr situada sobre y en contacto directo con la capa reflectante de IR.

9. El artículo recubierto de cualquier reivindicación anterior, en donde el artículo recubierto es térmicamente templado, y/o en donde el artículo recubierto tiene una transmisión visible de al menos el 50 %.

10. Un artículo recubierto que incluye un recubrimiento soportado por un sustrato de vidrio, el recubrimiento comprende:

- una primera capa dieléctrica transparente sobre el sustrato de vidrio;

- una capa reflectante de infrarrojos (IR) que comprende plata sobre el sustrato de vidrio, situada sobre al menos la primera capa dieléctrica transparente;

- una segunda capa dieléctrica transparente sobre el sustrato de vidrio, situada sobre al menos la capa reflectante de IR; y

en donde al menos una de la primera y segunda capas dieléctricas transparentes es amorfa o sustancialmente amorfa, y comprende un óxido de Ti y Ba, y

en donde el contenido metálico de la capa amorfa o sustancialmente amorfa comprende del 30-70% de Ti y del 30-70% de Ba (% atómico).

11. El artículo recubierto de la reivindicación 10, en donde el contenido metálico de la capa amorfa o sustancialmente amorfa comprende del 40-60% de Ti y del 40-60% de Ba (% atómico).

12. Un método para fabricar un artículo recubierto que incluye un recubrimiento soportado por un sustrato de vidrio, el método comprende:

- deposición por pulverización catódica de una primera capa dieléctrica transparente sobre el sustrato de vidrio;

- deposición por pulverización catódica de una capa reflectante de infrarrojos (IR) sobre el sustrato de vidrio, situada sobre al menos la primera capa dieléctrica transparente;

- deposición por pulverización catódica de una segunda capa dieléctrica transparente sobre el sustrato de vidrio, situada sobre al menos la capa reflectante de IR; y

en donde al menos una de la primera y segunda capas dieléctricas transparentes está depositada por pulverización catódica de manera que sea amorfa o sustancialmente amorfa, y comprende un óxido de Ti y al menos uno de SnZn y Ba.

13. El método de la reivindicación 12, en donde el contenido metálico de la capa amorfa o sustancialmente amorfa comprende del 70-99,5% de Ti y del 0,5-30% de al menos uno de SnZn y Ba (% atómico).

14. El método de cualquiera de las reivindicaciones 12-13, en donde la al menos una de la primera y segunda capas dieléctricas transparentes depositadas por pulverización catódica, de manera que sea amorfa o sustancialmente amorfa, se deposita por pulverización catódica en una atmósfera pobre en oxígeno de manera que una diferencia en los radios para los metales durante la pulverización catódica provoca un trastorno de red que da lugar a una estructura amorfa o sustancialmente amorfa de la capa.

15. El método de cualquiera de las reivindicaciones 12-14, en donde el recubrimiento es un recubrimiento de baja-E y tiene una emisividad normal (En) no mayor que 0,2, y/o en donde el método comprende además templar térmicamente el sustrato de vidrio con el recubrimiento sobre el mismo, y/o en donde el artículo recubierto tiene una transmisión visible de al menos el 50 %.

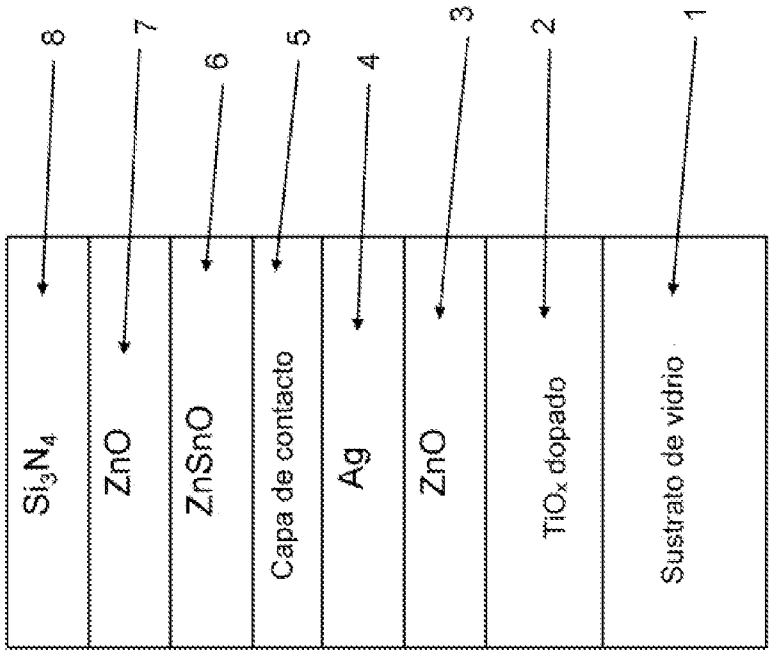
16. El método de cualquiera de las reivindicaciones 12-15, en donde la capa amorfa o sustancialmente amorfa comprende un óxido de Ti y Sn, y un contenido metálico que comprende del 70-99,5 % de Ti y del 0,5-30 % de Sn (% atómico), en donde la capa amorfa o sustancialmente amorfa comprende además Zn, preferiblemente en donde la capa amorfa o sustancialmente amorfa comprende un óxido de Ti y Sn, y un contenido metálico que comprende del 80-99 % de Ti y del 1-20 % de Sn (% atómico).

17. El método de cualquiera de las reivindicaciones 12-16, en donde la capa amorfa o sustancialmente amorfa comprende un óxido de Ti, Sn y Zn, y/o en donde la capa amorfa o sustancialmente amorfa comprende un óxido de Ti y Ba.

18. El método de cualquiera de las reivindicaciones 13-17, donde durante la deposición por pulverización catódica de la capa amorfa o sustancialmente amorfa, se controla el oxígeno durante la deposición por pulverización catódica, a través del gas oxígeno de control en la atmósfera de pulverización catódica y/u el oxígeno en el material objetivo de pulverización catódica, para provocar una diferencia promedio de al menos 15 pm, preferiblemente de al menos 20 pm, en los radios iónicos entre Ti y Ba y, por lo tanto, un trastorno de red que da lugar a una estructura amorfa o sustancialmente amorfa de la capa que se deposita por pulverización catódica.

19. El método de cualquiera de las reivindicaciones 12-18, donde durante la deposición por pulverización catódica de la capa amorfa o sustancialmente amorfa, la atmósfera de pulverización catódica no contiene más del 50%, preferiblemente más del 40%, más preferiblemente más del 35%, de gas oxígeno.

Fig. 1


8
7
6
5
4
3
2
1
Si_3N_4
ZnO
ZnSnO
Capa de contacto
Ag
ZnO
TiO_x dopado
Sustrato de vidrio

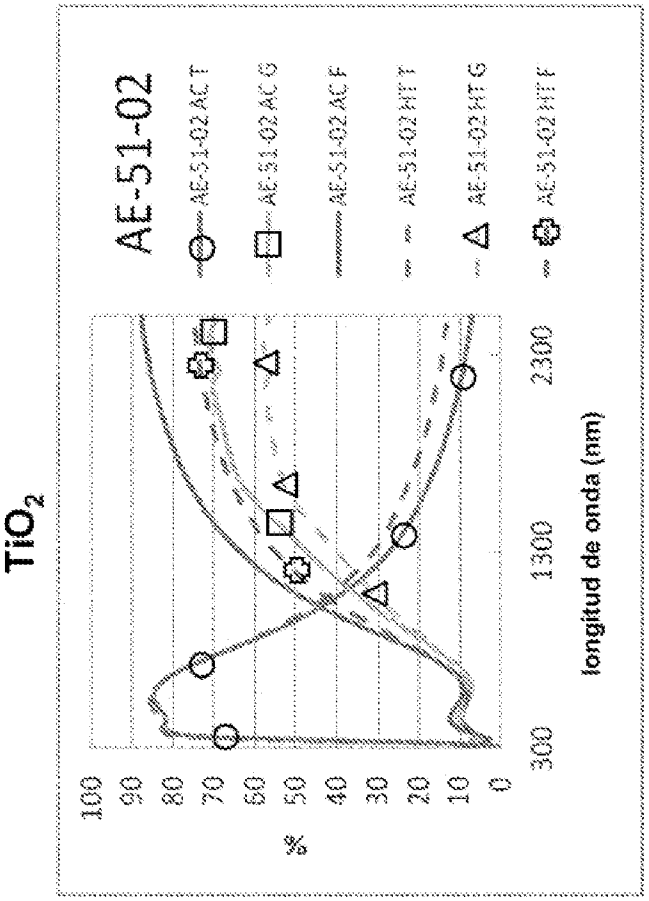
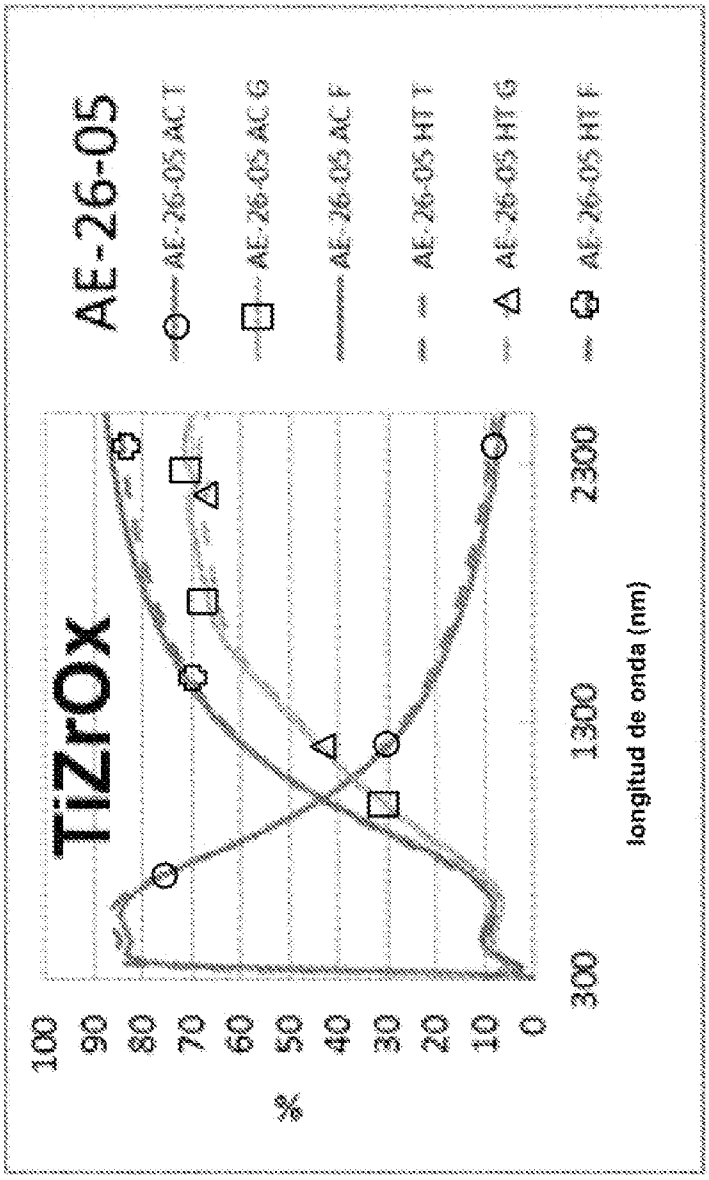

TiO2
AE-51-02
AE-51-02 AC T
AE-51-02 AC G
AE-51-02 AC F
AE-51-02 HT T
AE-51-02 HT G
AE-51-02 HT F
%
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
300
1300
2300
longitud de onda (nm)

Fig. 2

Fig. 3


TiZrOx
AE-26-05
AE-26-05 AC T
AE-26-05 AC G
AE-26-05 AC F
AE-26-05 HT T
AE-26-05 HT G
AE-26-05 HT F
%
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
300
1300
2300
longitud de onda (nm)

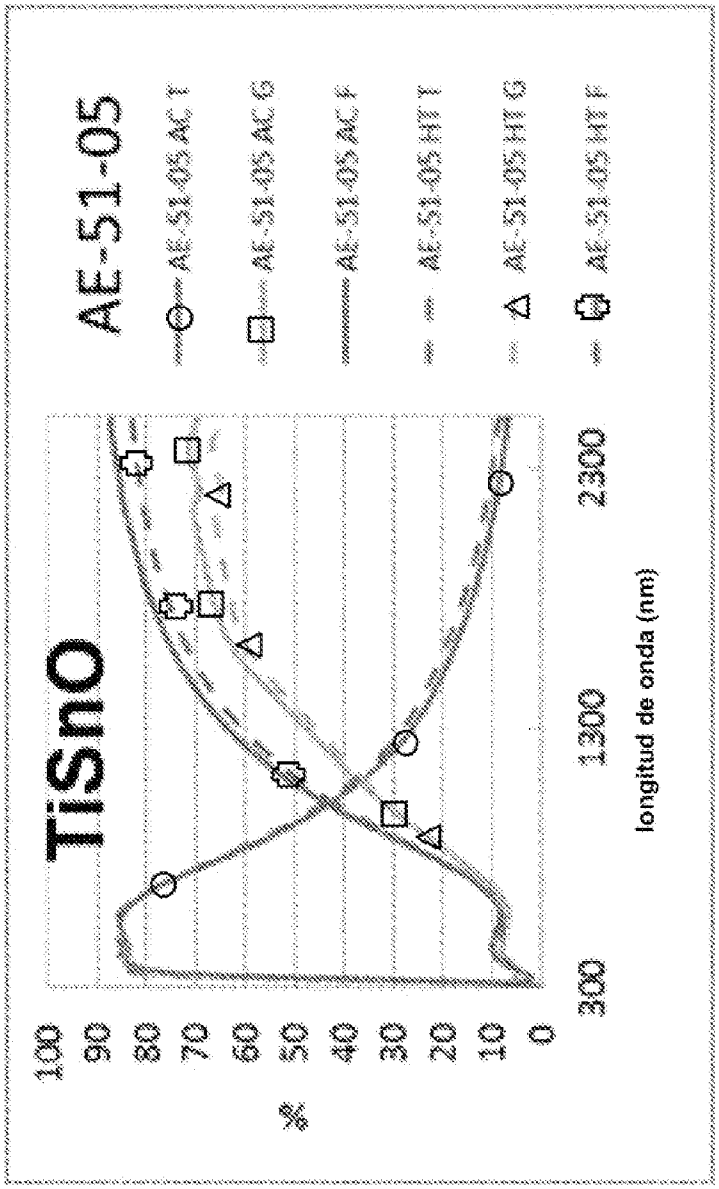

TiSnO
AE-51-05
AE-51-05 AC T
AE-51-05 AC G
AE-51-05 AC F
AE-51-05 HT T
AE-51-05 HT G
AE-51-05 HT F
%
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
300
1300
2300
longitud de onda (nm)

Fig. 4

Fig. 5

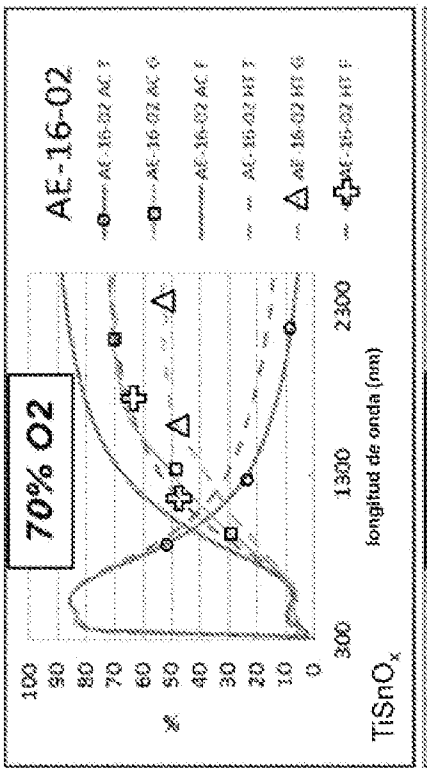
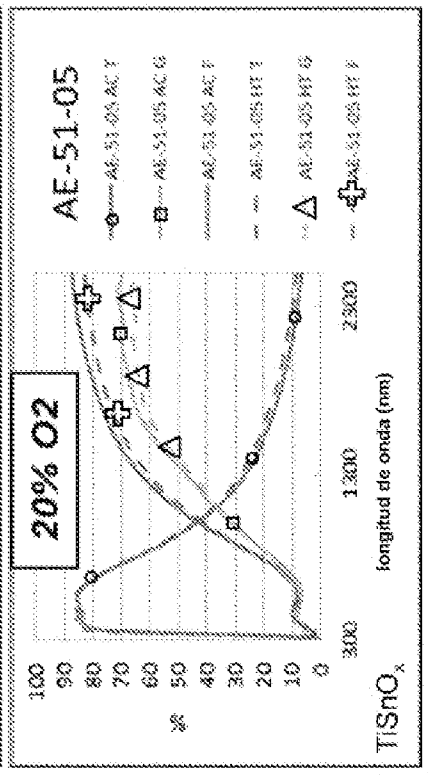

70% O2
AE-16-02
%
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
300
1300
2300
longitud de onda (nm)
TiSnOx

Fig. 6


20% O2
AE-51-05
%
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
300
1300
2300
longitud de onda (nm)
TiSnOx

Material	Cation	Oxidation	Radius ionicos (pm)		ΔG_f (KJ/mol) @ 298K
			Coordinacion 4	Coordinacion 6	
TiO_2	Ti	2+		86	-965.1
		3+		67	-959.0
		4+	42	61	-888.0
SnO_2	Sn	2+		118	-520.0
		4+	55	69	-545.4
ZrO_2	Zr	4+	59	72	-1.037.3
WO_3	W	4+		66	-529.9
		5+		63	
		6+	42	60	-506.8

Fig. 7

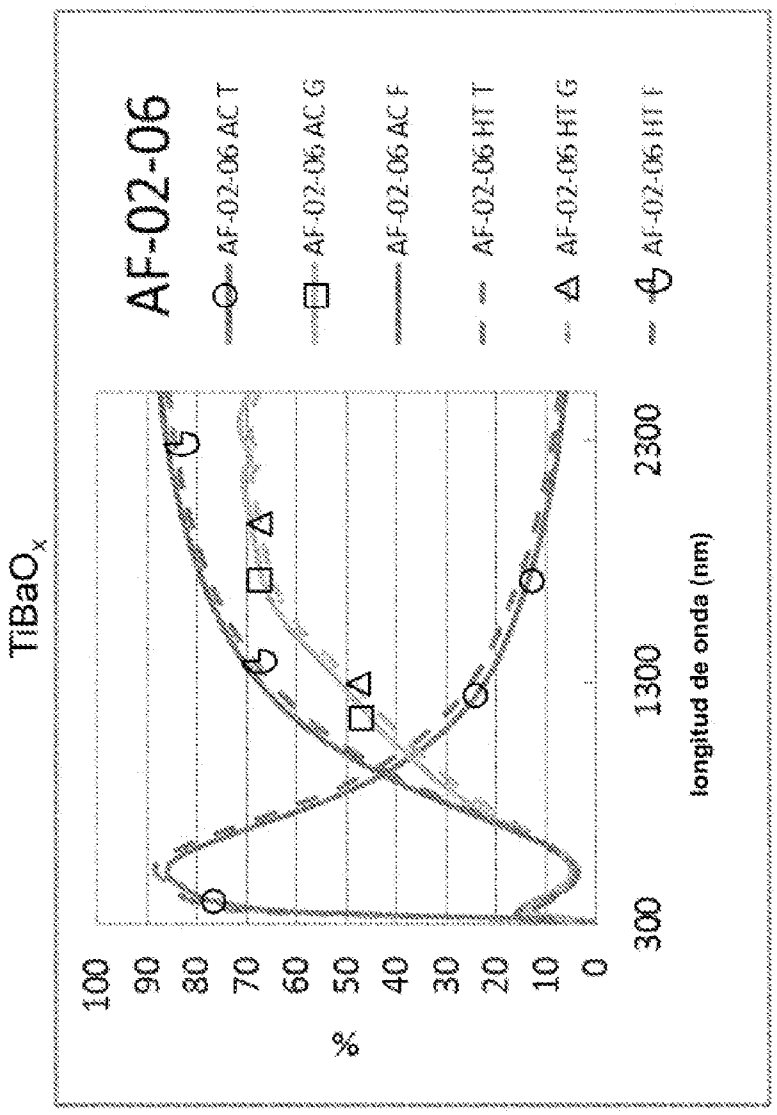

TiBaO$_x$
AF-02-06
AF-02-06 AC T
AF-02-06 AC G
AF-02-06 AC F
AF-02-06 HT T
AF-02-06 HT G
AF-02-06 HT F
%
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
300
1300
2300
longitud de onda (nm)

Fig. 8

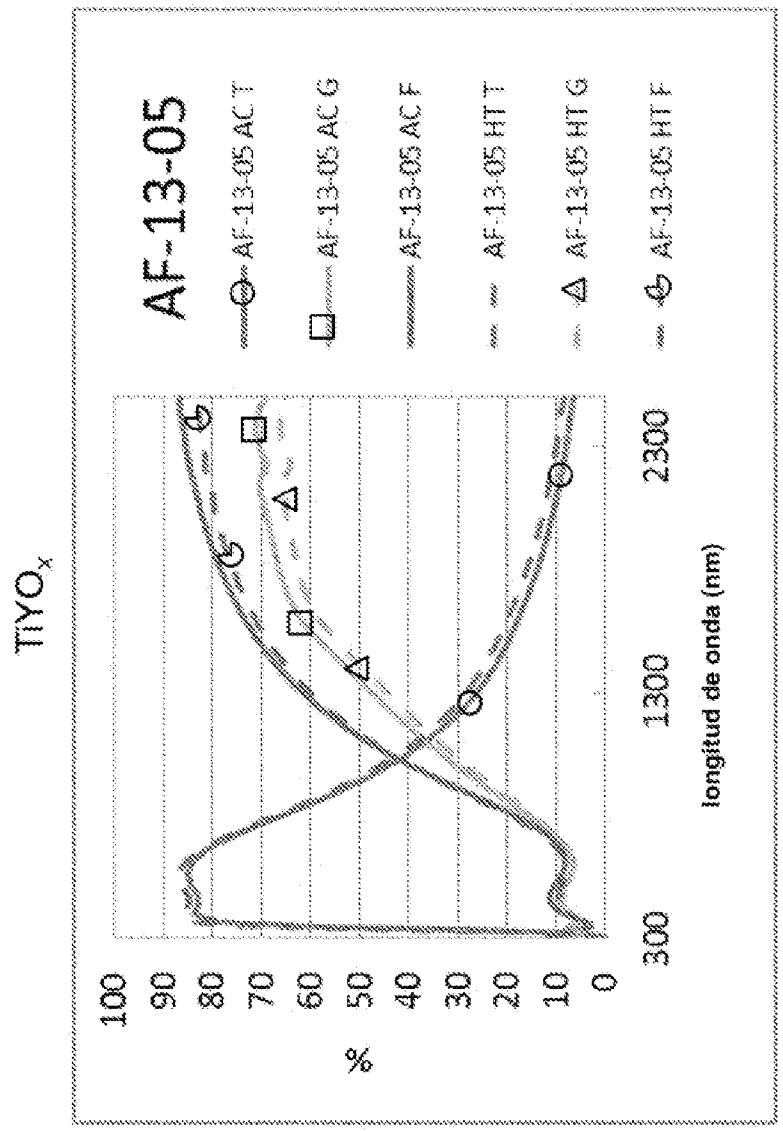

TiYO$_x$
AF-13-05
AF-13-05 AC T
AF-13-05 AC G
AF-13-05 AC F
AF-13-05 HT T
AF-13-05 HT G
AF-13-05 HT F
%
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
300
1300
2300
longitud de onda (nm)

Fig. 9

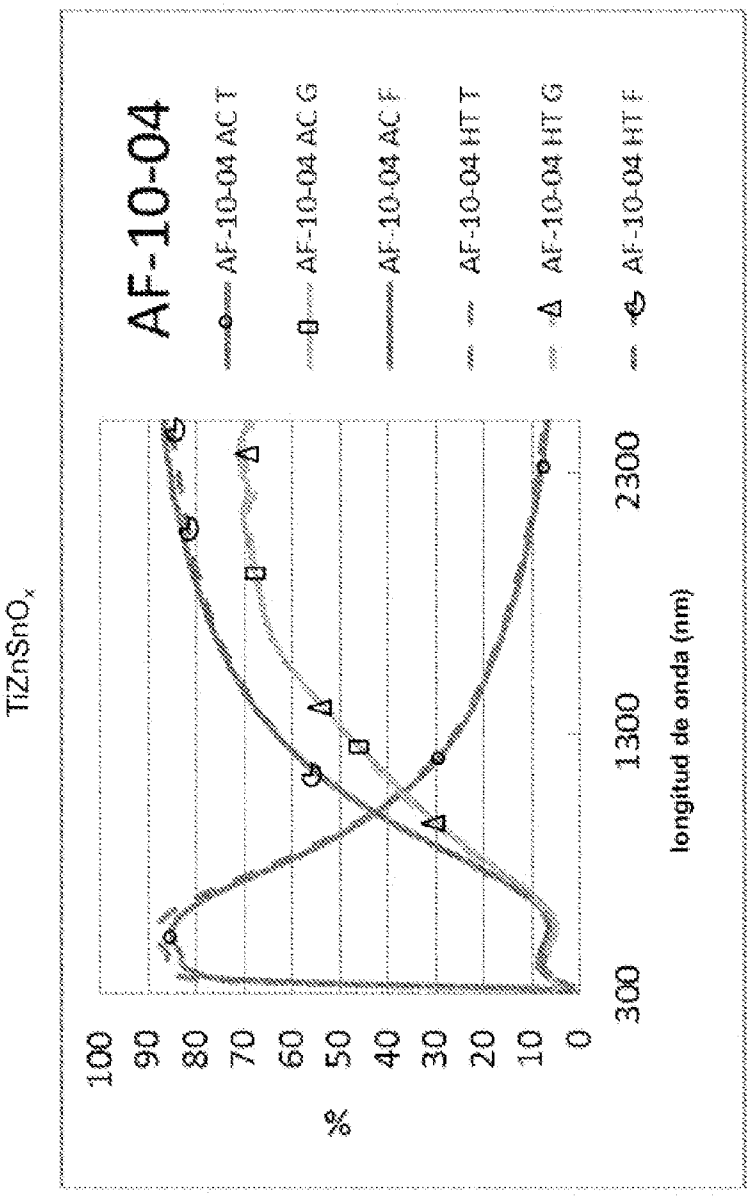
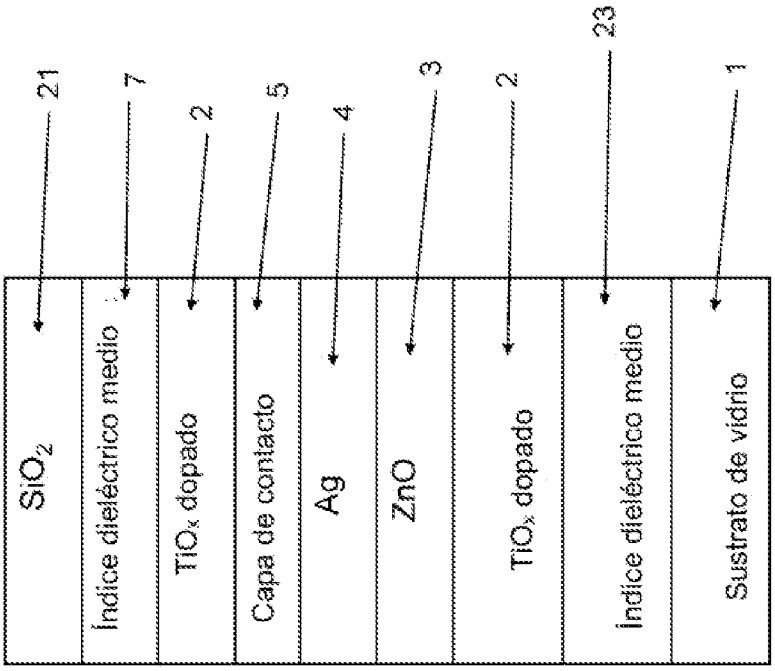

TiZnSnO$_x$
AF-10-04
AF-10-04 AC T
AF-10-04 AC G
AF-10-04 AC F
AF-10-04 HT T
AF-10-04 HT G
AF-10-04 HT F
%
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
300
1300
2300
longitud de onda (nm)

Fig. 10

Fig. 11


SiO_2
21
Índice dieléctrico medio
7
TiO_x dopado
2
Capa de contacto
5
Ag
4
ZnO
3
TiO_x dopado
2
Índice dieléctrico medio
23
Sustrato de vidrio
1