

INSTITUTO DE CIENCIA DE MATERIALES DE SEVILLA

(CENTRO MIXTO CSIC-UNIVERSIDAD DE SEVILLA)

TESIS DOCTORAL

PELÍCULAS DELGADAS BASADAS EN TiO_2 Y MO_x/TiO_2

CON APLICACIONES FOTOELECTROQUÍMICAS Y

ÓPTICAS

FRANCISCO GRACIA TORRES

SEVILLA, 2005

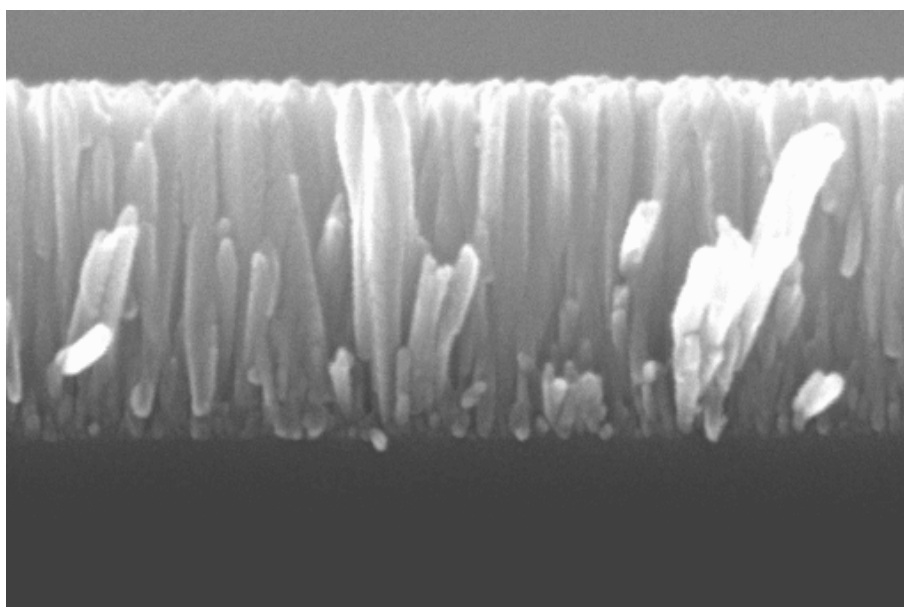


INSTITUTO DE CIENCIA DE MATERIALES DE SEVILLA
(CENTRO MIXTO CSIC-UNIVERSIDAD DE SEVILLA)



TESIS DOCTORAL

**PELÍCULAS DELGADAS BASADAS EN TiO_2 Y MO_x/TiO_2
CON APLICACIONES FOTOELECTROQUÍMICAS Y
ÓPTICAS**



FRANCISCO GRACIA TORRES

SEVILLA, FEBRERO 2005

**PELÍCULAS DELGADAS BASADAS EN TiO_2 Y MO_x/TiO_2
CON APLICACIONES FOTOELECTROQUÍMICAS Y
ÓPTICAS**

Memoria presentada por el Licenciado Francisco Gracia Torres
para optar al grado de Doctor en Química.

Sevilla, Febrero 2005

Fdo. Francisco Gracia Torres

Directores:

Fdo. Prof. Agustín Rodríguez
González-Elipe.
Profesor de Investigación

Fdo. Dr. Juan Pedro Holgado
Vázquez.
Científico Titular

Tutor:

Dr. Alfonso Caballero Martínez
Profesor Titular

A mi madre
A mi hermano

AGRADECIMIENTOS

Antes de comenzar la descripción de esta memoria de Tesis me gustaría expresar mi más sincero agradecimiento a todas aquellas personas que han contribuido a la realización de la misma:

En primer lugar, quiero agradecer de forma muy especial a mis directores de tesis, los doctores *Agustín Rodríguez González-Elípe* y *Juan Pedro Holgado Vázquez* por enseñarme, durante estos años, todo lo que sé sobre físico-química de superficies y láminas delgadas, tanto a nivel teórico como a nivel práctico. A desenvolverme en un laboratorio, acondicionar métodos de síntesis, realizar medidas de caracterización e interpretar los datos para así estructurarlos de la mejor forma posible. De la misma manera, me gustaría expresar mi más sincera gratitud a los doctores *Juan Pedro Espinós* y *Francisco Yubero* por su colaboración en mi formación y su disposición a ayudarme en el trabajo cotidiano para el desarrollo final de esta memoria.

A continuación, me gustaría hacer constar mi agradecimiento a todas aquellas personas del Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla que han contribuido decisivamente tanto en mi formación científica como personal. Me gustaría volver a mencionar al doctor *Francisco Yubero* para agradecerle las innumerables ocasiones en las que se sentó a mi lado para explicarme el funcionamiento de muchos de los programas informáticos utilizados en el análisis de datos, especialmente del análisis mediante RBS, XPS y REELS. Y como no, también me gustaría expresar mi gratitud a mi tutor, el doctor *Alfonso Caballero*, por su ayuda en las medidas EXAFS y análisis de las mismas. También me gustaría destacar al doctor *Manuel Ocaña* por permitirme utilizar su laboratorio para la síntesis y preparación de materiales en forma de polvo. Además de contribuir al análisis e interpretación de muchos de los espectros FT-IR que se describirán en esta tesis.

Tampoco puedo olvidarme del doctor *Ángel Justo*, por su amable colaboración en la obtención de los diagramas de XRD, especialmente los

recogidos en ángulo rasante. Y de *José María Martínez* por la realización e interpretación de las medidas de XRF de cada una de mis muestras (que fueron muchas) y que, cada tarde, llevaba a su mesa de ordenador y a la mañana siguiente, ya estaban medidas.

Por último, también quiero agradecer al doctor *Jesús Benítez* por su contribución en la obtención de las imágenes de AFM y a *María del Carmen Jiménez* por la adquisición de las imágenes de SEM.

También me gustaría expresar mi gratitud a otras personas no relacionadas directamente con el ICMSE pero que, a través de él, he tenido la oportunidad de conocer. Entre ellas no puedo dejar de citar al doctor *Thierry Girardeau*, del laboratorio de Física Metalúrgica de la Universidad de Poitiers donde tuve la oportunidad de conocer la técnica de espectroscopía elipsométrica y sus aplicaciones. A los doctores *J. Anthony Byrne* y *R. Brian Eggins* de la escuela de ciencia biológica y química aplicada de la universidad de Ulster en Jordanstown (Belfast) que me enseñaron nociones básicas sobre fotocatalisis y el diseño de celdas foto-electroquímicas que con posterioridad pudimos construir en nuestro laboratorio. Al doctor *Edgar Richter* del centro de investigaciones Rossendorf e.V. (FZR) en Dresden por permitirme trabajar en su laboratorio en la implantación iónica de cationes de metales de transición en películas delgadas de TiO_2 . Y al doctor *H. Schut* del centro de positrones de Delft por haberme permitido analizar diferentes muestras con su equipo de aniquilación de positrones. Si bien, estos dos últimos experimentos no se exponen en esta memoria, los primeros datos analizados aportan una información valiosa que pueden ser objeto de futuras investigaciones tanto desde el punto de vista de las aplicaciones fotocatalíticas de sistemas MO_x/TiO_2 (M = metal de transición), como de aplicaciones ópticas de películas delgadas $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$.

Gracias, a todos los amigos que me he encontrado en el ICMSE y con los que he pasado buenos y malos momentos. Me gustaría destacar aquellos que ya estaban cuando yo llegué, Angel Barranco, Jorge Morales, Elena López, Cristina Fernandez, Cristina Rojas, Said El-Mrabet (nunca olvidaré tus sabios

consejos), Juan Carlos Sánchez y, muy especialmente, a *Ana Isabel Martín* por toda su ayuda y amistad cuando llegué a Sevilla y después, porque siempre estuvo ahí... Y También quisiera agradecer a los que poco a poco han ido llegando, Ana Borrás, Catina Mansilla (menudos viajes en coche “*me has dao*”), Ana María Cordón, Jose Luis Hueso (saluda también a tu padre de mi parte), Angel Yanguas, Víctor Rico, Carmen López, Oscar Roldán, M^a Carmen Perálvarez, Flora Carrera, mi primo Agustín Mihi, Víctor López, Leidy Marcela Martínez, Adrián Durán, Cristina Gallardo, Juan Carlos Millán, Jose Manuel Córdoba, Verónica Ramírez, Javi Guerle (“Tú, pregunta por mi, que entras gratis a la Maestranza”), Pablo Chain, Alberto Escudero, Oliver Friedrichs, Diego Martinez, Sebastián Räth (nos vemos en Berlín)... y, muy especialmente, a mi amigo *Raul Pozas* que tiene “*el cielo ganao*” por “aguantarme” tanto tiempo como compañero de piso. Por último, quisiera también expresar mi gratitud a todas aquellas personas que por mi descuido no aparecen en estos agradecimientos pero que seguro que aportaron su pequeño granito y me ayudaron en la confección de esta memoria.

Ahí casi se me olvida, tampoco puedo dejar de mencionar, en estos agradecimientos, a todas aquellas personas que han viajado conmigo, a diversos lugares, durante estos últimos años, especialmente a todos mis amigos del pueblo y, por supuesto, a Ti. Porque sin duda, vosotros también habéis contribuido, quizás más moralmente, a la consecución final de este trabajo.

Finalmente, quisiera dedicar este trabajo a toda mi familia, especialmente a mi madre, por todo su apoyo y cariño y porque siempre estuvo pendiente de que nunca me faltase nada, y a mi hermano el cual siempre me ha apoyado más de lo que él pueda imaginar.

Sevilla, Febrero 2005.

LISTA DE ACRÓNIMOS Y ABREVIATURAS

AFM	Atomic Force Microscopy (Microscopía de fuerzas atómicas).
AMA	Anchura a Mitad de la Altura
CVD	Chemical Vapour Deposition (Deposición química desde fase vapor).
EC	Energía Cinética.
ECR	Electrón Cyclotron Resonante (Resonancia ciclotrónica electrónica).
EE	Energía de Enlace.
EXAFS	Extended X-ray Absorption Fine Structure (Estructura fina de la absorción extendida de rayos-X).
Fig.	Figura.
FT	Fourier Transform (Transformada de Fourier).
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy (Espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier).
IBICVD	Ion Beam Assisted CVD (CVD asistido por haces de iones).
PECVD	Plasma Enhanced CVD (CVD inducido por plasma).
RBS	Rutherford Backscattering Spectroscopy (Espectroscopía de retrodispersión Rutherford).
REELS	Reflection Electron Energy Loss Spectroscopy (Espectroscopía de pérdidas de energía de electrones en reflexión).
RMS	Root Mean Square (Raíz cuadrada promedio).
SEM	Scanning Electrón Microscopy (Microscopía electrónica de barrido).
u.a.	Unidades arbitrarias.
UHV	Ultra High Vacuum (Ultra-alto vacío).
UV-vis	Espectroscopía de absorción Ultravioleta-visible.

XANES	X-ray Absorption Near Edge Structure (Estructura cercana al umbral de la absorción de Rayos-X).
XAS	X-ray Absorption Spectroscopy (Espectroscopía de absorción de Rayos-X).
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy (Espectroscopía de fotoelectrones de Rayos-X).
XRD	X-ray Diffraction (Difracción de Rayos-X).
XRF	X-ray Fluorescence (Fluorescencia de Rayos-X).

LISTA DE PUBLICACIONES

Relación de artículos publicados en revistas de interés científico a partir del trabajo expuesto en esta memoria:

a) Artículos relacionados con el capítulo 3.

- “Photo-efficiency and optical, microestructural properties of TiO₂ thin films used as photo-anodes”. F. Gracia, J.P. Holgado, A.R. González-Elipe. *Langmuir*. **2004**, *20* 1688-1697.
- “Determination of texture by infrared spectroscopy in titanium oxide-anatase thin films”. C. Pecharroman, F.Gracia, J. P. Holgado, M. Ocaña, A.R. González-Elipe, J. Bassas, J. Santiso, A. Figueras. *J. Appl. Phys.* **2003**, *93*, 4634-4645.
- “Angle dependence of the OK edge absorption spectra of TiO₂ thin films preferential texture”. S. Rath, F. Gracia, F. Yubero, J.P. Holgado, A.I. Martin, D. Batchelor, A.R. González-Elipe. *Nucl. Instrument Method B.* **2003**, *200*, 248-254.
- Se está preparando un artículo basado en la determinación de la textura y microestructura de películas delgadas de TiO₂ mediante FT-IR. (apéndice A).

b) Artículos relacionados con el capítulo 4.

- “Structural, optical and photo-electrochemical properties of M/TiO₂ model thin film photo-catalysts”. *J. Physical Chemistry.* **2004**, *108*, 17466-17476. F. Gracia, J.P. Holgado, A. Caballero y A.R. González-Elipe.
- “Phase mixing in Fe/TiO₂ thin films prepared by Ion Beam Induced Chemical Vapour Deposition: optical and structural properties”. F.Gracia, J.P.Holgado,

F.Yubero, A.R.González-Elipe. Surface and Coating Technology. **2002**, 158-159, 552-557.

- “TiO₂ and V/TiO₂ thin films prepared by plasma enhanced and ion beam induced chemical vapour deposition”. Thin Solid Films. F. Gracia, J.P. Holgado, L. Contreras, T. Girardeau, A.R. González-Elipe. **2003**, 429, 84-90.
- Se esta preparando un artículo sobre el efecto en las propiedades fotoelectroquímicas de la implantación iónica de metales de transición en películas delgadas de TiO₂.

c) Artículos relacionados con el capítulo 5.

- Se están preparando dos publicaciones basadas en el contenido de este capítulo, así como otro artículo relacionado con los datos obtenidos a partir de una técnica no descrita en esta memoria (la “Aniquilación de positrones”).

d) Otros artículos de interés.

- “Molecular nitrogen implanted in Al₂O₃ by low energy N₂⁺ ion bombardment”. J.P. Holgado, F. Yubero, A. Cordón, F. Gracia, A.R. González-Elipe, J. Ávila. Solid State Communications. **2003**, 128, 235-238.
- “First nucleation steps of vanadium oxide thin films studied by XPS inelastic peak shape analysis”. F. Gracia, F. Yubero, J.P. Espinós y A. R. González-Elipe. (artículo aceptado pendiente de publicación).
- “Análisis by XPS of the first nucleation steps of thin films” C.Mansilla, F. Gracia, I. Martin, F. Yubero, J.P. Holgado, J.P. Espinós, y A.R. González-Elipe. (artículo en preparación).

ÍNDICE

Agradecimientos.....	vii
Lista de acrónimos y abreviaturas.....	xi
Lista de publicaciones.....	xiii
Índice.....	xv
Capítulo 1. PRESENTACIÓN Y ESQUEMA DEL TRABAJO.....	1
Capítulo 2. MÉTODOS DE PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN.....	11
2.1 Introducción.....	13
2.2 Métodos de preparación.....	13
2.2.1 Método de deposición química desde fase vapor activada por plasma (PECVD).....	15
2.2.2 Método de deposición química desde fase vapor inducida por haces de iones (IBICVD).....	20
2.3 Métodos de caracterización.....	23
2.3.1 Técnicas de caracterización básica.....	23
2.3.2 Determinación de espesores de láminas delgadas: revisión crítica de los métodos utilizados.....	28
2.3.3 Determinación del índice de refracción y umbrales de absorción por espectroscopía UV-vis.....	30
2.3.4 Elipsometría. Determinación de parámetros ópticos.....	37
2.3.5 Espectroscopía de Retrodispersión Rutherford...	39
2.3.6 Espectroscopía de fotoemisión de Rayos X: Concepto de parámetro Auger.....	47
2.3.7 Espectroscopía de Absorción de Rayos X (XAS). - <i>Espectroscopía de Absorción de Rayos X de alta energía. Análisis mediante EXAFS y XANES.</i>	53

- <i>Espectroscopía de Absorción de Rayos X de baja energía</i>	61
2.3.8 Medidas de fotocorriente en celdas fotoelectroquímicas.....	65
2.4 Bibliografía.....	70
Capítulo 3. PELÍCULAS DELGADAS DE TiO₂	75
3.1 Resumen.....	77
3.2 Introducción y objetivos.....	79
3.3 Experimental: Parámetros y condiciones de preparación de películas delgadas de TiO ₂	82
3.4 Resultados.....	84
3.4.1 Propiedades Ópticas.....	84
- <i>Absorción Uv-visible de películas delgadas de TiO₂</i>	84
- <i>Análisis por elipsometría espectroscópica de películas delgadas de TiO₂</i>	91
3.4.2 Propiedades Microestructurales.....	95
- <i>Microestructura de películas delgadas de TiO₂ preparadas por IBICVD. Estudio mediante SEM y AFM</i>	95
- <i>Microestructura de películas delgadas de TiO₂ preparadas por PECVD. Estudio mediante SEM</i>	97
3.4.3 Propiedades Estructurales.....	100
- <i>Estudio de la estructura cristalina de películas delgadas de TiO₂ mediante XRD</i>	100
- <i>Transformación de fase de películas delgadas de TiO₂ calcinadas a alta temperatura</i>	104
3.4.4 Propiedades Fotoelectroquímicas.....	108
- <i>Actividad fotoelectroquímica de películas delgadas de TiO₂ preparadas por IBICVD y PECVD</i>	108

3.5 Discusión.....	113
3.5.1 Propiedades ópticas y microestructura de películas delgadas de TiO ₂	114
3.5.2 Textura y cristalinidad de películas delgadas de TiO ₂	116
3.5.3 Transformación de fase Anatasa/Rutilo en películas delgadas de TiO ₂	118
3.5.4 Relación entre la Microestructura, Estructura cristalina y fotoactividad de películas delgadas de TiO ₂	119
3.6 Conclusiones.....	123
3.7 Bibliografía.....	126
Capítulo 4. PELÍCULAS DELGADAS M/TiO₂. PROPIEDADES ÓPTICAS Y FOTOELECTROQUÍMICAS.....	
4.1 Resumen.....	135
4.2 Introducción y objetivos.....	137
4.3 Experimental: Parámetros y condiciones de preparación de películas delgadas de M/TiO ₂	142
4.4 Resultados.....	144
4.4.1 Microestructura de las películas delgadas M/TiO ₂	144
4.4.2 Perfiles de distribución en profundidad y espesores de las películas delgadas M/TiO ₂	148
4.4.3 Estado de oxidación de M en las películas delgadas M/TiO ₂	151
4.4.4 Propiedades ópticas de películas delgadas M/TiO ₂	154
- <i>Umbrales de absorción a partir del análisis por UV-vis.....</i>	154

- Umbrales de absorción de las películas delgadas M/TiO ₂ sometidas a calcinación.....	158
- Propiedades ópticas a partir del análisis por elipsometría para el sistema V/TiO ₂	165
4.4.5 Cristalización de películas delgadas M/TiO ₂	168
- Análisis de la evolución de la estructura cristalina por XRD.....	168
- Análisis de la evolución de la estructura cristalina por FT-IR.....	172
4.4.6 Entornos locales alrededor de M en películas delgadas M/TiO ₂ : Absorción de rayos X de alta energía.	177
4.4.7 Comportamiento foto-electroquímico de películas delgadas M/TiO ₂	183
4.5 Discusión.....	186
4.6 Conclusiones.....	192
4.7 Bibliografía.....	194

Capítulo 5. PELÍCULAS DELGADAS SiO₂/TiO₂.

CORRELACIÓN ENTRE PROPIEDADES ÓPTICAS Y

ELECTRÓNICAS.....	201
5.1 Resumen.....	203
5.2 Introducción y objetivos.....	207
5.3 Experimental: Parámetros y condiciones de preparación de películas delgadas de SiO ₂ /TiO ₂	212
5.4 Resultados.....	215
5.4.1 Composición y análisis en profundidad de películas delgadas SiO ₂ /TiO ₂	215
5.4.2 Caracterización estructural de películas delgadas SiO ₂ /TiO ₂ : Análisis mediante FT-IR.....	220

5.4.3 Microestructura de películas delgadas	
SiO ₂ /TiO ₂ : Estudio mediante SEM.....	224
- <i>Determinación de la densidad de las capas.....</i>	227
5.4.4 Caracterización óptica de películas delgadas	
SiO ₂ /TiO ₂	229
- <i>Determinación de parámetros ópticos mediante</i>	
<i>espectroscopía UV-vis.....</i>	229
- <i>Determinación de parámetros ópticos por</i>	
<i>espectroscopía elipsométrica.....</i>	236
5.4.5 Caracterización electrónica de películas	
delgadas SiO ₂ /TiO ₂	239
- <i>Evolución del parámetro Auger de películas delgadas</i>	
<i>SiO₂/TiO₂.....</i>	248
- <i>Espectros de fotoemisión de la banda de valencia de</i>	
<i>películas delgadas SiO₂/TiO₂.....</i>	250
- <i>Espectros de pérdidas de energía de electrones en</i>	
<i>reflexión (REELS) de películas delgadas SiO₂/TiO₂.....</i>	253
5.4.6 Calcinación de películas delgadas de SiO ₂ /TiO ₂ ...	259
5.4.6.1 Distribución en profundidad y estructura	
cristalina.....	259
- <i>Análisis de los perfiles de composición en</i>	
<i>profundidad.....</i>	260
- <i>Determinación de la estructura cristalina por XRD.....</i>	261
- <i>Determinación de la estructura cristalina por FT-IR.....</i>	263
5.4.6.2 Parámetros ópticos determinados por	
espectroscopia UV-vis y elipsometría.....	267
- <i>Espectroscopía UV-vis.....</i>	267
- <i>Determinación de parámetros ópticos mediante</i>	
<i>espectroscopía Elipsométrica.....</i>	270

- <i>Determinación de la densidad</i>	273
5.4.6.3 Caracterización electrónica.....	275
- <i>Evolución de los picos de fotoemisión y parámetro Auger</i>	276
- <i>Espectros de fotoemisión de la banda de valencia</i>	282
- <i>Espectros de pérdidas de energía de electrones en reflexión (REELS)</i>	285
5.5 Discusión.....	289
5.5.1 Estructura y Homogeneidad de las películas delgadas SiO ₂ /TiO ₂	289
5.5.2 Propiedades Ópticas y relación con la microestructura.....	290
5.5.3 Segregación de fases. Efecto de la calcinación... - <i>Entorno de coordinación del Ti</i>	296 304
5.5.4 Propiedades electrónicas de capas finas SiO ₂ /TiO ₂	306
5.5.5 Correlación entre el parámetro Auger y las propiedades ópticas.....	311
5.6 Conclusiones.....	316
5.7 Bibliografía.....	319
 Capítulo 6. RESUMEN DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES	 329
 Apéndice A. Estudio de la textura y microestructura de películas delgadas de TiO₂ mediante FT-IR	 335
A.1 Introducción.....	337
A.2 Transformación amorfo/anatasa y cambios microestructurales.....	338

A.3 Análisis de la texturación. Evolución de los modos de vibración longitudinales.....	343
A.4 Bibliografía.....	353

PRESENTACIÓN Y ESQUEMA DEL TRABAJO

CAPÍTULO 1

PELÍCULAS DELGADAS BASADAS EN TiO_2 Y MO_x/TiO_2 CON APLICACIONES FOTOELECTROQUÍMICAS Y ÓPTICAS

Durante los últimos años, la preparación de materiales en forma de película delgada ha sido objeto de un gran número de investigaciones debido a su enorme interés tecnológico. Los enormes avances de la última década hacen cada vez más complicado satisfacer las demandas que exige el diseño de nuevos dispositivos. Por ejemplo, el considerable grado de miniaturización que están adquiriendo los dispositivos de estado sólido, especialmente en campos como la microelectrónica, comunicaciones y almacenamiento de datos, implican el control de la estructura de películas delgadas en escalas de tamaño muy pequeñas, en todo caso por debajo de la micra. Es evidente que tal control puede obtenerse solamente a partir de un conocimiento profundo de los procesos involucrados en el crecimiento de las películas delgadas. Estos procesos son los que finalmente determinan su estructura, morfología y los que, a su vez, condicionan las propiedades de las capas. Asimismo, otros aspectos tales como la interacción de la película con el sustrato, las modificaciones sufridas por la capa debido a su exposición a la atmósfera, su estabilidad térmica, el nivel de impurezas que incorporan o el coste del proceso de fabricación, son aspectos que determinarán las posibles aplicaciones del material.

De forma resumida, entendemos que el desarrollo de nuevos materiales en forma de película delgada debe ajustarse a las relaciones metodológicas reflejadas en la Fig. 1.1. En esta figura se pone de manifiesto que la síntesis de materiales en forma de película delgada requiere un control estricto de las condiciones de la superficie de la capa, del conjunto de su espesor y de las intercaras entre la lámina y el sustrato sobre el que se deposita y/o entre capas para el caso de estructuras multicapas. Finalmente, dado que todos estos desarrollos se realizan en función de una aplicación práctica, resulta necesario determinar las propiedades de estas capas antes de su procesado final.

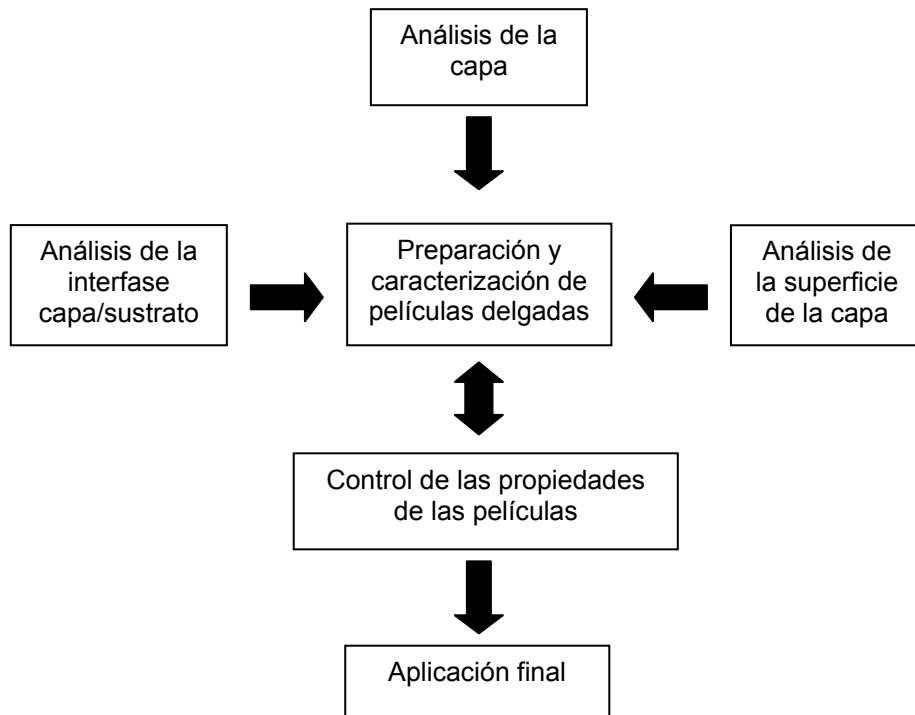


Fig. 1.1.- Diagrama esquemático del proceso de desarrollo de nuevos materiales en forma de película delgada.

En la presente memoria, dedicada al estudio de láminas delgadas de óxidos de titanio y mezclas de este óxido con otros óxidos (silicio o metales de transición), se ha pretendido desarrollar una aproximación integrada al problema, tal y como la descrita en la Fig. 1.1. Para ello se ha abordado la síntesis y caracterización de las capas delgadas, y se han determinado algunas propiedades de las mismas en relación con sus aplicaciones prácticas en dispositivos ópticos y fotoelectroquímicos. En esta memoria se tratan los distintos aspectos arriba mencionados pero con la convicción de que han quedado aspectos y problemas interesantes por tratar. En cualquier caso, una característica del trabajo científico es permanecer siempre inconcluso y generar nuevos problemas, nuevos datos y nuevas relaciones entre los resultados.

En este trabajo se han empleado dos métodos de fabricación de las diferentes películas delgadas. Estos métodos están basados en técnicas de deposición química desde fase vapor o “*Chemical Vapour Deposition*” (CVD,

concretamente PECVD e IBICVD). Nuestro objetivo fundamental es conseguir desarrollar metodologías de síntesis que permitan controlar la composición, espesor, estructura y microestructura de las películas de TiO_2 , $\text{M}^{n+} / \text{ó } \text{M}_2\text{O}_n / \text{TiO}_2$ ($\text{M} = \text{metal de transición}$) y $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$, a fin de obtener capas con propiedades controladas para ser aplicadas en dispositivos fotoelectroquímicos y ópticos.

Las distintas partes del trabajo de esta tesis se pueden considerar relacionadas entre sí según se describe en el esquema de la Fig. 1.2. En él se ponen de manifiesto los métodos de síntesis utilizados para la preparación de las diferentes películas delgadas y cómo el trabajo se ha centrado en conseguir un control estricto de propiedades (índice de refracción, coeficientes de absorción, foto-actividad, densidad, etc.) a través del control de la composición, la estructura y microestructura de las capas. El objetivo final es utilizar estos materiales en celdas fotoelectroquímicas y en la mejora de los componentes utilizados en dispositivos ópticos.

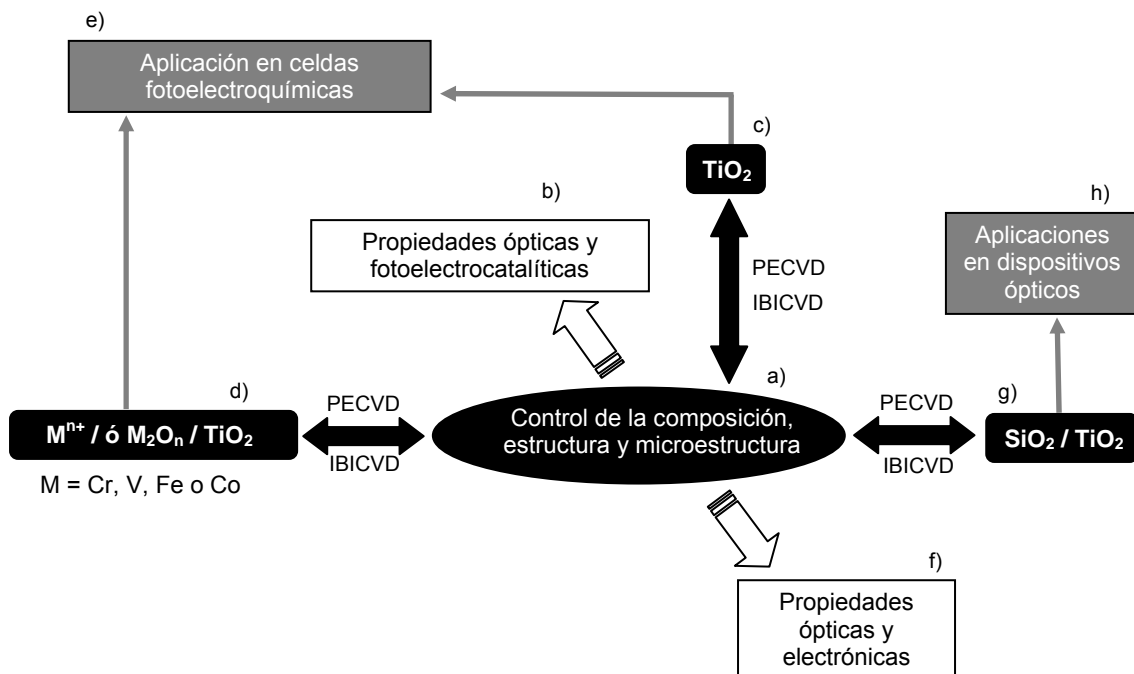


Fig. 1.2.- Diagrama esquemático de los distintos aspectos estudiados a lo largo de esta memoria.

Un primer objetivo parcial de este trabajo es comprender y aclarar el comportamiento de las películas delgadas de TiO_2 , M^{n+} / ó M_2O_n / TiO_2 (M = metal de transición) y $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$. Para ello las etapas fundamentales de este estudio las podemos considerar integradas en las siguientes partes:

- Métodos de preparación y caracterización de las diferentes películas delgadas (capítulo 2).
- Estudio de las propiedades ópticas y fotocatalíticas de películas delgadas de TiO_2 (capítulo 3).
- Estudio de las propiedades ópticas y fotocatalíticas de películas delgadas de M^{n+} / ó M_2O_n / TiO_2 (capítulo 4).
- Correlación entre las propiedades ópticas y electrónicas de películas delgadas de $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ (capítulo 5).

Dentro del primer apartado (capítulo 2) se establece una descripción de los dos métodos de síntesis de películas delgadas utilizados. Es decir, deposición química desde fase vapor activada por plasma (PECVD) y por haces de iones (IBICVD). Aunque se ha empleado un gran número de técnicas de caracterización, se hace especial hincapié en aquellas que aportan los datos más relevantes, lo que nos ha permitido conocer la estructura, microestructura y composición de los materiales producidos en cada caso. Estas características están íntimamente relacionadas con las propiedades ópticas, fotocatalíticas y electrónicas de las distintas capas. En este sentido, en los tres capítulos siguientes se hace una descripción muy detallada de las propiedades de los tres tipos diferentes de láminas delgadas sintetizadas (TiO_2 , M^{n+} / ó M_2O_n / TiO_2 y $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$). Al comienzo de cada capítulo se incluye una introducción junto a los objetivos detallados de cada uno de ellos. Al final de cada uno de estos capítulos, se incluyen las conclusiones más relevantes del trabajo realizado para cada uno de los diferentes tipos de películas delgadas sintetizadas. Además, el último capítulo (capítulo 6) incluye un resumen de los resultados y conclusiones a las que se ha llegado a lo largo de toda la memoria. A continuación, se describe brevemente un resumen de los contenidos de cada uno de los capítulos principales de la memoria que contienen resultados experimentales (capítulo 3, 4 y 5).

Los capítulos tres y cuatro se enmarcan dentro del desarrollo de un proyecto europeo titulado “*Hybrid system for CO₂ conversion by solar energy in a photo-electrochemical device (COCON)*” en el cual la aportación del ICMSE consistió en la preparación y caracterización de estas capas. Por otro lado, la motivación del trabajo recogido en el capítulo cinco surge de la necesidad de controlar los parámetros ópticos de películas delgadas y de entender qué factores pueden incidir en las variaciones que afectan a las mismas.

En el capítulo tres (**Fig. 1.2 a),b),c) y e)**) se plantea la preparación de películas delgadas de TiO₂ con el objetivo de alcanzar muestras con la máxima fotoactividad para ser usadas como fotoánodos en celdas fotoelectroquímicas. Para ello se trata de aclarar cuáles son los principales factores que controlan la fotoeficiencia de este tipo de películas delgadas. Se presta especial interés a las propiedades ópticas y microestructurales, así como a la relación existente entre ellas. También se tratará de establecer la posible influencia de la estructura cristalina y textura de las capas tanto sobre sus propiedades ópticas como en su fotoactividad. Por último, se estudia la dependencia de la temperatura en la transformación anatasa/rutilo.

En el capítulo cuatro (**Fig. 1.2 a),b),d) y e)**) se hace una serie de consideraciones sobre la influencia del dopado y/o sensibilización del TiO₂ con un metal de transición y/o sus óxidos a la hora de conseguir desplazar la fotorespuesta de este material hacia el visible. Para ello se plantean cuáles son los cambios en las propiedades foto-catalíticas del óxido de titanio debidas a la incorporación de un catión de un metal de transición Mⁿ⁺. También se estudian las propiedades de absorción de luz y la estabilización de las estructuras anatasa/rutilo, todo ello con el propósito de determinar si en presencia de estos óxidos de metales de transición, los sistemas M/TiO₂ pudieran ser fotoelectrocatalíticamente activos con luz visible. En este sentido, en muchos trabajos de la bibliografía se ha puesto de manifiesto que un desplazamiento hacia el visible en el umbral de absorción de fotocatalizadores de Mⁿ⁺/ ó M₂O_n/ TiO₂ puede considerarse como una evidencia directa de un aumento de su actividad fotocatalítica con irradiación visible. Nuestros resultados ponen en duda este supuesto pero muestran que las láminas delgadas preparadas por

IBICVD constituyen una situación de partida ideal para investigar la evolución de la estructura, microestructura y respuesta foto-catalítica de sistemas compuestos M/TiO_2 . En este sentido, otro punto de especial relevancia abordado en el capítulo cuatro es el estudio de la evolución de la estructura cristalina, así como la localización estructural de los cationes M^{n+} , tras diferentes tratamientos de calcinación. La influencia de la temperatura, el tipo de catión de transición y la cantidad de éste en el interior de la capa de TiO_2 es crucial para entender los cambios en la respuesta foto-catalítica y propiedades ópticas de este sistema de muestras.

Con el capítulo cinco (**Fig. 1.2 a),f),g),h)**) se abordan la preparación y caracterización de películas delgadas $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ con el fin de estudiar sus propiedades ópticas y electrónicas. Las películas delgadas se han sometido a diversos tratamientos de calcinación a distintas temperaturas con el objetivo de estudiar posibles efectos de segregación de fases, así como los cambios que dicha calcinación puede provocar en sus propiedades ópticas y electrónicas. En este sentido, también se le ha prestado especial atención a la determinación de la estructura de enlace entre los átomos de las capas y el entorno de coordinación del Ti.

Un punto de especial relevancia es el estudio de la microestructura de las películas $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ preparadas por diferentes métodos. El objetivo, es relacionar las propiedades microestructurales con las propiedades ópticas que presentan. Para ello, se ha determinado como cambian aspectos microestructurales en función del contenido en Ti y de los diferentes protocolos de calentamiento y calcinación a los que son sometidas las muestras. En este sentido, la densidad obtenida para las distintas capas proporciona una información muy relevante sobre el grado de porosidad, directamente relacionado con sus propiedades ópticas.

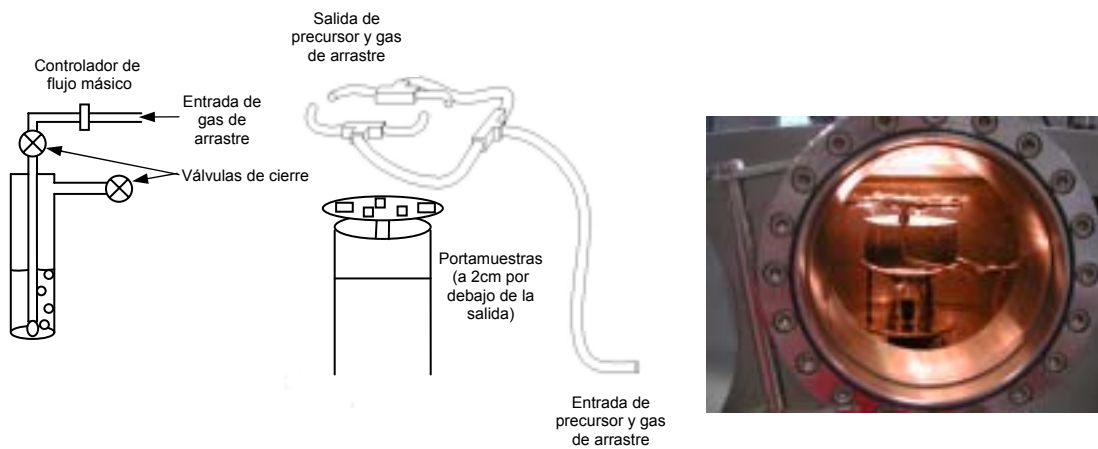
Las propiedades electrónicas de las películas delgadas $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ originales y calcinadas se evalúan mediante el cálculo del parámetro Auger. A partir de los datos de este parámetro en las diferentes capas $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ se ha pretendido establecer una correlación con el índice de refracción a través de la

relación de Claussius-Mossotti, comparando la evolución de ambos parámetros para las muestras originales y calcinadas. De esta manera, los cambios en el parámetro Auger se han podido relacionar con cambios en la polarizabilidad de las películas $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ en función del contenido en Ti. También se hace un estudio profundo mediante el análisis de la energía de enlace de los picos de fotoelectrones de niveles profundos, los espectros de la banda de valencia y REELS.

Todos estos estudios se enmarcan y dirigen a probar que es posible controlar el proceso de fabricación de láminas delgadas compuestas por Si, Ti y O de elevada calidad (transparente, homogéneo en espesor, con buena adherencia al sustrato y de perfil en composición homogéneo) y con un índice de refracción (**n**) y coeficiente de extinción (**k**) variables entre un amplio rango.

Finalmente, en el último capítulo se recogen un resumen de resultados y conclusiones más destacados de esta memoria, y se ha incluido un apéndice en el que se realiza un estudio sobre la textura y microestructura de películas delgadas de TiO_2 mediante FT-IR.

MÉTODOS DE PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN



CAPÍTULO 2

2.1 INTRODUCCIÓN

Las películas delgadas que son objeto de estudio en esta memoria se han preparado y caracterizado por diversos métodos. En este segundo capítulo se describen los dos principales métodos de síntesis de películas delgadas (PECVD y IBICVD) que se han usado en este trabajo y se hace referencia a los métodos de caracterización utilizados para estudiar las propiedades de las diferentes películas delgadas. En este segundo punto, se mostrará especial atención a aquellos métodos de caracterización menos convencionales y/o que nos proporcionan una información más relacionada con las propiedades que definen los objetivos del trabajo que aquí se presenta.

2.2 MÉTODOS DE PREPARACIÓN

Las películas delgadas se han preparado mediante los procedimientos de deposición química desde fase vapor activada por plasma (PECVD) o haces de iones (IBICVD). Básicamente, estos dos métodos consisten en la reacción de uno o varios precursores en forma de gas o vapor para dar un producto sólido en forma de capa.

En la Fig. 2.1 se recoge el esquema de un reactor para la síntesis de películas delgadas por CVD dentro del cual se sitúan los sustratos sobre los cuales se pretenden depositar las películas delgadas. Los precursores del material a depositar se introducen al interior del reactor en forma de gas o vapor. Para que esto sea posible se necesita usar precursores gaseosos o condensados de elevada tensión de vapor. Estos precursores pueden ser de naturaleza inorgánica u organometálica. Para controlar el proceso de deposición es necesario trabajar en condiciones de vacío controlado. Al trabajar a vacío, conseguimos dos importantes ventajas: a) favorecemos la reacción superficial o heterogénea evitando las reacciones en fase gas u homogéneas, y b) evitamos problemas de contaminación en las películas delgadas sintetizadas. La presión de base (es decir, antes de la síntesis) debe

ser de menos de 10^{-6} Torr. La presión de trabajo (durante la deposición de la capa) es del orden de 10^{-3} Torr. En consecuencia, la cantidad de precursor que se introduce en el interior de la cámara es muy pequeña (necesitándose controladores de flujo másico para su control), lo que disminuye la probabilidad de una reacción en fase gas (reacción homogénea).

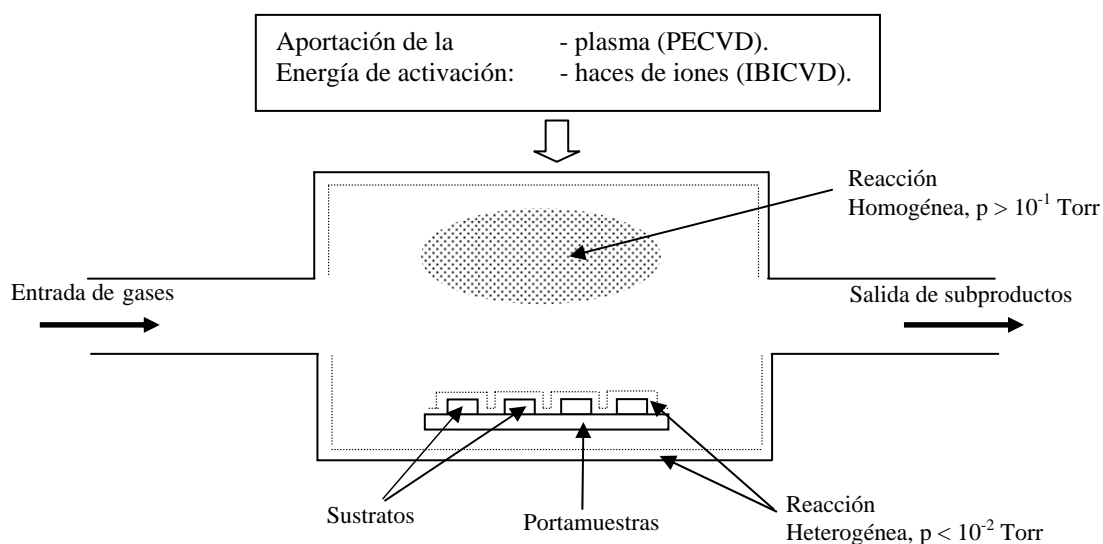


Fig. 2.1.- Esquema del proceso de síntesis de láminas delgadas mediante CVD.

Dependiendo del método de activación utilizado para proporcionar la energía de activación del precursor se usó las denominadas “deposición química desde fase vapor asistida por haces de iones” (IBICVD) o la “deposición química desde fase vapor activada por plasma” (PECVD).

El mecanismo de síntesis de películas delgadas mediante CVD engloba una serie de etapas elementales:

- Transporte de las moléculas provenientes del flujo de gases de entrada a la superficie.
- Difusión y adsorción de dichas moléculas sobre la superficie.
- Reacción (descomposición de las moléculas adsorbidas) sobre la superficie al aplicar un plasma gaseoso o un haz de iones. En nuestras películas sintetizadas siempre se usa un plasma de O_2 o un haz de

iones O_2^+ , por lo que las películas sintetizadas serán óxidos de los metales que se integran en los precursores utilizados.

- d) Nucleación y crecimiento de capa.
- e) Desorción de los productos volátiles (subproductos) y reactivos que no han reaccionado.
- f) Transporte de los subproductos y reactivos que no han reaccionado al exterior a través del sistema de vacío.

La velocidad de síntesis de la película delgada viene determinada por la velocidad de la etapa más lenta, que en la mayoría de los casos corresponde a la reacción en superficie (etapa c) o a la velocidad de difusión y adsorción de los reactivos (etapa b). El estudio de estos factores ha sido ampliamente discutido en recientes revisiones (Albella, J. 2003), si bien una descripción detallada de los parámetros termodinámicos y cinéticos de reacción queda fuera del estudio de esta tesis doctoral.

2.2.1 Método de deposición química desde fase vapor activada por plasma (PECVD).

Tradicionalmente la técnica de deposición química en fase vapor (CVD) utiliza como método de activación del precursor una acción puramente térmica. Sin embargo, en el proceso de depósito químico en fase vapor activado por plasma, la activación se realiza por medio de un plasma. Por tanto, las reacciones químicas que tienen lugar están controladas por las características del plasma.

El diagrama del reactor donde se lleva a cabo la síntesis de las películas delgadas de este trabajo mediante el método PECVD se muestra en la figura 2.2. Consta de 2 partes, la superior (SLAN I) donde se genera el plasma y la inferior donde se produce la deposición.

La cámara de deposición es un cilindro de acero de 35 cm. de radio y 30 cm. de altura que está conectada a un sistema de vacío formado por una

bomba turbomolecular con una capacidad de 210 l/s y a una bomba rotatoria con una capacidad de 6 m³/hora. El vacío previo en la cámara es inferior a 10⁻⁶ Torr. Los gases de salida de la cámara se hacen pasar a través de una serie de frascos lavadores a fin de evitar la emisión a la atmósfera de restos de precursor sin reaccionar (Barranco, A. 2002).

Según se indica en la figura 2.2 el portamuestras esta fuera de la descarga donde se genera el plasma. Esta configuración se denomina “plasma remoto” (*downstream*).

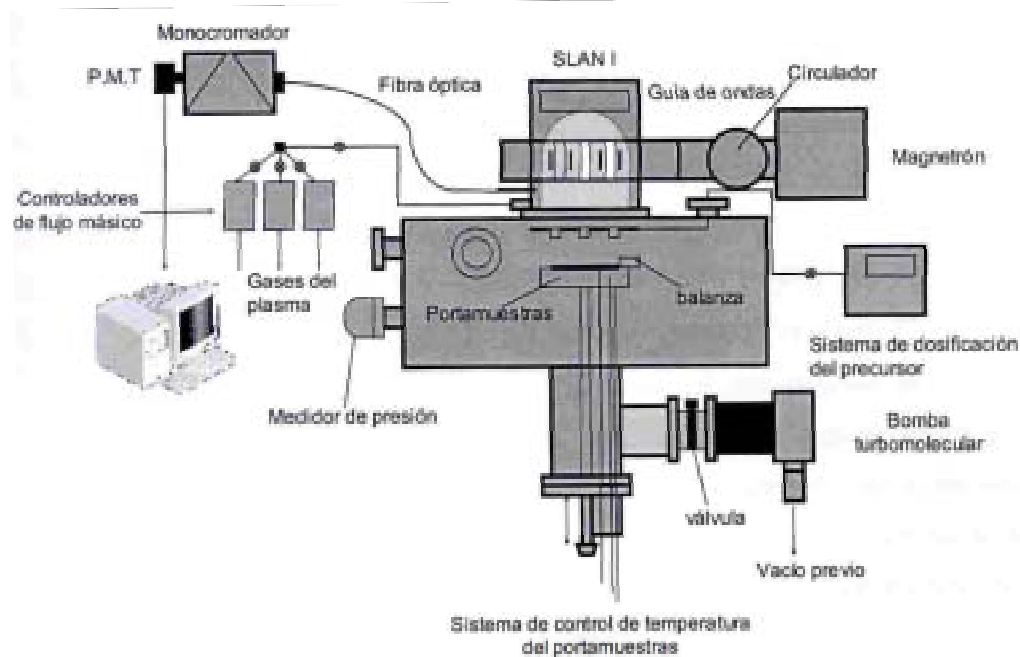


Fig. 2.2.- Diagrama esquemático del reactor de PECVD.

Las entradas de gases del plasma se regulan mediante controladores de flujo másico de distinto rango (5, 50, 250 ml/min.), dependiendo de la cantidad y tipo de gas que se necesite. La entrada de gases de precursor también se realiza mediante controladores de flujo másico, siempre y cuando la tensión de vapor sea alta. En el caso de precursores de poca presión de vapor, como es el caso del precursor de titanio (tetraisopropóxido de titanio), se usa un burbujeador. En este caso la cantidad de precursor que se introduce en la cámara se controla con un medidor de flujo másico de 10 ml/min que mide la cantidad de gas (oxígeno) que se utiliza como gas de arrastre a través del

precursor. La Fig. 2.3 (izquierda) muestra un esquema del burbujeador empleado. La temperatura de calentamiento del precursor se utiliza también para controlar la cantidad de éste que pasa al interior de la cámara. El gas de arrastre y el precursor llegan a la cámara de deposición por medio de un sistema de dosificación tipo “ducha” (Fig. 2.3, derecha), que homogeneiza su distribución en la cámara, lo que favorece la obtención de capas más uniformes. Este sistema de dosificación o “ducha” se construye por bifurcación sucesiva en tubos (2x2) equidistantes entre si, a una distancia de ~2 cm por encima del portamuestras. Para favorecer aún más la uniformidad de las películas delgadas, se diseñó y se construyó un portamuestras que mantiene durante la deposición un movimiento tipo planetario de rotación y que al mismo tiempo puede ser calentable. La Fig. 2.3 (abajo) muestra una foto del portamuestras empleado en la síntesis de las películas delgadas. El sistema de calefacción del portamuestras está construido con seis bombillas halógenas de bajo voltaje (12 v), lo que permite conseguir temperaturas de hasta 773K.

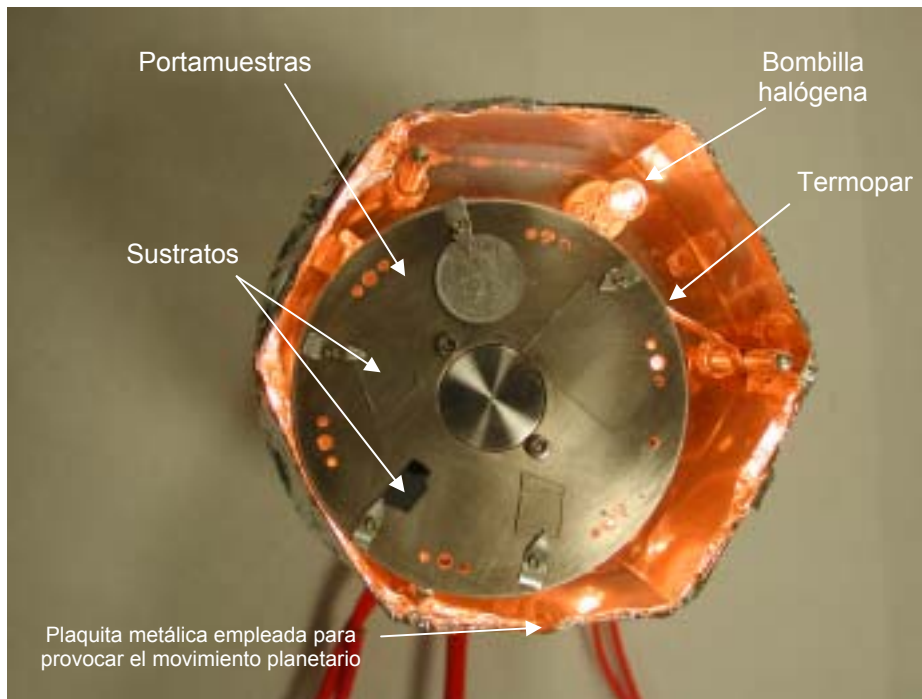
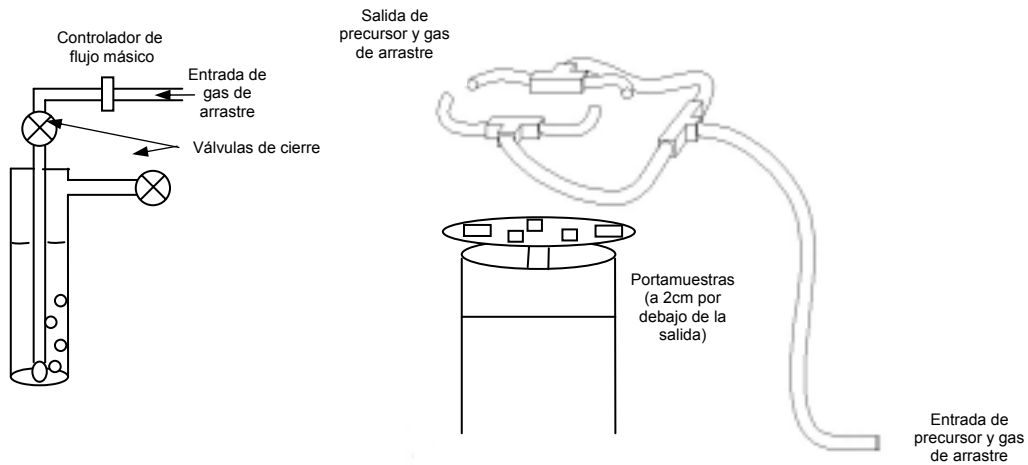


Fig. 2.3.- (arriba, izquierda) Sistema burbujeador empleado para arrastrar precursores poco volátiles al interior de la cámara de deposición. (arriba, derecha) Sistema de dosificación tipo "ducha". (abajo) Portamuestras rotatorio (movimiento planetario) y calentable.

En la figura 2.4 se muestra la fuente de plasma (SLAN I). Está formada por un vaso de cuarzo de 16 cm de diámetro y 20 cm de altura. El vaso está rodeado por una guía de onda circular con diez rendijas dispuesta en la cara interna de la guía a intervalos regulares. Estas rendijas sirven de antenas de

las microondas. Entre cada dos rendijas se sitúa un *imán de SmCo*. Los imanes suministran un campo magnético de 875 G necesario para satisfacer la condición de resonancia ciclotrónica electrónica (ECR) (Barranco, A. TSF-2001, Grill 1993, Cotrino JVSTA-2001). La presión es otro factor clave para mantener la condición ECR, ya que a una presión por encima de 10^{-3} Torr se está fuera de las condiciones de resonancia. En todos los casos, las películas delgadas se prepararon utilizando presiones en torno a 10^{-3} Torr, por lo que se está en el límite ECR. No obstante, al trabajar en una configuración *downstream*, los efectos derivados de una condición ECR y que provocan una mayor densidad de electrones, se ven minimizados. Las ventajas de una configuración *downstream* son la de evitar posibles daños que puedan causar las microondas sobre la capa, así como posibles efectos de calentamiento sobre la misma. El último componente necesario es un *generador tipo Magnetron* (Muege Electronics) de 2000 W y 2.45 GHz que suministra la potencia de microondas a través de *un circulador y una guía de onda rectangular*. Las microondas inducen una descarga que provoca la activación de los gases del plasma. El paso clave en la formación del plasma consiste en la excitación, ionización y/o disociación por impacto electrónico de las moléculas y átomos del plasma.

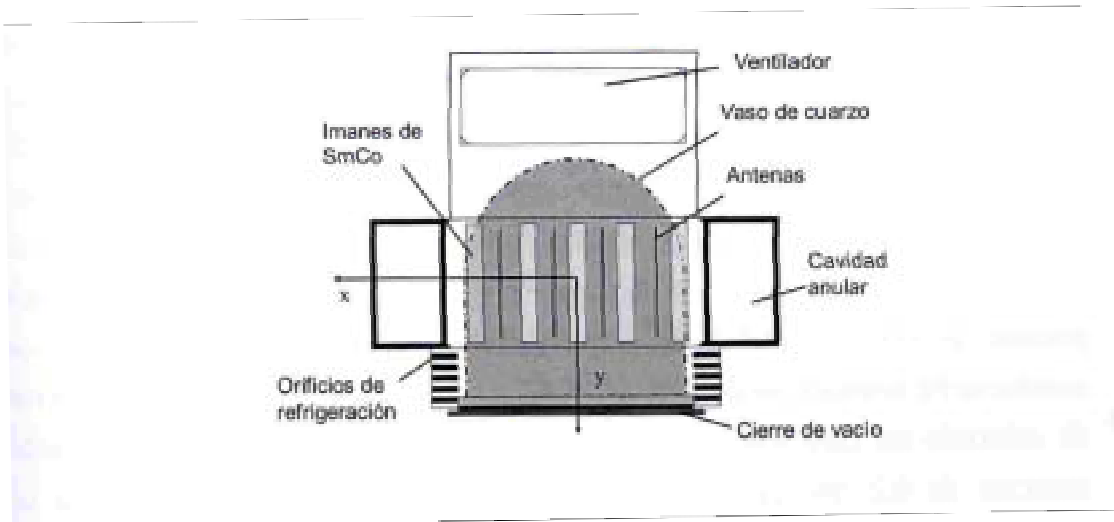


Fig. 2.4- Fuente de plasma tipo SLAN I

2.2.2 Método de deposición química desde fase vapor inducida por haces de iones (IBICVD).

El procedimiento de preparación de películas delgadas por IBICVD consiste en la descomposición de un precursor metálico volátil bajo la acción de un haz de iones O_2^+ acelerados a alta velocidad (Espinosa J.P. AMCVD-1997). En una primera etapa, los iones acelerados impactan sobre el sustrato produciendo la descomposición (efecto balístico) de las moléculas del precursor adsorbidas sobre la superficie de los sustratos. A medida que la película va creciendo, nuevas moléculas del precursor se van depositando sobre la capa formada que crece por acumulación masiva de material. En general, el impacto balístico provoca un aumento de la densificación, la compacidad y amorfización de la película provocando también un descenso en la porosidad y la rugosidad superficial (González-Elisei, A.R-2003).

Un esquema experimental de la cámara para la preparación de películas delgadas mediante IBICVD se muestra en la figura 2.5. Consta de una cámara de UHV de acero de unos 40cm de diámetro y 60cm de altura. El sistema de vacío consiste en una bomba turbomolecular de 170 l/min conectada a una bomba rotatoria de 6 m³/h. Para evitar expulsar al exterior posibles restos de precursor sin reaccionar o gases provenientes de la bomba rotatoria, los gases de salida de la cámara se dirigen al exterior del edificio a través de una trampa de aceite. La presión de base del sistema es inferior a 10^{-6} Torr. El sistema de portamuestras es similar al sistema de preparación anterior de PECVD, con la salvedad de que no presenta un movimiento planetario de rotación, aunque sí giratorio. El sistema de calefacción del portamuestras se basa también en la utilización de lámparas halógenas situadas justo por debajo del disco donde se colocan las muestras. El portamuestras está situado sobre la trayectoria directa del haz de iones. Al lado del portamuestras se sitúa una balanza de cuarzo conectada a través de un fuelle. De esta forma se puede tener un control directo del proceso de crecimiento de la película. La balanza se mantiene refrigerada recirculando por su interior agua a temperatura ambiente de forma

que la medida de crecimiento no se vea distorsionada por posibles calentamientos del cristal de cuarzo.

La cámara cuenta con un sistema de dosificación de gases. La llave reguladora de entrada de precursor tiene soldado un tubo de acero que permite llevar el precursor a las proximidades del sustrato (véase figura 2.5). Se ha utilizado O_2 para generar el haz de iones. La presión de precursor en las condiciones de trabajo fue de 4×10^{-5} Torr. La presión final de trabajo (precursor + gas de plasma) fue de 5×10^{-4} Torr.

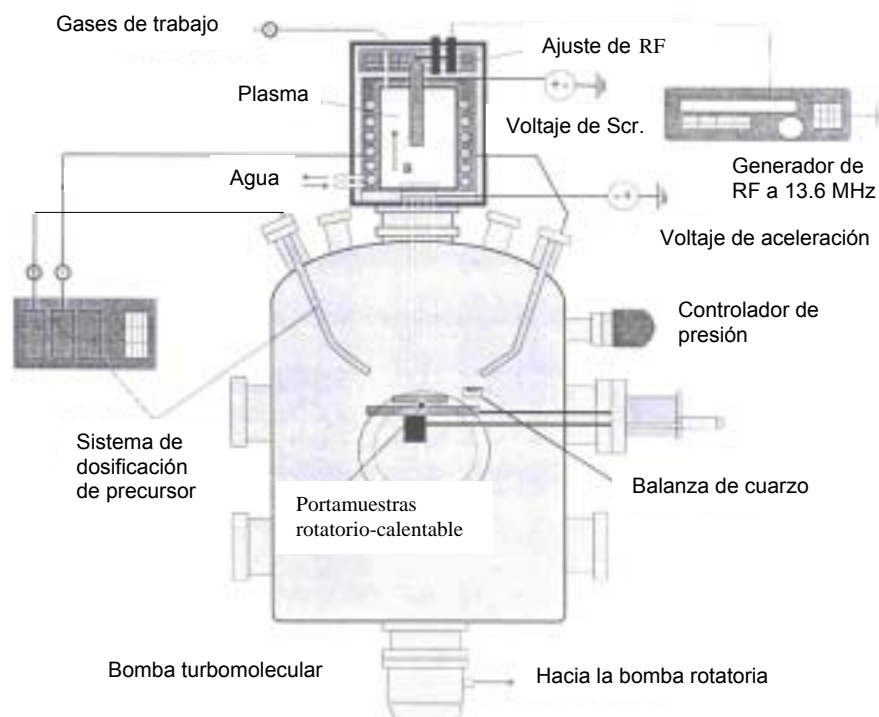


Fig. 2.5.- Esquema experimental de la cámara de deposición de películas delgadas por IBICVD.

Para la síntesis de las películas delgadas de TiO_2 mediante este método se ha utilizado como precursor el tetracloruro de titanio ($TiCl_4$) contenido en una ampolla de vidrio que a su vez se conecta con la cámara a través de una conexión vidrio-metal. Al contrario que el precursor utilizado en la cámara de PECVD, el precursor usado en esta cámara no requiere de ningún tipo de burbujeador para introducirlo dentro del reactor en forma de gas. Para controlar su dosificación se utiliza una llave de regulación, en lugar de un controlador de flujo másico.

La figura 2.6 muestra un esquema del cañón de iones HFQ 1303-3 de *Plasma Consult* utilizado en este trabajo. Está diseñado para obtener grandes densidades de iones. Consiste básicamente en una cavidad de paredes conductoras (ánodo) en cuya parte superior se inserta un vástago metálico (cátodo) recubierto de una funda aislante de alúmina. Los iones se crean mediante un plasma de radiofrecuencias (RF) formado entre el cátodo axial y el ánodo cilíndrico.

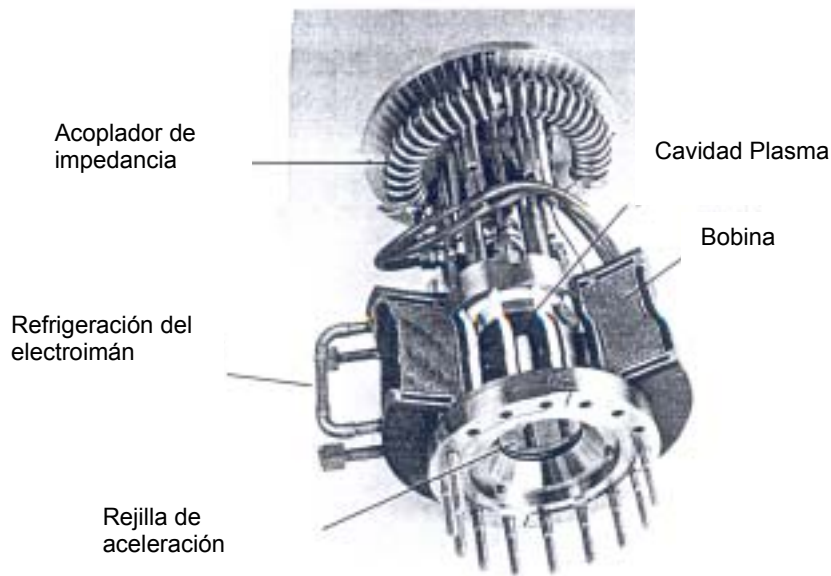


Fig. 2.6.- Esquema de la fuente de iones utilizada para IBICVD.

Alrededor del ánodo se sitúa una bobina de Cu por la que circula una corriente variable que produce un campo magnético regulable en dirección vertical. Este campo incrementa la eficiencia de la excitación del plasma. Los gases del plasma se dosifican al interior de esta cavidad por su parte superior. Los iones se extraen de la cavidad mediante dos rejillas de molibdeno. La rejilla inferior (rejilla de aceleración) sirve para acelerar los iones y extraerlos hacia la zona de deposición. A esta rejilla se le aplican potenciales que pueden variar entre 0 y 1250 eV. La rejilla superior sirve para focalizar el haz y normalmente se le aplican potenciales entre 0 y 50 V. En general, para la mayoría de las películas delgadas sintetizadas por IBICVD se trabajó con potencial de focalización a 0 V, para hacer el haz de iones lo más ancho posible y con ello tratar de aumentar la uniformidad de las capas. El potencial de aceleración se

mantuvo constante a 400 V. Por último, la corriente en la bobina se situó entre 6-8 A.

El generador de radiofrecuencias (Fig. 2.5) es un modelo PGF 300 RF Huttinger Electronic GMBH de 500 W de potencia máxima. Para aplicar la RF a la cavidad es necesario emplear un dispositivo que acople la impedancia del plasma a la del generador (“*matching box*”). En este caso el acoplador se encuentra en el propio cañón (Fig. 2.6) y permite ajustes manuales hasta que la potencia reflejada sea cero. Los experimentos se hicieron suministrando una potencia de 50 W con una potencia reflejada cercana a 0 W.

2.3 MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN.

2.3.1 Técnicas de caracterización básica.

Las películas delgadas de TiO_2 , M/TiO_2 (M: V, Cr, Fe, Co) y $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ se prepararon simultáneamente sobre diferentes sustratos para poder realizar los análisis de caracterización necesarios. Así, por ejemplo, se utilizan sustratos de Si monocristalino (100) para realizar análisis por microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía de fuerzas atómicas (AFM), espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FT-IR), difracción de rayos X (XRD), fluorescencia de rayos X (XRF), espectroscopía de fotoemisión de rayos X (XPS), espectroscopía de absorción de rayos X (XAS), espectroscopía de retrodispersión Rutherford (RBS) y espectroscopía elipsométrica. Se han utilizado también sustratos de cuarzo (SiO_2 fundido) para los análisis por espectroscopía ultravioleta-visible (UV-vis) y láminas de titanio metálico para los “*test*” fotoelectroquímicos. Por último se han utilizado sustratos de plata y de cobre para la determinación de la composición en las muestras $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ descritos en el capítulo cinco por fluorescencia de rayos X (XRF). Ello es necesario, ya que al tener la capa uno de los elementos del sustrato, los análisis de composición no se podían hacer sobre Si monocristalino.

A continuación se hará un breve comentario de alguna de estas técnicas. Las más usuales como el FT-IR, XRD, SEM, AFM y XRF no requieren un comentario especial, puesto que son de uso cotidiano en la caracterización de materiales (Brune D. *surface characterization* Wiley-VCH-1997; Singh H. *Handbook of surfaces and interfaces of materials*. Speller S. Academia press-2001; Albella, J. 2003). Las restantes técnicas de caracterización que se han empleado (UV-vis, elipsometría, RBS, XPS, XAS y las medidas fotoelectroquímicas) se comentarán con más detalle bien por su aplicación reciente en el laboratorio donde se ha realizado el trabajo o para poner de manifiesto algún aspecto interesante para la discusión.

- SEM Y AFM.

El análisis microestructural de las muestras (la morfología y rugosidad superficial) se ha abordado mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) usando un equipo JEOL (modelo JSM-5400) (Goldstein I. 1992) y por microscopía de fuerzas atómicas (AFM) en un aparato Topometrix 2000 "Explorer" con dos "scanners" con anchura de barrido de 150 μ m y 2,3 μ m (Singh H. *Handbook of surfaces and interfaces of materials*. Speller S. Academia press-2001; Alexander S. JAP-1989).

- XRD.

La análisis cristalográfico de las películas delgadas se analizó mediante Difracción de Rayos-X (XRD) en un aparato Siemens D500 cuando se utilizó la configuración Gragg-Brentano y en un aparato Siemens D5000 cuando se utilizó una configuración en "ángulo rasante" (Raymond P. PD-1992). El último modo de detección se usa típicamente para el análisis de láminas delgadas, aunque tiene el inconveniente de que no proporciona información detallada sobre la textura de las capas (es decir sobre la existencia de alguna orientación preferencial de sus planos cristalográficos con respecto a la superficie de la lámina delgada) (Pecharroman, C. JAP-2003). En el capítulo tres se hace referencia de los coeficientes texturales y el tamaño de dominios cristalinos determinados a partir del análisis XRD. Los coeficientes texturales de los

planos cristalográficos se determinaron usando las formulas que nos proporcionan información sobre el crecimiento preferencial (Jiménez, V. M. TSF-1999). El tamaño de dominios cristalinos se determinó usando la formula se Scherrer (Azaroff L.V. -1968).

- FT-IR.

La espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (TF-IR) se ha utilizado de forma complementaria a XRD para determinar la estructura cristalina de las láminas delgadas. Los espectros se han registrado en un espectrómetro Nicolet 530 FT-IR en la región entre 1500-200 cm^{-1} correspondiente a los modos vibracionales de red. Tal y como se pone de manifiesto en esta memoria la espectroscopía FT-IR es un método más sencillo y proporciona información de la estructura cristalina incluso si el tamaño de dominio cristalino es demasiado pequeño para ser detectado por difracción de rayos X (Farmer V.C -1974).

- XRF.

La composición de las muestras (es decir, relación M/Ti o el %Ti) se ha determinado por Fluorescencia de Rayos-X (XRF) en un aparato Siemens SRS 3000 usando un ánodo de rodio y siguiendo el desarrollo de algoritmos realizado por Breitlander (XRF quantification: Software "Spectra Plus version 1.5 © BREITLANDER) para caracterizar láminas delgadas.

- UV-vis y Elipsometría.

Las propiedades ópticas de las películas delgadas se han determinado mediante espectroscopia de absorción UV-vis. También se ha usado la elipsometría espectroscópica, comparando los resultados obtenidos para las dos técnicas. Para el primer tipo de estudio, las películas delgadas se depositaron en sustratos de cuarzo. Las medidas, realizadas en modo transmisión, se realizaron en un espectrómetro Shimadzu 2101. El elipsómetro

espectroscópico utilizado es un sistema comercial SOPRA. Las medidas se tomaron en un rango espectral comprendido entre 0.21 y 1.2 μm a diferentes ángulos de incidencia. Dichas medidas se realizaron en el laboratorio de Física Metalúrgica de la Universidad de Poitiers (Francia). Los valores de índice de refracción, determinados por ambas técnicas, se toman a un valor de $\lambda=550$ nm.

- RBS

La homogeneidad en espesor en la distribución de M y Ti se verificó mediante espectroscopía Rutherford de retrodispersión (RBS) para las muestras de Fe/TiO₂, Co/TiO₂ y Cr/TiO₂ (si bien, en este último caso, los datos presentan un mayor nivel de imprecisión). Los espectros RBS se registraron en el acelerador de iones del CNA (Centro Nacional de Aceleradores de Sevilla), usando partículas α de una energía entre 6-7.5 MeV. La resolución del detector se ajustó entre 15-20 KeV. Los perfiles de distribución en profundidad de Si y Ti para el sistema de muestras discutido en el capítulo cinco también se ha determinado mediante espectroscopía Rutherford de retrodispersión (RBS). Estos espectros RBS se realizaron en el laboratorio CSNSM de Paris (Francia) usando partículas α de una energía de 1.5 MeV. La resolución del detector se ajustó a 15 KeV.

- XPS.

La composición superficial, así como el estado químico de los elementos presentes en las muestras se ha realizado mediante espectroscopía de fotoemisión de rayos X (XPS). Los espectros se registraron con un espectrómetro VG ESCALAB 210, trabajando con una energía de paso de 50 eV. Como referencia de energía de enlace (EE) para corregir los espectros obtenidos se usó la energía del pico de contaminación superficial tomado a 284.6 eV. En la superficie de las muestras originales preparadas por IBICVD se encontró cloro (menos del 5% atómico) que se eliminó fácilmente tras un

pequeño desbastado con iones Ar^+ . La presencia de cloro en la superficie de las películas delgadas se atribuye al precursor de Ti utilizado (TiCl_4) en el método de IBICVD y la posibilidad de que éste se adsorba sobre la superficie al final de la preparación.

El análisis por RBS de láminas delgadas de Cr/TiO_2 y V/TiO_2 , no se realizó con precisión debido a la similitud en la masa atómica del Ti y V de un lado y Ti y Cr del otro, que no permite separar las señales de estos elementos. Una evaluación aproximada de los perfiles de distribución del catión M^{n+} en estas láminas delgadas se realizó por Espectroscopia de Fotoelectrones de Rayos-X (XPS) combinado con un desbastado de iones Ar^+ hasta una profundidad aproximada de 500Å.

Las propiedades electrónicas para los sistemas de muestras discutidos en el capítulo cinco se ha realizado asimismo mediante Espectroscopia de Fotoelectrones de Rayos-X (XPS). A partir de este método de caracterización se puede determinar el parámetro Auger, así como su evolución en función del contenido de Ti o de Si. Mediante este estudio se ha podido establecer una relación entre este parámetro microscópico (parámetro Auger) y otro macroscópico (el índice de refracción).

- XAS.

La estructura local alrededor del catión M^{n+} en las muestras M/TiO_2 así como información sobre el estado de oxidación de las mismas se ha investigado mediante Espectroscopia de Absorción de Rayos-X (XAS) de alta energía a partir de los espectros XANES ("X-Ray Absorption Near Edge Structure") y EXAFS ("Extended X-Ray Absorption Fine Structure"). Los espectros se registraron en la línea BM29 del sincrotrón ESRF (Grenoble, Francia) usando un cristal doble de Si (111) como monocromador para seleccionar la longitud de onda. Los espectros EXAFS se han evaluado de acuerdo con el procedimiento normal consistente en la extracción de las oscilaciones EXAFS hasta la obtención de su transformada de Fourier (FT)(Rehr J.J. JACS-1991).

Las muestras SiO₂/TiO₂ estudiadas en el capítulo cinco también se han caracterizado por espectroscopía de absorción de rayos-X (XAS). Los espectros se registraron en el sincrotrón LURE (París, Francia).

- *Medidas fotoelectroquímicas.*

La fotorrespuesta de las diferentes muestras que se discuten en el capítulo tres y cuatro se ha determinado para los materiales crecidos en sustratos de Ti metálico (2x2 cm²) que se usaron como foto-ánodos en una celda foto-electroquímica. Para realizar los “tests” se siguió un procedimiento ya descrito por Byrne y col. (Byrne, J.A. JEC-1998; Byrne, J.A. ACE-1998) de la escuela de ciencias biológica y química aplicada de la universidad de Ulster en Jordanstown (Belfast). Básicamente, la celda foto-electroquímica está formada por un compartimento fotoanódico y otro catódico separados por una membrana porosa. Las muestras se iluminaron con una lámpara de Xe de 150 W. En algunos casos se usó un filtro para dejar pasar solamente luz con una longitud de onda mayor de 400 nm (región visible). La fotorrespuesta, expresada en términos de foto-corriente de la celda, se mide en función de un potencial externo aplicado entre el foto-ánodo y un electrodo de referencia de calomelanos.

2.3.2 Determinación de espesores de láminas delgadas: revisión crítica de los métodos utilizados.

A continuación se relacionan una serie de comentarios sobre las ventajas e inconvenientes de cada uno de estos métodos a fin de poder aquilatar la precisión de los datos que se muestran en los capítulos posteriores.

La determinación de espesores que se presentan en este trabajo se ha realizado sobre las propias láminas delgadas utilizando cinco métodos diferentes que no provocan daño a la capa. Estos métodos permiten, simultáneamente, la obtención de otros parámetros.

Todos los métodos de determinación de espesores tienen sus ventajas y sus inconvenientes pudiendo utilizar uno u otro en función del tipo de lámina delgada, de la facilidad a la hora de realizar la medida o de la disponibilidad de utilización de la técnica. Así por ejemplo, la técnica de espectroscopia UV-vis necesita de la aplicación de un análisis matemático (método de Swanepoel, Swanepoel, R. JPE-1983) a los espectros obtenidos. Como ventajas, podemos citar que los espectros se recogen fácilmente en un espectrómetro UV-vis y el método de Swanepoel permite la obtención de un valor de espesor muy aproximado al real. Sin embargo, el método de Swanepoel sólo se puede usar para aquellas muestras que son transparentes en el visible. Otro dato a considerar es que el índice de refracción de la capa debe ser diferente al del sustrato a fin que se produzcan oscilaciones claras a partir de las cuales se pueda extraer, con un error aceptable, el índice de refracción y el espesor de las capas.

A partir de la espectroscopía elipsométrica se obtienen con más precisión los valores de espesor. Básicamente consiste en la obtención de una serie de parámetros matemáticos y su posterior ajuste utilizando una simulación según la ley de Cauchy. El error en el cálculo del espesor será tanto mayor cuanto peor sea el ajuste. Sin embargo, este método presenta como problema que el análisis del ajuste suele ser laborioso y complicado.

En principio se podría pensar que la imagen SEM de una lámina delgada vista de perfil sería el mejor procedimiento para determinar el espesor, puesto que se está viendo físicamente la capa. Sin embargo, existe un error en la medida si la muestra respecto del haz de electrones se desvía de la perpendicularidad. Además no siempre es fácil distinguir entre sustrato y capa, de tal forma, que en muchas ocasiones, resulta complicado precisar donde comienza la capa y donde termina el sustrato y por ello medir el espesor.

El método que más regularmente se ha utilizado para determinar espesores de las capas estudiadas ha sido la fluorescencia de rayos-X (XRF). Se basa en el fenómeno de fluorescencia de rayos-X aplicando el desarrollo de algoritmos realizado por Breitlander (quantification: Software "Spectra Plus

version 1.5 © BREITLANDER). El principal problema que presenta es la necesidad del uso de la densidad de la lámina delgada. En general, se suele usar la densidad del material másico del que está formada la película delgada, por lo que el error sistemático introducido será tanto mayor cuanto mayor sea la diferencia con respecto a su densidad real.

Algo similar ocurre cuando utilizamos la espectroscopía de retrodispersión Rutherford (RBS) para la determinación de espesores. Mediante esta técnica es posible determinar la cantidad real de material que se tiene en la capa, por unidad de superficie (átomos/cm²). A partir de este dato se puede determinar el espesor, si se conoce la densidad de la película. Dada la menor accesibilidad del RBS, en este trabajo se han realizado medidas por RBS de muestras seleccionadas para así poder calibrar el aparato de XRF.

Como se verá en los capítulos sucesivos los datos de espesor, determinados por XRF y RBS, son muy parecidos entre sí. Cuando la densidad de la capa presenta un valor próximo al del material másico (Ej. IBICVD), el valor de espesor se aproxima al real (valor observado por espectroscopía elipsométrica). Para otras muestras el valor calculado por UV-vis, SEM y/o elipsometría (que suele ser muy parecido entre sí, y más próximo al real) se aleja del calculado por XRF y/o RBS lo que en realidad aporta información de una desviación respecto a la densidad másica, debida, por ejemplo, a la existencia de porosidad de las capas.

2.3.3 Determinación del índice de refracción y umbrales de absorción por espectroscopía UV-vis.

Para láminas delgadas homogéneas, compactas, con buena adherencia al sustrato, que tienen un alto índice de refracción y se encuentran depositadas sobre sustratos transparentes (cuarzo), los espectros de transmisión UV-vis vienen caracterizados por un comportamiento oscilatorio debido a las interferencias de la onda entrante y la reflejada (en la intercara capa-sustrato) (Swanepoel, R. JPE-1983). A partir del análisis de estas oscilaciones es posible

obtener información sobre el índice de refracción, coeficiente de extinción y espesor de las capas. También es posible determinar los umbrales de absorción (E_g) para las láminas delgadas de TiO_2 , M/TiO_2 , y SiO_2/TiO_2 considerando que el TiO_2 es un semiconductor de zona de energía prohibida indirecto. Tal información se obtiene a partir de la representación de $(A \cdot h\nu)^{1/2}$ (A , absorbancia) frente a $h\nu$ y extrapolando a cero (Serpone, N. JPC-1995).

La Fig. 2.7 representa la forma de obtener los espectros UV-vis experimentalmente, en la que el haz de luz atraviesa una muestra formada por una lámina delgada de espesor d e índice de refracción n depositada sobre un sustrato de espesor extenso. El sustrato tiene un índice de refracción s y coeficiente de extinción $k=0$. El índice de refracción de la película delgada se puede expresar como un índice de refracción complejo $n = n - ik$, siendo n el índice de refracción y k el coeficiente de extinción. Si el espesor de la capa es uniforme, cuando el haz de luz atraviesa la muestra se producen efectos de interferencia entre la onda incidente y la reflejada en la intercara capa-sustrato. Esta interferencia origina una serie de oscilaciones tal y como se muestra en el espectro de transmitancia de la Fig. 2.8, donde se representa el espectro de transmitancia de una película delgada SiO_2/TiO_2 (40% Ti) de unos 400 nm de espesor depositados sobre un sustrato de cuarzo. Se incluyen también el espectro de transmisión del cuarzo (T_s) y las curvas de las envolventes (T_M y T_m) que pasan por el máximo y el mínimo de las oscilaciones del espectro cuyos parámetros ópticos y espesor se quiere calcular.

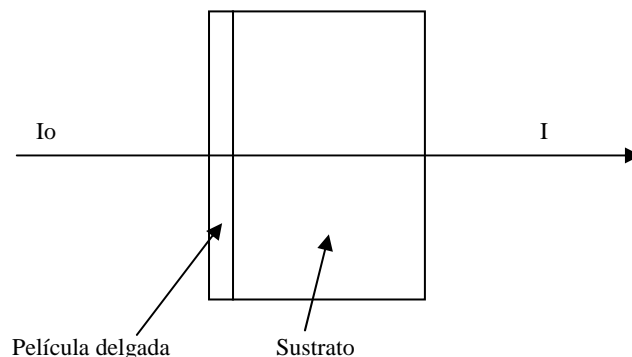


Fig. 2.7.- Esquema experimental del procedimiento de obtención de un espectro UV-vis de una película delgada depositada sobre un sustrato transparente.

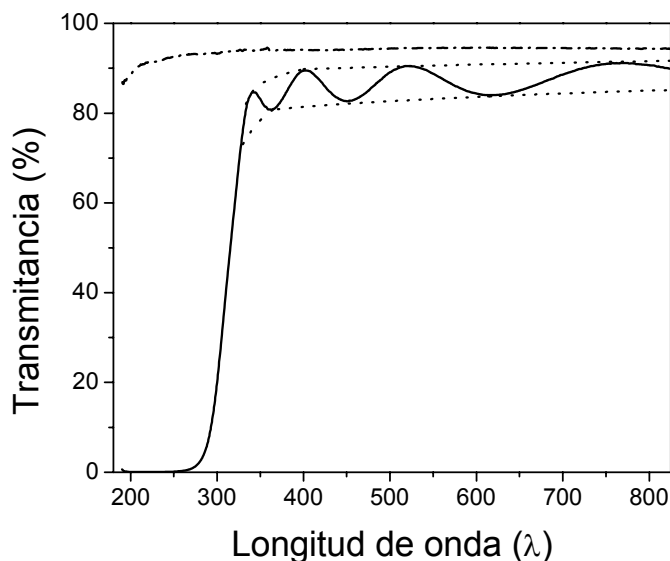


Fig. 2.8.- Espectros de absorción UV-vis de una película delgada de ~ 400 nm de espesor y del sustrato de SiO₂ (línea de trazos). La envolvente de los máximos (T_M) y los mínimos (T_m) se representan mediante la línea de puntos.

El índice de refracción del sustrato se puede expresar como:

$$s = 1/T_s + \sqrt{1/T_s^2 - 1} \quad (1)$$

donde T_s representa el valor de la transmitancia del sustrato medido a una $\lambda = 550$ nm. En este caso el valor es 0.93, obteniéndose un valor para el índice de refracción del sustrato de $s = 1.47$. Este valor es muy parecido al registrado en la bibliografía para el SiO₂ (Palik, E.D. 1991).

Para la obtención de las constantes ópticas y espesor de la película delgada hay que recoger los valores de los máximos y los mínimos de las oscilaciones en la zona de transmitancia. Es conveniente trazar las envolventes T_M y T_m que pasan por dichos máximos y mínimos y, sobre ellas, tomar el par de valores correspondientes, así como el valor de la longitud de onda. Aquí hay que proceder con especial cuidado porque para cada valor de un máximo del espectro, su mínimo no corresponde con ningún punto del espectro sino a un punto de la envolvente T_m , y viceversa. Una vez recogidos los valores de

transmitancia de los máximos y los mínimos del espectro de transmisión, el índice de refracción de la película a cada longitud de onda se puede calcular a partir de la siguiente formula:

$$n = \sqrt{N + \sqrt{N^2 - s^2}} \quad (2)$$

donde

$$N = 2s (T_M - T_m / T_M \times T_m) + (s^2 + 1) / 2 \quad (3)$$

Para calcular el espesor, es preciso utilizar la ecuación que describe el fenómeno de interferencia:

$$2nd = m\lambda \quad (4)$$

en la que m es un número entero o semientero. A partir de la ecuación (4) es evidente que si n_1 y n_2 son los índices de refracción en dos máximos o mínimos consecutivos a situados a λ_1 y λ_2 , el espesor se puede calcular como:

$$d = \lambda_1 \lambda_2 / 2(\lambda_1 n_2 - \lambda_2 n_1) \quad (5)$$

Esta última expresión es muy sensible a los errores en n . Sin embargo, se puede realizar la media de d y junto con los valores de n , a cada longitud de onda, calcular m , (utilizando la ecuación (4)). Así se obtienen valores de m próximos a valores enteros o semienteros. Si aproximamos dichos valores de m a valores exactos de números enteros o semienteros, podemos recalcular d de nuevo utilizando la ecuación (4). Con ello se obtienen valores de espesor a diferentes longitudes de onda mucho más precisos. Se puede así considerar que una media de esos valores es el valor real de espesor de la película delgada para distintos valores de λ . Utilizando este espesor, y la ecuación (4) se puede recalcular n . La tabla 2.1 muestra los valores calculados para la película delgada cuyo espectro de transmisión UV-vis se representan en la Fig. 2.8. Las tres primeras columnas representan los valores de longitud de onda y de transmitancia de los máximos y los mínimos que pasan por las envolventes.

La cuarta columna representa el índice de refracción utilizando la ecuación (2) y la quinta, el espesor calculado para cada pareja de máximos y de mínimos posibles. La media de estos valores es 4846 Å. A partir de este valor se pueden calcular los valores aproximados de m (columna seis). Estos valores se aproximan a sus valores exactos de número entero o semientero (columna siete). Las dos últimas columnas corresponden a los valores corregidos de n y d .

Tabla 2.1.- Parámetros utilizados y resultados obtenidos al aplicar el método numérico de Swanepoel al espectro de transmisión UV-vis de la Fig. 2.8

λ (nm)	T_M	T_m	n	$d(\text{Å})$	m	m_{corr}	n_{corr}	$d_{\text{corr}} (\text{Å})$
362	0.869	0.806	1.76	5180	4.49	4.50	1.80	4740
403	0.895	0.818	1.75	4875	4.11	4.00	1.78	4605
451	0.899	0.826	1.73	4690	3.65	3.50	1.74	4545
521	0.904	0.833	1.72	4639	3.14	3.00	1.72	4522
618	0.908	0.839	1.72		2.64	2.50	1.70	4490
766	0.911	0.843	1.71		2.12	2.00	1.69	4465

De la media de los valores de la octava columna se obtiene el valor el índice de refracción para la película delgada ($n = 1.74$) y de la media de la última columna el valor de espesor ($d = 4560 \text{ Å}$).

El valor de espesor obtenido es ligeramente superior al calculado por XRF, lo que manifiesta que la película tiene un cierto grado de porosidad que hace que su densidad sea inferior al valor densidad aportada para el calculo por XRF.

Este es el *método numérico* basado en el modelo de Swanepoel que nos permite calcular el espesor y el índice de refracción de películas delgadas. También se puede aplicar utilizando un *método gráfico*, a partir del cual se obtienen también valores muy precisos. Si se considera la primera oscilación como m_1 , entonces la ecuación (4) se puede escribir como:

$$2nd = (m_1 + l/2)\lambda \quad \text{siendo } l = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (6)$$

o bien,

$$l/2 = 2d (n/\lambda) - m_1 \quad (7)$$

La ecuación (7) tiene la forma de la ecuación de una recta. Es decir que si se representa $l/2$ frente n/λ se debe obtener una recta de pendiente $2d$, y una ordenada en el origen, de valor m_1 . Teniendo en cuenta que $l = 0, 1, 2, 3, \dots$ los valores de la ordenada variarán de 0.5 en 0.5. La Fig. 2.9 muestra el procedimiento de obtención del espesor utilizando el *método gráfico*. Haciendo pasar la recta por el -2 (ya que m_1 debe ser un número entero o semientero) todos los puntos se ajustan bien a la misma (en ocasiones suele ocurrir que los puntos de mayor n/λ quedan fuera de la recta, por lo que hay que descartarlos a la hora de calcular la pendiente). En este caso se obtiene un valor de espesor, $d = 4525 \text{ \AA}$, que puede considerarse el valor más exactos de los 3 mencionados.

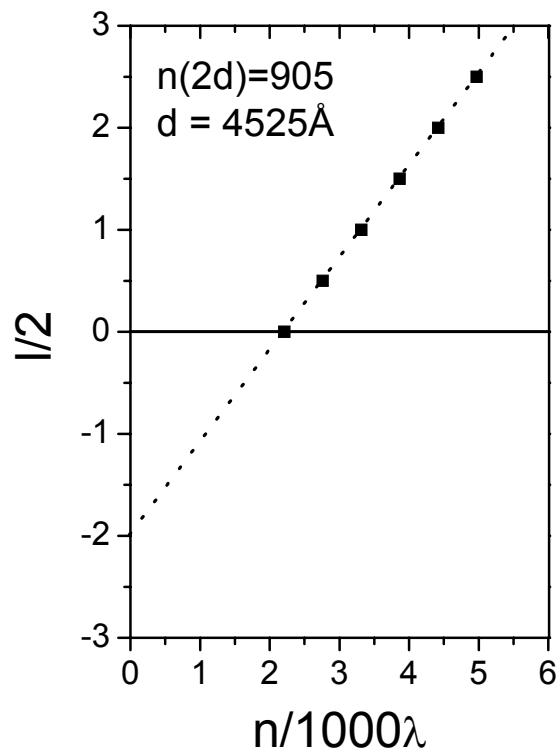


Fig. 2.9.- Método gráfico, del modelo de Swanepoel, para la determinación del espesor de una película delgada.

Ahora se ajustan los valores de n a una función continua que, en general, tiene la forma de una ecuación de segundo grado tal que así:

$$n = a + b\lambda + c\lambda^2 \quad (8)$$

Es interesante señalar que el *método gráfico* permite también obtener el valor del coeficiente de extinción. Sabiendo que

$$x = \exp(-\alpha d) \quad (9)$$

y que,

$$\alpha = 4\pi k/\lambda \quad (10)$$

se puede determinar el coeficiente (k). Siendo α el coeficiente de absorción.

Para ello debemos desarrollar la ecuación (9) sabiendo que x tiene la siguiente expresión:

$$x = [E_m - \sqrt{E_m^2 - (n^2 - 1)^3(n^2 - s^4)}] / [(n - 1)^3(n - s^2)] \quad (11)$$

expresión en la que

$$E_m = (8n^2s/T_M) + [(n^2 - 1)(n^2 - s^2)] \quad (12)$$

Deducido x , se puede determinar α , y a partir de aquí k . La Fig. 2.10 representa la evolución de n (junto con la función de ajuste) y la evolución de k en función de la longitud de onda. El valor de índice de refracción suele tomarse a un valor de $\lambda = 550$ nm, obteniéndose un valor de 1.72.

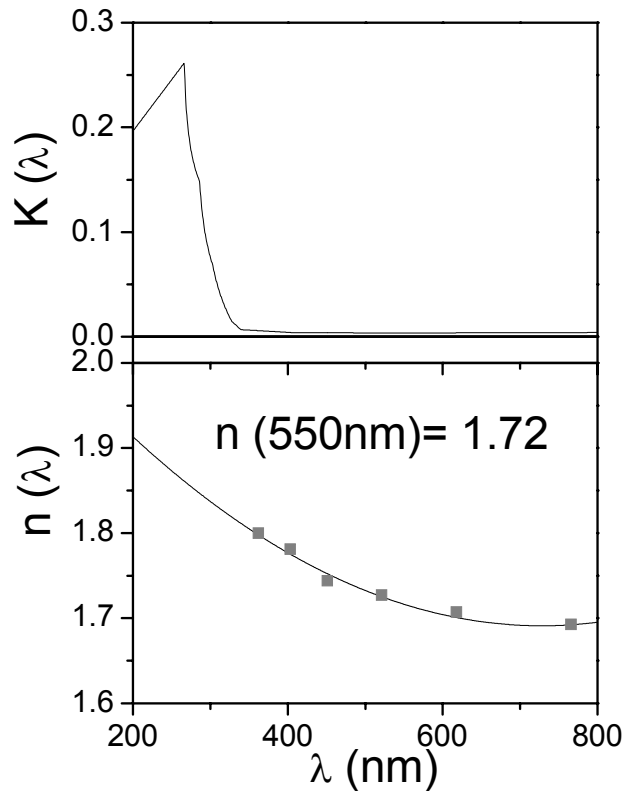


Fig. 2.10.- (arriba) Evolución de k en función de la longitud de onda. (abajo) Los cuadrados representan los valores de n calculados y la línea es la función de ajuste.

2.3.4 Elipsometría. Determinación de parámetros ópticos.

La elipsometría analiza la polarización elíptica de la luz después de ser reflejada por una superficie. Dicha elípticidad se origina por la reflexión de luz linealmente polarizada cuando incide sobre una superficie. La figura 2.11 muestra un esquema de un elipsómetro. En las medidas de elipsometría lo que se determina es el cambio en el estado de polarización de un haz de luz linealmente polarizado después de su reflexión (no normal) sobre la superficie de una muestra. Este cambio se interpreta en función de las propiedades físicas de la superficie (Nalwa H.S. Handbook of Surfaces and Interfaces of Materials, vol 4. Fried M. -2001, pag. 335).

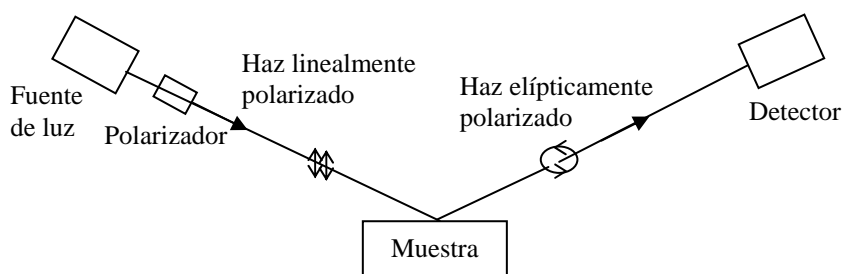


Fig. 2.11.- Esquema del procedimiento de medida mediante espectroscopía elipsométrica.

El campo eléctrico de la luz reflejada se puede descomponer en dos componentes ortogonales cuya amplitud relativa y fase determinan la elípticidad de la luz reflejada. La amplitud y la fase de estas componentes se puede determinar teóricamente como el cociente complejo entre los coeficientes de reflexión para la polarización perpendicular (r_p) y paralela (r_s):

$$\rho = r_p/r_s \quad (1)$$

que se expresa de manera convencional en términos de dos ángulos:

$$\rho = \tan \psi \exp(i\delta) \quad (2)$$

de donde

$$\tan \psi = |r_p/r_s| \quad (3)$$

de tal forma que $\tan \psi$ representa el módulo de los coeficientes de reflexión para la polarización perpendicular y paralela, y δ representa el cambio relativo de fase entre las componentes s y p de la reflexión. El cálculo de ψ y de δ permite determinar el índice de refracción y el espesor de películas delgadas. Para ello se requiere establecer una simulación del material haciendo unas determinadas suposiciones estructurales en función de un modelo de la película. El modelo a simular tiene que tener en cuenta diversos parámetros como son: concentración del material, espesor aproximado de la capa, ley de dispersión aplicable, etc. De esta forma la elipsometría da información sobre la

rugosidad superficial, espesor e índice de refracción y la morfología de la película.

Los parámetros matemáticos elipsométricos (ψ y δ) necesarios para el análisis mediante espectroscopía elipsométrica recogidos en esta tesis se han registrado en el rango de longitud de onda entre 0.21-0.1 μm a tres ángulos de incidencia (60° , 65° y 75°). Éstos son los ángulos más sensibles ya que están próximos al ángulo de Brewster del sustrato de silicio (coeficiente de extinción $k=0$). Para todas las películas estudiadas, el procedimiento de análisis consistió en una regresión empleando una ley de dispersión de Cauchy para simular los parámetros matemáticos (ψ y δ) con el índice de refracción $n(\lambda)$ y el coeficiente de extinción $k(\lambda)$ de las películas.

2.3.5 Espectroscopía de Retrodispersión Rutherford (RBS).

La técnica de espectroscopía de retrodispersión Rutherford se basa en la utilización de haces de iones. Mediante esta técnica podemos obtener información sobre la composición y distribución en profundidad de átomos en la misma, así como del espesor de las capas. Los valores de concentración de los elementos se pueden obtener según una escala absoluta. En este trabajo, las medidas obtenidas mediante RBS se han utilizado además para calibrar los datos obtenidos por XRF, que fue el que de manera sistemática se utilizó para el análisis de la composición y espesor de las películas delgadas.

La técnica de RBS está basada en la colisión elástica entre un haz de partículas cargadas con los átomos de un blanco, y en la detección de los proyectiles que han sido retro-dispersados por la muestra a analizar. Los proyectiles utilizados suelen ser iones ligeros como helio, litio o protones con una energía del orden de los MeV. En esta tesis los espectros recogidos se hicieron empleando iones helio (partículas α). Dichas partículas son aceleradas hacia la película delgada y del estudio de las partículas que son retro-dispersadas obtenemos información sobre la naturaleza de los átomos del blanco y la profundidad a la que colisionó.

El análisis por esta técnica puede considerarse como no destructiva ya que aunque las energías son muy elevadas la dosis iónica es lo suficientemente pequeña como para evitar posibles daños. La Fig. 2.12 muestra de manera esquemática el equipo necesario para realizar un experimento mediante espectroscopia de retrodispersión Rutherford. Dicho equipo consta de las siguientes partes: i) Una fuente de iones (partículas α), ii) un acelerador de partículas, iii) una cámara de análisis y iv) un detector de iones. Los iones se focalizan y aceleran dentro del acelerador mediante la aplicación de una serie de campos electromagnéticos, y se hacen llegar hasta la cámara de análisis en donde se encuentra la muestra. El tamaño de la muestra viene limitado por el tamaño del haz incidente, típicamente comprendido entre 1 y 2 mm. El detector estaba situado a 170° respecto del haz incidente. Los pulsos provenientes de los detectores se amplifican y almacenan en un analizador multicanal.

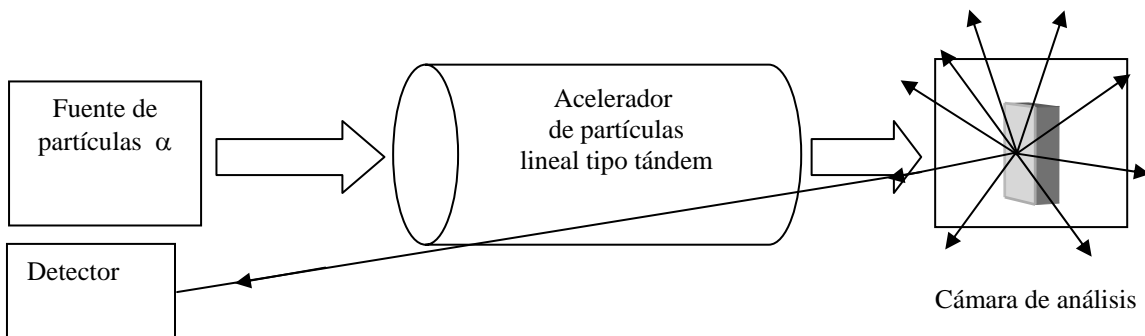


Fig. 2.12.- Esquema de las distintas partes necesarias para realizar espectroscopia de retrodispersión Rutherford.

La colisión de una partícula del haz con un núcleo de los átomos de la muestra se debe a una interacción de Coulomb entre los dos núcleos cuando están próximos. Por ello, se puede decir que la energía del proceso de dispersión viene dada por la ecuación:

$$E = K(\theta, M_0, M_1)E_0 \quad (1)$$

Siendo E la energía de la partícula dispersada bajo el ángulo θ , E_0 la energía de la partícula incidente, M_0 la masa de la partícula incidente (generalmente, He^{2+}) y M_1 la masa del átomo del blanco (muestra a analizar).

La relación entre la energía de los proyectiles después y antes de la colisión se define como factor cinemático K ($K=E_1/E_0$), el cual se puede expresar en función de la relación de masas:

$$K = M_1/M_0 \quad (2)$$

Cuando la dispersión se produce en la superficie de la muestra, la pérdida de energía de las partículas incidentes solamente se deben a la transferencia de momento con los átomos del blanco. Por lo que la energía de la partícula dispersada depende de la masa del núcleo.

$$E = KE_0 \quad (3)$$

Cuando las partículas incidentes penetran una determinada profundidad dentro de la película delgada, la pérdida de energía que se produce en las mismas también se debe a interacciones con los electrones de la muestra. Esta pérdida es cada vez mayor a medida que la colisión nuclear ocurre a profundidades mayores.

$$E = K(E_0 - E_{\text{ent}}^{\text{pérd}}) - E_{\text{sal}}^{\text{pérd}} \quad (4)$$

Siendo $E_{\text{ent}}^{\text{pérd}}$ la pérdida de energía al entrar en la muestra y $E_{\text{sal}}^{\text{pérd}}$ la pérdida de energía al salir de la misma. La pérdida de energía, por tanto, depende de la composición y de la densidad de la muestra. Así, una partícula que ha sido retrodispersada desde una cierta profundidad de muestra, tendrá una energía menor que la retrodispersada desde la superficie. De esta manera podemos determinar el espesor de las capas y la composición en profundidad de la misma.

El número relativo de partículas retrodispersadas por un átomo del blanco dentro de un ángulo sólido para un número dado de partículas incidentes está relacionado con la dispersión elástica, que es la probabilidad de que el proyectil sea dispersado dentro de un ángulo sólido dado. Por ello, para calcular la concentración absoluta se necesita conocer la *sección eficaz diferencial*, que viene dada por la siguiente expresión:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{Z_0^2 Z_1^2 e^4}{4E^2} \frac{1 - \{ [1 - (M_0/M_1)^2 \sin^2\theta]^{1/2} + \cos\theta \}^2}{\sin^4\theta [1 - (M_0/M_1)^2 \sin^2\theta]^{1/2}} \quad (5)$$

donde Z_0 es el número atómico de partículas incidentes, Z_1 es número atómico de los núcleos del blanco, E la energía de las partículas incidentes previa a la colisión y e la carga del electrón.

La *sección eficaz de dispersión* diferencial promediada o bien *sección eficaz de dispersión* viene dada por la expresión:

$$\sigma = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega \quad (6)$$

donde Ω es el ángulo sólido de detección. De tal forma que el número total de partículas detectadas, N , se puede expresar a partir de la ecuación (6) tal que así:

$$N = \sigma \Omega Q N_t \quad (7)$$

donde Q es el número total de partículas incidentes y N_t es el número de átomos del blanco por unidad de área. A partir de la ecuación (7) se puede determinar fácilmente el número de átomos por unidad de área, puesto que Q , Ω y N se puede medir experimentalmente. Y σ se puede determinar con bastante exactitud aplicando la ecuación (5 y 6). En general se suele también

aplicar una regla empírica que dice que la sección eficaz de dispersión es esencialmente proporcional al número atómico del átomo en la muestra elevado al cuadrado (Z_1^2).

De esta forma, si imaginamos una monocapa de átomos de espesor formada por diferentes átomos, el espectro RBS consistiría en una serie de líneas situadas a la energía correspondiente al número de masa de dichos átomos (Fig. 2.13). La relación entre la energía y el número de masa para la dispersión elástica viene dada por la ecuación (1). Dado que los proyectiles sufren pérdidas inelásticas de energía debido a interacciones con los electrones, los picos agudos del espectro se ensanchan (~ 200 eV) y se desplazan (~ 50 eV) a energías más bajas. Estos efectos, sin embargo, no se aprecian en RBS porque se usan detectores con una resolución en energía de unos 20 KeV.

La técnica de RBS es más sensible (mayor valor de sección eficaz) a los elementos pesados que a los ligeros debido al mayor tamaño del núcleo en los pesados. Por otro lado, la diferencia de energía entre las energías de las partículas retrodispersadas sobre los elementos ligeros es mayor que sobre los pesados, como consecuencia de la mayor cantidad de momento transferido al núcleo de los elementos ligeros por parte del ión incidente. Conforme aumenta la masa del blanco, menor es la cantidad de momento transferida y la energía de la partícula retrodispersada tiende asintóticamente a la incidente. Esto significa que la técnica de RBS tiene una buena resolución de masa para elementos ligeros pero pobre para los elementos pesados. La técnica posee también una alta sensibilidad para concentraciones elementales, desde el Al al U ($< 0.1\%$ at.), bajando desde el Al hasta Mg ($< 10\%$ at.). Esta técnica es insensible para el H.

La Fig. 2.13 muestra el rendimiento relativo de retrodispersión de las partículas α de 2 MeV que son retrodispersadas por diferentes átomos localizados en la superficie y la energía de dichas partículas después de ser retrodispersadas. Tal y como se ha comentado en el párrafo anterior, la técnica

de RBS es más sensible para los elementos pesados, sin embargo la resolución en masa disminuye a medida que aumenta la masa atómica.

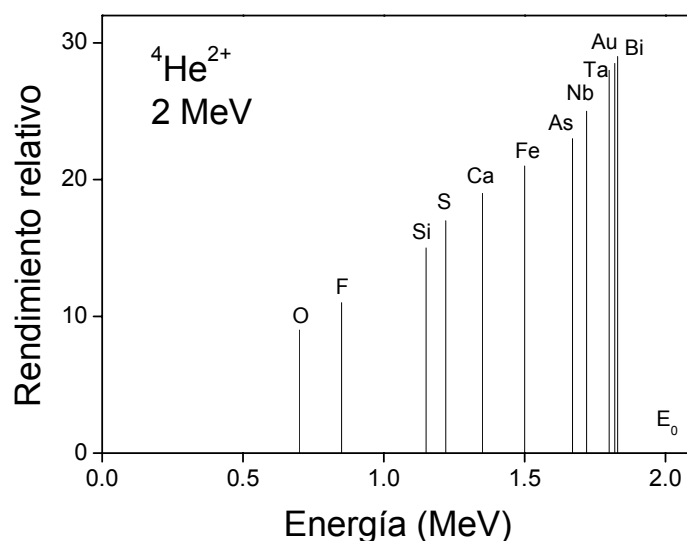


Fig. 2.13.- Rendimiento relativo de retrodispersión y energía de las partículas retrodispersadas para diferentes átomos del blanco.

Ahora bien, si consideramos que el espesor de la película delgada no es de una monocapa, sino que tiene un espesor suficiente como para que las partículas incidentes penetren en ella y se produzcan pérdidas de energía por choques inelásticos (principalmente con la nube electrónica del blanco) los picos detectados por RBS se ensanchan, tanto más cuanto mayor sea el espesor de la capa. La energía más elevada del pico se corresponde con la pérdida de energía en la superficie y por lo tanto con el número de masa de dicho átomo. Así se puede obtener información sobre el espesor de las películas y perfiles de concentración en profundidad (Albella, J.M. 2003).

Para clarificar lo anteriormente mencionado, a continuación se presenta la interpretación de unos de los espectros RBS utilizados en el capítulo 4. La Fig. 2.14 muestra el espectro de retrodispersión Rutherford de una película delgada de TiO_2 que contiene una cierta cantidad de Co ($\text{Co/Ti} = 0.25$) sobre un sustrato de Si. En dicho espectro aparecen 5 señales correspondientes a los 5 elementos de la muestra. Ti, Co, O y Cl (impureza) de la película delgada, y el Si del sustrato. De su posición en el espectro se puede inferir a qué elemento corresponde cada señal. El elemento más pesado (Co) aparecerá a mayor

energía (mayor canal de detección). Ello se debe a que la señal se origina por las partículas α retrodispersadas que han perdido menos energía, al haber colisionado con el elemento con más masa. A continuación aparece la señal del Ti, Cl, Si y O. Se observa como la señal del Ti es mayor que la del Co lo que indica que la película contiene mayor cantidad del primer elemento. La pequeña intensidad de la señal del Cl indica que este elemento se encuentra como impureza. Y la anchura de la señal Si (que engloba a la señal del O) es indicativa del espesor “infinito” del sustrato respecto a la capa.

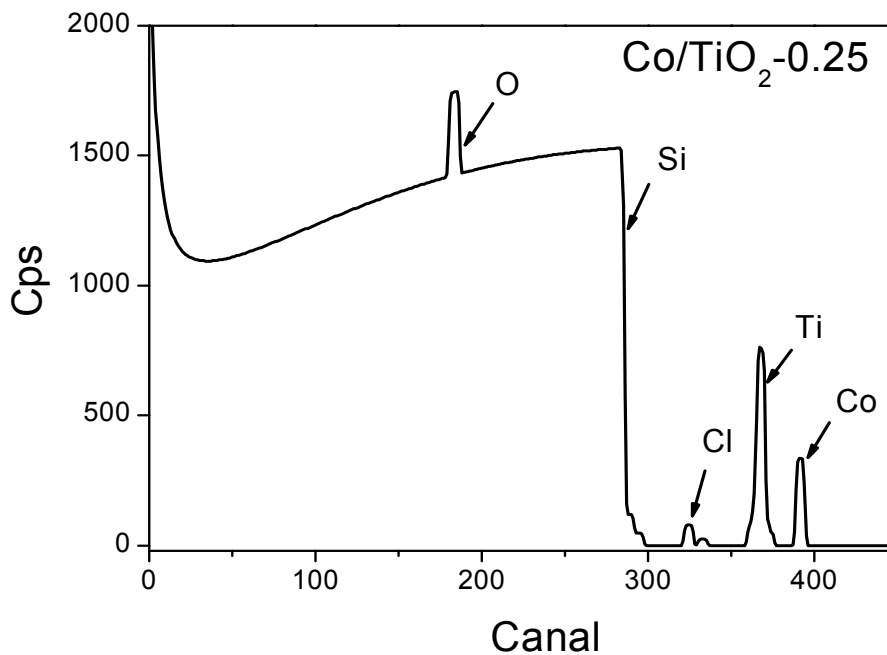


Fig. 2.14.- Espectro RBS de una película delgada de Co/TiO_2 ($\text{Co/Ti} = 0.25$) sobre un sustrato de silicio.

Para hacer una determinación cuantitativa de la composición de la película debemos aplicar la ecuación (7). N , Q y Ω se determinan experimentalmente durante la medida. Conocida la sección eficaz de dispersión (σ) para cada elemento (establecida como el número atómico de cada elemento al cuadrado) se puede determinar la cantidad de átomos de cada elemento por unidad de superficie. En este caso resultó ser: $N_{\text{Ti}} = 2.10 \times 10^{17} \text{ at/cm}^2$, $N_{\text{Co}} = 5.45 \times 10^{16} \text{ at/cm}^2$. La cantidad de cloro (impureza) es muy pequeña con respecto a la cantidad de titanio y cobalto (inferior al 3 %). La cantidad de O no se puede determinar con precisión, al quedar su señal solapada por la señal del sustrato (Si).

Con los datos de N_{Ti} y N_{Co} y conocida la densidad de la película se puede determinar el espesor de la capa, que en este caso fue de 230 nm. Dicho espesor, está relacionado con la anchura de los picos. Según se aprecia en la Fig. 2.14 la anchura de los picos del Ti, Co, O y Cl es la misma, lo que indica que los elementos de la película delgada están distribuidos a lo largo de toda la capa.

Centrándonos en la capa, más concretamente en los picos de Ti y de Co, es posible establecer el carácter homogéneo de la distribución de estos elementos. Suponemos que la anchura y forma del pico del Ti representa el espesor y distribución del elemento en la capa. La Fig. 2.15 representaría cómo podrían estar distribuidos el Ti y el Co a lo largo de todo el espesor de la capa según varios modelos de distribución. Si la anchura del pico del Co fuese menor que la del Ti querría decir que en alguna parte de la capa (generalmente, en el fondo o en la superficie) no existiría Co (situaciones A y B). Si la anchura del pico de Co fuese igual a la de Ti querría decir que existe Co a lo largo de todo el espesor de la capa (situaciones C, D y E). Sin embargo, dependiendo del perfil de dicho pico, el Co podría estar homogéneamente distribuido (situación C, el perfil en el máximo de cuentas es constante) o heterogéneamente distribuido (es decir que existiera más cantidad de Co en el fondo de la capa (D), con lo cual el perfil del máximo iría decayendo hacia energías más altas, o bien que existiera más cantidad de Co hacia la superficie de la capa (E), siendo ahora el perfil del máximo paulatinamente creciente hacia energías más altas).

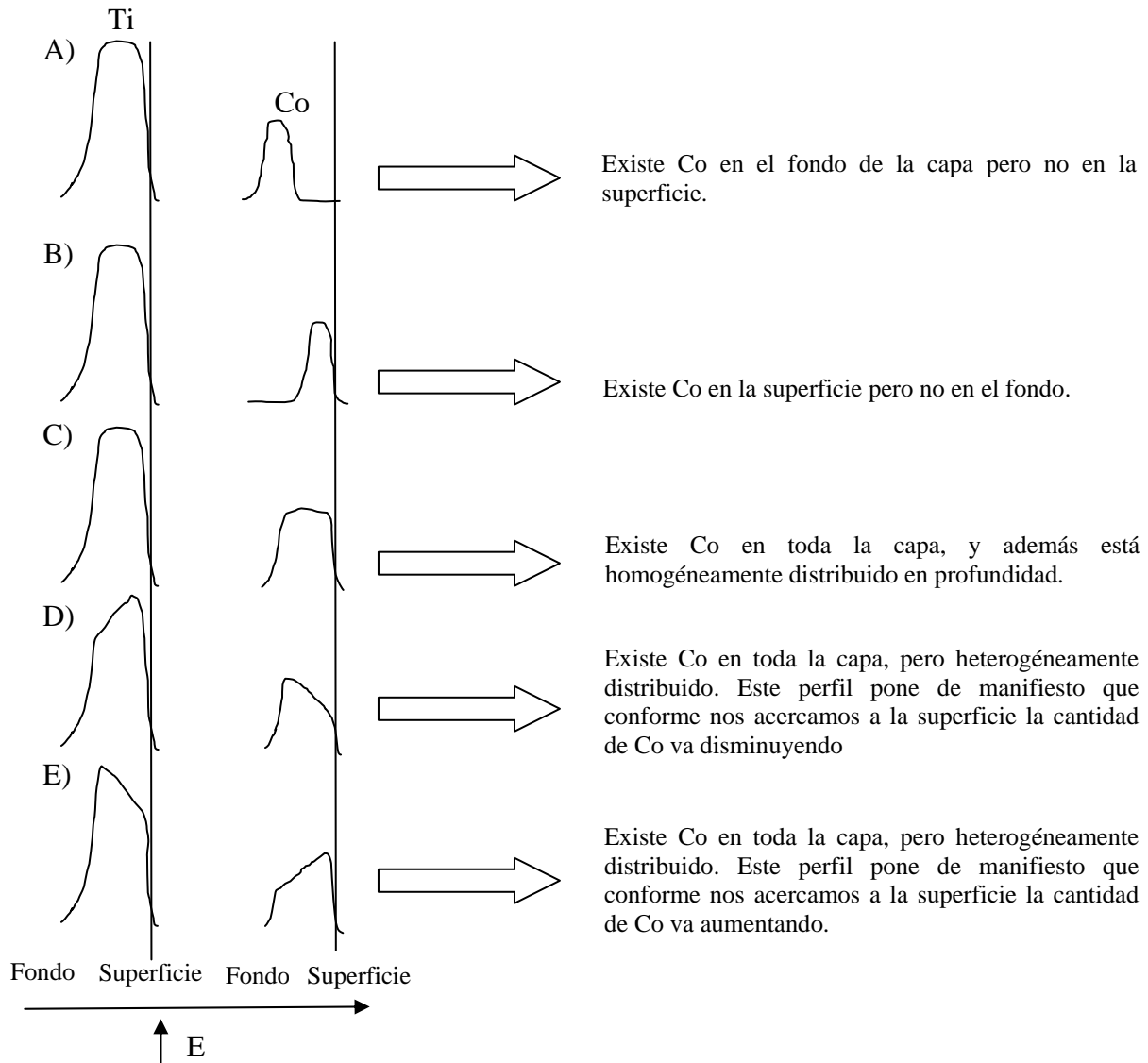


Fig. 2.15.- Diferentes perfiles de concentración de una película delgada formada con Ti y Co.

2.3.6 Espectroscopía de fotoemisión de Rayos X: Concepto de parámetro Auger.

La base fundamental de la espectroscopía de fotoemisión de rayos X (XPS) consiste en la fotoemisión de un electrón de un nivel interno de un átomo cuando éste se irradia con un fotón de energía. Generalmente, los rayos X utilizado como fuente de energía suelen tener un valor fijo ($h\nu$), de tal forma que el electrón fotoemitido saldrá del átomo con una determinada energía cinética (E_c) que viene dada por la ecuación:

$$EC = h\nu - EE \quad (1)$$

siendo EE, la energía de enlace del nivel electrónico donde se encontraba el electrón.

Cuando en un átomo se produce el proceso de fotoemisión por la salida de un fotoelectrón se genera un hueco en un nivel interno del átomo, generando un estado excitado. El proceso secundario posterior a la fotoemisión (proceso de relajación) consiste en el decaimiento de un electrón desde un nivel externo al del hueco generado en la fotoemisión. Dicha transferencia electrónica se traduce en la emisión de un fotón (fluorescencia) o la emisión de un electrón Auger. La Fig. 2.16 muestra un esquema de los procesos electrónicos secundarios que pueden ocurrir después de la emisión de un fotoelectrón desde un nivel interno.

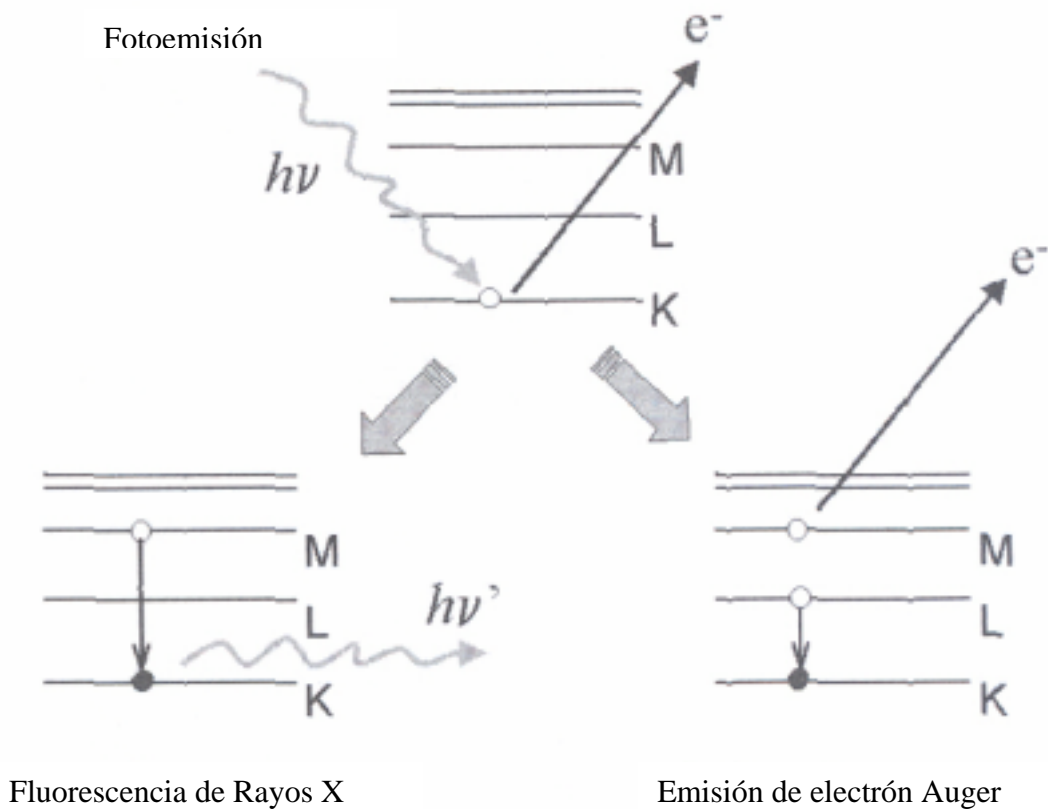


Fig. 2.16.- Procesos secundarios que pueden ocurrir después de la emisión de un fotoelectrón desde un nivel interno.

En el caso de emisión de un electrón Auger, el hueco interno inicial está localizado en un nivel K y la transición interatómica que conduce a la emisión del electrón Auger KLM implica otros dos niveles electrónicos, el nivel L y el M . Así, mediante una aproximación se podría expresar la energía cinética (EC_{KLM}) del electrón Auger como:

$$EC_{KLM} \approx \varepsilon_K - \varepsilon_L - \varepsilon_M \quad (2)$$

Siendo ε_K , ε_L y ε_M la energía electrónica de los niveles implicados en los procesos. La emisión de un electrón Auger genera un segundo hueco y produce un reajuste de los niveles electrónicos que genera una relajación del sistema (Nalwa H.S. Handbook of Surfaces and Interfaces of Materials, vol 2. González-Elipe R.A.-2001, pag. 152). En este último sentido, se pueden considerar dos mecanismos que contribuyen a la relajación del sistema: Por un lado, la energía de relajación intraatómica (R_{in}) que surge a partir del reordenamiento de los niveles electrónicos internos y de valencia del átomo fotoemisor. Por otro lado, la reordenación de los electrones libres (caso de los metales) o de los dipolos (caso de dieléctricos) del entorno producido por la repentina producción de una carga positiva dentro de la red del cristal donde se localiza el átomo fotoexcitado. Este reordenamiento de carga o de dipolos también contribuye a la estabilización energética del sistema. La variación energética correspondiente se denomina energía de relajación extraatómica R_{ea} . Así, para establecer una estimación exacta de EC_{KLM} , a la ecuación (2) habría que añadirle un término que corresponda con las energías de relajación extraatómica e intraatómica, junto con otra contribución que hace referencia a la energía de repulsión de los dos huecos en el estado final (Wagner C.D. FDSCS-1975).

Para un átomo con dos entornos químicos diferentes se puede observar un cambio tanto en las energías de enlace (ΔEE) de los picos de fotoelectrones como en las energías cinéticas (ΔEC) de los picos Auger para ese átomo. Esas diferencias se pueden aproximar de acuerdo con las siguientes expresiones (Wagner C.D. FDSCS-1975; Thomas T.D. JESRP-1980):

$$\Delta EE = \Delta\varepsilon + \Delta R_{ea} \quad (3)$$

$$\Delta EC = \Delta\varepsilon + 3 \Delta R_{ea} \quad (4)$$

donde ε es la energía orbital de un nivel interno dado en el estado inicial del átomo antes de la fotoemisión. La magnitud ΔR_{ea} se puede relacionar con diferencias en las características del entorno y de su polarización.

La espectroscopía de fotoemisión de rayos-X es una técnica muy habitual en la caracterización química de la superficie de óxidos metálicos. Probablemente el parámetro más ampliamente utilizado para este análisis químico es la energía de enlace (EE), medida experimentalmente a partir de la ecuación (1). Otro parámetro muy importante que se puede determinar del análisis por XPS es el *parámetro Auger* (α'). Este parámetro se define, para un elemento dado, como la suma de la energía de enlace de un nivel interno determinada por la posición del pico de fotoemisión, más la energía cinética del pico Auger producido en la transición electrónica secundaria del mismo átomo, esto es:

$$\alpha' = EE(\text{fotoemisión}) + EC(\text{electrón Auger}) \quad (5)$$

La Fig. 2.17 muestra un ejemplo gráfico de la determinación experimental del parámetro Auger a partir del espectro de XPS para una muestra de TiO_2 . Nótese que el α' es independiente de la referencia tomada para corregir los espectros XPS, ya que los posibles efectos de carga no afectan al valor del parámetro Auger (no ocurre así cuando se quiere determinar energías de enlace).

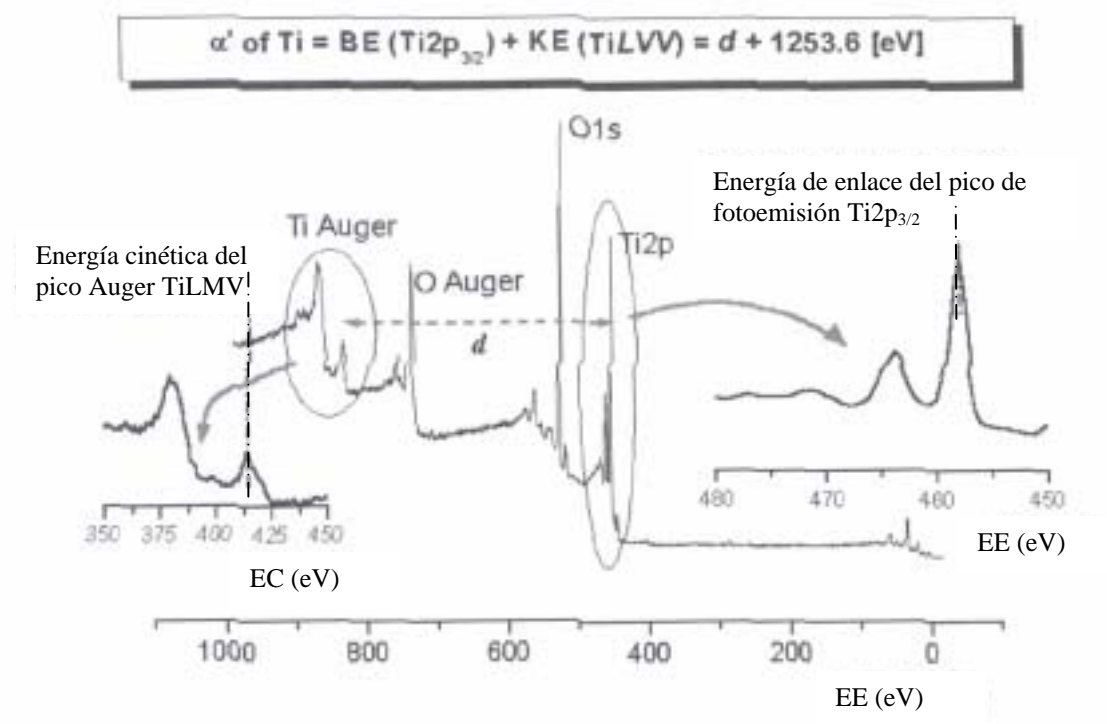


Fig. 2.17.- Determinación del parámetro Auger del titanio en el TiO₂.

Puesto que dependiendo del entorno químico de un determinado átomo se pueden producir cambios tanto en la energía de enlace (Ec. 3) de los picos de fotoelectrones como en la energía cinética (Ec. 4) del pico Auger, también pueden producirse cambios en el parámetro Auger ($\Delta\alpha'$), puesto que éste relaciona los dos primeros. Así se puede demostrar que (Wagner C.D. FDCS-1975):

$$\Delta\alpha' \approx 2 \Delta R_{ea} \quad (6)$$

Esta expresión muestra cómo se pueden determinar experimentalmente las diferencias en energías de relajación para un átomo en dos entornos diferentes midiendo los valores del α' de este átomo en los dos compuestos. Nótese que mientras $\Delta\alpha'$ sólo depende de los efectos del estado final, la ΔEE es un parámetro más complejo que depende de efectos tanto de estado inicial ($\Delta\varepsilon$) como del estado final (ΔR_{ea}) (Ec. 4). Se puede estimar el valor de $\Delta\varepsilon$ como diferencia de las Eq. (3)-(6), necesitándose para ello determinar los parámetros α' y EE.

Moretti (Moretti G. JERP-1998; Moretti G. SIA-1990; Moretti G. SIA-1991 y Moretti G. JERP.1992) ha realizado contribuciones sustanciales al estudio de óxidos metálicos aplicando el concepto de parámetro Auger. En particular, ha relacionado características de enlace M-O (Ej. distancia de enlace, número de coordinación, etc.) con los cambios experimentales observados en el valor del α' para un catión metálico dado. Así, usando una aproximación dipolar, este autor propone que la diferencia de energía de relajación extraatómica para un cation de la red de un oxido con respecto al ión libre se puede aproximar mediante la siguiente expresión:

$$\Delta R_{ea} = \frac{7.2N\alpha}{R^4 + RD\alpha} \quad (7)$$

donde ΔR_{ea} se mide en electronvoltios, N es el número de ligandos de los primeros vecinos, α es la polarizabilidad electrónica de los ligandos expresada en \AA^3 , R es la distancia de enlace medida en \AA entre el átomo ionizado y los ligandos, y D es un factor geométrico que depende de la simetría local de los ligandos alrededor del átomo central. Los valores de D vienen tabulados (Moretti G. SIA-1990) para la mayoría de los entornos de coordinación más comunes. Comparando los valores de energía de relajación calculado por este modelo y los calculados experimentalmente a partir de $\Delta\alpha'$ se observa una buena concordancia entre las dos magnitudes. Esta buena concordancia indica que la mayor parte de la energía de polarización viene determinada por los ligandos más próximos (primeros vecinos). De esta forma, la Eq. (7) proporciona una correlación entre los valores de R_{ea} determinados experimentalmente y parámetros estructurales, tales como la distancia M-O o el números de coordinación alrededor del catión.

El modelo descrito anteriormente sólo se puede aplicar a cationes caracterizados por un mecanismo de relajación “*no local*”. Cuando se produce el fenómeno de fotoemisión de un electrón de un nivel interno en un catión metálico se produce una transferencia de carga de los ligandos oxido al catión central para intentar neutralizar el hueco-interno extra. El mecanismo de transferencia de carga dependen del tipo de orbitales vacíos localizados en el

cación y de las características del enlace químico M-O. Un mecanismo “local”, predominante para los metales de transición de la parte media y final de la series de transición, implica transferencia de carga desde los ligandos oxido a los orbitales vacíos del catión metálico. Puesto que para estos elementos los orbitales d del metal están bastante contraídos sobre el átomo metálico, su participación en el enlace M-O es pequeña. Así, los procesos de transferencia de carga no dependen demasiado del tipo de enlace M-O ni del número de coordinación y estado de oxidación de M. Por esta razón, para estos elementos no se observa un desplazamiento en α' en función de los cambios de las características del enlace, del estado químico, o la coordinación.

Por el contrario, un mecanismo “no local”, predominante para los primeros elementos de la series de transición y para los elementos post-transición, implica la transferencia de carga desde los ligandos óxidos a los orbitales vacíos s o d del cation. En este caso los orbitales vacíos alojan menos electrones y están más extendidos en el espacio por lo que participan más en el enlace y se ven más afectados por el proceso de transferencia de carga desde los ligandos oxido a dichos orbitales vacíos del cation central. En estos casos, la magnitud R_{ea} es una función de las características del enlace M-O y puede, a partir de la ecuación (7), estimarse las diferencias de este término energético. En el capítulo cinco se hará referencia a lo mencionado en esta sección óxidos mixtos de Ti y Si, donde el ión óxido puede actuar como puente entre diferentes entornos (Ti-O-Ti, Ti-O-Si y Si-O-Si) y en donde se muestran cambios significativos en el valor de α' relacionados con las características de los diferentes tipos de enlaces existentes en las muestras estudiadas.

2.3.7 Espectroscopía de Absorción de Rayos X (XAS).

- *Espectroscopía de Absorción de Rayos X de alta energía. Análisis mediante EXAFS y XANES.*

Cuando un haz de rayos X de intensidad I_0 atraviesa una muestra de espesor x y coeficiente de absorción μ , la intensidad del haz transmitido por la muestra, I , puede calcularse mediante la ley de Lambert-Beer:

$$I = I_0 e^{-\mu x} \quad (1)$$

La representación de μx frente a la energía de los fotones suministra un espectro de absorción de rayos X (XAS). En un espectro de absorción de rayos X el coeficiente de absorción disminuye monótonamente con la energía del fotón, hasta que la energía del haz de los fotones con los que se irradia la muestra se corresponde con la energía necesaria para excitar un electrón desde un nivel electrónico interno de alguno de los átomos hasta el nivel de Fermi, lo que origina un aumento abrupto del coeficiente de absorción. Dicho aumento define el umbral de absorción del nivel electrónico correspondiente (K, L, M). Si la muestra analizada estuviese constituida por átomos aislados, como es el caso de un gas monoatómico, el espectro XAS obtenido para energías superiores a la del umbral de absorción es del tipo representado en la Fig. 2.18a. El coeficiente de absorción presentaría una disminución monótona con la energía, similar al observado para energías inferiores al mencionado umbral de absorción. Sin embargo, si la muestra analizada contiene átomos enlazados químicamente, ya sea formando moléculas o fases condensadas, el espectro XAS presenta un comportamiento oscilatorio del coeficiente de absorción para energías superiores a la del umbral de absorción, tal y como puede observarse en la Fig. 2.18b. La absorción de un fotón por un átomo origina un fotoelectrón, que se emite como una onda esférica desde el átomo absorbente. Esta onda interacciona con las nubes electrónicas de los átomos vecinos produciendo a su vez ondas retrodispersadas que interfirieren con la onda emitida inicialmente (Fig. 2.19 b y c). Este fenómeno de interferencia es el que da lugar a las oscilaciones del coeficiente de absorción que, por lo tanto, depende de la geometría del entorno del átomo absorbente. Estas oscilaciones se extienden desde el umbral de absorción hasta unos 1000 eV por encima del mismo, y suelen tener una amplitud entre el 1 y el 30% de la intensidad total del salto de absorción. La región comprendida entre el umbral de absorción y 50 eV por encima se conoce como región XANES (X-Ray Absorption Near Edge Structure - Estructura Cercana al Umbral de Absorción de Rayos X), y las oscilaciones se generan por la existencia de fenómenos de dispersión múltiple del fotoelectrón generado en el proceso de absorción del fotón X (Fig. 2.19c). El estudio de la

componente oscilatoria del coeficiente de absorción en el intervalo entre 50 y 1000 eV por encima del umbral de absorción es el objeto de la espectroscopia EXAFS. En la zona EXAFS, para energías muy superiores al umbral de absorción, se supone que la “dispersión” que sufren los electrones excitados por los átomos próximos al átomo absorbente es tan débil que el electrón es dispersado una sola vez (dispersión simple, Fig. 2.19b). De esta manera la información cuantitativa que contiene esta zona del espectro (distancias y número de vecinos) se puede extraer fácilmente por regresión no lineal, mientras que la función de distribución radial se obtiene mediante transformación de Fourier de las oscilaciones EXAFS.

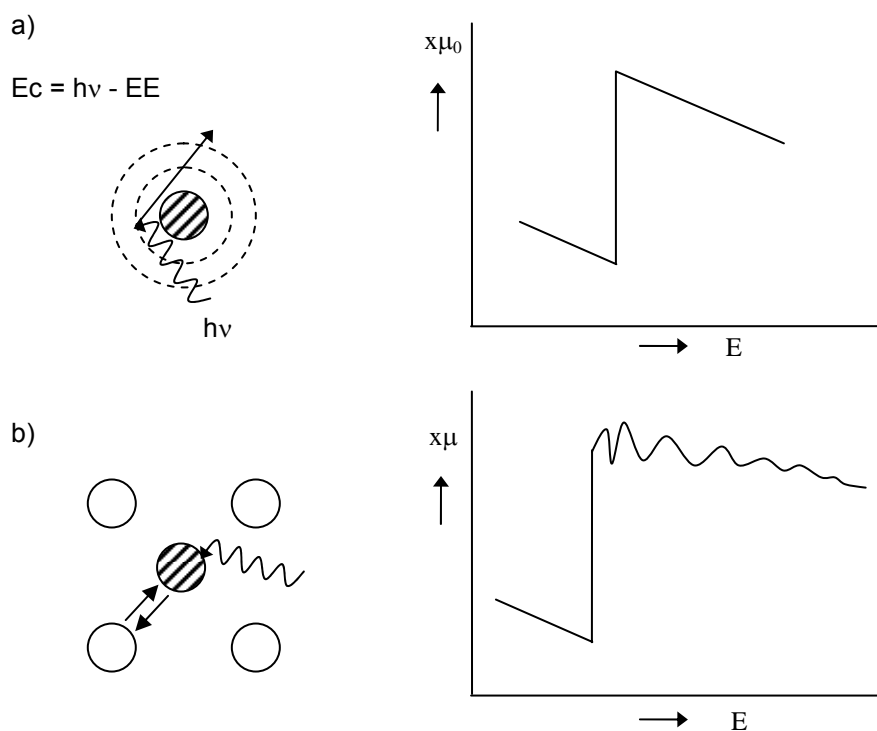


Fig. 2.18.- Espectro XAS de un átomo aislado (a) y de un átomo combinado químicamente (b).

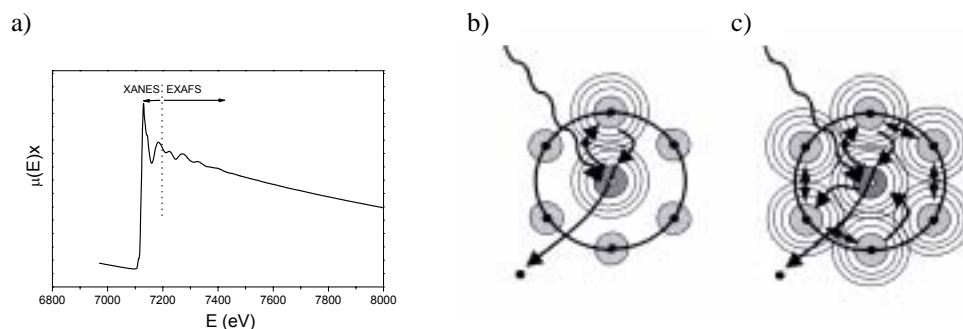


Fig. 2.19.- Regiones XANES y EXAFS de un espectro XAS (a) y esquema de los procesos de dispersión del fotoelectrón responsables de las oscilaciones EXAFS (b) y XANES (c)

En la zona XANES, podemos definir tres zonas:

1. Zona del umbral (“edge”).
2. Zona hasta el límite EXAFS (en promedio 50 eV).
3. Zona previa al umbral o “pre-edge”.

La energía del haz de rayos X para la cual el fotoelectrón sale del átomo con una energía cinética cero, sería, por definición, el valor de energía del nivel electrónico interno, tomándose generalmente como la posición del salto de absorción o energía para la cual el coeficiente de absorción es la mitad del salto total de absorción atómica. Inicialmente, los picos intensos de la zona en torno al salto y hasta unos 10 eV por encima, se asocian con la *estructura electrónica* de los distintos sistemas: estados electrónicos vacíos, resonancias atómicas, desdoblamientos de multipletes, interacciones multielectrónicas, etc. La zona típicamente XANES incluye la zona existente por encima de 10 eV y hasta la zona de oscilaciones EXAFS y nos da información tanto de estados electrónicos de energías intermedias como de propiedades electrónicas. Los estados correspondientes al XANES dan información del estado de oxidación, grado de ocupación de niveles parcialmente llenos y diagramas de densidad de estados vacíos. También permiten obtener información sobre la estructura geométrica en torno a un elemento dado: distancias, número y tipo de vecinos y ángulos de enlace. No obstante, esta última información se obtiene a partir de la zona EXAFS, dado que los programas que realizan los ajustes de curvas XANES son más complejos y hacen intervenir más variables. Lo más común es

emplear los espectros XANES de cada elemento en un determinado entorno de coordinación y con un determinado estado de oxidación como **huella dactilar** de dicho entorno y del estado químico.

Suele considerarse que la región EXAFS comienza en torno a unos 50 - 100 eV respecto del borde de absorción (Fig. 2.19a). Así, La amplitud de las oscilaciones EXAFS contiene información acerca del número y tipo de átomos, mientras que la frecuencia de la oscilación contiene información acerca de las distancias interatómicas. El análisis de las oscilaciones EXAFS requiere de uso de programas específicos de cálculo que comprende varias etapas, pero antes de hacer una descripción de éstas nos centraremos en una descripción más detallada de fenómeno EXAFS.

Cuando se registra un espectro EXAFS la energía de los fotones empleados para irradiar la muestra se va cambiando a lo largo del espectro y, con ello, la energía cinética del fotoelectrón emitido. Ello quiere decir que las fases de las ondas electrónicas salientes y retrodispersadas varían conforme varía la energía del haz de fotones con que se irradia el átomo absorbente, y por tanto interfieren de forma distinta. Ello se traduce en que los procesos de interferencia entre ambas ondas producen aumentos y disminuciones del coeficiente de absorción. Los máximos en el espectro de absorción corresponden a valores de energía para los que la onda electrónica saliente y la retrodispersada se encuentran en fase. Por el contrario, los mínimos se corresponden con valores de energía para los que ambas ondas electrónicas se encuentran en oposición de fase. El coeficiente de absorción de un espectro XAS, $\mu(E)$, se puede expresar según la siguiente expresión:

$$\mu(E) = \mu(E)_0\{1 + X(E)\} \quad (2)$$

donde $\mu(E)_0$ representa la parte monótona del coeficiente de absorción, y $X(E)$ es la componente oscilatoria debida al mencionado proceso de interferencia entre la onda saliente y la retrodispersada por el átomo vecino. Puesto que el fenómeno de interferencia no depende de la energía de los fotones X utilizados

para excitar la muestra, sino que es función de la energía del fotoelectrón emitido, la componente oscilatoria se expresa normalmente como $X(k)$, que es la función del vector de onda del fotoelectrón, el cual se puede expresar como:

$$k = 2\pi/h[2m(E-E_0)]^{1/2} \quad (3)$$

donde h es la constante de Planck, m es la masa del electrón, E es la energía del fotón y E_0 es la energía de enlace del electrón excitado. $X(k)$ se puede determinar a partir de la ecuación (4) que engloba todos los factores que afectan al proceso de interferencia:

$$X(k) = \sum_i \frac{N_i}{kR_i^2} S_0^2(k) F_i(k) e^{-2(R_i/\lambda(k))} e^{-2k^2\sigma_i^2} \sin(2kR_i + \phi_i(k)) \quad (4)$$

Esta expresión considera la parte oscilatoria del coeficiente de absorción como una suma extendida a i esferas de coordinación, k representa el vector de onda del fotoelectrón, N_i es el número de coordinación de los átomos situados a una distancia R_i del átomo absorbente, σ es el factor de Debye-Waller que da cuenta del hecho de que los átomos no se encuentran en posiciones fijas sino que oscilan alrededor de una posición central debido a vibraciones térmicas y desorden estático de la muestra. $S_0^2(k)$ y $\lambda(k)$ dan cuenta de la existencia de efectos inelásticos. $S_0^2(k)$ es el factor de reducción de la amplitud debida a excitaciones en el átomo absorbente o provocadas por el fotoelectrón con los átomos vecinos. El término $e^{-2(R_i/\lambda(k))}$, donde $\lambda(k)$ representan el recorrido libre medio del fotoelectrón, refleja la probabilidad de que este fotoelectrón sea dispersado inelásticamente por el entorno del átomo absorbente. $F_i(k)$ es la función amplitud de retrodispersión, característica de cada tipo de átomo vecino. Respecto del término que engloba la función seno, $2kR_i$ da cuenta del desplazamiento de fase de la onda electrónica dispersada causada por el recorrido adicional de ésta, dos veces la distancia interatómica, respecto a la onda electrónica saliente. El segundo término, $\phi_i(k)$, es el desplazamiento de fase adicional causado por los potenciales del átomo absorbente y del átomo retrodispersor (Bianconi A. SSCP-1983; Koningsberger DC. John Wiley & Sons-1988; Mc Kale AG. JACS-1988).

La realización de un espectro de absorción de rayos X es conceptualmente muy simple, y no difiere básicamente de otras técnicas espectroscópicas de absorción. El mayor problema entraña en la necesidad de disponer de un flujo elevado de fotones (normalmente, energía $E > 5 \text{ KeV}$), en un rango de energía de orden de 1000 eV entre el principio y el final del espectro. Estos requerimientos exigen el uso de sincrotrones como fuente de radiación. La Fig. 2.20 muestra el esquema de una estación de medida EXAFS para la adquisición de espectros de absorción de rayos X. En los sincrotrones se utilizan paquetes de electrones acelerados hasta energías de 10^9 eV . Estas partículas se mantienen en trayectorias cerradas en el interior de anillos de almacenamiento mediante la aplicación de fuertes campos magnéticos. Estos paquetes de electrones al ser desviados de la trayectoria rectilínea, emiten un haz de radiación en la dirección tangencial a la trayectoria curvada de las partículas. El dispositivo experimental se completa con la óptica (espejo, monocromatizador y rendijas) y el sistema de detección. Si bien se ha realizado la discusión considerando un fenómeno de absorción cuando el haz es transmitido, se puede llegar a una expresión análoga considerando los fotones emitidos. En este caso, tenemos que $\mu_X \propto I_1/I_0$, siendo I_1 la intensidad de los fotones emitidos (comparar con la ecuación (1)). Esto es especialmente interesante cuando la muestra no transmite el haz, lo que hace necesario medir el rendimiento de procesos secundarios que surgen por la fotoemisión del electrón. Estos procesos secundarios pueden ser la emisión de fluorescencia o la aparición de electrones secundarios). En nuestro caso se optó por usar un sistema de detección de electrones secundarios a fin de registrar los espectros XAS de las láminas delgadas (Chen J.G. SSR-1997).

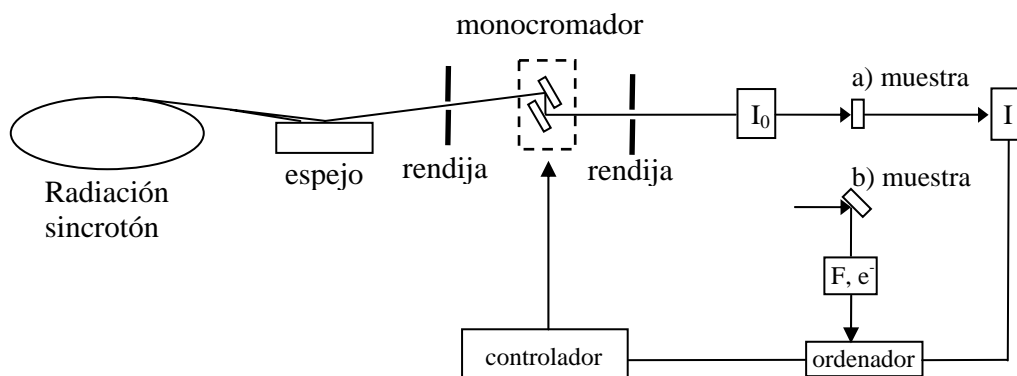


Fig. 2.20.- Esquema de una estación de medida XAS.

Los espectros XAS obtenidos experimentalmente deben ser procesados para obtener los parámetros estructurales de interés. Las distintas etapas que se han realizado para el análisis de las oscilaciones EXAFS de las diferentes películas delgadas analizadas en el capítulo cuatro, aparecen resumidos en la Fig. 2.21 y consta de las siguientes partes (Teo BK. SV-1986, Albella-2003):

1. *Aislamiento de la señal EXAFS*, es decir, la componente oscilatoria de coeficiente de absorción. Para ello, hay que sustraer el fondo previo al borde de absorción así como la función de absorción atómica (aproximadamente una línea base que pase por el centro de las oscilaciones EXAFS). Generalmente esto se hace mediante una simulación usando polinomios de 2º o 3º grado y una línea de segmentos polinómicos (“spline”) respectivamente (Fig. 2.21a -> 2.21b). Paralelamente, se realiza un cambio de variable para expresar la señal EXAFS como $X(k)$, por lo que es necesario determinar E_0 (Ec. 3). Como ya se apuntó anteriormente, éste suele tomarse generalmente bien en el punto de inflexión del umbral de absorción o en el valor medio a la mitad de altura del salto de absorción.
2. *Cálculo de la transformada de Fourier ($F(r)$) de $X(k)$* , lo cual permite analizar las distintas componentes sinusoidales de la Ec. 4 (Fig. 2.21b -> 2.21c). A partir de la transformada de Fourier se determinan de forma aproximada las distancias a primeros y segundos vecinos (esfera de coordinación) y se puede obtener una primera aproximación del orden local. Si consideramos la Ec. 4, en su parte sinusoidal, en el valor de R_i interviene la función de desplazamiento de fase ϕ_i . Por este motivo la posición de R a la que aparecen los máximos en la transformada de Fourier (Fig. 2.21c) están desplazados respecto a la distancia interatómica real.
3. *Filtrado de la transformada de Fourier y cálculo de la transformada de Fourier inversa* para un determinado intervalo de valores R . De esta forma volvemos a obtener una nueva función sinusoidal correspondiente a un menor número de términos, e incluso, si es posible a un solo tipo de átomo vecino (Fig.2.21d).

4. *Ajuste matemático* de la señal EXAFS teórica mediante la señal EXAFS filtrada de acuerdo con el modelo matemático propuesto que permite determinar los parámetros estructurales y atómicos referentes al entorno local del átomo absorbente (N , R y σ).

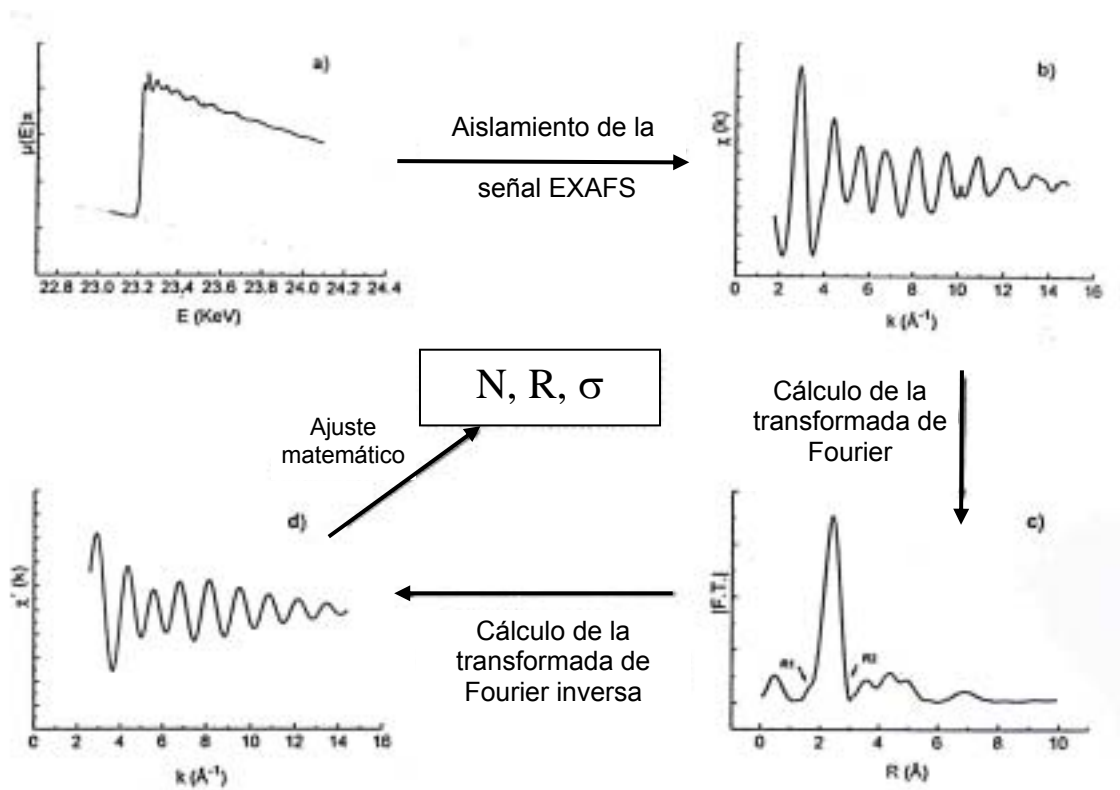


Fig. 2.21.- Esquema de las distintas etapas de un análisis de datos EXAFS.

En el análisis EXAFS desarrollado en el capítulo cuatro para las muestras M^{n+} / ó M_2O_n / TiO_2 no se consideró necesario la aplicación de las etapas 3 y 4, ya que el cálculo de la transformada de Fourier aporta la información necesaria para el objetivo que se persigue en dicho capítulo.

- *Espectroscopía de Absorción de Rayos X de baja energía.*

Este tipo de espectroscopía de rayos X se caracteriza por utilizar una energía relativamente baja (< 1000 eV). En este régimen de energías la absorción de rayos X está relacionada con transiciones electrónicas entre diferentes niveles electrónicos de los átomos. Se trata de una espectroscopia de “estados vacíos” puesto que los electrones pasan (al absorber rayos X) de

niveles internos a niveles más externos desocupados justo por encima del nivel de Fermi. Esta transición tiene lugar cuando la energía de los fotones coincide con la diferencia de energía de los niveles electrónicos implicados, proporcionando información acerca de los estados finales. Los espectros obtenidos de esta manera dependen de la forma de los estados electrónicos vacíos y de cómo se acoplan los electrones en el estado final. Según las reglas de selección solamente ciertas transiciones electrónicas están permitidas dependiendo desde el nivel donde se excitan los electrones. Así, si se trata de un nivel s , sólo está permitida la transición a un orbital p , mientras que si el orbital inicial es p ó d , el final debe ser s y/o d ó p y/o f , respectivamente ($\Delta l = \pm 1$). En ciertos casos, cuando el nivel inicial es s , los espectros obtenidos podrán considerarse como la proyección de los niveles p del átomo absorbente en la curva de densidad de estados del sólido (Chen J.G. SSR-1997)

La adquisición de espectros de absorción de rayos X es muy similar a la descrita en la Fig. 2.20, con la salvedad de que como la energía de los fotones es más baja, se requieren condiciones de alto vacío. El principal problema para este tipo de análisis es el lograr la suficiente resolución en la monocromatización de los fotones X utilizados (mientras que en alta energía el rango de trabajo es de unos 1000 eV, en baja energía el rango oscila entre 15 y 30 eV, por lo que se requieren resoluciones al menos de 0.1 eV).

Tal y como se ha mencionado más arriba, dependiendo de que la transición electrónica tenga lugar desde niveles electrónicos s ó p la información obtenida del espectro de absorción de rayos X puede ser muy diferente. La Fig. 2.22 muestra un espectro XAS del Ti^{4+} , correspondiente a la transición desde un nivel p ($2p^6 3d^0$) a un nivel d ($2p^5 3d^1$). En este caso el espectro da información sobre las interacciones spin-orbita entre el hueco generado en el nivel $2p$ en el estado final y los electrones de valencia.

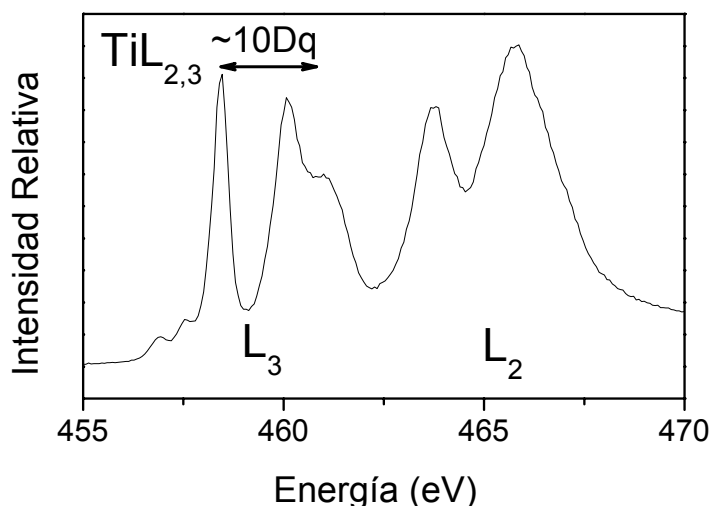


Fig. 2.22.- Espectro XAS calculado para la transición $2p^63d^0 \rightarrow 2p^53d^1$, en un ión Ti^{4+} del TiO_2 en fase anatasa.

En este caso particular el estado inicial está caracterizado por seis electrones localizados en tres orbitales p apareados. En el estado final, como consecuencia de la excitación, existen dos electrones desapareados uno de carácter p y otro d . En el espectro aparecen seis bandas, dos primeras de pequeña intensidad y otras cuatro más intensas. Considerando las de mayor intensidad, las dos primeras bandas y las dos últimas tienen su origen en los picos L_3 y L_2 respectivamente. Estos picos están originados por las dos situaciones posibles del hueco en el nivel p en el estado final (distintos valores del número cuántico $j = 3/2$ y $1/2$), junto con los efectos de acoplamiento e interacción entre el electrón desapareado que se genera en ese nivel con el excitado al nivel d . El que las bandas originadas de los picos L_3 y L_2 , a su vez estén desdobladas, se debe a la presencia de un entorno atómico alrededor del catión Ti^{4+} . La teoría del campo cristalino predica que la presencia de átomos vecinos alrededor del catión central provoca la pérdida de la degeneración de los niveles $3d$. Dependiendo de la simetría del entorno alrededor del átomo central los cinco orbitales d se desdoblan en dos grupos de distinta energía. En el caso que nos ocupa los Ti^{4+} , del TiO_2 (anatasa) tienen un entorno de coordinación octaédrico distorsionado. Para este entorno los orbitales $3d$ aparecen agrupados en dos conjuntos de energías diferentes, denominados t_{2g} y e_g . La separación de energía entre cada conjunto de orbitales es la energía

del campo cristalino (10Dq). La existencia de dos tipos de orbitales d con distinta energía se traduce en desdoblamientos adicionales de las líneas correspondientes a los picos L_2 y L_3 en el espectro XAS, como corresponde el hecho de poder situar el electrón fotoexcitado en cada uno de esos dos niveles d . La magnitud de este desdoblamiento está relacionada con el valor de la energía del campo cristalino (que es la diferencia de energía entre los dos conjuntos de orbitales d degenerados), por lo que sería una manera de determinar 10Dq experimentalmente (De Groot F.M. PRB-1990).

En general, la forma de los espectros XAS depende de las interacciones intraatómicas y del efecto del campo cristalino, necesiéndose en la mayor parte de los casos utilizar simulaciones que permitan ajustar el espectro considerando estos dos factores. Con dichas simulaciones, podemos determinar simetrías de entornos así como posibles distorsiones.

En el estudio de óxidos metálicos es importante realizar también espectroscopia XAS en el umbral del O $1s$. Las reglas de selección indican que desde un nivel s los electrones sólo pueden promocionarse hasta orbitales tipo p . La configuración electrónica del ión O^{2-} en el nivel de valencia es $2s^2 2p^6$. Considerando esta situación los electrones del nivel $1s$ no podrán pasar al nivel $2p$ puesto que está totalmente ocupado. Esta limitación vendría impuesta si el enlace Ti-O fuera totalmente iónico. En la realidad este enlace es parcialmente covalente y puede considerarse que los estados p del oxígeno están hibridados con los niveles $3d$, $4s$ y $4p$ vacíos del metal. La Fig. 2.23 muestra el espectro XAS para el umbral del O K . La simetría alrededor del catión metálico es octaédrica distorsionada. En el espectro se distinguen dos zonas. La primera, entre 530 y 535 eV, se atribuye a los estados $2p$ del oxígeno hibridados con la banda $3d$ titanio y la segunda, atribuida a los niveles $2p$ del oxígeno hibridados con los niveles $4s$ y $4p$ del metal, lo que apoya el carácter covalente del enlace. Puesto que los orbitales del metal alojan al electrón promocionado en proceso de absorción, la forma de los espectros del umbral del O K también nos da información sobre el grado de degeneración de los orbitales d del metal. De hecho la primera parte del espectro está caracterizado por dos picos, el origen de los cuales está relacionada con la pérdida de degeneración de los niveles d

del metal como efecto del campo del cristal ($10Dq$). La distancia entre estos dos picos del espectro puede considerarse, de nuevo, como una medida de la magnitud del campo cristalino del TiO_2 , encontrándose una buena concordancia con valores determinados por otros métodos.

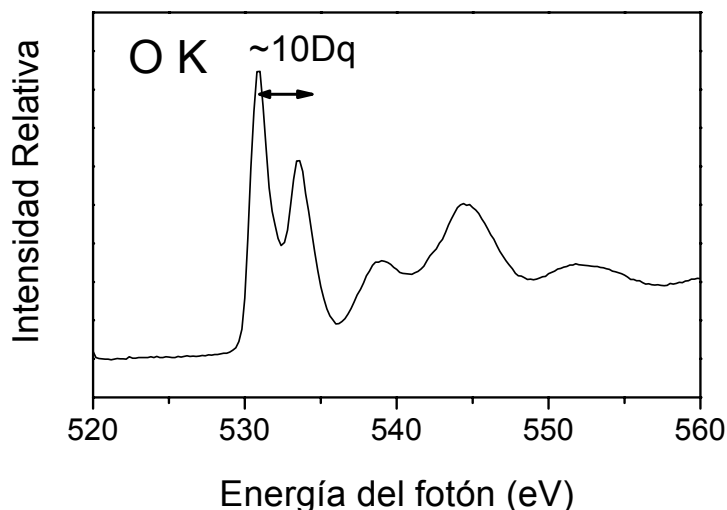


Fig. 2.23.- Espectro XAS del nivel O1s para el TiO_2 en fase anatasa.

2.3.8 Medidas de fotocorriente en celdas fotoelectroquímicas.

La medida de la respuesta fotoelectroquímica se ha hecho irradiando una superficie de 1cm^2 de las películas delgadas de TiO_2 y M/TiO_2 depositadas sobre láminas de Ti. La Fig. 2.24 muestra un esquema del dispositivo utilizado para realizar las medidas. Las medidas de fotocorriente se han hecho en una celda fotoelectroquímica en función de la diferencia de potencial entre el fotoánodo TiO_2 o M/TiO_2 (M = metal de transición) y otro de referencia (electrodo de calomelanos). El dispositivo de celda experimental es semejante a la celda fotoelectroquímica de Byrne y Eggins (Byrne, J.A. JEC-1998).

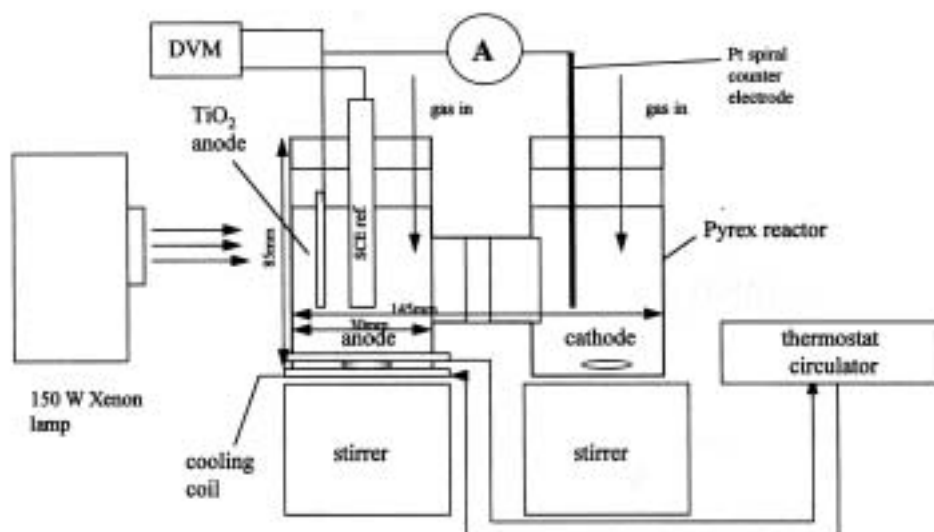


Fig. 2.24.- Esquema del dispositivo utilizado para realizar las medidas de fotocorriente.

La Fig. 2.25 recoge una fotografía del dispositivo experimental utilizado en nuestro laboratorio para realizar las medidas de fotocorriente. En ella se muestra la fuente de irradiación utilizada (lámpara de Xe no monocromatizada de 150 W Cermax, fiberoptic lightsource). Dicha fuente se coloca a unos 5 cm de la celda fotoelectroquímica donde se realiza la medida. La celda está situada sobre un agitador magnético Agimatic Selecta, que mantiene las disoluciones de los distintos electrodos en continuo movimiento durante la medida. La medida de fotoeficiencia puede realizarse en base a dos métodos: a) empleando un detector de O_2 Inolab.Oxi level 2, que mide la cantidad de O_2 generado en el compartimento del ánodo o b) midiendo la corriente que pasa entre el ánodo y el cátodo al producirse la reacción fotocatalítica. Para ello se utiliza un electrómetro de corriente Keitley modelo 617 programable. Este último dispositivo se empleó simultáneamente como fuente de voltaje entre el electrodo-muestra y un electrodo de referencia, cuyo objetivo era medir la evolución de la corriente en función de voltajes aplicados.



Fig. 2.25.- Fotografía de los distintos aparatos utilizados para realizar las medidas de fotocorriente: Lámpara de Xe, celda fotoelectroquímica, medidor de O_2 y medidor de corriente.

Una descripción más detallada de la celda fotoelectroquímica utilizada para realizar las medidas fotoelectroquímicas aparece recogida en la Fig. 2.26 donde se muestra una fotografía de las distintas partes de la celda. La parte izquierda es el ánodo donde se introduce la muestra. En el compartimento del ánodo hay una disolución de KCl ($0,5M$) + $Na_2C_2O_4$ ($5 \times 10^{-3}M$). Antes y durante la medida, se burbujea N_2 para eliminar el oxígeno disuelto previamente en la disolución.

La muestra se introduce en un dispositivo hermético donde sólo la parte iluminada es la que se encuentra en contacto con la disolución. La luz pasa a través de un cristal de cuarzo situado en la parte externa de la celda.

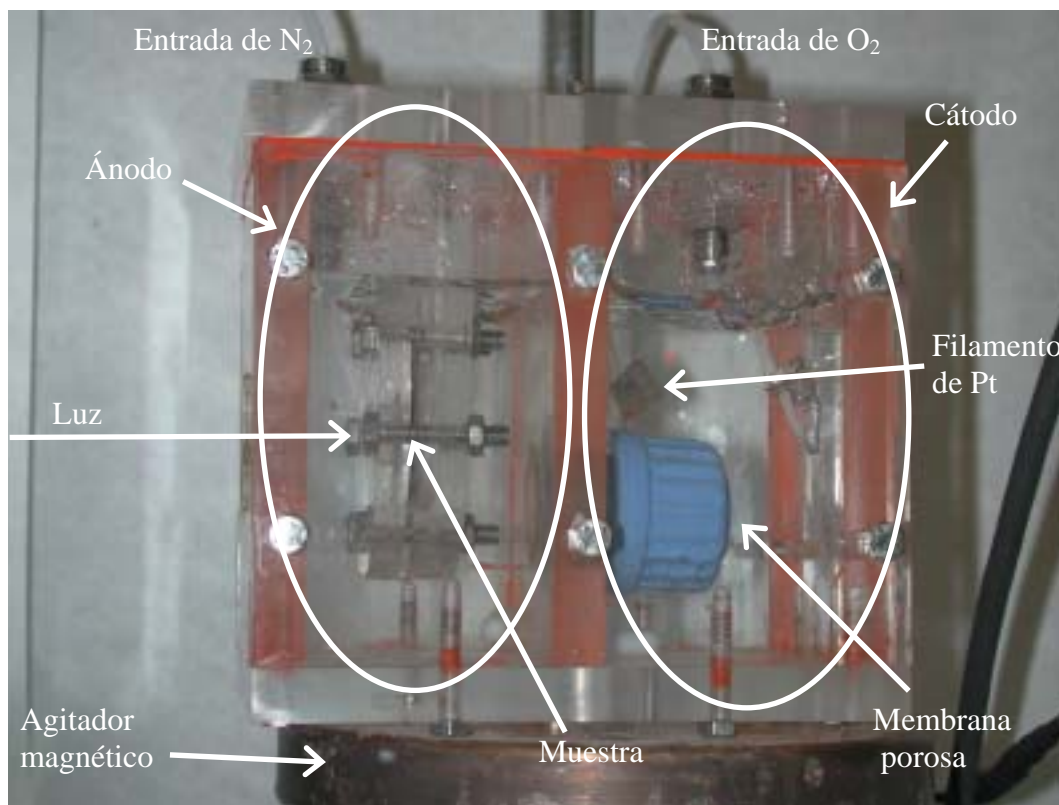
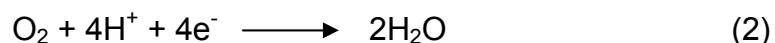


Fig. 2.26.- Fotografía de la celda fotoelectroquímica.

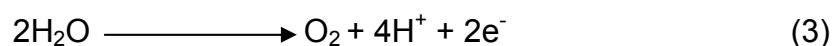
El TiO_2 actúa como foto-catalizador, de tal forma que cuando es activado por la luz, las sustancias susceptibles de oxidarse (H_2O u oxalato sódico) reaccionan con los huecos de la banda de valencia del TiO_2 , mientras que los electrones que pasan a la banda de conducción se transmiten a través de un circuito externo al cátodo. La reacción de oxidación que tiene lugar en el ánodo es:



El compartimento catódico consiste en un filamento de Pt terminado en forma de lámina de 0.5 cm^2 inmerso en una solución de KCl (0.5M). En este compartimento se burbujea O_2 que actúa como aceptor de electrones y, por lo tanto, como especie susceptible de poder reducirse. La reacción de reducción que tiene lugar en el cátodo es:



Cuanto mayor sea la corriente a un voltaje dado más eficiente será la muestra. Otra forma de medir la eficiencia del foto-catalizador, es medir la cantidad de sustancia oxidable que desaparece o la cantidad de producto de la oxidación que aparece en el ánodo. Si en el ánodo usáramos solamente agua, midiendo la cantidad de O_2 generado se podría medir la eficiencia del catalizador.



En este caso habría que utilizar el detector de O_2 como sistema de detección de la eficiencia de la muestra y en el cátodo se usaría una sal férrica (Fe^{3+}) que se reduciría a Fe^{2+} . Todos los datos de fotoactividad que se dan en los capítulos siguientes se hacen mediante el primer método de detección obteniendo a partir de ellos datos de fotocorriente.

Como referencia para las medidas fotoelectroquímicas se utilizó un fotoánodo de TiO_2 fabricado con partículas de TiO_2 de Degussa P25. Este electrodo se preparó por deposición electroforética sobre láminas de Ti metálico (Fernandez, A. ACB-1995; Byrne, J.A. ACE-1998) a partir de una suspensión acuosa de los polvos de TiO_2 P25. La lámina de titanio metálica, una vez depositado el TiO_2 , se calentó a 673 K durante 3 horas en aire. Para seleccionar la parte visible de la luz emitida por la lámpara de Xe se utilizó un filtro de luz Uv que impide el paso de radiación con $\lambda < 400\text{nm}$.

2.4 BIBLIOGRAFÍA

A

- **Albella J.M.** Láminas delgadas y recubrimientos: preparación, propiedades y aplicaciones. MADRID. CSIC. (2003).
- **Alexander S.;** Hellemans L.; Marti O.; Schneir J.; Elings V. Dansma P.K. J. Appl. Phys. **1989**, 65,164.
- **Azaroff L.V.** elements of X-ray Crystallography, McGraw-Hill. New York, USA, (1968).

B

- **Barranco A.** Tesis doctoral. Universidad de Sevilla (2002).
- XRF quantification: Software "Spectra Plus version 1.5 © Socabim, Bruker AXS with certified standards by **BREITLANDER** (BR SQ1, BR SQ2, BRSQ3, BRSTG2, BRRW1771/1).
- **Bianconi A.;** Incoccia L. Stipcich S. EXAFS and Near-Edge Structure, Ed. (1983). Springer Series in Chem. Phys., vol. 27 Springer Verlag. Berlin.
- **Brune D.** surface characterization Wiley-VCH-1997.
- **Byrne J.A.;** Eggins, B.R. J. Electroanal. Chem. **1998**, 457, 61.
- **Byrne J.A.;** Eggins, B.R.; Brown, N.M.D.; Mckinney, B.; Rouse, M. Appl. Catal. Environmental **1998**, 17, 25.

C

- **Chen J.G.** Surface Science Reports. **1997**, 30, 1

- **Cotrino J. A.** Palmero, V. Rico, A. Barranco, A.R. González-Elipe J.Vac. Sci. Technol. B **2001**, 19, 410.

D

- **De Groot F.M.F.**; Fuggle J.C. Physical review B. **1990**, 41, 928.
- **De Groot F.M.F.**; Fuggle J.C. Physical review B, **1990**, 42, 5459.

E

- **Espinós J.P.**; Caballero, A.; Jiménez, V.M.; Sánchez-López, J.C.; Contreras, L.; Leinen, D.; González-Elipe, A.R. Adv. Mater. CVD. **1997**, 3, 219.

F

- **Farmer V.C.** the infrared spectra of minerals. Mineralogical society - **1974**.
- **Fernández, A.**; Lassaletta, G.; Jiménez, V.M.; Justo, A.; González-Elipe, A.R.; Herrmann, J.M.; Tahiri, H.; Ait-Ichou, Y. Appl. Catal. B **1995**, 7, 49.

G

- **Goldstein I.** "Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis", Plennun press, New Cork. (**1992**).
- **González-Elipe, A.R.**; Yubero, F.; Sanz J.M., "Low Energy Ion Assisted Film Growth", Int. Coll. Press, London **2003**.
- **Grill A.** Cold Plasma in Materials Fabrication. IEE PRESS (**1993**).

J

- **Jiménez, V.M.**; Espinós, J.P.; Caballero, A.; Contreras, L.; Fernández, A.; Justo, A.; A.R. González-Elipe, *Thin Sol. Films* **1999**, 353, 113.

K

- **Koningsberger DC.** Prins P. Eds. **1988.** X-ray Absorption: Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES. John Wiley & Sons.

M

- **Mc Kale A.G.**; Veal B.W.; Paulikas A.P.; Chan S-K; Knapp G.S. J. *Amer.Chem.Soc.*, **1988**, 110, 3763.
- **Moretti G.** *Surf. Interf. Anal.* **1990**, 16, 159.
- **Moretti G.** *Surf. Interf. Anal.* **1991**, 17, 352.
- **Moretti G.** *J. Electr. Spectros. Relat. Phenom.* **1998**, 95, 95.
- **Moretti G.** *Electr. Spectros. Relat. Phenom*, **1992**, 58,105.

N

- **Nalwa H.S.** *Handbook of Surfaces and Interfaces of Materials, vol 2*, Fried M.; Lohner T.; Petrik P. Ellipsometric characterization of thin films. American Press, Los Angeles,**2001**, pag. 335.
- **Nalwa H.S.** *Handbook of Surfaces and Interfaces of Materials, vol 2*, González-Elipe R.A. and Yubero F., Spectroscopic Characterization of oxide/oxide Interfaces, American Press, Los Angeles,**2001**, pag. 152.

P

- **Palik E.D.** Handbook of optical constants of solids II, Academic Press, New York, **1991**.
- **Pecharroman, C.**; Gracia, F.; Holgado, J.P.; Ocaña, M.; González-Elipe, A.R.; Bassas J.; Santiso J.; Figueras A. J. Appl. Phys. **2003**, 4634,93.

R

- **Raymond P.**; Goehner P. and Eatough O.M. Powder Diffraction, 7, 2 (1992).
- **Rehr J.J.**, Mustre de Leon J. Zabinsky S.I. and Albers R.C. J. Am. Chem. Soc. **1991**, 113, 5135.

S

- **Serpone, N.**; Lawless, D.; Khairutdinov, R. J. Phys. Chem. **1995**, 99, 16646.
- **Singh H.** Handbook of surfaces and interfaces of materials. Speller S. Vol. 2 chapter 1. Academia press-**2001**.
- **Swanepoel R.** J. Phys. E **1983**, 16, 1213.

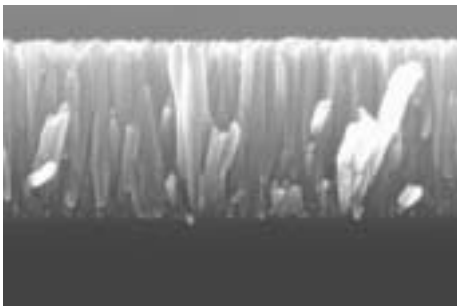
T

- **Teo BK.** EXAFS: Basic Principles and Data Analysis: Springer Verlag. Berlin (1986).
- **Thomas T.D.** J. Electr. Spectros. Relat. Phenom. 20, 117 (1980).

W

- **Wagner C.D.** Faraday Discussions of de Chem. Soc. 60, 291 (1975).

PELÍCULAS DELGADAS DE TiO₂



CAPITULO 3

3.1 RESUMEN.

En este capítulo se ha tratado de determinar, para el TiO₂ en forma de película delgada, la influencia que tiene la estructura cristalina y la microestructura de las capas sobre su fotoactividad. Las láminas delgadas que han sido objeto de estudio en este capítulo se han preparado por deposición química desde fase vapor (CVD), utilizando como activación de la reacción en fase gas un plasma (deposición química desde fase vapor inducida por plasma, PECVD) o un haz de iones (deposición química desde fase vapor inducida por haces de iones, IBICVD). El proceso de síntesis de las películas delgadas se ha realizado a temperatura ambiente o calentado el portamuestras a diferentes temperaturas. Las películas delgadas también se han calcinado a temperaturas más altas con el objetivo de modificar sus características estructurales y microestructurales.

Tal como indican los datos de difracción de rayos X (XRD) y la microscopía electrónica de barrido (SEM) la diferente estructura cristalográfica, textura y microestructura que se han obtenido para las películas delgadas de TiO₂ dependen del protocolo de preparación y de los tratamientos de calcinación a los que han sido sometidas.

También se han preparado películas delgadas de óxido de titanio no estequiométricas, con una alta concentración de Ti³⁺, usando durante el proceso de PECVD un plasma pobre en oxígeno (mezcla Ar + O₂).

Las láminas delgadas preparadas a temperatura ambiente resultaron amorfas. Ello puede ser debido a que se trabaja en condiciones fuera del equilibrio termodinámico, siendo su síntesis muy rápida y sin que se produzca una difusión efectiva que permita que los átomos puedan situarse en sus posiciones cristalográficas de red. Para favorecer la cristalización de las películas delgadas de TiO₂, las muestras se sometieron a un proceso de calcinación "*a posteriori*" que favorece la difusión de los átomos hacia sus posiciones de red y un ordenamiento de la estructura cristalina. La fase

cristalina estable a temperaturas relativamente bajas ($T < 1073$ K) es la anatasa, produciéndose una transformación de fase a rutilo cuando las temperaturas son más altas. En este capítulo se ha abordado también el estudio de la transformación anatasa/rutilo tras calcinar la muestra a más alta temperatura. Este estudio muestra que la rutilización comienza a partir de 1073 K para las películas más compactas, mientras que se requieren temperaturas más altas para las películas delgadas más porosas.

Las propiedades ópticas (determinación del índice de refracción y del coeficiente de absorción) de las películas delgadas se han analizado por medio de la espectroscopia de absorción ultravioleta-visible (UV-vis) y por elipsometría. De este estudio se deduce que las muestras preparadas mediante PECVD presentan valores de índice de refracción menores respecto de las muestras preparadas mediante IBICVD. Además, las muestras calcinadas a "*posteriori*" y preparadas calentando el portamuestras durante la deposición sufren un ligero desplazamiento aparente hacia el visible respecto a las preparadas a temperatura ambiente.

La fotoactividad de las películas delgadas de TiO₂ se ha medido en una celda fotoelectroquímica usando las películas delgadas como fotoánodo y midiendo la corriente que se produce en la celda. Los resultados se han correlacionado con las diferentes características de estructura, microestructura y textura que muestran las películas delgadas sintetizadas. Se ha puesto de manifiesto que son tres los factores que favorecen la fotoactividad de las películas delgadas de TiO₂: a) que las películas delgadas muestren como fase cristalográfica la estructura anatasa, b) que la porosidad de las películas sea alta y c) que las películas muestren un crecimiento tipo columnar.

3.2 INTRODUCCION Y OBJETIVOS.

Las propiedades ópticas y fotocatalíticas del TiO₂ se han estudiado ampliamente durante más de tres décadas debido al gran interés que despiertan estos materiales como recubrimientos ópticos (Leprince-Wang, Y. TSF-1997, Mergel, D. TSF-2000) o como materiales fotocatalíticos para diferentes aplicaciones tales como la eliminación de contaminantes (Cermenati, L. JPCB-1997, Ollis, D. TWA-1993), o la fotodisociación del agua (Back, T. JHE-2002, Uchida, H. MEA-1998 y referencias citadas en ellas). En la bibliografía científica se pueden encontrar excelentes artículos que resumen las investigaciones en este área (por ejemplo Back, T. JHE-2002, Hagfeldt, A. MCR-1995, Herrmann, J.M. CT-1995, Linsebigler, A. L. CR-1995).

Como fotocatalizador, la forma más ampliamente usada del TiO₂ es como material en forma de polvo. Sin embargo, el uso práctico de catalizadores en forma de polvo en medio líquido es problemático dado que su posterior separación y recuperación representan unas dificultades y costos que desaconsejan esta tecnología (Wang, C. PE-2002). Por esta razón, se ha optado por desarrollar fotocatalizadores de TiO₂ en forma de capa, los cuales, entre otras aplicaciones, se usan como fotoánodos en celdas fotoelectroquímicas. Estos fotoánodos de TiO₂ para celdas fotoelectroquímicas se pueden crecer térmicamente o electroquímicamente sobre láminas de titanio (Kavan, L. JEC-1993, Natarajan, C. JES-1996). Más recientemente se han preparado fotocatalizadores en forma de película delgada tanto mediante métodos de vía "húmeda" (por ejemplo, sol-gel, spray pirolisis, y técnicas relacionadas) (Chrysicopoulou, P. TSF-1998, Natarajan, C. TSF-1998) como por vía "seca" (por ejemplo, deposición física o química desde fase vapor, y otras técnicas relacionadas) (Battiston, G.A. AMCVD-1999, Ding, X.Z. TSF-2000, Okimura, K. SCT-2001). De entre estos últimos métodos de síntesis debemos mencionar de manera específica el uso de la deposición química desde fase vapor activada por plasma (PECVD) que, junto con un control de la temperatura durante la deposición (Battiston, G.A. TSF-2000, da Cruz, N.C. SCT-2000), puede hacer factible la síntesis de películas de diferentes

características y propiedades. De los dos métodos utilizados en este trabajo para la síntesis de películas delgadas de TiO₂, la PECVD es la técnica de preparación a partir de la cual se han obtenido fotocatalizadores más eficientes. Además, una ventaja adicional desde un punto de vista científico es que mediante esta técnica es posible tener un mejor control de propiedades tan importantes como el espesor, la estructura y microestructura de las películas delgadas sintetizadas. Otra ventaja del uso de estas tecnologías es que el material así sintetizado se puede caracterizar como fotoánodo en una celda fotoelectroquímica.

Estudios sistemáticos con fotocatalizadores de TiO₂ en forma de polvo han permitido establecer correlaciones entre la fotoactividad y características tales como su estructura, tamaño de partícula, área superficial, etc. (Arada, H. CPL-1984, Degan, G. JPC-1993, Montoya, I.A. CL-1992). Al contrario, a pesar del esfuerzo tan importante realizado durante los últimos años en el estudio de fotocatalizadores en forma de películas delgadas, la información sobre la influencia de características equivalentes (por ejemplo su estructura, microestructura, propiedades ópticas, etc.) en su eficiencia como fotoánodos es aún bastante escasa. Un ejemplo de este tipo de estudios se muestra en el trabajo de Takahachi y col. (Takahashi, M. TSF-2001), donde se pone de manifiesto una dependencia entre el espesor de las películas y su fotoactividad. Sin embargo, otras características tales como la porosidad, cristalinidad, etc. no se tienen en cuenta, ni en dicho trabajo ni en otros sobre películas delgadas que pueden encontrarse en la bibliografía (Yu J. TSF-2000; Alvarez-Herrero A. TSF-1999).

En este capítulo se pretende contribuir a aumentar nuestro conocimiento de los factores que controlan la fotoeficiencia de películas delgadas de TiO₂. Con este propósito, se han preparado dos tipos diferentes de películas delgadas, un primer tipo por deposición química desde fase vapor inducida por haces de iones (IBICVD) y otro, por deposición química desde fase vapor inducida por plasma (PECVD), ambas bajo diferentes condiciones. El primero de los métodos, dado que se trata de una técnica en la que el crecimiento de la capa se ve asistida por un haz de iones, genera películas delgadas muy

compactas (González-Elipe, A.R. 2003). Por el contrario, el segundo método permite la obtención de películas más porosas (Barranco, A. TSF-2001).

Las láminas delgadas obtenidas mediante estos dos métodos de preparación se han caracterizado cuidadosamente mediante las técnicas descritas en el capítulo dos, de tal forma que los datos estructurales y microestructurales obtenidos se han correlacionado con sus propiedades ópticas (índice de refracción y coeficiente de absorción) y con la fotorrespuesta medida en una celda fotoelectroquímica. Asimismo, para las películas delgadas sintetizadas se han estudiado características tales como la estructura cristalográfica, textura, microestructura y grado de no estequiometría.

Otro punto que también se trata en este capítulo es la dependencia con la temperatura de la transformación anatasa/rutilo. Para el TiO₂ en forma de polvo o másico esta transformación ocurre entre 873K y 973 K (Lobl. P. TSF-1994). Sin embargo, en el caso de materiales con pequeño tamaño de partícula en forma de láminas delgadas la transformación tiene lugar a más altas temperaturas dependiendo de las características de las muestras (Battiston, G.A. TSF-2000, Criado, J.M. TFS-1983, Martin, N. TSF-1997, Martin N. TSF-2000, Ragai, J. CS-1991). En el presente estudio de la transformación térmica anatasa/rutilo, se ha puesto de manifiesto que, en efecto, la transformación de fase tiene lugar a más altas temperaturas pero también que existe una cierta dependencia de esta temperatura con el grado de compacidad de la película delgada.

3.3 EXPERIMENTAL: Parámetros y condiciones de preparación de películas delgadas de TiO₂.

Se han preparado películas delgadas de TiO₂ mediante IBICVD y PECVD. La temperatura del sustrato durante la deposición se controló desde temperatura ambiente hasta 623 K. Las películas delgadas preparadas por PECVD usaron como gas generador de plasma O₂ o mezclas O₂/Ar (esta última condición se emplea para preparar las películas delgadas no estequiométricas). Como precursor se ha empleado el tetraisopropóxido de titanio [Ti(OC₃H₇)₄]. Debido a la pequeña tensión de vapor de este precursor, se debe calentar el recipiente que lo contiene a 313 K mientras se pasa una corriente de oxígeno como gas de arrastre. Toda la línea de conducción, así como la “ducha” que se encuentra en el interior de la cámara de deposición esta calentada a 373 K para evitar fenómenos de condensación del precursor. Bajo estas condiciones, la velocidad de crecimiento de la película delgada es aproximadamente de 4 nm·min⁻¹ para las muestras preparadas a temperatura ambiente. Cuando las muestras se preparan a más alta temperatura se observa un aumento significativo en la velocidad de deposición (llegando a un máximo entre 6-7 nm·min⁻¹).

Para la síntesis de las películas delgadas de TiO₂ preparadas por IBICVD se ha utilizado como precursor el tetracloruro de titanio (TiCl₄). El uso de este precursor no necesita de calefacción, ya que se trata de un líquido de elevada tensión de vapor y que no condensa en ninguna conducción antes de llegar al interior de la cámara. De esta manera se facilita su conducción, sin embargo demostró dejar impurezas de Cl en las muestras. Efectivamente, si bien la cantidad de precursor que se necesita para sintetizar las películas delgadas es muy pequeña, la presión no debe exceder de 1x10⁻⁵ Torr para evitar contaminación de la fuente de plasma, así como la corrosión de los sistemas de vacío. Presiones más elevadas pueden dar lugar a que en la fuente se puede depositar también TiO₂, y si la cantidad del precursor es excesiva puede llegar a aislar las partes conductoras que requiere la fuente para su buen funcionamiento, dando problemas a la hora de generar el haz de

iones. Por otro lado, como el precursor contiene una elevada cantidad de cloro, se generan subproductos gaseosos que dañan los sistemas de vacío (para evitarlo se protege la bomba turbomolecular, diluyendo los gases de salida a su través con un gas inerte, N₂ o Ar) e incluso corroer la superficie de acero de la propia cámara de UHV.

Los iones fueron acelerados con una energía cinética de 400 eV generando una densidad de corriente de $\sim 120 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, para una distancia entre la fuente y la muestra de unos 30 cm. Bajo estas condiciones la velocidad de deposición fue de $\sim 2 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$.

En este capítulo se estudian las láminas delgadas de TiO₂ preparadas por los dos métodos anteriormente citados, tanto a temperatura ambiente como calentando durante la deposición a temperaturas más altas. Las muestras preparadas a temperatura ambiente fueron sometidas a calcinación al aire durante 3 horas para modificar sus propiedades con respecto a la preparación original.

Para diferenciar las diferentes películas delgadas de TiO₂ que se han sintetizado hemos utilizado la siguiente nomenclatura: (P,I)TiO₂-T₁(T₂), donde P e I hacen referencia a los métodos de preparación por PECVD e IBICVD respectivamente, T₁ es la temperatura del portamuestras durante la preparación y T₂ es la temperatura de calcinación en aire. Esta última temperatura se escribe siempre entre paréntesis y se omite si la película delgada no se somete a un calcinación posterior después de su preparación. Por el método de PECVD se prepararon muestras de TiO₂ donde el titanio se encontraba parcialmente reducido, para ello se utilizó como gas para generar el plasma una mezcla de oxígeno y argón. Para nombrar estas películas delgadas escribimos: (P-NAr)TiO₂-T₁(T₂), donde N se refiere al porcentaje de Ar en el plasma.

El espesor de las películas delgadas varía entre 0.4 y 2 μm , un rango donde no se observa dependencia entre el espesor y la fotoeficiencia (Takahashi, M. TSF-2001).

3.4 RESULTADOS.

3.4.1 Propiedades Ópticas.

- Absorción UV-visible de películas delgadas de TiO₂.

Las propiedades ópticas de las películas delgadas de TiO₂ se han investigado en primer lugar mediante la espectroscopia de absorción UV-vis. La parte izquierda de la figura 3.1 muestra los espectros correspondientes a películas preparadas por IBICVD a temperatura ambiente que se han calcinado más tarde al aire a las temperaturas indicadas [(I)TiO₂-298(473)(673)(873)]. Los espectros son de buena calidad óptica como lo demuestran la aparición de una serie de oscilaciones bien definidas que son el resultado de fenómenos de interferencia producidos entre el haz incidente y la porción de éste reflejada en la intercara capa/sustrato. La amplitud de las oscilaciones es tanto mayor cuanto mayor es la diferencia del índice de refracción entre la lámina y el sustrato (Swanepoel, R.J. PE-1983). A partir de estos patrones de interferencia, es posible estimar tanto el espesor como el índice de refracción de las películas. Del espectro de la muestra (I)TiO₂-298 podemos deducir que el espesor de la capa original es de 920 nm y que el índice de refracción es de 2.3. En las muestras calcinadas a 673K y 873 K se produce una degradación de los patrones de interferencia (una pérdida de intensidad en las bandas) que puede ser interpretado en términos de dispersión de luz en los dominios bien cristalizados que se desarrollan en estas muestras y/o en los poros formados después del calentamiento (Battiston, G.A. TSF-2000, Martin, N. TSF-1997, Martin, N. TSF-2000) (ver sección 3.4.3 y 3.4.2 donde se describe el comportamiento de cristalización y microestructura de estas muestras).

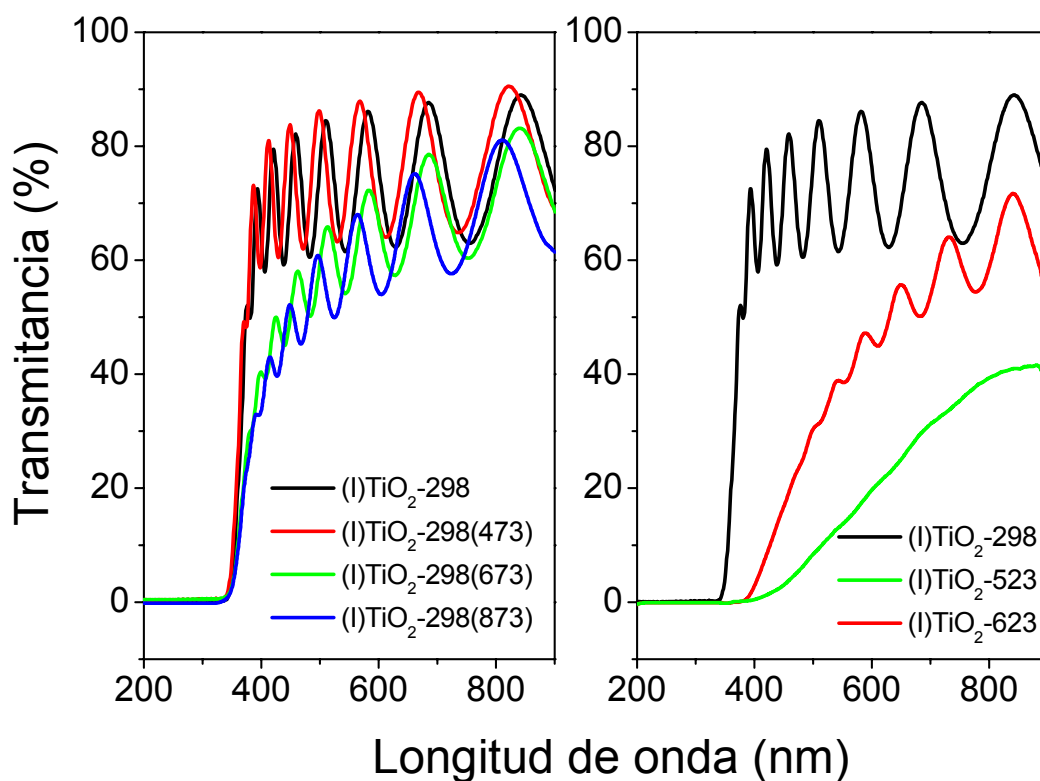


Fig. 3.1.- Espectro de absorción UV-vis de las películas delgadas de TiO₂ indicadas; (Izquierda) muestras preparadas por IBICVD a temperatura ambiente y calentadas a la temperatura indicada; (derecha) muestras preparadas por IBICVD a la temperatura indicada.

Es importante insistir en que la pérdida de transmitancia en el rango espectral comprendido entre 350-600nm para las muestras calcinadas no se debe a procesos de absorción sino a fenómenos de dispersión de luz.

La parte derecha de la figura 3.1 muestra una serie de espectros de películas delgadas de TiO₂ preparadas mediante IBICVD mientras se calentaba el portamuestras durante la preparación a 523 K y 623 K. Es interesante mencionar que las muestras preparadas a temperatura ambiente [(I)TiO₂-298] y a 523 K [(I)TiO₂-523] eran amorfas, mientras que la preparada a 623 K fue cristalina (ver sección 3.4.3). De forma similar a lo discutido anteriormente, se puede atribuir la degradación de los patrones de interferencia observada para las muestras (I)TiO₂-523 y (I)TiO₂-623 a fenómenos de dispersión de luz en las partículas que forman la película.

El mismo tipo de caracterización se ha realizado para las películas delgadas de TiO₂ preparadas por PECVD. En la figura 3.2 se muestran una serie de espectros de absorción UV-vis para películas delgadas preparadas por PECVD. La parte de la izquierda corresponde a las muestras (P)TiO₂-298 y (P)TiO₂-523. Esta última capa fue cristalina (ver sección 3.4.3, caracterización por XRD), y la degradación de los patrones de interferencia y la pérdida de transmitancia que se observan se atribuyen, al igual que las películas preparadas por IBICVD, a fenómenos de dispersión de luz. Para la película preparada a temperatura ambiente, se estima un espesor de 750 nm y un índice de refracción de 2.05. Los espectros de las películas delgadas preparadas a temperatura ambiente y calcinadas posteriormente a diferentes temperaturas no se presentan porque el tratamiento térmico produce una degradación parcial de la capa y una cierta delaminación de la misma cuando el sustrato es cuarzo. Puede, con carácter general, concluirse que el método de PECVD genera películas delgadas con peor adherencia que las preparadas por IBICVD. Ello se debe, probablemente, a que por este último método la asistencia de haces de iones durante el crecimiento de la capa favorece una mejor adherencia sobre el sustrato al provocar una cierta mezcla de fases en la intercara capa/sustrato

En la parte de la derecha de la figura 3.2 se comparan los espectros de películas delgadas de óxido de titanio preparadas a 523 K utilizando una mezcla de O₂ + Ar con un enriquecimiento progresivo de Ar como gas generador del plasma. Este protocolo experimental produce películas delgadas de óxido de titanio no estequiométricas (TiO_{2-x}). Los espectros de las muestras preparadas con 75 y 85 % de Ar son muy similares (excepto en el número de oscilaciones que está relacionado directamente con el espesor de la capa) a los espectros de la muestra preparada con O₂ puro como gas plasmógeno. Por el contrario, la transmitancia de la muestra preparada con un 90 % de Ar es muy baja en el rango de longitudes de onda estudiadas. Estas cuatro muestras fueron cristalinas, pero fueron completamente diferentes a simple vista. Las tres primeras muestras fueron parcialmente transparentes, presentando un aspecto “lechoso” cuando se examinaron a ángulo rasante. Sin embargo, la muestra preparada con un 90% de Ar presenta un intenso color azul, que es

indicativo del elevado grado de no estequiometría que presenta. Para las películas delgadas preparadas con un 90% y 100% de Ar se han realizado estudios mediante espectroscopia de retrodispersión Rutherford (RBS) y también por espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS) limpiando la superficie con un desbastado con iones Ar⁺. Estos análisis pusieron de manifiesto que, para la película con un 90% de Ar, la cantidad de C en la capa fue muy pequeña no pudiendo explicar el aspecto coloreado que presentan. Lo contrario le ocurre a la muestra preparada sólo con un plasma de Ar. Según su análisis por XPS y RBS su composición es el de una película delgada mezcla de óxido de titanio y carbono. Su espectro UV-vis muestra una absorción incluso mayor que la de la muestra preparada con un 90% de Ar, presentando la capa a simple vista un color gris intenso. Esta capa no presenta picos de difracción ni fotoactividad alguna.

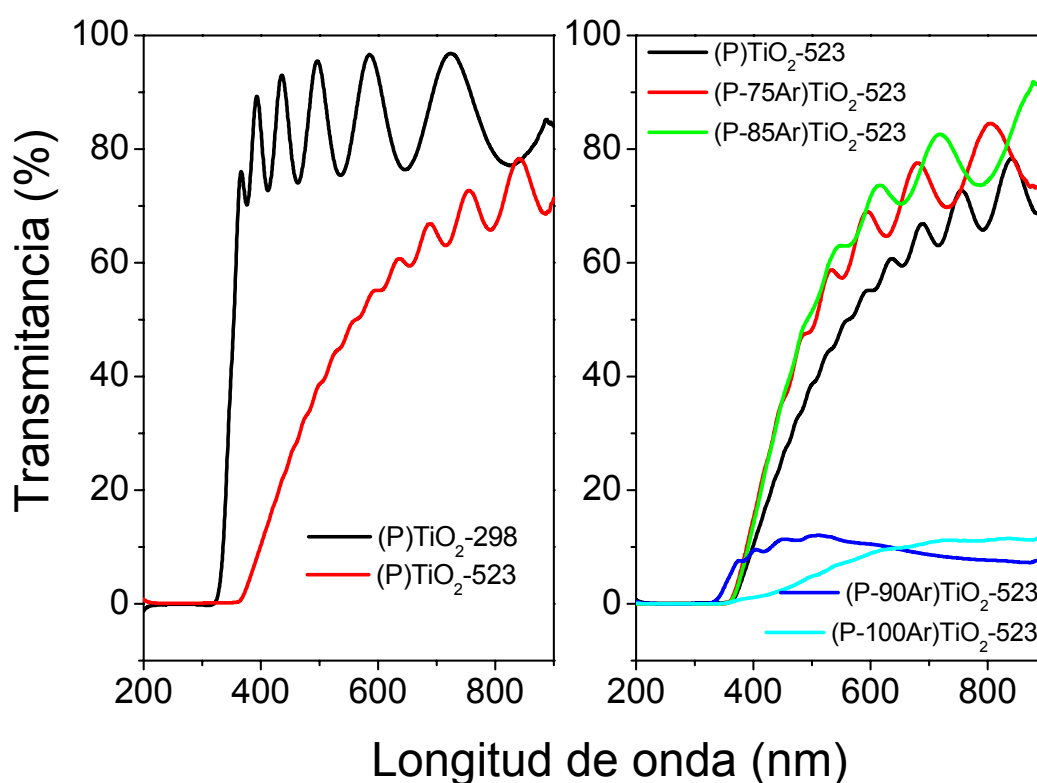


Fig. 3.2.- Espectro de absorción UV-vis de las películas delgadas de TiO₂ indicadas; (Izquierda) muestras preparadas por PECVD a temperatura ambiente y a 523 K; (derecha) muestras preparadas por PECVD a 523 K con una cantidad creciente de Ar en el gas utilizado para generar el plasma.

A partir del análisis de los espectros de absorción UV-vis se puede determinar el índice de refracción de las capas (Swanepoel, R.J. PE-1983; capítulo 2) y el valor del umbral de absorción aparente (Serpone, N JFC-1995). Los valores de los índices de refracción, se discutirán al final del apartado dedicado al estudio de las propiedades ópticas donde se compararán con los valores obtenidos por elipsometría. Ahora, se centrará la discusión en los valores de los umbrales de absorción aparente de las capas.

En la figura 3.3 se muestran las representaciones de la magnitud definida como $A(h\nu)^{1/2}$ frente al valor $h\nu$ para las muestras preparadas por IBICVD. Así que, por extrapolación a cero se puede determinar el valor del umbral de absorción en cada caso. En la figura se pone de manifiesto que un aumento de temperatura produce una disminución del valor del umbral de absorción aparente, tanto para las muestras calentadas durante la deposición de la capa, como para las calcinadas “*a posteriori*”.

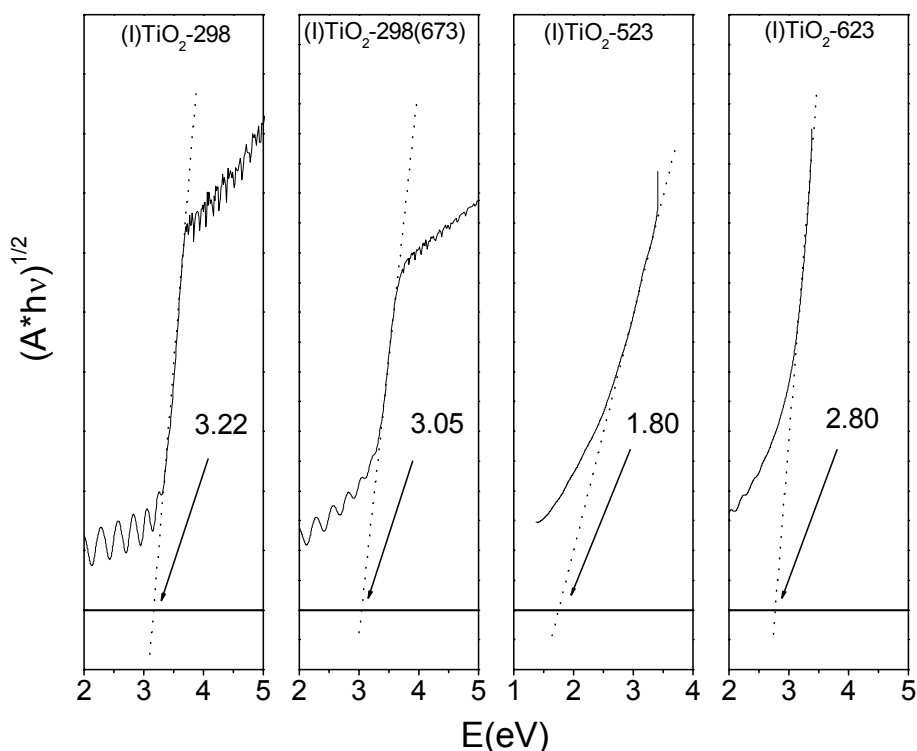


Fig. 3.3.- Representación de $(A*hv)^{1/2}$ frente $h\nu$ para las muestras indicadas preparadas mediante IBICVD.

En la figura 3.4 se muestra el procedimiento para determinar el umbral de absorción aparente para las muestras preparadas por PECVD determinado por extrapolación a cero de la representación de $A(h\nu)^{1/2}$ frente a $h\nu$. Cuando la muestra se calcinó a temperaturas más elevadas, debido a la mala adherencia de las películas de TiO₂ sobre los sustratos de cuarzo, no se pudo medir su espectro de absorción ultravioleta ni, por tanto, determinar el valor del umbral de absorción aparente. El hecho de calentar durante la preparación provoca, al igual que en las muestras preparadas mediante IBICVD, una disminución en el valor el umbral de absorción aparente.

Comparando las figuras 3.3 y 3.4 se pone de manifiesto que el umbral de absorción para la muestra (P)TiO₂-298 es mayor que el de su análoga preparada por IBICVD.

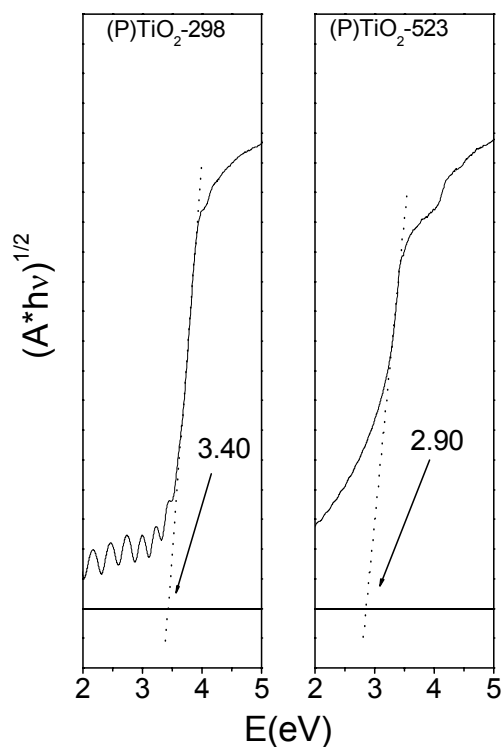


Fig. 3.4.- Representación de $(A \cdot h\nu)^{1/2}$ frente $h\nu$ para las muestras indicadas preparadas mediante PECVD

En la figura 3.5 aparecen recogidas las representaciones para determinar el umbral de absorción aparente para las muestras preparadas por

PECVD usando mezclas de Ar + O₂ como gas plasmógeno. En todos los casos los valores del umbral de absorción fueron inferiores al de capas de TiO₂ estequiométrico.

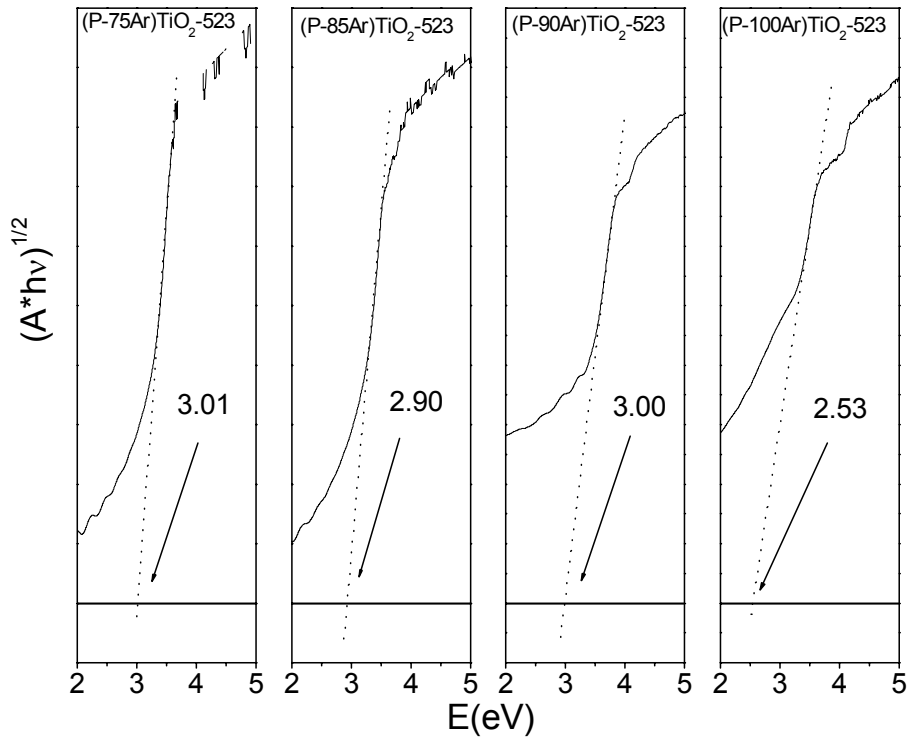


Fig. 3.5.- Representación de $(A \cdot hv)^{1/2}$ frente hv para las muestras indicadas preparadas mediante PECVD utilizando mezclas O₂ + Ar como gas plasmógeno.

Como resumen de todos estos análisis, la tabla 3.1 recoge el conjunto de valores de los umbrales de absorción para las distintas muestras. Parece ser que la existencia de no estequiometría en la capa y el calentamiento favorecen el desplazamiento de las posiciones del umbral de absorción hacia valores de energía menores.

Tabla 3.1.- Valores de los umbrales de absorción aparentes de películas delgadas de TiO₂ para las muestras indicadas.

Muestra	Eg (eV) (UV-vis)
(I) TiO ₂ -298	3.22
(I) TiO ₂ -298(673)	3.05
(I) TiO ₂ -523K	1.80
(I) TiO ₂ -623K	2.80
(P) TiO ₂ -298	3.40
(P) TiO ₂ -298(623)	delaminación
(P) TiO ₂ -523K	2.90
(P-75Ar) TiO ₂ -523K	3.01
(P-85Ar) TiO ₂ -523K	2.90
(P-90Ar) TiO ₂ -523K	3.00
(P-100Ar)TiO ₂ -523K	2.53

- Análisis por elipsometría espectroscópica de películas delgadas de TiO₂.

El estudio de las propiedades ópticas de películas delgadas de TiO₂ se completó con medidas de espectroscopía elipsométrica sobre una serie de muestras seleccionadas.

Se han analizado muestras preparadas por IBICVD a temperatura ambiente y que posteriormente se han calcinado a 673K y por PECVD a temperatura ambiente y posteriormente calcinadas a 623K. En ambos casos las láminas de TiO₂ se depositaron sobre Si (100), observándose que las muestras preparadas por PECVD a temperatura ambiente y posteriormente calcinadas no presentan fenómenos de delaminación. Las muestras preparadas calentando durante la preparación no pudieron medirse ya que en estas muestras el efecto de la dispersión de luz es mayor que en las películas preparadas a temperatura ambiente y posterior calcinación. Tal y como ocurre con el tratamiento de Swanepoel, en este caso tampoco se puede utilizar la elipsometría para la determinación de parámetros ópticos ya que los parámetros experimentales que se miden por elipsometría no se ajustan por ninguna simulación razonable para estas películas delgadas. En elipsometría el análisis de los parámetros ópticos se hace haciendo simulaciones (por ejemplo, empleando la ley de dispersión de Cauchy), que permitan ajustar los

parámetros matemáticos medidos, cambiando el espesor y el índice de refracción de la capa. Cuando la simulación se ajusta a los valores experimentales medidos obtenemos el valor de espesor e índice de refracción de la película analizada. En el caso de las muestras que dispersan la luz (es decir, la que se prepararon calentando el portamuestras durante la deposición) los parámetros experimentales obtenidos no se ajustaban a ninguna simulación, y si lo hacían, los valores de espesor e índice de refracción no eran valores coherentes.

En la figura 3.6 se muestra un ejemplo de la dependencia de **n** y **k** respecto de la longitud de onda para muestras preparadas por PECVD e IBICVD. Los valores del índice de refracción para estas dos muestras a temperatura ambiente y calcinada a 673 K (IBICVD) y 623 K (PECVD) medidos a 550 nm aparecen recogidos en la tabla 3.2 donde se comparan con los valores obtenidos por UV-vis para esas mismas muestras.

El hecho más importante es que las películas preparadas por IBICVD presentan valores de índice de refracción considerablemente más altos que las preparadas por PECVD, un hecho que debe asociarse con las características del propio procedimiento de síntesis de las películas delgadas.

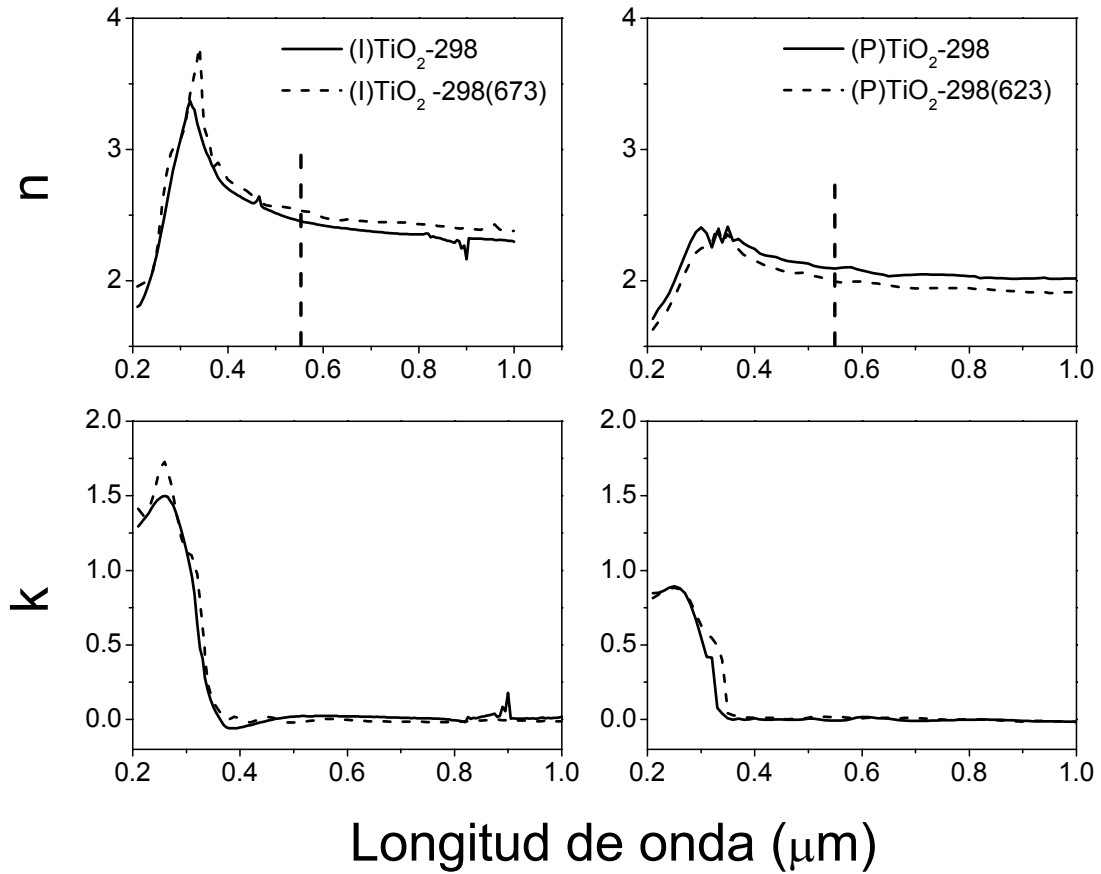


Fig. 3.6.- Representación de las funciones n y k frente a la longitud de onda determinada por elipsometría para las muestras: (izquierda) (I)TiO₂-298, (I)TiO₂-298(673) y (derecha) (P)TiO₂-298, (P)TiO₂-298 (623).

Tabla 3.2.- Valores de índices de refracción películas delgadas de TiO₂ para las muestras seleccionadas.

Muestra	n($\lambda=550\text{nm}$) Elipsometría	n($\lambda=550\text{nm}$) UV-vis
(I) TiO ₂ -298	2.456	2.30
(I) TiO ₂ -298(673)	2.539	2.35
(I) TiO ₂ -523K	**	*
(I) TiO ₂ -623K	**	*
(P) TiO ₂ -298	2.09	2.05
(P) TiO ₂ -298(623)	2.00	delaminación
(P) TiO ₂ -523K	**	*
(P-75Ar) TiO ₂ -523K	**	*
(P-85Ar) TiO ₂ -523K	**	*
(P-90Ar) TiO ₂ -523K	**	*
(P-100Ar)TiO ₂ -523K	**	*

*Al preparar calentando las capas, éstas cristalizan con un tamaño de partícula grande lo que provoca fenómenos de dispersión de luz en la zona visible. Este hecho es incompatible con el método de Swanepoel para determinar índices de refracción.

** Igualmente, fue imposible el análisis por elipsometría para estas muestras ya que al usar una simulación basada en la ley de Cauchy no se puede ajustar la regresión.

En el método IBICVD, a medida que va creciendo la capa, su crecimiento se va asistiendo por medio del bombardeo de un haz de iones. El impacto de los iones del haz sobre la película delgada hace que ésta sea más compacta y más densa, dando lugar a películas muy planas y poco rugosas (González-Elipe, A.R. 2003). Por ello, las películas obtenidas por este procedimiento presentan un índice de refracción más elevado que por PECVD. También cabe mencionar que, para todas las muestras, el índice de refracción medido por elipsometría o mediante UV-vis es muy similar, aunque el valor determinado por elipsometría es siempre ligeramente superior al calculado por UV-vis.

En la figura 3.6 también se recoge la evolución de los valores del coeficiente extinción (proporcional al coeficiente absorción) en función de la longitud de onda. El TiO₂ absorbe en la región del ultravioleta, observándose un ligero desplazamiento hacia el visible (comparar la línea de puntos con la continua) cuando se calcinan las muestras a 673 K (IBICVD) o 623 K (PECVD). Un aumento del tamaño de dominio cristalino (sección 3.4.3) debido al

calentamiento de la muestra puede ser la causa del desplazamiento hacia el visible que experimenta el coeficiente de extinción. Este hecho es coherente con los valores obtenidos para los umbrales de absorción aparentes recogidos en la tabla 3.1, que también disminuyen al calentar la muestra.

3.4.2 Propiedades Microestructurales.

- *Microestructura de películas delgadas de TiO₂ preparadas por IBICVD. Estudio mediante SEM y AFM.*

El estudio de la microestructura de las películas delgadas es crítico tanto por su influencia sobre las propiedades ópticas de las capas como en relación con el comportamiento fotocatalítico de películas delgadas de TiO₂. Por consiguiente, se ha llevado a cabo un examen exhaustivo de la microestructura de estas capas preparadas según diferentes protocolos mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). La figura 3.7 muestra las imágenes SEM (de la superficie y de su perfil) de películas delgadas de TiO₂ preparadas por IBICVD a temperatura ambiente [(I)TiO₂-298] y calcinadas 673 K [(I)TiO₂-298(673)]. Estas películas son compactas, homogéneas y carentes de porosidad. No obstante, el calentamiento de estas muestras provoca la aparición de grietas en la superficie de las muestras. Es de resaltar que el valor del espesor de la película, estimado a partir de la imagen SEM (~1000 nm), es similar al determinado por espectroscopía UV-vis (sección 3.4.1).

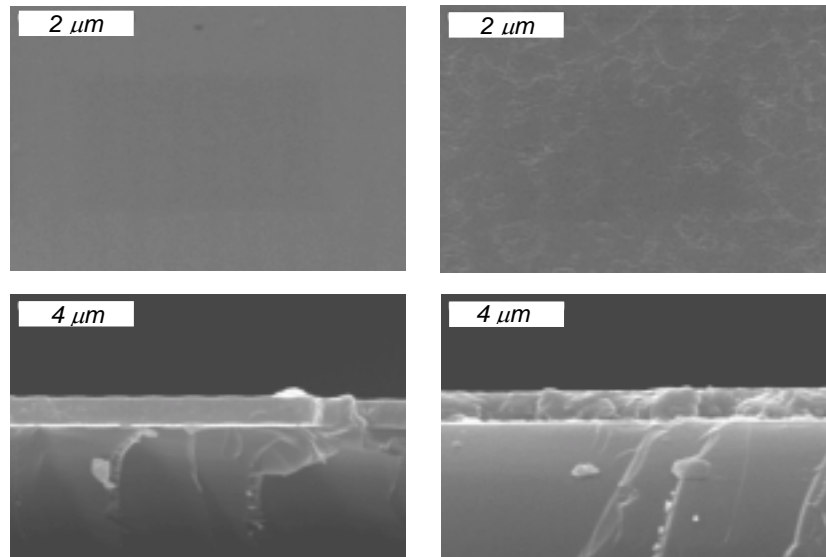


Fig. 3.7.- Imágenes SEM (superficial y perfil) de películas delgadas preparadas por IBICVD: (izquierda) (I)TiO₂-298; (derecha) (I)TiO₂-298(673).

En la figura 3.8 se recogen las imágenes SEM (de la superficie y de su perfil) de las películas delgadas de TiO_2 preparadas por IBICVD calentadas a 523 K [(I)TiO₂-523] y a 623 K [(I)TiO₂-623] durante el proceso de preparación. En dichas imágenes se pueden observar cristales muy bien definidos y altamente empaquetados, indicando que aunque se desarrolla una cierta rugosidad superficial y empieza a formarse un tipo de columnas poco definidas, las películas son aún bastantes compactas.

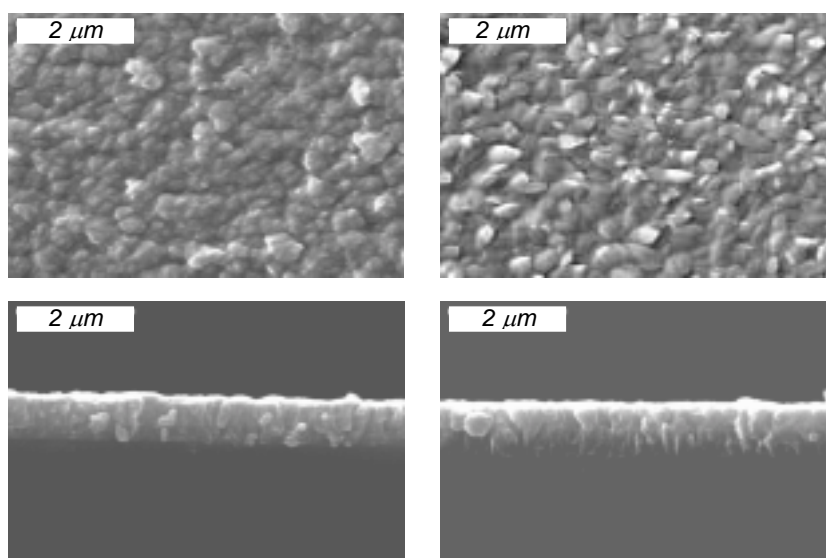


Fig. 3.8.- Imágenes SEM (superficial y perfil) de películas delgadas preparadas por IBICVD: (izquierda) (I)TiO₂-523; (derecha) (I)TiO₂-623.

El aumento de la rugosidad superficial que experimentan las películas cuando son sometidas a calentamiento o se preparan calentando se puede apreciar en la figura 3.9 que recoge las imágenes topográficas de AFM de la superficie de las muestras (I)TiO₂-298 y (I)TiO₂-298(673). Por lo general un aumento de la temperatura en las películas provoca un aumento de la rugosidad superficial determinada por AFM. Así, los valores de rugosidad media superficial RMS deducidos de las imágenes de AFM son 0.13 nm para la película delgada preparada a temperatura ambiente (Fig. 3.9, izquierda) y de 0.25 nm para la misma película calentada a 673 K (Fig. 3.9, derecha).

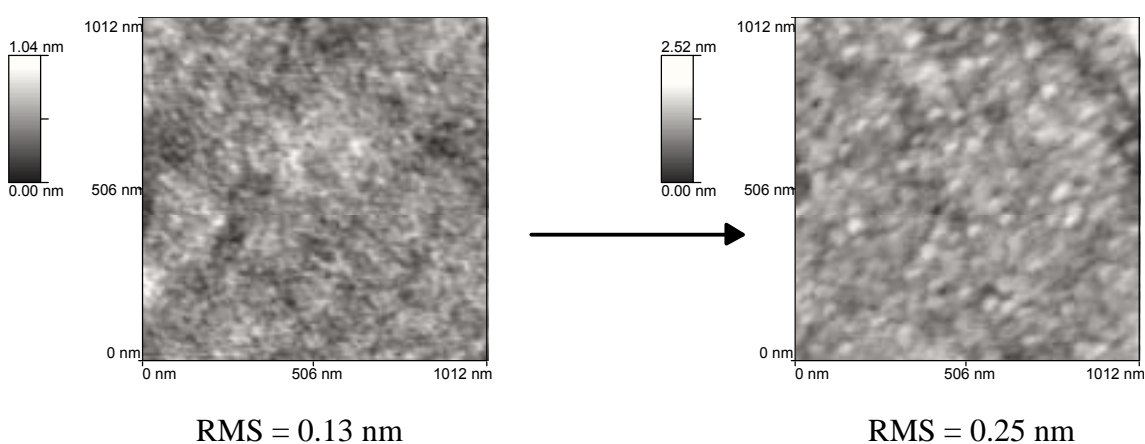


Fig. 3.9.- Imágenes topográficas de AFM de capas de TiO₂ preparadas por IBICVD: (izquierda) (I)TiO₂-298 y (derecha) (I)TiO₂-298(673).

- *Microestructura de películas delgadas de TiO₂ preparadas por PECVD. Estudio mediante SEM.*

En general, las muestras preparadas por PECVD (Fig. 3.10, 3.11 y 3.12) son menos compactas que las preparadas mediante asistencia de iones. La muestra (P)TiO₂-298 no presenta una estructura bien definida, aunque es más heterogénea que su equivalente preparada por IBICVD (Fig. 3.10, izquierda). Al calentar la muestra (P)TiO₂-298 a 623 K, al igual que ocurre con la muestra por IBICVD equivalente, se generan grietas en el conjunto de la muestra. En este caso la ruptura es mucho más importante, lo que confirma que las películas delgadas preparadas por PECVD son menos compactas si se comparan con las muestras preparadas por IBICVD. Esta muestra [(P)TiO₂-

298(623), Fig. 3.10 centro] desarrolla aglomerados en forma de columnas bien definidas. Por lo tanto se puede considerar que las películas originales tienen una considerable microporosidad difícilmente detectable por SEM. Esta microporosidad tiende a colapsar bajo calentamiento.

De la misma manera que para las muestras preparadas por IBICVD, para las películas delgadas preparadas por PECVD también se observa que los valores de espesor de las películas estimados a partir de las imágenes SEM son similares a los determinados por espectroscopía UV-vis. Así, por ejemplo, la muestra (P)TiO₂-298 presenta un valor de espesor estimado por SEM de ~775 nm, muy cercano al calculado por espectroscopía UV-visible (750nm, sección 3.4.1).

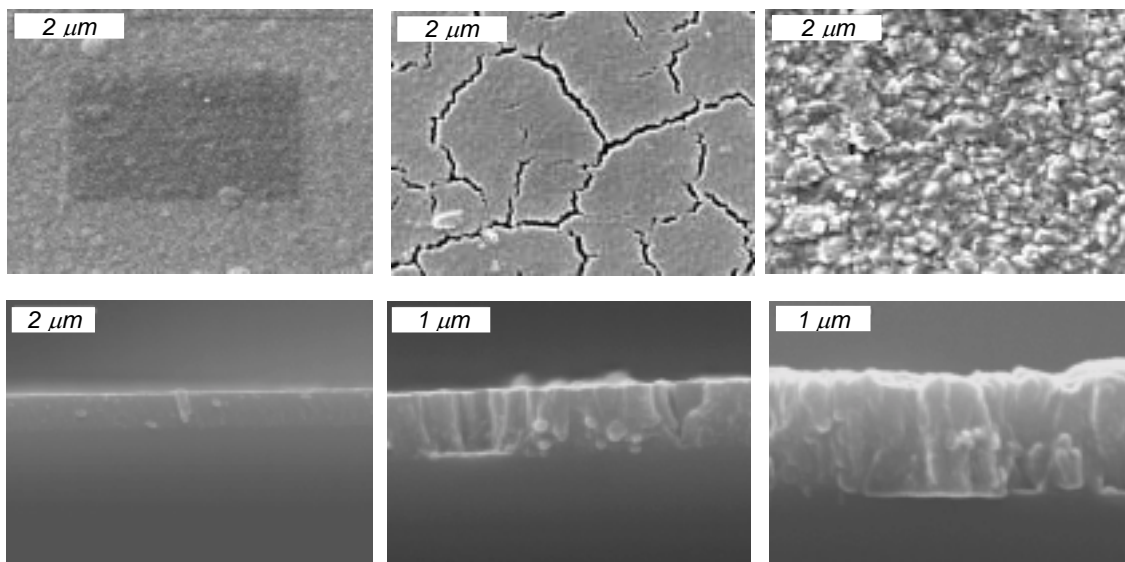


Fig. 3.10.- Imágenes SEM (superficial y perfil) de películas delgadas preparadas mediante PECVD: (izquierda) (P)TiO₂-298; (centro) (P)TiO₂-298(623); (derecha) (P)TiO₂-523.

Por otro lado, es de destacar la microestructura de la muestra (P)TiO₂-523 (Fig. 3.10,derecha), que presenta una microestructura relativamente abierta, que se caracteriza por pequeñas partículas agregadas que forman columnas con poros y huecos entre ellas.

Las muestras preparadas por PECVD a 523 K con una mezcla de Ar y O₂ en el plasma presentan una microestructura columnar altamente porosa de

rasgos muy bien definidos. En la figura 3.11 se presentan las imágenes SEM de capas preparadas con un gas de plasma que contiene un 85% y un 75% de Ar. Para comparar se presenta también de la muestra (P)TiO₂-523 (derecha). Las muestras preparadas con Ar desarrollan columnas muy delgadas, regulares y bien definidas, indicando que el Ar favorece el desarrollo de microestructuras columnares de carácter regular.

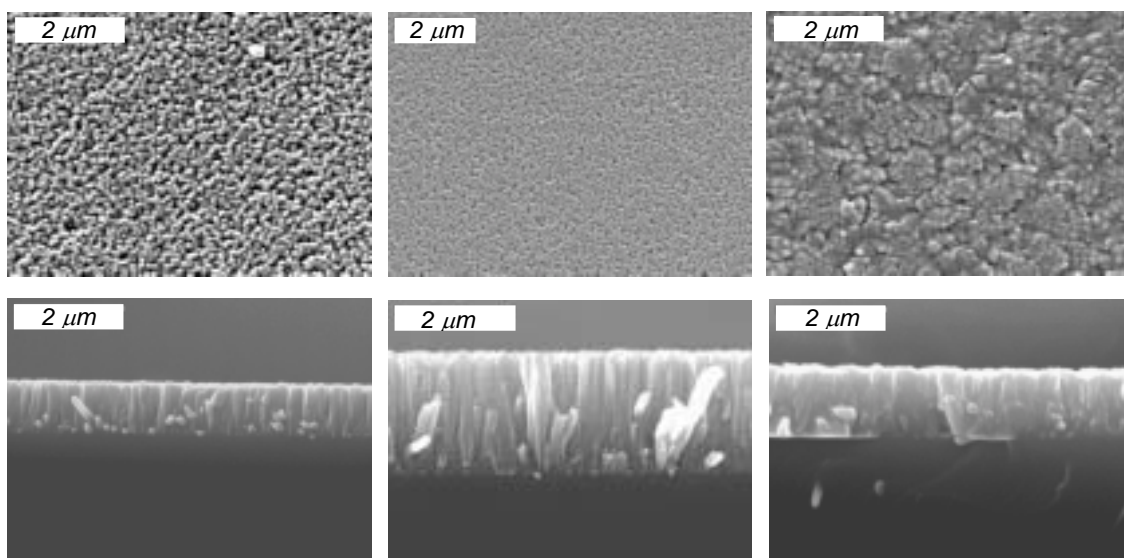


Fig. 3.11.- Imágenes SEM (superficial y perfil) de películas delgadas preparadas mediante PECVD: (izquierda) (P-85Ar)TiO₂-523; (centro) (P-75Ar)TiO₂-523; (derecha) (P)TiO₂-523.

La figura 3.12 muestra las películas delgadas preparadas por PECVD con un 90% y un 100% de Ar como gas generador de plasma. El exceso de Ar en el proceso de formación de las películas cambia la microestructura, perdiéndose la forma columnar de las mismas, sobre todo para la preparada con un 100% de Ar como gas de plasma. La muestra (P-90Ar)TiO₂-523, cuyas columnas no están tan bien definidas como las análogas a 75% y 85% de Ar, sigue manteniendo un cierto crecimiento columnar así como una forma definida de sus aglomerados. Sin embargo, la muestra (P-100Ar)TiO₂-523 es totalmente homogénea no pudiéndose distinguir detalles bien definidos en la capa vista de perfil. Ello se debe a su pequeño espesor (velocidad de crecimiento muy lenta) y a que en realidad esta película es una mezcla de óxido de titanio (no cristalino y subestequiométrico) y carbono, tal y como se ha puesto de manifiesto mediante su análisis mediante XPS y RBS.

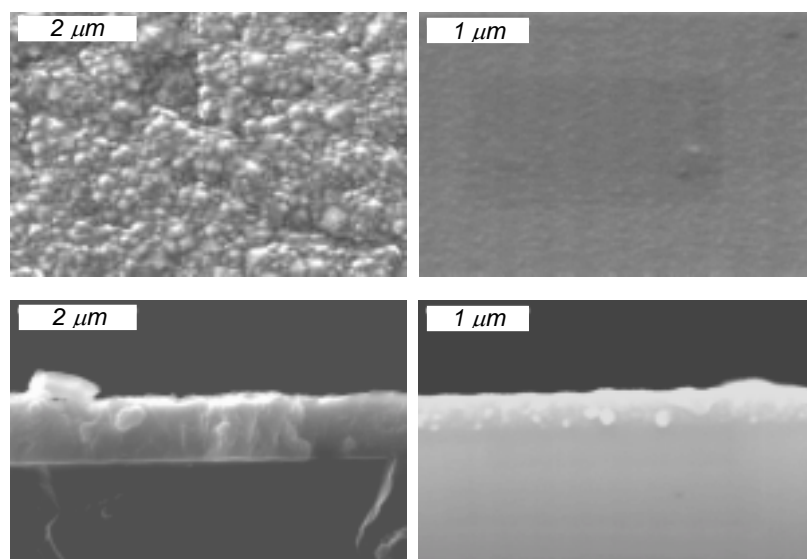


Fig. 3.12.- Imágenes SEM (superficial y perfil) de películas delgadas preparadas mediante PECVD: (izquierda) (P-90Ar)TiO₂-523; (derecha) (P-100Ar)TiO₂-523.

3.4.3 Propiedades Estructurales.

- *Estudio de la estructura cristalina de películas delgadas de TiO₂ mediante XRD.*

La estructura cristalina de las diferentes películas delgadas de TiO₂ se ha analizado mediante difracción de rayos X (XRD) y por espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (FT-IR) (Apéndice A). En este apartado se discuten los resultados obtenidos mediante XRD. La figura 3.13 muestra los diagramas de difracción para distintas muestras preparadas por IBICVD y PECVD. Las muestras (I)TiO₂-298 y (I)TiO₂-523 son amorfas, como demuestra la ausencia de picos en el difractograma, llegando a cristalizar en estructura anatasa cuando se calientan a 673 K. La muestra (I)TiO₂-623 también desarrolla dicha estructura, aunque los picos de difracción son mucho más anchos, lo que indica que esta película presenta una pobre cristalinidad. En la figura 3.13 se presentan también los difractogramas de películas delgadas preparadas por PECVD. La muestra (P)TiO₂-298 es amorfa y cristaliza en la estructura anatasa cuando ésta se calienta a 623 K. La muestra preparada

calentado el sustrato durante la preparación [(P)TiO₂-523] también se caracteriza por desarrollar esta estructura, pero con picos mucho más agudos que en su análoga por IBICVD. La figura 3.13 también recoge los diagramas de las muestras de TiO₂ preparadas por PECVD a 523 K con mezclas de O₂ + Ar en el gas generador del plasma. A diferencia de la muestra (P-100Ar)TiO₂-523 (que es amorfa), las demás películas delgadas son cristalinas y presentan estructura anatasa.

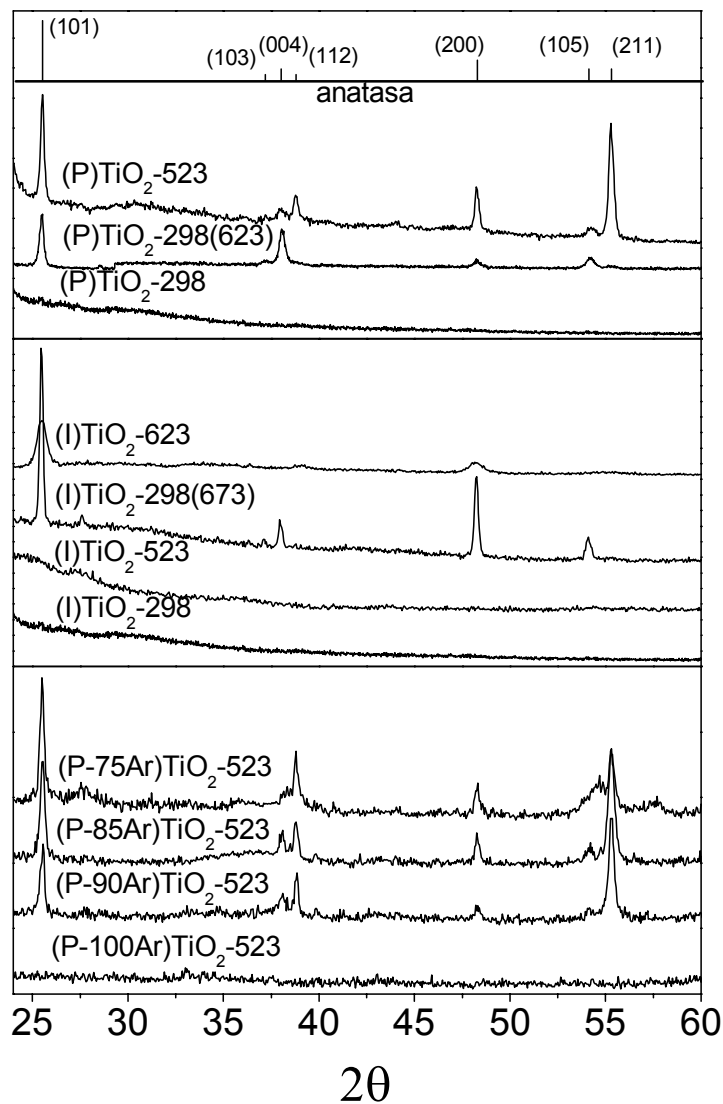


Fig. 3.13.- Diagramas de XRD de películas delgadas de TiO₂ preparadas de acuerdo con los siguientes protocolos: (arriba) muestras (P)TiO₂-298, (P)TiO₂-298(623) y (P)TiO₂-523; (centro) muestras (I)TiO₂-298, (I)TiO₂-523, (I)TiO₂-298(673) y (I)TiO₂-623; (abajo) muestras (P-100Ar)TiO₂-523, (P-90Ar)TiO₂-523, (P-85Ar)TiO₂-523 y (P-75Ar)TiO₂-523. El perfil de intensidades de los picos de la estructura anatasa policristalina se incluyen para comparar.

El tamaño de dominios cristalinos en las diferentes muestras se ha determinado usando la fórmula de Scherrer aplicada al pico de difracción (101)(Azaroff L. V. Elements of X-ray Crystallography-1968). En la tabla 3.3 aparecen recogidos los valores de tamaño de dominio cristalino calculado para las diferentes muestras. Como se ha indicado, tanto las muestras preparadas por IBICVD como por PECVD sin calentar el portamuestras son amorfas. Las muestras preparadas por IBICVD desarrollan picos más agudos y, en consecuencia, un mayor tamaño de partícula, cuando se calcina posteriormente (muestra (I)TiO₂-298(673), 52.8nm). El tamaño de sus dominios cristalinos es mayor que el de las películas preparadas calentando durante la deposición (muestra (I)TiO₂-623, 23.5nm). La muestra preparada mediante PECVD calentando el sustrato [(P)TiO₂-523, 260.1nm] desarrolla los picos más agudos y, por lo tanto, un mayor tamaño de partícula. Este tamaño es mayor que cuando la muestra (P)TiO₂-298 (amorfa) se calcina a 623 K [(P)TiO₂-298(623), 107.1nm]. Finalmente, todas las muestras preparadas con diferentes cantidades de Ar en el gas plasmógeno, salvo (P-100Ar)TiO₂-523, presentan un tamaño de dominio cristalino muy parecido, en torno a los 95 nm.

Tabla 3.3.- Tamaños de dominios cristalinos determinados por el método de Scherrer para las diferentes muestras.

Muestra	Tamaño del cristal (nm)
(I) TiO ₂ -298	Amorfa
(I) TiO ₂ -523	Amorfa
(I) TiO ₂ -298(673)	52.8
(I) TiO ₂ -623	23.5
(P) TiO ₂ -298	Amorfa
(P) TiO ₂ -298(623)	107.1
(P) TiO ₂ -523	260.1
(P-75Ar) TiO ₂ -523	93.5
(P-85Ar) TiO ₂ -523	96.4
(P-90Ar) TiO ₂ -523	95.7
(P-100Ar) TiO ₂ -523	amorfa

En películas delgadas es frecuente la ausencia de algunos de los picos de difracción que caracterizan a muestras policristalinas o el aumento de intensidad de alguno de esos picos con respecto de otros. Esto es debido a que midiendo los diagramas de XRD con una configuración “Bragg-Brentano”

solamente se ponen de manifiesto aquellos planos que son paralelos a la superficie de la muestra y a que éstas pueden estar texturadas. Se entiende como tales, películas que presentan una orientación preferencial de algunos de los planos cristalográficos. La estimación del grado de texturación de muestras se puede analizar haciendo uso de los “coeficientes texturales” que nos dan una estimación del grado de orientación preferencial de los distintos planos cristalográficos. Dichos coeficientes pueden ser determinados de acuerdo con la fórmula (Jiménez, V.M. TSF-1999):

$$T(hkl) = \frac{I(hkl)/I_o(hkl)}{1/n \sum [I(hkl)/I_o(hkl)]}$$

donde $I(hkl)$ e $I_o(hkl)$ son las intensidades relativas al pico más intenso del pico de difracción correspondiente al plano (hkl) , en la muestra y en la referencia policristalina desorientada, respectivamente. La suma se extiende a tantas reflexiones, n , como sea posible. Cuando el parámetro $T(hkl)$ es menor que uno para un plano determinado, quiere decir que está menos desarrollado que en el material de referencia y al contrario, cuando es mayor que uno. Los valores de los coeficientes texturales determinados para las muestras que están siendo objeto de estudio en esta memoria se muestran en la figura 3.14. Una primera valoración de esta figura indica que las muestras preparadas por IBICVD presentan un crecimiento preferencial del plano (101) [las muestras (I)TiO₂-623 y TiO₂-298(673) presentan un coeficiente textural $T(101)$ por encima de la unidad]. Además, la película calentada posteriormente a 673 K presenta una textura preferencial según la dirección $[200]$. A diferencia de las muestras preparadas por IBICVD, las películas delgadas preparadas por PECVD presentan una textura preferencial de acuerdo con la dirección $[004]$, cuando la muestra preparada a temperatura ambiente se calcina a 623 K y una textura preferencial de acuerdo con las direcciones $[112]$ y $[211]$, cuando la película se prepara calentando el portamuestras durante la deposición. Estas orientaciones preferenciales de ciertos planos cristalográficos determinados mediante XRD se discutirán más adelante relacionándolos con resultados obtenidos por FT-IR (Apéndice A).

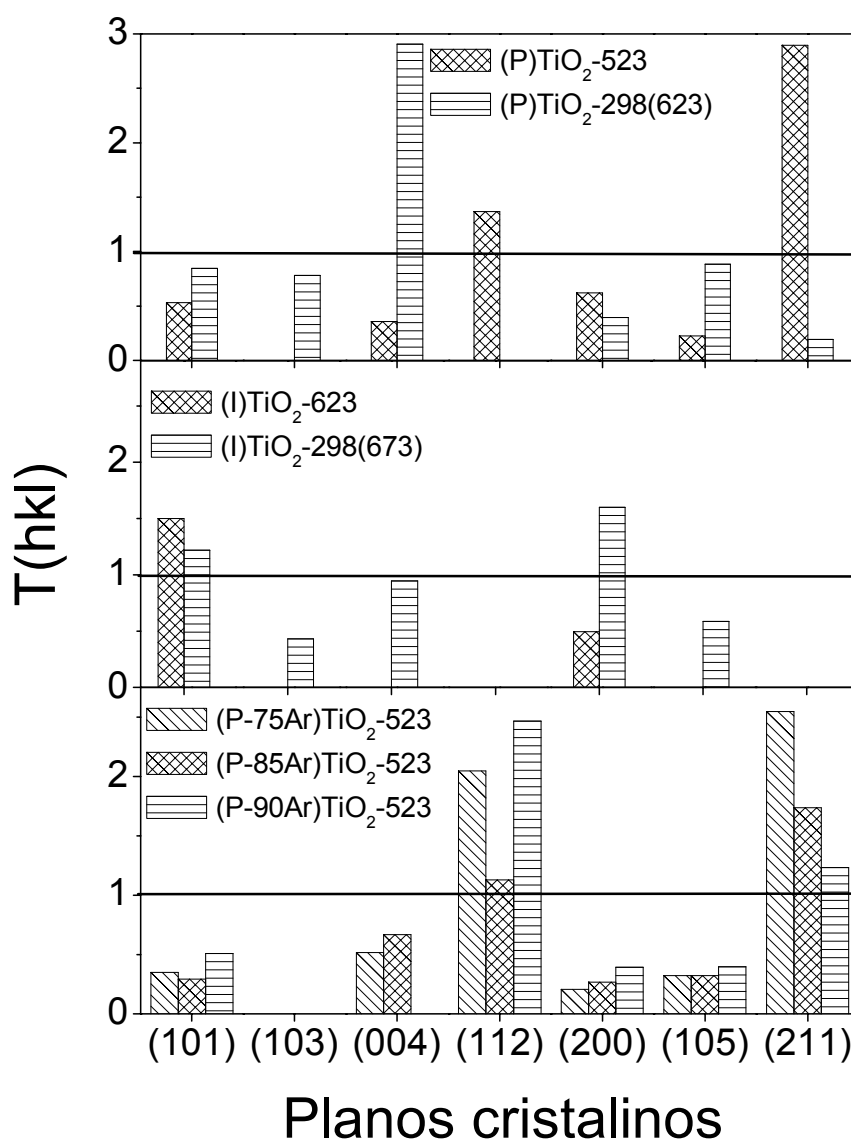


Fig. 3.14.- Coeficientes texturales deducidos a partir de los diagramas de difracción de Rayos X de la figura 3.13.

- *Transformación de fase de películas delgadas de TiO₂ calcinadas a alta temperatura.*

En los apartados anteriores se ha puesto de manifiesto que las películas delgadas sintetizadas a temperatura ambiente son amorfas. Éstas cristalizan cuando se someten a calcinación o cuando se preparan calentando el portamuestras durante el proceso de preparación a $T \geq 523$ K. En todos los casos, la fase de TiO₂ que cristaliza es la estructura anatasa. En materiales

másicos la transformación de fase de anatasa en rutilo tiene lugar cuando sometemos la muestra a calcinación a temperaturas por encima de 873 K. El estudio de esta transformación en láminas delgadas de TiO₂ será el objetivo de este apartado de la presente memoria.

La transformación de anatasa en rutilo en materiales en forma de polvo o “*bulk*” tiene lugar normalmente a temperaturas entre 873-973K (Lob, P. TSF-1994). Sin embargo, esta transformación tiene lugar a temperaturas más elevadas cuando el TiO₂ está en forma de película delgada (Martin, N. TSF-1997, Martin N. TSF-2000). En este apartado se intentará correlacionar la temperatura a la que ocurre esta transformación en nuestras películas delgadas con otras características de las muestras. En general, todas las películas delgadas mantienen la estructura anatasa hasta temperaturas del orden de 1073 a 1173 K. La rutilización empieza a producirse a partir de este rango de temperaturas y lo hace de manera diferente según la muestra. La figura 3.15 muestra los diagramas de XRD para muestras diferentes calentadas a 1073, 1173, 1273 y 1373 K. Las películas (P)TiO₂-298 y (P)TiO₂-523 tienen un comportamiento similar frente a su calentamiento, por lo que sólo se discutirá aquí el comportamiento de la película (P)TiO₂-298. Esta muestra sólo desarrolla picos de rutilo cuando se calienta a 1273 K, siendo necesario calentar a 1373 K para producir la rutilización completa de su estructura. Algo similar ocurre para la muestra (P-90Ar)TiO₂-523, aunque a 1273 K la transformación a rutilo está más avanzada que en su análoga (P)TiO₂-523. Por el contrario, la rutilización para las películas delgadas preparadas por IBICVD empieza a 1073 K, completándose totalmente a 1273 K.

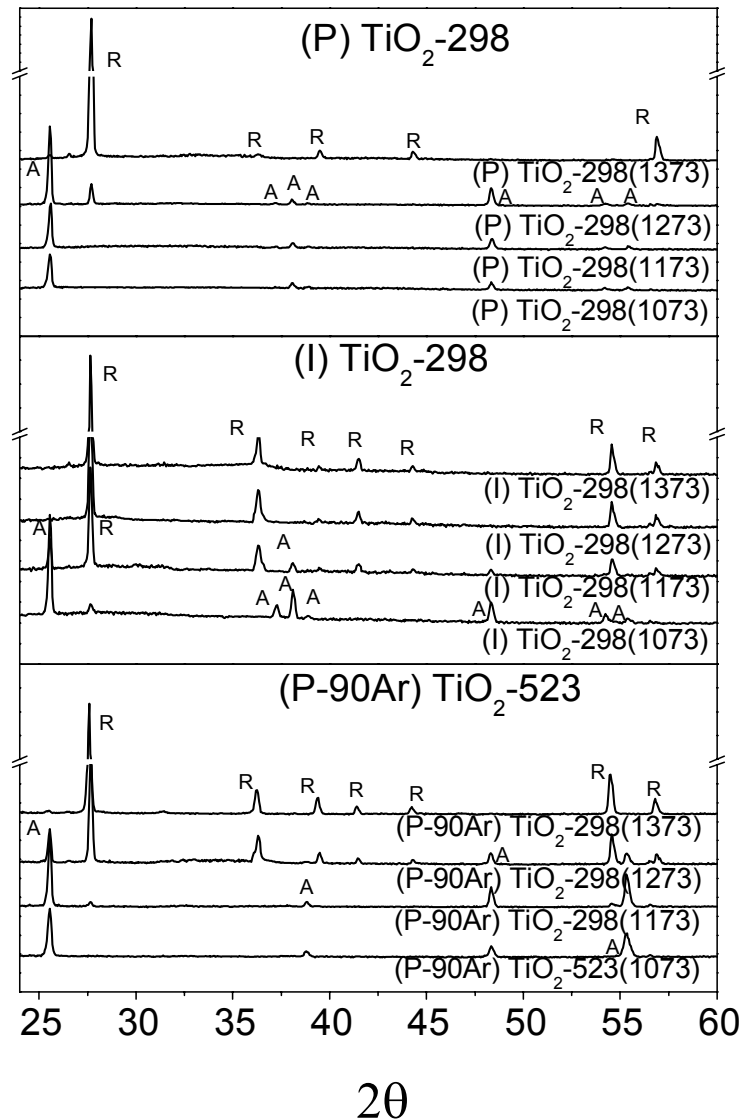


Fig. 3.15.- Diagramas de XRD de películas delgadas de TiO₂ preparadas por IBICVD y PECVD calentadas entre 1073 y 1373 K para provocar la transformación anatasa-rutilo. Se indican los picos típicos de la estructura anatasa (A) y de la estructura rutilo (R).

De acuerdo a lo descrito con más detalle en el apéndice A, la espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier se puede utilizar para complementar los resultados obtenidos por XRD para estudiar la evolución de la estructura cristalina en el sentido anatasa-rutilo. Así en la figura 3.16 se presentan los espectros de FT-IR registrados para las mismas condiciones de las muestras cuyos diagramas de XRD se han recogido en la Fig. 3.15.

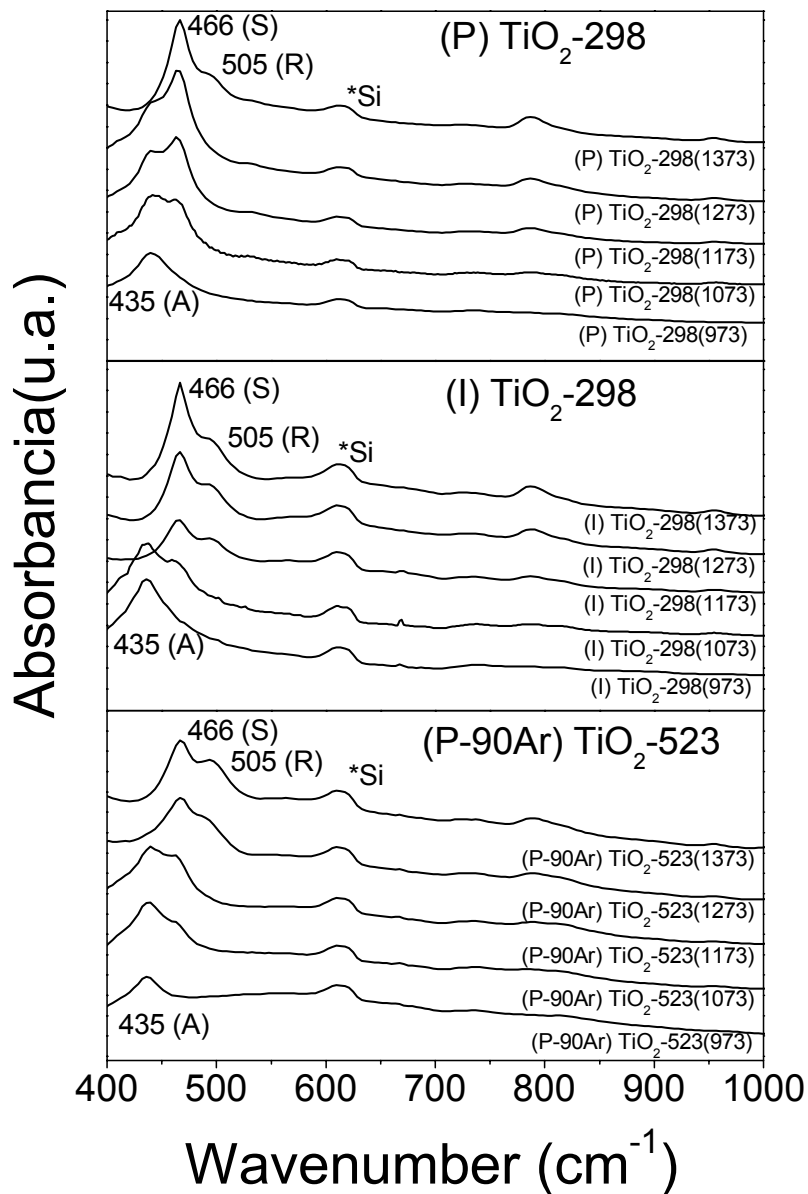


Fig. 3.16.- Espectros FT-IR en el rango 400-1000cm⁻¹ de películas delgadas de TiO₂ preparadas por IBICVD y PECVD calentadas entre 973 y 1373 K para provocar la transformación anatasa-rutilo. Se indican las bandas típicas de la estructura anatasa (A), rutilo (R) y silicio amorfo (S).

En la Fig. 3.16 aparecen los valores del máximo de la banda de absorción FT-IR para el TiO₂ en fase anatasa (modo de vibración de simetría E_u, 435 cm⁻¹), en fase rutilo (modo de vibración de simetría E_u, 505 cm⁻¹) y la banda de absorción para el SiO₂ amorfo (modo de vibración a 466 cm⁻¹) (Ocaña, M. JNCS-1989).

El rango espectral considerado en este caso se extiende entre 400 cm⁻¹ y 1000 cm⁻¹ al no haberse podido utilizar para este estudio un espectrómetro FT-IR que funcione en el rango 200-1000 cm⁻¹. Se debe asimismo hacer notar en la figura 3.16 la aparición de un pico correspondiente al modo de vibración Si-O-Si a 466 cm⁻¹ (Ocaña, M. JNCS-1989). Este pico se debe a que las capas de TiO₂ están depositadas sobre Si y que éste se oxida en su cara no cubierta por la capa cuando las muestras se calcinan en aire a altas temperaturas. Teniendo en cuenta esto, nuestro interés debe centrarse en la evolución de los picos a 435 cm⁻¹ (anatasa) y 505 cm⁻¹ (rutilo). De la observación de la evolución de la intensidad relativa de estos picos se confirma la misma tendencia que la observada por XRD. Así, de los espectros de las películas preparadas por IBICVD podemos deducir que la transformación de fase tiene lugar a 1173K. Según la figura 3.16 la película (P)TiO₂-298 debe calcinarse a más alta temperatura para lograr su transformación a rutilo (1373 K). Mientras, el hombro de 505 cm⁻¹ para la película (P-90Ar)TiO₂-523 aparece a una temperatura algo menor, a 1273 K.

3.4.4 Propiedades Fotoelectroquímicas.

- Actividad fotoelectroquímica de películas delgadas de TiO₂ preparadas por IBICVD y PECVD.

La fotorrespuesta de las diferentes películas delgadas se ha medido en una celda fotoelectroquímica (2.3.8, capítulo 2). Las Figuras 3.17 y 3.18 recogen una serie de curvas de fotocorriente/voltaje obtenidas para muestras preparadas por IBICVD y PECVD bajo diferentes condiciones.

En la tabla 3.4 se recogen los valores de fotocorriente medidos a voltaje cero para las diferentes muestras. Un primer punto de interés en la figura 3.17 es que la muestra (I)TiO₂-298 presenta la fotocorriente más baja, y que el valor de ésta aumenta para las muestras (I)TiO₂-298(673), (I)TiO₂-523 y (I)TiO₂-623.

Tabla 3.4.- Corriente a voltaje cero para los diferentes fotoelectrodos.

Muestra	Fotocorriente(μA)
(I) TiO ₂ -298	99
(I) TiO ₂ -298(673)	115
(I) TiO ₂ -523K	221
(I) TiO ₂ -623K	233
(P) TiO ₂ -298	150
(P) TiO ₂ -298(623)	282
(P) TiO ₂ -523K	1184
(P-75Ar) TiO ₂ -523K	1083
(P-85Ar) TiO ₂ -523K	913
(P-90Ar) TiO ₂ -523K	759
(P-100Ar)TiO ₂ -523K	30
Degussa P25	766

Por otro lado, comparando las curvas de fotocorriente de estas muestras con las de las figuras 3.18, correspondientes a muestras preparadas por PECVD, se aprecia que las muestras preparadas por IBICVD, en general, son menos eficientes. Debe destacarse que la muestra (P)TiO₂-523 (preparada por PECVD, calentando el portamuestras a 523 K), presenta el máximo valor de fotoactividad. Esta muestra es incluso más activa que una muestra de referencia (Degussa P25) preparada como fotoánodo mediante deposición electroforética (Byrne, J.A. ACE-1998; Byrne, J.A. JEC-1998).

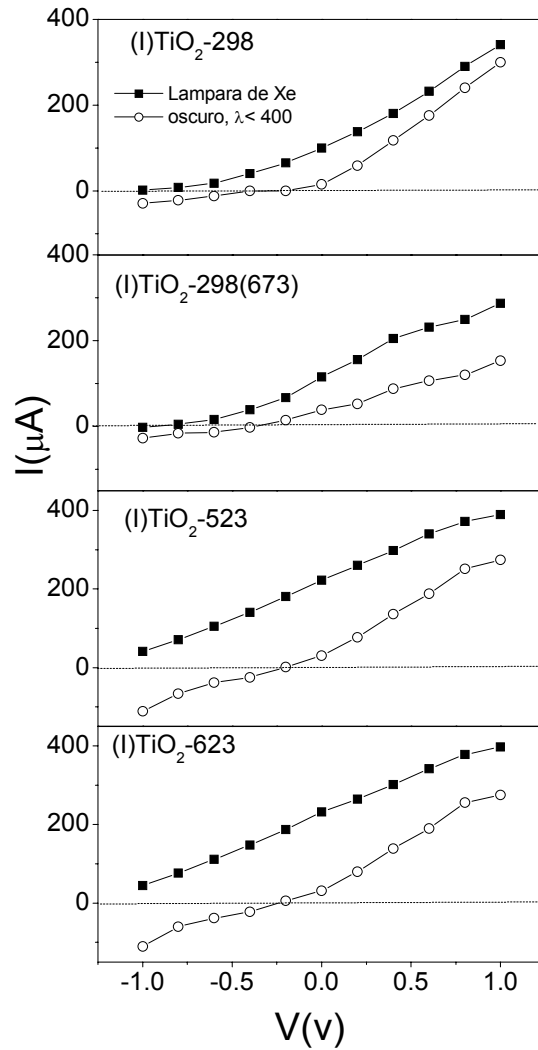


Fig. 3.17.- Curvas de fotocorriente frente voltaje de las películas delgadas de TiO₂ que se indican preparadas por IBICVD. Las curvas corresponden a las muestras irradiadas directamente por una lámpara de Xe (■) o seleccionando luz blanca del espectro electromagnético mediante un filtro que corta a 400nm (○). Las corrientes en oscuridad coinciden con estas curvas.

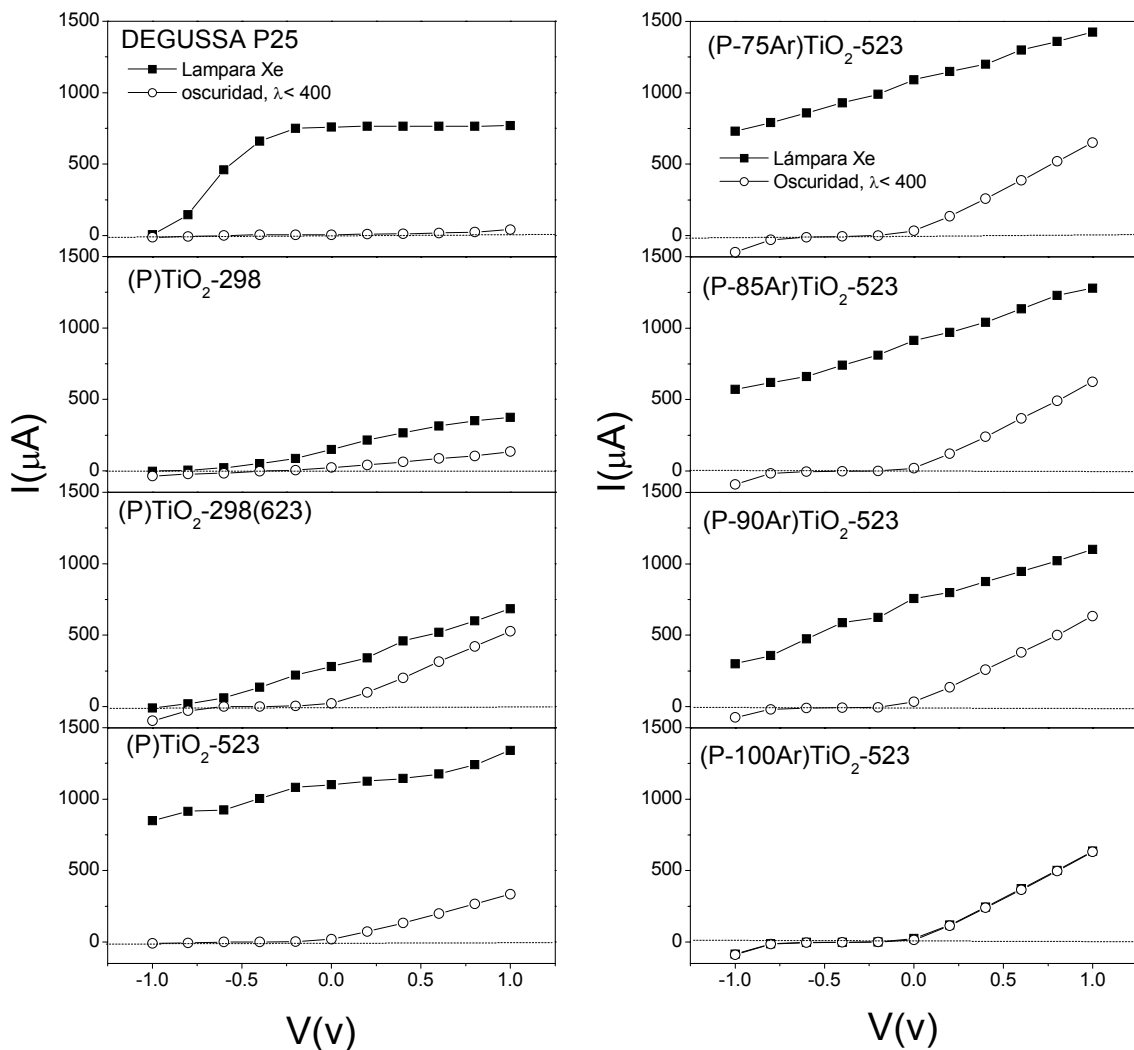


Fig. 3.18.- Curvas de fotocorriente frente voltaje de las películas delgadas de TiO₂ que se indican preparadas por PECVD. Las curvas corresponden a las muestras irradiadas directamente por una lámpara de Xe (■) o seleccionando luz blanca del espectro electromagnético mediante un filtro que corta a 400nm (○). Las corrientes en oscuridad coinciden con estas curvas.

En general, las películas delgadas que presentan una fotocorriente elevada [(P) TiO₂-523; (P-75Ar)TiO₂-523; (P-85Ar)TiO₂-523; (P-90Ar)TiO₂-523] presentan como característica general una estructura anatasa y tienen una microestructura columnar donde parte del volumen de la película delgada está hueca o formando poros (Figs. 3.10 y 3.11). Una mención importante a realizar es que las curvas en oscuridad o interponiendo un filtro que selecciona longitudes de onda dentro del rango del visible son muy similares independientemente del tipo de película delgada considerada. Esto significa

que la luz visible no es activa para la sensibilización de los fotoánodos, y que se requiere luz más energética (de longitud de onda mas corta, región ultravioleta) para sensibilizar fotoánodos de TiO₂.

3.5 DISCUSIÓN

El principal objetivo de este capítulo es determinar cuáles son las características que favorecen una alta fotorrespuesta cuando películas delgadas de TiO₂ se utilizan como fotoánodos. Otra cuestión relacionada, es establecer la dependencia que pueda existir entre las propiedades ópticas y la microestructura de las diferentes películas delgadas.

Cuando el TiO₂ se usa como fotocatalizador en forma de polvo, se han podido establecer relaciones claras entre la fotoactividad y diferentes características de las muestras como superficie específica, estructura, etc. (Arada, H. CPL-1984; Montoya, I.A. CL-1992; Degan, G. JPC-1993). Por el contrario, no existen o son menos sistemáticos los estudios equivalentes con películas delgadas. Una causa de esta situación se debe a que el comportamiento fotocatalítico de películas delgadas de TiO₂ sólo se ha comenzado a estudiar mucho más recientemente. Otra causa es el hecho de que no existen materiales de referencia bien caracterizados que se puedan usar para comparar. Relacionado con ello, cabe resaltar que en la mayoría de los trabajos de investigación sobre fotocatalizadores de TiO₂ en forma de película delgada sólo se utiliza un único procedimiento de preparación, siendo éste un enfoque que permite pocas variaciones en las características de las muestras.

En este capítulo, dedicado al estudio de las características y propiedades de películas delgadas de TiO₂, se han utilizado dos diferentes métodos de preparación (IBICVD y PECVD) de acuerdo con protocolos de preparación bien definidos. Cambiando estos protocolos, se han obtenido diversas películas delgadas con grandes diferencias en microestructura, estructura cristalina, propiedades ópticas y concentración de especies Ti³⁺ en muestras no estequiométricas. La presente discusión trata de poner de relieve las posibles correlaciones existentes entre las características de las películas y su comportamiento óptico y fotocatalítico.

3.5.1 Propiedades ópticas y microestructura de películas delgadas de TiO₂.

Excepto para las películas con una alta concentración de defectos (vacantes de oxígeno, impurezas de C), las demás películas delgadas fueron transparentes o presentaron un aspecto “lechoso” cuando se observaban en ángulo rasante. Las muestras que fueron transparentes, preparadas tanto por IBICVD como por PECVD, fueron aquellas que se obtuvieron a temperatura ambiente o se calcinaron por debajo de 673 K. En su espectro de absorción UV-vis, estas muestras presentaban patrones de interferencia muy bien definidos a partir de los cuales se puede determinar el valor de la zona de energías prohibidas (Tabla 3.1), el índice de refracción (Tabla 3.2), así como el espesor de la película delgada (Swanepoel, R.J. PE-1983). Por elipsometría se obtuvieron valores de índice de refracción muy similares. Comparando los diferentes valores de n de la tabla 3.2 se puede inferir que las muestras preparadas por IBICVD son más compactas que las obtenidas por PECVD. Esta tendencia se apoya en el hecho de que el primer tipo de capas presentan valores de n que se aproximan a los del TiO₂ másico (índices de refracción entre 2,48-2,61, Handbook of Chemistry and Physics, 1997). Por el contrario, las láminas delgadas de TiO₂ preparadas por PECVD presentan un índice de refracción menor que el material másico. Este hecho se puede atribuir a que el índice de refracción de las películas delgadas es un promedio del índice de refracción del material que constituye la capa y el del aire o agua que se condensa en los poros de películas delgadas porosas (Alvarez-Herrero, A. TSF-1999).

Los datos de la tabla 3.1 indican que los umbrales de absorción de las películas (I)TiO₂-298(673), (I)TiO₂-623 y (P)TiO₂-523 sufren un ligero desplazamiento aparente hacia el visible. De acuerdo con los datos de XRD (tabla 3.3) estas películas delgadas presentan tamaños de dominios cristalinos entre 50 y 260 nm. La dispersión de luz de estos dominios cristalinos es la principal razón de una ligera disminución de la transmisión de luz en la zona del visible de los espectros de absorción UV-vis (Figs. 3.1 y 3.2), lo que puede

traducirse en un desplazamiento aparente del umbral de absorción medido (Battiston, G.A. TSF-2000; Martin, N TSF-1997; Martin, N. TSF-2000). Ello también se pone de manifiesto en el coeficiente de extinción deducido del análisis por elipsometría (Fig. 3.6). En la bibliografía existen numerosos ejemplos sobre sistemas TiO₂ y M/TiO₂ (M, metal de transición) que muestran un desplazamiento real del umbral de absorción hacia el visible basados en observaciones similares en los espectros UV-vis (Beteille, F. MRB-1997; Fuerte, A. JCC-2001). Los resultados que aquí se discuten para películas delgadas de TiO₂ puro sugieren que el desplazamiento observado en los espectros UV-vis (también en el k , determinado por elipsometría) puede ser engañoso si las películas no son suficientemente transparentes, pudiendo deberse a fenómenos de dispersión de luz.

La observación de las películas delgadas mediante SEM es congruente con la evolución de las propiedades ópticas de las películas delgadas. Así, de acuerdo con las micrografías recogidas en Figs. 3.7 a 3.12, las muestras preparadas por IBICVD son muy compactas, mientras que las muestras preparadas por PECVD, especialmente cuando se preparan calentando el sustrato, desarrollan una microestructura más abierta y porosa. Estas evidencias, discutidas previamente en el apartado 3.4.2, están de acuerdo con la valoración cualitativa de la porosidad realizada a partir de los valores de índices de refracción.

Un punto particularmente interesante es el tipo de microestructura que se desarrolla para las muestras preparadas por PECVD a 523 K cambiando la composición del gas de plasma. Estas muestras se han preparado con el objetivo de obtener óxido de titanio no estequiométrico con una alta concentración de centros Ti³⁺ que podrían proporcionar a esta muestra la capacidad de absorber luz en la región visible del espectro (Takeuchi, T. CL-2000; Battiston G.A. TSF-2000). La figura 3.11 presenta claramente el desarrollo de una microestructura columnar particularmente bien definida para las películas (P-85Ar)TiO₂-523 y (P-75Ar)TiO₂-523. Estas muestras presentan un espectro UV-vis típico de muestras estequiométricas. Por el contrario, la muestra (P-90Ar)TiO₂-523 presenta a “simple vista” un color azul intenso que

se debe atribuir a una elevada concentración de especies Ti³⁺ en la misma. Esta alta concentración de Ti³⁺ sería la responsable de la elevada absorción que presenta esta muestra en el espectro UV-vis (Fig. 3.2). Por otro lado, esta capa es más globular y, aunque la pérdida de la microestructura columnar es considerable, aún sigue manteniendo un cierto crecimiento columnar. El desarrollo de un crecimiento columnar bien definido para películas delgadas preparadas por PECVD con un plasma generado a partir de mezclas Ar/O₂ con alto contenido en Ar es una característica interesante que pone de manifiesto las imágenes SEM de estas muestras. Aunque la comprensión total de este comportamiento queda fuera del alcance del presente trabajo, los resultados obtenidos pueden servir como base para futuras investigaciones sobre el desarrollo de microestructura columnar de películas delgadas de TiO₂ (diámetro de columnas, separación entre columnas, etc.) en función de las condiciones de deposición por PECVD. Estas películas pueden presentar aplicaciones fuera del ámbito de la fotocatalisis, tales como sensores de gases, materiales superhidrofóbicos, etc.

3.5.2 Textura y cristalinidad de películas delgadas de TiO₂.

Los cambios en las propiedades ópticas y en la microestructura de las películas delgadas preparadas en este trabajo corren paralelas con las modificaciones en su carácter cristalino. Así, su caracterización estructural pone de manifiesto que las muestras preparadas a temperatura ambiente, tanto mediante IBICVD como PECVD son amorfas pero cristalizan en la fase anatasa cuando se calcinan en aire a 573 K (para las preparadas por IBICVD) y a 623 K (para las preparadas por PECVD). Después de la cristalización se detectan diferencias en el tamaño de los dominios cristalinos y en el tipo de crecimiento preferencial de planos cristalográficos paralelos a la superficie de la película delgada (es decir, respecto de la texturación de las películas delgadas de acuerdo con ciertas direcciones cristalográficas, tal y como se muestra en la figura 3.14). Los datos de la tabla 3.3 ponen de manifiesto que los tamaños de los dominios cristalinos para las muestras preparadas por IBICVD son más pequeños que los dominios cristalinos desarrollados para las muestras

preparadas por PECVD. Este hecho puede relacionarse con el propio procedimiento usado para el crecimiento de estas películas que se basa en el bombardeo iónico de las mismas. Es bien conocido que el impacto de iones influye en el mecanismo de crecimiento de las películas delgadas provocando una amorfización debido al desplazamiento y recolocación de los átomos de la red (González-Elipe, A.R. ICP-2003). Igualmente, el bombardeo iónico de películas favorece el desarrollo de un gran número de centros de nucleación. Ambos tipos de efectos pueden contribuir a reducir el tamaño de los dominios cristalinos observado para las muestras preparadas por bombardeo iónico (por ejemplo, la muestra (I)TiO₂-623, es la muestra que presenta el tamaño del cristal más pequeño de todas las películas delgadas estudiadas, 23.5nm). El efecto se manifiesta también en muestras que cristalizan tras ser calcinadas al aire. Así, para la muestra (I)TiO₂-298(673), aunque la cristalización está inducida por el calentamiento térmico de la muestra, el tamaño de dominio cristalino es aún más pequeña que su análoga preparada por PECVD [(P)TiO₂-298(623)].

Las muestras preparadas por PECVD mientras que se calienta el portamuestras a 523K se caracterizan por tamaños de dominios cristalinos superiores a 95nm. En este caso, el principal efecto del calentamiento debe ser el favorecer la difusión de nuevo material hacia los núcleos ya formados, de tal forma que la película crece generando cristales de tamaño relativamente grande. En este sentido, es interesante señalar que para las muestras preparadas por PECVD con mezclas Ar + O₂ se produce una restricción que limita el tamaño de los dominios cristalinos debido a la formación de columnas delgadas bien definidas durante el crecimiento (Fig. 3.11). De esta forma, estas películas presentan un tamaño de dominio cristalino más pequeño que cuando las columnas no son tan delgadas ni tan bien definidas.

Los parámetros texturales recogidos en la figura 3.14 ponen de manifiesto que las películas preparadas por IBICVD sólo presentan una ligera texturación de acuerdo con el plano (101), salvo la muestra (I)TiO₂-298(673) que también presenta texturación según el plano (200). Sin embargo, las muestras preparadas por PECVD muestran una orientación preferencial muy importante de los planos (004) para la muestra (P)TiO₂-298(623) (Fig. 3.14) y

del plano (211) para la muestra (P)TiO₂-523 (Fig. 3.12). Para esta última muestra se observa también que el plano (112) está asimismo preferentemente orientado. Estos dos planos aparecen también preferentemente orientados en las muestras preparadas por PECVD calentando el portamuestras durante la deposición y usando mezclas de Ar + O₂ en el gas generador del plasma (Figs. 3.13 y 3.14). En general, la orientación preferente de los planos (112) y (211) aparece en todas las muestras preparadas calentando el portamuestras durante su preparación por PECVD. De todas estas observaciones se puede concluir que el método de preparación y la temperatura son variables críticas que pueden modificar la orientación preferencial de diferentes planos cristalográficos en las películas delgadas. Cabe en consecuencia pensar que aquellas muestras que presentan un crecimiento columnar bien definido [(P)TiO₂-523, (P-90Ar)TiO₂-523, (P-85Ar)TiO₂-523 y (P-75Ar)TiO₂-523] son las que desarrollan una orientación preferente en las direcciones cristalográficas (211) y (112). En este sentido, es interesante señalar que la muestra (P)TiO₂-523 presenta con microestructura tipo columnar y estructura cristalina tipo anatasa y tiene además la máxima fotoactividad, mayor incluso que la de la muestra de referencia Degussa P25 (tabla 3.4). Estas observaciones contrastan con el comportamiento conocido de materiales de TiO₂ en forma de polvo, donde la máxima fotoactividad se relaciona con el desarrollo superficial de caras correspondientes a los planos cristalográficos (001) y (010) (Martra, G. ACA-2000).

3.5.3 Transformación de fase Anatasa/Rutilo en películas delgadas de TiO₂.

En este capítulo se ha estudiado también la transformación de anatasa /rutilo en películas delgadas de TiO₂. Para materiales de TiO₂ de carácter másico dicha transformación tiene lugar entre 873 y 973 K (Lobl, P TSF-1994), aunque puede incrementarse dependiendo de varios factores tales como el grado de subdivisión del material (tamaño de partícula), estabilización de su superficie por adsorción de grupos tales como SO₄²⁻, PO₄³⁻, etc. (Ragai, J. CS-1991; Criado, J.M. TFS-1983). Para películas delgadas, aunque hay evidencias

de que la cristalización ocurre a temperatura más elevada que para los materiales en forma másica, (Martin, N TSF-2000; Ragai, J. CS-1991), la influencia sobre la temperatura de transformación del tipo de microestructura (la porosidad, espesor, crecimiento columnar, etc.) u otros factores, tales como el tamaño cristalino, no está bien definida. Según lo expuesto en este capítulo, la transformación anatasa-rutilo ocurre entre 1173-1273 K para las películas delgadas preparadas por PECVD y a partir de 1073 K para las preparadas por IBICVD (Figs. 3.15 y 3.16). Aunque no es aquí el sitio de analizar las causas de esta diferencia en temperatura, lo que exigiría un estudio específico, puede adelantarse como hipótesis que la mayor compacidad de las capas preparadas por el procedimiento de IBICVD es el motivo fundamental responsable de esta diferencia.

3.5.4 Relación entre la microestructura, estructura cristalina y fotoactividad de películas delgadas de TiO₂.

Independientemente de las condiciones de preparación, todas las películas delgadas de TiO₂ presentaron alguna fotoactividad cuando se analizó su fotorrespuesta en una celda fotoelectroquímica. Sin embargo, la fotoeficiencia fue muy diferente dependiendo de las características de las muestras. Una primera observación es que las muestras originales preparadas a temperatura ambiente, tanto por IBICVD como por PECVD, no son muy eficientes como fotoánodos (Tabla 3.4). La pobre fotorrespuesta de estas muestras se atribuye a su compacidad y carácter amorfo. Resultados previos en la bibliografía muestran que la fotoeficiencia de películas delgadas de TiO₂ amorfo es baja, y que dicha fotoactividad aumenta con la cristalinidad de las muestras (Yu, J. TSF-2000). Además, todos los trabajos de la literatura insisten en que la fase cristalina de TiO₂ con mayor fotoactividad es la anatasa (Augustunski, J. EA-1993; Ichikawa, Sh TSF-1997). Por lo tanto, no es de extrañar que la fotoactividad de todas nuestras muestras aumente notablemente cuando se forma esta fase cristalina tras su calcinación por encima de 523 K (Tabla 3.4). En general, las muestras preparadas por IBICVD y calcinadas al aire por encima de 673 K presentan una fotoactividad más

pobre que las obtenidas por PECVD. Las imágenes SEM de películas delgadas preparadas por IBICVD a 523 K y 623 K indican la formación de cristalitas bien empaquetados en una capa compacta donde la porosidad es pequeña (Fig. 3.8). Sin embargo, las muestras de PECVD calcinadas y, sobre todo, las muestras preparadas calentando a 523 K durante el proceso de deposición, desarrollan una microestructura tipo-columnar con poros abiertos y huecos claramente distinguibles en las imágenes SEM (Fig. 3.11). Esta microestructura abierta, se confirma por los valores relativamente bajos de los índices de refracción de estas capas preparadas por PECVD (Tabla 3.2). En consecuencia, es razonable asociar el incremento en el rendimiento de fotodisociación del agua con la porosidad más alta de estas muestras. Xagas y col. (Xagas, A.P. TSF-1999) han encontrado una tendencia similar cuando observan que la fotoeficiencia de películas delgadas de TiO₂ se incrementa con su rugosidad superficial, asociada con un pequeño tamaño de partícula y el desarrollo de porosidad en la película. La alta fotorrespuesta de láminas delgadas más porosas puede considerarse como un fenómeno equivalente al aumento de la fotorrespuesta con el área superficial observada para TiO₂ en forma de polvo en suspensión acuosa (Arada, H. CPL-1984). En este contexto, es interesante señalar que, cuando la fotorrespuesta de las películas preparadas por PECVD se compara con la de un electrodo fabricado por electrodeposición de anatasa P25 como material de referencia, se observa claramente que aquellas son más eficientes para la fotodisociación del agua (Fig. 3.18, Tabla 3.4). Un factor que debe contribuir a esa diferencia es que la microestructura columnar de nuestras capas posibilita un buen contacto eléctrico de los cristalitas de óxido de titanio con el sustrato de titanio metálico empleado para depositar la capa y que actúa como colector de electrones. Otro factor a tener en cuenta, es que este tipo de microestructura columnar suministra un aumento del área superficial, otro de los factores esenciales para favorecer la fotorrespuesta de las películas. Por el contrario, en el electrodo de anatasa P25, formado por un aglomerado de partículas de polvo, el contacto eléctrico entre granos no debe de ser tan efectivo, contribuyendo así a mermar la fotoeficiencia del sistema.

El comportamiento fotoelectroquímico de las películas delgadas preparadas con una mezcla de Ar + O₂ requiere un comentario particular. Algunas de estas muestras [(P-75Ar)TiO₂-523 y (P-85Ar)TiO₂-523] fueron estequiométricas, y, por lo tanto, no muestran diferencias significativas con respecto al comportamiento fotoelectroquímico (Fig. 3.18 y tabla 3.4) de la película (P)TiO₂-523 (aunque sí existen algunas diferencias en la microestructura, Fig. 3.11). Por el contrario, la muestra (P-90Ar)TiO₂-523 era claramente no estequiométrica. En esas condiciones cabría pensar que la existencia de centros Ti³⁺ o las bandas continuas de estos estados generados dentro de la estructura de bandas del óxido de titanio pudieran actuar como centros de absorción de luz en el visible (Takeda, S. TSF-2001; Takeuchi, T. CL-2000). En la literatura científica sobre el tema varios autores han argumentado en este sentido (Justicia I. AM-2002). Sin embargo, en nuestro caso, la evaluación de la fotoactividad de la muestra (P-90Ar)TiO₂-523 claramente descarta un efecto positivo de los estados Ti³⁺ como inductores de la fotoactividad del TiO₂ en el visible. Por el contrario, los datos recogidos en la Tabla 3.4 muestran una pérdida significativa de fotoactividad en el ultravioleta con respecto a la muestra (P)TiO₂-523. Esta pérdida de fotoactividad para esta muestra se puede atribuir a que la película presenta una elevada falta de estequiometría comparada con la película (P)TiO₂-523. La disminución de la fotoactividad con el grado de no estequiometría se ha discutido previamente por Takeuchi y col. (Takeuchi, T. CL-2000) quienes relacionan la disminución de la fotoactividad con el hecho de que los centros de Ti³⁺ actúan como centros de recombinación de pares e⁻ - h⁺.

Por último, cabe señalar que algunos trabajos de la bibliografía, han intentado la sensibilización en el visible del TiO₂ mediante pequeños aglomerados de carbón embebidos en su estructura (Matos, J. JC-2001; Tsumura, T. ASS-2002). La película (P-100Ar)TiO₂-523 está formada por una mezcla de óxido de titanio y carbono y no presenta fotoactividad. Aunque se requeriría un estudio más detallado sobre el estado del carbono en esta muestra para establecer una completa caracterización del mismo, nuestros resultados preliminares revelan que una combinación carbono más el óxido de

titanio no es un requisito suficiente para conseguir una buena fotorrespuesta en el visible.

3.6 CONCLUSIONES

Entre las conclusiones más relevantes del presente capítulo pueden mencionarse las siguientes:

- Las películas delgadas de TiO₂ preparadas por IBICVD y PECVD presentan una diferente estructura y microestructura, habiéndose realizado un estudio para determinar qué factores favorecen la fotoactividad de estos materiales en forma de película delgada cuando se usan como fotoelectrodos en celdas fotoelectroquímicas.

A) Propiedades Ópticas.

- Se han determinado por espectroscopía UV-vis y por elipsometría los índices de refracción de las películas delgadas, observándose valores más altos en aquellas películas delgadas preparadas por IBICVD.
- Se producen fenómenos de dispersión de luz cuando el tamaño de dominio cristalino es grande, siendo imposible aplicar la teoría de Swanepoel (Swanepoel, R.J. FE-1983) para determinar el índice de refracción de estas películas delgadas.
- El fenómeno de dispersión de luz puede provocar un desplazamiento aparente hacia el visible en la curva de absorción, así como una disminución del umbral de absorción aparente, dando la falsa impresión de que el óxido de titanio es activo en la zona visible del espectro.

B) Propiedades Microestructurales.

- Por IBICVD se obtienen películas cuya microestructura es muy compacta observándose una topografía bastante plana y poco rugosa.

- Por PECVD se obtienen películas más porosas, sobre todo cuando se fabrican las películas calentado el portamuestras durante el proceso de deposición. En este caso se observa una microestructura porosa y un crecimiento tipo-columnar.
- Por PECVD usando mezcla de Ar + O₂ en el gas generador de plasma, se obtienen microestructuras con un crecimiento columnar extraordinariamente bien definido.

C) Relación entre las propiedades ópticas y microestructurales.

- Por IBICVD se obtienen películas más compactas y de mayor índice de refracción. Estas muestras presentan una topografía plana y una microestructura compacta.
- Las películas delgadas obtenidas por PECVD tienen un índice de refracción más bajo que se atribuye a que parte de los poros y huecos que presentan este tipo de películas están ocupados por aire y/o vapor de agua condensado.

D) Propiedades Estructurales. Transformación de fase Anatasa/Rutilo.

- Las películas delgadas sintetizadas a temperatura ambiente son amorfas, cristalizando en la estructura anatasa cuando se calcinan al aire alrededor de 573 K. Dicha estructura es más eficiente para procesos fotoelectroquímicos.
- La transformación de fase anatasa/rutilo comienza a producirse entre 1173 y 1273 K para las películas delgadas preparadas por PECVD y a partir de 1073 K para las muestras preparadas por IBICVD.

E) Propiedades fotoelectroquímicas. Relación con la microestructura, estructura cristalina y falta de estequiometría.

- Las películas delgadas de TiO₂ que mostraron una mayor fotoeficiencia presentaron estructura anatasa, una microestructura porosa y un crecimiento columnar.
- Estas muestras que presentan una mayor fotorrespuesta presentan también una texturación preferencial de los planos (112) y (211) paralelos a la superficie de la muestra.
- La presencia de iones Ti³⁺ incorporados dentro de la estructura no estequiométrica del óxido de titanio no influye favorablemente en la fotorrespuesta en el visible de este material cuando actúa como fotoánodo. Al contrario, se observa una ligera disminución de la fotorrespuesta en el ultravioleta que se atribuye a que los iones Ti³⁺ actúan como centro de recombinación e⁻ - h⁺.
- La presencia de carbono en las películas delgadas junto con el óxido de titanio en nuestras muestras tiene un claro efecto negativo sobre su fotoeficiencia.

3.7 BIBLIOGRAFÍA

A

- **Alvarez-Herrero, A.**; Fort, A.J.; Guerrero, H.; Bernabeu, E. Thin Sol. Films **1999**, *349*, 212.
- **Azaroff L.V.** elements of X-ray Crystallography, McGraw-Hill. New York, USA, (1968).
- **Arada, H.**; Ueda, T. Chem. Phys. Lett. **1984**, *106*, 229.
- **Augustynski, J.** Electrochim. Acta **1993**, *38*, 43.

B

- **Back, T.**; Nowotny, J.; Rekas, M.; Sorell, C.C. Internat. J Hydrogen Energy **2002**, *27*, 1991.
- **Barranco, A.** Tesis doctoral. Universidad de Sevilla (2002).
- **Barranco, A.**; Yubero, F.; Cotrino J.; Espinós, J.P.; Benítez, J.; Rojas, T.C.; Allain J.; Girardeau, T.; Riviere, J.P.; González-Elipe, A.R. Thin Sol. Films, **2001**, *396*, 9.
- **Battiston, G.A.**; Gerbasi, R.; Porchia, M.; Rizzo, L. Adv. Mater. CVD **1999**, *5*, 73.
- **Battiston, G.A.**; Gerbasi, R.; Gregori, A.; Porchia, M.; Cattarin, S.; Rizzi, G.A. Thin Sol. Films **2000**, *371*, 126.
- **Beteille, F.**; Morineau, R.; Livage, J.; Nagano, M. Mat. Res. Bull. **1997**, *32*, 1109.

- **Byrne, J.A.**; Eggins, B.R. J. Electroanal. Chem. **1998**, 457, 61.
- **Byrne, J.A.**; Eggins, B.R.; Brown, N.M.D.; Mckinney, B.; Rouse, M. Appl. Catal. Environmental **1998**, 17, 25.

C

- **Cermenati, L.**; Pichat, P.; Guillard, Ch.; Albini, A. J. Phys. Chem. B **1997**, 101, 2650.
- **Chrysicopoulou, P.**; Davazoglon, D.; Trapalis, Chr.; Korda, G. Thin Sol. Films **1998**, 323, 188.
- **Cotrino, J. A.** Palmero, V. Rico, A. Barranco, A.R. González-Elipe J.Vac. Sci. Technol. B **2001**, 19, 410.
- **Criado, J.M.**; Real, C. Trans. Faraday Soc. **1983**, 179, 2765.

D

- **da Cruz, N.C.**; Rangel, E.C.; Wang, J.; Trasferetti, B.C.; Davanzo, C.V.; Castro, S.G.C.; de Moraes, M.S.B. Surf. Coat. Technol. **2000**, 126, 123.
- **Degan, G.**; Tomkiewicz, M. J. Phys. Chem. **1993**, 97, 12651.
- **Ding, X.Z.**; Zhang, F-M.; Wang, H-M.; Chen, L-Z.; Liu, X-H. Thin Sol. Films **2000**, 368, 257.

E

- **Espinós, J.P.**; Caballero, A.; Jiménez, V.M.; Sánchez-López, J.C.; Contreras, L.; Leinen, D.; González-Elipe, A.R. Adv. Mater. CVD **1997**, 3, 219.

F

- **Fernández, A.**; Lassaletta, G.; Jiménez, V.M.; Justo, A.; González-Elipe, A.R.; Herrmann, J.M.; Tahiri, H.; Ait-Ichou, Y. Appl. Catal. B **1995**, 7, 49.
- **Fuerte, A.**; Hernández-Alonso, M.D.; Maira, A.J.; Martínez-Arias, A.; Fernández-García, M.; Conesa, J.C.; Soria, J. Chem. Commun. **2001**, 2718.

G

- **González-Elipe, A.R.**; Yubero, F.; Sanz J.M., “Low Energy Ion Assisted Film Growth”, Int. Coll. Press, London **2003**.
- **González, R.J.**; Zallen, R.; Berger H. Phys. Rev. B. **2000**, 61,8187
- **Grill A.** Cold Plasma in Materials Fabrication. IEE PRESS (**1993**).

H

- **Hagfeldt, A.**; Grätzel, M. Chem. Rev. **1995**, 95, 49.
- Dependiendo de la fase cristalina y dirección, el índice de refracción del TiO₂ varía entre 2.48 y 2.61. “**Handbook of Chemistry and Physics**”, D.R. Lide Editor, CRC, New York, 78th edition, **1997**.
- **Herrmann, J.M.** Catal. Today **1995**, 24, 157.

I

- **Ichikawa, Sh.**; Doi, R. Thin Sol. Films **1997**, 292, 130.

J

- **Jiménez, V.M.**; Espinós, J.P.; Caballero, A.; Contreras, L.; Fernández, A.; Justo, A.; A.R. González-Elipe, Thin Sol. Films **1999**, 353, 113.

- **Justicia, I.**; Ordejón, P.; Canto G.; Mozos, J.L.; Fraxedas, J.; Battiston, G.A.; Gerbasi, R.; Figueras, A. *Advanced Materials* **2002**, *14*, 1399

K

- **Kavan, L.**; Oregan B.; Kay, A.; Grätzel, M. J. *Electroanal. Chem.* **1993**, *346*, 291.

L

- **Linsebigler, A.L.**; Lu, G.; J.T. Yates jr. J.T., *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 735.
- **Leprince-Wang, Y.**; Yu-Zhang, K.; Nguyen Van, N.; Souche, D.; Rivory, J. *Thin Sol. Films* **1997**, *307*, 38.
- **Lobl, P.**; Huppertz, M.; Mergel, D. *Thin Sol. Films* **1994**, *251*, 72.

M

- **Martin, N.**; Rousselot, Ch.; Rondot, D.; Palmino, F.; Mercier, R. *Thin Sol. Films* **1997**, *300*, 113.
- **Martin, N.**; Rousseau, Ch. *Thin Sol. Films* **2000**, *377*, 550.
- **Martra, G.** *Appl. Catal. A: General* **2000**, *200*, 275.
- **Matos, J.**; Laine, J.; Herrmann, J.M. *J. Catal.* **2001**, *200*, 10.
- **Mergel, D.**; Buschendorf, D.; Eggert, S.; Grammes, R.; Samset. B. *Thin Sol. Films* **2000**, *371*, 218.
- **Montoya, I.A.**; Viveros, T.; Domínguez, J.M.; Canales, L.A.; Schifter, I. *Catal. Lett.* **1992**, *15*, 207.

N

- **Natarajan, C.**; Nogami, G. J. Electrochem. Soc. **1996**, 143, 1547.
- **Natarajan, C.**; Fukunaga, N.; Nogami, G. Thin Sol. Films **1998**, 322, 6.

O

- **Ocaña, M.**; Fornés, V.; Serna, C.J. J. of Non-Crystalline Solids. **1989**, 187,107.
- **Okimura, K.** Surf. Coat. Technol. **2001**, 135, 286.
- **Ollis, D. F.**; Al-Ekabi eds., H.; "Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air". Elsevier, Amsterdam **1993**.

P

- **Pecharroman, C.**; Gracia, F.; Holgado, J.P.; Ocaña, M.; González-Elipe, A.R.; Bassas J.; Santiso J.; Figueras A. J. Appl. Phys. **2003**, 4634,93.

R

- **Ragai, J.**; Lotfi, W. Colloids and Surf. **1991**, 61, 97.

S

- **Serpone, N.**; Lawless, D.; Khairutdinov, R. J. Phys. Chem. **1995**, 99, 16646.
- **Swanepoel, R. J.** Phys. E **1983**, 16, 1213.

T

- **Takahashi, M.**; Tsukigi, K.; Uchino, T.; Yoko, T. Thin Sol. Films **2001**, 388, 231.

- **Takeda, S.**; Suzuki, S.; Odaka, H.; Hosano, H. Thin Sol. Films **2001**, 392, 338.
- **Takeuchi, T.**; Nakamura, I.; Matsumoto, O; Sugihara, S.; Ando, M.; Ihara, T. Chem. Lett. **2000**, 12, 1354.
- **Tsumura, T.**; Kojitani, N.; Umemura, H.; Toyoda, M.; Inagaki, M. Appl. Surf. Sci. **2002**, 196, 429.

U

- **Uchida, H.**;Katoh, Sh.; Watanabe, M. Electrochimica Acta **1998**, 93, 2111.

W

- **Wang, C.**; Wang, T.; Zheng, Sh. Physica E **2002**, 14, 242.

X

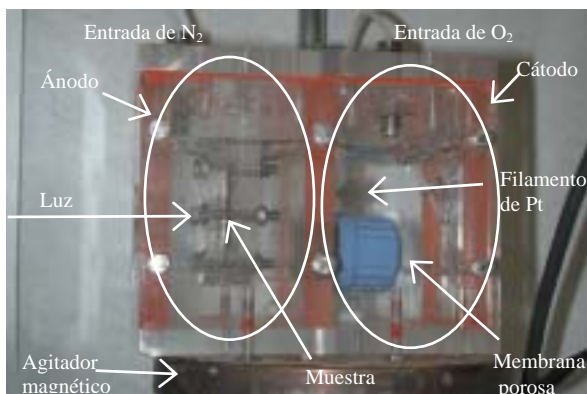
- **Xagas, A.P.**; Androulaki, E.; Hiskia, A.; Falaras, P. Thin Sol. Films **1999**, 357, 173.

Y

- **Yu, J.**; Zhao,; X.; Zhao, Q. Thin Sol. Films **2000**, 379, 7.

PELÍCULAS DELGADAS M/TiO₂.

PROPIEDADES ÓPTICAS Y FOTOELECTROQUÍMICAS.



CAPITULO 4

4.1 RESUMEN

En este capítulo se discuten resultados correspondientes a láminas delgadas M/TiO₂ (M: Cr, V, Fe, Co) con diferente relación M/Ti. Estas láminas se han preparado por deposición química desde fase vapor inducida por haces de iones (IBICVD) con el objetivo de investigar sus propiedades estructurales, ópticas y foto-catalíticas. Estas películas se pueden considerar como sistemas modelo para describir el comportamiento foto-catalítico de otros materiales M/TiO₂ recogidos en la bibliografía.

Con carácter general, las películas preparadas a temperatura ambiente son amorfas y los cationes están homogéneamente distribuidos dentro de la capa de TiO₂. La cristalización de estas láminas delgadas calcinadas a temperaturas crecientes se ha investigado con difracción de rayos X (XRD) y por espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FT-IR). Esta última técnica ha demostrado ser un método apropiado y rápido para determinar la fase cristalina del TiO₂. A partir de 573 K, el TiO₂ cristaliza, bien como anatasa o como rutilo, dependiendo del tipo y cantidad de catión presente en la capa. El entorno local alrededor de los diferentes cationes Mⁿ⁺ se ha determinado por Espectroscopia de Absorción de Rayos-X (XAS). Esta técnica pone de manifiesto que tras el calentamiento a temperaturas crecientes puede tener lugar una segregación parcial del catión en forma de agregados M₂O_n. El grado de segregación depende del tipo de catión, siendo mayor para el Fe y Co y menor para el V y Cr. Tanto el dopado con un catión externo como la segregación en forma de óxido afectan a la cristalización del TiO₂, favoreciendo en algunos casos la formación de la estructura tipo rutilo incluso a temperaturas relativamente bajas (Ej. T > 673K).

Para todo este conjunto de muestras se ha estudiado la evolución de sus propiedades ópticas (índice de refracción y coeficiente de absorción) y fotoelectrocatalíticas. Respecto de las primeras se ha podido poner de manifiesto que su índice de refracción en el visible es función de la densidad de las capas. Por otro lado, el análisis del coeficiente de absorción muestra que el

umbral de absorción depende de la cantidad de catión Mⁿ⁺ incorporado en la capa, variando con los tratamientos térmicos a los que se someten las muestras.

El objetivo de este capítulo es estudiar las propiedades de absorción de luz de los sistemas M/TiO₂ con el propósito de determinar si pudieran ser fotoelectrocatalíticamente activos con luz visible. Como resultado general de este trabajo se puede apuntar que la incorporación de cantidades crecientes de un catión Mⁿ⁺ en la lámina delgada de TiO₂ produce un desplazamiento progresivo hacia el visible del umbral de absorción. Este desplazamiento se hace más marcado para muestras calentadas a temperaturas crecientes. Este hecho se atribuye a la segregación de aglomerados M₂O_n. Sin embargo, ni para las muestras originales ni para las calcinadas se mejora la fotoactividad de los sistemas M/TiO₂. Al contrario, se observa una degradación de sus propiedades foto-electroquímicas con respecto a capas de TiO₂ sometidas a tratamiento semejantes. Este comportamiento muestra que el desplazamiento hacia el visible de la absorción de luz en materiales M/TiO₂ no implica necesariamente un aumento de su eficiencia foto-catalítica a longitudes de onda mas largas.

El análisis de las propiedades ópticas de las láminas M/TiO₂ se completa con un estudio por espectroscopía elipsométrica del sistema V/TiO₂. Como resultado más significativo se observa una disminución del índice de refracción y un desplazamiento hacia el visible del coeficiente de absorción a medida que aumenta la cantidad de vanadio en la película delgada.

4.2 INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS.

Debido a las características singulares de los foto-catalizadores de TiO₂, el estudio de sus propiedades fotocatalíticas y fotoelectrocatalíticas ha sido ampliamente estudiado durante los últimos treinta años (Linsebigler, A.L. CR-1995; Pozzo, R.L. CT-1997; Herrmann, J.M. CT-1995; Hagfeldt, A. CR-1995; Otsuka, K. CT-2000). El TiO₂ se usa para la eliminación de productos contaminantes, generalmente en agua y otros efluentes (Rodríguez, J. TSF-2000; Fernandez, A. JPC-1995; Bems, B. ACBE-1999), la recuperación de metales nobles (Amalric, L. WR-1996) o, como foto-ánodo, para el desarrollo de un nuevo concepto de celda fotovoltaica o foto-electroquímica (O'Regan, B. N-1991). Sin embargo, un uso eficiente de este material como foto-catalizador requiere el uso de luz ultravioleta para su sensibilización ($\lambda < 380\text{nm}$), siendo muy baja la cantidad de fotones procedentes de la luz solar en este rango espectral. Se han propuesto muchas alternativas para solucionar este inconveniente. Entre estas alternativas cabe citar la sensibilización con semiconductores calcogenuro que absorben en el visible (Green, M.A. PPRA-1998; Flood, R. SEMSC-1995) o con colorantes y complejos de metales de transición (Fujii, H. SEMSC-1998; Dhanalakshmi, K.B. IJHE-2001). Ambos han demostrado ser métodos adecuados para conseguir una cierta actividad con fotones en la región visible del espectro. Sin embargo, el contacto prolongado con agua en presencia del TiO₂ y bajo irradiación, tanto de los complejos metálicos como de los calcogenuros, puede llegar a provocar su descomposición y, por lo tanto, eliminar la fotoactividad del sistema.

El dopado y/o sensibilización con un metal de transición y/o sus óxidos (Ej. sistemas M/TiO₂) es otra alternativa posible para conseguir desplazar la respuesta del TiO₂ hacia el visible. Desde principios de la década de 1980 se ha trabajado muy activamente para desarrollar esta aproximación aunque, en general, los resultados obtenidos han sido algo decepcionantes y, en todo caso, poco reproducibles (Taira, Sh. ASS-1999; Maruska, H.P. SEM-1979; Choi, W. CIEE-1994; Martin, S.T. JPC-1994; Bickley, R.I. CSFT-1994; Zhao, G. TSF-1999; Wang, Y. TSF-1999; Yamashita, H. JSR-1999; Anpo, M. JC-2002).

Así, mientras algunos autores apuntan hacia una mejoría de la fotoactividad, otros postulan una disminución de ésta respecto del TiO₂, e incluso la pérdida total de fotorrespuesta. En principio, puede pensarse que dicha discrepancia es consecuencia de dos razones principales. En primer lugar, la falta de una caracterización minuciosa de los materiales M/TiO₂ empleados que permita una comparación sistemática de los resultados de diferentes laboratorios. La otra causa es de carácter más conceptual y está relacionado con el término “dopante”. Este concepto se suele utilizar, según su acepción clásica, en semiconductores como la incorporación de cationes Mⁿ⁺ aislados formando una disolución sólida dentro de la red de TiO₂. Sin embargo, en el campo de la fotocatalisis se suele también utilizar el término “dopante” cuando se depositan pequeñas partículas de óxido de M₂O_n sobre la superficie del TiO₂. Ambas situaciones estructurales son muy diferentes y los mecanismos predichos para el aumento de la respuesta foto-química tanto para el dopado como para la deposición superficial de sistemas Mⁿ⁺ / ó M₂O_n / TiO₂ es bastante diferente. En el primer caso cabe esperar un estrechamiento de la zona de energía prohibida del fotocatalizador o la aparición de bandas o estados electrónicos discretos en dicha zona de energías prohibidas. Mientras, en el segundo caso, el M₂O_n actuaría sensibilizando el TiO₂, es decir, aportando electrones y huecos a las bandas de conducción y de valencia del óxido de titanio. En este contexto, se han propuesto otras modificaciones sutiles de las propiedades de los sistemas M/TiO₂ como responsables del desarrollo de fotoactividad en el visible. Entre estos efectos cabe citar la modulación en profundidad de la anchura de “*band gap*” por cambio de la concentración del elemento dopante con la profundidad en láminas delgadas de M/TiO₂ (Zhao, G TSF-1999; Wang Y. TSF-1999) o la formación de un tipo de asociación dimérica de cationes dopantes (Yamashita, H. JSR-1999). Un conjunto de trabajos particularmente interesantes son los debidos a Anpo y col. (Yamashita, H. JSR-1999; Anpo, M. JC-2002), que consiguen un gran incremento en la fotoactividad usando luz visible cuando el TiO₂ se implanta con iones cromo o vanadio de alta energía.

En el presente capítulo se ha intentado aclarar cuál es el efecto de dopar el TiO₂ con otros cationes metálicos de transición y/o el resultado de su mezcla con otros óxidos metálicos. La modificación de la propiedades ópticas de los

sistemas M/TiO₂, en concreto de los cambios en la absorción de luz, los posibles cambios asociados con la fotoactividad, así como la estabilización de las estructuras anatasa/rutilo del TiO₂ son los tres puntos principales abordados en este estudio realizado con láminas delgadas de M/TiO₂. Conviene resaltar aquí que un desplazamiento hacia el visible en el umbral de absorción de fotocatalizadores de M/TiO₂ se ha considerado a menudo como evidencia directa de un aumento de su actividad fotocatalítica con irradiación solar o visible (Yamashita, H. JSR-1999; Anpo, M. JC-2002; Mardare, D. Appl. Surf. Sci-2000; Li, G.H. TSF-2000). Los resultados obtenidos en este capítulo ponen de manifiesto que tal fenómeno no se cumple en nuestras muestras, donde se observa una pérdida significativa de fotoactividad cuando el TiO₂ se dopa con un catión de otro metal de transición.

Otro punto de gran interés relacionado con la foto-actividad y con otras posibles aplicaciones de este material como filtro óptico o recubrimiento es la dependencia de su estructura cristalina con la presencia de Mⁿ⁺. En general, la foto-actividad del TiO₂ es mayor para la estructura anatasa que para la rutilo (augustynski, J. JEA-1993). La influencia del dopante en el comportamiento de cristalización de estos materiales ya sea como catión Mⁿ⁺ y/o tras la segregación de agregados M₂O_n es otro de los asuntos que se han estudiado en este trabajo.

En el presente capítulo se hace uso de la Difracción de Rayo-X (XRD) y de la espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FT-IR) para seguir la evolución cristalina del óxido de titanio. Esta última técnica, puede ser útil para la identificación de fases de materiales óxido (Gonzalez-elipe, A.R. SCT-2000) y proporciona información sobre fenómenos de cristalización, incluso si el tamaño de dominios cristalinos es muy pequeño (Ej. para núcleos de partículas pequeñas difícilmente detectables por XRD).

El presente estudio se ha realizado con muestras de M/TiO₂ en forma de lámina delgada. Bajo esta forma el óxido de titanio, o modificaciones de este material, ha encontrado muchas aplicaciones para recubrimientos ópticos, sistemas electrocromáticos, células solares, etc (O,Regan B. N-1991; Satyen K.

Deb E-2001) . En cuanto a sus aplicaciones en fotocátalisis, como vimos en el capítulo tres, el uso de oxido de titanio en forma de lámina delgada presenta claras ventajas con respecto a su uso en forma de polvo. Estas ventajas surgen del hecho de que la eliminación de contaminantes en líquidos, el uso de láminas delgadas evita los problemas asociados a la recuperación de materiales particulados en suspensión (Shivalinggappa, L. V-1997). Además, el uso del TiO₂ en forma de lámina delgada es obligado cuando se trata de foto-ánodos.

Atendiendo a los problemas relacionados en párrafos anteriores sobre el papel de la incorporación de cationes Mⁿ⁺ en el oxido de titanio, un punto al que se le ha dedicado gran atención en el presente capítulo es a dilucidar cuál es la distribución del catión Mⁿ⁺ dentro de la red del TiO₂. Con el propósito de conseguir una buena disolución sólida de M en la red de TiO₂, los fotocatalizadores M/TiO₂ se han preparado por deposición química desde fase vapor inducida por haces de iones (IBICVD) (Gonzalez-Elipse ICP-2003). Como ya se ha mencionado, este método asegura la mezcla de los elementos constituyentes en una red común y consiste en la descomposición de un precursor (o precursores) del catión (o cationes) que se integran en la lámina delgada bajo la acción de un haz de iones O₂⁺ (en nuestro caso de 400 eV de energía). Es bien conocido que cuando se crecen láminas delgadas bajo el impacto de iones acelerados se favorece la mezcla de los átomos que forman la capa. Bajo estas condiciones, la síntesis ocurre fuera del equilibrio termodinámico, teniendo lugar una completa dispersión de los constituyentes catiónicos (Nordlund, K. JAF-1998). Un aspecto importante de la presente investigación se refiere al uso de láminas de M/TiO₂ preparadas por IBICVD como sistemas modelo bien definidos para investigar la evolución de su estructura bajo calentamiento. Relacionado con todo ello, en este trabajo, se analizarán también cuales son los cambios en las propiedades foto-catalíticas del oxido de titanio debidas a la incorporación de Mⁿ⁺ en su estructura.

Los procedimientos de preparación de la mayoría de los materiales fotocatalíticos de TiO₂ y M/TiO₂ usados en la bibliografía, tanto en forma de polvo como en lámina delgada, requieren etapas de calentamiento a diferentes

temperaturas (Ej. técnicas sol/gel, procedimientos cerámicos, CVD térmicos, etc.) (Negishi, N. TSF-2001; Dagan, G. JPC-1993; Lin, J. JC-1999; Cui, H. JSSC-1995). La idea de utilizar las capas de M/TiO₂ preparadas por IBICVD persigue establecer una correlación entre la estructura y microestructura de las mismas y su respuesta foto-catalítica después de someterlas a diferentes tratamientos de calcinación. Este estudio se ha llevado a cabo para muestras con diferente concentración de catión (la relación atómica M/Ti va desde 0.05 a 0.8 dependiendo del catión) y el tipo de metal (Ej. V, Cr, Fe, Co, todos ellos se han descrito en la bibliografía como cationes típicos utilizados para modificar fotocatalizadores de óxido de titanio (Taira, Sh. ASS-1999; Maruska, H.P. SEM-1979; Choi, W. CIEE-1994; Martin, S.T. JPC-1994; Bickley, R.I. CSFT-1994; Zhao, G. TSF-1999; Wang, Y. TSF-1999; Yamashita, H. JSR-1999; Anpo, M. JC-2002). En este contexto, es importante determinar la localización del catión Mⁿ⁺ tras los diferentes tratamientos térmicos, en particular si dicho catión se encuentra disperso dentro de la capa del TiO₂ o si se segrega en forma de agregados de M₂O_n. Finalmente, después de todos los tratamientos de calcinación, la foto-respuesta de las muestras se ha medido en una celda foto-electroquímica intentando correlacionar la misma con la estructura y microestructura de las diferentes láminas delgadas.

4.3 EXPERIMENTAL: Parámetros y condiciones de preparación de películas delgadas de M/TiO₂.

Las láminas delgadas de TiO₂ y M/TiO₂ se prepararon por IBICVD usando iones O₂⁺ con una energía cinética de 400eV y precursores volátiles para el Ti y los cationes Mⁿ⁺ (Ej. TiCl₄, Fe(CO)₅, VOCl₃, Cr(CO)₆, Co₂(CO)₈). Como muestras de referencia se han preparado también láminas delgadas de cada uno de los óxidos M₂O_n. Los detalles sobre este método de preparación se han descrito en el capítulo dos y se han discutido ampliamente en la bibliografía (Gonzalez-Elipe ICP-2003; Leinen, D. JVSTA-1996; Stabel, A. SCT-1998). Como aspectos específicos de la síntesis de capas M/TiO₂ cabe añadir aquí que la densidad de iones en la posición de la muestra fue aproximadamente de unos 40 μA/cm². La presión parcial de los precursores osciló entre 6x10⁻⁶ a 4x10⁻⁵ Torr, mientras que la de oxígeno fue de 5x10⁻⁴ Torr. Las muestras con diferentes relaciones M/Ti se obtuvieron cambiando durante la preparación la presión parcial relativa de los precursores del metal M y del Ti. Debido a la diferente velocidad de deposición de cada precursor no existe una correlación lineal entre la presión parcial del precursor y la composición final de la capa. En la Tabla 4.1 se recoge la composición de las láminas delgadas preparadas determinada mediante fluorescencia de rayos X (XRF). De acuerdo con esta tabla, las diferentes muestras se designarán en esta memoria adicionándole el valor de la relación atómica M/Ti al título M/TiO₂, siendo M el elemento dopante de la película de TiO₂ (Ej. Cr/TiO₂-0.08). Para las muestras que se calcinan al aire durante 3 horas, la temperatura de calcinación, en grados kelvin, se indicará entre paréntesis después del título mencionado [Ej. Cr/TiO₂-0.08(673)].

Tabla 4.1.– Relación atómica M/Ti determinada por XRF en las películas delgadas M/TiO₂ preparadas por IBICVD.

Muestra	Relación M/Ti
V/TiO ₂	0.05
	0.30
	0.40
	0.80
Fe/TiO ₂	0.08
	0.20
	0.75
Cr/TiO ₂	0.08
	0.10
	0.20
	0.25
Co/TiO ₂	0.25
	0.35

El espesor de las láminas delgadas obtenidas osciló entre 250 y 700 nm. Al igual que se describió en el capítulo tres para las películas delgadas de TiO₂, para la preparación de películas delgadas de M/TiO₂ se han usado diferentes sustratos dependiendo del tipo de caracterización posterior que se deseara. Así, se depositaron las capas sobre láminas de Ti metálico para realizar los “tests” foto-electroquímicos, cuarzo para realizar el análisis de absorción UV-vis y Si monocristalino para la caracterización estructural, análisis de perfiles en profundidad y espectroscopía elipsométrica. Para asegurar la reproducibilidad de los resultados, cada tipo de lámina delgada se preparó simultáneamente sobre diferentes sustratos con la misma composición y propiedades gracias a un portamuestras calentable y giratorio que posibilitaba que diferentes sustratos pudieran estar expuestos secuencialmente a los haces de iones y al precursor o precursores volátiles.

4.4 RESULTADOS

4.4.1 Microestructura de las películas delgadas M/TiO₂.

El estudio microestructural de estos sistemas M/TiO₂ se ha realizado mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y mediante microscopía de fuerzas atómicas (AFM). Como es de esperar, las láminas delgadas preparadas por un procedimiento asistido por haces de iones resultaron densas y planas, tal y como ya se puso en evidencia en la sección 3.4.2, para las películas delgadas de TiO₂. Las películas delgadas M/TiO₂ tienen una microestructura muy parecida a la de estas películas delgadas de TiO₂. La Fig. 4.1 muestra, a título de ejemplo, una micrografía SEM de una serie de películas delgadas de M/TiO₂ (siendo M= Fe y Cr). Según se muestra en esta figura, estas láminas delgadas son muy planas y compactas, siendo imposible diferenciar claramente alguna inhomogeneidad superficial, salvo para la muestra Cr/TiO₂-0,20 (Fig. 4.1, derecha) que parece tener una cierta mayor heterogeneidad superficial. La inspección de la sección transversal de estas muestras no revela ningún tipo de crecimiento columnar, una característica típica de películas delgadas preparadas por métodos asistidos por haces de iones y otros (Thornton, J.A. RMS-1977). Por el contrario, se observa una microestructura densa y homogénea. Independientemente de los cationes implicados en las distintas muestras M/TiO₂ estudiadas (siendo M= Fe, Co, V, Cr), las imágenes SEM son todas muy parecidas, incluso al variar la concentración de M en las películas delgadas (ver la figura 4.1 izquierda y centro). El efecto de la temperatura de calcinación tampoco afecta significativamente a la microestructura observada por SEM, manteniéndose la elevada compacidad, homogeneidad superficial y ausencia de crecimiento columnar. Sólo un ligero aumento de la rugosidad superficial evidencia la producción de algún efecto microestructural. Tal efecto se muestra en la figura 4.2 para la película delgada de V₂O₅ preparada por IBICVD a temperatura ambiente y calcinada posteriormente a 523 K. Al calentar la película delgada se aprecia un ligero aumento de la rugosidad superficial.

En línea con lo anterior, las figuras 4.3 y 4.4, recogen las imágenes topográficas medidas por microscopía de fuerzas atómicas (AFM) para dos muestras Fe/TiO₂ tomadas como ejemplo, así como los valores de RMS determinados en cada caso. En dichas figuras se observa que, para una determinada concentración de hierro, un aumento de la temperatura de calcinación siempre provoca un aumento de la rugosidad superficial media. En este caso los valores de RMS resultaron ser de 0.14 nm para la muestra Fe/TiO₂-0.20 y 0.21 nm para la muestra Fe/TiO₂-0.75, aumentando el valor de RMS a 0.44 nm [Fe/TiO₂-0.20(673)] y 0.43 nm [Fe/TiO₂-0.75(673)] cuando las muestras se calcinaron a 673 K. Un efecto análogo se discutió en el apartado 3.4.2 para las películas delgadas de TiO₂. Por otro lado, estos resultados por AFM para las muestras Fe/TiO₂ (Fig. 4.3) confirman que la concentración de catión metálico no produce cambios tan importantes en la rugosidad superficial como los observados por la calcinación. El sistema Fe/TiO₂ recogido en la figura 4.3 presenta un ligero aumento de RMS (de 0.14 a 0.21 nm) en las muestras con una relación Fe/Ti de 0.20 a 0.75. Este aumento es notablemente menor al efecto de la temperatura. En este sentido, como se observa en la Fig. 4.4, las láminas Cr/TiO₂-0.20, V/TiO₂-0.30 y Co/TiO₂-0.25 calcinadas a 673 K, presentan un incremento más significativo en sus valores de RMS, tras su calcinación.

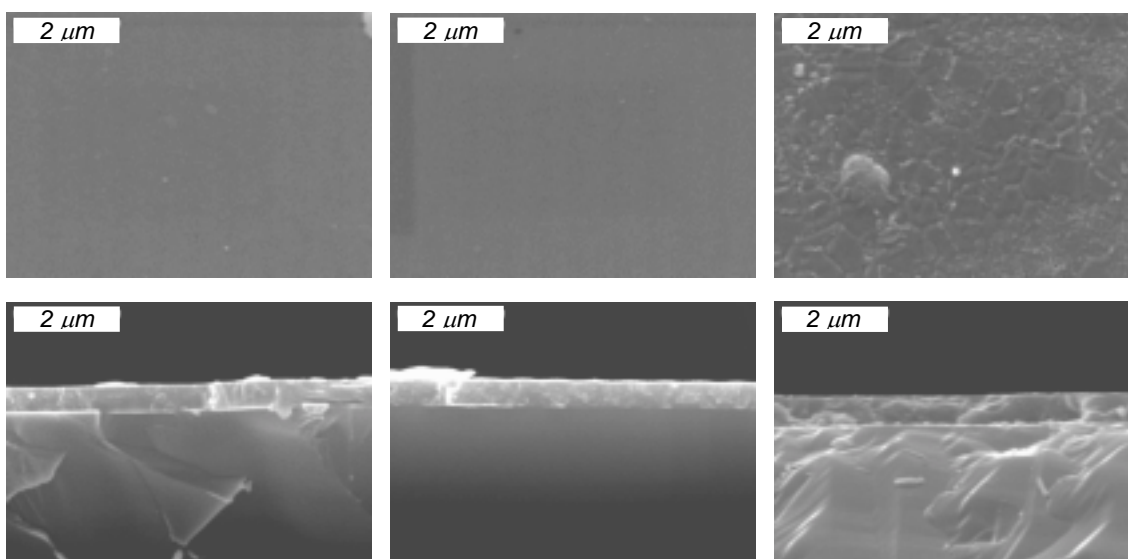


Fig. 4.1.- Imágenes SEM (superficial y perfil) de películas delgadas preparadas por IBICVD: (izquierda) Fe/TiO₂-0.75; (centro) Fe/TiO₂-0.20; (derecha) Cr/TiO₂-0.20.

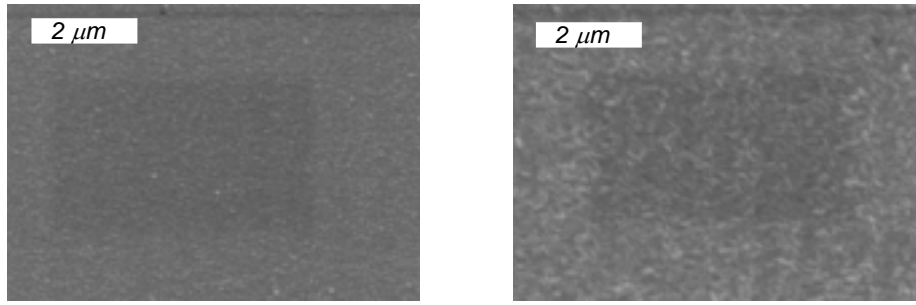


Fig. 4.2.- Imágenes SEM (superficial) de una película delgada de V₂O₅ preparada por IBICVD: (izquierda) V₂O₅ preparada a temperatura ambiente y (derecha) V₂O₅ calcinada posteriormente a 523 K.

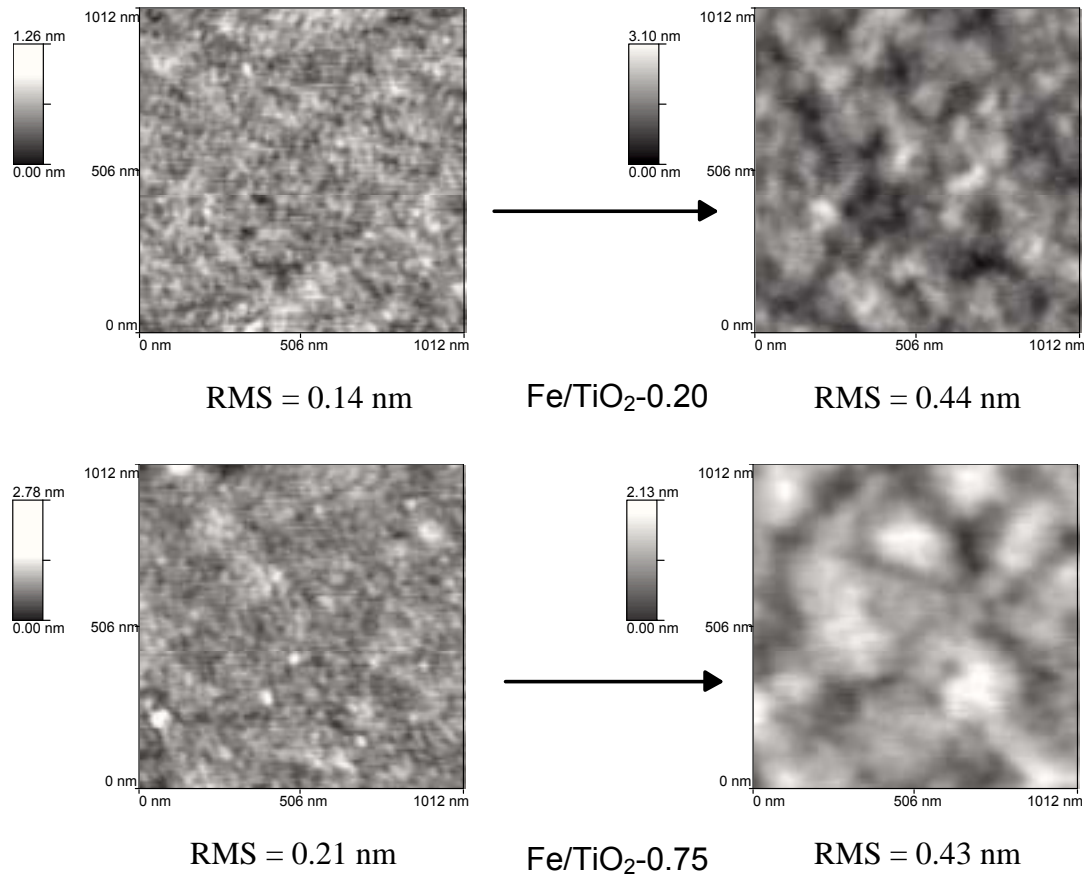


Fig. 4.3.- Imágenes topográficas de AFM de láminas delgadas de Fe/TiO₂ preparadas por IBICVD. (izquierda) temperatura ambiente y (derecha) calentada posteriormente a 673 K.

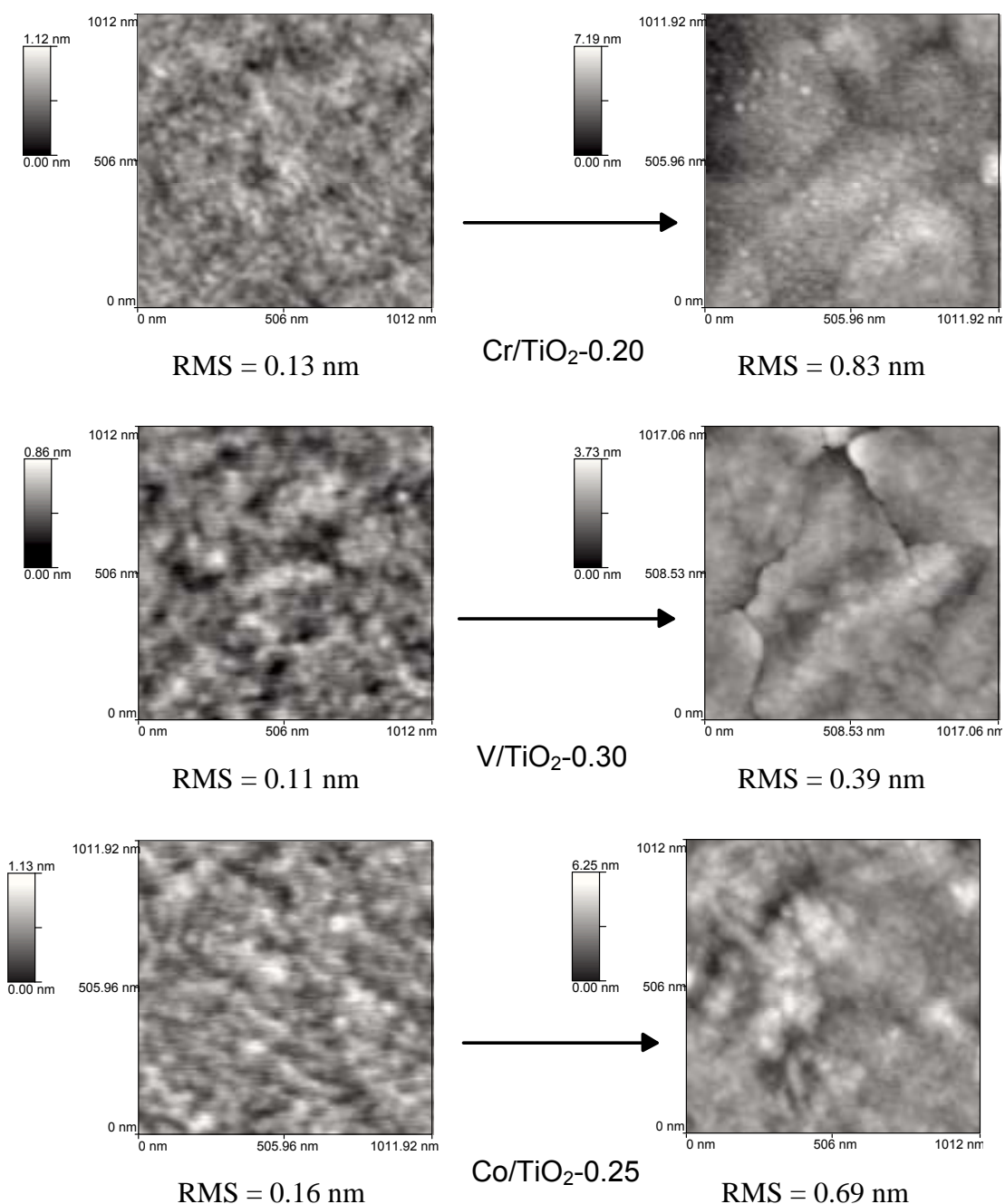


Fig. 4.4.- Imágenes topográficas de AFM de láminas delgadas de Cr/TiO₂, V/TiO₂ y Co/TiO₂ preparadas por IBICVD. (izquierda) temperatura ambiente y (derecha) calcinadas a 673 K.

En la Fig. 4.4 también se observa que el aumento más significativo de la rugosidad superficial media con la temperatura de calcinación se da en la película Cr/TiO₂-0.20, llegando a un valor de 0.83 nm. En la película V/TiO₂-0.30, puede apreciarse una especie de fragmentación cuando la película se calcina a 673K. Este fenómeno no se aprecia por SEM pero, como se verá en las siguientes secciones, los sistemas V/TiO₂ cuando se calientan a 873K

pierden sus propiedades ópticas y se vuelven parcialmente opacas (sección 4.4.4). Este comportamiento puede relacionarse con el hecho que a partir de una relación V/Ti=0.30 la calcinación de estas muestras se produzca la segregación de V₂O₅ (secciones 4.4.5 y 4.4.6). Dado que este óxido puede fundir a partir de 873 K, si se segrega del TiO₂ el enfriamiento y recristalización del mismo puede provocar la fragmentación de la capa y la degradación de sus propiedades ópticas.

Una estimación de la compacidad de láminas delgadas de composición similar se puede realizar a partir de sus índices de refracción (**n**). En este trabajo, los índices de refracción de las capas M/TiO₂ se han determinado mediante el método de Swanepoel a partir las oscilaciones de los espectros de absorción UV-vis (Swanepoel, R. JPE-1983). Como vimos en el capítulo tres, el TiO₂ en forma de lámina delgada preparado por IBICVD tiene un valor de **n** comprendido entre 2.3-2.5 a $\lambda=550\text{nm}$, lo que significa uno de los valores más altos recogidos en la bibliografía para láminas delgadas de TiO₂. Este valor apunta a una microestructura muy cerrada, de elevada densidad y compacidad. Tal y como se verá en la sección 4.4.4, en el caso de los sistemas M/TiO₂, el aumento en la cantidad de M sólo provoca un ligero descenso en el índice de refracción con respecto al TiO₂. Este dato confirma que las capas M/TiO₂ aquí referenciadas tienen una elevada densidad, compacidad, homogeneidad superficial y no crecen de manera columnar.

4.4.2 Perfiles de distribución en profundidad y espesores de las películas delgadas M/TiO₂.

Además de la composición (tabla 4.1) es muy importante para el presente estudio determinar si el perfil de distribución de M a lo largo de todo el espesor de la lámina delgada es homogéneo. Este análisis se puede realizar mediante RBS para láminas delgadas Fe y Co/TiO₂. En la Fig. 4.5 se recogen los espectros RBS de algunas de estas muestras seleccionadas M/TiO₂. Las películas delgadas con vanadio y cromo no pueden analizarse con rigor mediante RBS ya que, como muestra la figura 4.5, la señal del catión metálico

(V y Cr) no puede separarse de la señal del titanio. Los espectros de las películas Fe/TiO₂-0.20 y Co/TiO₂-0.25 indican que, aparte de una pequeña disminución en la concentración de Fe y Co en la zona de la capa próxima al sustrato, la distribución del elemento dopante es homogénea en profundidad.

A partir del análisis de los espectros de RBS mediante el código RUMP (Doolittle, L.R. NIMPRB-1985), es posible conseguir información sobre el espesor de películas delgadas y su composición global (expresado en átomos por cm²). En realidad, a partir de RBS pueden determinarse números de átomos por cm², por lo que conociendo la densidad del material puede obtenerse el espesor. Así, en la Fig. 4.5 se puede comprobar que la película delgada Fe/TiO₂-0.20 tiene un espesor mayor (la anchura de la señal es mayor) que la película Co/TiO₂-0.25. Para la muestra Fe/TiO₂-0.20 el cálculo mediante el código RUMP permite estimar un espesor de 400 nm, mientras que para la muestra Co/TiO₂-0.25 este espesor es de 230 nm. Por otro lado, es interesante señalar que la composición global de las capas coincide dentro de un 90%, con los valores determinados por fluorescencia (tabla 4.2). Dado esta coincidencia y el hecho que la técnica de XRF es más sencilla de utilizar que el RBS, para la mayoría de las películas delgadas el valor de concentración del metal M se evaluó exclusivamente mediante XRF.

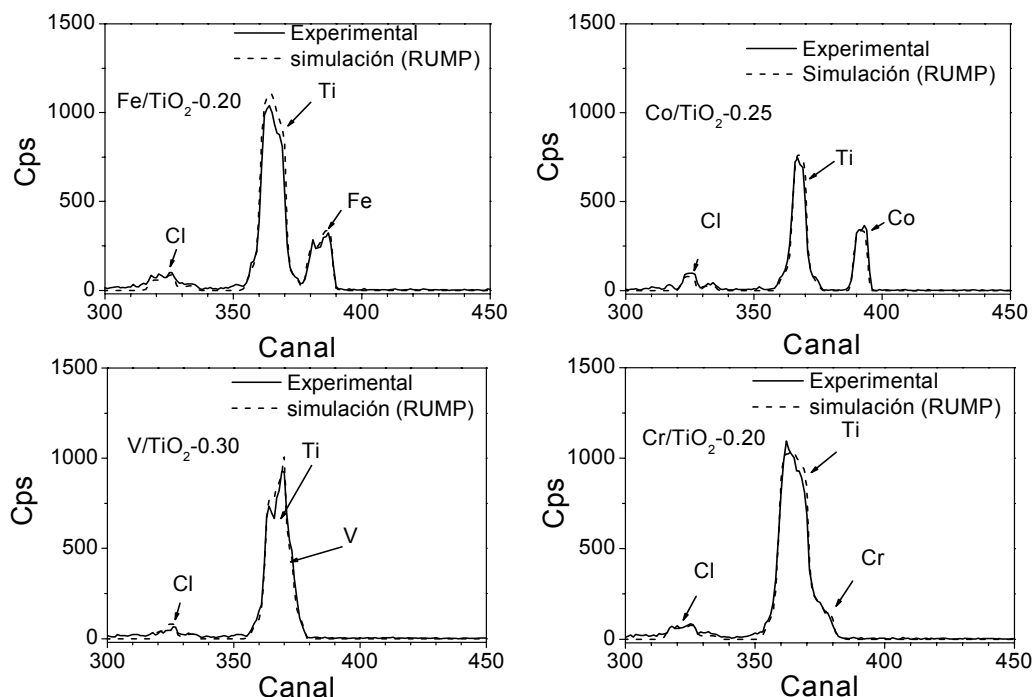


Fig. 4.5.- Espectros RBS de las películas delgadas de sistemas M/TiO₂ de la concentración indicada.

En la tabla 4.2 se recoge un resumen de resultados para las distintas muestras que incluye valores de composición y espesor determinados mediante RBS, XRF y absorción UV-vis. Para el caso de las muestras V/TiO₂ y Cr/TiO₂ los valores determinados mediante RBS se han estimado tras aproximar analíticamente la parte de la señal del titanio que corresponde al vanadio o al cromo. Comparando los valores de espesor de las películas calculados por RBS y XRF con los de UV-vis se observa que, en todos los casos, estos últimos son siempre mayores que los primeros. Ello se debe a que como aproximación para hacer los cálculos mediante RBS y XRF se usa la densidad del material másico, mientras que mediante UV-vis se obtiene directamente el espesor “real” de las películas. Es de señalar que los valores obtenidos por UV-vis, son semejantes a los calculados mediante elipsometría (sección 4.4.4) y a los observados por SEM. El menor espesor determinado mediante XRF y RBS es indicativo de la existencia de una cierta porosidad en nuestras capas, lo que hace disminuir la densidad de la capa y, por consiguiente, el valor de espesor determinado por RBS y XRF sea menor que el real.

Para terminar esta sección, es interesante mencionar que los perfiles de distribución de M determinado por RBS no se modificaron después de calcinar las muestras a 873 K. Para las láminas delgadas de Cr/TiO₂ y V/TiO₂ se ha probado mediante análisis por XPS, combinado con desbastado con Ar⁺ que la distribución homogénea del catión Mⁿ⁺ se mantiene tras calcinar hasta una profundidad aproximadamente de unos 50 nm, espesor máximo considerado en este tipo de experimento.

Tabla 4.2.- Composición y espesor de las películas delgadas M/TiO₂ estimados por RBS, XRF y UV-vis.

Muestra Composición por XRF	Composición por RBS M/Ti	Espesor por RBS (nm)	Espesor por XRF (nm)	Espesor por Uv- vis (nm)
Fe/TiO ₂ - 0.08	---	---	505	720
Fe/TiO ₂ - 0.20	0.22	400	430	550
Fe/TiO ₂ - 0.75	---	---	470	500
Cr/TiO ₂ - 0.08	0.08	460	475	640
Cr/TiO ₂ - 0.10	---	---	340	420
Cr/TiO ₂ - 0.20	---	---	440	660
Cr/TiO ₂ - 0.25	---	---	300	390
V/TiO ₂ - 0.05	---	---	555	625
V/TiO ₂ - 0.30	0.25	340	370	400
V/TiO ₂ - 0.40	---	---	430	515
V/TiO ₂ - 0.80	---	---	335	470
Co/TiO ₂ - 0.25	0.26	230	250	270
Co/TiO ₂ - 0.35	---	---	380	440

4.4.3 Estado de oxidación de M en las películas delgadas M/TiO₂.

El estado de oxidación de M en las láminas delgadas de M/TiO₂ y M₂O_n puras se ha determinado mediante XPS y XAS. La información es más directa a partir del análisis XPS ya que basta con comparar las medidas de energía de enlace (EE) de un pico de fotoelectrones del catión M con los valores recogidos para ese mismo elemento en compuestos de referencia (Handbook of XPS-PE-1992). En la Fig. 4.6 se muestra el espectro de fotoelectrones 2p de los cationes M para diferentes películas delgadas M/TiO₂. Espectros análogos en forma, aunque de intensidad diferente, se obtuvieron para las diferentes capas de M/TiO₂ con distinta concentración de catión M. Como resultado del análisis

realizado, en la tabla 4.3 se resumen los estados de oxidación del catión presente en las diferentes muestras de M/TiO₂. Esta tabla indica que el Fe³⁺, Co²⁺, V⁵⁺ y Cr³⁺ son los estados de oxidación de los respectivos elementos.

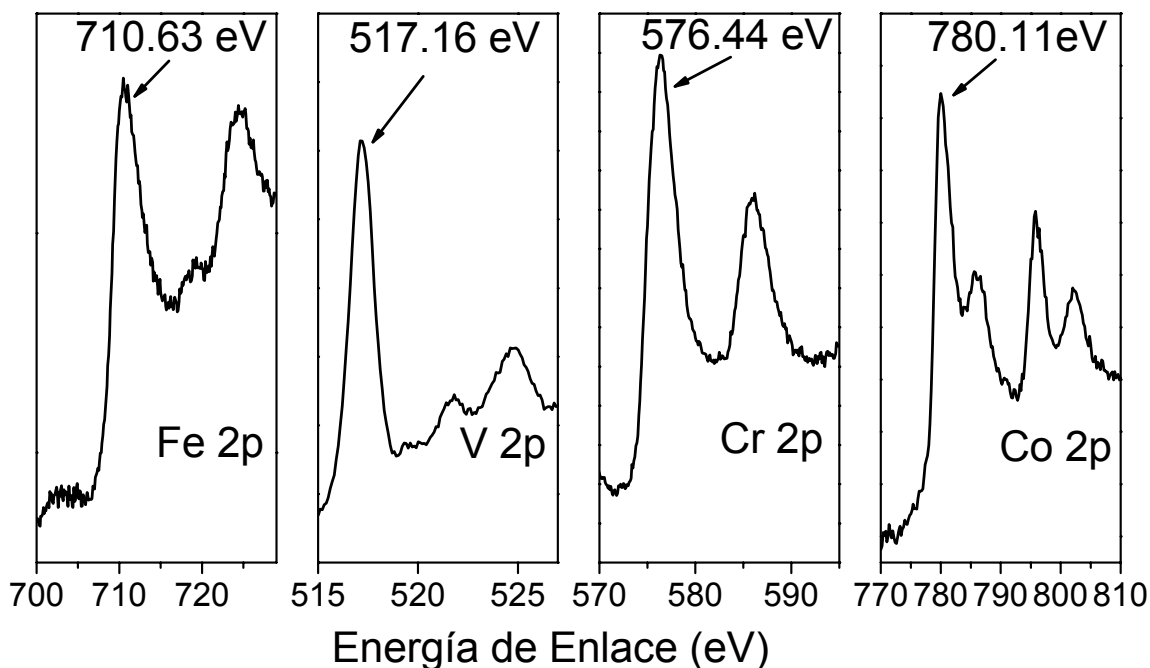


Fig. 4.6.- Espectros de fotoemisión del Fe 2p, V 2p, Cr 2p y Co 2p en películas delgadas M/TiO₂ representativas de las distintas preparadas.

Tabla 4.3.- Energía de enlace de los picos de fotoemisión 2p_{3/2} y estado de oxidación de los cationes M en las láminas delgadas M/TiO₂.

Lámina M/TiO ₂	BE pico 2p _{3/2} (eV)	Estado de oxidación
Fe/TiO ₂	710.63	Fe ³⁺
V/TiO ₂	517.16	V ⁵⁺
Cr/TiO ₂	576.44	Cr ³⁺
Co/TiO ₂	780.11	Co ²⁺

Las figuras 4.7 y 4.8 muestran los espectros XANES para las mismas películas delgadas. A partir de estos espectros también se puede obtener información sobre el estado químico de los cationes M dentro de las capas M/TiO₂. Así, por comparación con los espectros de las muestras de referencia que se presentan en estas mismas figuras se pone de manifiesto que el vanadio se encuentra como V⁵⁺, el hierro como Fe³⁺, el cromo como Cr³⁺ y el

cobalto como Co²⁺. Estos resultados coinciden con los obtenidos por XPS que se recogen en la tabla 4.3.

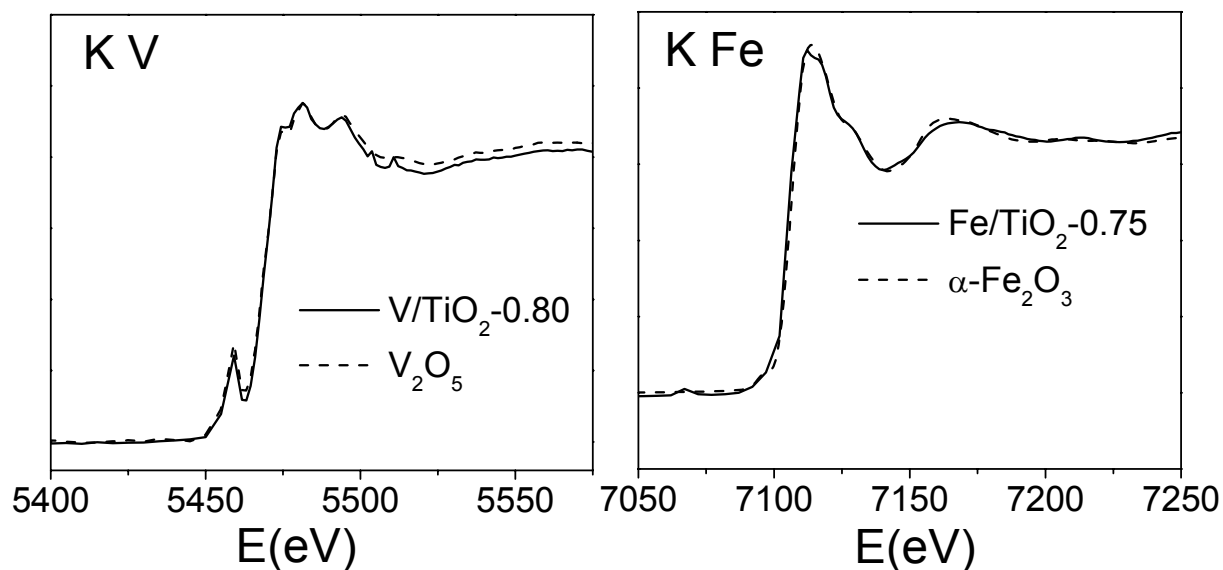


Fig. 4.7.- Espectros XANES para películas delgadas V/TiO₂ y Fe/TiO₂ comparadas con los espectros de capas de referencia V₂O₅ y α-Fe₂O₃.

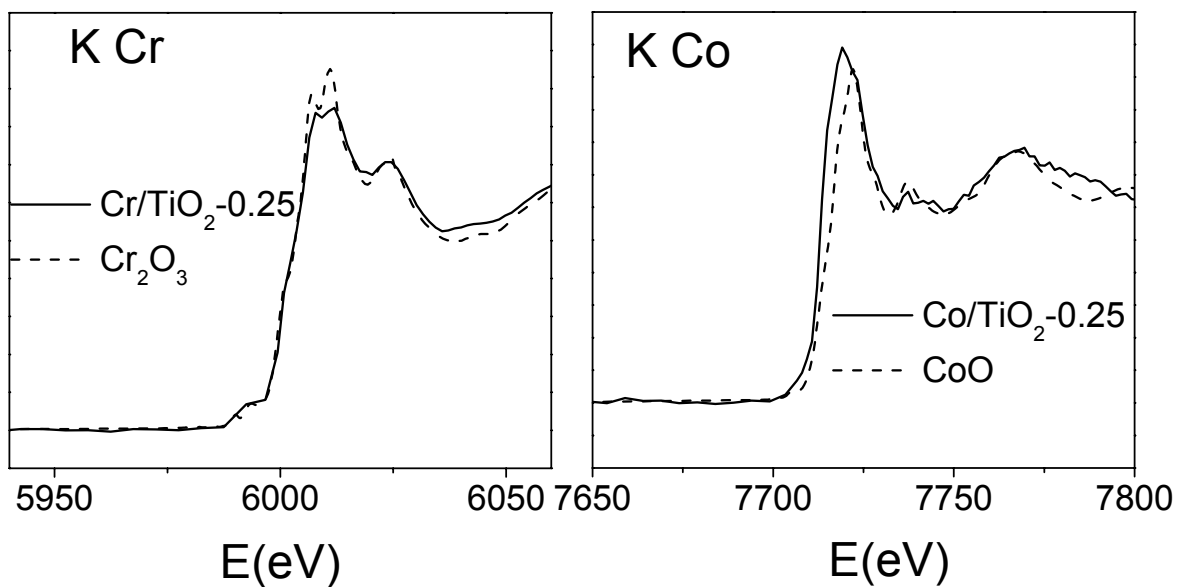


Fig. 4.8.- Espectros XANES para películas delgadas Cr/TiO₂ y Co/TiO₂ comparadas con los espectros de capas de referencia Cr₂O₃ y CoO.

4.4.4 Propiedades ópticas de películas delgadas M/TiO₂.

- *Umbrales de absorción a partir del análisis por UV-vis.*

La Fig. 4.9 recoge una serie de espectros de absorción UV-vis de láminas delgadas M/TiO₂. Cada una de las figuras representa un conjunto de espectros para cantidades crecientes de M. Los espectros corresponden a las muestras originales (antes de que hayan sido sometidas a calcinación). A partir del análisis de los patrones de interferencia (oscilaciones) se puede calcular el espesor (sección 4.4.2, tabla 4.2) y el índice de refracción (Swanepoel R. JPE-1983) de estas capas. En la parte de la derecha de cada una de las figuras se muestra, en escala ampliada, cómo la posición del umbral de absorción se desplaza hacia la región visible del espectro a medida que aumenta la cantidad de M en las capas.

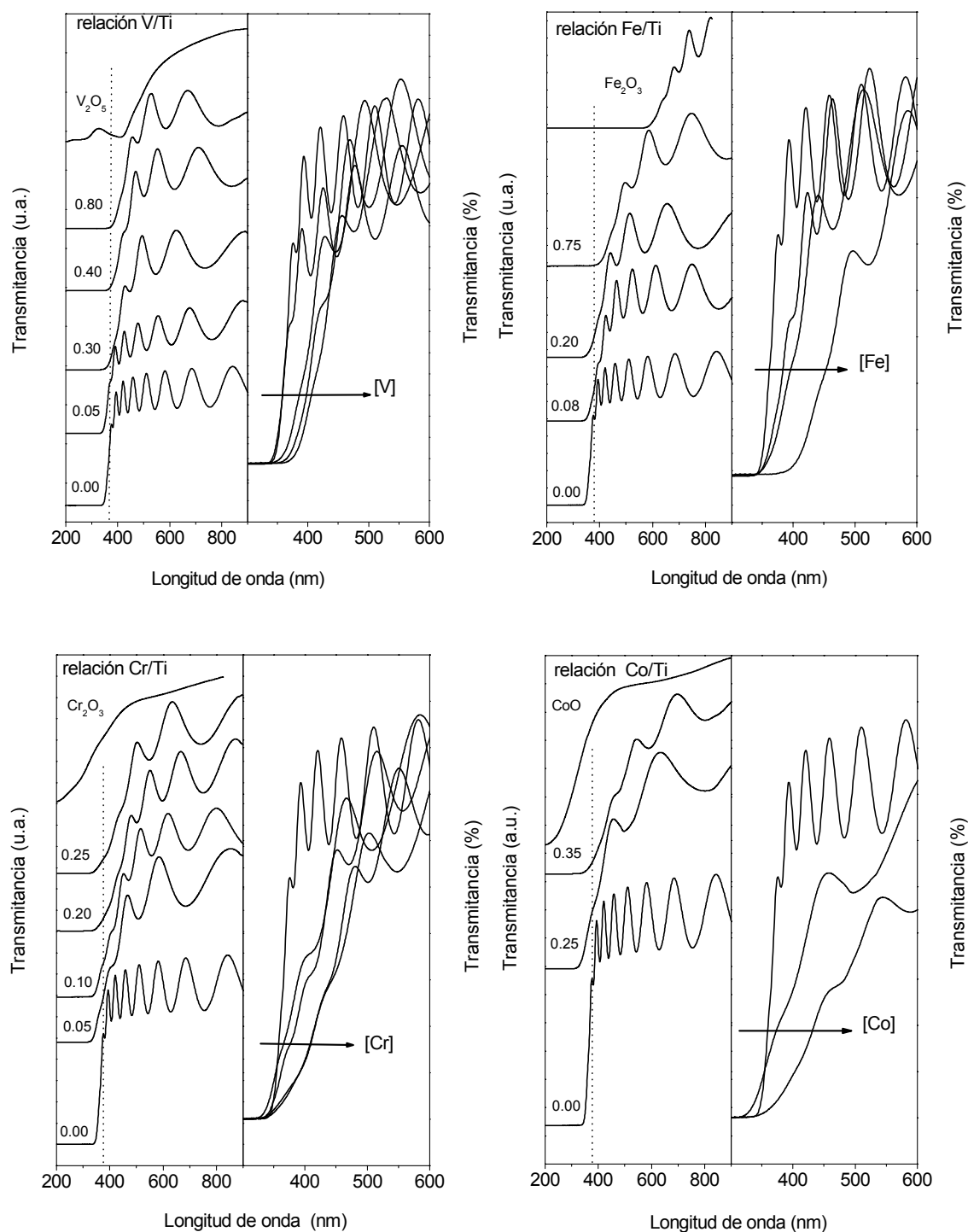


Fig. 4.9.- (parte izquierda de cada gráfica) Espectros de absorción UV-vis de películas delgadas M/TiO₂ (M=V, Fe, Cr y Co) con diferentes relaciones M/Ti. (Parte derecha de cada gráfica) Espectros representados sobre una escala expandida para mostrar el desplazamiento del umbral de absorción. La curva de los óxidos de los metales de transición, M₂O_n, se incluye para comparar. La línea vertical de puntos a 380 nm define el límite aproximado entre las regiones Uv. y vis. del espectro.

Como se comentó en el capítulo anterior, una evaluación cuantitativa de los valores del umbral de absorción se puede realizar representando $(A \cdot h\nu)^{1/2}$ (A, absorbancia) frente a $h\nu$ (Serpone, N JPC-1995). Las Figs. 4.10 y 4.11 recogen las curvas correspondientes para los espectros representados en la Fig. 4.9. Estas representaciones confirman la impresión deducida de la Fig. 4.9 en el sentido de que los umbrales de absorción se desplazan hacia el visible con la concentración relativa de M.

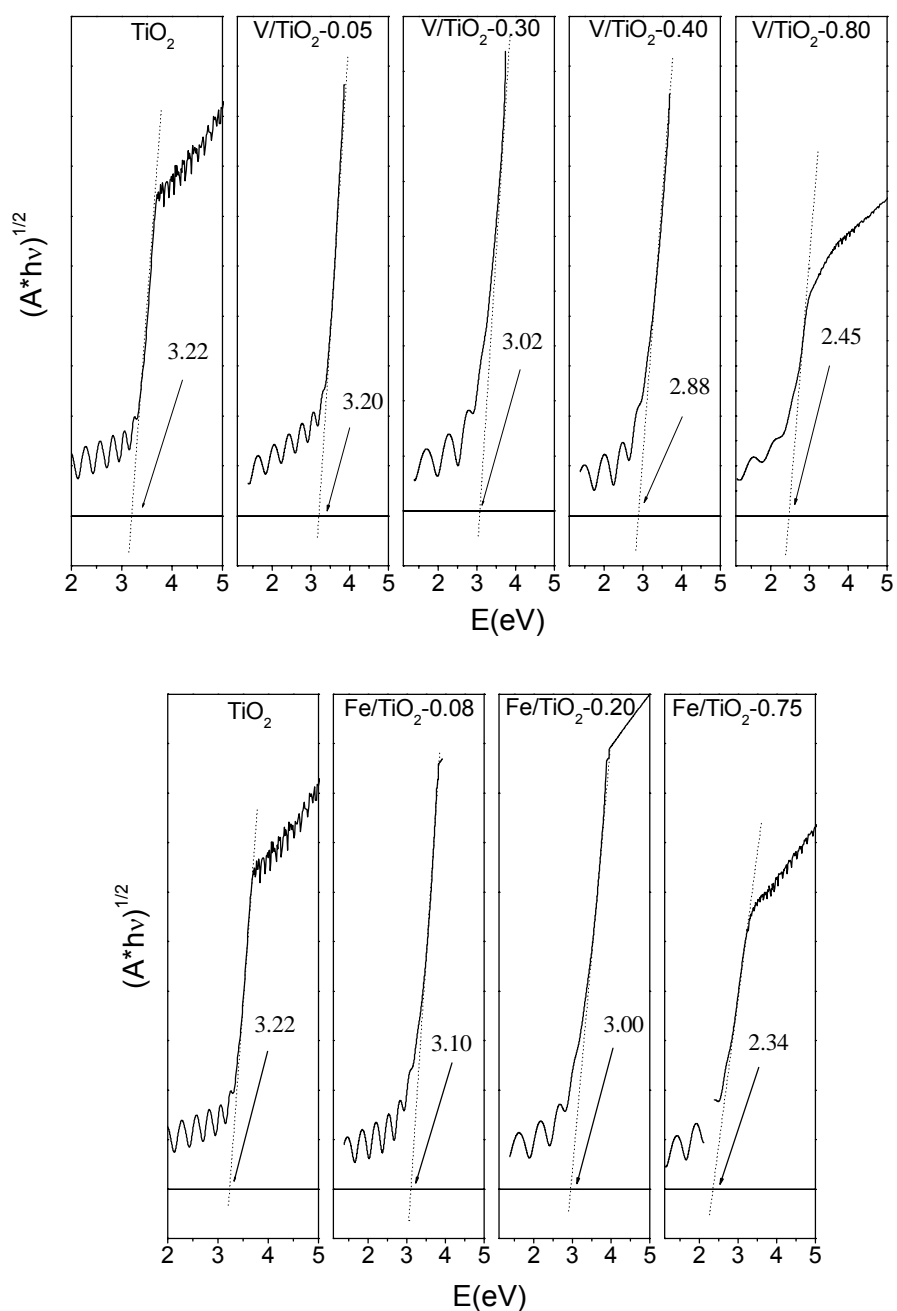


Fig. 4.10.- Determinación del umbral de absorción de las diferentes películas delgadas V/TiO₂ y Fe/TiO₂ evaluados a partir de los espectros de la Fig. 4.9.

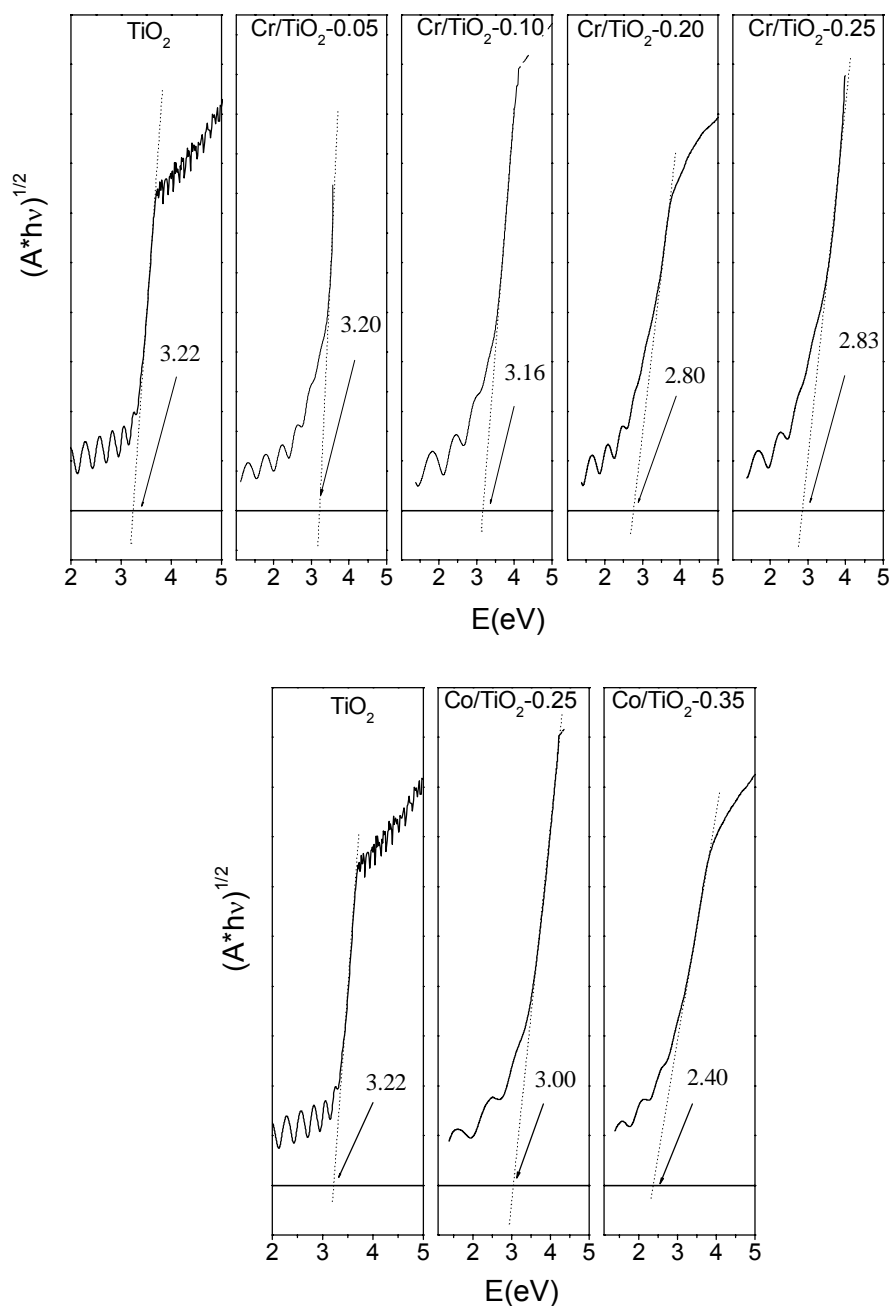


Fig. 4.11.- Determinación del umbral de absorción de las diferentes películas delgadas Cr/TiO₂ y Co/TiO₂ evaluados a partir de los espectros de la Fig. 4.9.

Otra observación interesante de las representaciones de las figuras 4.9, 4.10 y 4.11 es que sólo se detecta un borde de absorción en los espectros, lo cual es indicativo de que, en principio, las láminas delgadas están formadas por una sola fase óptica (es decir, no hay mezcla de fases simples). Un resumen de los resultados obtenidos se presenta en la tabla 4.4 donde se recogen los umbrales de absorción para las diferentes muestras. En esta tabla se presentan los valores para las películas originales (preparadas a temperatura

ambiente), así como los valores obtenidos cuando estas muestras se calientan a 473K, 673K y 873K. De estos valores se puede deducir que hay una correlación directa entre los valores del umbral de absorción y la cantidad de M en las capas. Para el conjunto de muestras M/TiO₂, dados los objetivos del presente capítulo, no se consideró importante determinar los índices de refracción a partir de los espectros UV-vis. En cualquier caso los valores obtenidos fueron semejantes a los de las capas de TiO₂ preparadas por IBICVD y que se discutieron en el capítulo previo. No obstante, sí se comentarán en este capítulo los valores determinado para las muestras V/TiO₂ mediante un estudio de las mismas por elipsometría.

Tabla 4.4.- Valores del umbral de absorción para las diferentes películas delgadas M/TiO₂ sometidas a calcinación a los tratamientos indicados.

Temperatura Muestra	Original (298K)	473K	673K	873K
TiO ₂	3.22	3.20	3.05;PT ¹	3.00;PT ¹
Fe/ TiO ₂ -0.08	3.10	---	2.76	2.78;PT ¹
Fe/ TiO ₂ -0.20	3.00	2.79	2.62	2.58;PT ¹
Fe/ TiO ₂ -0.75	2.34	2.35	2.32	2.23;PT ¹
Cr/TiO ₂ -0.08	3.20	3.10	3.08;PT ¹	3.05;PT ¹
Cr/TiO ₂ -0.10	3.16	---	3.02	2.86;PT ¹
Cr/TiO ₂ -0.20	2.80	2.43/3.16 ²	2.60	2.53
Cr/TiO ₂ -0.25	2.83	---	2.96/2.10 ²	2.94/2.38 ²
V/TiO ₂ -0.05	3.20	---	3.00	2.89;PT ¹
V/TiO ₂ -0.30	3.02	2.90	2.69	1.68;PT ¹
V/TiO ₂ -0.40	2.88	2.82	2.25	PT ¹
V/TiO ₂ -0.80	2.45	---	2.28	PT ¹
Co/TiO ₂ -0.25	3.00	---	3.10	2.97
Co/TiO ₂ -0.35	2.40	---	2.67	2.31;PT ¹

- 1) PT: Pérdida de transparencia.
- 2) Dos umbrales de absorción bien definidos aparecen en el espectro.

- *Umbrales de absorción de las películas delgadas M/TiO₂ sometidas a calcinación.*

Las láminas delgadas de TiO₂ (sección 3.4.3) y M/TiO₂ preparadas por IBICVD a temperatura ambiente son amorfas. Dichas capas fueron sometidas a diferentes tratamientos de calcinación a temperaturas crecientes hasta 873K y se examinó el comportamiento óptico de las mismas después de cada

tratamiento. La Figs. 4.12, 4.13, 4.14, 4.15 presentan los espectros de absorción UV-vis para las películas delgadas M/TiO₂ calcinadas a 473K, 673K y 873K. El efecto más claro de la calcinación es un ligero desplazamiento hacia el visible en la posición del umbral de absorción. Este desplazamiento viene confirmado por los valores obtenidos al representar $(A \cdot h\nu)^{1/2}$ frente a $h\nu$ (Figs. 4.16, 4.17, 4.18, 4.19, 4.20, 4.21, 4.22 y 4.23 y tabla 4.4). Además de este desplazamiento hacia el visible a veces, para las películas calcinadas a la máxima temperatura, se produce una cierta disminución de la transparencia en la región entre 550-600nm. Para todas las muestras el valor de sus umbrales de absorción se recoge en la tabla 4.4, junto con la mención explícita de la pérdida de transparencia y la aparición de dos umbrales de absorción si ese es el caso.

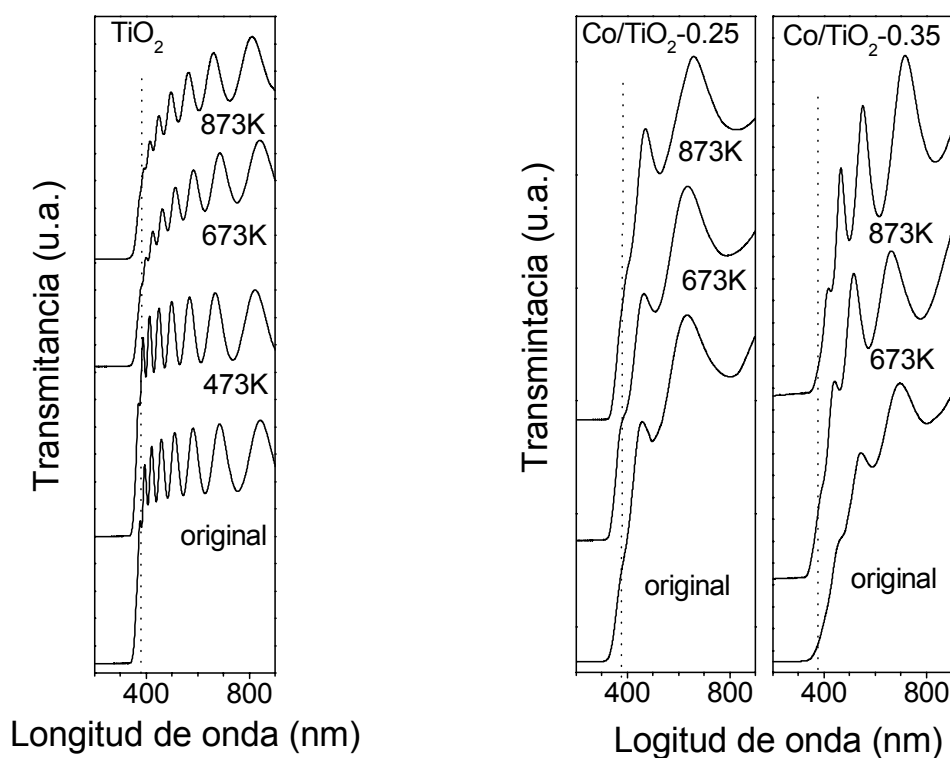


Fig. 4.12.- Espectros de absorción UV-vis de películas delgadas TiO₂ y Co/TiO₂ calcinadas a las temperaturas indicadas. La línea de puntos a 380 nm define el límite entre las regiones Uv. y vis. del espectro.

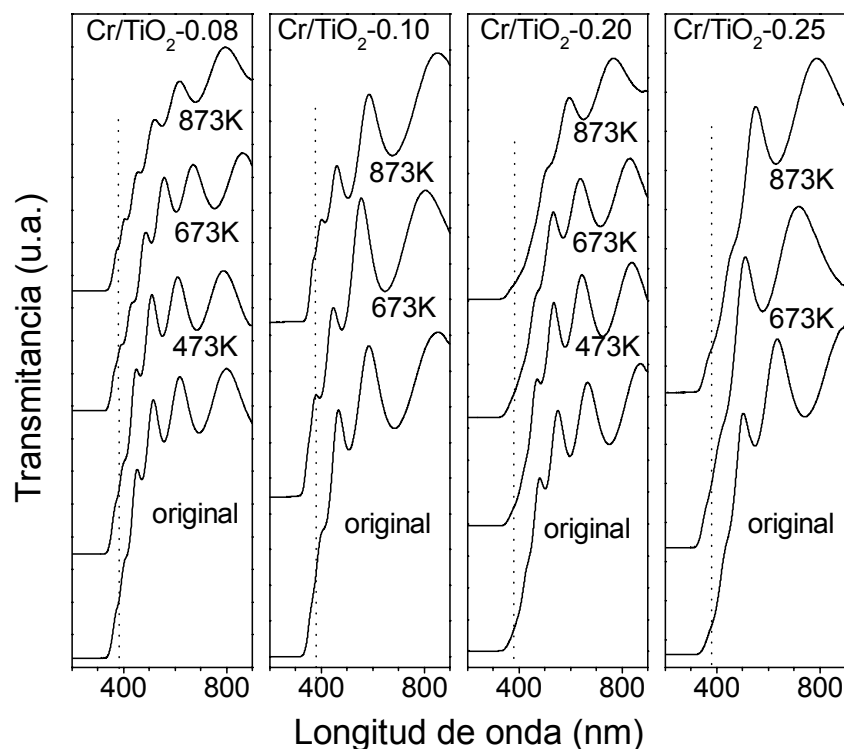


Fig. 4.13.- Espectros de absorción UV-vis de películas delgadas Cr/TiO₂ calcinadas a las temperaturas indicadas. La línea de puntos a 380 nm define el límite entre las regiones Uv. y vis. del espectro.

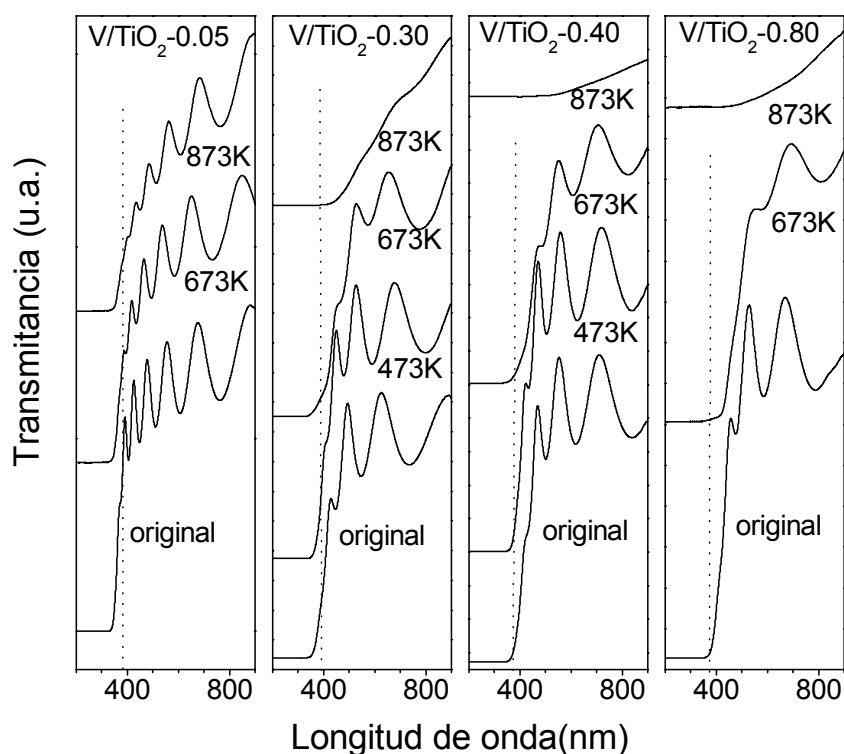


Fig. 4.14.- Espectros de absorción UV-vis de películas delgadas V/TiO₂ calcinadas a las temperaturas indicadas. La línea de puntos a 380 nm define el límite entre las regiones Uv. y vis. del espectro.

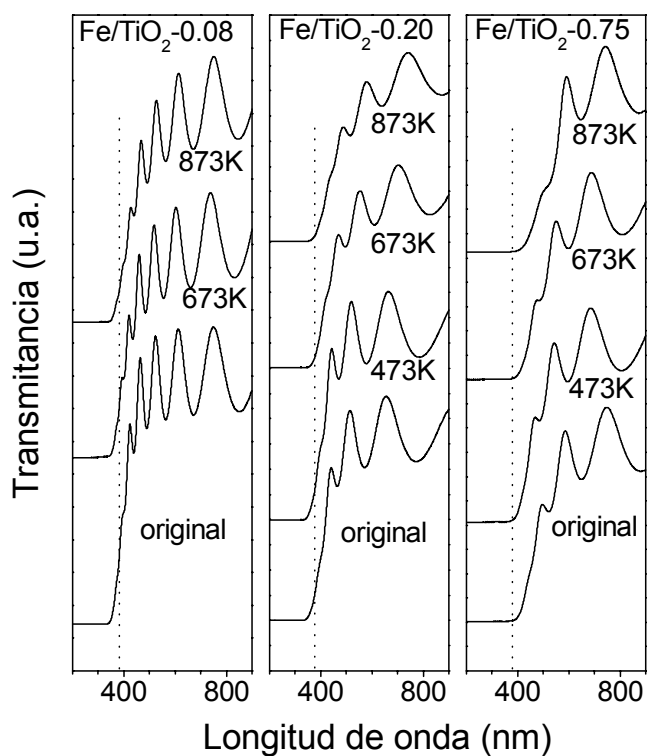


Fig. 4.15.- Espectros de absorción UV-vis de películas delgadas Fe/TiO₂ calcinadas a las temperaturas indicadas. La línea de puntos a 380 nm define el límite entre las regiones Uv. y vis. del espectro.

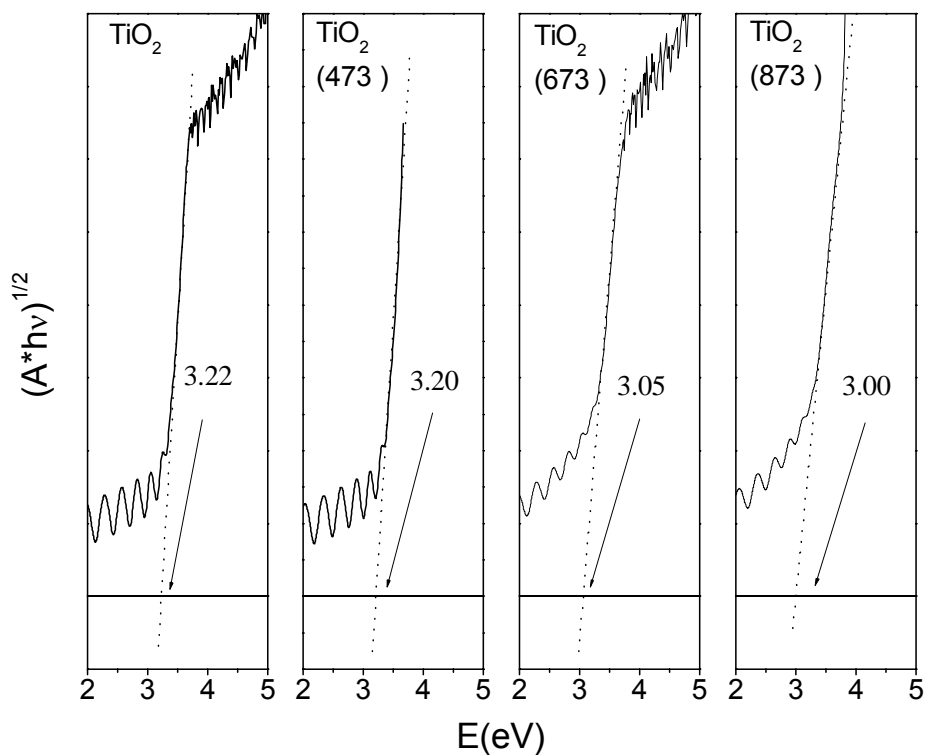


Fig. 4.16.- Determinación del umbral de absorción de las películas delgadas de TiO₂ indicadas calcinadas a temperaturas crecientes.

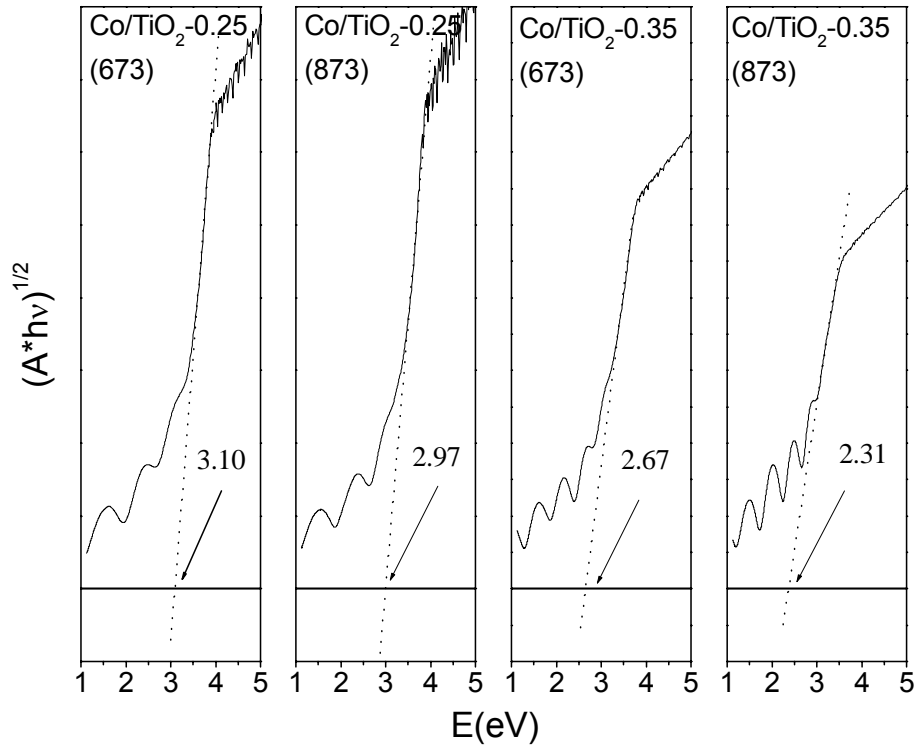


Fig. 4.17.- Determinación del umbral de absorción de las películas delgadas de Co/TiO₂ indicadas calcinadas a temperaturas crecientes.

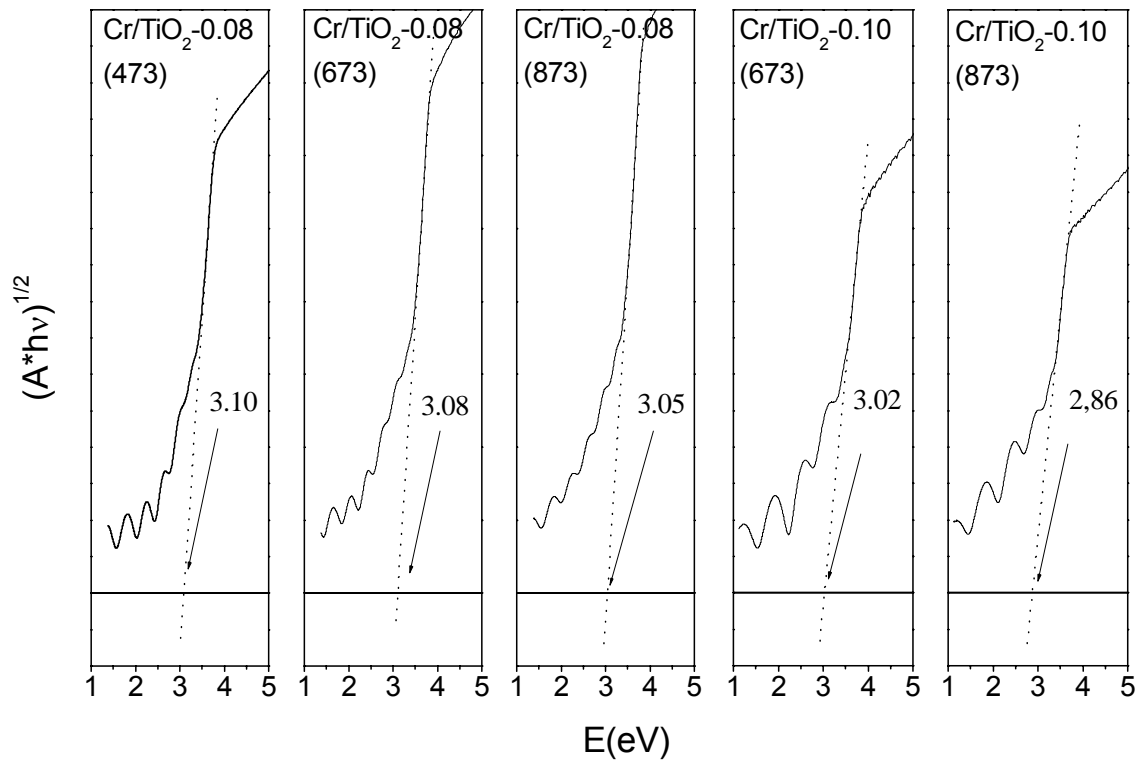


Fig. 4.18.- Determinación del umbral de absorción de las películas delgadas de Cr/TiO₂ indicadas calcinadas a temperaturas crecientes.

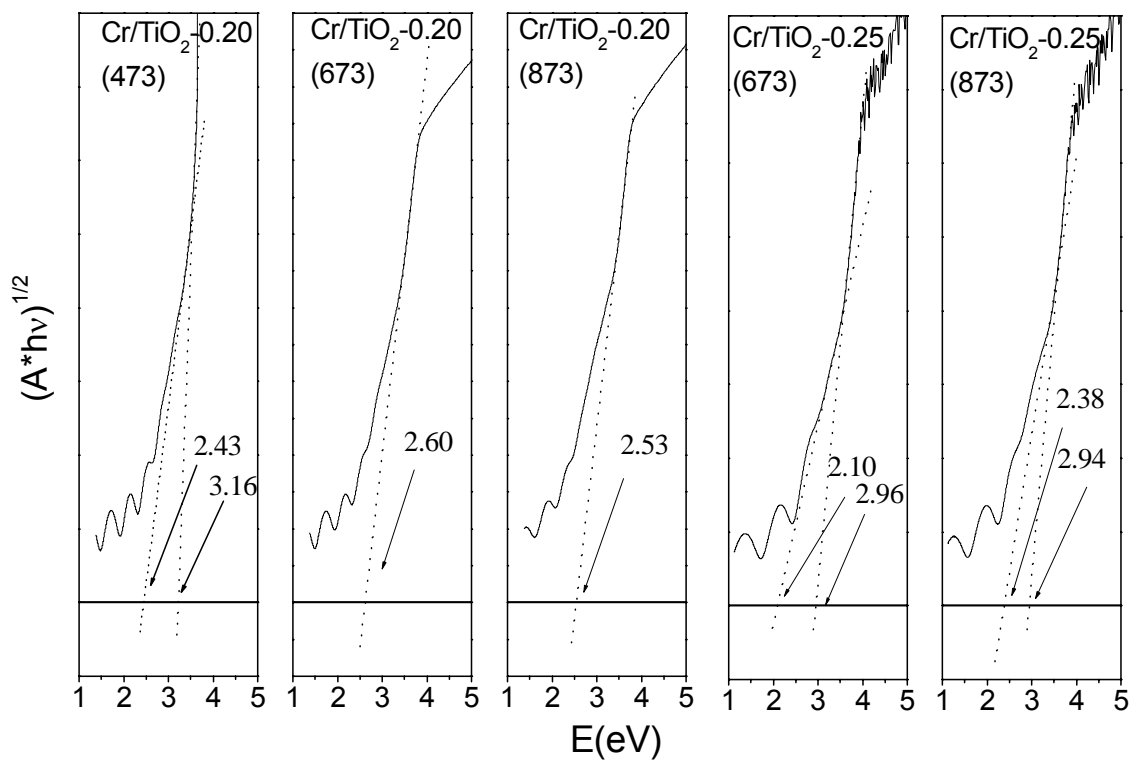


Fig. 4.19.- Determinación del umbral de absorción de las películas delgadas de Cr/TiO₂ indicadas calcinadas a temperaturas crecientes.

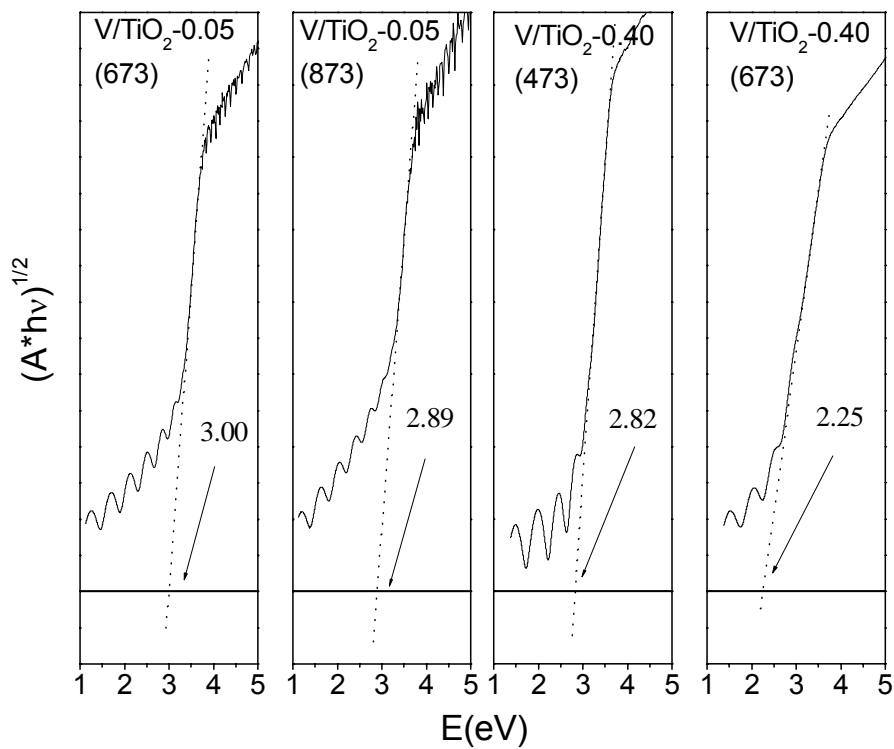


Fig. 4.20.- Determinación del umbral de absorción de las películas delgadas de V/TiO₂ indicadas calcinadas a temperaturas crecientes.

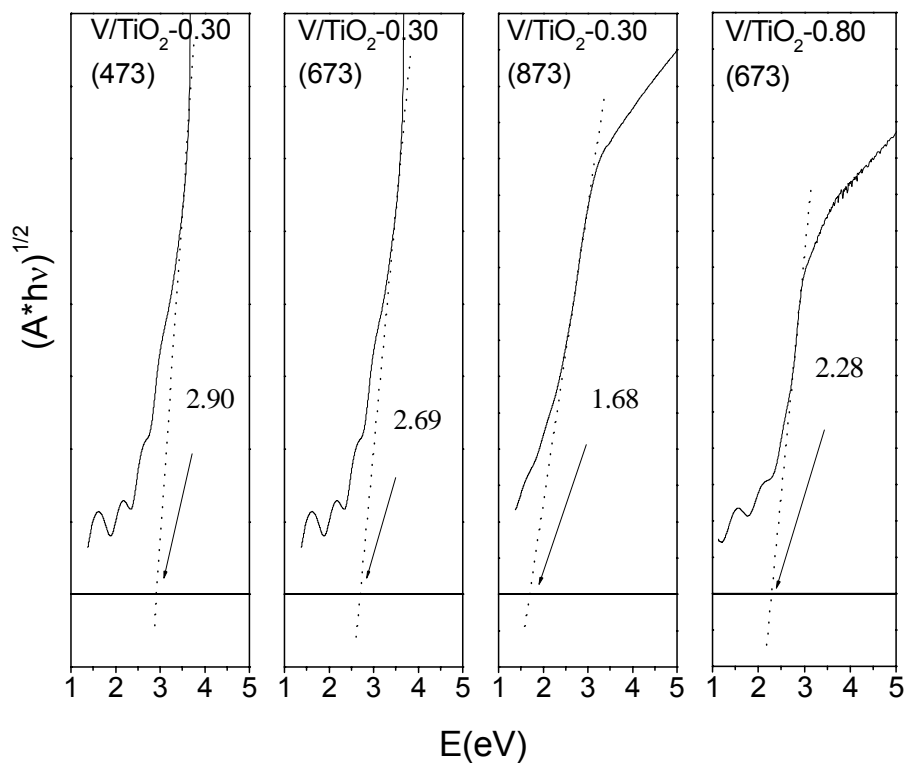


Fig. 4.21.- Determinación del umbral de absorción de las películas delgadas de V/TiO₂ indicadas calcinadas a temperaturas crecientes.

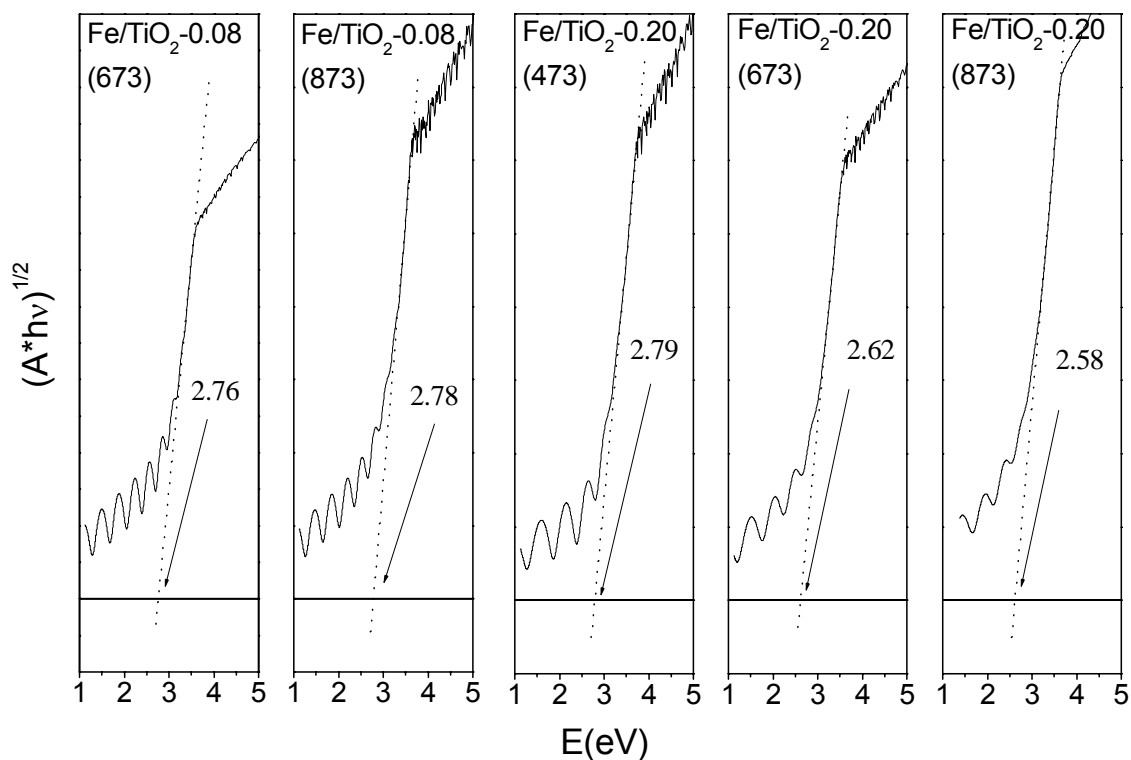


Fig. 4.22.- Determinación del umbral de absorción de las películas delgadas de Fe/TiO₂ indicadas calcinadas a temperaturas crecientes.

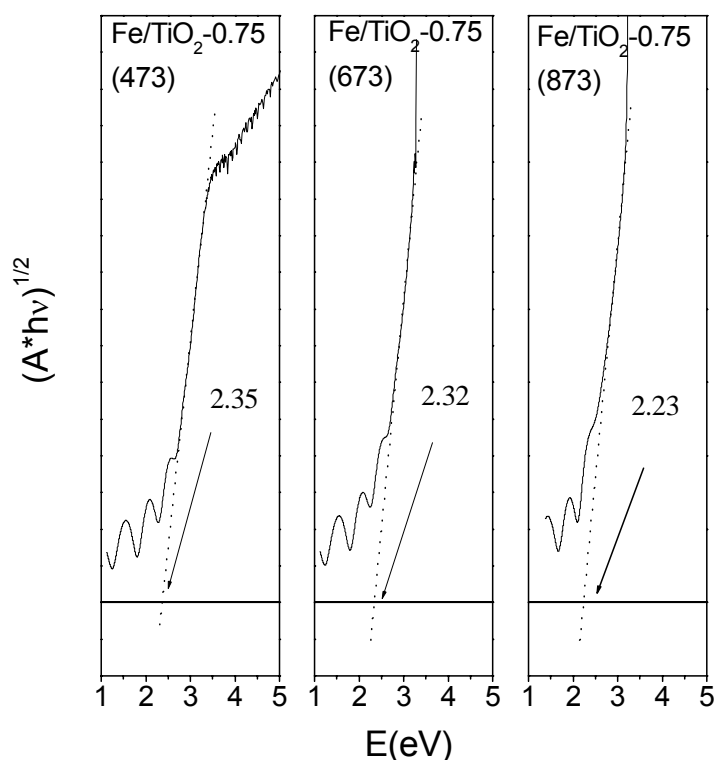


Fig. 4.23.- Determinación del umbral de absorción de las películas delgadas de Fe/TiO₂ indicadas calcinadas a temperaturas crecientes.

- *Propiedades ópticas a partir del análisis por elipsometría para el sistema V/TiO₂.*

De los cuatros sistemas estudiados se ha seleccionado el sistema V/TiO₂ para hacer un estudio sobre sus propiedades ópticas mediante elipsometría. En este caso se ha hecho un estudio comparativo entre muestras preparadas mediante IBICVD y PECVD. Este análisis ha permitido determinar los valores de los índices de refracción (**n**) y de los coeficientes de extinción (**k**) para el sistema V/TiO₂. La figura 4.24 presenta la evolución de **n** y **k** medidos por elipsometría para películas delgadas V/TiO₂ en función de la longitud de onda (λ). Según se recoge en la figura, en la región visible ($\lambda > 0.4 \mu\text{m}$), la función **n**(λ) disminuye muy ligeramente con la cantidad de vanadio. Asimismo, a partir de los valores de la función **k**(λ) se pone de manifiesto un desplazamiento del borde de absorción hacia el visible que aumenta con la cantidad de vanadio.

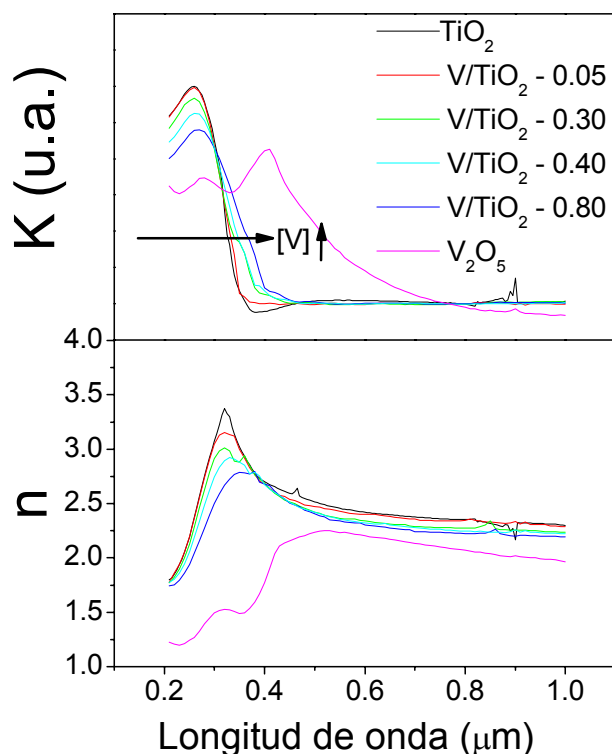


Fig. 4.24.- Representación de las funciones n y k frente a la longitud de onda determinada por elipsometría para las películas delgadas indicadas preparadas por IBICVD. Las curvas de TiO₂ y V₂O₅ se incluyen para comparar.

La tabla 4.5 muestra los valores de índices de refracción (medidos a $\lambda = 550$ nm) y espesores de las películas delgadas V/TiO₂ preparadas por IBICVD y PECVD calculados mediante elipsometría. El valor de n no varía significativamente cuando se comparan películas preparadas por el mismo procedimiento. Los cambios más significativos en el índice de refracción se obtienen cuando se comparan películas delgadas preparadas por IBICVD y PECVD. En general, el valor de n es aproximadamente 0.4 décimas más pequeño para las películas preparadas por PECVD que por IBICVD.

De las medidas de elipsometría también se puede deducir el espesor de las películas delgadas. Al igual que por UV-vis y por SEM, mediante elipsometría se obtiene un valor de espesor más próximo al real y, generalmente mayor que al calculado mediante XRF (tabla 4.2). En el caso de las muestras preparadas por IBICVD la diferencia en espesor es pequeña

debido a que estas películas son muy densas y compactas y el valor de densidad es muy próximo al del material másico (comparar tablas 4.2 y 4.5). Las diferencias de espesores más significativas se encuentran en las películas preparadas por PECVD. Estas muestras son más porosas presentando un valor de densidad menor que el del material másico.

Tabla 4.5.- Resumen de los índices de refracción y espesores de las películas delgadas del sistema V/TiO₂ preparadas por IBICVD y PECVD calculados por elipsometría.

Muestra	n ($\lambda=550\text{nm}$)	Espesor (nm)
(I)TiO ₂	2.456	400
(I)V/TiO ₂ -0.05	2.427	570
(I)V/TiO ₂ -0.30	2.366	405
(I)V/TiO ₂ -0.40	2.356	455
(I)V/TiO ₂ -0.80	2.339	425
(I)V ₂ O ₅	2.234	75
(P)TiO ₂	2.095	790 (500*)
(P)V/TiO ₂ -0.11	2.001	480 (330*)
(P)V/TiO ₂ -0.17	2.081	925 (785*)
(P)V/TiO ₂ -0.25	1.938	1300 (1000*)

*valor de espesor estimado por XRF

El análisis de las propiedades ópticas de las películas delgadas V/TiO₂ a temperaturas crecientes se completó con un estudio de estas muestras calcinadas. Como ya se ha comentado al respecto de las Figs. 4.14, 4.20 y 4.21 que mostraban los espectros de absorción UV-vis de estas muestras, el efecto del calentamiento provocaba un ligero desplazamiento hacia el visible del umbral de absorción. Un análisis detallado de esta región espectral revela que la curva del coeficiente de absorción es la superposición de dos contribuciones diferentes y que una nueva banda de absorción desplazada hacia el visible se desarrolla en el espectro. Esto se ve claramente en la Fig. 4.25 que recoge el resultado del análisis por elipsometría de las películas delgadas V/TiO₂-0.30 (673), TiO₂ (673) y V₂O₅ (773). Comparando la representación de la función $k(\lambda)$ en esta figura con la curva correspondiente a esa misma muestra antes de calentar (Fig. 4.24) se observa que la curva del coeficiente de extinción cambia. Así, mientras que en la muestra original la función $k(\lambda)$ viene definida por un único borde de absorción a energía ligeramente menor que para el TiO₂ (Fig. 4.24 y tabla 4.4), después de la

calcinación el espectro puede ser considerado como la superposición de dos curvas de absorción, una debido al TiO₂ y otra al V₂O₅. Resultados similares se han observado para las demás películas delgadas del sistema V/TiO₂, particularmente para aquellas con un mayor contenido en vanadio.

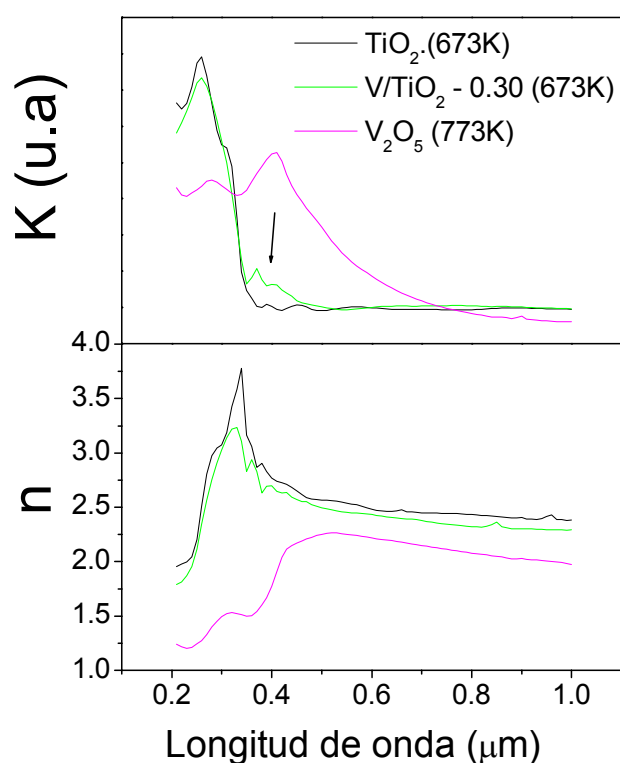


Fig. 4.25.- Representación de las funciones n y k frente a la longitud de onda determinada por elipsometría para las películas delgadas indicadas. Las curvas de TiO₂ y V₂O₅ se incluyen para comparar.

4.4.5 Cristalización de películas delgadas M/TiO₂.

- *Análisis de la evolución de la estructura cristalina por XRD.*

La calcinación de las películas delgadas M/TiO₂, inicialmente amorfas cuando se preparan a temperatura ambiente, da lugar a su cristalización aunque la fase cristalina obtenida depende de la temperatura, el tipo de catión y la cantidad de éste en el interior de la capa de TiO₂. Para establecer una descripción apropiada de los procesos de cristalización se han realizado

análisis mediante XRD y FT-IR para determinar la evolución de la estructura cristalina y mediante XAS para estudiar el entorno local alrededor del catión M (sección 4.4.6). Otros datos cristalográficos interesantes como el tamaño cristalino de los microdominios, textura, etc. no se han considerado específicamente en el presente capítulo.

La Fig. 4.26 presenta los diagramas de XRD de películas delgadas de TiO₂ y Fe/TiO₂. En esta figura se muestran los diagramas de las muestras en su forma original y tras su posterior calcinación a 673 K y 873 K. Como ya vimos en el capítulo tres para el TiO₂, los picos de la fase anatasa comienzan a aparecer a partir de los 573 K, manteniéndose esta fase incluso hasta los 1073 K (Gracia F. L-2004). En general, el comportamiento de cristalización para las películas delgadas M/TiO₂ con relaciones atómicas M/Ti inferiores a 0.1 mantienen la estructura anatasa después de calcinar por encima de 673K. El sistema Fe/TiO₂ no parece una excepción clara ya que, aunque aparece algo de rutilo para una relación Fe/Ti=0.08, la fase cristalina más importante sigue siendo la anatasa. Sin embargo, para relaciones M/Ti más grandes el comportamiento es totalmente diferente. Así, para las muestras Fe/TiO₂-0.20 y Fe/TiO₂-0.75 ocurre una rutilización completa tras calcinar a 673 K si bien la intensidad de los picos de difracción es muy pequeña lo que revela un alto carácter amorfo para estas películas delgadas.

En la figura 4.27 se recogen los diagramas XRD correspondientes a películas delgadas de V/TiO₂. Los diagramas revelan que para las cuatro películas delgadas estudiadas (V/TiO₂-0.05, 0.30, 0.40 y 0.80), el calentamiento a 673K produce su cristalización en la estructura anatasa, mientras que se consigue la estructura rutilo para las muestras con una relación V/Ti > 0.05 cuando se incrementa la temperatura a 873 K. Para estas películas delgadas con un contenido alto en vanadio también se observa la evolución de un pico en los diagramas XRD correspondiente a la estructura Shchebinita del V₂O₅.

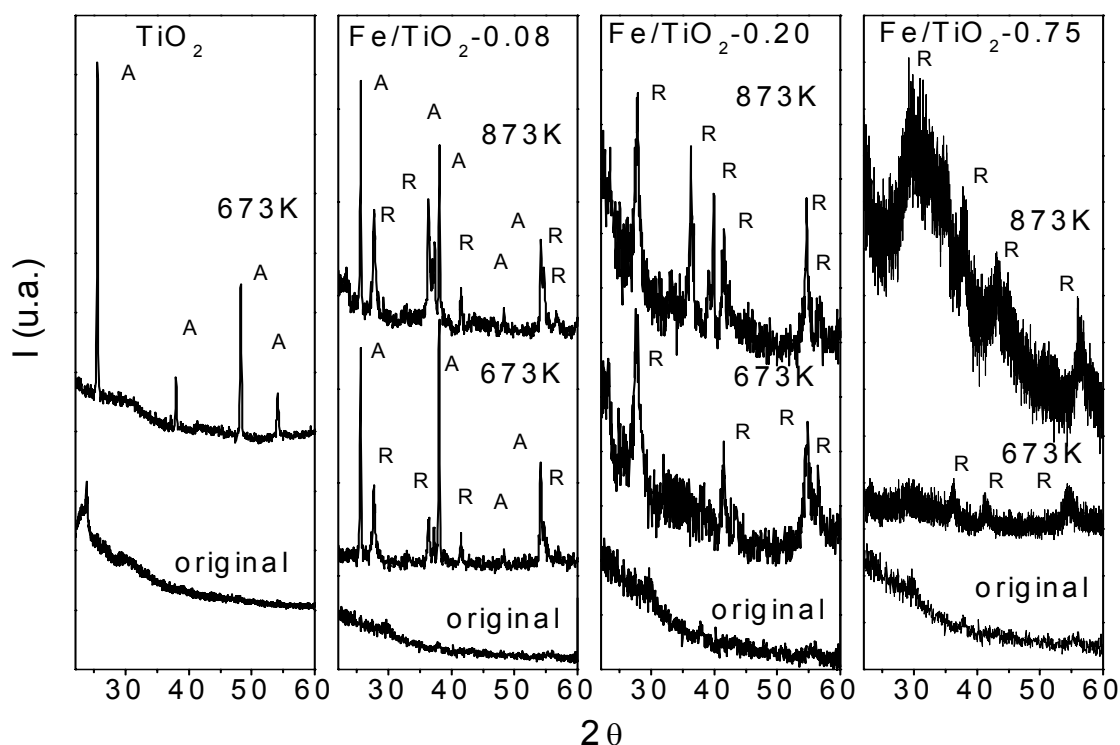


Fig. 4.26.- Diagramas XRD de películas delgadas TiO_2 y Fe/TiO_2 calcinadas a las temperaturas indicadas: A y R hacen referencia a la estructura anatasa y rutilo del TiO_2 . Se ha expandido la escala para mostrar los picos en las películas $\text{Fe}/\text{TiO}_2-0.20$ y $\text{Fe}/\text{TiO}_2-0.75$ (nótese el aumento del nivel de ruido).

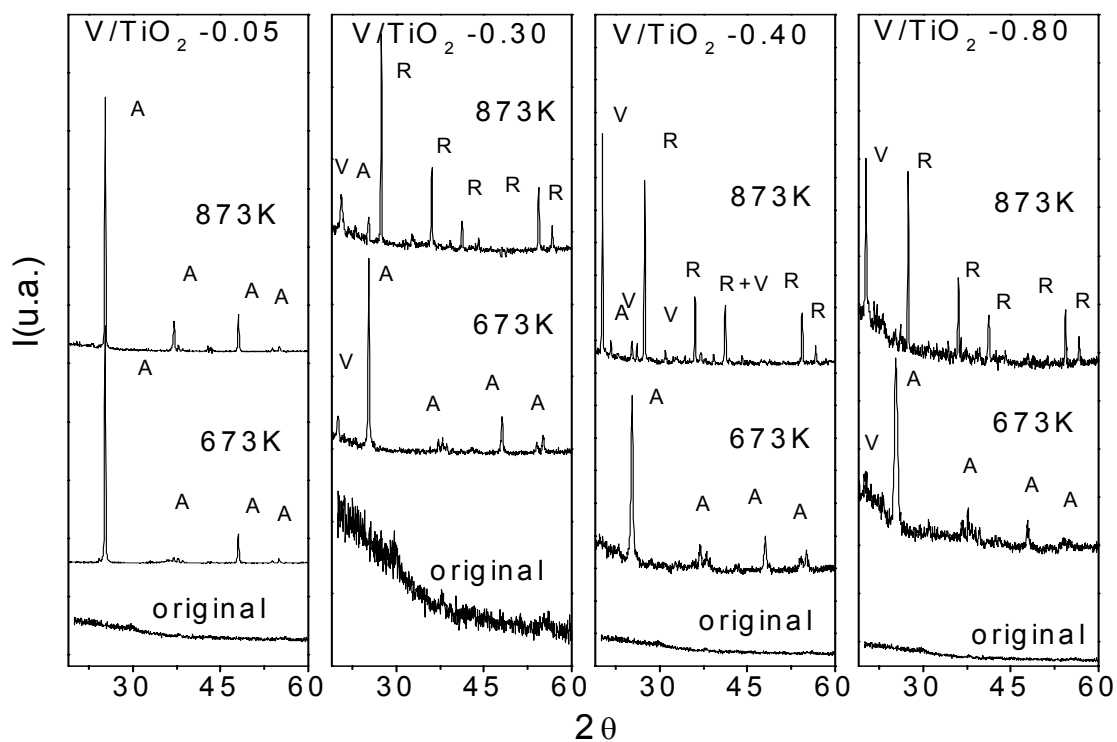


Fig. 4.27.- Diagramas XRD de películas delgadas V/TiO_2 calcinadas a las temperaturas indicadas: A y R hacen referencia a la estructura anatasa y rutilo del TiO_2 , mientras que V hace referencia a la estructura shchebinita del V_2O_5 .

Al contrario que con los sistemas Fe/TiO₂ y V/TiO₂, todas las láminas delgadas de Cr/TiO₂ cristalizan en estructura anatasa, manteniéndose dicha estructura incluso tras calcinar a 873K (Fig. 4.28). El sistema Co/TiO₂, al igual que los sistemas V/TiO₂ y Cr/TiO₂ y al contrario que el sistema Fe/TiO₂, cristaliza en la fase anatasa cuando se calienta a 673 K. Sin embargo el comportamiento a 873K es diferente a los demás. Al calentar a 873 K la película delgada Co/TiO₂-0.25 se obtiene una mezcla de anatasa y rutilo. Para la muestra Co/TiO₂-0.35 calcinada a 873 K aumenta la cantidad de rutilo con respecto a la que se obtiene para Co/Ti=0.25 y también aparecen algunos picos debidos a un compuesto ternario que asignamos a CoTiO₃ (Fig. 4.29).

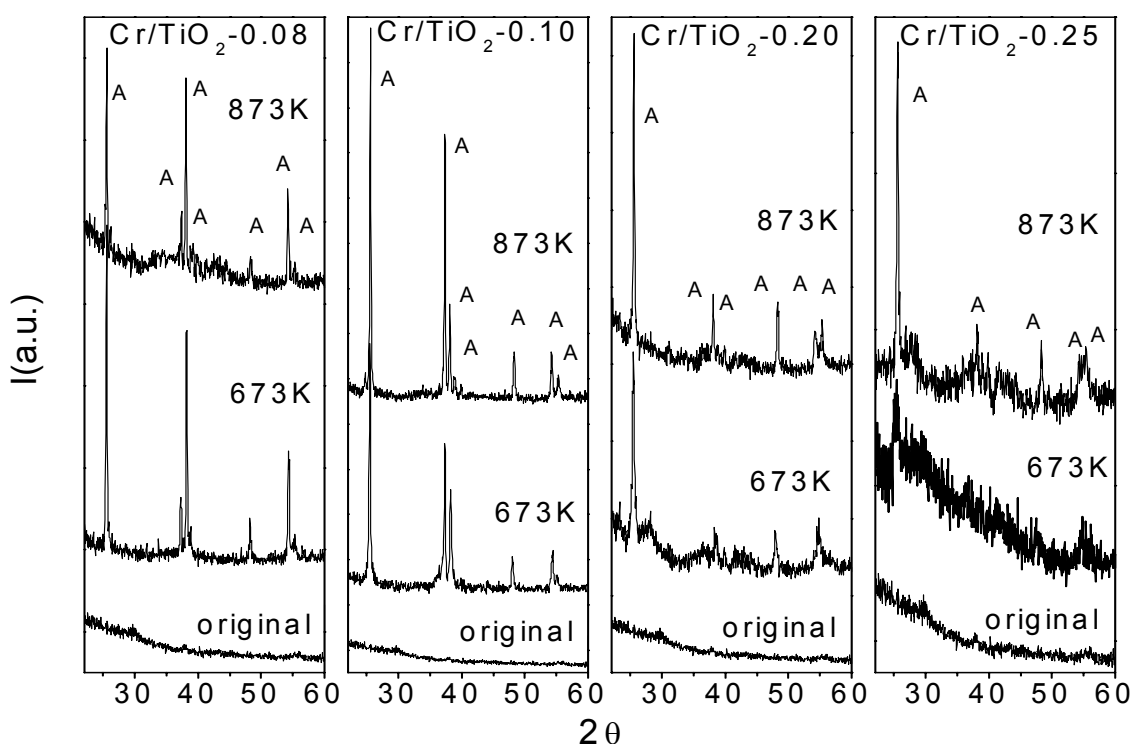


Fig. 4.28.- Diagramas XRD de películas delgadas Cr/TiO₂ calcinadas a las temperaturas indicadas: A y R hacen referencia a la estructura anatasa y rutilo del TiO₂.

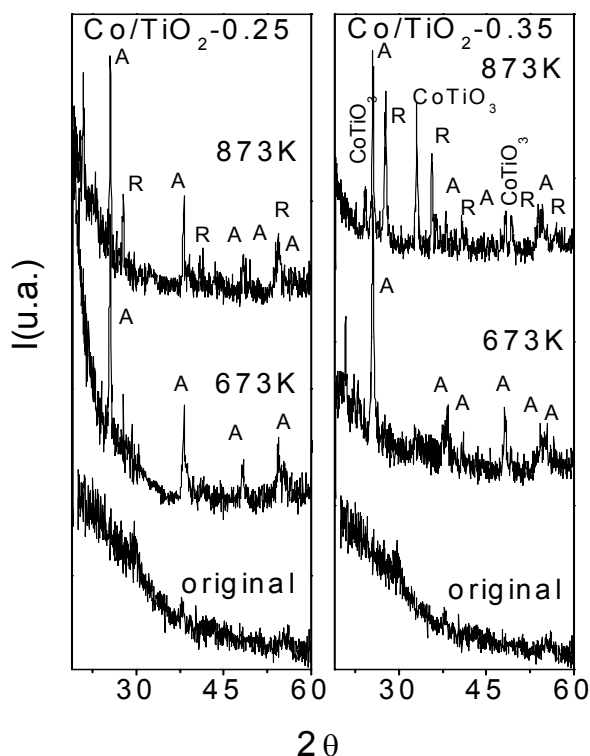


Fig. 4.29.- Diagramas XRD de películas delgadas Co/TiO₂ calcinadas a las temperaturas indicadas: A y R hacen referencia a la estructura anatasa y rutilo del TiO₂. La película Co/TiO₂-0.35 muestra la aparición de un compuesto ternario de CoTiO₃ a 873 K.

- Análisis de la evolución de la estructura cristalina por FT-IR.

Una información complementaria sobre la estructura cristalina de las películas delgadas M/TiO₂ puede obtenerse también a partir de la técnica FT-IR. La Fig. 4.30 recoge los espectros de FT-IR de una lámina delgada de TiO₂ calentada a las temperaturas indicadas. Los picos a 262 y 435 cm⁻¹ se atribuyen a fonones ópticos (modos de vibración) transversales de la anatasa (Pecharroman, C. JAP-2003, Apéndice A). De manera análoga para los sistemas M/TiO₂, la aparición de estos dos modos de vibración transversales (262 cm⁻¹ y 435 cm⁻¹), se puede relacionar con la estructura tipo anatasa. Para capas de TiO₂, cuando esta disposición de bandas desaparece por calcinación a alta temperatura, surge otra banda a 505 cm⁻¹ que se asigna a la estructura rutilo (Ocaña M. JSSC-1988). En la Fig. 4.30 se recogen también los espectros de FT-IR para capas Fe/TiO₂. Los espectros de esta figura ponen de manifiesto que la película con menor contenido en Fe (Fe/Ti=0.08) mantiene predominantemente la fase anatasa incluso tras calentar a 873 K. No obstante, tras calentar a esta temperatura se puede observar el desarrollo de un pico

alrededor de 500 cm⁻¹ indicativo de que la fase rutilo también se forma para esta película (Gracia, F. JPQB-2004). Para las otras dos películas delgadas con mayor concentración de hierro, se observa que a partir de 673K se desarrolla esta banda típica de la fase rutilo (banda a 505 cm⁻¹). En general estos resultados concuerdan bastante bien con los obtenidos mediante XRD, aunque existen algunas diferencias que merece la pena resaltar y que ponen de manifiesto la complementariedad de ambas técnicas para determinar la evolución cristalina en este tipo de muestras. El punto de más interés en este sentido se relaciona con el desarrollo del pico a 505 cm⁻¹ de la fase rutilo en la capa Fe/TiO₂-0.75 calentada a 873 K. El diagrama XRD de esta muestra apenas si permite distinguir picos atribuibles a la fase rutilo (Fig. 4.26). Esta diferencia en la capacidad de observación debe interpretarse en el sentido que mediante FT-IR el tamaño de retículo ordenado de átomos que se requiere para originar una banda de absorción es más pequeño que el necesario para originar picos nítidos de XRD (González-Elipe JSCT-2000). De esta manera, el espectros FT-IR de la muestra Fe/TiO₂-0.75 prueba la existencia de pequeños núcleos con estructura rutilo, aunque su pequeño tamaño impiden su visualización clara por XRD.

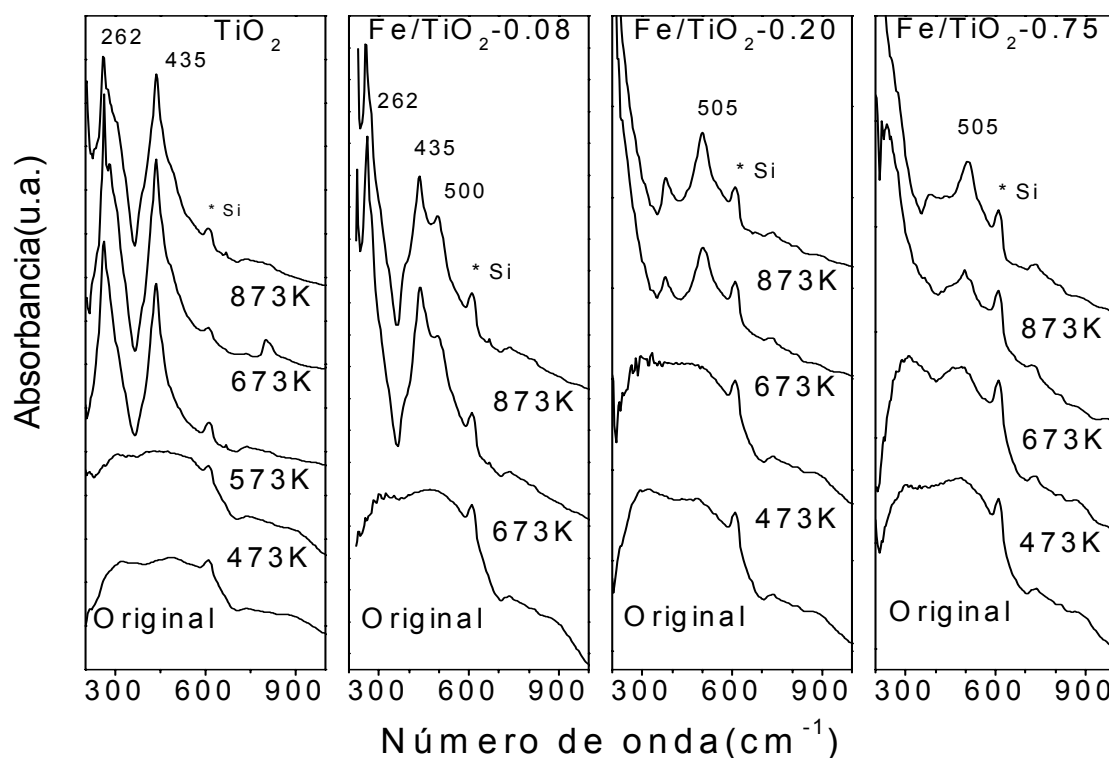


Fig. 4.30.- Diagramas de FT-IR de las láminas delgadas TiO₂ y Fe/TiO₂ calcinadas a las temperaturas indicadas.

En la Fig. 4.31 se representan los espectros FT-IR de las muestras V/TiO₂. Para la película delgada V/TiO₂-0.05 calcinada a 673 K y 873 K, se observa el desarrollo de los dos picos correspondientes a los modos de vibración transversales de la fase anatasa (262 cm⁻¹ y 435 cm⁻¹). Sin embargo, después de calentar a 873K las películas delgadas V/TiO₂-0.30, 0.40 y 0.80 estos dos picos de anatasa desaparecen, surgiendo en su lugar el pico principal correspondiente al modo de vibración transversal de la fase rutilo (505 cm⁻¹). Sin embargo, el dato más interesante de estos espectros se refiere a las muestras V/TiO₂-0.40(673) y V/TiO₂-0.80(673). En estos dos casos, aunque se mantienen los picos característicos de la estructura anatasa (picos 262 y 435 cm⁻¹) se observa claramente, la aparición de un hombro en la parte de la derecha del pico de 435 cm⁻¹. Este hombro se desarrolla en la zona del pico típico de la estructura rutilo. Este hecho puede parecer contradictorio con los resultados de XRD de estas muestras (Fig. 4.27) que no mostraban ninguna aparición de picos debidos a la fase rutilo. Algo análogo puede decirse a partir de la Fig. 4.32 para las capas Cr/TiO₂-0.20 y 0.25 cuyos espectros para muestras calentadas a 873 K presentan la aparición de un hombro alrededor de 500 cm⁻¹, asociado a la fase rutilo.

Para las láminas Co/TiO₂, los espectros FT-IR de la Fig. 4.33 corroboran los datos de difracción en el sentido de que en estas muestras existe una mezcla de fases. Los espectros de las muestras calentadas muestran los modos de vibración transversales correspondientes a la fase anatasa (262 cm⁻¹ y 435 cm⁻¹), surgiendo también una banda a mayor número de onda asignada a un modo de vibración transversal de la fase rutilo.

Todas estas evidencias del análisis mediante FT-IR vienen a confirmar que esta técnica es capaz de detectar los estadíos iniciales de formación de una fase cristalina determinada en situaciones donde la XRD no muestra evidencias claras de la misma. El distinto rango de sensibilidades espaciales de ambas técnicas debe considerarse como responsable de esta diferencia.

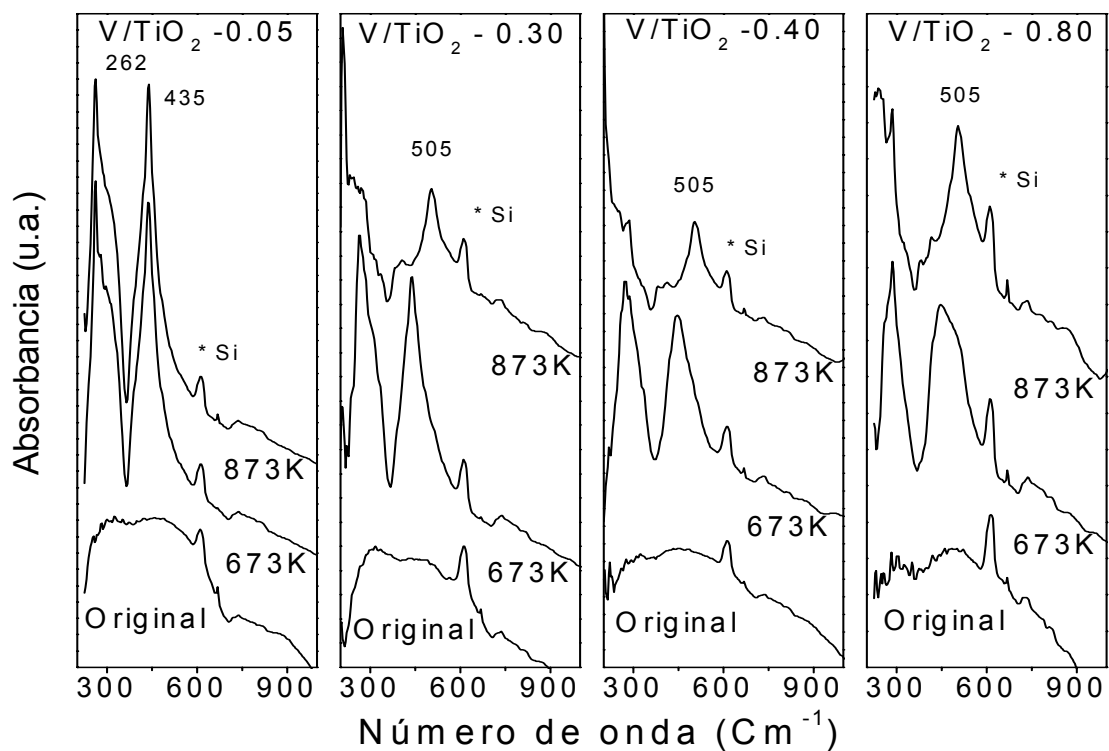


Fig. 4.31.- Diagramas de FT-IR de las láminas delgadas V/TiO_2 calcinadas a las temperaturas indicadas.

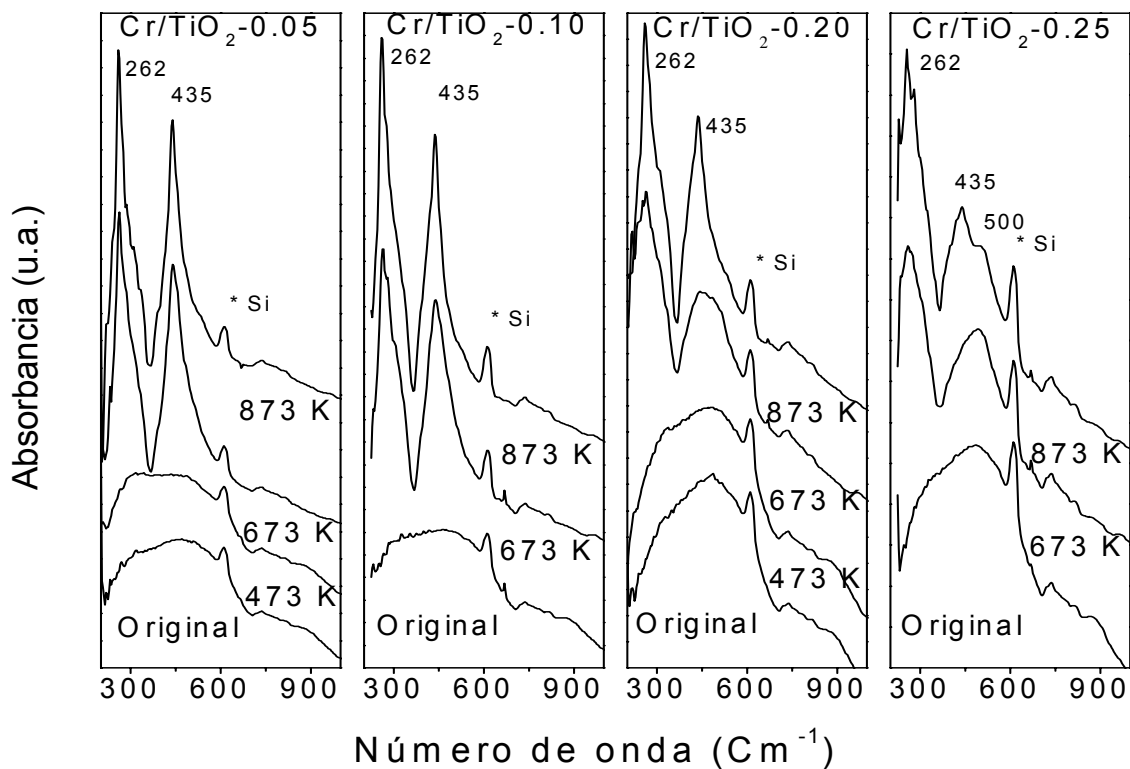


Fig. 4.32.- Diagramas de FT-IR de las láminas delgadas Cr/TiO_2 calcinadas a las temperaturas indicadas.

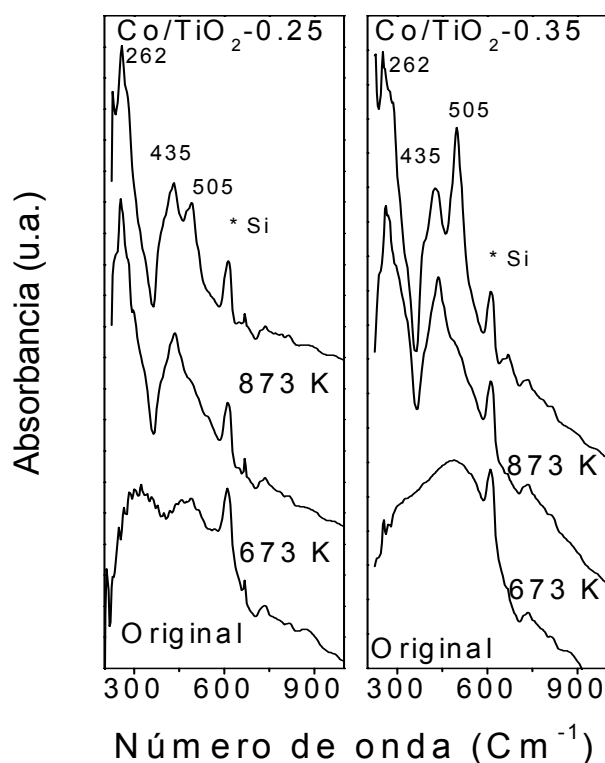


Fig. 4.33.- Diagramas de FT-IR de las láminas delgadas Co/TiO₂ calcinadas a las temperaturas indicadas.

La Tabla 4.6 resume las estructuras cristalinas encontradas para todas las muestras calentadas a 673 K y 873 K. En esta tabla se indica la estructura (anatasa (A), rutilo (R) y amorfo (AM)), así como la técnica (XRD o FT-IR) usada para su determinación. Cuando en la tabla no se indica la técnica se asume que la fase cristalográfica indicada se detecta por ambas técnicas. Por el contrario, cuando se indica explícitamente la técnica, se asume que esa fase sólo se detecta por la técnica señalada. Se constata en esta tabla lo que se viene comentando en los párrafos anteriores respecto a la detección de estadios iniciales de procesos de cristalización mediante FT-IR que pasan inadvertidos cuando la técnica utilizada es XRD. Como se ha señalado previamente, ello se debe a que el tamaño de dominio cristalino necesario en FT-IR para ser detectado es más pequeño que el que se requiere en XRD debido a que la técnica de infrarrojos es de carácter más local (Gracia, F. JPQB-2004 Gracia, González-Elipe JSCT-2000).

Tabla 4.6.- Estructura cristalográfica de las láminas delgadas para los sistemas M/TiO₂ sometidas a calcinación a 673 K y 873 K. (Datos a partir de XRD y FT-IR)¹.

Muestras	Original	673K	873K
TiO ₂	AM	A	A
Fe/TiO ₂ -0.08	AM	A+r	A+R
Fe/TiO ₂ -0.20	AM	R	R
Fe/TiO ₂ -0.75	AM	R/IR	R/IR
Cr/TiO ₂ -0.08	AM	A	A
Cr/TiO ₂ -0.10	AM	A	A
Cr/TiO ₂ -0.20	AM	(A+r)/IR;A/XRD	(A+r)/IR;A/XRD
Cr/TiO ₂ -0.25	AM	(A+r)/IR;A/XRD	(A+r)/IR;A/XRD
V/TiO ₂ -0.05	AM	A	A
V/TiO ₂ -0.30	AM	A	R/IR;(R+a)/XRD
V/TiO ₂ -0.40	AM	(A+r)/IR;A/XRD	R/IR;(R+a)/XRD
V/TiO ₂ -0.80	AM	(A+r)/IR;A/XRD	R
Co/TiO ₂ -0.25	AM	(A+r)/IR;A/XRD	A+r; CoTiO ₃ /XRD
Co/TiO ₂ -0.35	AM	(A+r)/IR;A/XRD	A+R; CoTiO ₃ /XRD

AM=

Amorfo

A,a= Anatasa (alta y baja proporción)

R,r= Rutilo (alta y baja proporción).

1)XRD o IR no se indican explícitamente cuando las dos técnicas confirman la formación de la misma fase.

4.4.6 Entornos locales alrededor de M en películas delgadas M/TiO₂: Absorción de rayos X de alta energía.

Los datos previos proporcionan información sobre la evolución de las fases anatasa y rutilo del TiO₂ tras la calcinación de las muestras. Sin embargo, no proporcionan información acerca de la situación de los cationes Mⁿ⁺ tras los distintos tratamientos térmicos. En principio, después de calcinar las muestras, se podrían esperar las siguientes situaciones: a) que los cationes continúen dispersos dentro de la red de TiO₂ formando una disolución sólida. b) que se segreguen formando pequeños agregados de M₂O_n. Estos agregados serían tan pequeños que no se podrían detectar por XRD. c) Una situación intermedia entre el caso a) y el b) caracterizada por una distribución del catión Mⁿ⁺ en

forma de disolución sólida dentro de la red de TiO₂, así como la formación de agregados de M₂O_n. Otra situación posible es el eventual enriquecimiento en M en ciertas zonas de la estructura de la lámina delgada. Este enriquecimiento puede dar lugar a la formación de fases locales de óxidos terciarios. (Ej., CoTiO₃ que ha sido detectado por XRD en nuestras muestras). Para obtener información directa sobre la situación del catión Mⁿ⁺ después de los tratamientos de calcinación hemos realizado un estudio por XAS del entorno local del catión. No obstante, conviene señalar que estos resultados no constituyen un estudio minucioso sobre la solubilidad de fases óxido, sino que persiguen obtener información de la estructura local alrededor de M intentando una correlación de la misma con las propiedades de absorción de luz (sección 4.4.4) y con el comportamiento foto-electroquímico (sección 4.4.7) de los sistemas M/TiO₂.

Las Figs. 4.34 y 4.35 muestran los espectros XANES extraídos de las curvas del borde de absorción K de los cationes Mⁿ⁺ de las películas delgadas para los distintos sistemas M/TiO₂ estudiados. Se recogen los espectros correspondientes a las muestras en su estado original y tras ser calentados a 873 K. En estas figuras se presentan también los espectros de capas M₂O_n incluidas para comparar. En el caso de las capas Fe/TiO₂, los espectros de las distintas situaciones experimentales que se presentan en la Fig. 4.34 son demasiado semejantes como para poder deducir de su comparación alguna conclusión clara sobre las características del entorno de coordinación de M. Algo análogo puede decirse a partir de la comparación de los espectros XANES del borde K del Co que se presentan en la Fig. 4.35 y que, dada su similitud, sólo permiten concluir que el Co está presente como Co²⁺ en las distintas situaciones experimentales estudiadas. Por el contrario, el análisis de los espectros de los bordes de absorción del V y del Cr permite deducir una información más clara respecto del entorno de coordinación de estos elementos tras el tratamiento de calcinación. En el caso de las láminas V/TiO₂, sus espectros presentados en la Fig. 4.34 muestran que tras calcinar a 873 K, existe una gran similitud con la forma del espectro de la muestra V₂O₅ de referencia. Este resultado sugiere que, tras calcinar a esa temperatura, en las muestras V/TiO₂-0.8 se produce la segregación del vanadio en forma del óxido

V₂O₅. Una conclusión análoga puede deducirse para el caso del Cr. En efecto, la forma de los espectros del borde K de este elemento representados en la Fig. 4.35 indica que tras el calentamiento a 873 K en las láminas Cr/TiO₂, la situación de coordinación de los iones Cr³⁺ es muy semejante a la que existe en el Cr₂O₃. En este caso es asimismo interesante resaltar que el pre-pico que presentan estos espectros en las muestras Cr/TiO₂-0.08 y 0.25 desaparece tras su calcinación. Un pre-pico bien definido en el borde K de absorción de los espectros XANES del Cr³⁺ aparece cuando el entorno de coordinación alrededor de éste no tiene centro de inversión (Grunes, L.A. PRB-1983). En consecuencia, puede deducirse que una coordinación de este tipo es la que se presenta para las muestras amorfas originales, mientras que después de calcinar, la coordinación debe ser análoga a las de las capas de Cr₂O₃ caracterizadas por una estructura tipo corindón (Cornell R.M.- 1996).

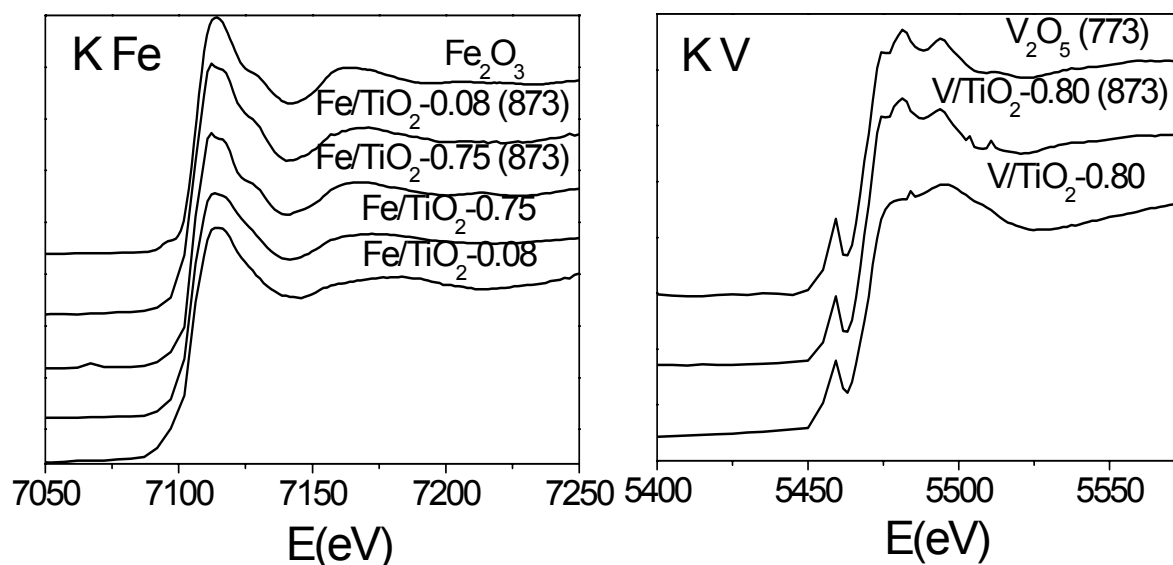


Fig. 4.34.- Espectros XANES del borde K del Fe (izquierda) y del V (derecha) de las películas delgadas indicadas y sometidas a los tratamientos térmicos indicados. Los espectros del Fe₂O₃ y del V₂O₅ se han incluido para comparar.

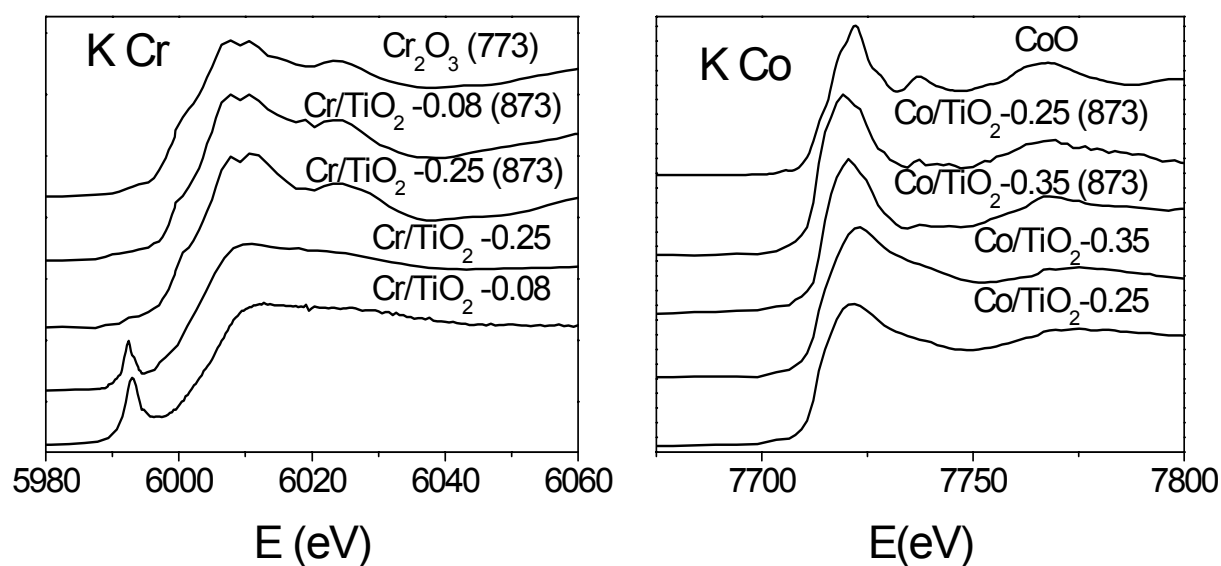


Fig. 4.35.- Espectros XANES del borde K del Cr (izquierda) y del Co (derecha) de las películas delgadas indicadas y sometidas a los tratamientos térmicos indicados. Los espectros del Cr₂O₃ y del CoO se han incluido para comparar.

Las Figs. 4.36 y 4.37 recogen las transformadas de Fourier (FT) extraídas de las oscilaciones EXAFS de los espectros de absorción de las películas delgadas M/TiO₂.

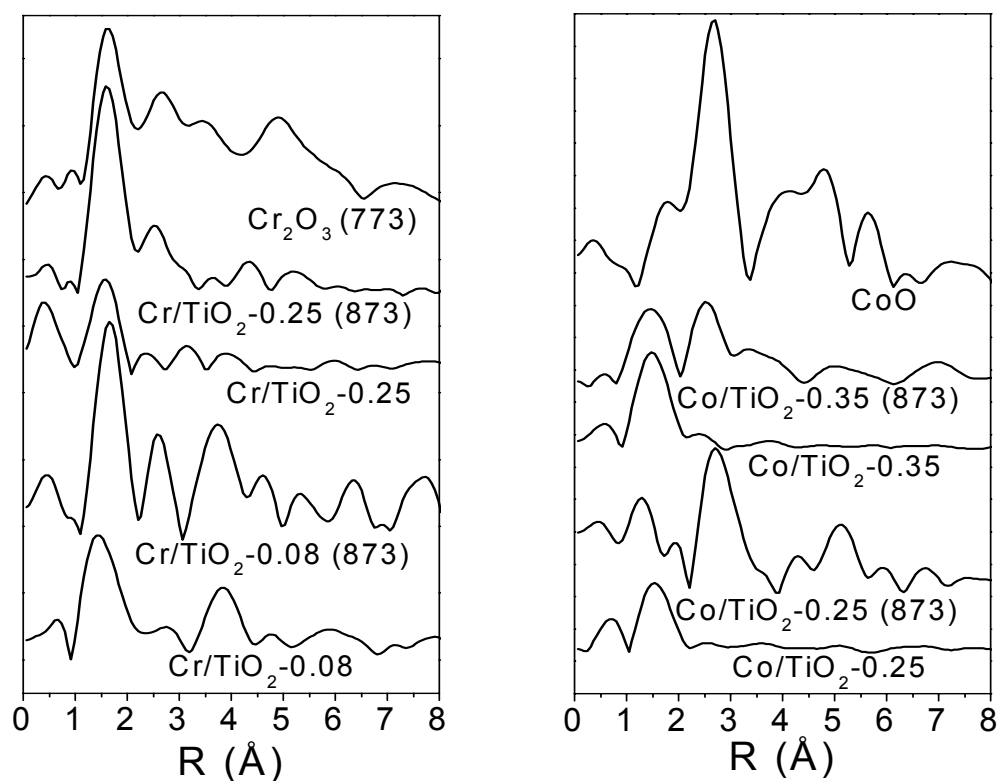


Fig. 4.36.- TF's de los espectros EXAFS del borde K del Cr (izquierda) y del Co (derecha) de las películas delgadas sometidas a los tratamientos térmicos indicados. Las curvas del Cr₂O₃ y del CoO se han incluido para comparar.

La Fig. 4.36 (izquierda) recoge las curvas TF's de los espectros de los bordes de absorción K del Cr de las películas delgadas Cr/TiO₂-0.25 y 0.08 en su forma original y tras su calcinación a 873K. La curva TF de una película delgada calcinada de Cr₂O₃ se incluye para comparar. Debe mencionarse que la película delgada Cr/TiO₂-0.08, está caracterizada por una señal EXAFS con mucho ruido debido a la poca cantidad de cromo presente en la película y que ello se traduce en una falta de calidad de su TF. Pese a ello, de la comparación de las curvas antes y después de calcinar, puede deducirse un incremento notable del pico asociado a distancias Cr-O. Este incremento es congruente con que el entorno de coordinación alrededor del Cr se ha ordenado tras el tratamiento térmico. Por otro lado, la película Cr/TiO₂-0.25 presenta un espectro de la muestra original caracterizado por un pequeño pico a $R \sim 1.56$ Å, atribuido a la primera esfera de coordinación Cr-O, y otro no muy bien definido a 2.39 Å. Después del calentamiento, el espectro se transforma sustancialmente con el desarrollo de un pico muy intenso Cr-O para $R \sim 1.61$ Å y un segundo pico a 2.53 Å. Esos picos son muy similares a los del Cr₂O₃ a esas distancias, lo cual indica que el entorno local alrededor de Cr para las muestras calcinadas es muy similar al existente en el Cr₂O₃. La segregación, tras calcinar, del Cr en forma de Cr₂O₃ se confirma con la observación de los espectros XANES de las películas delgadas de Cr/TiO₂ calentadas a 873 K. Estos espectros son similares a las del Cr₂O₃, una prueba de que tiene lugar la segregación del óxido de cromo. En el espectro de las muestras originales (Fig. 4.35) es bastante notable la alta intensidad del pre-pico agudo a 5992 eV. Se ha comentado que el desarrollo de este pre-pico en los compuestos de cromo se atribuye a la localización de los iones Cr³⁺ en un entorno de coordinación sin centro de simetría (Grunes, L.A. PRB-1983). Una posibilidad es que, en las muestras originales, los iones Cr³⁺ tengan una coordinación de estas características (p. ejemplo, tetraédrica), lo que estaría de acuerdo con la poca intensidad del pico debido a la primera esfera de coordinación Cr-O en las TF's de estas películas.

El análisis EXAFS para los sistemas Fe/TiO₂, V/TiO₂ y Co/TiO₂ suministra una información similar a la obtenida para el Cr/TiO₂. La Fig. 4.37 (izquierda) muestra las curvas de TF's para las películas delgadas de Fe/TiO₂-0.08 y 0.75 en sus formas originales y calcinadas a 873 K. La curva TF de una muestra de Fe₂O₃ se ha incluido para comparar. El dato más significativo de esta comparación es el desarrollo de un pico a $R \sim 2.74\text{Å}$ para las muestras calcinadas, que en la lámina delgada de Fe₂O₃ presenta una gran intensidad. El desarrollo de este pico esta de acuerdo con la segregación parcial de cationes Fe³⁺ en forma de Fe₂O₃.

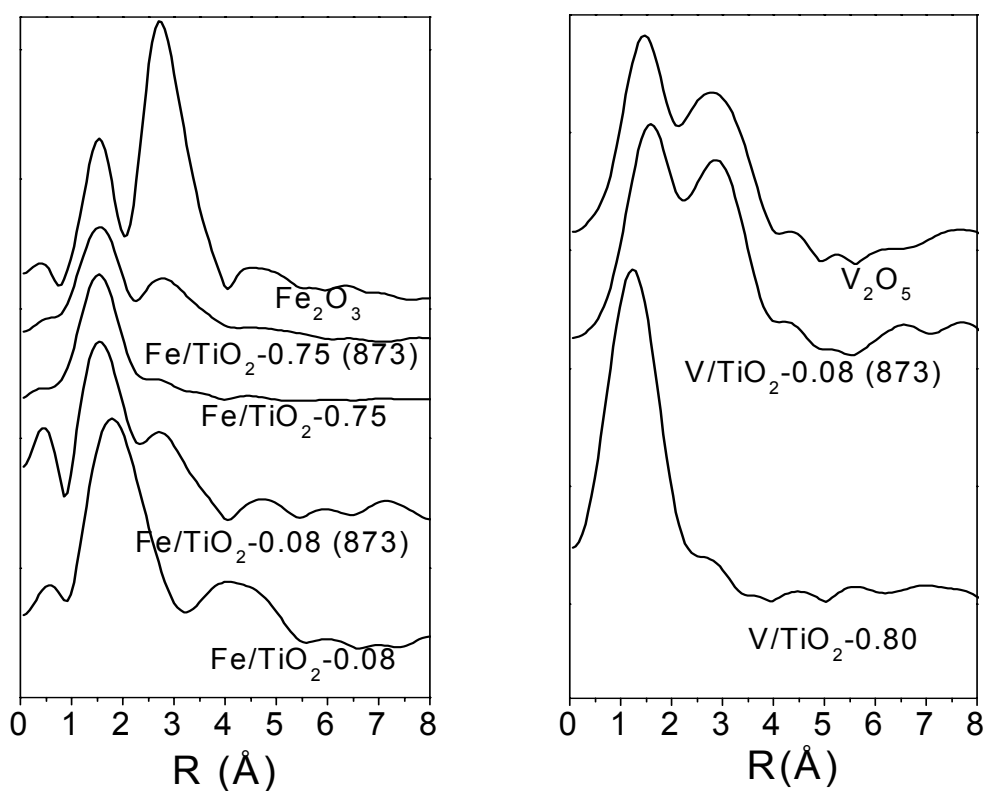


Fig. 4.37.- TF's de los espectros EXAFS del borde K del Fe (izquierda) y del V (derecha) de las películas delgadas sometidas a los tratamientos térmicos indicados. Las curvas del Fe₂O₃ y del V₂O₅ se han incluido para comparar.

Los resultados para la muestra V/TiO₂ en la Fig. 4.37 (derecha). En este caso sólo se investigó la película delgada V/TiO₂-0.80, ya que en la película de menor contenido de V (V/TiO₂-0.05) no se detectó el vanadio con claridad, debido a la pequeña cantidad de este elemento en la muestra. De la misma manera que ocurre para los dos sistemas estudiados anteriormente, para esta

película delgada se pone de manifiesto la segregación de partículas de V₂O₅. Al calentar la película a 873 K, se observa el desarrollo de un pico a $R \sim 2.84 \text{ \AA}$ correspondiente a la esfera de coordinación V-V similar a la que aparece en la película de referencia de V₂O₅. La Fig. 4.34 (derecha), que muestra los espectros XANES, confirma este efecto. Este resultado viene además corroborado por los experimentos de XRD donde se mostraba la segregación de V₂O₅ en las capas calentadas (sección 4.4.5, Fig. 4.27).

En la Fig. 4.36 (derecha) se muestra las TF's para las películas delgadas de Co/TiO₂-0.25 y 0.35 en sus formas original y calcinada a 873 K. La TF de una muestra de CoO se ha incluido para comparar. En este caso el pico correspondiente a la segunda esfera de coordinación Co-Co aparece a un valor de $R \sim 2.61 \text{ \AA}$ está muy bien desarrollado para las películas calentadas a 873 K, coincidiendo con un pico similar en el CoO usado de referencia. La segregación del Co como "cluster" de CoTiO₃ se observa por XRD (Fig. 4.29), siendo, por lo tanto, razonable concluir que las películas Co/TiO₂ calcinadas son una mezcla de TiO₂ parcialmente dopado, CoO (en forma de pequeños agregados indetectables por XRD) y CoTiO₃ (detectado por XRD).

La segregación de "clusters" M₂O_n está de acuerdo con los datos disponibles para solubilidad de óxidos. Así, por ejemplo, para el sistema Fe/TiO₂ se sabe bien que la solubilidad de Fe₂O₃ es menor en rutilo que en anatasa (Bickley, R.I. JCSFT-1992; Cordishi, D. JSSC-1985). Es, por lo tanto, probable que la segregación de clusters amorfos de Fe₂O₃ ocurre cuando sometemos las películas a tratamientos de calcinación que producen la transformación anatasa/rutilo. Algo análogo parece ocurrir para los sistemas V/TiO₂, Cr/TiO₂ y Co/TiO₂. El caso del V₂O₅ es también interesante porque el punto de fusión de este óxido (943 K, Lide, D.R. Handbook-1997) es muy pequeño. Su segregación a 873K podría ocurrir en forma líquida, ocurriendo a continuación la solidificación como una fase de óxido de vanadio separada.

4.4.7 Comportamiento foto-electroquímico de películas delgadas M/TiO₂.

El comportamiento foto-electroquímico típico para las muestras de TiO₂ ya se discutió en el capítulo anterior (sección 3.4.4) mostrándose la evolución de fotocorriente en función de un potencial aplicado externo. Esta respuesta foto-electroquímica se estudió para las láminas delgadas iluminadas con luz de una lámpara de Xe o cuando se introduce un filtro que corta el paso de luz de longitudes de onda menores a 400 nm (rango Uv). Estudios similares se han llevado a cabo para las películas delgadas M/TiO₂. Un resumen de los resultados para las diferentes películas delgadas aparece recogido en la tabla 3.7, donde se ha indicado el valor de fotocorriente a un voltaje aplicado cero.

Como ya se comentó, el máximo valor de corriente se obtiene para la muestra TiO₂-623, aunque se produce un descenso drástico cuando se utiliza el filtro para seleccionar la longitud de onda en la región visible. La muestra de TiO₂-298 (preparada a temperatura ambiente) presenta una fotocorriente muy pobre, lo que debe asociarse con el carácter amorfo y compacto que presenta dicha muestra. La película TiO₂-523 presenta un valor de fotocorriente muy parecido a la película de TiO₂-623 y, aunque por XRD sea amorfa (sección 2.4.3), su microestructura, menos compacta y más rugosa que la película TiO₂-298, es muy parecida a la película TiO₂-623. La película de TiO₂ preparada a temperatura ambiente y calentada a 673K para conseguir su cristalización da un valor de fotocorriente intermedio entre el valor obtenido cuando la muestra es amorfa y cuando la muestra se prepara calentando el portamuestras (523K o 623 K) para favorecer la cristalización de la película "in situ". No obstante, de los datos recogidos en la tabla 4.7 y dentro del contexto de este capítulo, debe destacarse que las películas delgadas de los sistemas M/TiO₂ presentan una fotocorriente mucho mas pequeña que el TiO₂, disminuyendo aún más con el filtro que selecciona luz visible. Este último comportamiento contrasta con el desplazamiento hacia el visible del umbral de absorción que habíamos observado para los foto-catalizadores M/TiO₂ a medida que aumentaba la cantidad de M o cuando la muestra se calcina (sección 4.4.4).

Muestra	Fotocorriente a V=0 (μA)	Filtro (λ<400nm)
TiO ₂ -298	99	15
TiO ₂ -523	221	30
TiO ₂ -623	233	31
TiO ₂ -298 (673)	115	22
Fe/TiO ₂ -0.20	0	0
Fe/TiO ₂ -0.20 (673)	21	15
Fe/TiO ₂ -0.75	0	0
Fe/TiO ₂ -0.75 (673)	10	9
Cr/TiO ₂ -0.08	0	0
Cr/TiO ₂ -0.08 (673)	4	0
Cr/TiO ₂ -0.20	0	0
Cr/TiO ₂ -0.20 (673)	8	0
V/TiO ₂ -0.30	0	0
V/TiO ₂ -0.30 (673)	10	10
V/TiO ₂ -0.40	0	0
V/TiO ₂ -0.40 (673)	5	5
Co/TiO ₂ -0.25	1	0
Co/TiO ₂ -0.25 (673)	2	0

Tabla 4.7.- Valores de fotocorriente a potencial externo cero para las diferentes películas delgadas M/TiO₂.

4.5 DISCUSIÓN

En esta parte del trabajo se han preparado una serie de muestras (como modelo de fotocatalizadores) de M/TiO₂ en forma de lámina delgada con el objetivo de correlacionar su estructura y microestructura con sus propiedades ópticas y foto-catalíticas. En esta discusión nos referiremos primero a las muestras originales (no calcinadas). De acuerdo con las características del método de preparación (González-Elipe A.R. 2003) las muestras preparadas por IBICVD son muy densas y compactas. Además, debido a la alta energía cinética de los iones O₂⁺ usada para su síntesis, estas capas han resultado ser amorfas. E incluso, del análisis EXAFS/XANES de las películas delgadas en su estado original se ha podido deducir que, el catión Mⁿ⁺ está homogéneamente distribuido dentro de una red de Ti-O. La existencia en estas muestras de una disolución sólida se origina por el efecto de “mezcla” producido por la incidencia durante el crecimiento de la capa de los iones O₂⁺ acelerados (González-Elipe A.R. 2003; Nordlund, K. JAP-1998). Una disolución sólida es una situación de partida ideal para dilucidar si el desplazamiento hacia el visible del umbral de absorción de los sistemas M/TiO₂ es condición suficiente para propiciar la respuesta fotocatalítica de estos sistemas con luz visible (Anpo, M. SSMS-2002). En este sentido, nuestros resultados indican que, a pesar del desplazamiento hacia el visible del umbral de absorción, la fotoactividad no aumenta, sino que, al contrario, disminuye (tabla 4.7).

Un segundo aspecto de interés de la presente investigación se refiere al efecto de los tratamientos de calcinación sobre ciertas propiedades de los sistemas M/TiO₂. La calcinación de sistemas TiO₂ y M/TiO₂ es un tratamiento muy común en los protocolos de preparación de fotocatalizadores tipo M/TiO₂. En este sentido, las láminas delgadas M/TiO₂ preparadas mediante IBICVD, al estar constituidas por una disolución sólida de M en el TiO₂, constituyen un punto de partida ideal para comprender el comportamiento fotocatalítico de los sistemas M/TiO₂ preparados por otros procedimientos químicos de vía húmeda o mediante métodos cerámicos. En general, cabe imaginar que el

calentamiento de sistemas M/TiO₂, donde M forma una disolución sólida en TiO₂ puede inducir alguno o varios de los procesos siguientes:

1. La segregación como una fase separada de partículas de M₂O_n. Es interesante mencionar que el mecanismo contrario sería la formación de una solución sólida de M dentro del TiO₂ a partir de una muestra original formada por pequeños aglomerados de M₂O_n distribuidos en la superficie de TiO₂. Esta situación de partida puede ser usual en materiales en forma de polvo preparados por impregnación o sol/gel, en general, otra vía húmeda (Ishida, S JACS-1990).
2. Procesos de cristalización y cambios de fase del TiO₂. Este tipo de fenómenos es importante ya que es la estructura anatasa la que proporciona la máxima actividad fotocatalítica (Augustinsky, J. JEA-1993).
3. Modificación de las propiedades ópticas de los sistemas M/TiO₂ tras su calcinación y dependencia de su foto-respuesta de estos tratamientos de calcinación. Este cambio de propiedades ópticas podría estar relacionada con la distribución de M entre las fases dispersada y segregada.

En relación con estos puntos se han deducido las siguientes conclusiones:

1. Los estudios EXAFS/XANES de las diferentes muestras M/TiO₂ han puesto de manifiesto que tras calcinar a 873 K, especialmente si la cantidad de M es relativamente alta, se produce la segregación de partículas M₂O_n. Para alguno de los cationes “dopantes” estudiados estos procesos tienen lugar a temperaturas más bajas. Estos fenómenos de segregación se han puesto de manifiesto para el caso de hierro, cromo, vanadio y cobalto. Para estos metales, las curvas de TF (Figs 4.36 y 4.37) de las muestras calentadas presentan picos a distancias M-M que corresponden con las que se encuentran en el óxido másico correspondiente. Por otro lado, los espectros XANES del borde K del metal M de las muestras tras su calcinación son similares al correspondiente al óxido M₂O_n de referencia (Figs. 4.34 y 4.35) confirmando así

la hipótesis de la segregación. La segregación de clusters de V₂O₅ se ha probado también mediante XRD (Fig. 4.27). Se puede, por lo tanto, concluir que, para las láminas delgadas M/TiO₂ estudiados en esta memoria, la calcinación a temperaturas superiores a 673K produce la segregación de los correspondientes óxidos metálicos M₂O_n. No obstante, este resultado es compatible con el proceso contrario, es decir, con la disolución parcial de partículas de M₂O_n dispersadas sobre la superficie de TiO₂. Generalmente, este es el proceso que se usa para la preparación y activación utilizado para fotocatalizadores preparados por vía húmeda (Ishida, S JACS-1990). En general, debe concluirse que en la mayoría de los sistemas M/TiO₂ calcinados a altas temperaturas, la distribución de especies M seguirá un patrón complejo donde pueden coexistir los especies M disueltas dentro de la red de TiO₂ y segregadas en su superficie en forma de partículas de M₂O_n. Otra situación que no se puede descartar es la aparición de zonas donde se formen óxidos ternarios. Este fenómeno ha sido descrito para el sistema Fe/TiO₂ donde la formación de FeTiO₃ (ilmenita) es un proceso favorecido cuando se calcinan las muestras correspondientes (Bickley, R.I. JCSFT-1992; Cordishi, D. JSSC-1985). En nuestro caso, la formación de CoTiO₃ se ha puesto de manifiesto por XRD.

2. Cuando láminas delgadas amorfas de TiO₂ se calientan a T > 573 K se produce la cristalización de las mismas en la estructura anatasa. Esta estructura cristalina se mantiene incluso tras calentar a temperaturas de 1173K (capítulo 3, Gracia F. L-2004). Este hecho contrasta con que en el material másico la transformación anatasa/rutilo ocurre alrededor de 873K (Lobl, P. TSF-1994). El que se mantenga la fase anatasa a temperaturas más altas es típico de preparaciones de este óxido en forma de láminas delgadas y es un fenómeno que se ha asociado a veces con el desarrollo de fenómenos de "stress" en las capas (Martin, N. TSF-1997).

El análisis por XRD y FT-IR de las películas delgadas de M/TiO₂ calcinadas a temperaturas crecientes pone de manifiesto un comportamiento de cristalización diferente al de las capas de TiO₂ puras. En general, la incorporación de un catión metálico dentro de la red de TiO₂ favorece la

formación de rutilo (Figs. 4.26-4.33 y tabla 4.6). Para el sistema Fe/TiO₂ existen trabajos en la bibliografía que ponen de manifiesto como el óxido de hierro favorece la rutilización del TiO₂ de manera que ese proceso puede tener lugar a temperaturas mucho más bajas que en ausencia de hierro (Farabaugh, E.N. JVST-1983). Nuestros resultados con las diferentes capas delgadas de Fe/TiO₂ muestran que la tendencia a la rutilización se ve más favorecida para los elementos de Fe y Co y es menos efectiva para el V y el Cr. En este último caso, cuando la concentración del elemento dopante es pequeña, la estructura anatasa se mantiene incluso tras calcinar a 873K. Otra evidencia de los resultados recogidos en las secciones 4.4.5 y 4.4.6 es que la rutilización y la segregación de óxidos del tipo M₂O_n son dos fenómenos simultáneos cuya importancia depende en gran medida del tipo de catión. Sin embargo, a partir de nuestros resultados, no está claro si ambos efectos están relacionados. Así, hay casos (Cr/TiO₂ y otros sistemas como Al/TiO₂ preparados por IBICVD (Stabel, A, SCT-1998)) donde la segregación de los óxidos no va acompañada por un proceso de rutilización. En otros casos, como por ejemplo, las láminas delgadas de V/TiO₂, Fe/TiO₂ y Co/TiO₂ (secciones 4.4.5 y 4.4.6) ambos fenómenos, segregación de los óxidos M₂O_n y rutilización, tienen lugar simultáneamente. En estos casos podría pensarse que las partículas segregadas del óxido M₂O_n puedan actuar como centros de rutilización, incluso a temperaturas relativamente bajas. En cualquier caso, de nuestros datos no se puede descartar que una concentración remanente de especies M (M: Fe, V, Co) que no se haya segregado en la red de TiO₂, pueda tener también una influencia positiva en la formación de rutilo.

3. En la exposición anterior de resultados se ha puesto de manifiesto que los umbrales de absorción para las películas M/TiO₂ se desplazan hacia el visible con respecto al umbral del TiO₂. Así mismo se ha comprobado que a medida que aumenta la relación M/Ti y la temperatura de calcinación, la magnitud de dicho desplazamiento aumenta (tabla 4.4). Una consecuencia directa de ese desplazamiento podría ser que esos sistemas presentaran una cierta fotoactividad usando luz de longitud de onda en el rango visible del espectro (Li, G.H. TSF-2000; Mardare, D. ASC-2000). Desafortunadamente, ni para nuestras muestras, ni para la mayoría de los sistemas M/TiO₂ estudiados

en la bibliografía, el comportamiento fotocatalítico mejora con respecto al los sistemas equivalentes de TiO₂ (Zhao, G. TSF-1999; Mardare, D. ASC-2000).

De acuerdo con los estudios de fotoactividad que se han realizado en esta memoria se pueden considerar dos situaciones para las muestras M/TiO₂. En primer lugar conviene considerar las muestras en su estado original, donde M está homogéneamente distribuido dentro de la red de TiO₂ amorfo. Con respecto a la muestra equivalente de TiO₂ puro (amorfa), estas láminas delgadas M/TiO₂ presentan una fotoactividad todavía más baja (tabla 4.7). El carácter amorfo de estas muestras, así como la elevada probabilidad de que se produzca fenómenos de recombinación electrón-hueco, en los iones del elemento M antes de que el electrón y/o hueco puedan llegar a la superficie de la capa, son factores que probablemente contribuyan a la degradación observada de la fotoactividad en este tipo de sistemas (tabla 4.7). Anpo (Anpo, M. SSMS-2002) ha comprobado que iones Cr³⁺ implantados en fotocatalizadores de TiO₂ presentan foto-actividad en el visible. La hipótesis que maneja este autor para explicar estos resultados es que, después de su implantación, los iones Cr³⁺ no están aleatoriamente distribuidos dentro de la red de TiO₂, sino asociados en forma de dímeros (a través de puentes de oxígeno: Cr-O-Cr). Según Anpo estos pares de iones Cr³⁺ actúan como sensibilizadores del TiO₂ de manera similar a lo que ocurre con la sensibilización mediante complejos metálicos absorbidos en su superficie (Fujii, H. SEMSC-1998; Dhanalakshmi, K.B. IJHE-2001). Otro aspecto importante de los trabajos de Anpo es que la implantación de iones de Cr³⁺ no modifica la estructura anatasa del TiO₂. Con respecto a estos sistemas Cr/TiO₂ obtenidos por implantación iónica, las láminas de Cr/TiO₂ obtenidas mediante IBICVD son amorfas y presentan una distribución aleatoria de los iones Mⁿ⁺ dentro de la red del TiO₂. Según lo discutido hasta ahora, estos dos efectos parecen ser cruciales para la pérdida de foto-actividad observada en nuestras muestras, incluso si en ellas se observa un desplazamiento hacia el visible en el umbral de absorción de luz.

La segunda situación experimental a tener en cuenta se refiere a las muestras preparadas por IBICVD y calcinadas posteriormente a temperaturas

crecientes. Se ha comentado en los párrafos anteriores que estas muestras pueden ser estructuralmente complejas, pudiendo coexistir especies Mⁿ⁺ dispersas dentro de la red de TiO₂, partículas de M₂O_n segregados y, eventualmente, zonas o partículas donde existen fases cristalinas del tipo M_xTiO_y. Para estas muestras se ha comprobado que el umbral de absorción se desplaza adicionalmente hacia el visible (Figs. 4.12-4.23, tabla 4.4). El hecho de que, genéricamente, se encuentre un único borde de absorción debe de ser en realidad el resultado de la superposición de varias absorciones que se mezclan debidos a las distintas fases del sistema, sin que resulte posible diferenciarlas. Bajo estas condiciones, no es extraño que los sistemas no presenten una buena foto-actividad y que la magnitud de las medidas de fotocorriente sean muy bajas e incluso insignificantes (Tabla 4.7). La recombinación de pares electrón-hueco, anulación de los procesos de sensibilización, rutilización de TiO₂ y la falta de continuidad eléctrica dentro de los granos de TiO₂ son algunos factores que pueden contribuir a esta gran degradación de la foto-actividad en estas muestras.

En definitiva, se puede decir que los sistemas M/TiO₂ estudiados en este capítulo son sistemas modelo que representan un punto de partida ideal para estudiar el comportamiento de cristalización y los posibles fenómenos de segregación en sistemas M/TiO₂ sometidos a calcinación. Los sistemas M/TiO₂ preparados por IBICVD también representan sistemas idóneos para relacionar las propiedades ópticas con las propiedades microestructurales de las películas delgadas, aunque, desde el punto de vista práctico, estos sistemas presentan unas propiedades foto-electroquímicas muy pobres.

4.6 CONCLUSIONES.

- **Comportamiento foto-catalítico de Mⁿ⁺ dopado o M₂O_n segregado en foto-catalizadores de TiO₂ modificados (M/TiO₂):**

A) Evolución de curvas de absorción y comportamiento foto-electroquímico de sistemas modelo M/TiO₂.

- Los resultados obtenidos muestran que la presencia de un catión M tiene una influencia negativa en la respuesta foto-electroquímica de las láminas delgadas de M/TiO₂ cuando actúan como foto-ánodos.
- La carencia de fotoactividad contrasta con la observación del desplazamiento hacia el visible en el umbral de absorción de luz a medida que aumenta la cantidad de M en la red Ti-O.
- Un desplazamiento en el umbral de absorción hacia el visible es una condición necesaria pero no suficiente para propiciar la foto-actividad de los sistemas M/TiO₂ en el visible.

B) Estabilidad estructural de estos sistemas modelo M/TiO₂ tras la calcinación.

- Las muestras originales (no calcinadas) forman una disolución sólida donde el catión M está homogéneamente distribuido dentro de la una red de Ti-O. Estas muestras son amorfas.
- La calcinación de las muestras M/TiO₂ dan lugar a su cristalización en fase anatasa y/o rutilo. La formación de una fase u otra, así como mezcla de las dos dependen del tipo y cantidad del catión M, así como de la temperatura de calcinación.

- La calcinación de las muestras M/TiO₂ puede producir la segregación de los cationes M, dando lugar a una distribución compleja de fases donde parte del metal puede quedar distribuido dentro de la matriz de TiO₂ y otra parte formando “cluster” de M₂O_n e incluso regiones de óxidos.
- La importancia relativa de cada dominio estructural depende del tipo y de la concentración del catión M y de la temperatura de calcinación.
- La calcinación de los sistemas M/TiO₂ favorece la rutilización del TiO₂. La tendencia a la rutilización sigue el siguiente orden, Fe>Co>V>Cr y depende también de la concentración del catión.
- Las sistemas modelo M/TiO₂ estudiados aquí consisten en láminas delgadas preparadas por IBICVD. Las muestras son amorfas y presentan una distribución aleatoria de los iones Mⁿ⁺ dentro de la red del óxido de titanio. La calcinación de las muestras genera una situación muy compleja donde pueden coexistir especies Mⁿ⁺ formando una disolución sólida, partículas M₂O_n, e incluso, fases cristalinas del tipo M_xTiO_y. Tanto la situación de las muestras originales como la de las calcinadas pueden favorecer la recombinación electro-hueco, anulación de procesos de sensibilización, rutilización del TiO₂, así como la falta de continuidad eléctrica dentro de los granos de TiO₂. Todo lo anteriormente expuesto son factores cruciales que contribuyen a la pérdida de la foto-actividad en las muestras.

4.7 BIBLIOGRAFÍA

A

- **Amalric, L.**; Guillard, Ch.; Blanc-Brude, E.; Pichat, P.; *Wat. Res.* **1996**, *30*, 1137.
- **Anpo, M.**; Takeuchi, M., Irene, K., Dohsho, S. *Current Opinión in Sol. Stat. Mater. Sci.* **2002**, *6*, 381 y sus referencias.
- **Anpo, M.**, Takeuchi, M. *Journal of Catalysis.* **2003**, *216*, 505.
- **Augustynski, J.**; *J. Electrochem. Acta* **1993**, *38*, 43.

B

- **Bems, B.**; Jentoft, F.C.; Schlögl, R. *Appl. Catal. B: Environmental* **1999**, *20*, 155.
- **Bickley, R.I.**; González-Carreño, T. ; González-Elipe, A.R.; Munuera, G.; Palmisano L.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1994**, *90*, 2257.
- **Bickley, R.I.**; Lees, J.S.; Tilley, R.J.D.; Palmisano, L.; Schiavello, M. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1992**, *88*, 377.
- XRF quantification: Software "Spectra Plus version 1.5 © Socabim, Bruker AXS with certified standards by **BREITLANDER** (BR SQ1, BR SQ2, BRSQ3, BRSTG2, BRRW1771/1).
- **Byrne, J.A.**; Eggins, B.R. *J. Electrochem. Chem.* **1998**, *457*, 61.

C

- **Choi, W.**; Termin, A.; Hoffmann, M.R.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1091.

- **Cordishi, D.**; Burriesci, N.; D'Alba, F.; Petrera, M.; Polizzotti, G.; Schiavello, M. J. Solid State Chem. **1985**, 56, 182.
- **Cornell R.M.** and Shwertmann U. Crystal Structure. Weinheim, Germany (1996)
- **Cui, H.**; Dwight, K.; Soled, S.; Wold, A. J. Sol. Stat. Chem. **1995**, 115, 187.

D

- **Dagan, G.**; Tomkiewicz, M. J. Phys. Chem. **1993**, 97, 12651.
- **Despax, C.**; Tailhades, Ph. ; Baubet, C. ; Villette, C. ; Rousset, A. Thin Sol. Films **1997**, 293, 22.
- **Dhanalakshmi, K. B.**, Latha, S., Anandan, S., Maruthamuthu, P. Int. J. Hydrogen Ener. **2001**, 26, 669.
- **Doolittle, L. R.**, Nucl. Instr. Methods Phys. Res. B, **1985**, 9, 344.

F

- **Farabaugh, E.N.**; Sanders, M. J. Vac. Sci. Tech. A **1983**, 1, 35.
- **Fernández, A.**; Caballero, A.; González-Elipe, A.R.; Herrmann, J.-M.; Dexpert, H.; Villain, F. J. Phys. Chem. **1995**, 99, 3303.
- **Flood, R.**; Enright, B.; Allen, M.; Barry, S.; Dalton, A.; Doyle, H.; Tynan, D.; Fitzmaurice, D. Sol. Energy Mat. And Sol. Cells **1995**, 39, 83.
- **Fujii, H.**; Ohtaki, M.; Eguchi, K.; Arai, H. Sol. Energy Mat. and Sol. Cells, **1998**, 129, 61.

G

- **González-Elipe, A.R.**; Yubero, F.; Espinós, J.P.; Caballero, A.; Ocaña, M.; Holgado, J.P.; Morales, J. *Surface Coatings Technol.* **2000**, *125*, 116.
- **González-Elipe, A.R.**; Yubero, F.; Sanz, J.M.; *Low Energy Ion Assisted Film Growth*. Imperial Collage Press. London **2003**.
- **Gracia, F.**; Holgado, J.P.; Contreras, L.; Girardeau, T.; González-Elipe, A.R. *Thin Sol. Films* **2003**, *429*, 84.
- **Gracia, F.**; Holgado, J.P. ; González-Elipe, A.R. *Langmuir* **2004**, *20*, 1688.
- **Gracia, F**; Holgado, J.P.; Caballero, A.; González-Elipe A.R. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 17466.
- **Green, M.A.**; Emery, K.; Bucher, K.; King, D.L.; Igari, S. *Prog. Photovoltaics: Res. Appl.* **1998**, *6*, 35.
- **Grunes, L.A.**; *Phys. Rev. B* **1983**, *27*, 2111.

H

- **Hagfeldt, A.**; Grätzel, M. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 49.
- Melting point of the V₂O₅ is 963 K (bulk material). *Handbook of Chemistry and Physics*, 78th ed.; Lide, D.R., Ed.; CRC Press: New York, **1997**.
- **Herrmann, J.-M.** *Catal. Today* **1995**, *24*, 157.

I

- **Ishida, S.**; Masahiko, H.; Fujimura, Y. and Fujiyosh, K. *J. Am. Ceram. Soc.* **1990**, *73*, 3351.

L

- **Leinen, D.**; Lassaletta, G.; Fernández, A.; Caballero, A.; González-Elipe, A.R.; Martin, J.M.; Vacher, B. *J. Vac. Sci Technol. A*, **1996**, 14, 2842.
- **Li, G.H.**; Yang, L.; Jin, Y.X.; Zhang, L.D. *Thin Sol. Films*, **2000**, 368, 163.
- **Lin, J.**; Yu, J.C.; Lo, D.; Lam, S.K. *J. Catal.* **1999**, 183, 368.
- **Linsebigler, A.L.**; Lu, G.; Yates Jr. J.Y. *Chem. Rev.* **1995**, 95, 735.
- **Lobl, P.**; Huppertz, M.; Mergel, D. *Thin Sol. Films* **1994**, 251, 72.

M

- **Mardare, D.**; Tasca, M.; Delibas, M.; Rusu, G.I. *Appl. Surf. Sci.* **2000**, 156, 200.
- **Martin, N.**; Rousselot, Ch.; Rondot, D.; Palmino, F.; Mercier, R. *Thin Sol. Films* **1997**, 300, 113.
- **Martin, S. T.**; Morrison, C.L.; Hoffmann, M.R.; *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 13695.
- **Maruska, H.P.**; Ghosh, A.K. *Sol. Energy Mat.* **1979**, 1, 237.
- **Moulder, J.F.**; Stickle, W.F.; Sobol, P.E.; Bombard, K.D, "Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy". Perkins-Elmer Corporation. Minnesota **1992**.

N

- **Negishi, N.**; Takeuchi, K. *Thin Sol. Films* **2001**, 392, 249.
- **Nordlund, K.**; Ghaly, M.; Averback, R.S.; *J. Appl. Phys.* **1998**, 83, 1238.

O

- **Ocaña, M.** ; Fornes, V.; Garcia-Ramos, J.V.; Serna, C.J. J. Solid State Chem. **1988**, 75, 364.
- **O'Regan, B.**; M. Grätzel, Nature **1991**, 353, 737.
- **Otsuka, K.**; Yamanaka, I. Catal. Today **2000**, 57, 71.

P

- **Pecharromán, C.**; Gracia, F.; Holgado, J.P.; Ocaña, M.; González-Elipe, A.R.; Bassas, J.; Santiso, J.; Figueras, A. J. Appl. Phys. **2003**, 93, 1.
- **Pozzo, R.L.**; Baltanás, M.A.; Cassano, A.E. Catal. Today **1997**, 39, 219.

R

- **Rodríguez, J.**; Gómez, M.; Lindquist, S.-E.; Granqvist, C.G. Thin Sol. Films, **2000**, 360, 250.

S

- **Satyen K. Deb**; Se-Hee Lee; C. Edwin Tracy; J. Roland Pitts; Brian A. Gregg and Howard M. Branz Electrochimica **2001**, 46, 2125.
- **Shivalinggappa, L.**; Sheng, J.; Fukami, T. Vacuum **1997**, 48, 413.
- Serpone, N.; D. Lawless, D.; R. Khairutdinov, R. J. Phys. Chem. **1995**, 99, 16646.
- **Stabel, A.**; Yubero, F.; Caballero, A.; Espinós, J.P.; Justo, A.; González-Elipe, A.R. Surf. Coat. Technol. **1998**, 101, 142.

- **Song, K.Y.**; Park, M.K.; Kwon, Y.T.; Lee, H.W.; Chung, W.J.; Lee, H.W. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 2349.

- **Swanepoel, R.** *J. Phys. E* **1983**, *16*, 1213.

T

- **Taira, Sh.**; Miki, T.; Yanagi, H. *Appl. Surf. Sci.* **1999**, *143*, 23.
- **Thornton, J.A.** *Ann. Rev. Mater. Sci.* **1977**, *7*, 239.

W

- **Wang, C.**; Wang, T.; Zheng, Sh.; *Physica E* **2002**, *14*, 242.
- **Wang, Y.**; Cheng, H.; Hao, Y.; Ma, J.; Li, W.; Cai, Sh. *Thin Sol. Films*, **1999**, *349*, 120.

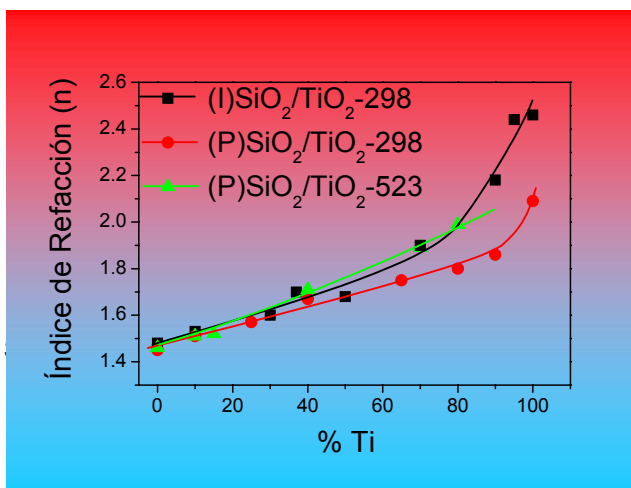
Y

- **Yamashita H.**; Ichihashi Y.; Takeuchi M.; Kishiguchi S. and Anpo M. *Journal of Synchrotron Radiation* **1999**, *6*, 451.

Z

- **Zhao, G.**; Kozuka, H.; Lin, H.; Takahashi, M.; Yoko, T. *Thin Sol. Films*, **1999**, *340*, 125.
- **Zheng, S.K.**; Wang, T.M.; Wang, C.; Xiang, G. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **2002**, *187*, 479.

PELÍCULAS DELGADAS SiO₂/TiO₂. CORRELACIÓN ENTRE SUS PROPIEDADES ÓPTICAS Y ELECTRÓNICAS



CAPITULO 5

Este capítulo se ha centrado en la preparación y caracterización de películas delgadas SiO₂/TiO₂ con el fin de estudiar sus propiedades ópticas y electrónicas. Se han preparado muestras con diferentes concentraciones de Ti y Si por dos de los métodos de preparación de láminas delgadas ya discutidos previamente: IBICVD y PECVD.

Para preparar las películas delgadas SiO₂/TiO₂ se han usado diferentes tipos de precursor según el método de preparación. Los sustratos utilizados fueron diferentes en función del análisis posterior al que fueron sometidas las capas. Éstas se han preparado a temperatura ambiente o calentando a más alta temperatura. El análisis mediante FT-IR y XAS ha puesto de manifiesto que, salvo para las muestras de TiO₂ puras preparadas calentando el portamuestras, las películas delgadas originales (sin calcinación posterior a la preparación) fueron amorfas y los átomos de Si, Ti y O se distribuyen homogéneamente formando una sola fase. En el caso del átomo de Ti el entorno de coordinación pasa de 4, para las películas con muy bajo contenido en este metal, a 6 a medida que la concentración de Ti es mayor. Estos cambios en la coordinación del Ti influyen en las propiedades ópticas y electrónicas de las muestras. Las películas delgadas se calcinaron a temperaturas crecientes con el objetivo de estudiar posibles efectos de segregación de fases, así como cambios en sus propiedades ópticas y electrónicas. Mediante XRD y FT-IR se puso de manifiesto que las películas con alto contenido en Ti generaban la fase anatasa a $T > 723$ K, especialmente en las muestras preparadas por IBICVD.

La distribución en profundidad de los átomos de Si y Ti se ha estudiado mediante RBS observándose que, en la mayoría de las películas estudiadas, existe una distribución bastante homogénea de Si y Ti a lo largo de todo el espesor de la capa.

Mediante espectroscopía UV-vis y elipsométrica se han podido determinar los parámetros ópticos de las muestras, obteniendo una variación sistemática en el índice de refracción (n) desde un valor de 1.45 (SiO₂ puro) hasta 2.50 (TiO₂ puro) pasando por diferentes valores intermedios en función

del contenido relativo en Ti y Si en la capa. A su vez, el valor del umbral de absorción (E_g) aumenta desde 3.2 eV (TiO₂ puro) hasta ~4.2 eV para las películas delgadas SiO₂/TiO₂ con menor contenido en Ti. Es interesante resaltar la diferencia de este último valor con respecto al calculado para el SiO₂ puro (~8.5-9eV).

El análisis SEM de la microestructura de las capas puso de manifiesto que el método de preparación utilizado (ya sea IBICVD o PECVD) y los diferentes protocolos de calentamiento (durante la preparación) y calcinación (posterior a la preparación) permiten obtener películas delgadas con diferente microestructura, la cual está directamente relacionada con las propiedades ópticas que presentan las capas. En este sentido, se observa que las capas con un alto contenido en Ti preparadas mediante PECVD a temperatura ambiente y sin calcinar son las que presentaron una mayor porosidad, menor densidad e índice de refracción, así como un crecimiento tipo-columnar claramente definido.

La densidad de las películas delgadas en función de su contenido en Ti se ha estimado a partir de los espesores de las capas determinados mediante diversos métodos. Se obtienen diferentes valores de espesor para una misma muestra cuando se utilizan un método másico o un método óptico. De estos valores se pudo estimar la densidad de las películas y relacionar ésta con su porosidad e índice de refracción. En este sentido, se ha comprobado que la calcinación de estas películas delgadas provoca un ligero descenso del espesor óptico y un ligero aumento en el índice de refracción y la densidad. Otro dato importante es que la densidad de las capas aumenta con el contenido en Ti. Sin embargo, para las muestras preparadas mediante PECVD a temperatura ambiente y sin calcinar se observa un descenso brusco de este valor, lo que pone de manifiesto el elevado grado de porosidad de estas muestras.

En este capítulo se han estudiado también las propiedades electrónicas de cada una de las películas delgadas originales (preparadas a temperatura ambiente o calentado el portamuestras a 573 K) y calcinadas a temperaturas crecientes hasta 873 K. Para ello se ha procedido a calcular el parámetro

Auger deducido por espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS). De este análisis se pone de manifiesto que existe una buena relación entre este parámetro, de carácter microscópico, y el índice de refracción, de carácter macroscópico. Esta relación se establece a través de un término directamente relacionado con la polarizabilidad de las capas deducido de la relación de Clausius-Mossotti (Aspnes D.E. TSF-1982; Jackson J.D. Classical electrodynamics-1999, sección 4.5). De esta manera, los cambios en el parámetro Auger se han podido relacionar con cambios en el valor del índice de refracción de las películas SiO₂/TiO₂ en función del contenido en Ti. También se han observado cambios en la energía de enlace (EE) tanto del Ti 2p, Si 2p y del O 1s.

Por otro lado, se ha estudiado la estructura de la banda de valencia y los espectros REELS para las películas delgadas SiO₂/TiO₂. Mientras que los espectros de TiO₂ y SiO₂ puros fueron semejantes a los referenciados en la bibliografía para los óxidos puros, la estructura de los espectros de las capas de composición intermedia va evolucionando entre los de estas dos situaciones extremas. De los espectros de la banda de valencia se ha deducido que la distancia al cero de energía de enlace aumenta a medida que disminuye el contenido en Ti en las muestras, siendo este aumento más acusado cuando la cantidad de Ti en las capas es más baja. Una evolución análoga se encuentra para el valor de la zona de energía prohibida determinada por espectroscopía REELS. De los espectros REELS se pudo también evaluar la densidad electrónica superficial a partir de la energía de los plasmones de las capas, observándose que la densidad aumenta con la cantidad de Ti. En estos casos, a bajos contenidos en Ti el aumento es muy suave mientras que a partir del 30% de Ti el aumento en la densidad superficial es más pronunciado.

De esta investigación se ha concluido que, para las diferentes películas delgadas SiO₂/TiO₂ estudiadas existe una relación entre el parámetro Auger (α') y su índice de refracción (n). Por otro lado, se ha encontrado una relación entre dicho índice de refracción y la microestructura de las diferentes películas que, a su vez, depende del método de preparación y de los diferentes protocolos de calentamiento y calcinación a las que se someten las muestras.

Estos protocolos, pueden afectar al grado de homogeneidad de la capa y eventualmente provocar la segregación de fases puras de TiO₂ y SiO₂. El entorno de coordinación de los átomos de Ti que constituyen la capa está directamente relacionado con estos fenómenos de segregación.

Estos estudios han proporcionado información suficiente para poder controlar el proceso de fabricación de materiales, en forma de lámina delgada, compuestos por Si, Ti y O de elevada calidad óptica (transparente, homogéneo en espesor, con buena adherencia al sustrato y de perfil en composición homogéneo) y con un índice de refracción (**n**) y coeficiente de extinción (**k**) variables entre un amplio rango. Este control se consigue cambiando la relación de Si y Ti en la capa, variando el método de síntesis (IBICVD o PECVD), así como controlando la temperatura durante y después de su fabricación.

5.2 INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS.

Durante los últimos años la fabricación de películas delgadas de tipo SiO₂/TiO₂ ha cobrado un gran interés dada la gran variedad de aplicaciones para las que pueden utilizarse. Entre estas aplicaciones destaca su uso en dispositivos ópticos que integran *películas delgadas con constantes ópticas ajustables* (Gunning W.J. AO-1989; Sankur H. AO-1984; Ouellette M.F. JVSTA-1991). El control de las constantes ópticas (índice de refracción y coeficiente de extinción) se puede conseguir integrando en la misma capa materiales con alto y bajo índices de refracción. En este sentido, el sistema tipo SiO₂/TiO₂ proporciona un rango muy amplio de índices de refracción dada la gran diferencia en este parámetro entre el SiO₂ (~1.45) y el TiO₂ (~2.55) (Lee S.M. JVSTA-2000). Un tipo de dispositivos ópticos muy interesantes lo constituyen los *filtros interferenciales* (Macleod H.A. RFPF-2001) consistentes en una serie de capas múltiples homogéneas de dos materiales con alto y bajo índices de refracción. El uso de capas con índices de refracción intermedio puede mejorar el desarrollo de este tipo de filtros o permitir la introducción de *recubrimientos antirreflectantes* (Dobrowolski J.A. AO-2002; Verly P.G. AP-1998; Verly P.G. AP-2001). Otra aproximación para el desarrollo de filtros consiste en recubrimientos inhomogéneos cuyo índice de refracción cambia según un patrón determinado y continuo a lo largo de la profundidad de la capa (por ejemplo, *filtros "rugate"* (Poitras D. AP-2002). Estos filtros se utilizan en gafas para la protección láser, en la espectroscopía de Fluorescencia y Raman, etc. El atractivo de estos recubrimientos ópticos inhomogéneos se centra en la mejora de sus propiedades ópticas que supone la supresión de armónicos y la disminución de dispersión de luz debido a la ausencia de interfases. Otras aplicaciones donde también usan los sistemas SiO₂/TiO₂ se encuentran en el desarrollo de *filtros ópticos de corte y desarrollo de guías de ondas* (Gunning W.J. AO-1989; Sankur H. AO-1984; Ouellette M.F. JVSTA-1991; Kobayashi M. AO-1983; Boivin G. AO-1987). Para todas estas aplicaciones y para otras tales como la fabricación de *celdas electrónicas de permitividad controlada* (Kamada T. JAP-1991) o, en un campo distinto al de las aplicaciones ópticas, la fabricación de materiales usados como catalizadores ácidos o soportes de

interés industrial (Gao X. CT-1999; Lassaletta G. JPC-1995) los sistemas SiO₂/TiO₂ son también candidatos con un gran interés práctico.

Las películas delgadas del tipo SiO₂/TiO₂ se pueden fabricar por muchos métodos como, por ejemplo, co-evaporación (Gunning W.J. AO-1989; Chen J.S. AP-1996), co-desbastado (“sputtering”) (Wang, X. TSF-1999; Demiryont, D. AO-1985), deposición química desde fase vapor a partir de precursores metalorgánicos (Lee S.M. JVST-2000) o deposición química desde fase vapor activada por plasma (PECVD) (Kamada T. JAP-1991; Song Y. V-1998; Martinu L. ATP-2000). En general, el método de CVD asistido por plasma puede ser uno de los métodos más prometedores, ya que permite la fabricación de materiales en forma de lámina delgada con aplicaciones ópticas idóneas. Entre las características que deben reunir estas capas debe mencionarse el que sean transparentes y posean buena adherencia al sustrato. En el presente trabajo se han fabricado películas delgadas SiO₂/TiO₂ mediante deposición química desde fase vapor activada por plasma (PECVD) así como por deposición química desde fase vapor asistida por haces de iones (IBICVD). En ambos casos la síntesis se ha realizado tanto a temperatura ambiente como calentado el portamuestras “*in situ*” durante el proceso de deposición a temperaturas moderadas. De esta manera se han obtenido películas delgadas con diferentes propiedades estructurales y microestructurales, habiéndose relacionado éstas con sus propiedades ópticas y electrónicas. Como ya se ha mencionado, el método de PECVD, utiliza un plasma para la descomposición de precursores a partir de los cuales se sintetiza la capa. Esto permite sintetizar capas a temperatura ambiente y controlar su porosidad. Conviene recordar que en nuestro dispositivo experimental se trabaja en una configuración “*downstream*”, es decir, los sustratos donde crecen las películas delgadas se encuentra fuera del plasma, lo que disminuye el posible deterioro de las capas por el efecto de las microondas empleadas para activar el plasma (capítulo dos y referencias que allí se discuten).

Por otra parte, ya se discutió en el capítulo dos que la técnica de IBICVD utiliza haces de iones altamente acelerados que impactan sobre el sustrato y/o capa durante su crecimiento. Este método permite la fabricación de

láminas delgadas muy compactas incluso a temperatura ambiente, aunque el efecto del impacto de los iones sobre la capa a medida que ésta crece produce también un fenómeno de desbastado por lo que la velocidad de deposición es menor que en el caso de la preparación mediante PECVD. Este mismo efecto “balístico” permite obtener muestras con diferentes propiedades microestructurales para una misma composición. Como se verá a continuación, ello afecta a las propiedades ópticas y electrónicas de las películas, generando películas más compactas y menos porosas que las películas preparadas por PECVD. Dentro de la caracterización de este conjunto de muestras, se ha planteado dos grandes objetivos: En primer lugar, un estudio minucioso de sus propiedades ópticas con el objeto de controlar su índice de refracción en función de su contenido en Ti y sus características microestructurales (Lee S.M. JVSTA-2000; Larouche S. JVSTA-2004). Otro de los objetivos era relacionar las propiedades macroscópicas de las capas, tal como su índice de refracción, con propiedades microscópicas que depende del entorno local de los átomos (deducido a partir del parámetro Auger mediante XPS) (Nalwa H.S. Handbook of Surfaces and Interfaces of Materials, vol 2. González-Elipe R.A. spectroscopic characterization of oxide/oxide interfaces-2001, pag. 152). Para establecer esta relación se ha utilizado por un lado la relación de Clausius Mossotti (Aspnes D.E. TSF-1982, Jackson J.D. Classical electrodynamics-1999, sección 4.5) entre el índice de refracción y la polarizabilidad promedio. Por otro lado, se ha medido mediante XPS el valor de la energía de enlace (Ti 2p y Si 2p) y el parámetro Auger [α' (Ti) y α' (Si)] en función de su contenido en Ti (Larouche S. JVSTA-2004; Moretti G.SIA-2004; Cruguel H. JES-2003; Stakheev A.Y. JPQ-1993; Lassaletta G. JPQ-1995; Gao X. CT-1999).

Para completar el estudio de las propiedades electrónicas de estos sistemas SiO₂/TiO₂ se ha analizado la estructura de la banda de valencia a partir de sus espectros de fotoemisión (Sanjinés R. JAP-1994; Diebold U. PRB-1994; Zhang Z. PRB-1991; Bell F.G. PRB-1988; Nucho R. PRB-1980) así como mediante espectroscopía REELS (Lassaletta G. JPQ-1995; Bart F. SS-1994). De este último análisis se ha obtenido información sobre el “*band gap*” de los materiales y su evolución en función de la composición de las muestras. Los valores obtenidos se han comparado con los valores de E_g determinados a

partir de la espectroscopía UV-vis. El análisis REELS ha permitido también determinar la densidad electrónica superficial del material aplicando la teoría de electrones libres (A. Barranco-2002; F. Yubero-1993; Tanuma S. SIA-1991). Todo este conjunto de análisis ha proporcionado una caracterización exhaustiva de los sistemas SiO₂/TiO₂ lo que, desde un punto de vista de su aplicación práctica, permitirá un control preciso de sus propiedades. El estudio de otros fenómenos no recogidos en la presente memoria (por ejemplo, fenómenos de fotoemisión y emisión Auger resonante (Sanchez-Agudo M L-2001; Sanchez-Agudo M. SIA-2002)) se encuentran dentro de esta categoría.

Como se ha comentado, uno de los objetivos principales de este trabajo ha sido, teniendo en cuenta las distintas condiciones de preparación (métodos de síntesis y diferentes propiedades estudiadas en las muestras SiO₂/TiO₂ con diferente composición), establecer un control estricto entre el índice de refracción (**n**) y el coeficiente de extinción (**k**) de las capas en función de la relación de Ti y Si que presenten las mismas. Dado que, para una misma composición, los valores de **n** y **k** pueden verse afectados al considerar diferentes variables de los protocolos de preparación (métodos de preparación, calentamiento durante la síntesis o calcinación posterior, etc.), un objetivo derivado ha sido establecer con claridad la influencia de estas variables sobre las propiedades de las películas delgadas. En este sentido se ha prestado una atención especial a la evolución de la porosidad (deducido a partir de los datos de espesor obtenido mediante XRF y/o RBS con respecto al espesor deducido por procedimientos ópticos) en función de la composición de las capas y el método de síntesis utilizado. La comprensión de las relaciones encontradas ha permitido establecer protocolos de preparación que posibilitan la obtención de capas con propiedades definidas.

En todo este trabajo ha sido muy importante obtener películas delgadas SiO₂/TiO₂ de calidad óptica. Ello implica controlar el grado de transparencia y la adherencia de las capas así como determinar con precisión sus propiedades ópticas. Para ello, estas últimas se han analizado mediante espectroscopía UV-vis y elipsométrica que han permitido determinar el umbral y coeficiente de absorción de las capas). Capas de calidad requieren un perfil de composición

en profundidad homogéneo o controlable. Para comprobar este punto se han realizado análisis mediante RBS de una serie de muestras seleccionadas. Por último, es muy importante determinar si los átomos de Ti, Si y O en las capas se encuentran homogéneamente distribuidos en una sola fase homogénea o se encuentran en dos fases separadas de SiO₂ y TiO₂ (Larouche S. JVSTA-2004). Este objetivo está íntimamente relacionado con la influencia que los diferentes protocolos de calcinación pueden ejercer sobre posibles fenómenos de segregación de fases cristalográficas y como afectan éstos a las propiedades ópticas, electrónicas, estructurales y microestructurales de las capas. En la bibliografía existen diversas opiniones sobre el diferente entorno de coordinación del Ti en función del porcentaje de Ti en las capas (Larouche S. JVSTA-2004; Gao X. CT-1999). Un punto muy interesante de carácter fundamental al que se le ha prestado especial atención ha sido la determinación de la estructura de enlace entre los átomos de las capas y el entorno de coordinación del Ti. En el presente trabajo, utilizando datos de espectroscopía FT-IR y absorción de rayos X (XAS) en el borde L_{2,3} del Ti, se ha puesto de manifiesto que los datos de la bibliografía sobre la coordinación de este catión pueden no ser exactos y que, en cualquier caso, no se cumplen para nuestras muestras.

5.3 EXPERIMENTAL: Parámetros y condiciones de preparación de películas delgadas de SiO₂/TiO₂.

Se han preparado películas delgadas SiO₂/TiO₂ en las tres situaciones siguientes:

- a) Capas SiO₂/TiO₂ preparados por *IBICVD* a temperatura ambiente.
- b) Capas SiO₂/TiO₂ preparados por *PECVD* a temperatura ambiente.
- c) Capas SiO₂/TiO₂ preparados por *PECVD* a 523 K.

El objetivo de utilizar dos métodos y dos temperaturas de preparación en la síntesis de películas delgadas SiO₂/TiO₂ es estudiar, para composiciones similares, los posibles cambios en sus propiedades microestructurales, ópticas y electrónicas generados por los distintos protocolos de preparación.

Los métodos empleados para fabricar las películas delgadas SiO₂/TiO₂ son los mismos que se han utilizado para las capas M/TiO₂ (capítulo 4) y para las películas de TiO₂ puras (capítulo 3), los cuales se describieron ampliamente en el capítulo 2. Estos métodos son la deposición química desde fase vapor inducida por haces de iones (*IBICVD*) y la deposición química desde fase vapor inducida por plasma (*PECVD*).

Las láminas delgadas de las tres familias anteriores se han preparado con concentraciones diferentes de Ti y de Si, caracterizándolas por fluorescencia de rayos X (XRF) para determinar su composición. Ésta varía desde pequeñas cantidades de titanio (1-5% de Ti) a concentraciones de 90-95% de este elemento. Los óxidos puros (TiO₂ y SiO₂) se prepararon también para cada una de estas familias de muestras bajo las mismas condiciones.

Para la síntesis de las películas delgadas SiO₂/TiO₂ preparadas por *IBICVD* se ha usado como precursor de titanio el tetracloruro de titanio (TiCl₄) y como precursor de silicio el trietóxido de silicio [(C₂H₅O)₃SiH]. Los detalles sobre este

método de preparación se han descrito en el capítulo dos y se han discutido ampliamente en la literatura (Gonzalez-Elipe ICP-2003; Leinen, D. JVSTA-1996; Stabel, A. SCT-1998). Como aspectos específicos de la síntesis de las películas SiO₂/TiO₂ cabe añadir aquí que los iones fueron acelerados a 400 eV y que la densidad de iones en la posición de la muestra fue de aproximadamente 120 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. La presión parcial de los precursores osciló entre 6×10^{-6} a 4×10^{-5} Torr, mientras que la de oxígeno fue de 5×10^{-4} Torr. La obtención de películas con diferente composición en titanio y en silicio se consiguió cambiando la presión parcial relativa de los precursores de Si y de Ti durante la preparación. En estas condiciones la velocidad de deposición osciló entre 1-4 $\text{nm} \cdot \text{min}^{-1}$, dependiendo de la presión de cada uno de los precursores dentro de cámara (la velocidad de deposición del precursor de Ti es mayor que la del precursor de Si).

Para la preparación de las películas delgadas SiO₂/TiO₂ mediante *PECVD* (capítulo dos) se usó oxígeno como gas generador de plasma, como precursor de titanio el tetraisopropóxido de titanio [Ti(OC₃H₇)₄] y como precursor de silicio el trimetilclorosilano [Si(CH₃)₃Cl]. Las películas delgadas con diferente composición de Ti y de Si se obtuvieron dosificando cantidades diferentes de cada uno de los precursores mediante controladores de flujo másico, de tal manera que en el interior de la cámara siempre existiera la misma presión de trabajo. Así, cuando el precursor de Ti era mayoritario, la capa obtenida presentaba mayor porcentaje de Ti, y viceversa. Dado que el precursor de Ti no presenta una tensión de vapor significativa a temperatura ambiente, la cantidad de éste se controló mediante el flujo de oxígeno que se burbujeaba a través del mismo, así como con la temperatura a la que se calentaba el bulbo que lo contenía (ver capítulo 2 y 3). El controlador de flujo másico se reguló entre 2-10 sccm de O₂ y la temperatura del bulbo oscilaba entre 25° C, cuando las muestras eran ricas en Si, y los 45° C cuando se pretendía que la muestra fuese rica en Ti. El precursor de Si se dosificaba en el interior de la cámara directamente mediante un controlador de flujo másico de 5 sccm (este precursor presenta una tensión de vapor adecuada y no necesita calefacción ni burbujeo). En estas condiciones, la velocidad de deposición varió

entre 2-4 nm.min⁻¹ para muestras ricas en Si y 6-8 nm.min⁻¹ para muestras ricas en Ti.

La nomenclatura utilizada para designar las distintas muestras se ha adoptado según criterios sistemáticos. En el apartado de análisis mediante fluorescencia de rayos X (5.4.1) se muestra una tabla (tabla 5.1) con la composición de las diferentes muestras para cada una de las familias sintetizadas expresada en % de Ti. A partir de esos valores cada película se identifica mediante el porcentaje de titanio en la capa escrito entre paréntesis después del título. Por ejemplo, (P,I) SiO₂/TiO₂-T₁, donde P e I se refieren a los métodos de preparación por *PECVD* e *IBICVD*. T₁ es la temperatura del portamuestras durante la preparación. Si la película delgada fuese sometida posteriormente a calcinación en aire, la temperatura de calentamiento se pondría entre paréntesis a continuación del porcentaje de Ti. Así, por ejemplo, una muestra preparada por *IBICVD* a temperatura ambiente con un 50% de Ti y calcinada al aire posteriormente a 723 K, se expresaría como: (I)SiO₂/TiO₂-298(50)(723)].

El tipo de enlace y estructura local del Ti y Si en cada una de las muestras en función de su contenido en Ti y Si se ha analizado mediante espectroscopía de infrarrojo de transformada de Fourier (FT-IR) y espectroscopía de absorción de rayos X de baja energía (XAS). La difracción de rayos X (XRD) y la espectroscopía de infrarrojo de transformada de Fourier (FT-IR) se han empleado para hacer un seguimiento de la estructura cristalográfica después de diferentes tratamiento térmicos. La morfología y rugosidad superficial se han estudiado por microscopía electrónica de barrido (SEM). El espesor y propiedades ópticas de las películas se han determinado mediante espectroscopía UV-vis y espectroscopía elipsométrica. Finalmente, las propiedades electrónicas se han determinado mediante espectroscopía de fotoemisión de rayos X (XPS) y la espectroscopía de pérdidas de energía electrones en reflexión (REELS). Esta última técnica se ha usado para determinar el umbral de energías prohibidas y la densidad electrónica de cada una de las capas.

5.4 RESULTADOS

5.4.1 Composición y análisis en profundidad de películas delgadas SiO₂/TiO₂.

La composición y el espesor de todas la películas delgadas de las diferentes familias SiO₂/TiO₂ se determinó mediante fluorescencia de rayos X (*XRF*). Para la familia de muestras preparadas a temperatura ambiente por IBICVD y por PECVD se seleccionó una serie que se midió por espectroscopía de retrodispersión Rutherford (*RBS*), usando estos resultados como comparación.

Las tablas 5.1 (a-c) muestran la composición y el espesor de las diferentes películas delgadas sintetizadas agrupadas según el método y la temperatura de preparación determinados por *XRF* y *RBS*. Como puede apreciarse, por ambas técnicas se obtienen resultados similares. Sólomente en la muestra (I)SiO₂/TiO₂-298 (50), el valor de composición calculado por *XRF* se apartó ligeramente del calculado por *RBS* (50% vs 37% Ti). El valor de composición y espesor más adecuados se considera como la media entre los valores encontrados por ambas técnicas. Conviene resaltar que el espesor y la composición global de las capas determinado por *XRF* coincide dentro de un 90% con los valores determinados por *RBS*.

Tabla 5.1a.- Porcentaje de Ti y espesor, determinados por *XRF* y *RBS*, en películas delgadas de SiO₂/TiO₂ preparadas por IBICVD a temperatura ambiente.

(I)SiO ₂ /TiO ₂ -298: % Ti (<i>XRF</i>)	% Ti (<i>RBS</i>)	Espesor (Å) (<i>XRF</i>)	Espesor (Å) (<i>RBS</i>)
100	---	7500	---
95	---	6500	---
90	90	4000	3750
85	---	2500	---
70	---	3000	---
50	37	2000	2000
37	---	4300	---
30	28	5600	5100
10	0-15	1500	1475
2	---	2300	---
0	---	2200	---

Tabla 5.1b.- Porcentaje de Ti y espesor, determinados por XRF y RBS, en películas delgadas de SiO₂/TiO₂ preparadas por PECVD a temperatura ambiente.

(P)SiO₂/TiO₂-298: % Ti (XRF)	% Ti (RBS)	Espesor (Å) (XRF)	Espesor (Å) (RBS)
100	---	5000	---
90	---	11000	---
80	75	9100	11500
65	---	5000	---
40	36	3000	3375
25	24	2800	3000
10	11	3700	3800
3	---	2300	---
1	---	2800	---
0	---	2500	---

Tabla 5.1c.- Porcentaje de Ti y espesor, determinados por XRF, en películas delgadas de SiO₂/TiO₂ preparadas por PECVD a 523 K.

(P)SiO₂/TiO₂-523: % Ti (XRF)	Espesor (Å) (XRF)
100	10000
80	2700
70	4000
40	2100
30	2000
15	1200
10	3500
5	1600
0	2000

El análisis mediante *RBS* proporciona además información sobre la distribución en profundidad de cada uno de los distintos elementos. La Fig. 5.1 muestra los espectros *RBS* registrados para películas delgadas (I)SiO₂/TiO₂-298 con diferente composición. En ellos se puede apreciar que la señal correspondiente al Ti en la superficie queda definida por un canal en torno a 370. A continuación, aparece la señal del Si de la capa, cuyos átomos en la superficie dan una señal en torno al canal 290, que solapa con la señal de Si del sustrato. La señal del O queda dentro de la señal del sustrato (Lee S.M. AVS-2000). A partir de cada uno de los espectros se puede hacer una estimación de la composición de cada muestra y de su espesor (tablas 5.1 a y c) mediante simulaciones utilizando el código RUMP (Doolittle, L.R. NIMPRB-1985). De forma paralela, se puede establecer el perfil de composición en

profundidad de cada una de las películas delgadas observando la forma de los picos. Así, para todas las películas delgadas del sistema (I)SiO₂/TiO₂-298 se observa una distribución homogénea de Ti y Si a lo largo de todo el espesor de la película excepto para la muestra con un 10% de Ti (estimado por XRF, 0-15 por RBS). En esta última muestra, debido al poco contenido en Ti, su señal es muy pequeña. Asimismo, puede observarse como la señal de este elemento es más intensa en la superficie de la película (canal próximo a 370) y como, a medida que se detectan los iones retrodispersados por átomos de Ti correspondientes a zonas más profundas de la capa (menor valor de los canales), la señal va disminuyendo hasta llegar prácticamente a cero. De este comportamiento se deduce que el contenido en Ti varía desde un valor máximo en la superficie del 15 % de Ti hasta prácticamente nada de Ti en el fondo de la capa. Esta película es la que presenta un menor espesor (la anchura de la señal está relacionada con el espesor). La película con un 90 % de Ti presenta un mayor espesor que la anterior, tanto que el perfil de este elemento solapa con la señal de Si de la capa, que inicia su detección en torno al canal 290. Por esta razón la intensidad de la última zona de la región del Ti es ligeramente mayor al tratarse de la suma de dos contribuciones (la del Ti y la leve señal del Si). Este último efecto se observa también en la película con un 30 % de Ti (28% de Ti por RBS). En el espectro correspondiente a esta última muestra aparece la señal correspondiente del Ti (en torno al canal 370) de forma que, cuando se llega al canal próximo al 290, la intensidad de la señal se incrementa. Esta última zona del espectro corresponde de nuevo a la suma de las señales del Ti y del Si observándose que para el canal en torno a 245 la señal correspondiente a la doble contribución decae. Este decaimiento define la anchura de la capa, por lo que puede observarse que esta muestra es la de mayor espesor para el sistema que se está estudiando. Los canales por debajo de 245 representan a iones retrodispersados por átomos de Si de la capa, hasta que la señal desemboca en la señal del sustrato. Para esta muestra también puede observarse que en la superficie existe una cantidad ligeramente mayor de Ti (en torno al 35% de Ti) y que este porcentaje disminuye a medida que se profundiza en la capa hasta mantenerse en torno al 28-30 % de Ti. En el caso de la muestra con un 50% de Ti (37% Ti por RBS) se observan perfectamente las señales correspondientes a los dos átomos (Si y Ti)

estudiados, ya que el espesor es menor que para las dos muestras anteriores, aunque mayor que para la muestra con 10% de Ti.

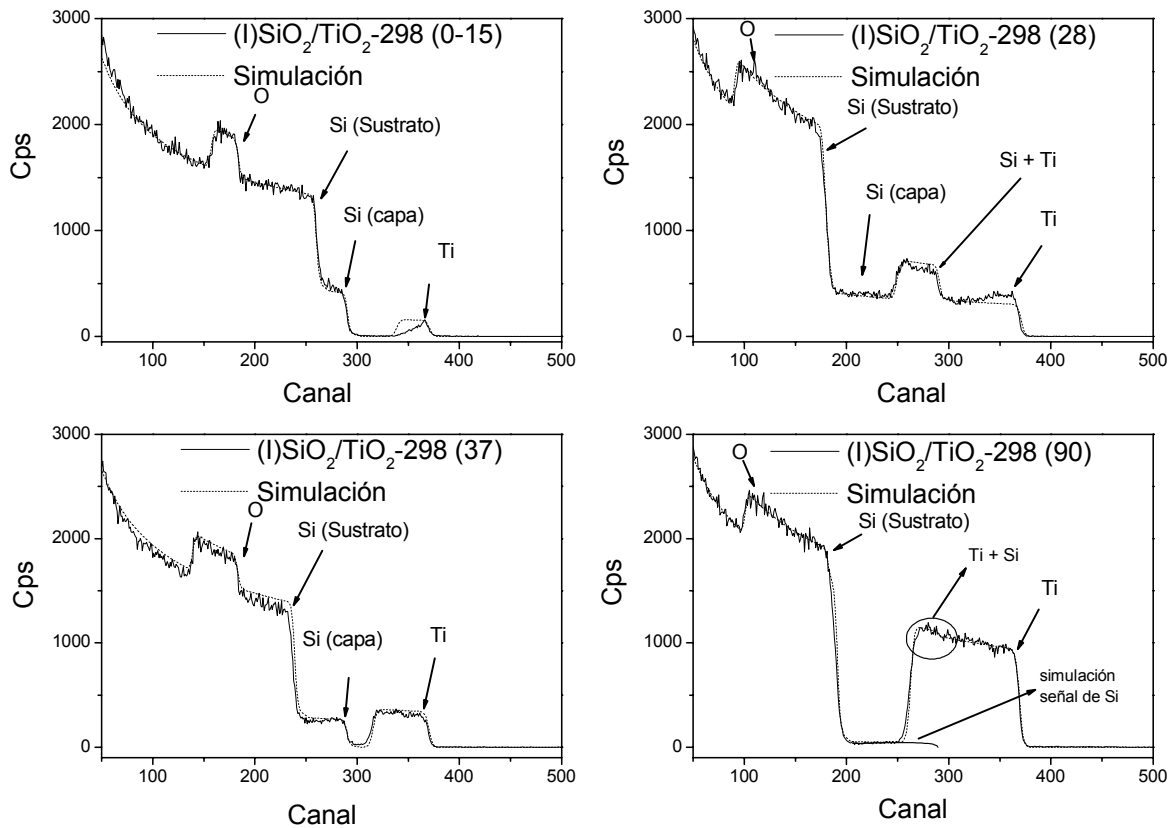


Fig. 5.1.- Espectros RBS de las películas delgadas del sistema (I)SiO₂/TiO₂-298 de la concentración indicada y simulación con el código RUMP (línea de puntos).

También se ha realizado un estudio mediante *RBS* de una serie de muestras (P)SiO₂/TiO₂-298. La Fig. 5.2 muestra los espectros *RBS* de cuatro muestras preparadas por PECVD a temperatura ambiente con diferentes concentraciones de Ti. Como en la mayoría de las muestras preparadas mediante IBICVD, las películas delgadas preparadas por PECVD muestran una distribución bastante homogénea en profundidad de los átomos de Si y de Ti. La película con una concentración del 25% de Ti (24% Ti por *RBS*) muestra un ligero descenso en la concentración de Ti hacia el interior de la capa, acompañado de un ligero aumento paralelo en la concentración de Si. Esta muestra es la más delgada. Las películas del 11 y 36 % de Ti (determinado este contenido por *RBS*) tienen un espesor similar entre sí, solapando levemente las señales correspondientes al Ti y al Si. En el caso de la muestra con un 36% de Ti se puede observar mejor la pequeña zona de solapamiento.

Estas dos últimas muestras presentan un perfil de distribución totalmente homogéneo de cada uno de los átomos que forman la película. La muestra con mayor contenido en Ti (75% de Ti por *RBS*) es también la que tiene un mayor espesor. Esta muestra presenta una distribución homogénea de de Ti y Si a largo de todo el espesor de la película.

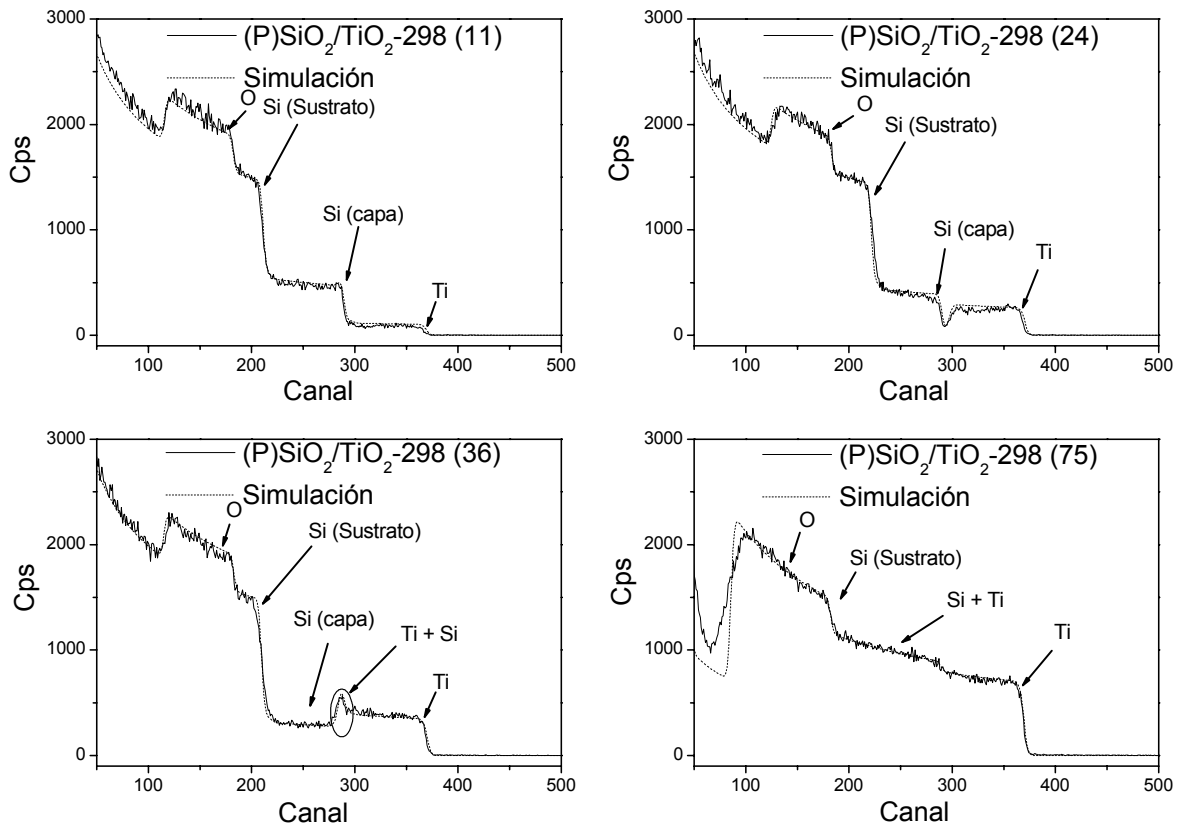


Fig. 5.2.- Espectros RBS de las películas delgadas del sistema (P)SiO₂/TiO₂-298 de la concentración indicada y simulación con el código RUMP (línea de puntos).

Como consecuencia de lo anterior, de este análisis mediante *RBS* se puede concluir que, como norma general, los perfiles de distribución en profundidad de las películas delgadas preparadas tanto por IBICVD como por PECVD muestran una distribución bastante homogénea en composición a largo de toda la profundidad de la capa. De las muestras estudiadas, solamente la película delgadas (I)SiO₂/TiO₂-298 (0-15) muestra una distribución heterogénea en profundidad, debido a algún problema en la dosificación de precursores durante su preparación.

5.4.2 Caracterización estructural de películas delgadas SiO₂/TiO₂: Análisis mediante FT-IR.

Las películas SiO₂/TiO₂ originales, no sometidas a ningún tratamiento de calentamiento posterior, tanto de la familia de muestras preparadas a temperatura ambiente como de las muestras preparadas calentando el portamuestras, fueron amorfas según su análisis por *XRD*. Sólo las capas de TiO₂ puras preparadas calentando el portamuestras cristalizaron en la fase anatasa (sección 3.4.3, Fig. 3.13).

Un punto crítico de la presente investigación es determinar si la distribución de átomos de Ti y de Si es homogénea en toda la película delgada o si, por el contrario, existen zonas enriquecida en óxidos de titanio o silicio (segregación de fases). Si los óxidos fuesen cristalinos se podría hacer un seguimiento de los picos de difracción. En el presente caso, dado el carácter amorfo de las muestras, se ha procedido a hacer un seguimiento de las bandas *FT-IR* de las capas amorfas en función del % de Ti en las mismas. Un análisis análogo se ha realizado por espectroscopía de absorción de rayos X de baja energía (*XAS*).

- *Análisis por FT-IR.*

La Fig. 5.3 muestra una serie de espectros *FT-IR* para las películas delgadas SiO₂/TiO₂ preparadas por IBICVD a temperatura ambiente y por PECVD a temperatura ambiente y a 523 K con cantidades crecientes de Ti. La evolución de las bandas de los espectros que se observa para estas tres familias de muestras es bastante similar.

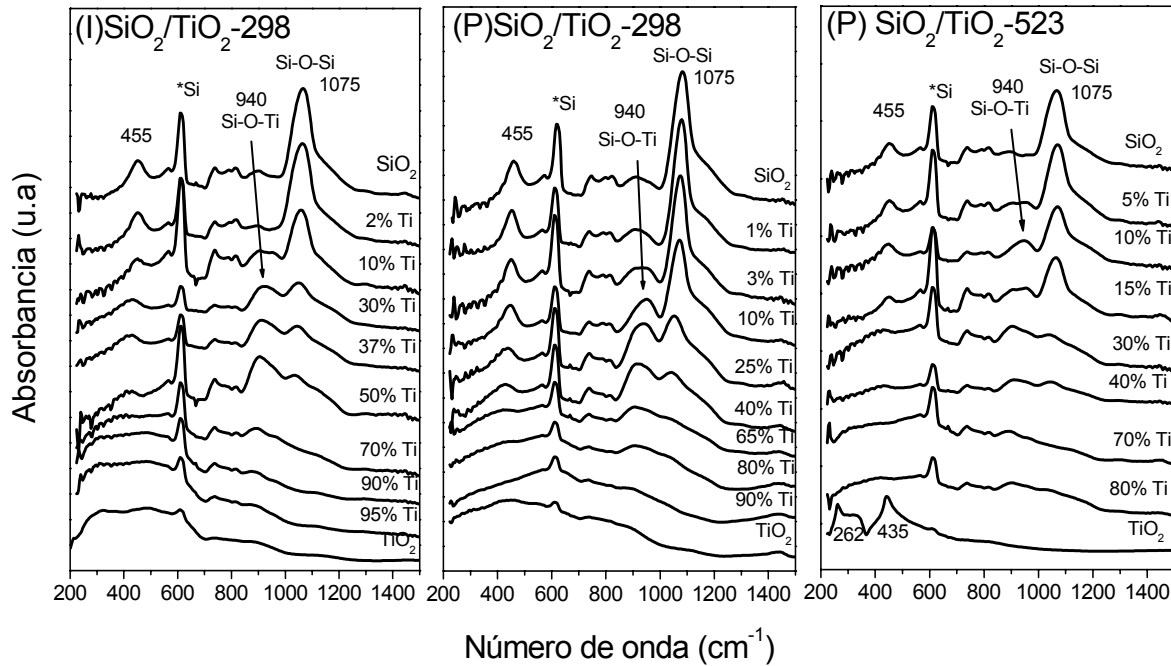


Fig. 5.3.- Espectros FT-IR de películas delgadas SiO₂/TiO₂ con diferentes concentraciones de Ti: (izquierda) (I)SiO₂/TiO₂-298; (centro) (P)SiO₂/TiO₂-298 y (derecha) (P)SiO₂/TiO₂-523. La intensidad de los espectros se ha corregido según el espesor de las capas.

Para las muestras que no contienen titanio o cuyo contenido de este elemento es muy bajo, los espectros se caracterizan por dos picos muy bien definidos a 455 cm⁻¹ y 1075 cm⁻¹, que son típicos del SiO₂ puro (Pai, P.G. JVSTA-1986; Pliskin W.A. JVSTA-1977). Cuando la cantidad de Ti aumenta, particularmente para las series de películas delgadas con un porcentaje entre el 10 y el 70 %, aparece en los espectros una nueva banda aproximadamente a 940 cm⁻¹. Esta banda es atribuida en la bibliografía a la formación de enlaces Si-O-Ti (Gao X. CT-1999; Ricchiardi G. JACS-2001; Klein, S. JC-1996). La aparición de esta banda es coherente con que la estructura de estas películas delgadas venga descrita por una disolución completa de los dos óxidos, no existiendo fases separadas de SiO₂ y TiO₂. En el caso de las películas preparadas por IBICVD, esta mezcla de elementos está de acuerdo con que las capas se hayan obtenido mediante bombardeo iónico. Como ya apuntamos en capítulos anteriores (Gonzalez-Elipe ICP-2003; capítulo tres y cuatro), esta técnica favorece la mezcla de los componentes que la integran. En las muestras con alto contenido de Ti (≥ 80%) y las de TiO₂ puro, las bandas previas desaparecen, y los espectros vienen caracterizados por una banda muy

ancha entre 200 cm⁻¹ y 700 cm⁻¹ para las muestras preparadas mediante IBICVD o mediante PECVD a temperatura ambiente (ver apéndice A). Los espectros de las capas (P)SiO₂/TiO₂-523 muestran las mismas características que los espectros de las películas preparadas a temperatura ambiente con la salvedad de que la muestra de TiO₂ puro es cristalina, observándose en esta capa las bandas correspondientes a los modos de vibración transversal típicas de la estructura anatasa del TiO₂ (262 cm⁻¹ y 435 cm⁻¹, apéndice A).

- *Análisis por XAS.*

La Fig. 5.4 muestra los espectros XAS del borde de absorción Ti L_{2,3} de una serie de muestras SiO₂/TiO₂ con cantidades crecientes de Ti. El espectro de TiO₂ puro es similar al recogido en la bibliografía para el TiO₂ amorfo (De Groot F.M.F. PRB-1990), mientras que los espectros de las otras películas delgadas muestran un comportamiento similar al encontrado en un experimento donde cantidades crecientes de TiO₂ se depositaban en forma de monocapa sobre sustratos de SiO₂ plano (Soriano L. L-2000).

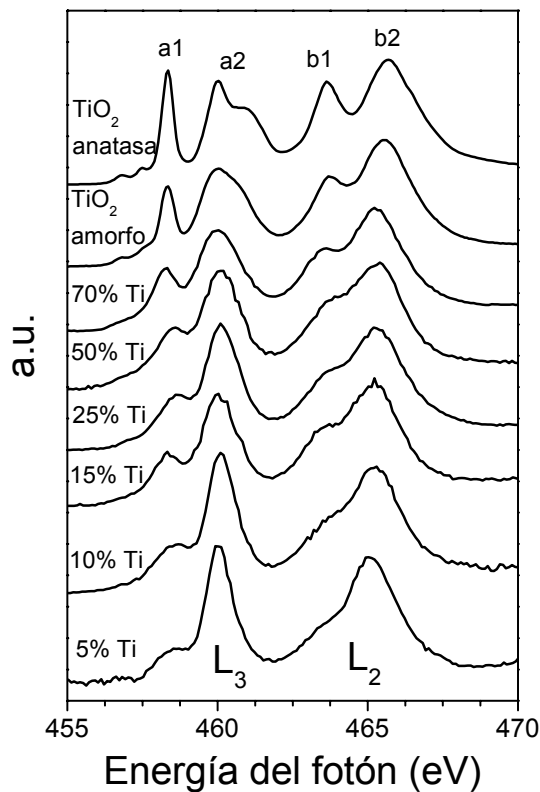


Fig. 5.4.- Espectros XAS de películas delgadas de SiO₂/TiO₂ con diferente concentración de Ti.

En el caso del Ti⁴⁺ (con una configuración electrónica d⁰) la absorción de radiación tiene como consecuencia la promoción de un electrón de un orbital *p* (estado inicial del átomo, 2p⁶3d⁰) a un orbital *d* (estado final del átomo, 2p⁵3d¹). La aparición de dos picos principales (*L*₃ y *L*₂) en los espectros de absorción se debe al acoplamiento spin-órbita en el estado final. En este estado existen dos electrones desapareados, uno *p* y otro *d*, siendo el acoplamiento spin-órbita entre el hueco interno 2*p* y el electrón desapareado 3*d* (además de un factor de repulsión de Coulomb) el proceso que determina la forma de los espectros (De Groot F.M.F. PRB-1990). Cada una de las bandas principales (*L*₃ y *L*₂), a su vez, se desdobra en dos (la *a*₁ y *a*₂ por un lado y la *b*₁ y *b*₂ por otro). Este desdoblamiento se ha atribuido al efecto del campo cristalino sobre el multiplete del estado final. La diferencia de energía entre *a*₁ y *a*₂ y entre *b*₁ y *b*₂ está relacionado con la energía de estabilización del campo cristalino (10Dq).

La evaluación de la forma de los espectros XAS de la Fig. 5.4 para compuestos de SiO₂/TiO₂ se puede realizar por comparación con los trabajos originales de Fuggle y col. (De Groot F.M.F. PRB-1990), pudiéndose atribuir la evolución de la forma de los picos de los espectros de la figura a cambios en la magnitud de la energía de estabilización del campo cristalino (10Dq) alrededor del titanio. Fuggle y col. determinaron teóricamente que el desdoblamiento del campo cristalino (10Dq) aproximadamente es 1.8 eV para un entorno de oxígenos alrededor del Ti octaédrico (*Oh*). Por tanto, el valor de dicha magnitud para una simetría tetraédrica (*Th*) debería ser, aproximadamente, 0.8 eV (10Dq(*Th*) ≈ 4/9 10Dq (*Oh*), Shriver D.F. Inorganic Chemistry-1999).

La tabla 5.2 muestra los valores de 10Dq deducidos por comparación con las simulaciones teóricas de Fuggle y de la diferencia entre los picos *a*₁ y *a*₂, y los que existen entre *b*₁ y *b*₂, observándose que estos valores están próximos entre sí para una comparación determinada.

Tabla 5.2.- Valores de 10Dq teórico * y Δa1-a2 y Δb1-b2 experimentales de los espectros de absorción de rayos X de la Fig. 4.4.

Muestra	Δa1-a2 (eV)	Δb1-b2 (eV)	10Dq (eV)*
TiO ₂ anatasa	1.80	2.02	1.8-2.0 (<i>Oh</i>)
TiO ₂ amorfo	1.74	1.79	1.6-1.8 (<i>Oh</i>)
70% Ti	1.72	1.65	1.4-1.6
50% Ti	1.52	1.32	1.2-1.4
25% Ti	1.39	1.30	1.2-1.0
15%Ti	1.36	1.33	1.2-1.0
10% Ti	1.26	---	1-0.8 (<i>Td</i>)
5% Ti	1.20	---	1-0.8 (<i>Td</i>)

* datos obtenidos a partir de la comparación de los espectros de la Fig. 5.4 con las curvas teóricas deducidas del trabajo de Fluggle y col. (De Groot F.M.F. PRB-1990).

De los resultados de la Tabla 5.2 se puede deducir que en las muestras con un contenido de Ti de un 10% o menor, la estructura local del Ti es tetraédrica (es conocida esta coordinación del Ti en silicatos donde este elemento, en concentraciones minoritarias, se coloca en las posiciones del Si, Ricchiardi G. JACS-2001, Gao X. CT-1999). Para concentraciones superiores de Ti el número de coordinación alrededor del titanio debe aumentar progresivamente hasta un valor de 6, típico del óxido de titanio amorfo.

5.4.3 Microestructura de películas delgadas de SiO₂/TiO₂: Estudio mediante SEM.

La microscopía electrónica de barrido (*SEM*) proporciona una información interesante sobre la microestructura de las capas, tanto en las imágenes superficiales como transversales. Las Figs. 5.5 y 5.6 presentan las imágenes de muestras seleccionadas para películas con diferentes concentraciones de Ti sintetizadas por IBICVD y PECVD a temperatura ambiente. De la comparación de estas imágenes se deduce que las películas preparadas por IBICVD (Fig. 5.5) presentan mayor compacidad y homogeneidad superficial que las preparadas por PECVD (Fig. 5.6) las cuales, para contenidos elevados de Ti, presentan una microestructura columnar.

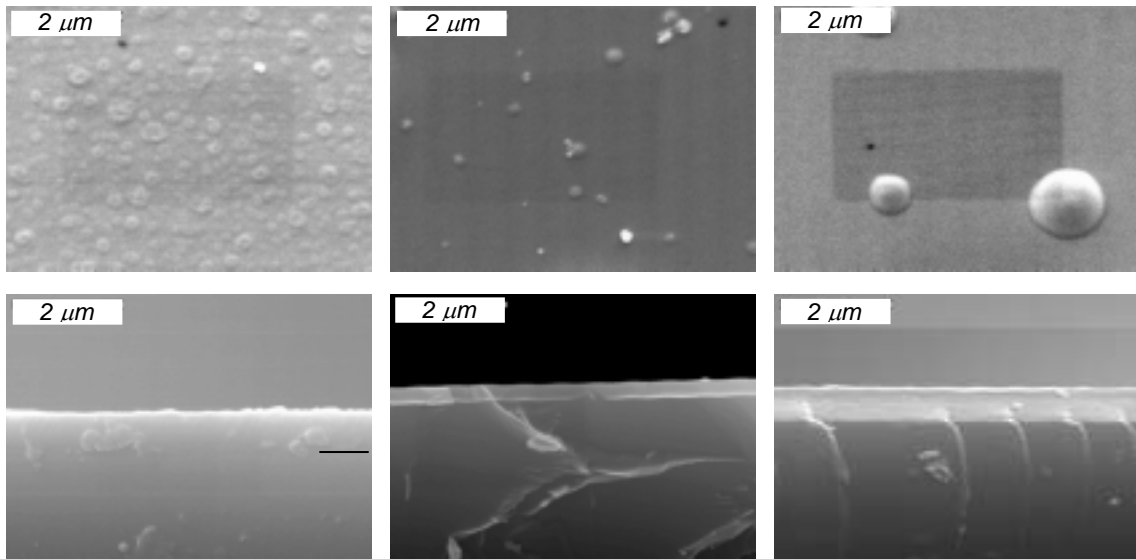


Fig. 5.5.- Imágenes SEM (superficial y perfil) de películas delgadas SiO₂/TiO₂ preparadas mediante IBICVD: (izquierda) (I)SiO₂/TiO₂-298 (95); (centro) (I)SiO₂/TiO₂-298 (70) y (derecha) (I)SiO₂/TiO₂-298 (30).

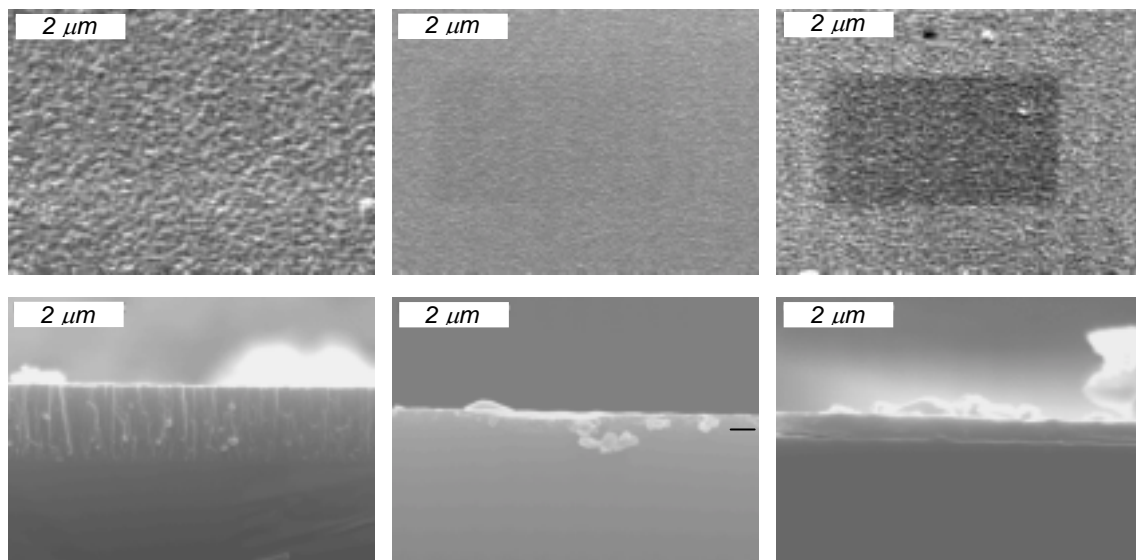


Fig. 5.6.- Imágenes SEM (superficial y perfil) de películas delgadas SiO₂/TiO₂ preparadas mediante PECVD: (izquierda) (P)SiO₂/TiO₂-298 (80); (centro) (P)SiO₂/TiO₂-298 (40) y (derecha) (P)SiO₂/TiO₂-298 (25).

La Fig. 5.7 muestra las imágenes SEM de la familia de muestras preparadas por PECVD a 523 K. Su comportamiento es muy similar al observado para las muestras preparadas a temperatura ambiente. Es decir, cuando la concentración de titanio es elevada, las capas presentan una microestructura tipo columnar bien definida, mientras que las muestras con alto contenido en Si presentan una microestructura muy parecida a la de las

muestras compactas. A partir de las imágenes *SEM* se puede hacer una estimación del espesor de las películas delgadas. Conviene señalar que algunas películas presentan dificultades a la hora de discernir donde acaba la capa y donde empieza el sustrato [(I)SiO₂/TiO₂-298(95) y (P)SiO₂/TiO₂-298(40)] por falta de contraste en sus imágenes *SEM*.

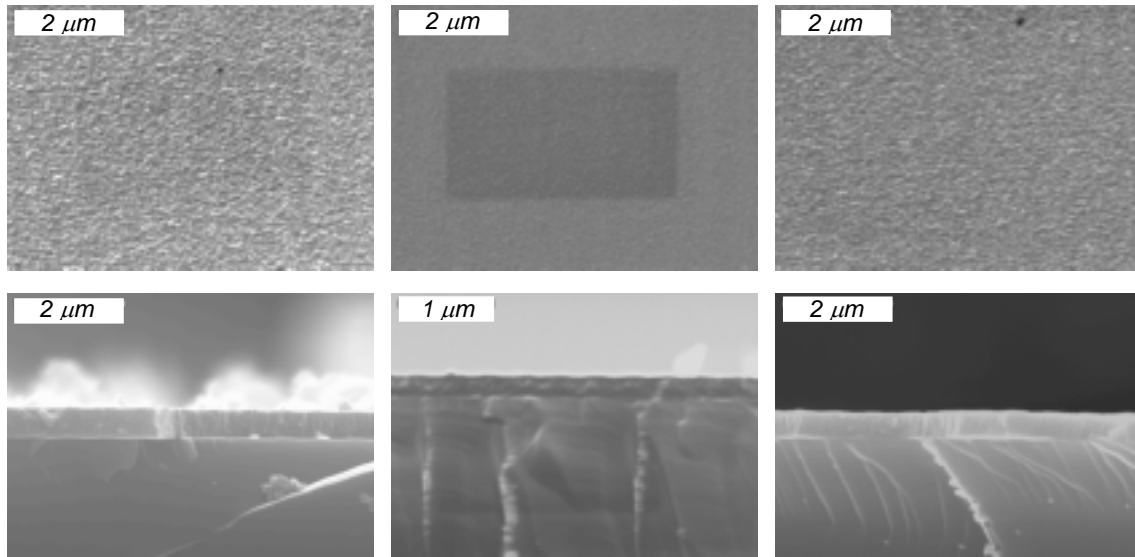


Fig. 5.7.- Imágenes SEM (superficial y perfil) de películas delgadas SiO₂/TiO₂ preparadas mediante PECVD a 523 K: (izquierda) (P)SiO₂/TiO₂-523 (70); (centro) (P)SiO₂/TiO₂-523 (30) y (derecha) (P)SiO₂/TiO₂-523 (10).

La tabla 5.3 muestra los valores de espesor estimados por *SEM* para las diferentes películas delgadas SiO₂/TiO₂. Estos espesores son bastante parecidos al calculado por métodos ópticos (sección 5.4.4) y superiores a los calculados por *RBS* o *XRF* (sección 5.4.1). Las diferencias de espesor calculados por ambos tipos de métodos para la misma película está relacionada con el grado de porosidad y, por lo tanto, con la densidad que presenta la capa.

Tabla 5.3.- Valores de densidad estimados a partir del espesor real* considerado como media de los valores de espesor estimados por SEM y métodos ópticos (tabla 5.4) y el espesor másico considerado como media de los valores de espesor estimados por RBS y XRF (tablas 5.1 a-c).

muestra	Espesor SEM (Å)*	Espesor másico (Å)	Densidad (g/cm ³)
(I)TiO ₂ -298	9000 (9300)	7500	3.15
(I)SiO ₂ /TiO ₂ -298 (95)	7450 (7285)	6500	3.42
(I)SiO ₂ /TiO ₂ -298 (90)	--- (4700)	3875	3.10
(I)SiO ₂ /TiO ₂ -298 (70)	3200 (3200)	3000	3.25
(I)SiO ₂ /TiO ₂ -298 (50)	--- (2200)	2000	2.76
(I)SiO ₂ /TiO ₂ -298 (37)	--- (4600)	4300	2.89
(I)SiO ₂ /TiO ₂ -298 (30)	6300 (6050)	5350	2.54
(I)SiO ₂ /TiO ₂ -298 (10)	--- (1500)	1485	2.57
(I)SiO ₂ -298	--- (2500)	2200	2.15
(P)TiO ₂ -298	8500 (8235)	5000	2.37
(P)SiO ₂ /TiO ₂ -298 (90)	--- (17900)	11000	2.30
(P)SiO ₂ /TiO ₂ -298 (80)	15000 (15435)	10300	2.40
(P)SiO ₂ /TiO ₂ -298 (65)	--- (7000)	5000	2.42
(P)SiO ₂ /TiO ₂ -298 (40)	3500** (4400)	3185	2.20
(P)SiO ₂ /TiO ₂ -298 (25)	4000 (4000)	2900	2.03
(P)SiO ₂ /TiO ₂ -298 (10)	--- (5050)	3750	1.93
(P)SiO ₂ /TiO ₂ -298 (3)	---	2300	---
(P)SiO ₂ -298	--- (3300)	2500	1.86
(P)TiO ₂ -523	13300 (13300)	10000	2.93
(P)SiO ₂ /TiO ₂ -523 (80)	3300 (3665)	2700	2.65
(P)SiO ₂ /TiO ₂ -523 (70)	5500 (5465)	4000	2.53
(P)SiO ₂ /TiO ₂ -523 (40)	2500 (2585)	2100	2.46
(P)SiO ₂ /TiO ₂ -523 (30)	2750 (2825)	2000	2.03
(P)SiO ₂ /TiO ₂ -523 (15)	--- (1400)	1200	2.28
(P)SiO ₂ /TiO ₂ -523 (10)	5100 (4900)	3500	1.86
(P)SiO ₂ /TiO ₂ -523 (5)	2200 (2350)	1600	1.72
(P)SiO ₂ -298	--- (2300)	2000	2.13

*El valor entre paréntesis es el valor de espesor utilizado para calcular la densidad, considerado como valor de espesor real de la capa y calculado como media del valor de espesor calculado mediante SEM (tabla 5.3) y métodos ópticos (tabla 5.4).

** Este valor de espesor calculado por SEM se aparta del calculado por métodos ópticos. Debido a la falta de contraste de la imagen SEM (Fig. 5.6) el error al calcular el espesor en esta muestra es alto, por lo que no se tiene en cuenta para hacer el cálculo de densidad.

- *Determinación de la densidad de las capas.*

El grado de porosidad de las capas se puede estimar a partir de los valores de espesor calculados por diferentes técnicas. Es decir, teniendo en cuenta los valores correspondientes al espesor másico (estimado por RBS y XRF), y el determinado por SEM o UV-vis y elipsometría que proporciona el

espesor real de las capas, la densidad de las mismas (δ_{capa}) se puede estimar como:

$$\delta_{\text{capa}} = \frac{\delta_{\text{másica}} \times d_{\text{másica}}}{d_{\text{capa}}}$$

siendo $\delta_{\text{másica}}$, el valor de densidad teórica del material másico. Éste se ha calculado en función del contenido en Ti de la capa utilizando los valores de densidad del TiO₂ y del SiO₂ másicos. Es decir, $\delta_{\text{másica}} = [(\% \text{ Ti}) \cdot \delta_{\text{TiO}_2} + (100 - \% \text{ Ti}) \cdot \delta_{\text{SiO}_2}] / 100$. Por otro lado, $d_{\text{másica}}$, es el espesor de la capa determinado por *XRF* (cuando existía el valor estimado por *RBS*, el valor considerado es una media de los dos, tablas 5.1,a-c) y d_{capa} , es el espesor real de la capa considerado la media de los valores determinados mediante *SEM* (tabla 5.3), *UV-vis* y *elipsometría* (tabla 5.4).

La Fig. 5.8 muestra gráficamente la evolución de los valores de densidad así determinados en función de su contenido en Ti de las películas. Igualmente, la tabla 5.3 muestra numéricamente dichos valores de densidad. De esta compilación, se observa que el valor de densidad es siempre mayor en las películas delgadas preparadas por IBICVD. Lo más significativo de la gráfica de la Fig. 5.8 es la disminución considerable en la densidad, de las muestras preparadas a temperatura ambiente, cuando la cantidad de Ti es elevada (especialmente en las preparadas mediante PECVD). Este efecto se puede relacionar con el elevado grado de porosidad observado por *SEM* para las películas con alto contenido en Ti preparadas por PECVD. Es asimismo interesante que en las muestras preparadas por PECVD a 523 K, el calentamiento durante la preparación genere capas ligeramente más densas que las preparadas por PECVD a temperatura ambiente, evitando la disminución drástica de porosidad que se observaba cuando en contenido en Ti es elevado en las muestras preparadas a temperatura ambiente.

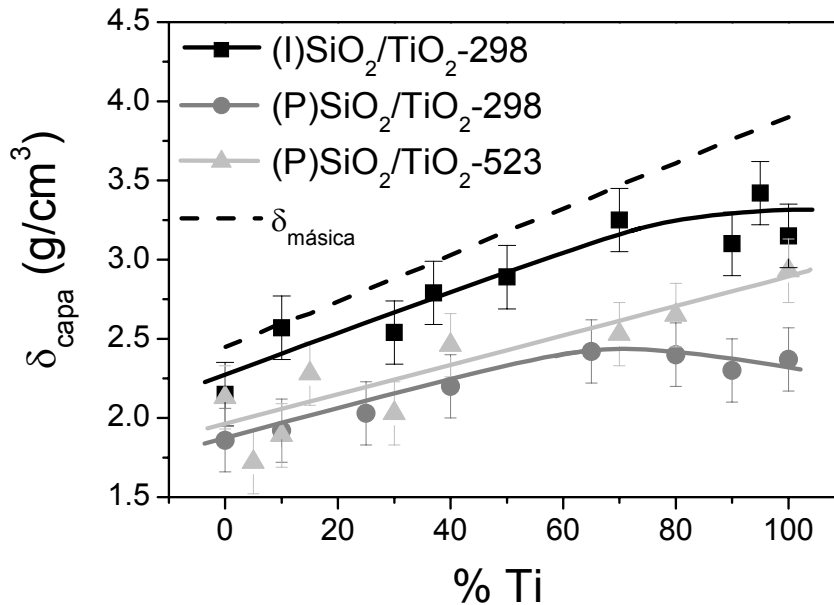


Fig. 5.8.- Representación de los valores de densidad mostrados en la tabla 5.3 en función del porcentaje de Ti en las capas para las familias de películas delgadas SiO₂/TiO₂ indicadas. La línea de puntos representa la densidad teórica considerando que el material fuese másico.

Por otro lado, el grado elevado de densidad (próximo al valor másico) en las muestras preparadas mediante IBICVD confirma los efectos de compactación atribuidos a los métodos que usan haces de iones para la preparación de capas finas (Gonzalez-Elipe ICP-2003; Leinen, D. JVSTA-1996; Stabel, A. SCT-1998).

5.4.4 Caracterización óptica de películas delgadas de SiO₂/TiO₂.

Las propiedades ópticas de las películas delgadas SiO₂/TiO₂ se han estudiado tanto por espectroscopía elipsométrica como por espectroscopía de absorción *UV-vis*.

-Determinación de parámetros ópticos mediante espectroscopía UV-vis.

La Fig. 5.9 recoge los espectros de absorción *UV-vis* de las tres familias de películas delgadas que se están estudiando.

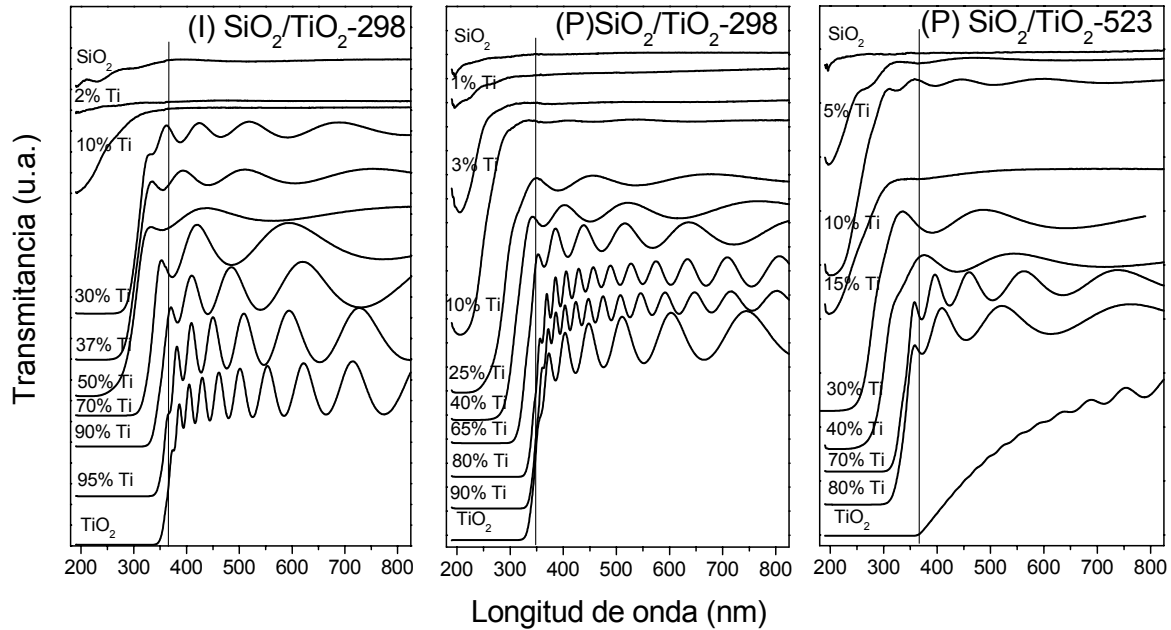


Fig. 5.9.- Espectros de absorción UV-vis de películas delgadas SiO₂/TiO₂ con diferentes concentraciones de Ti: (izquierda) (I)SiO₂/TiO₂-298; (centro) (P)SiO₂/TiO₂-298 y (derecha) (P)SiO₂/TiO₂-523.

Como pauta general, se observa que a medida que disminuye la cantidad de Ti en las capas, disminuye también la amplitud de las oscilaciones de los espectros en la zona de transmisión. La amplitud de las oscilaciones está relacionada con el índice de refracción (n) de las películas (Swanepoel R. JPE-1983), pudiéndose concluir que éste disminuye a medida que lo hace la cantidad de Ti. Dos de las películas delgadas analizadas, (P)SiO₂/TiO₂-298(90) y (P)SiO₂/TiO₂-298(80) presentan una amplitud de sus oscilaciones anormalmente pequeña que, como se verá más adelante, se refleja en valores de índice de refracción anormalmente bajos. A simple vista puede también apreciarse que las películas tienen distinto espesor, tal y como se comprueba por la evolución del número de oscilaciones de los espectros (Swanepoel R. JPE-1983) (cuanto mayor es el número de oscilaciones más gruesa es la película delgada). Por otro lado, también es evidente que los umbrales de absorción (E_g) se desplazan hacia valores más altos de energía cuando disminuye la cantidad de titanio, cambiando desde el valor típico del TiO₂ (~ 3.2 eV, Gracia F. JPQB-2004) al del SiO₂ (~ 8.5 - 9 eV, Sze S.M. Semiconductor devices. Physics and technology. JW-2002, pag. 33). Los valores característicos del umbral de absorción se pueden determinar de forma más

precisa a partir de los espectros de la figuras 5.9 mediante la representación de $(A \cdot h\nu)^{1/2}$ frente a $h\nu$ y extrapolando a cero (Serpone, N. JPQ-1995; capítulo tres y cuatro). Las Figs. 5.10-5.12 recogen las representaciones correspondientes, señalándose los valores de los umbrales de absorción calculados de esta manera. Se confirma que el umbral de absorción aumenta a medida que disminuye la cantidad de Ti en la película delgada.

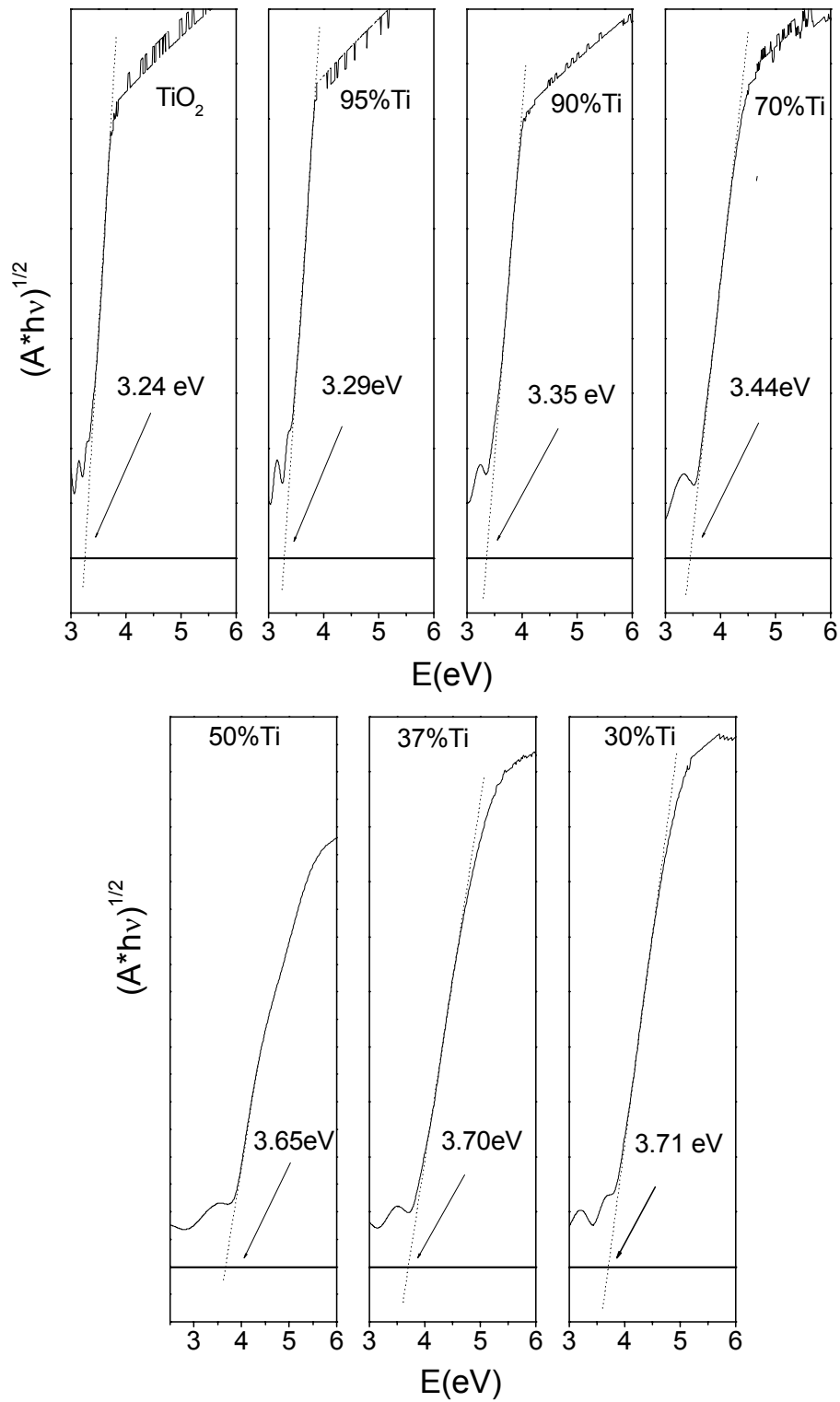


Fig. 5.10.- Determinación del umbral de absorción de las diferentes películas delgadas (I) SiO₂/TiO₂-298 con diferente concentración de Ti, evaluados a partir de la Fig. 5.9 (izquierda).

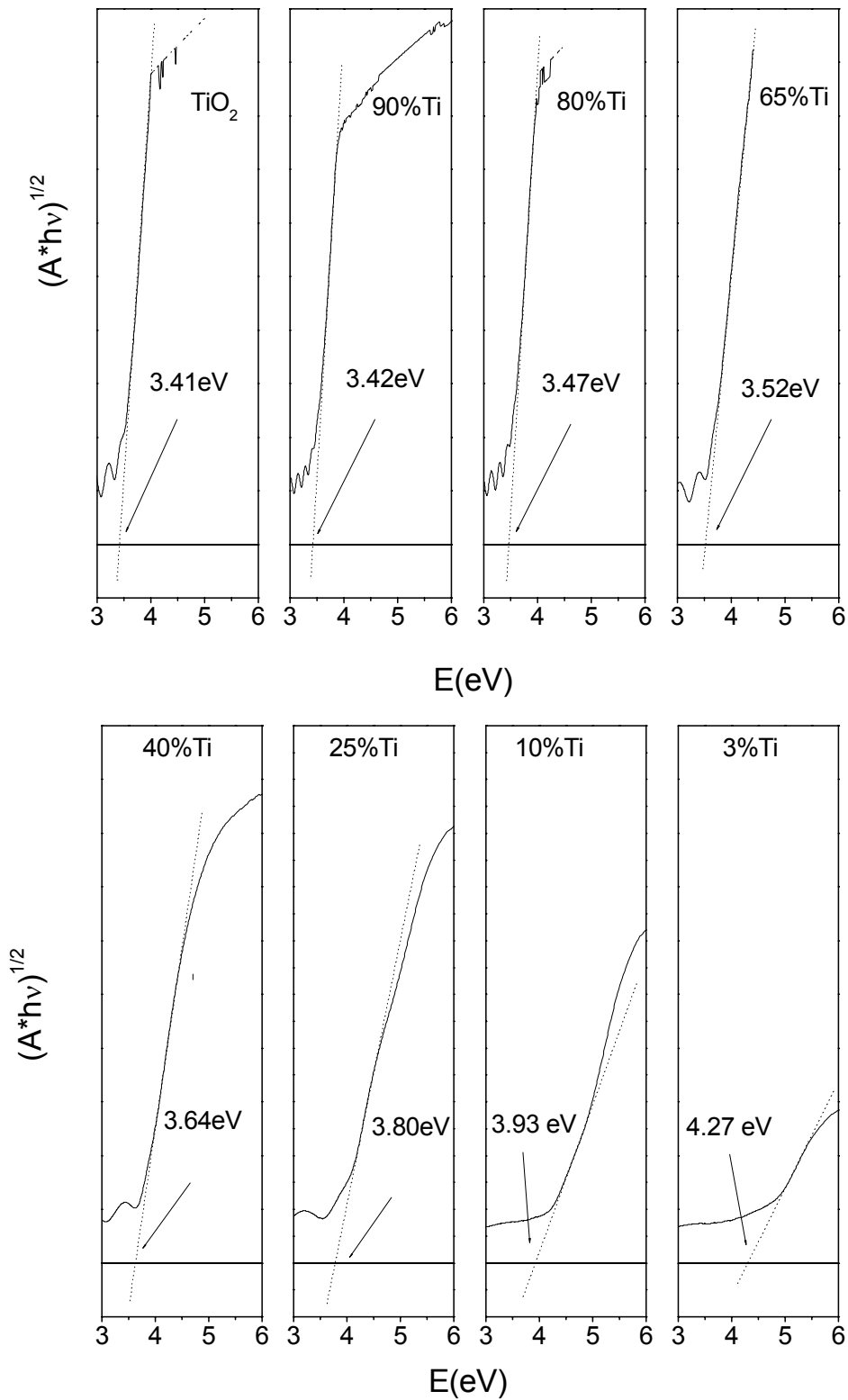


Fig. 5.11.- Determinación del umbral de absorción de las diferentes películas delgadas (P) SiO₂/TiO₂-298 con diferente concentración de Ti, evaluados a partir de la Fig. 5.9 (centro).

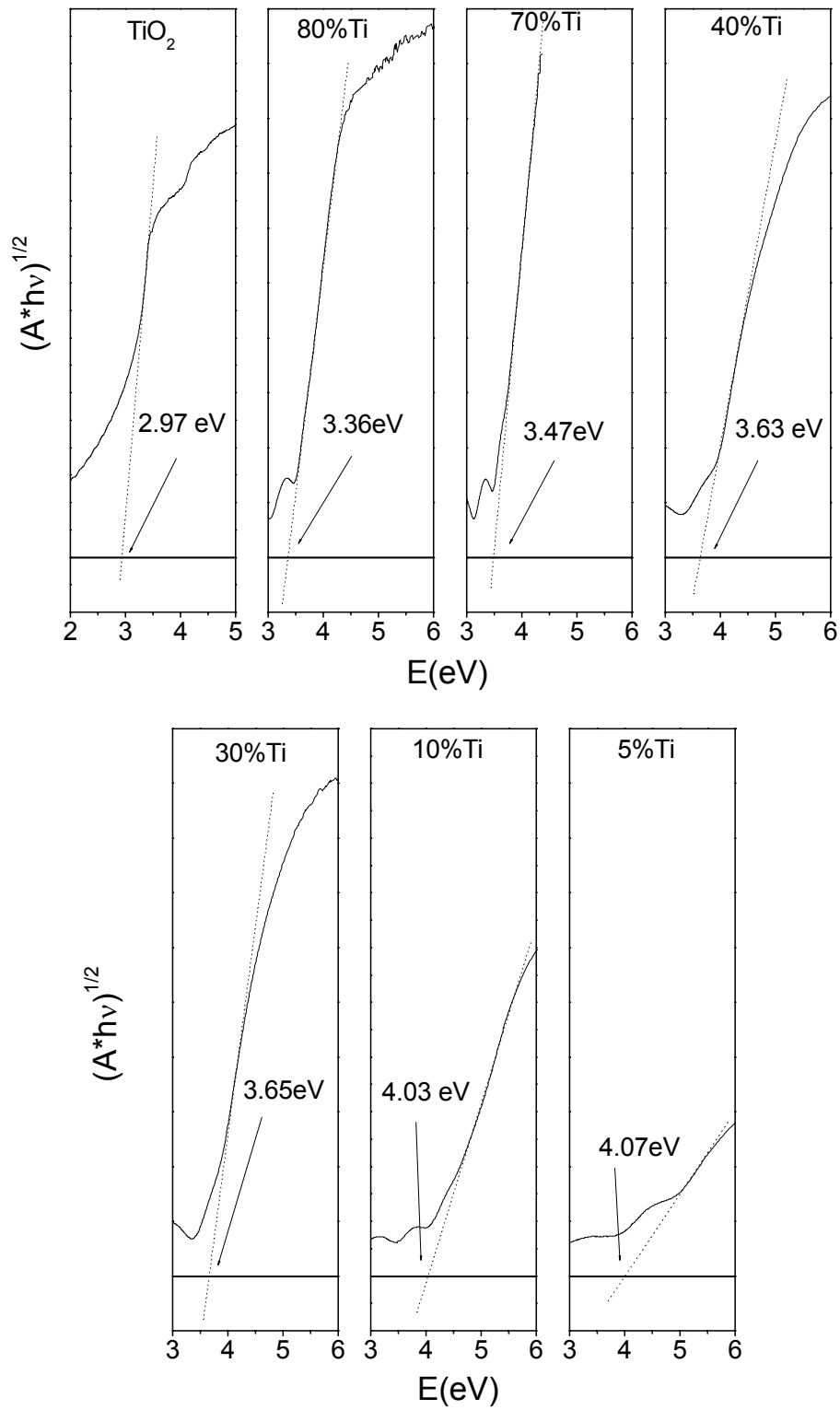


Fig. 5.12.- Determinación del umbral de absorción de las diferentes películas delgadas (P) SiO₂/TiO₂-523 con diferente concentración de Ti, evaluados a partir de la Fig. 5.9 (derecha).

Fig. 5.13 muestra una recopilación de los datos obtenidos a partir del análisis de las curvas en las Figs. 5.10 - 5.12 sobre la evolución de E_g frente a la cantidad de Ti en las muestras. El valor de E_g de la muestra de SiO₂ puro, no puede determinarse por *UV-vis*. Sin embargo, a partir de otros métodos (RELLS, sección 5.4.5, Fig. 5.28) o de la bibliografía (S.M. Sze, Semiconductor devices. Physics and technology. JW-2002, pag. 33) podemos considerar que el valor de E_g para el SiO₂ es de ~ 8.5 eV. Lo más significativo de la grafica de la Fig. 5.13 es que los valores de E_g para las tres familias de muestras presentan una evolución muy similar en función de la cantidad de Ti. Sólo el valor del TiO₂ puro cuando la película delgada se prepara calentando el portamuestras se aparta algo del comportamiento general. Esta película es la única que fue cristalina, presentando fenómenos de dispersión de luz que pueden dar lugar a una absorción aparente en la región visible que no debe considerarse a los efectos de determinar E_g (capítulo 3, sección 3.4.1). Otro hecho significativo que se desprende de la Fig. 5.13 es que para cantidades extremadamente pequeñas ($< 5\%$) de Ti se produce un descenso brusco (~ 4.2 eV) del umbral de absorción con respecto al valor en las películas de SiO₂.

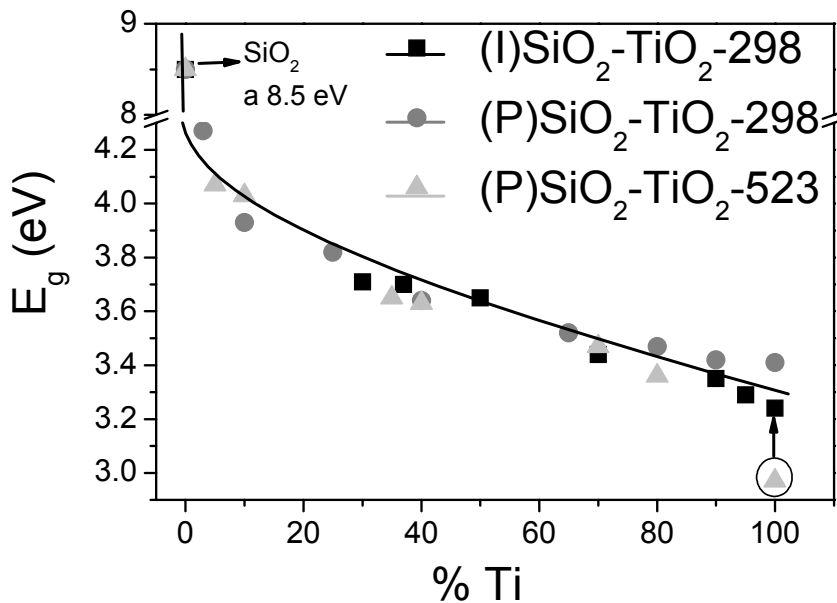


Fig. 5.13.- Evolución de E_g frente a %Ti para las diferentes familias de películas delgadas SiO₂/TiO₂.

Un resumen de los valores de los parámetros ópticos determinados para las distintas muestras así como sus espesores se presenta en la tabla 5.4. En

esta tabla se observa que, con carácter general, **n** disminuye y **E_g** aumenta a medida que la cantidad de Ti en la película disminuye.

Tabla. 5.4.- valores de E_g, n (λ=550nm) y espesor calculados por espectroscopía UV-vis y por espectroscopía elipsométrica.

muestra	E _g (eV)	n (UV-vis) λ=550nm	n (elipsometría) λ=550nm	Espesor (UV-vis)(Å)	Espesor (elipsometría)(Å)
TiO ₂	3.24	2.32	2.46	10000	8900
(I)SiO ₂ /TiO ₂ -298 (95)	3.29	2.33	2.44	7500	6900
(I)SiO ₂ /TiO ₂ -298 (90)	3.35	2.18	---	4700	---
(I)SiO ₂ /TiO ₂ -298 (70)	3.44	1.90	---	3200	---
(I)SiO ₂ /TiO ₂ -298 (50)	3.65	1.70	1.68	2200	2200
(I)SiO ₂ /TiO ₂ -298 (37)	3.70	1.62	1.70	4600	4600
(I)SiO ₂ /TiO ₂ -298 (30)	3.71	1.60	---	5800	---
(I)SiO ₂ /TiO ₂ -298 (10)	---	---	1.53	---	1500
(I)SiO ₂	---	---	1.48	---	2500
TiO ₂	3.41	2.15	2.09	8300	7900
(P)SiO ₂ /TiO ₂ -298 (90)	3.42	1.81*	1.86*	18000	17800
(P)SiO ₂ /TiO ₂ -298 (80)	3.47	1.90	1.80	16000	15300
(P)SiO ₂ /TiO ₂ -298 (65)	3.52	1.83	1.75	7000	7000
(P)SiO ₂ /TiO ₂ -298 (40)	3.64	1.72	1.67	4500	4300
(P)SiO ₂ /TiO ₂ -298 (25)	3.80	1.71	1.57	4000	4000
(P)SiO ₂ /TiO ₂ -298 (10)	3.93	1.52	1.51	5200	4900
(P)SiO ₂ /TiO ₂ -298 (3)	4.27	---	---	---	---
SiO ₂	---	---	1.45	---	3300
TiO ₂	2.97	---	---	---	---
(P)SiO ₂ /TiO ₂ -523 (80)	3.36	1.97	1.99	3900	3800
(P)SiO ₂ /TiO ₂ -523 (70)	3.47	1.86	1.89	5300	5600
(P)SiO ₂ /TiO ₂ -523 (40)	3.63	1.74	1.71	2650	2600
(P)SiO ₂ /TiO ₂ -523 (30)	3.65	1.79	---	2900	---
(P)SiO ₂ /TiO ₂ -523 (15)	---	---	1.52	---	1400
(P)SiO ₂ /TiO ₂ -523 (10)	4.03	1.54	1.51	4900	4700
(P)SiO ₂ /TiO ₂ -523 (5)	4.07	1.55	---	2500	---
(P)SiO ₂ -523	---	---	1.46	---	2300

* Valor anormalmente bajo

- Determinación de parámetros ópticos por espectroscopía elipsométrica.

El análisis de las propiedades ópticas de las películas delgadas SiO₂/TiO₂ se ha completado mediante su análisis por *elipsometría*. La Fig. 5.14 recoge cómo evolucionan las funciones **n** y **k** frente a la longitud de onda para una serie seleccionada de películas delgadas preparadas mediante IBICVD a temperatura ambiente y de las películas delgadas preparadas por PECVD a temperatura ambiente y a 523 K. Estas tres figuras confirman que el índice de refracción (**n**) aumenta y el coeficiente de extinción (**k**) se desplaza hacia el visible con el contenido de Ti en la capa. Como resumen de los resultados

obtenidos, la Fig. 5.15 y la tabla 5.4 recogen como evolucionan los valores del índice de refracción con la cantidad de Ti calculados para una $\lambda = 550$ nm por *elipsometría* para tres familias de películas delgadas estudiadas.

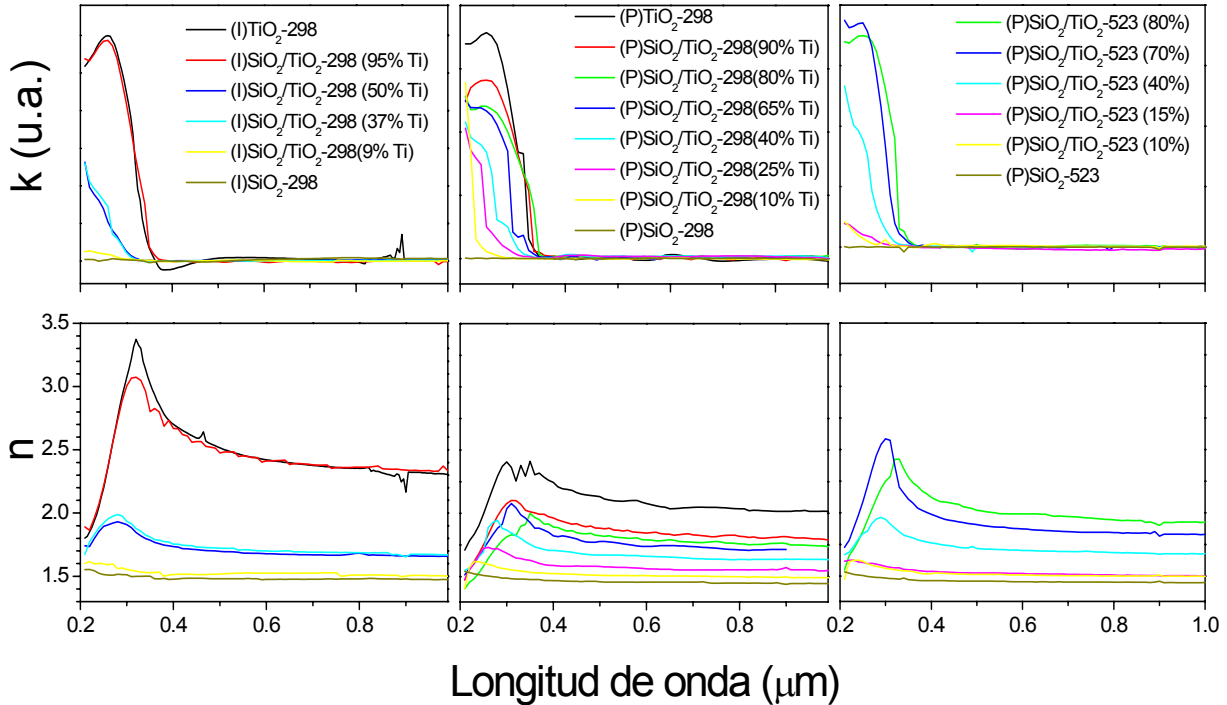


Fig. 5.14.- representación de las funciones n y k frente a la longitud de onda determinada por elipsometría para la familia de muestras: (izquierda) (I)SiO₂/TiO₂-298; (centro) (I)SiO₂/TiO₂-623 y (P)SiO₂/TiO₂-523.

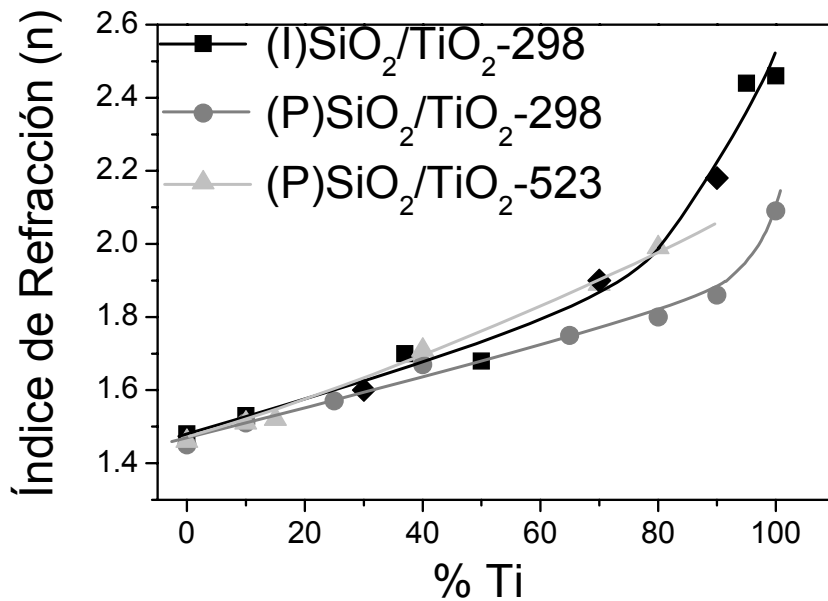


Fig. 5.15.- Evolución de los valores n a $\lambda = 550$ nm determinados por elipsometría frente al porcentaje de Ti en las capas para las familias de películas delgadas SiO₂/TiO₂ indicadas. Los rombos negros indican valores de n determinados por UV-vis para el sistema (I)SiO₂/TiO₂-298.

De la Fig. 5.15 se deduce que, en las muestras preparadas a temperatura ambiente, el índice de refracción es, para el mismo contenido de Ti, superior en las películas delgadas sintetizadas por IBICVD que en las sintetizadas por PECVD. Otra observación interesante es que esta diferencia en el índice de refracción, es considerablemente mayor cuando la cantidad de Ti en las películas es alta. Esta tendencia puede relacionarse con las características microestructurales de las películas (sección 5.4.3). Así las imágenes SEM indicaban que las muestras preparadas por IBICVD eran compactas y homogéneas, mientras que las preparadas por PECVD eran más porosas y presentaban crecimiento columnar. Estas dos últimas características en las muestras preparadas por PECVD se hacen más significativas cuando la cantidad de Ti aumenta, explicándose de este modo las diferencias en n a medida que el porcentaje en Ti en las capas es mayor que el 60%. Como confirmación de este hecho la Fig. 5.8 (sección 5.4.3) mostraba un descenso drástico de la densidad de las muestras preparadas mediante PECVD respecto a las preparadas mediante IBICVD a temperatura ambiente en el rango de concentraciones que se está considerando. En cuanto a las películas delgadas preparadas por PECVD calentando el portamuestras a 523 K se deduce que dicho calentamiento provoca un aumento del índice de refracción de las capas con respecto al valor de las capas preparadas sin calentar, llegando incluso a igualar el valor de n de las muestras preparadas por IBICVD (aunque sólo en el rango bajo e intermedio de concentraciones). En principio, se considera que las muestras preparadas a temperatura ambiente, especialmente aquellas de composición intermedia preparadas por IBICVD, presentan unos valores de n que se alejan bastante de lo que sería una variación lineal entre los valores de n de SiO₂ y TiO₂. Esta disminución se asocia aquí tentativamente a un descenso en el número de coordinación de Ti en este rango de concentraciones (número de coordinación < 6) respecto a las muestras con una composición superior de Ti, donde este número sería de seis (ver discusión 5.5.2 y 5.5.3). Por último cabe señalar que para las películas delgadas (P)SiO₂/TiO₂-523 no es posible medir el valor de n en las películas delgadas de TiO₂ puro, dado que dispersan la luz.

Para estimar el grado de precisión del análisis por *UV-vis* y *elipsometría* se ha comparado el valor del índice de refracción a 550 nm determinado mediante cada una de estas técnicas para cada película delgada. Los valores obtenidos aparecen recogidos en la tabla 5.4. Como puede observarse, los valores obtenidos por ambas técnicas son muy semejantes entre sí, siendo la variabilidad inferior a 0.1 del valor del índice de refracción, que estaría dentro del error experimental de ambos métodos. También en la tabla 5.4 aparecen recogidos los valores de espesor para las películas delgadas medidos por *espectroscopía elipsométrica* y *espectroscopía UV-vis* resultando ser bastante parecidos entre si y con los valores estimados por *SEM* (tabla 5.3). Los valores de espesor estimados por estas tres técnicas (tabla 5.3 y 5.4) siempre son superiores a los calculados por *XRF* y *RBS* (tablas 5.1 a-c), siendo esta diferencia mayor para las películas preparadas por PECVD donde hemos visto que el grado de porosidad es superior (sección 5.4.3).

5.4.5 Caracterización electrónica de películas delgadas de SiO₂/TiO₂.

El análisis de las propiedades electrónicas de las diferentes familias de muestras se ha realizado mediante espectroscopía de fotoemisión de rayos X (*XPS*) y espectroscopía de pérdidas de energía de electrones en reflexión (*REELS*). A partir la primera técnica se ha determinado la *energía de enlace (EE)* de los electrones del nivel *2p*, tanto del átomo de Si como de Ti, así como del nivel *1s* del O. También se ha determinado la energía cinética de los electrones Auger del Si y del Ti para poder determinar tanto el *parámetro Auger del Si* (α'_{Si}) como el *parámetro Auger del Ti* (α'_{Ti}) (Nalwa H.S. Handbook of Surfaces and Interfaces of Materials, vol 2. González-Elipe R.A. spectroscopic characterization of oxide/oxide interfaces-2001, pag. 152). Además, se ha medido la fotoemisión en la zona de la banda de valencia (Bell F.G. PRB-1988; Sanjinés R. JAP-1994). A partir de la espectroscopía de pérdidas de energía de electrones en reflexión (*REELS*) se ha podido determinar el valor de la zona de energía prohibida de cada una de las películas delgadas. De este modo se puede llevar a cabo una comparación entre este valor y el E_g calculado

mediante espectroscopia *UV-vis* (sección 5.4.4). Mediante *REELS* se ha podido determinar también la energía del plasmón de volumen de cada uno de los espectros analizados para, a partir de los valores obtenidos, hacer una estimación de la densidad electrónica de las capas (Kittel 1995; Tanuma SIA-1991).

En las Figs. 5.16, 5.17 y 5.18 se presenta la evolución de los espectros de fotoelectrones de los niveles Si *2p*, Ti *2p* y O *1s* así como la del pico Auger del Si *KLL*, Ti *LMV* y O *KLL* para las muestras preparadas por IBICVD a temperatura ambiente, PECVD a temperatura ambiente y PECVD a 523 K, respectivamente. En todos los casos se observa que, a medida que aumenta la cantidad de Ti en la película delgada, el valor del máximo del pico de fotoelectrones, expresado en forma de energía de enlace, disminuye tanto para el Si *2p* como para el Ti *2p* y el O *1s* (se tomó como energía de referencia el pico del C *1s* correspondiente a contaminación y se asignó a un valor de EE = 284.6 eV). Por el contrario, el máximo del pico Auger, expresado en energía cinética, aumenta a medida que la concentración de Ti aumenta en la película delgada, tanto para el Si *KLL* como para el Ti *LMV*, así como para el O *KLL*. En la Fig. 5.18, la evolución de los espectros de las muestras TiO₂ y SiO₂/TiO₂ (25%-14% Ti) correspondientes al Ti *LMV* presentan unos valores anormalmente desplazados hacia energías cinéticas más elevadas. Este hecho es causado por la aparición de la contribución espúrea de una impureza en estas muestras. Para obviar este problema, en este caso particular la posición del pico Auger se ha determinado a partir de la primera derivada de los espectros Auger recogidos en esa figura.

En este punto es importante señalar que el valor de concentración, expresado en % de Ti, para cada una de las películas delgadas que se presentan en las tres figuras siguientes se ha obtenido a partir de su análisis por *XPS*. Puesto que la técnica de *XPS* es una técnica superficial, el valor de la concentración de Ti en la superficie puede ser diferente del calculado por *XRF* y *RBS* para todo el espesor de la película.

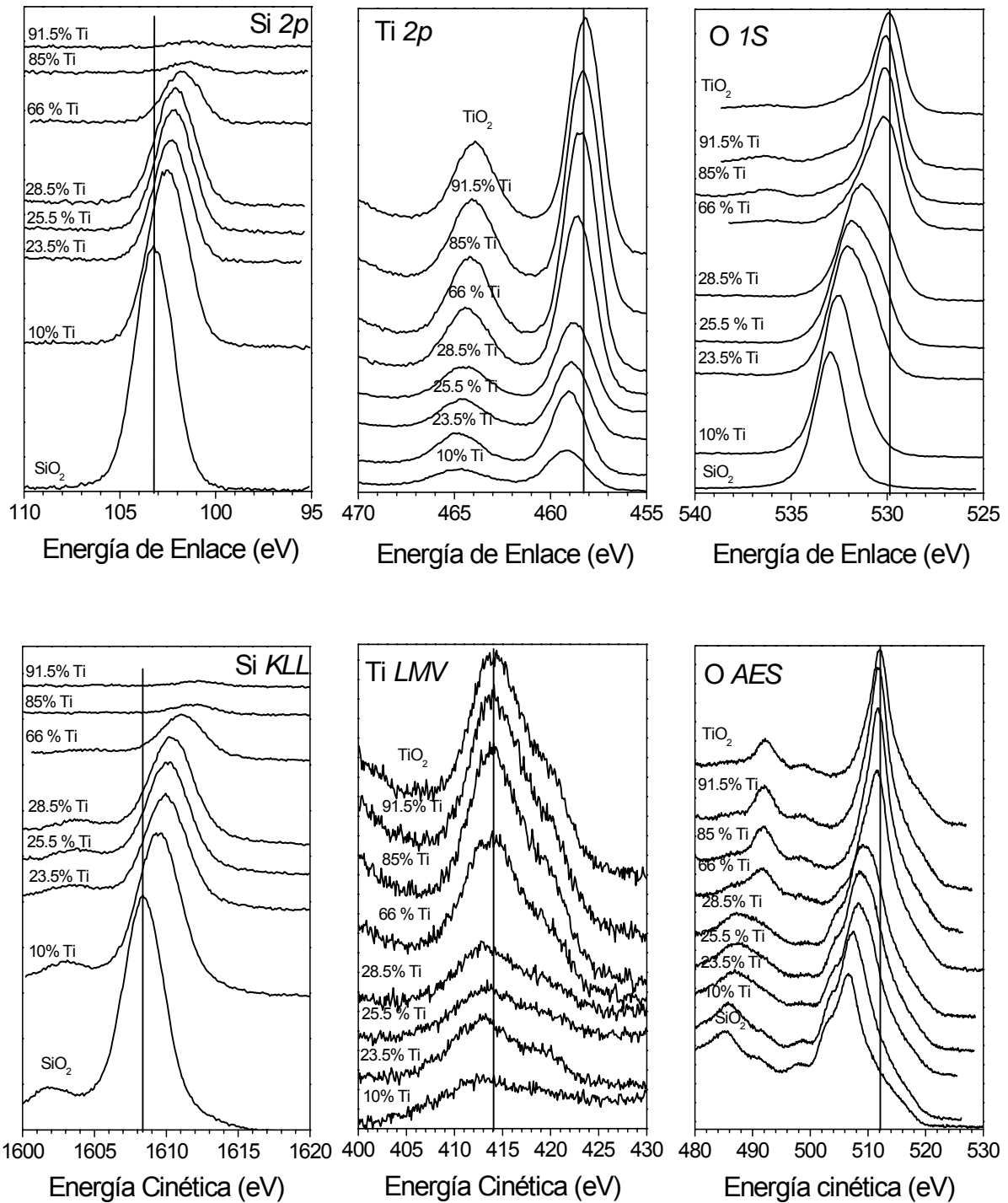


Fig. 5.16.- Evolución de los espectros de fotoemisión Si 2p, Ti 2p y O 1s (arriba) y de los espectros Auger del Si KLL, Ti LMV y O KLL (abajo) medidos mediante XPS para la familia de muestras (I)SiO₂/TiO₂-298.

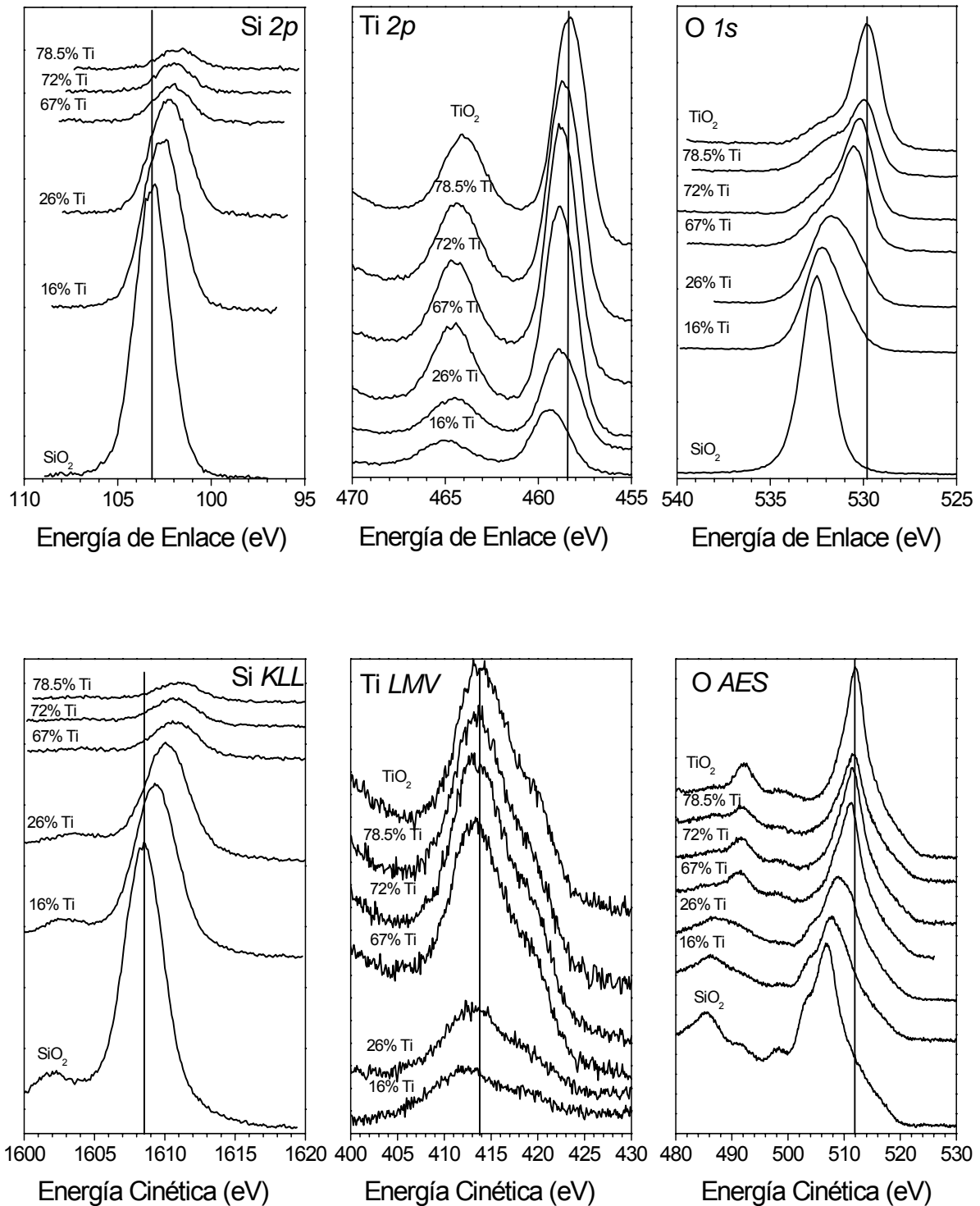


Fig. 5.17.- Evolución de los espectros de fotoemisión Si 2p, Ti 2p y O 1s (arriba) y de los espectros Auger del Si KLL, Ti LMV y O KLL (abajo) medidos mediante XPS para la familia de muestras (P)SiO₂/TiO₂-298.

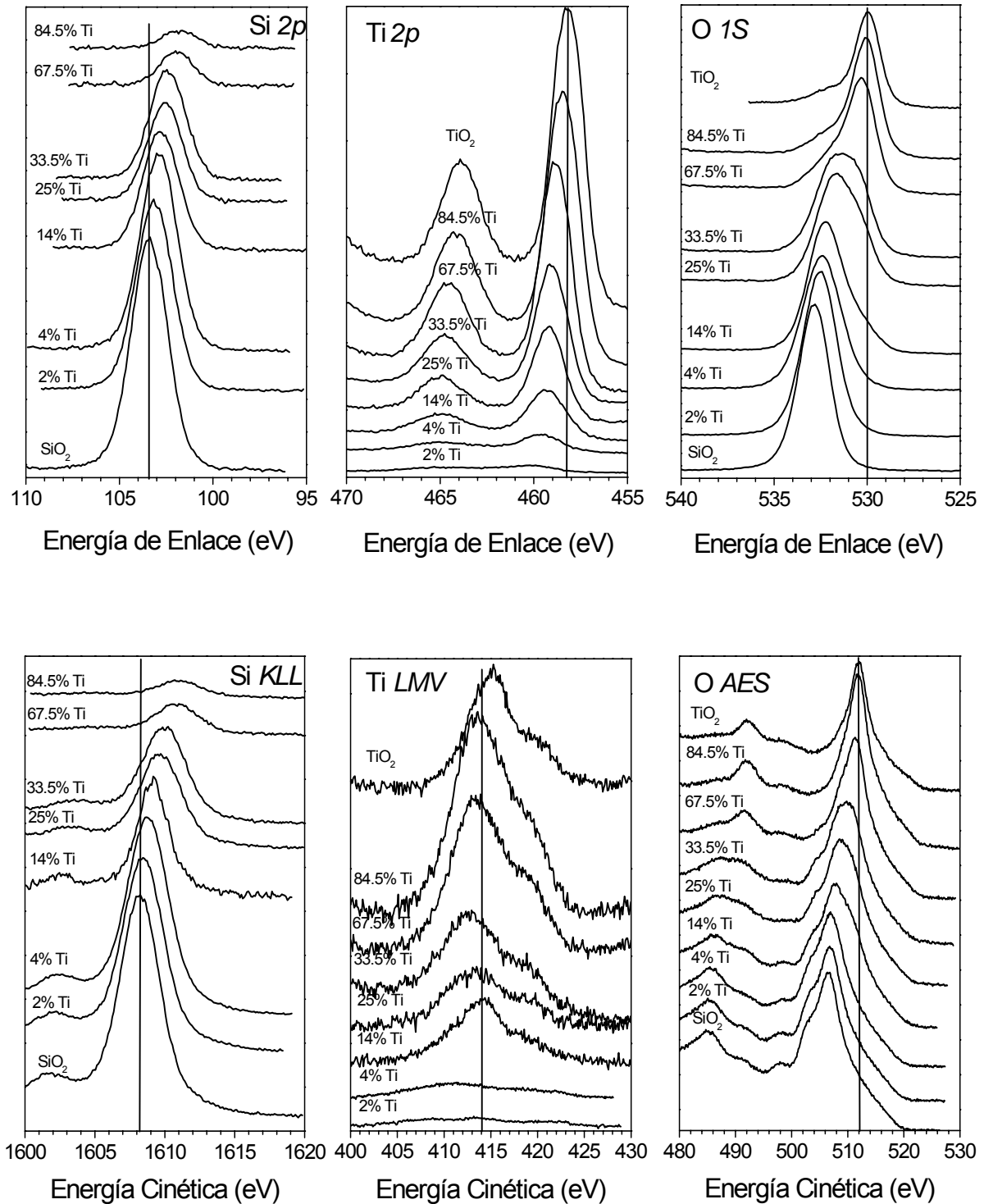


Fig. 5.18.- Evolución de los espectros de fotoemisión Si 2p, Ti 2p y O 1s (arriba) y de los espectros Auger del Si KLL, Ti LMV y O KLL (abajo) medidos mediante XPS para la familia de muestras (P)SiO₂/TiO₂-523.

La tabla 5.5 recoge los valores del máximo de energía de enlace del pico de fotoelectrones del O 1s. Los espectros correspondientes al O 1s vienen caracterizados por una forma compleja que varía según el contenido de Ti en las muestras. Además, en algunas muestras se puede ver claramente una contribución adicional en torno a 532.2 eV. Este segundo pico se puede asignar a agua y/o grupos OH⁻ adsorbidos en la superficie (Paranjape, D.V. APL-1993; Meng L.J. TSF-1994 y Da cruz N.C. SCT-2000). Nótese que esta banda a mayor energía de enlace que el pico principal es más intensa en las muestras preparadas mediante PECVD. Esto se podría explicar considerando que, al ser estas muestras más porosas, tienen más capacidad de adsorber moléculas de agua en la superficie de sus poros. Aquí, debe hacerse una referencia particular a la muestra (P)SiO₂/TiO₂-298(78.5). Esta muestra presentaba un valor de n anormalmente bajo (sección 5.4.4, tabla 5.4). Si observamos la forma del pico de fotoelectrones O 1s, se puede observar que la banda asignada a las moléculas de agua adsorbidas en los poros de esta muestra (532,2 eV) es muy grande, lo que podría asociarse con una alta porosidad y, por lo tanto, a un valor de índice de refracción anormalmente bajo.

Tabla 5.5.- Valores de energía de enlace (EE) del pico de fotoelectrones del O 1s para las películas delgadas preparadas mediante (I)SiO₂/TiO₂-298, (P)SiO₂/TiO₂-298 y (P)SiO₂/TiO₂-523.

(I)SiO₂/TiO₂-298		(P)SiO₂/TiO₂-298		(P)SiO₂/TiO₂-523	
% Ti	EE (eV)	% Ti	EE (eV)	% Ti	EE (eV)
TiO ₂	529.9	TiO ₂	529.8	TiO ₂	530.0
91.5	530.0	78.5	529.9	84.5	530.1
85	530.1	72	530.2	67.5	530.3
66	530.2	67	530.3	33.5	531.5
28.5	531.3	26	531.7	25	531.7
25.5	531.8	16	532.2	14	532.3
23.5	532.0	SiO ₂	532.5	4	532.4
10	532.5			2	532.5
SiO ₂	532.9			SiO ₂	532.8

En las Figs. 5.16-5.18 y en la tabla 5.5 se observa que el pico principal del O 1s se desplaza desde un valor entre 532.5 y 532.9 eV para las películas

delgadas de SiO₂ puro, a 529.8-530.0 eV en las muestras de TiO₂ puro. Estos valores de energía de enlace quedan dentro del rango de valores que se encuentran en la bibliografía para estos dos materiales (Larouche S. JVSTA-2004; Moulder J.F. Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy. Perkin-Elmer-1992). Este desplazamiento en el valor de energía de enlace del pico principal del O 1s pone en evidencia que el entorno químico alrededor de los átomos de O varía progresivamente conforme lo hace la composición de las muestras. Se produce así un cambio gradual desde un enlace principalmente covalente, en el SiO₂, a otro enlace principalmente iónico en el TiO₂ (Larouche S. JVSTA-2004). Además, la forma de este pico varía progresivamente, pudiéndose apreciar en las muestras con un contenido intermedio de Ti la presencia de tres contribuciones en torno a 529.9, 532.7 y 531.7 eV que, tentativamente, se pueden atribuir a tres contribuciones correspondientes al átomo de O enlazado a dos átomos de Ti, a dos átomos de Si o a un átomo de Si y a otro de Ti, respectivamente.

La tabla 5.6 recoge los valores del máximo de energía de enlace del pico de fotoelectrones del Si 2p, así como los valores de su anchura a la mitad de la altura (AMA). Los espectros Si 2p vienen caracterizados por un único pico para todas las películas delgadas. La posición de dicho pico se desplaza desde 103.2-103.4 eV (Moulder J.F. Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy. Perkin-Elmer-1992), en las películas delgadas de SiO₂ puro, hasta un valor en torno a 101.8-101.7 eV para las películas con mayor porcentaje en Ti (en torno al 80% Ti) para las películas preparadas mediante PECVD tanto a temperatura ambiente como a 523 K. En el caso de las muestras preparadas por IBICVD a temperatura ambiente se pudo medir el valor del máximo del pico del Si 2p para contenidos elevados de Ti hasta un porcentaje en torno al 90% de Ti, encontrándose un valor de 101.3 eV.

Los valores de AMA para el pico del Si 2p no presenta cambios importantes. No obstante, puede apreciarse que este valor para las películas de composiciones intermedias presentan valores de AMA ligeramente más altos que para el SiO₂ puro. Esta tendencia sugiere que el entorno local alrededor del Si es algo más heterogéneo para composiciones intermedias. En

esta zona de composiciones es donde deben coexistir un mayor número de estructuras de enlace del tipo Si-O-Ti con otras Si-O-Si.

Tabla 5.6.- Valores de energía de enlace (EE) y anchura a la mitad de la altura (AMA) del pico de fotoelectrones del Si 2*p* para las películas delgadas preparadas mediante (I)SiO₂/TiO₂-298, (P)SiO₂/TiO₂-298 y (P)SiO₂/TiO₂-523.

(I)SiO₂/TiO₂-298			(P)SiO₂/TiO₂-298			(P)SiO₂/TiO₂-523		
% Ti	EE (eV)	AMA	% Ti	EE (eV)	AMA	% Ti	EE (eV)	AMA
TiO ₂	---	---	TiO ₂	---	---	TiO ₂	---	---
91.5	101.3	2.1	78.5	101.7	2.2	84.5	101.8	2.1
85	101.4	2.1	72	101.9	2.3	67.5	102.0	2.1
66	101.8	2.1	67	101.9	2.3	33.5	102.4	2.2
28.5	102.1	2.4	26	102.2	2.4	25	102.5	2.2
25.5	102.2	2.3	16	102.6	2.4	14	102.8	2.4
23.5	102.3	2.4	SiO ₂	103.2	2.1	4	102.9	2.1
10	102.5	2.4				2	103.1	2.1
SiO ₂	103.2	2.1				SiO ₂	103.4	2.1

La tabla 5.7 recoge los valores del máximo de energía de enlace del pico de fotoelectrones del Ti 2*p*_{3/2}, así como sus valores de anchura a la mitad de la altura (AMA) para las muestras de las familias que se discuten. A medida que la cantidad de Ti en la película disminuye, el valor de energía de enlace del pico Ti 2*p*_{3/2} se desplaza desde un valor alrededor de 458.2 – 458.3 eV, para el TiO₂ (Moulder J.F. Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy. Perkin-Elmer-1992), a 459.2 – 459.3 eV en las películas delgadas (I)SiO₂/TiO₂-298 y (P)SiO₂/TiO₂-298 para una concentración entre 10-15% de Ti. En el caso de las películas delgadas (P)SiO₂/TiO₂-523 fue posible determinar el valor de energía de enlace para una concentración de Ti inferior, obteniendo unos valores de 459.7 eV y 460.3 eV para las películas con un 4% y 2% de Ti respectivamente. Al igual que en los picos de Si 2*p*, los valores de AMA para el pico del Ti 2*p*_{3/2} no presentan cambios significativos, aunque para las concentraciones intermedias y bajas de Ti este valor aumenta ligeramente.

Tabla 5.7.- Valores de energía de enlace (EE) y anchura a la mitad de la altura (AMA) del pico de fotoelectrones del Ti 2p_{3/2} para las películas delgadas preparadas mediante (I)SiO₂/TiO₂-298, (P)SiO₂/TiO₂-298 y (P)SiO₂/TiO₂-523.

(I)SiO₂/TiO₂-298			(P)SiO₂/TiO₂-298			(P)SiO₂/TiO₂-523		
% Ti	EE	AMA	% Ti	EE	AMA	% Ti	EE	AMA
TiO ₂	458.2	1.9	TiO ₂	458.3	1.9	TiO ₂	458.2	1.9
91.5	458.3	1.9	78.5	458.6	2.0	84.5	458.5	1.9
85	458.4	1.9	72	458.7	1.9	67.5	458.8	1.9
66	458.6	2.0	67	458.7	2.0	33.5	459.1	2.0
28.5	458.8	2.1	26	458.9	2.2	25	459.2	2.0
25.5	458.9	2.0	16	459.3	2.2	14	459.3	2.2
23.5	459.1	2.0	SiO ₂	---	---	4	459.7	2.0
10	459.2	2.3				2	460.3	2.0
SiO ₂	---	---				SiO ₂	---	---

En la Fig. 5.19 se presenta en forma gráfica la evolución de los valores de energía de enlace para el Ti 2p y el Si 2p recogido en las tablas 5.5 a la 5.7 para las distintas muestras (I)SiO₂/TiO₂-298, (P)SiO₂/TiO₂-298 y (P)SiO₂/TiO₂-523. Como ya se ha apuntado al comentar las tablas anteriores, el valor de la EE disminuye a medida que aumenta la cantidad de Ti en las muestras.

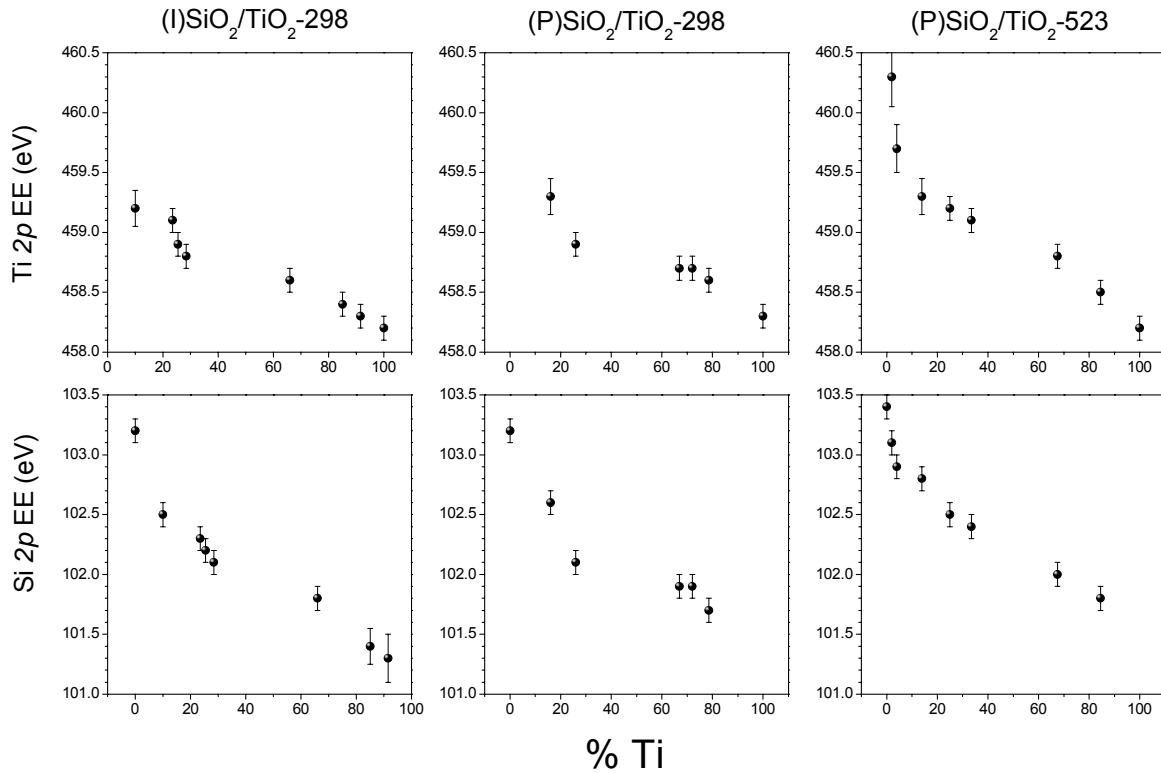


Fig. 5.19.- Evolución de los valores de EE del Ti 2p y Si 2p función de la concentración de Ti para la familia de muestras: (Izquierda) (I)SiO₂/TiO₂-298, (centro) (P)SiO₂/TiO₂-298 y (derecha) (P)SiO₂/TiO₂-523.

- Evolución del parámetro Auger de películas delgadas SiO₂/TiO₂.

A partir de las Figuras 5.16, 5.17 y 5.18 podemos determinar el valor del parámetro Auger del Ti (α'_{Ti}) y del Si (α'_{Si}) para cada una de las películas delgadas. En este trabajo se ha renunciado a hacer un análisis equivalente para el oxígeno dada la aparente contribución de tres especies de este ión electrónicamente bien diferenciadas. La Fig. 5.20 muestra que este parámetro evoluciona de forma similar tanto para el Si como el Ti para las tres familias de muestras que se están estudiando mediante XPS. Este comportamiento se caracteriza por un aumento del valor del parámetro Auger con la cantidad de Ti. El valor del α'_{Ti} para el TiO₂ puro es de 872.4 ± 0.2 en todos los casos. El menor valor encontrado (870.7 ± 0.3 eV) corresponde a la muestra (P)SiO₂/TiO₂-523 con un 2% de Ti. El valor del α'_{Si} para el SiO₂ puro fue siempre de 1711.6 ± 0.2 eV. Este valor aumenta a medida que aumenta la cantidad de Ti hasta alcanzar

un máximo de 1713.4 ± 0.3 para la película delgada con mayor contenido en Ti [(I)SiO₂/TiO₂-298(95% Ti)].

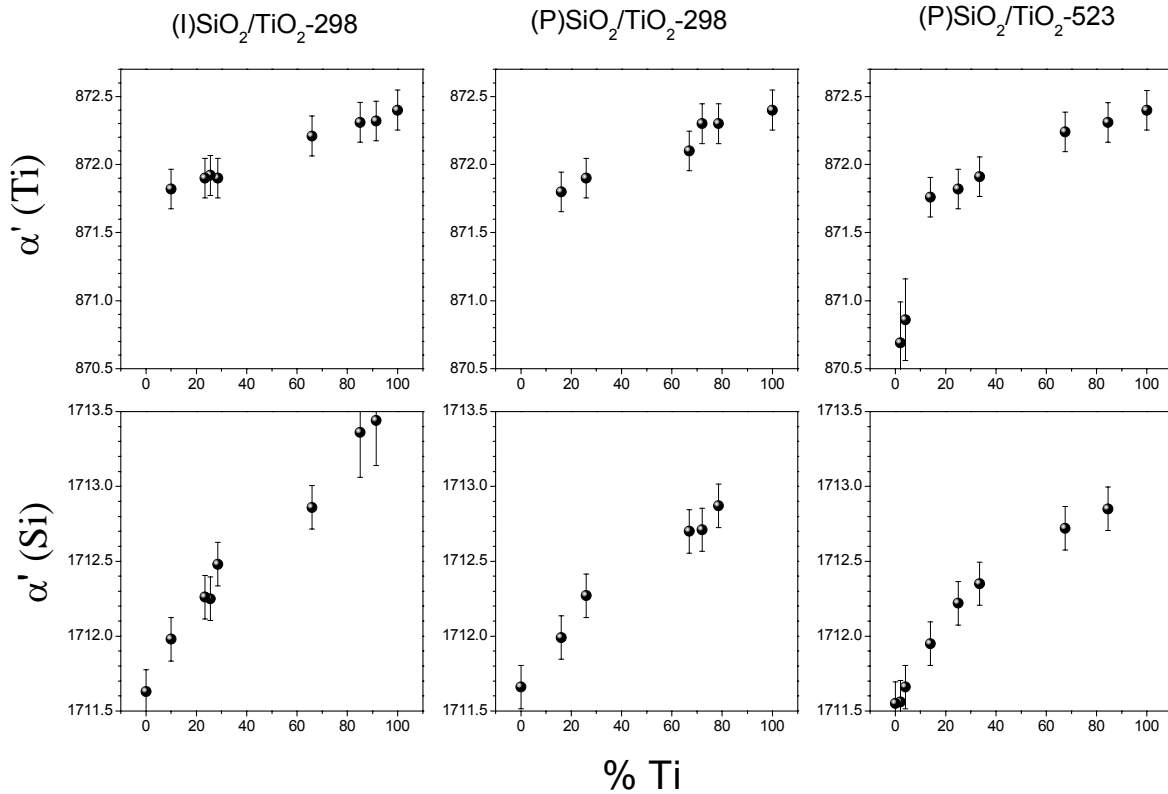


Fig. 5.20.- Evolución del parámetro Auger del Ti (α'_{Ti} , arriba) y del Si (α'_{Si} , abajo) en función de la concentración de Ti para la familia de muestras: (Izquierda) (I)SiO₂/TiO₂-298, (centro) (P)SiO₂/TiO₂-298 y (derecha) (P)SiO₂/TiO₂-523.

El parámetro Auger está relacionado con la energía de relajación del fotohueco dejado en el átomo tras la emisión del fotoelectrón (Capítulo 2, sección 2.3.6, véase las referencias que allí se citan). Esta variación en el parámetro Auger se ha aproximado como el doble de la variación de la energía extraatómica que, a su vez, está relacionada con la habilidad del entorno que rodea al átomo emisor para ser polarizado (véase la sección 2.3.6). Por lo tanto, considerando $\Delta\alpha'_{Si}$ y $\Delta\alpha'_{Ti}$ para todo el rango posible de concentraciones de Ti, en la tabla 5.8 aparecen recogidos los valores máximos de ΔR_{ea} determinado para el Si y el Ti en este sistema. En la tabla 5.8 también aparecen recogidos los valores de los cambios de energía de enlace (ΔEE) tanto para el Si como para el Ti determinados anteriormente (Figs. 5.16-5.19). A partir de estos valores y los valores de ΔR_{ea} se puede determinar también

$\Delta\varepsilon$ ($\Delta\varepsilon = \Delta EE + \Delta R_{ea}$) para los dos átomos implicados en este sistema. Este último parámetro es la variación de la energía del estado inicial de los átomos considerados antes del proceso de fotoemisión (Wagner C.D. FDCS-1975; Thomas T.D. JESRP-1980 sección 2.3.6 y otras referencias que allí se citan).

Tabla 5.8.- diferencias máximas encontradas para los parámetros electrónicos estudiados mediante XPS para el sistema SiO₂/TiO₂.

Sistema	$\Delta\alpha'$ (Si)	$\Delta\alpha'$ (Ti)	ΔEE (Si)	ΔEE (Ti)	ΔR_{ea} (Si)	ΔR_{ea} (Ti)	$\Delta\varepsilon$ (Si)	$\Delta\varepsilon$ (Ti)
SiO ₂ /TiO ₂	-1.8	-1.7	1.9	2.1	-0.9	-0.85	1	1.25

- *Espectros de fotoemisión de la banda de valencia de películas delgadas SiO₂/TiO₂.*

Las Figs. 5.21, 5.22 y 5.23 (izquierda) recogen la evolución de la estructura de la banda de valencia para las películas delgadas (I)SiO₂/TiO₂-298, (P)SiO₂/TiO₂-298 y (P)SiO₂/TiO₂-523, respectivamente. En general, los espectros registrados de la banda de valencia de los óxidos puros de silicio y titanio tienen una estructura similar a los referenciados para estos materiales (Bell F.G. PRB-1988; Sanjinés R. JAP-1994). La banda de valencia del SiO₂ está ampliamente estudiada en la bibliografía (Hench L.L. ARMS-1995; Bell F.G. PRB-1988; Li Y. PRB-1985; Hübner K. PSS-1986; Hollinger G. SSC-1977; Nucho R. PRB-1980). En su espectro se pueden diferenciar tres contribuciones básicas. La primera de ellas, situada aproximadamente a 7.5 eV del cero de EE, corresponde a estados no-enlazantes de carácter O 2p ocupados por un par de electrones (Bell F.G. PRB-1988). Las otras dos contribuciones, aproximadamente a 12 y 14.5 eV, corresponden a electrones de niveles enlazantes O 2p (Si 3p, Si 3s) que tiene un carácter predominantemente O 2p debido a que el enlace Si-O está polarizado hacia el oxígeno (Nucho R. PRB-1980).

Por otro lado, el espectro de la banda de valencia del TiO₂ se extiende aproximadamente entre los 3 eV hasta 9 eV desde el cero de EE, mostrando una anchura de aproximadamente 4.7 eV con dos picos principales

correspondientes a los orbitales O 2p (Ti 3d) tipo π no-enlazante (con un máximo aproximadamente a 4 eV) y tipo σ enlazante (con un máximo aproximadamente a 7 eV) (Sanjinés R. JAP-1994; Diebold U. PRB-1994; Zhang Z. PRB-1991).

Las muestras de composiciones intermedias se pueden considerar como resultado de la contribución de los espectros de los compuestos puros. Un hecho de gran interés en relación con las propiedades ópticas de estos materiales es el desplazamiento paulatino que se observa en el valor de la EE del borde de absorción de su banda de valencia a medida que varía la composición de las capas. En las Figs. 5.21-5.23 (derecha) se muestra cómo evoluciona esta distancia al cero de energía de enlace en función del contenido en Ti, siendo interesante señalar la caída brusca de esta distancia para pequeñas concentraciones de Ti. Un hecho análogo se puso de manifiesto en la sección 5.4.4 analizando la evolución de la zona de energías prohibidas con la composición de las muestras.

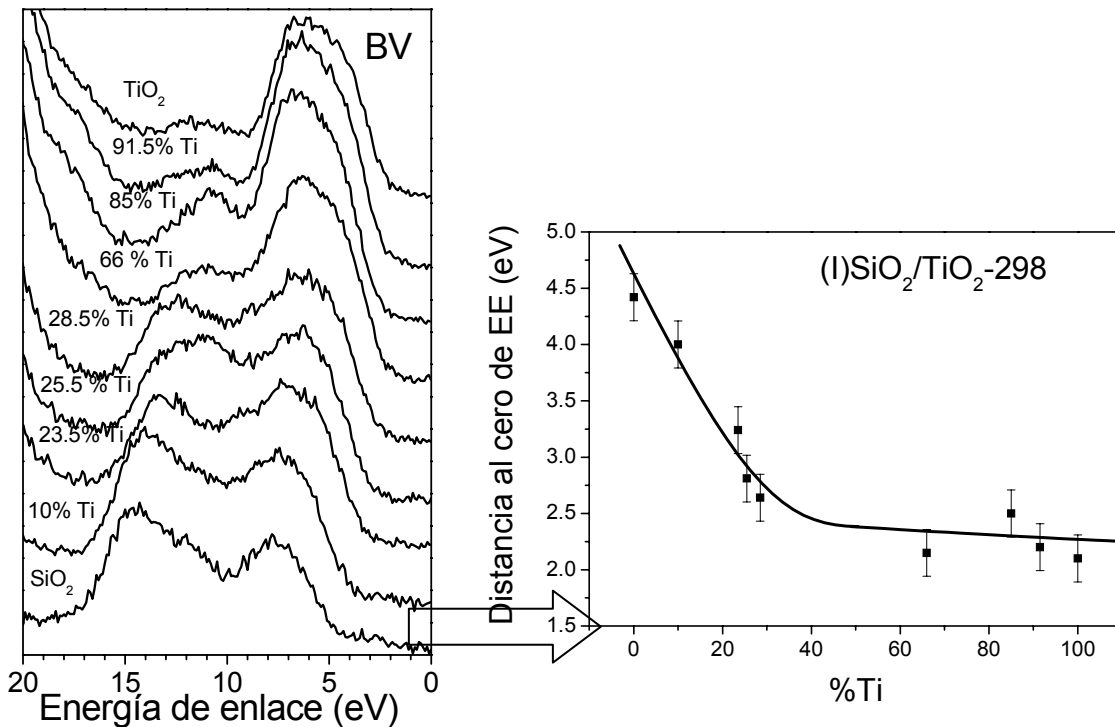


Fig. 5.21.- (izquierda) Espectro de fotoemisión de la banda de valencia de películas delgadas (I)SiO₂/TiO₂-298. (derecha) Determinación de la distancia al cero de EE a partir del espectro VB.

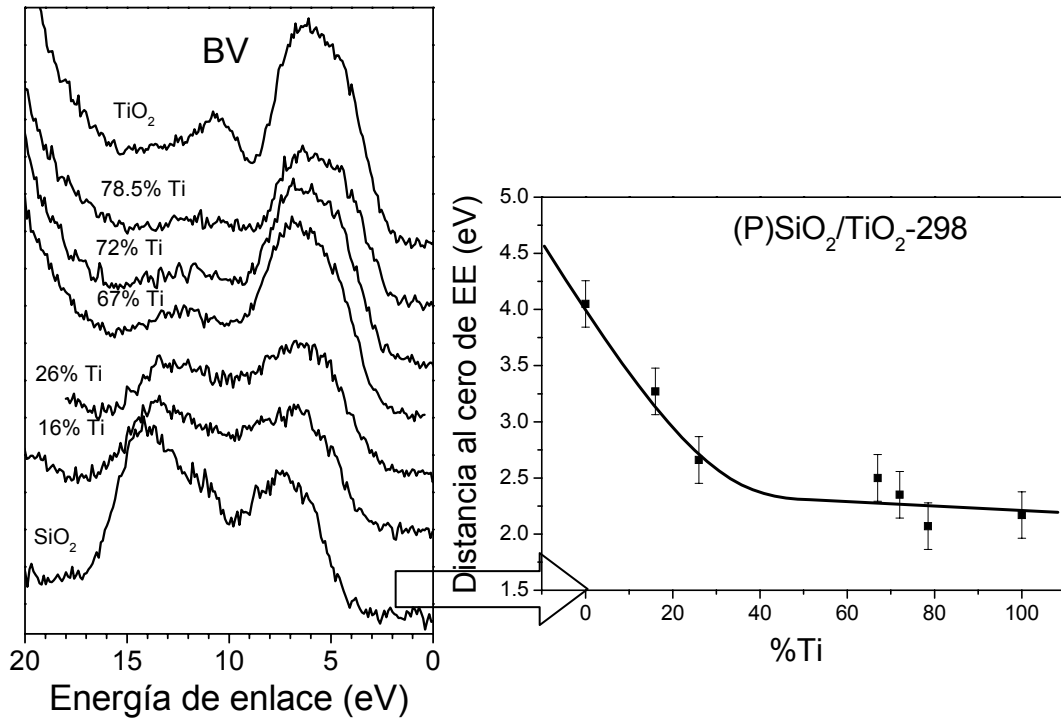


Fig. 5.22.- (izquierda) Espectro de fotoemisión de la banda de valencia de películas delgadas (P)SiO₂/TiO₂-298. (derecha) Determinación de la distancia al cero de EE a partir del espectro VB.

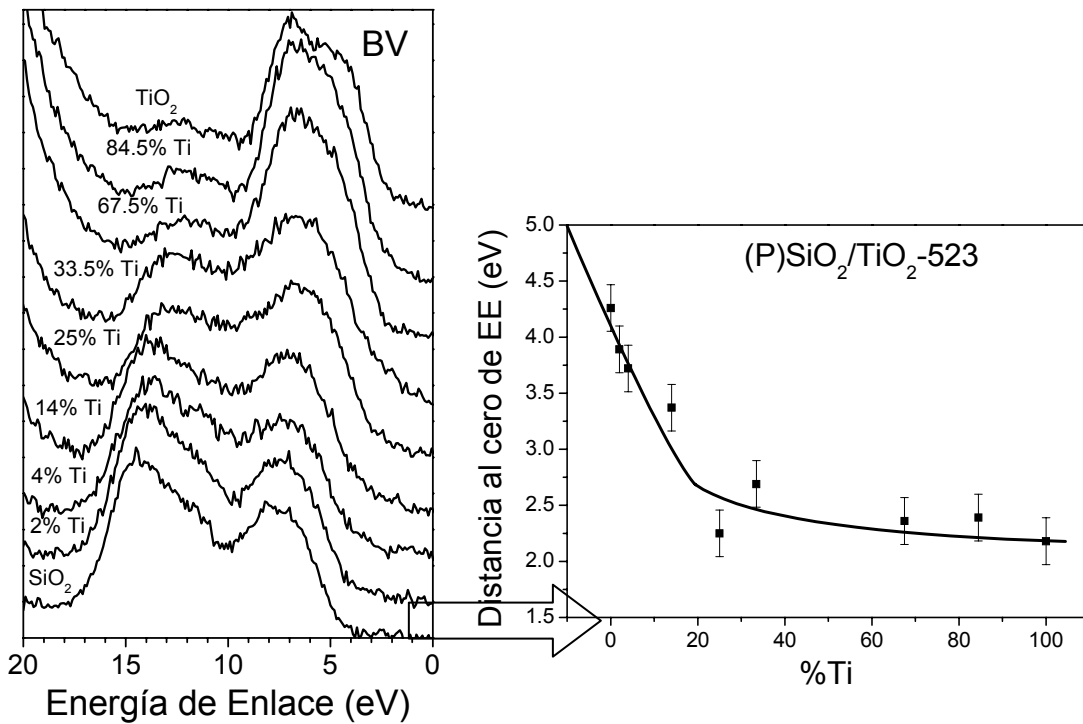


Fig. 5.23.- (izquierda) Espectro de fotoemisión de la banda de valencia de películas delgadas (I)SiO₂/TiO₂-523. (derecha) Determinación de la distancia al cero de EE a partir del espectro VB.

- Espectros de pérdidas de energía de electrones en reflexión (REELS) de películas delgadas de SiO₂/TiO₂.

La Fig. 5.24 recoge los espectros REELS registrados con un haz de electrones primarios de 1000 eV de las películas delgadas SiO₂/TiO₂ de las tres familias de muestras estudiadas en esta memoria. Los espectros recogidos en esta figura se pueden considerar como la superposición de los espectros SiO₂ y TiO₂ (Lassaletta G. JPQ-1995; Bart F. SS-1994) más otras modificaciones debido a la formación de estructuras de enlace mixtos tipo Si-O-Ti (Lassaletta G. JPQ-1995).

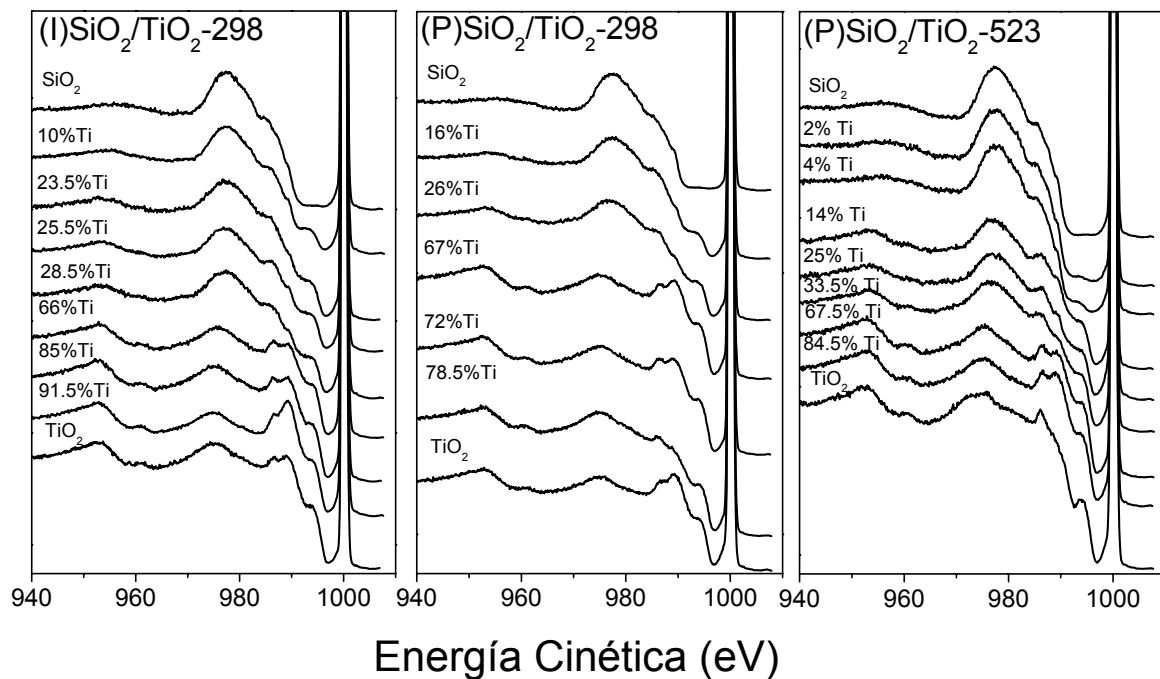


Fig. 5.24.- Espectros REELS de las películas delgadas: (izquierda) (I)SiO₂/TiO₂-298; (centro) (P)SiO₂/TiO₂-298y (derecha) (P)SiO₂/TiO₂-523.

En este trabajo, a fin de precisar la evolución de los valores de energía de los distintos picos de pérdida de energía, a los espectros de la Fig. 5.24 se les ha sustraído el fondo de dispersión múltiple según el método desarrollado por Tougaard y col. (Tougaard PRB-1987). De esta manera se puede obtener la magnitud primaria $\lambda L/(\lambda + L))K(E_0, h\omega)$. Donde λ es el recorrido libre medio de los electrones para la dispersión inelástica, L es la longitud de atenuación que está relacionada con las propiedades de dispersión elástica del medio y $K(E_0, h\omega)$ es la sección eficaz para la dispersión inelástica en sólidos. Teniendo

en cuenta que $L \gg \lambda$, la anterior expresión se puede aproximar a $\lambda K(E_0, h\omega)$ (A. Barranco-2002; Yubero 1993). La Fig. 5.25 presenta un ejemplo de la obtención de la función $\lambda K(E_0, h\omega)$ para una película delgada de SiO₂ y otra de TiO₂.

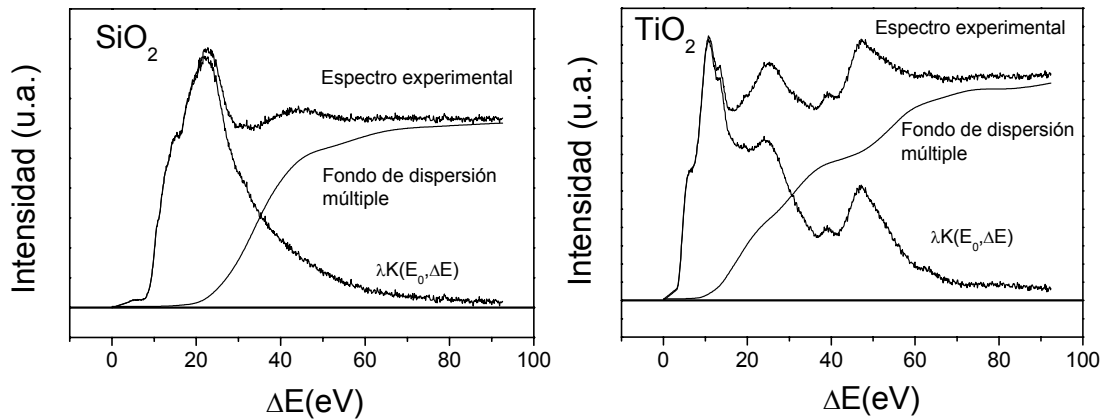


Fig. 5.25.- Representación del método de obtención de la función λk al eliminar el fondo de dispersión múltiple del espectro experimental.

La función $\lambda K(E_0, h\omega)$ debe entenderse como una distribución de probabilidad de que un electrón con energía E_0 , viajando por un medio determinado, pierda una energía $h\omega$ en un proceso de dispersión inelástica con los electrones del medio (fundamentalmente con la banda de valencia y los niveles internos menos profundos) (Barranco A.-2002). Por lo tanto, las señales de estos espectros λK son el resultado de transiciones entre la banda valencia y la banda de conducción junto con procesos de excitaciones electrónicas colectivas (plasmones) inducidas por el transporte de electrones a través de la matriz de la película. En la Fig. 5.26 se recogen las funciones $\lambda K(E_0, h\omega)$ obtenidas para las distintas muestras. En esta figura se pueden distinguir claramente dos tipos de espectros. Por un lado los espectros correspondientes a las películas delgadas de TiO₂ y con alto contenido en Ti. Y por otro el de las películas delgadas de SiO₂ y con alto contenido en Si. En ambos casos se reproducen los valores de las pérdidas de energía de las bandas asignadas en la bibliografía para estos materiales. La tabla 5.9 recoge los valores de pérdidas de energía de los distintos picos, así como la asignación de los

mismos en el TiO₂ y el SiO₂ según la literatura (Lassaletta G. JPQ-1995; Bart F. SS-1994).

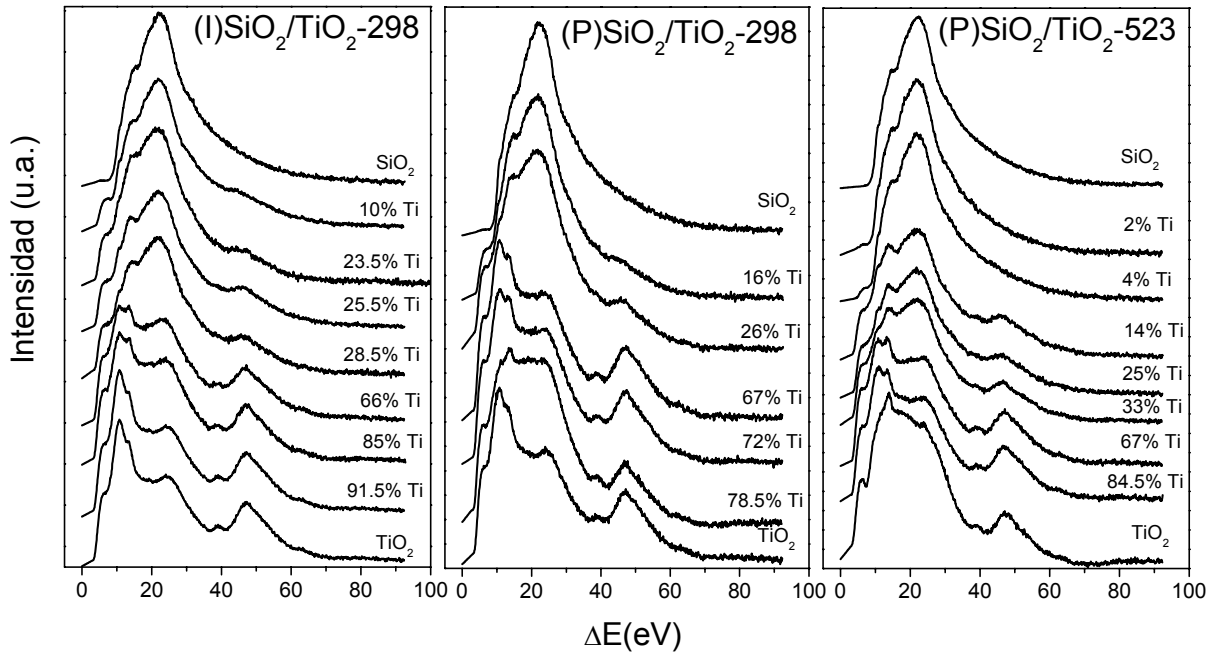


Fig. 5.26.- Espectros $\lambda K(E_0, \Delta E)$ (a partir de los REELS normalizados, Fig. 5.24) correspondientes a las siguientes películas delgadas: (izquierda) (I)SiO₂/TiO₂-298; (centro) (P)SiO₂/TiO₂-298 y (Derecha) (P)SiO₂/TiO₂-523.

Tabla 5.9.- Valores de pérdida de energía y asignaciones para el TiO₂ y el SiO₂.

TiO ₂	Pérdida de energía (eV)	Asignación
	5.8	O2p(VB) → Ti3d
	10.7	O2p(VB) → Ti3d
	13.2	O2p → O3s
	24.5	Plasmón de volumen
	46.9	Resonancia del Ti3p
SiO ₂	Pérdida de energía (eV)	Asignación
	10.5	Excitación SiO ₂
	12.5	Transiciones entre bandas
	14.5	Transiciones entre bandas
	17.9	Transiciones entre bandas
	21.3	Plasmón de volumen

De los espectros de la Fig. 5.26 podemos obtener información sobre la densidad electrónica de cada una de las películas delgadas haciendo uso de la relación de esta magnitud con la energía del plasmón de volumen (A. Barranco-2002, sección 3.5). En este caso el plasmón aparece entre 25-21eV respecto del pico elástico. También se puede obtener la magnitud de la zona de energía

prohibida. Ésta se estima como la distancia, en eV, entre el pico elástico y el comienzo de la zona de pérdida de energía de electrones.

Según la aproximación de electrones libres (Kittel 1995; Tanuma SIA-1991) es posible establecer una relación entre la energía de pérdida del plasmón E_p (eV) y la densidad δ (g/cm³) del material analizado. La ecuación que relaciona ambas magnitudes es la siguiente:

$$\delta = \frac{1}{829} \frac{ME_p^2}{N_v}$$

donde M es el peso molecular promedio ($M = [M(\text{TiO}_2)(\% \text{Ti}) + M(\text{SiO}_2)(100 - \% \text{Ti})] / 100$), N_v es el número de electrones localizados en la banda de valencia (tanto para el SiO₂ como para el TiO₂ el número de electrones de valencia es 16). Nótese que la expresión anterior relaciona de manera directa la energía del plasmón con la densidad electrónica del material y que la densidad másica se estima al considerar el número de electrones localizados en la banda de valencia del material. De esta forma, en la tabla 5.10 se recogen los valores de densidad obtenidos para cada una de las películas delgadas. La Fig. 5.27, en la que se representan de forma gráfica los valores de densidad de la tabla 5.10 pone de manifiesto que, independientemente del método de preparación, dichos valores varían de forma análoga para los tres conjuntos de muestras y sólo dependen de la composición éstas. Como era de esperar, la densidad de las capas disminuye a medida que disminuye el contenido de Ti. Sin embargo, esta variación no es lineal con la composición y para concentraciones por debajo del 30 % de Ti, el descenso en el valor de la densidad electrónica es mucho más suave hasta alcanzar el valor del SiO₂. En la Fig. 5.27 se representa también la evolución teórica de la densidad estimada a partir de las densidades másicas del SiO₂ y TiO₂ ponderadas a través del porcentaje de cada uno de estos compuestos en las muestras.

Tabla. 5.10.- Valores de densidad y E_g determinados mediante espectroscopía REELS para las capas indicadas.

Muestra	δ (g/cm ³)	E _g (eV)
TiO ₂ -298	3.56	3.18
(I)SiO ₂ /TiO ₂ -298 (91.5% Ti)	3.46	3.31
(I)SiO ₂ /TiO ₂ -298 (85% Ti)	3.31	3.34
(I)SiO ₂ /TiO ₂ -298 (66% Ti)	2.94	3.50
(I)SiO ₂ /TiO ₂ -298 (28.5% Ti)	2.33	3.56
(I)SiO ₂ /TiO ₂ -298 (25.5% Ti)	2.35	3.75
(I)SiO ₂ /TiO ₂ -298 (23.5% Ti)	2.36	3.74
(I)SiO ₂ /TiO ₂ -298 (10% Ti)	2.30	3.72
(I)SiO ₂ -298	2.24	8.50
(P)TiO ₂ -298	3.56	3.36
(P)SiO ₂ /TiO ₂ -298 (72% Ti)	3.07	3.34
(P)SiO ₂ /TiO ₂ -298 (67% Ti)	3.02	3.43
(P)SiO ₂ /TiO ₂ -298 (26% Ti)	2.25	3.71
(P)SiO ₂ /TiO ₂ -298 (16% Ti)	2.24	3.77
(P)SiO ₂ -298	2.24	8.57
(P)SiO ₂ /TiO ₂ -523(84.5% Ti)	3.33	3.37
(P)SiO ₂ /TiO ₂ -523(67.5% Ti)	3.10	3.39
(P)SiO ₂ /TiO ₂ -523 (33% Ti)	2.29	3.56
(P)SiO ₂ /TiO ₂ -523 (25% Ti)	2.37	3.61
(P)SiO ₂ /TiO ₂ -523 (14% Ti)	2.29	3.71
(P)SiO ₂ /TiO ₂ -523 (4% Ti)	2.23	8.39
(P)SiO ₂ /TiO ₂ -523 (2% Ti)	2.21	8.65
(P)SiO ₂ -523	2.22	8.37

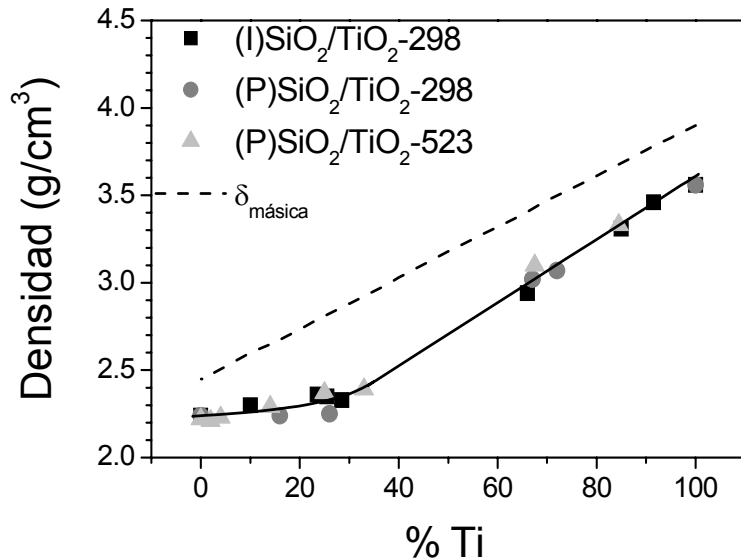
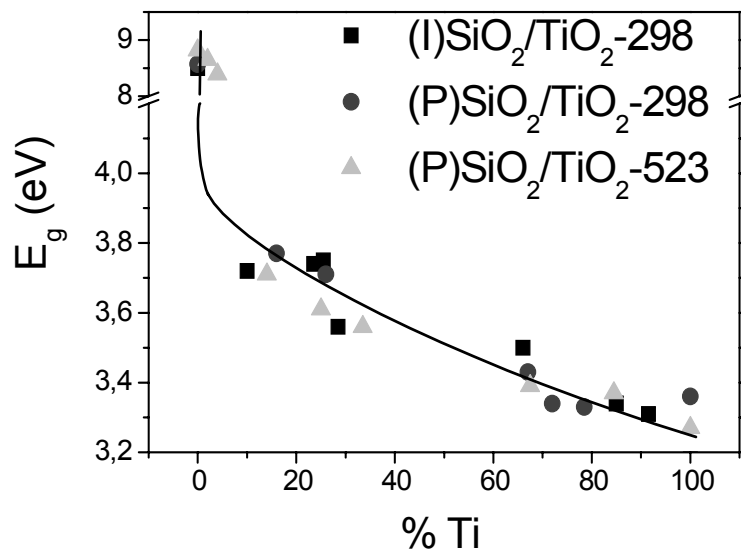


Fig. 5.27.- Representación gráfica de la evolución de la densidad electrónica de las distintas muestras. Para compararse incluyen los valores de densidad másica (línea de puntos).

La tabla 5.10 recoge también los valores de la zona de energía prohibida (E_g) para las películas delgadas (I)SiO₂/TiO₂-298, (P)SiO₂/TiO₂-298 y (P)SiO₂/TiO₂-523 (Fig. 5.24) determinados como la distancia, en eV, entre el pico elástico y el comienzo de la zona de pérdida de energía de electrones en los espectros *REELS*. En la Fig. 5.28 se han representado dichos valores para los tres conjuntos de muestras estudiadas. Se observa que a medida que aumenta la cantidad de Ti disminuye el valor de E_g . En este sentido, resulta interesante el descenso brusco de dicho valor cuando la cantidad de Ti es muy pequeña (< 5% Ti). Es importante resaltar además que, con independencia del método de preparación utilizado en la síntesis de las películas delgadas, los valores obtenidos son en todos los casos muy similares.



5.28.- Evolución de E_g frente a la cantidad de Ti calculado a partir de REELS a 1000eV para la familia de muestras indicada.

5.4.6 Calcinación de películas delgadas de SiO₂/TiO₂.

Las tres familias de muestras SiO₂/TiO₂ estudiadas en las secciones anteriores se han sometido a tratamientos de calcinación en aire a diferentes temperaturas con el objeto de estudiar el comportamiento de sus propiedades ópticas y electrónicas tras dichos tratamientos, así como establecer una relación entre ellas y la posible segregación de fases simples. En principio, cabe pensar que la calcinación provoque una compactación en la película, es decir, un aumento de la densidad y una eliminación de parte hueca de la capa. Este efecto sería similar al que provoca el calentamiento durante la deposición descrito, en las secciones anteriores, para el sistema (P)SiO₂/TiO₂-523. Estos fenómenos pueden influir tanto en las propiedades ópticas de absorción de luz, como en las propiedades electrónicas (evolución de EE y α') de las capas.

Con estas ideas en mente, las familias de películas delgadas (I)SiO₂/TiO₂-298, (P)SiO₂/TiO₂-298 y (P)SiO₂/TiO₂-523 se han sometido a calcinación al aire a 723 K y 873 K. Estas muestras se analizaron mediante XRD y FT-IR para estudiar la posible segregación de fases cristalinas, UV-vis y elipsometría para estudiar la evolución de sus propiedades ópticas y mediante espectroscopía de fotoemisión de rayos X (XPS) para estudiar la evolución de sus propiedades electrónicas. Por último, también se intentó establecer una correlación entre el índice de refracción y el parámetro Auger de las muestras calcinadas a través de la relación de Claussius Mossotti (Aspnes D.E. TSF-1982, Jackson J.D. Classical electrodynamics-1999, sección 4.5), para comparar la evolución de ambos parámetros con las muestras sin calcinar.

5.4.6.1 Distribución en profundidad y estructura cristalina.

Una serie de muestras seleccionadas de la familia (I)SiO₂/TiO₂-298 se han sometido a calcinación en aire a 873 K durante 3 horas para comprobar el efecto de la calcinación sobre la distribución de sus elementos en profundidad. También la posible segregación de fases separadas se ha estudiado para las tres familias de muestras SiO₂/TiO₂ [(I)SiO₂/TiO₂-298, (P)SiO₂/TiO₂-298 y

(P)SiO₂/TiO₂-523] tras su calcinación a dos temperaturas diferentes (723 y 873 K).

- *Análisis de los perfiles de composición en profundidad.*

La Fig. 5.29 muestra los espectros RBS y la simulación correspondiente utilizando el código RUMP (Doolittle, L.R. NIMPRB-1985) para las cuatro muestras preparadas por IBICVD y analizadas en la sección 5.4.1 tras su calcinación a 873 K [(I)SiO₂/TiO₂-298(873)]. La comparación de estos espectros con los representados de la Fig. 5.1 indican que los perfiles son similares (ver sección 5.4.1), lo que pone de manifiesto que la calcinación a 873 K no provoca cambios significativos en la distribución de los átomos a lo largo del espesor de toda la película.

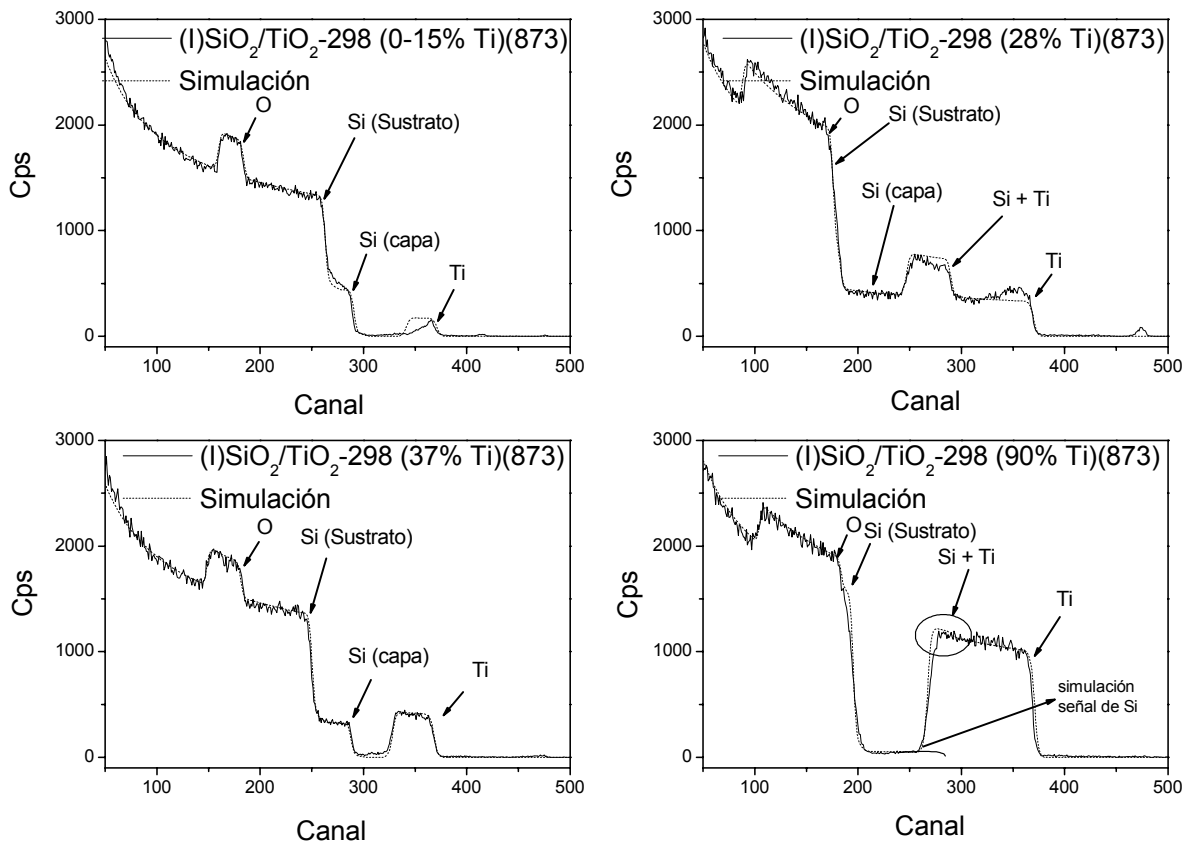


Fig. 5.29.- Espectros RBS de las películas delgadas del sistema (I)SiO₂/TiO₂-298(873) de la concentración indicada.

- Determinación de la estructura cristalina por XRD.

Todas las películas delgadas SiO₂/TiO₂ originales resultaron ser amorfas (sección 5.4.2). Sin embargo, el análisis mediante XRD pone de manifiesto que las muestras con un elevado contenido en Ti, una vez calcinadas, presentan picos característicos de la estructura anatasa. La Fig. 5.30 recoge los diagramas XRD de las películas preparadas por IBICVD a temperatura ambiente y calcinadas a 723 K y a 873 K. En esta figura, se puede observar la aparición de picos correspondientes a la fase anatasa para aquellas películas que presentan un alto contenido de Ti (hasta un 85% de Ti), mientras que la película con un 70% de Ti ya no presenta picos claros de difracción. Por otro lado, los picos son más agudos tras la calcinación a 873 K, lo que indica que el TiO₂ formado es más cristalino (presenta un mayor tamaño de dominio cristalino) que cuando se calcinó a 723 K.

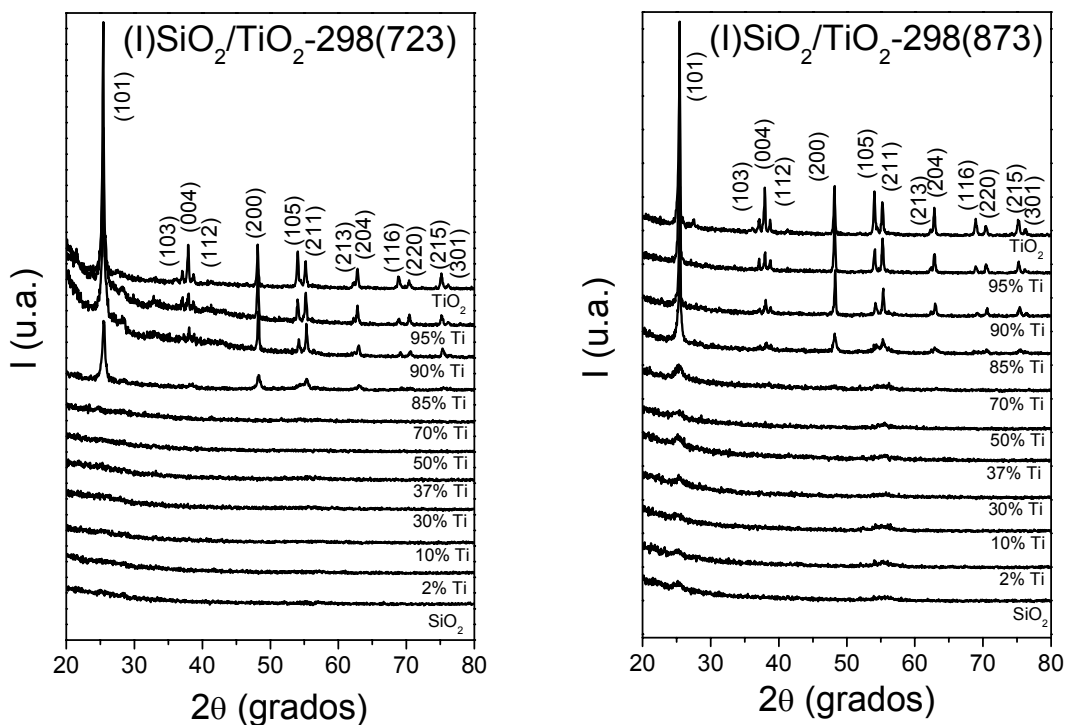


Fig. 5.30.- Diagramas XRD de películas delgadas (I)SiO₂/TiO₂-298(723) (izquierda) y (I)SiO₂/TiO₂-298(873) (derecha) con diferente concentración de Ti.

Para las muestras con un menor contenido de Ti, la ausencia de picos de difracción tras su calcinación sugiere que, bajo las condiciones experimentales utilizadas, la calcinación no conduce a una segregación de fases significativas y/o en caso de producirse tal segregación, el TiO₂ está formado por partículas pequeñas que no dan picos definidos de difracción o está en forma de una fase amorfa.

La Fig. 5.31 recoge los diagramas XRD de las películas preparadas por PECVD a temperatura ambiente y calcinada a 723 K y a 873 K. El comportamiento difiere del encontrado para las películas de IBICVD. En este caso, en muestras calcinadas a 723 K, sólo aparece TiO₂ cristalino para la muestra de TiO₂ puro. Cuando las películas delgadas (P)SiO₂/TiO₂-298 se calcinan a 873 K sólo las películas con un 90% y un 80% de Ti muestra picos de difracción correspondientes de la fase anatasa, pero con una gran anchura de pico, hecho indicativo del alto grado de amorfización que sigue manteniendo la fase TiO₂ en estas películas.

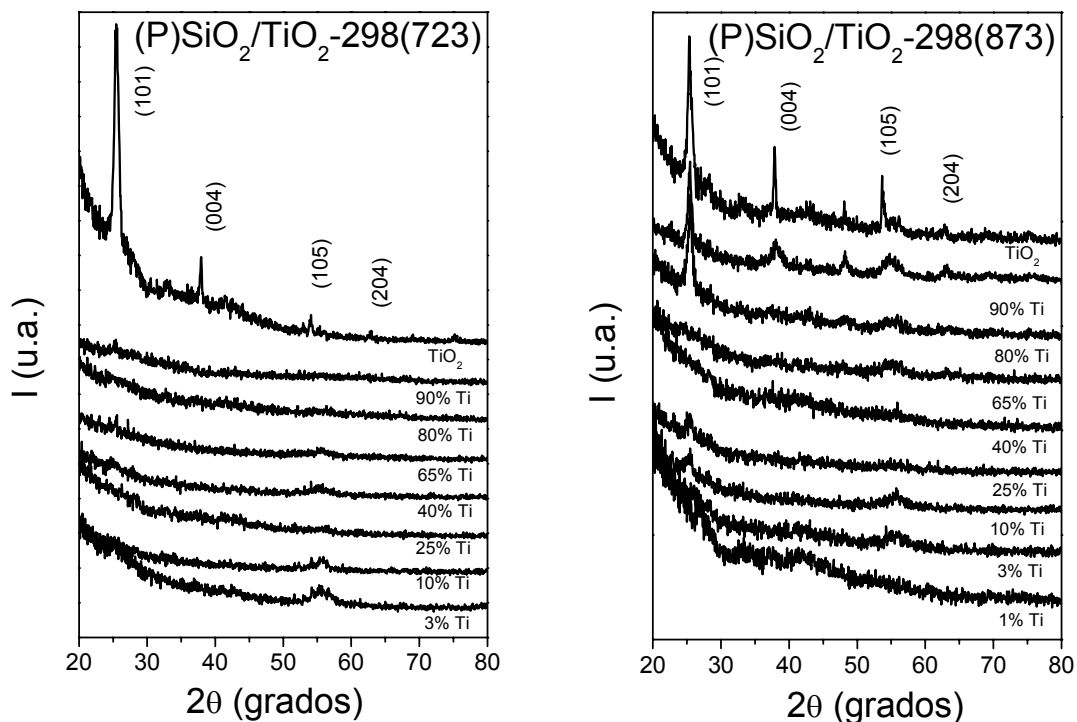


Fig. 5.31.- Diagramas XRD de películas delgadas (P)SiO₂/TiO₂-298(723) (izquierda) y (P)SiO₂/TiO₂-298(873) (derecha) con diferente concentración de Ti.

La Fig. 5.32 presenta los diagramas XRD de las películas preparadas por PECVD a 523 K y calcinadas a 723 K y a 873 K. Tras el tratamiento a 723 K sólo la película de TiO₂ puro presenta la fase anatasa (aunque ésta ya lo era antes de calcinarla). Cuando las películas se someten a calcinación a 873 K aparecen picos de difracción muy anchos para la película con un 80% de Ti. Se puede concluir, por lo tanto, que las películas (P)SiO₂/TiO₂-523 presentan un comportamiento de calcinación muy similar al de sus homólogas preparadas a temperatura ambiente.

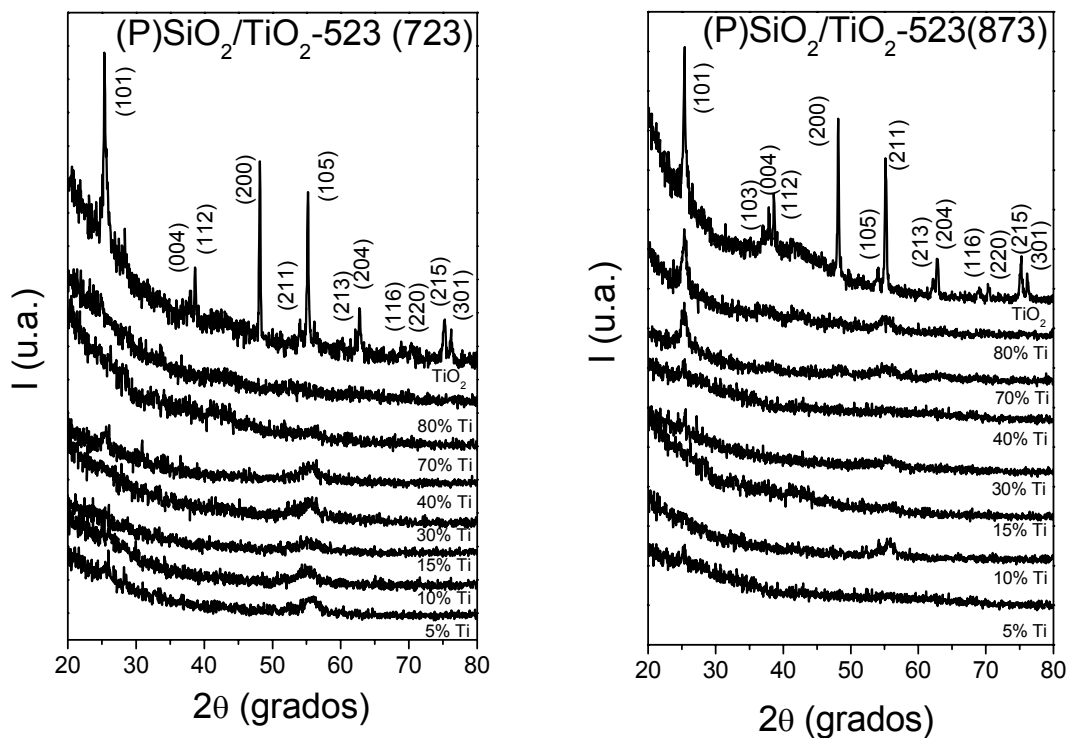


Fig. 5.32.- Diagramas XRD de películas delgadas (P)SiO₂/TiO₂-523(723) (izquierda) y (P)SiO₂/TiO₂-523 (873) (derecha) con diferente concentración de Ti.

- *Determinación de la estructura cristalina por FT-IR.*

La evolución de la estructura cristalina de las películas delgadas SiO₂/TiO₂ sometidas a calcinación se ha completado mediante su análisis por FT-IR. La Fig. 5.33 muestra los espectros de FT-IR para la familia de muestras (I)SiO₂/TiO₂-298 calcinadas a 723 K y 873 K. Estos espectros confirman que las muestras con alto contenido en Ti presentan la fase anatasa del TiO₂

(Pecharroman C. JAP-2003, Apéndice A). En efecto, el modo de vibración transversal de simetría E_u (262 cm⁻¹ y 435 cm⁻¹) de la anatasa se observa claramente en las películas delgadas con un contenido de Ti hasta un 85% cuando la muestra se calcina a 723 K, e incluso hasta el 70% cuando se calcina a 873K. Desde el 70% de Ti hasta el 10% aparecen tres bandas características en torno a 455 cm⁻¹ y 1075 cm⁻¹, correspondientes a modos de vibración de enlaces Si-O-Si y otra próxima a 940 cm⁻¹, correspondientes a los modos de vibración de enlaces Si-O-Ti. Por debajo del 10% de Ti la banda correspondiente al modo de vibración Si-O-Ti desaparece (940cm⁻¹). Este comportamiento es muy semejante al de las películas SiO₂/TiO₂ originales descrito en el apartado 5.4.2.

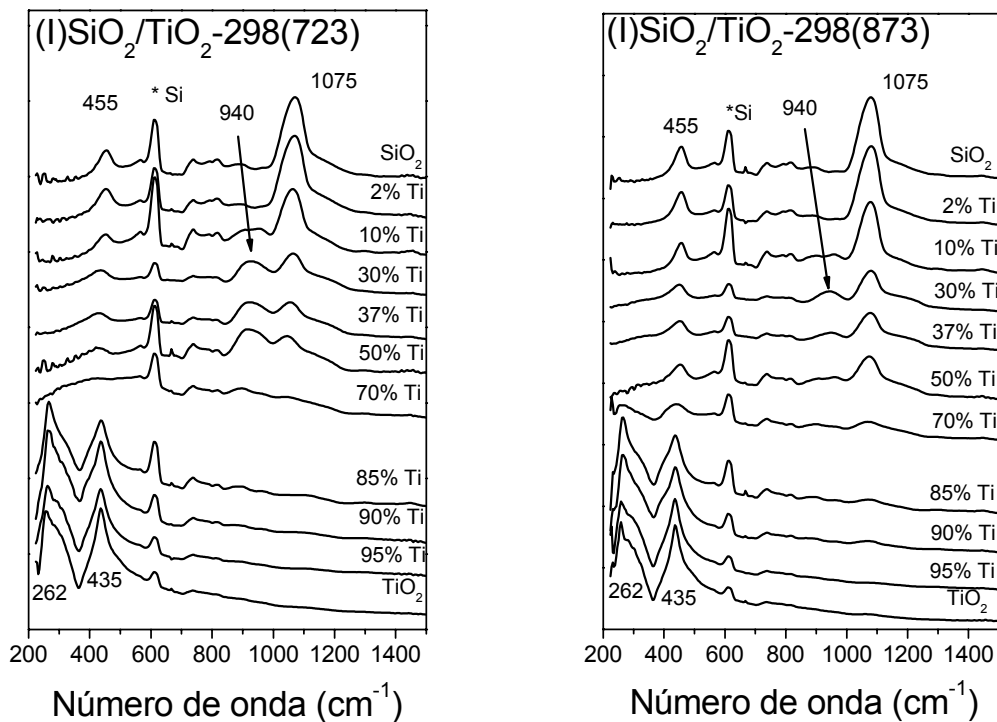


Fig. 5.33.- Espectros FT-IR de películas delgadas (I)SiO₂/TiO₂-298(723) (izquierda) y (I)SiO₂/TiO₂-298 (873) (derecha) con diferente concentración de Ti. La intensidad de los espectros se ha corregido según el espesor de las capas.

La Fig. 5.34 recoge los espectros de *FT-IR* para la familia de muestras (P)SiO₂/TiO₂-298 calcinadas a 723 K y 873 K. Los espectros FT-IR confirman las mismas tendencias obtenidas por *XRD* (Fig. 5.31). Es decir, sólo el TiO₂ puro es cristalino cuando las muestras se someten a calcinación a 723 K,

mientras que calcinar a 873 K las películas con un 90% y un 80% de Ti desarrollan la fase anatasa del TiO₂. Incluso la película (P)SiO₂/TiO₂-298(65)(873) presenta bandas correspondientes a los modos de vibración de la fase anatasa, aunque en este caso no muy bien definidos. Por otro lado, la evolución de la intensidad de las distintas bandas para estas muestras sigue una evolución muy semejante a la presentada en la Fig. 5.3 para la muestra (P)SiO₂/TiO₂-298 (sección 5.4.2).

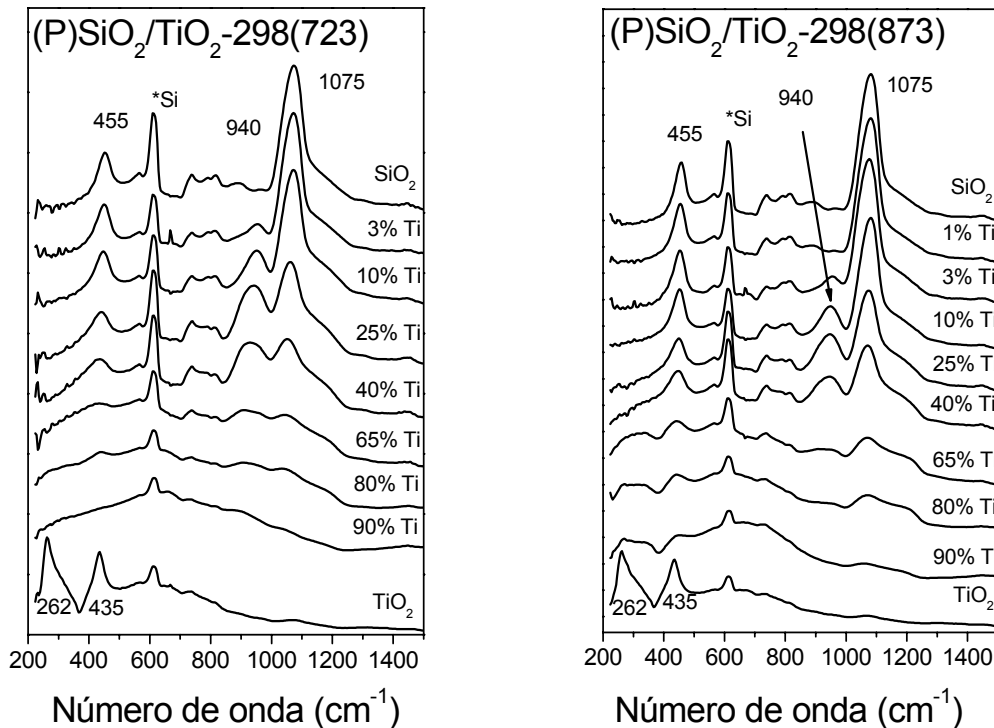


Fig. 5.34.- Espectros FT-IR de películas delgadas (P)SiO₂/TiO₂-298(723) (izquierda) y (P)SiO₂/TiO₂-298 (873) (derecha) con diferente concentración de Ti. La intensidad de los espectros se ha corregido según el espesor de las capas.

Un comportamiento análogo se presenta en las Figs. 5.35 para las muestras (P)SiO₂/TiO₂-523 calcinadas a 723 K y 873 K.

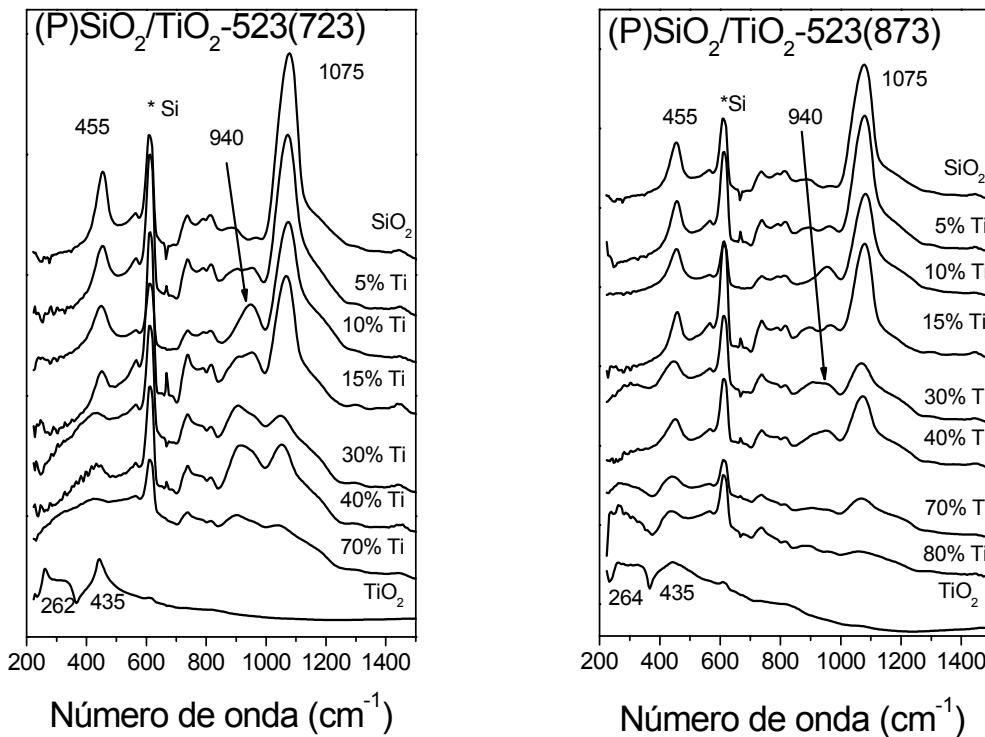


Fig. 5.35.- Espectros FT-IR de películas delgadas (P)SiO₂/TiO₂-523(723) (izquierda) y (P)SiO₂/TiO₂-523(873) (derecha) con diferente concentración de Ti. La intensidad de los espectros se ha corregido según el espesor de las capas.

Si en las series de espectros anteriores, se comparan las intensidades de la banda correspondiente a los modos de vibración Si-O-Ti ($\sim 940 \text{ cm}^{-1}$) de las muestras de composición intermedia (30-70% de Ti) tras ser calcinadas a 723 y 873 K, se observa que ésta disminuye en las muestras calcinadas a más alta temperatura. La Fig. 5.36 (izquierda) compara los espectros FT-IR de la muestra (I)SiO₂/TiO₂-298(50) a temperatura ambiente, calcinada a 723 K y a 873 K, observándose como a medida que aumenta la temperatura de calcinación la banda correspondiente al modo de vibración Si-O-Ti a $\sim 940 \text{ cm}^{-1}$ disminuye. Este hecho sugiere que a mayor temperatura de calcinación se favorece una cierta segregación de TiO₂ en estado amorfo, disminuyendo de este modo la concentración relativa de enlaces Ti-O-Si. Este comportamiento es común para los otros dos conjuntos de muestras, tal y como se pone de manifiesto en la Fig. 5.36 (centro y derecha). Otro hecho significativo de este conjunto de espectros es que, incluso tras calentar a 873 K, la banda a ~ 940

cm⁻¹ mantiene una cierta intensidad, un hecho que pone de manifiesto el mantenimiento de un cierto número de estructuras Si-O-Ti en estas muestras.

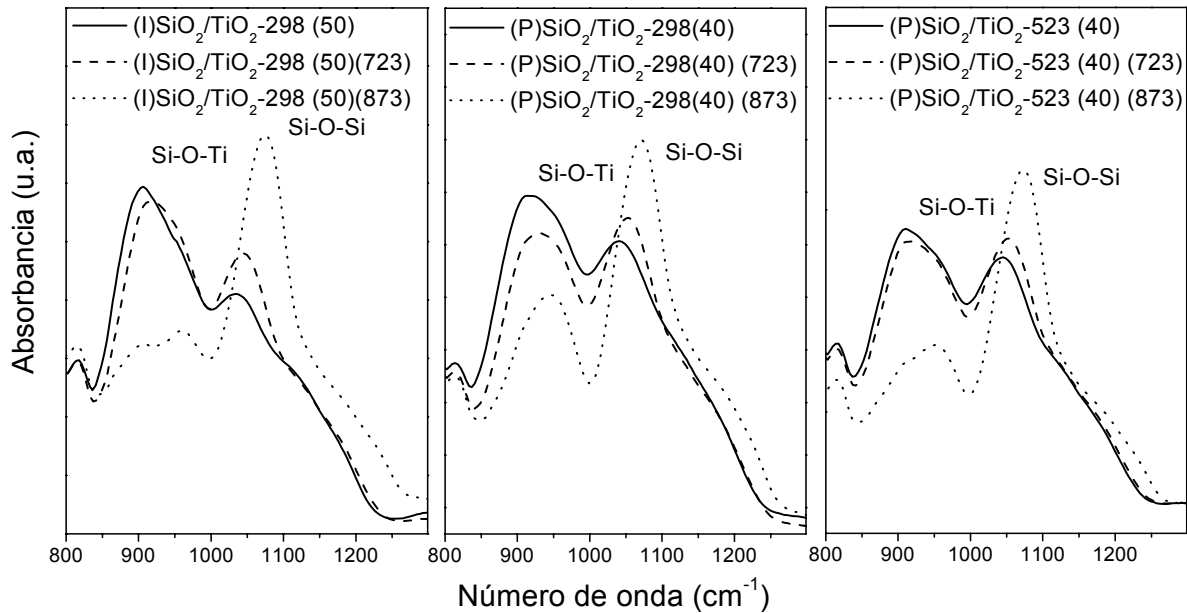


Fig. 5.36.- Espectros FT-IR que muestran el efecto de la calcinación para una película delgada de composición intermedia: (izquierda) (I)SiO₂/TiO₂-298; (centro) (P)SiO₂/TiO₂-298 y (derecha) (P)SiO₂/TiO₂-523.

5.4.6.2. Parámetros ópticos determinados por espectroscopia UV-vis y elipsometría.

El análisis de las propiedades ópticas de las películas delgadas calcinadas a diferentes temperaturas se ha realizado por espectroscopia *UV-vis* y por *espectroscopia elipsométrica*.

- *Espectroscopia UV-vis.*

Las Figs. 5.37-5.39 recogen los espectros *UV-vis* de las películas delgadas (I)SiO₂/TiO₂-298, (P)SiO₂/TiO₂-298, (P)SiO₂/TiO₂-523 con diferente concentración de Ti calcinadas a 723 K y 823 K. De estas figuras se deduce como pauta general que a medida que disminuye la cantidad de Ti en las muestras disminuye la amplitud de las oscilaciones y, por lo tanto, el índice de refracción de la película. En paralelo, el umbral de absorción se desplaza hacia

longitudes de onda más bajas (ultravioleta), es decir, aumentando el intervalo de la zona de energía prohibida entre la banda de valencia y conducción del material. Esta tendencia en **n** y **k** se puso también de manifiesto en las muestras originales antes de calcinar (sección 5.4.4).

Sin embargo, como hecho singular, cabe señalar en la Fig. 5.37 que los espectros de TiO₂ y SiO₂/TiO₂ con alto contenido en Ti presentan una menor transmisión en la zona visible del espectro. Este hecho debe asociarse a fenómenos de dispersión de luz (capítulo tres, Gracia F. L-2004). Dado que estas muestras son las que desarrollan la fase anatasa del TiO₂ podría ser que el incremento en el tamaño de partícula al calcinar sea la causa de la dispersión de luz y el consiguiente descenso aparente de la transmisión.

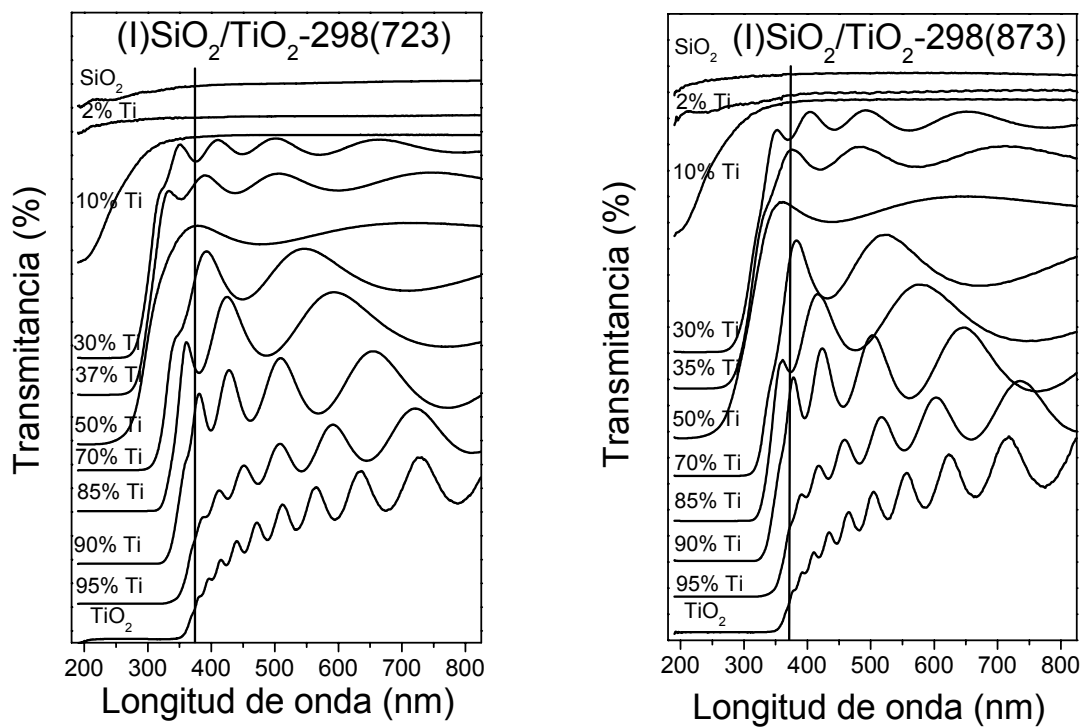


Fig. 5.37.- Espectros UV-vis de de películas delgadas (I)SiO₂/TiO₂-298(723) (izquierda) y (I)SiO₂/TiO₂-298(873) (derecha) con diferente concentración de Ti.

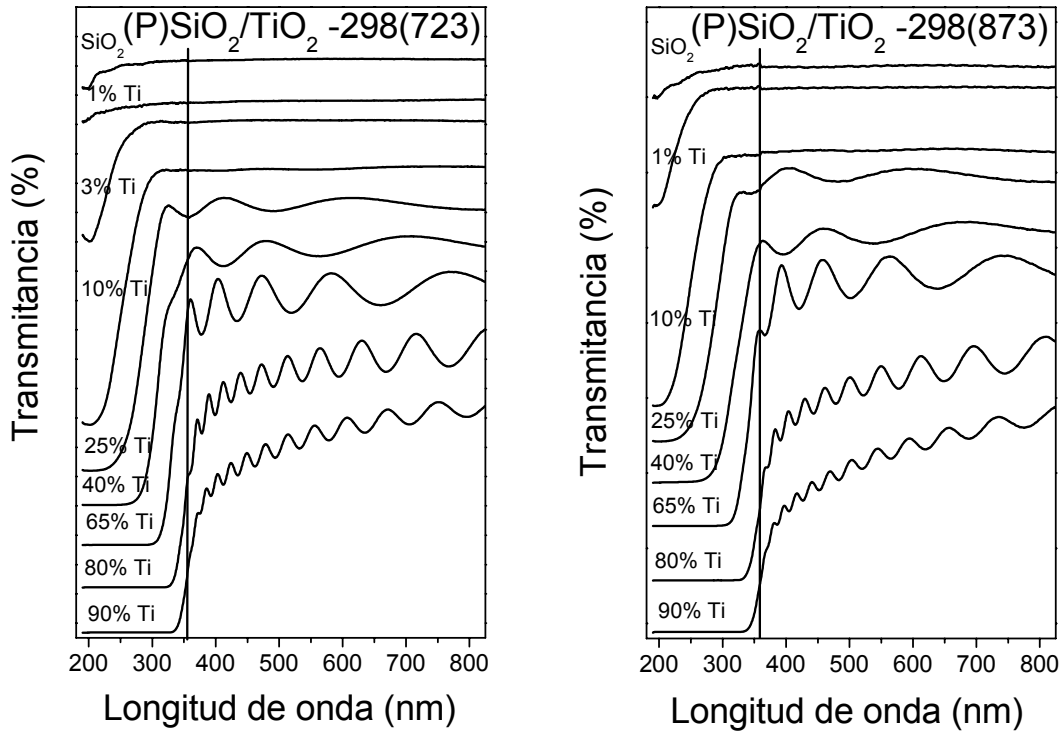


Fig. 5.38.- Espectros UV-vis de de películas delgadas $(P)SiO_2/TiO_2-298(723)$ (izquierda) y $(P)SiO_2/TiO_2-523(873)$ (derecha) con diferente concentración de Ti.

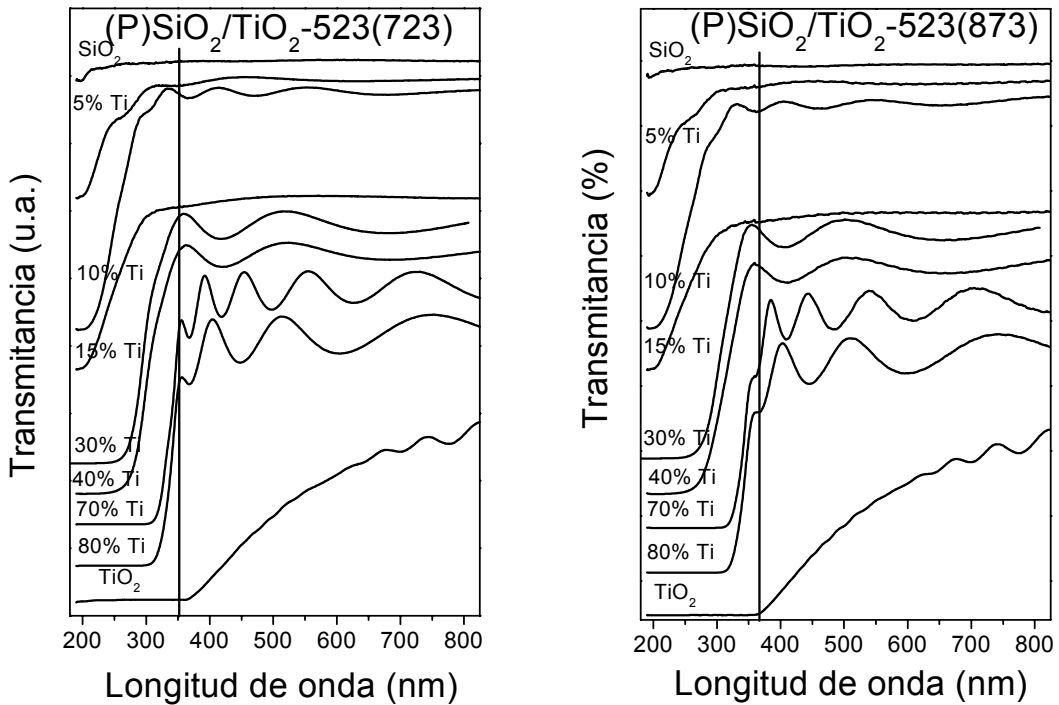


Fig. 5.39.- Espectros UV-vis de de películas delgadas $(P)SiO_2/TiO_2-523(723)$ (izquierda) y $(P)SiO_2/TiO_2-523(873)$ (derecha) con diferente concentración de Ti.

- Determinación de parámetros ópticos mediante espectroscopía Elipsométrica.

Los fenómenos de dispersión de luz, así como un espesor excesivamente pequeño (muy pocas oscilaciones) de muchas de las muestras que se presentan en esas figuras anteriores dificulta la utilización del método de Swanepoel (Swanepoel R. JP-1983) para la determinación del espesor y propiedades ópticas de las películas delgadas. Por estos dos motivos se decidió calcular el espesor e índice de refracción de las películas delgadas por *espectroscopía elipsométrica* ya que permite obtener datos más fiables. La Fig. 5.40 recoge la evolución del índice de refracción (**n**) y del coeficiente de extinción (**k**) para la familia de películas delgadas preparadas por IBICVD a temperatura ambiente, PECVD a temperatura ambiente y PECVD a 523 K, y todas ellas calcinadas posteriormente a 873K. Puesto que, por lo general, los valores de **n** de las muestras calcinadas a 723 K no difieren excesivamente de los valores de las muestras a temperatura ambiente, los mismos no se discutirán en esta memoria.

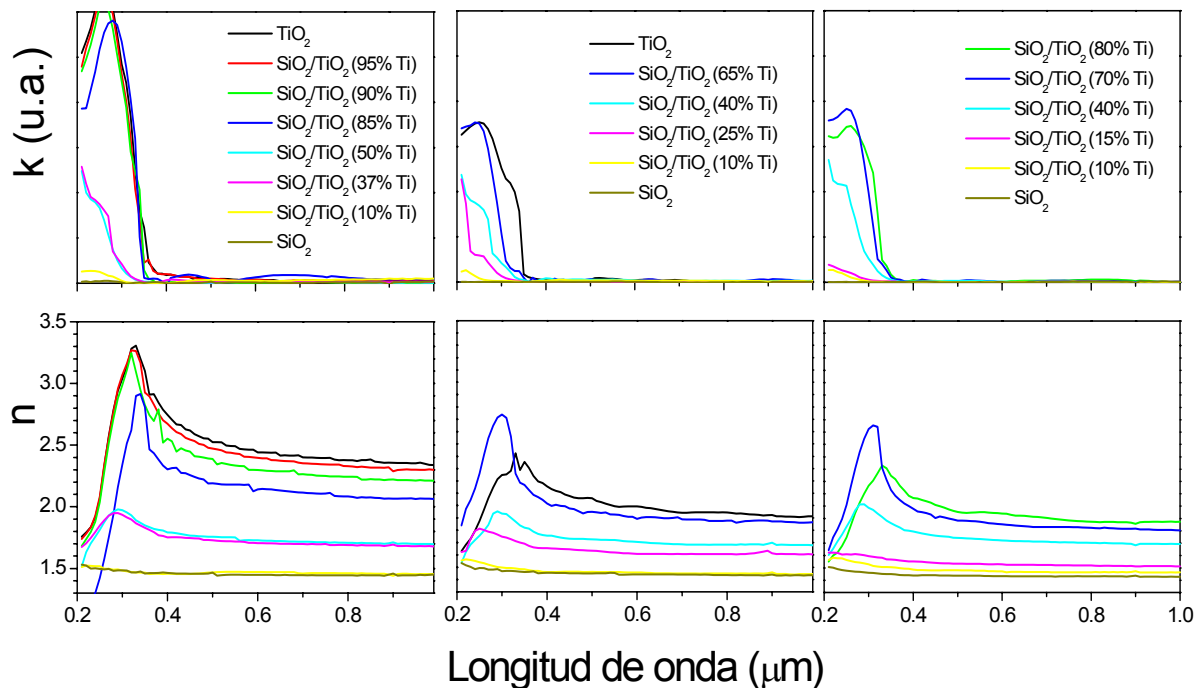


Fig. 5.40.- Representación de las funciones n y k frente a la longitud de onda determinada por elipsometría para la familia de muestras: (I)SiO₂/TiO₂-298(873); (centro) (P)SiO₂/TiO₂-298(873) y (derecha) (I)SiO₂/TiO₂-523(873).

De la Fig. 5.40 se deduce también que el índice de refracción aumenta con la cantidad de Ti, desplazándose el umbral de absorción hacia el visible. Nótese que para altos contenidos de Ti, especialmente para las muestras (I)SiO₂/TiO₂-298(873), la evolución del parámetro *k* es muy similar a la que presenta el TiO₂ puro. Este es un hecho que corrobora lo ya deducido por *XRD*, *FT-IR* y *UV-vis* en el sentido que el calentamiento provoca la segregación de TiO₂ en las muestras con alto contenido en Ti.

En la tabla 5.11 aparecen recogidos los valores de *n* y el espesor deducidos a partir de los espectros de elipsometría. Para las familias de películas delgadas (I)SiO₂/TiO₂-298(873) y (P)SiO₂/TiO₂-298(873) se observa un ligero descenso del espesor con respecto a las películas delgadas sin calcinar (Tabla 5.4), acompañado este efecto de un ligero aumento del índice de refracción (principalmente en las películas con alto contenido en Ti). Sin embargo, la familia de muestras (P)SiO₂/TiO₂-523(873) no presenta ningún efecto de compactación respecto a las muestras originales sin calcinar. Es decir, los valores de *n* y espesor tras calcinar las muestras que se han preparado calentando a 523 K durante la preparación (tabla 5.11) son prácticamente idénticos a los valores de las muestras originales (tabla 5.4).

Tabla 5.11.- Valores de n ($\lambda=550\text{nm}$) y espesor de las películas delgadas para los sistemas SiO₂/TiO₂ indicados calcinados a 873 K y determinados mediante espectroscopía elipsométrica.

Familia de muestras (I)SiO₂/TiO₂-298(873)	n ($\lambda=550\text{nm}$)	Espesor (Å)
TiO ₂	2.50	8000
95% Ti	2.43	6600
90% Ti	2.33	4000
85% Ti	2.18	3000
50% Ti	1.75	2100
37% Ti	1.71	4300
10% Ti	1.47	1500
SiO ₂	1.45	2300
(P)SiO₂/TiO₂-298(873)		
TiO ₂	2.00*	4300*
65% Ti	1.92	6300
40% Ti	1.71	3700
25% Ti	1.61	3300
10% Ti	1.46	4300
SiO ₂	1.45	2800
(P)SiO₂/TiO₂-523(873)		
80% Ti	1.95	3700
70% Ti	1.87	5300
40% Ti	1.73	2400
15% Ti	1.53	1300
10% Ti	1.48	4600
SiO ₂	1.44	2400

*dato de n y espesor del capítulo dos para una muestra calcinada a 623 K. El valor a 873 K no se puede aportar ya que la capa se deteriora.

A modo de resumen de toda la caracterización óptica anterior la Fig. 5.41 recoge la evolución de los valores de n de la tabla 5.10 para las muestras calcinadas. Si se comparan los valores en esta figura con los correspondientes a las muestras sin calcinar (Fig. 5.15) se pone de manifiesto que, con menos del 50% de Ti, se obtienen menores valores de n para las muestras sin calcinar. Por encima del 50% de Ti, las muestras (I)SiO₂/TiO₂-298(873) presentan valores de n muy elevados. De hecho, en la muestra de TiO₂ puro se observa un valor de n prácticamente igual que el del TiO₂ másico (2.55, Lee S.M. JVSTA-2000). Por otro lado, las muestras preparadas por PECVD mantienen un comportamiento lineal de aumento de n con la cantidad de Ti. Cabe resaltar que la película de TiO₂ puro preparada por PECVD disminuye su valor de n respecto a la muestra sin calcinar. Ello puede deberse a un aumento

en la porosidad de la misma como consecuencia de no calcinarla a 873 K, sino sólo a 623 K (tabla 5.11 y Fig. 5.41).

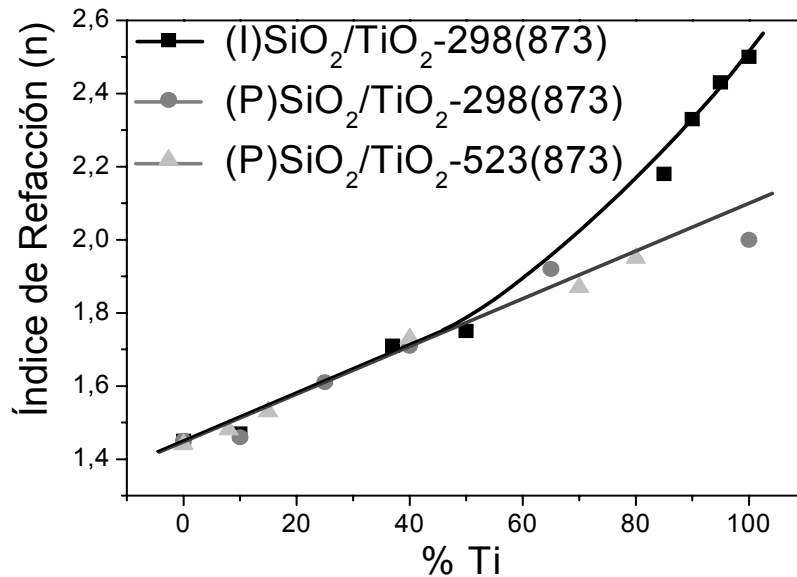


Fig. 5.41.- Evolución de los valores n a $\lambda = 550$ nm determinados por elipsometría frente al porcentaje de Ti en las capas para las familias de películas delgadas SiO₂/TiO₂ indicadas.

- *Determinación de la densidad.*

Las Figs. 5.42-5.44 presentan la evolución de la densidad de las películas delgadas SiO₂/TiO₂ calcinadas a 873 K en función de su contenido en Ti. Esta densidad se calcula como cociente entre los valores de espesor estimados por *XRF* o *RBS* y *elipsometría*. Los valores obtenidos se comparan con los calculados en la sección 5.4.3 para las muestras sin calcinar (Fig. 5.8). Asimismo, se incluyen en esta figura los valores de las evoluciones teóricas de la densidad másica estimados a partir de la composición de las muestras. Se pone de manifiesto que en las muestras preparadas a 298 K, tanto por IBICVD como por PECVD, el valor de densidad es mayor tras su calcinación. Por el contrario, las muestras preparadas a 523 K muestran valores muy similares de densidad antes y después de su calcinación.

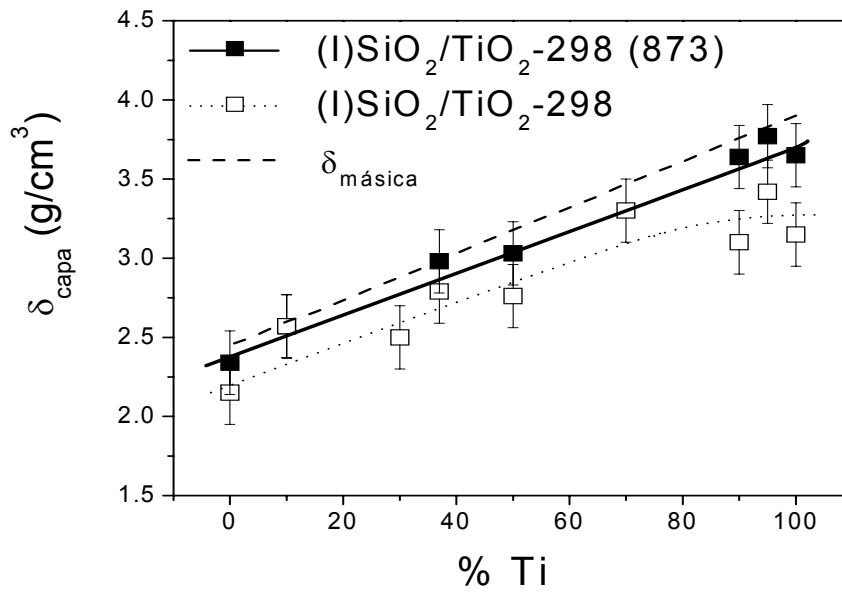


Fig. 5.42.- Evolución de los valores densidad en función del porcentaje de Ti para la familia de películas delgadas (I)SiO₂/TiO₂-298 (873) y (I)SiO₂/TiO₂-298. El valor de densidad teórica másica se incluye para comparar.

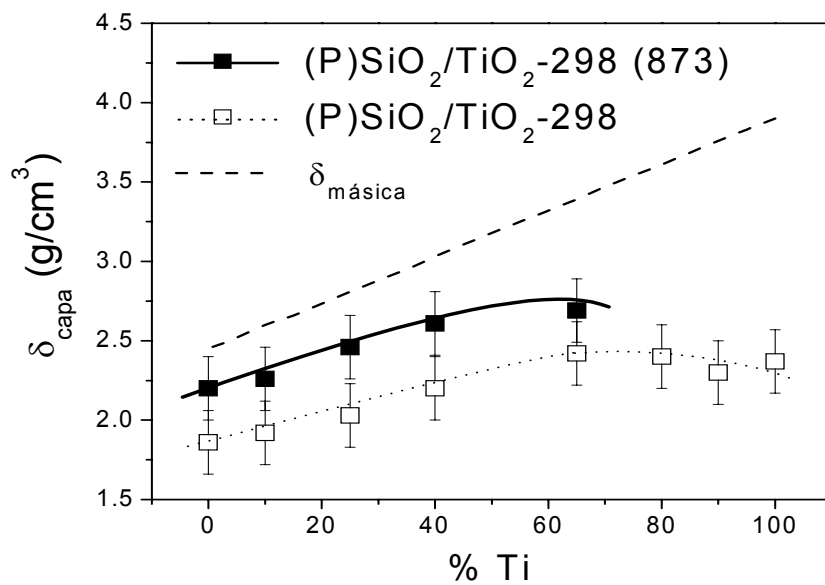


Fig. 5.43.- Evolución de los valores densidad en función del porcentaje de Ti para la familia de películas delgadas (P)SiO₂/TiO₂-298 (873) y (P)SiO₂/TiO₂-298. El valor de densidad teórica másica se incluye para comparar.

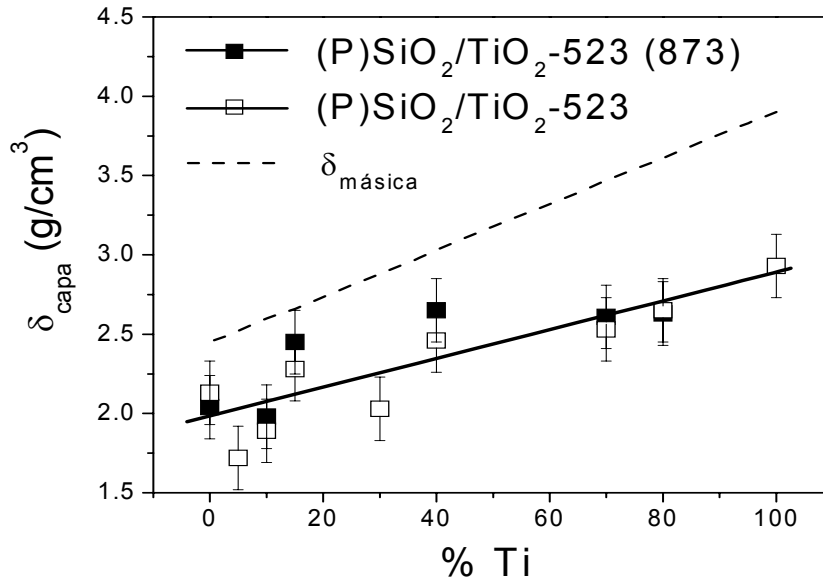


Fig. 5.44.- Evolución de los valores densidad en función del porcentaje de Ti para la familia de películas delgadas (P)SiO₂/TiO₂-523 (873) y (P)SiO₂/TiO₂-523. El valor de densidad teórica másica se incluye para comparar.

Estas tendencias de aumento de la densidad con la calcinación de las muestras a más alta temperatura está acuerdo con un incremento de la compactación y con la obtención de valores de índice de refracción mayores si se comparan con los correspondientes a las muestras originales (Figs. 5.8 y 5.15).

5.4.6.3 Caracterización electrónica.

El análisis de las propiedades electrónicas de las películas delgadas calcinadas se ha abordado mediante espectroscopía de fotoemisión de rayos X (XPS), evaluando el parámetro Auger (α') de cada una de las películas delgadas correspondiente a las tres familias de muestras [(I)SiO₂/TiO₂-298; (P)SiO₂/TiO₂-298 y (P)SiO₂/TiO₂-523] calcinadas a 873 K. También fue abordado el estudio de las propiedades electrónicas de las muestras calcinadas a menor temperatura (723K). Sin embargo, no se muestran los resultados obtenidos en este caso puesto que no aportan diferencias significativas respecto a las muestras originales.

La calcinación a 873 K produce cambios significativos tanto en el valor de energía de enlace del Ti 2*p* y del Si 2*p*, así como en el valor de energía cinética del Ti *LMV* y del Si *KLL*. A partir de estos valores se puede determinar los valores de α'_{Ti} y del α'_{Si} para las muestras calcinadas a 873 K y compararlos con el valor de las muestras originales. Un estudio de la evolución de α'_{Ti} y de α'_{Si} permitirá obtener una información sobre la polarizabilidad de estos átomos en función de su entorno químico y relacionar los posibles cambios eventuales de segregaciones de fase al calcinar las muestras.

- *Evolución de los picos de fotoemisión y parámetro Auger.*

Las Figs. 5.45-5.47 presentan la evolución de los espectros de fotoelectrones del Si 2*p*, Ti 2*p* y O 1*s* y la evolución de los picos Auger del Si *KLL*, Ti *LMV* y O *KLL* para las películas delgadas (I)SiO₂/TiO₂-298(873), (P)SiO₂/TiO₂-298(873) y (P)SiO₂/TiO₂-523(873). La calcinación a la más alta temperatura provoca cambios en la composición superficial de cada una de las películas delgadas, refiriéndose los espectros a esta nueva composición.

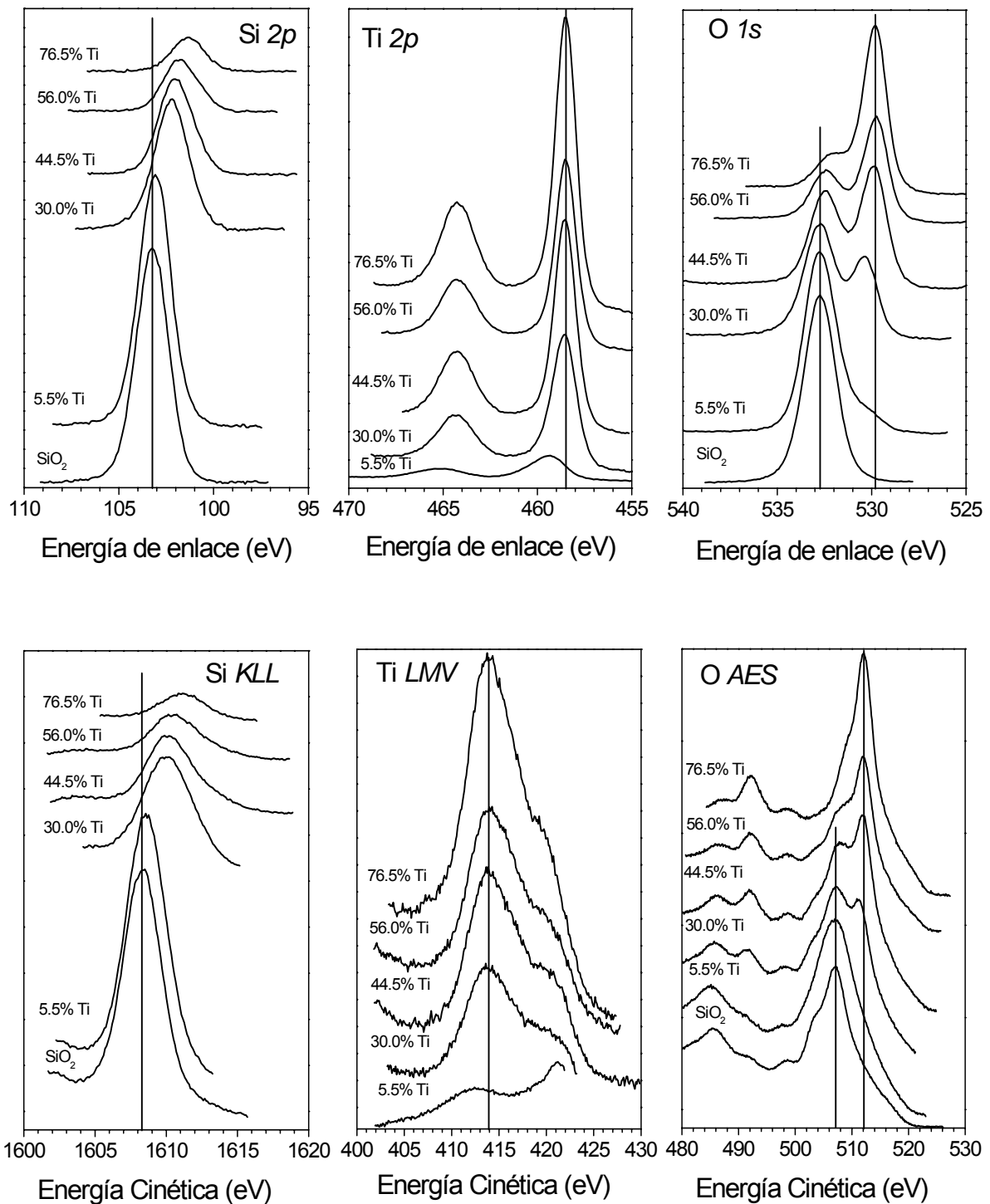


Fig. 5.45.- Evolución del pico de fotoemisión del Si 2p, Ti 2p y O 1s (arriba) y del pico Auger del Si KLL, Ti LMV y O AES medidos mediante XPS para la familia de muestras (I)SiO₂/TiO₂-298 (873).

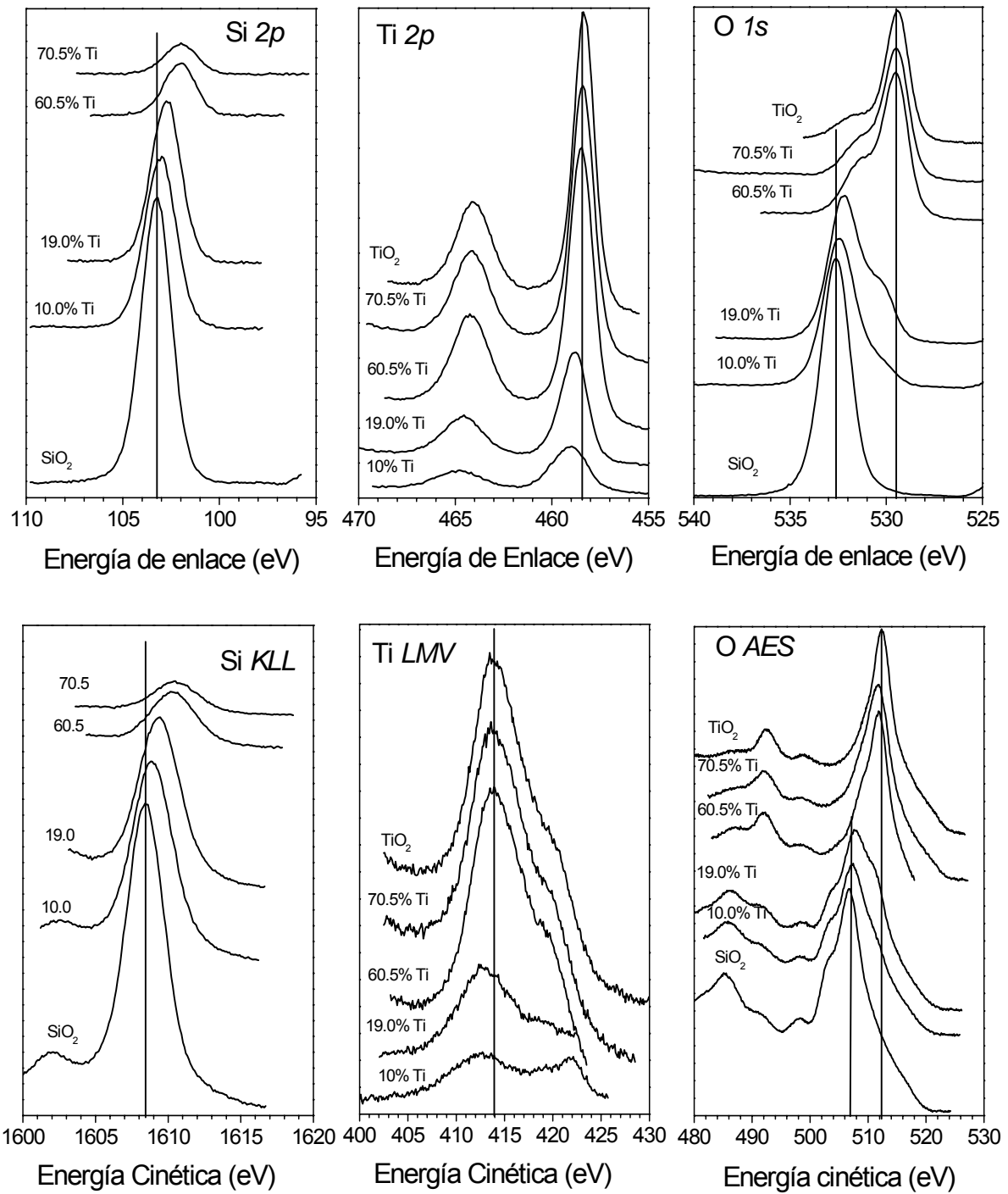


Fig. 5.46.- Evolución del pico de fotoemisión del Si 2p, Ti 2p y O 1s (arriba) y del pico Auger del Si KLL, Ti LMV y O AES medidos mediante XPS para la familia de muestras (P)SiO₂/TiO₂-298 (873).

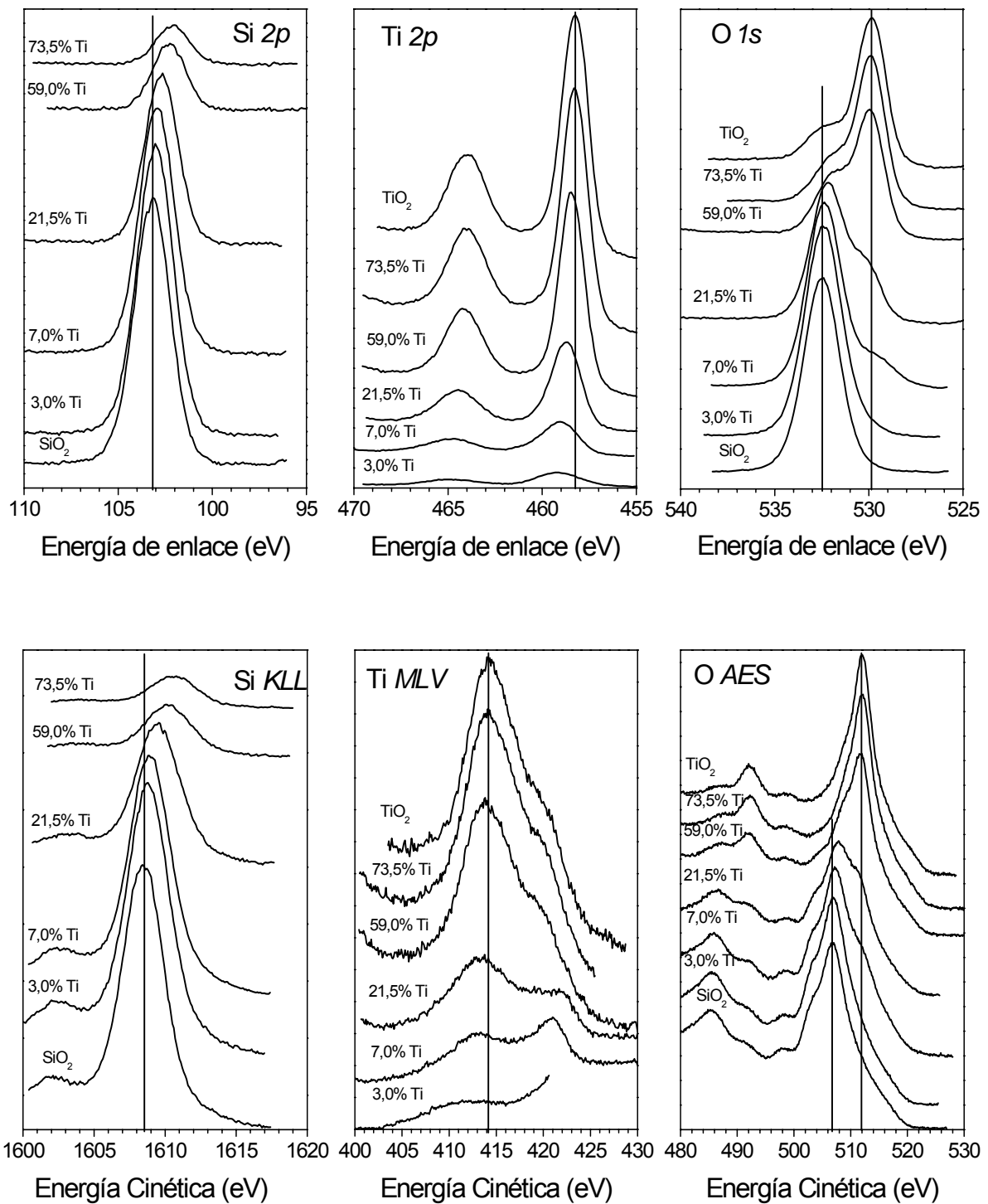


Fig. 5.47.- Evolución del pico de fotoemisión del Si 2p, Ti 2p y O 1s (arriba) y del pico Auger del Si KLL, Ti LMV y O AES medidos mediante XPS para la familia de muestras (P)SiO₂/TiO₂-523 (873).

En general, el patrón de la evolución de los picos de fotoelectrones, y Auger para el conjunto de muestras calcinadas a 873 K difiere del observado las muestras originales (sección 5.4.5). Así, la serie de espectros espectro O 1s se caracterizan ahora por la aparición de dos picos bien diferenciados, especialmente para las muestras de composición intermedia del sistema (I)SiO₂/TiO₂-298 (873). En este caso es evidente la superposición de un pico en torno a 529.7±0.2 eV correspondiente a la energía de enlace del O 1s en películas delgadas de TiO₂ y otro pico aproximadamente a 532.6±0.2 eV correspondiente a la energía de enlace del O 1s en capas de SiO₂. En las muestras de composición intermedia preparadas por PECVD [(P)SiO₂/TiO₂-298 (873) y (P)SiO₂/TiO₂-523 (873)] esta banda aparece como un hombro fácilmente distinguible. No obstante, para muestras (P)SiO₂/TiO₂-298(19)(873) y (P)SiO₂/TiO₂-523(21.5)(873), se obtiene un valor de EE ligeramente menor del valor correspondiente al O 1s en el SiO₂, lo que sería una evidencia de que, aún para estas composiciones, pudiera existir entornos donde el O estuviera unido al Ti y al Si. Por otro lado, la banda correspondiente a moléculas de H₂O y/o OH⁻ (532.2 eV) prácticamente desaparece de los espectros, observándose solamente en las muestras de TiO₂ puro que, según se ha visto previamente, siguen manteniendo un cierto grado de porosidad.

En la Fig. 5.48 se muestra esta evolución de los valores de energía de enlace para el Ti 2p y el Si 2p para las películas delgadas (I)SiO₂/TiO₂-298 (873), (P)SiO₂/TiO₂-298 (873) y (P)SiO₂/TiO₂-523 (873). Considerando los tres sistemas globalmente las variaciones máximas de ΔEE (Ti 2p_{3/2}) y ΔEE(Si 2p) fueron de 1.1 y 1.9 eV, respectivamente.

La evolución de la energía de enlace de los picos de fotoelectrones del Si 2p y del Ti 2p para las muestras SiO₂/TiO₂ calcinadas a 873 K es diferente que para las muestras originales. En el caso del pico de Ti 2p su valor permanece constante para el valor típico del Ti 2p_{3/2} en el TiO₂ (458.4±0.2 eV) hasta una composición en torno al 30 %Ti. Por debajo de este valor se observa un desplazamiento hacia valores de EE mayor [459.6±0.3 eV eV es el máximo desplazamiento observado para la muestra (I)SiO₂/TiO₂-298 (5.5% Ti)(873)]. Por otro lado, el valor de EE del Si 2p se desplaza continuamente a lo largo de

todo el rango de concentraciones desde un valor de 103.2±0.2 eV, en las películas de SiO₂ puro, hasta un valor en torno a 101.3±0.2 eV para la película (I)SiO₂/TiO₂-298 (76.6% Ti)(873).

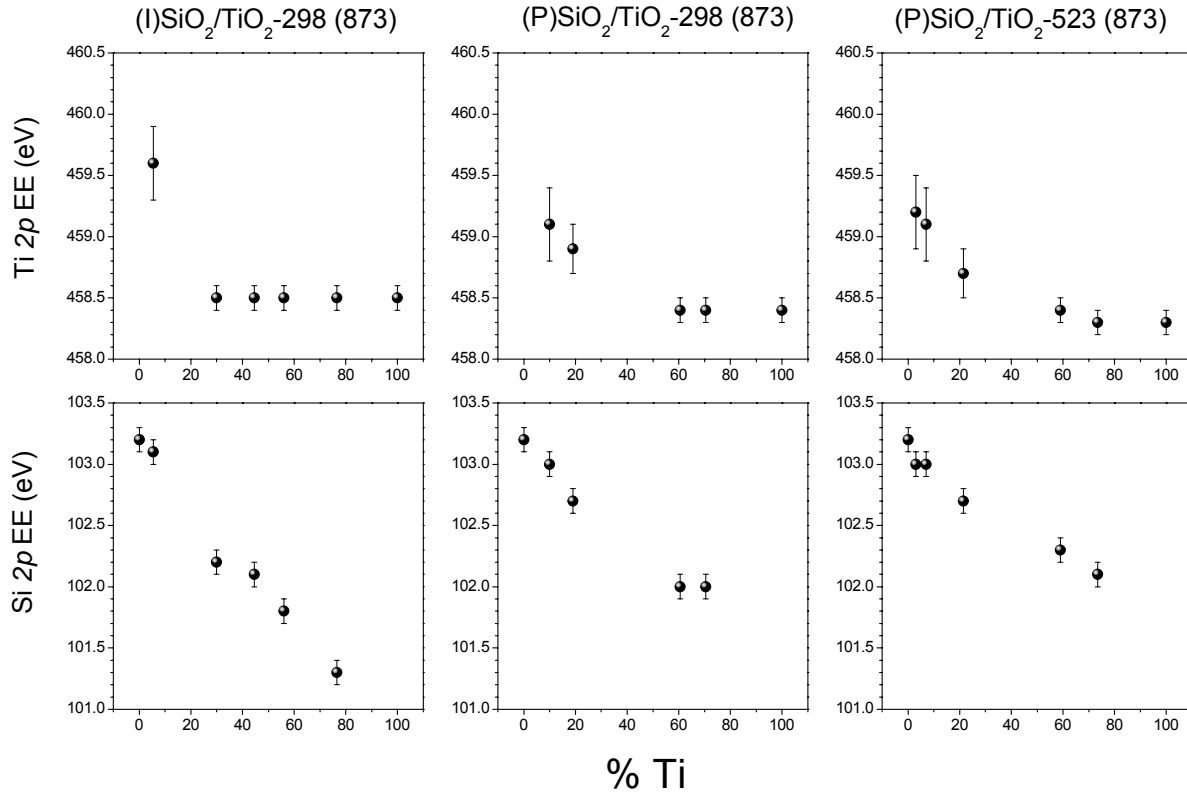
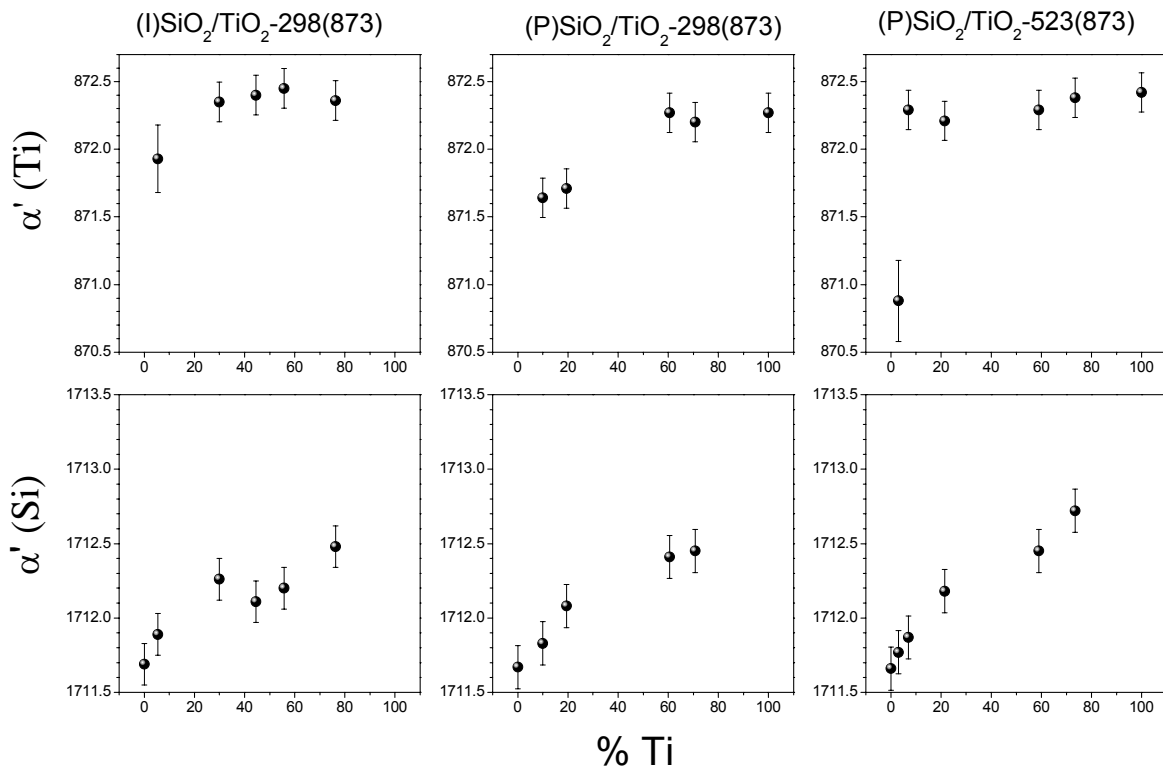


Fig. 5.48.- Evolución de los valores de EE del Ti 2p y Si 2p función de la concentración de Ti para la familia de muestras: (Izquierda) (I)SiO₂/TiO₂-298 (873), (centro) (P)SiO₂/TiO₂-298 (873) y (derecha) (P)SiO₂/TiO₂-523 (873).

A partir de las Figs. 5.45-5.48 se puede determinar el valor del parámetro Auger del Ti (α'_{Ti}) y del Si (α'_{Si}) para cada una de las películas delgadas calcinadas a 873 K. La Fig. 5.49 muestra cómo evoluciona este parámetro tanto para el Si como el Ti en las tres familias de muestras calcinadas 873 K. La evolución de dichos parámetros difiere significativamente del mostrado anteriormente para las muestras originales (sección 5.4.5, Fig. 5.20). En este caso la evolución del α'_{Ti} mantiene un valor constante (similar al α'_{Ti} en el TiO₂, 872.4±0.2 eV) a lo largo de un amplio rango de concentraciones, especialmente en el sistema (P)SiO₂/TiO₂-523(873). Para bajas concentraciones de Ti el valor del α'_{Ti} desciende de forma acusada, especialmente en la muestra (P)SiO₂/TiO₂-523 (3% Ti)(873) cuyo valor se

encuentra aproximadamente a 870.8 ± 0.3 eV. De esta manera, considerando los tres sistemas, la máxima variación de $\Delta\alpha'_{Ti}$ está en torno a -1.6 eV.

El comportamiento del α'_{Si} es diferente que del α'_{Ti} ya que el parámetro Auger del Si aumenta continuamente para todo el rango de concentraciones desde el valor típico del SiO₂ (1711.7 ± 0.2 eV) hasta un máximo de 1712.7 ± 0.2 eV en la muestra (P)SiO₂/TiO₂-523 (73.5% Ti)(873). En este caso, el valor máximo encontrado para este sistema es bastante inferior al encontrado para los sistemas de muestras sin calcinar (Fig. 5.20). De esta manera, considerando los tres sistemas globalmente, la $\Delta\alpha'_{Si}$ máxima está en torno a -1.0 eV.



5.49.- Evolución del parámetro Auger del Ti (α'_{Ti} , arriba) y del Si (α'_{Si} , abajo) en función de la concentración de Ti para la familia de muestras: (Izquierda) (I)SiO₂/TiO₂-298 (873), (centro) (P)SiO₂/TiO₂-298 (873) y (derecha) (P)SiO₂/TiO₂-523 (873).

- Espectros de fotoemisión de la banda de valencia.

Las Figs. 5.50-5.52 (izquierda) recogen la evolución de los espectros de fotoemisión de la banda de valencia para las películas delgadas (I)SiO₂/TiO₂-

298 (873), (P)SiO₂/TiO₂-298 (873) y (P)SiO₂/TiO₂-523 (873), respectivamente. Para las muestras SiO₂/TiO₂ calcinadas a 873 K se observa que se mantiene la forma de la banda de valencia típica del TiO₂ hasta una composición en torno al 30% en Ti. A medida que la composición en Ti disminuye, la intensidad de esta banda va disminuyendo, especialmente por la parte correspondiente a la zona del orbital O 2p (Ti 3d) tipo π no-enlazante que aparece en torno a 4 eV (Sanjinés R. JAP-1994; Diebold U. PRB-1994; Zhang Z. PRB-1991). Para las muestras con un contenido en Ti inferior al 30% la forma de su espectro es más semejante al del SiO₂ (comparar con los datos de la sección 5.4.5 y las Figs. 5.21-5.23). En la parte de la derecha de estas tres figuras se muestra cómo evoluciona la distancia al cero de energía de enlace en función de su contenido en Ti. De estas figuras se deduce que para bajos contenidos en Ti la distancia al cero de EE va aumentando a medida que disminuye el contenido en Ti. Sin embargo, lo más significativo es que para las muestras con alto contenido en Ti apenas si hay variación alguna.

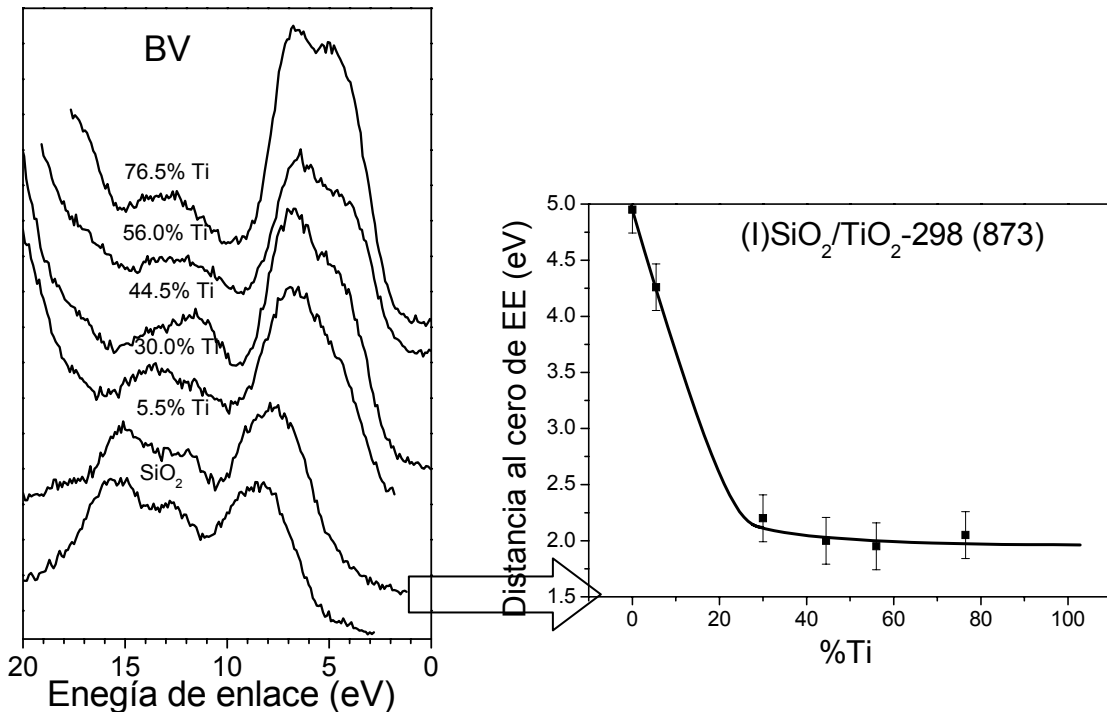


Fig. 5.50.- (izquierda) Espectro de fotoemisión de la banda de valencia de películas delgadas (P)SiO₂/TiO₂-523 (873). (derecha) Determinación de la distancia al cero de EE a partir del espectro VB.

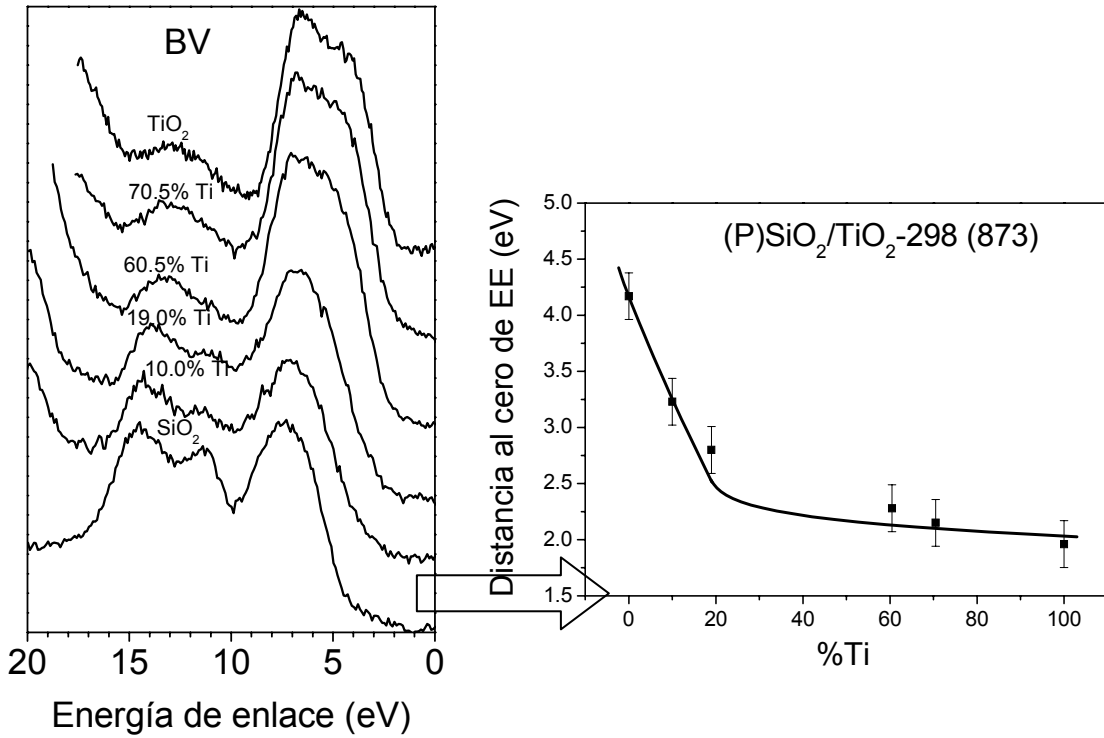


Fig. 5.51.- (izquierda) Espectro de fotoemisión de la banda de valencia de películas delgadas (P)SiO₂/TiO₂-523 (873). (derecha) Determinación de la distancia al cero de EE a partir del espectro VB.

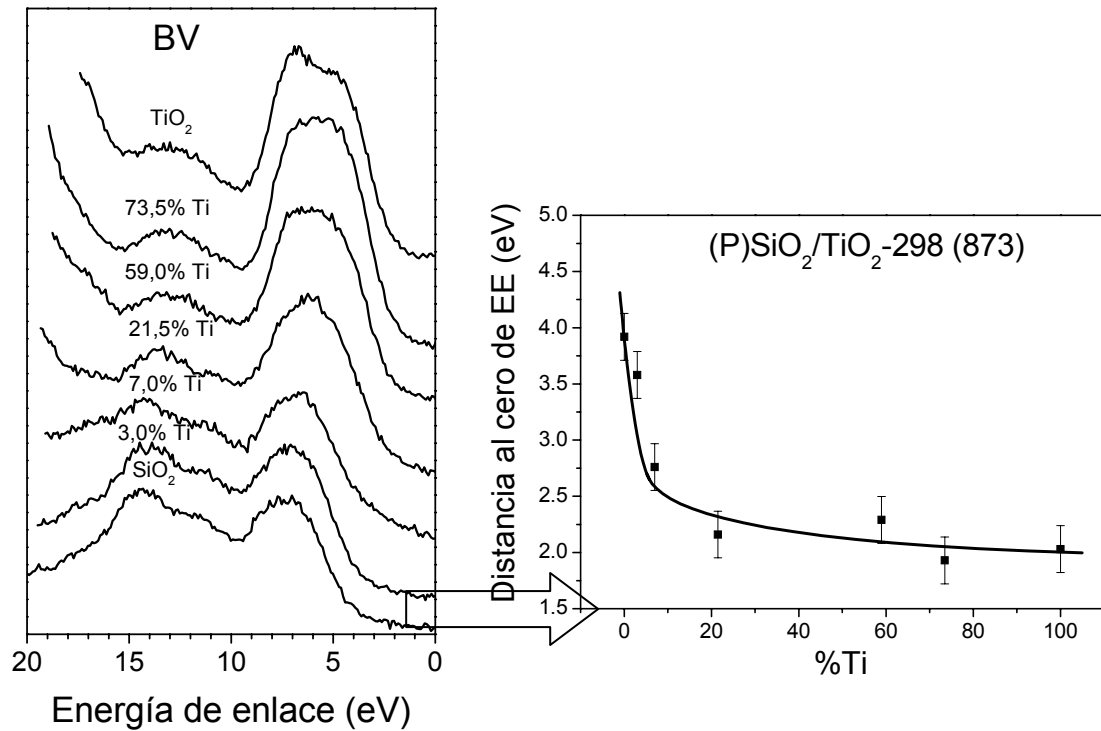


Fig. 5.52.- (izquierda) Espectro de fotoemisión de la banda de valencia de películas delgadas (P)SiO₂/TiO₂-523 (873). (derecha) Determinación de la distancia al cero de EE a partir del espectro VB.

- Espectros de pérdidas de energía de electrones en reflexión (REELS).

Por último, las películas delgadas SiO₂/TiO₂ (873) también se han estudiado mediante REELS, usando un haz de electrones primarios de 1000 eV. La Fig. 5.53 muestra los espectros REELS de las películas delgadas SiO₂/TiO₂ (873) de las familias de muestras (I)SiO₂/TiO₂-298(873), (P)SiO₂/TiO₂-298(873) y (P)SiO₂/TiO₂-523(873), (para comparar ver sección 5.4.5 y lo que allí se discute).

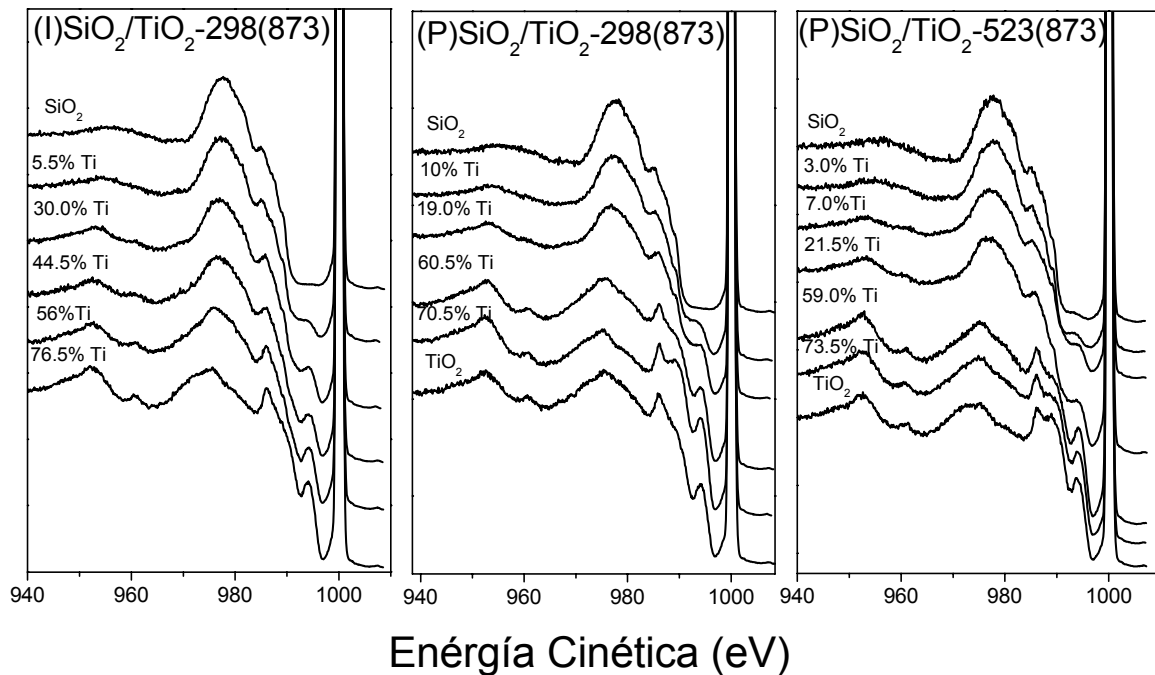


Fig. 5.53.- Espectros REELS de las películas delgadas: (izquierda) (I)SiO₂/TiO₂-298 (873); (centro) (P)SiO₂/TiO₂-298 (873) y (derecha) (P)SiO₂/TiO₂-523 (873).

A los espectros de la Fig. 5.53 también se les ha sustraído el fondo de dispersión múltiple (Tougaard PRB-1987) con el fin de obtener la función $\lambda K(E_0, h\omega)$ que representa la pérdida de energía $h\omega$ en un proceso de dispersión inelástica por parte de un electrón de energía E_0 . En la Fig. 5.54 se muestra la evolución de las funciones $\lambda K(E_0, h\omega)$ obtenidas para las distintas muestras. Los valores de pérdidas de energía de las bandas asignadas en la bibliografía se reproducen para estos materiales (ver sección 5.4.5, Lassaletta G. JPQ-1995; Bart F. SS-1994). Lo más interesante de la Fig. 5.54 es la

presencia de dos umbrales de absorción definidos, incluso, cuando el contenido en Ti es pequeño. Esto sugiere la presencia de fases separadas en las muestras con dos umbrales de absorción diferentes para cada fase.

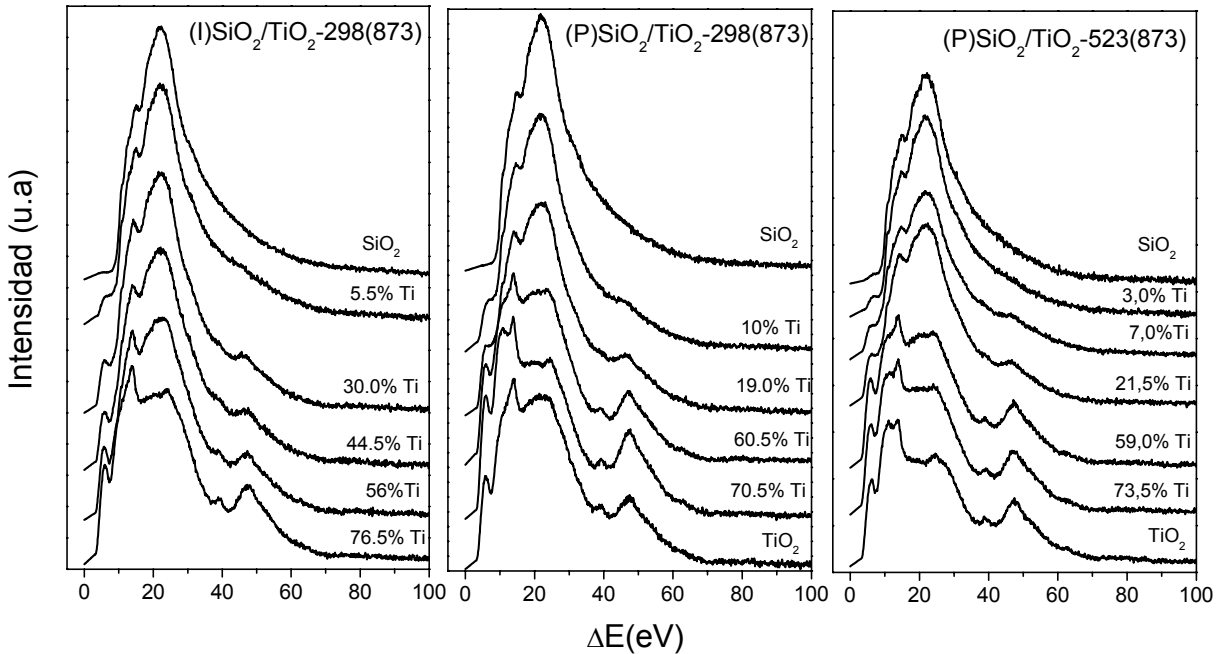


Fig. 5.54.- Espectros $\lambda K(E_0, \Delta E)$ (a partir de los *REELS* normalizados, Fig. 5.54) correspondientes a las siguientes películas delgadas: (izquierda) (I)SiO₂/TiO₂-298 (873); (centro) (P)SiO₂/TiO₂-298 (873) y (Derecha) (P)SiO₂/TiO₂-523 (873).

Para estas muestras [(I)SiO₂/TiO₂-298 (873), (P)SiO₂/TiO₂-298 (873) y (P)SiO₂/TiO₂-523 (873)] también se ha determinado la densidad electrónica a través de la energía del plasmón de volumen (E_p) y la zona de energía prohibida (E_g) de forma similar a las muestras originales.

En la tabla 5.12 se recoge la evolución de la energía del plasmón y de la densidad (considerando la teoría de electrones libres, Kittel 1995; Tanuma SIA-1991) para cada una de las muestras en los tres sistemas SiO₂/TiO₂ (873) considerados. Los valores de densidad disminuyen a medida que lo hace la cantidad de Ti en las capas, observándose un descenso mucho más brusco en la zona de mayor porcentaje en Ti.

Tabla 5.12.- Valores de densidad electrónica (δ), energía del plasmón (E_p) y zona de energía prohibida (E_g) para las capas calcinadas a 873 K.

Muestra	E_p (eV)	δ (g/cm ³)	E_g (eV)
(I)SiO ₂ /TiO ₂ -298 (76.5%Ti)(873)	23.9	3.24	3.31
(I)SiO ₂ /TiO ₂ -298(56% Ti)(873)	23.2	2.88	3.31
(I)SiO ₂ /TiO ₂ -298(44.5%Ti)(873)	22.2	2.56	3.31
(I)SiO ₂ /TiO ₂ -298(30% Ti)(873)	22.2	2.45	3.31/8.19
(I)SiO ₂ /TiO ₂ -298(5.5%Ti)(873)	22.2	2.27	3.31/8.71
(I)SiO ₂ -298 (873)	22.2	2.22	9.19
TiO ₂ -298 (873)	24.2	3.53	3.41
(P)SiO ₂ /TiO ₂ -298(70.5%Ti)(873)	24.3	3.29	3.41
(P)SiO ₂ /TiO ₂ -298(60.5%Ti)(873)	23.7	3.05	3.37
(P)SiO ₂ /TiO ₂ -298(19%Ti)(873)	22.0	2.32	3.41/8.20
(P)SiO ₂ /TiO ₂ -298(10%Ti)(873)	22.0	2.26	3.70/8.70
(P)SiO ₂ -298 (873)	22.2	2.22	9.11
(P)TiO ₂ -523 (873)	24.4	3.59	3.39
(P)SiO ₂ /TiO ₂ -523(73.5%Ti) (873)	24.2	3.30	3.31
(P)SiO ₂ /TiO ₂ -523(59% Ti)(873)	24.2	3.17	3.31
(P)SiO ₂ /TiO ₂ -523(21.5%Ti)(873)	22.0	2.35	3.31/8.71
(P)SiO ₂ /TiO ₂ -523(7%Ti) (873)	22.0	2.24	3.31/8.79
(P)SiO ₂ /TiO ₂ -523(3%Ti) (873)	22.0	2.21	4.00/9.02
(P)SiO ₂ -523 (873)	22.0	2.19	9.16

La tabla 5.12 también recoge los valores de la zona de energía prohibida (E_g) para las películas delgadas (I)SiO₂/TiO₂-298 (873), (P)SiO₂/TiO₂-298 (873) y (P)SiO₂/TiO₂-523 (873) (Figs. 5.53) determinados como la distancia, en eV, entre el pico elástico y el comienzo de la zona de pérdida de energía de electrones en los espectros.

La Figs. 5.55 y 5.56 muestran gráficamente la evolución de la densidad determinada a partir de los espectros REELS y de la zona de energía prohibida de los valores recogidos en la tabla 5.12, respectivamente.

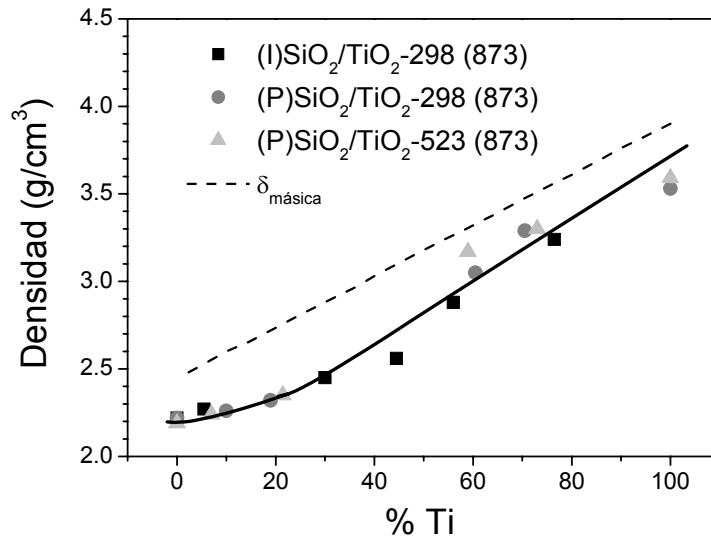
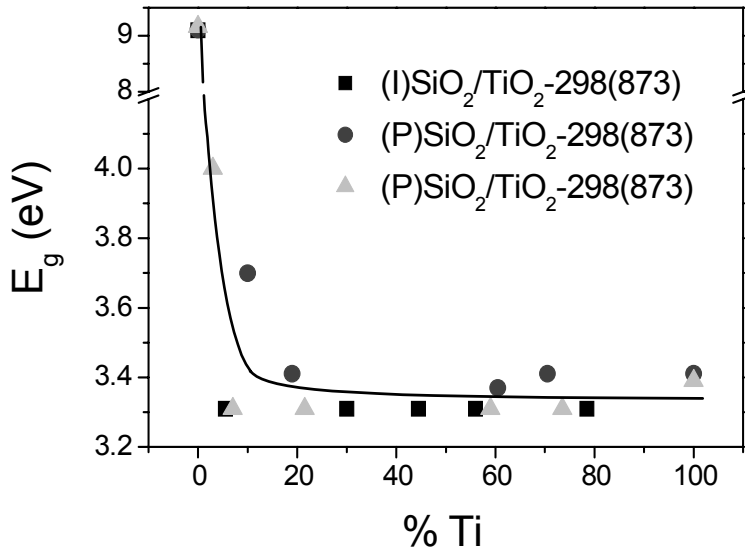


Fig. 5.55.- Representación gráfica de la evolución de la densidad electrónica de los valores de la tabla 5.12.



5.56.- Evolución de E_g frente a la cantidad de Ti calculado a partir de RELLS a 1000eV para la familia de muestras indicada.

Prácticamente en todos los espectros, se observa que el comienzo del umbral de pérdidas de energía de electrones es el mismo para todas las muestras (3.3±0.1 eV), correspondiendo a la zona de energía prohibida típica del TiO₂. Cuando la cantidad de Si aumenta se distingue claramente otro umbral de pérdidas de energía en torno a 8.5-9 eV correspondiente a la zona de energía prohibida del SiO₂. La aparición de estos dos umbrales es una indicación adicional sobre la existencia de fases separadas en las muestras calcinadas.

5.5 DISCUSIÓN

En la exposición de resultados de la sección anterior se han discutido ya algunas de las características más relevantes de las distintas familias de muestras SiO₂/TiO₂. En consecuencia, en esta sección se darán por justificados muchos de los hechos que describen nuestras muestras, centrandó esta discusión exclusivamente en aquellos aspectos más singulares y que requieren un análisis teórico más específico en relación con los datos existentes en la bibliografía para sistemas similares.

5.5.1 Estructura y Homogeneidad de las películas delgadas SiO₂/TiO₂.

Todas las muestras originales fueron amorfas (Figs. 5.3), con la excepción de las capas de TiO₂ puras preparadas calentando el portamuestras, que presentaban la fase anatasa del TiO₂ (Figs. 5.3, sección 3.4.3 Fig. 3.13). Los espectros FT-IR (Figs. 5.33-5.35) y los diagramas XRD (Figs. 5.30-5.32) de las películas delgadas calcinadas con alto contenido en Ti ponen de manifiesto la segregación de TiO₂ como fase anatasa a T^a de calcinación > 723 K, especialmente en las muestras preparadas por IBICVD (Figs. 5.30 y 5.33). Este comportamiento está de acuerdo parcialmente con los experimentos de Lauroche y col. (Larouche S. JVSTA-2004), quienes tras calcinar a 673 K durante 4 horas películas de SiO₂/TiO₂ observaron picos de difracción del TiO₂ cristalino. Cuando nuestras películas delgadas SiO₂/TiO₂ preparados por diferentes métodos (IBICVD y PECVD) y a diferentes temperaturas, se calcinaron durante 3 horas tanto a 723 K como a 873 K, los diagramas de XRD (Figs. 5.30-5.32) y los espectros de FT-IR (Figs. 5.33-5.35) ponen de manifiesto la segregación de la fase anatasa del TiO₂. Sin embargo, los diagramas de difracción de las muestras estudiadas por Lauroche y col. corresponden a mezclas de fase anatasa y rutilo (incluso para películas delgadas de TiO₂ puro). Este resultado no concuerda con los obtenidos con nuestras películas SiO₂/TiO₂, y de TiO₂, las cuales como ya se ha visto en el capítulo 3 (sección 3.4.3 Figs. 3.15 y 3.16), necesitan de temperaturas entre 1073 y 1273 K para

empezar a cristalizar como rutilo. Es probable que el grado de cristalización dependa de las condiciones de preparación y de las características del sustrato. Larouche utiliza el mismo sustrato que el utilizado en nuestro caso (Si cristalino (100)), sin embargo su método de preparación fue diferente. Estos autores utilizan un plasma de RF bajo diferentes condiciones de voltaje aplicado al sustrato, mientras que nosotros utilizamos plasmas de microondas en una configuración “downstream” o haces de iones acelerados a alta energía.

Otro dato importante para controlar las propiedades de las muestras SiO₂/TiO₂ es que sus componentes estén homogéneamente distribuidos a lo largo de todo el espesor de la capa. Los estudios realizados mediante RBS ponen de manifiesto que existe una distribución homogénea en profundidad de Si y Ti para la mayoría de las muestras (Figs. 5.1 y 5.2). Dado que, además, nuestros resultados han permitido poner de manifiesto que es posible un control preciso de la relación Si/Ti en las capas y, en consecuencia, la preparación de láminas delgadas de composición gradiente, cabe postular que nuestros métodos son adecuados para la preparación de capas con un valor de n que cambie en profundidad (“*rugate filters*”, ver introducción, Poitras D. AP-2002). Finalmente, otro hecho significativo del análisis mediante RBS de nuestras muestras, es que los espectros de las muestras tras calcinar (Fig. 5.29) no cambian con respecto a las muestras originales, pudiéndose concluir que la calcinación no modifica la distribución en profundidad de Ti y Si aunque sí induce fenómenos de segregación de fases.

5.5.2 Propiedades Ópticas y relación con la microestructura.

La caracterización óptica de los distintos conjuntos de muestras SiO₂/TiO₂ ha permitido estudiar la evolución de n y k en función de la composición de las capas, así como establecer la influencia que la microestructura de las muestras ejerce sobre los parámetros ópticos. Básicamente, la información conseguida se refiere al valor de la energía umbral (E_g), de los índices de refracción y de la dependencia de estos últimos con la densidad de las muestras.

Como pauta general la tendencia general de variación de los parámetros ópticos (**n**, **k**) estimada a partir de los análisis mediante UV-vis y elipsometría son similares para los tres conjuntos de muestras que se han estudiado en este capítulo. La conclusión principal deducida de este análisis es que a medida que disminuye la cantidad de Ti en las muestras, su índice de refracción (**n**) disminuye (Figs. 5.14, 5.15, 5.40 y 5.41 y tablas 5.4 y 5.11) y los umbrales de absorción (**E_g**) se desplazan hacia valores más altos de energía (Figs. 5.9-5.13, 5.37-5.40 y tabla 5.4). Un punto muy interesante de los datos obtenidos es que cantidades muy pequeñas de Ti (< 5%) producen un descenso brusco (~ a 4.2 eV) en el valor de **E_g** con respecto a las películas de SiO₂ puro (~ a 8.5 eV). Este hecho apunta a que el Ti introduce niveles singulares en la zona de energía prohibida del SiO₂. Por otro lado, el descenso más suave de la zona de energía prohibida a medida que aumenta la cantidad de Ti en las muestras, puede relacionarse con un descenso paulatino en la energía de la banda de conducción y un aumento de la banda de valencia del sistema (Singtao G. CT-1999). El tipo de evolución del valor de la zona de energía prohibida con el contenido de Ti se confirma también por los datos obtenidos de los espectros *REELS* (secciones 5.4.5-Fig. 5.28; 5.4.6.3-Fig. 5.56, y 5.5.4).

Para interpretar la evolución de los índices de refracción de muestras de composición mixta, un modelo que suele utilizarse es el de Lorentz-Lorenz (Lee S.M. JVSTA-2000; Larouche S. JVSTA-2004, Aspnes D.E. TSF-1982). Su aplicación es posible siempre que las muestras sean mezclas de fases simples separadas. A partir de este modelo se puede establecer una relación entre la composición de la capa y su índice de refracción según:

$$\frac{n_{SiO_2/TiO_2}^2 - 1}{n_{SiO_2/TiO_2}^2 + 2} = f_{SiO_2} \frac{n_{SiO_2}^2 - 1}{n_{SiO_2}^2 + 2} + f_{TiO_2} \frac{n_{TiO_2}^2 - 1}{n_{TiO_2}^2 + 2} \quad (1)$$

donde n_{SiO_2/TiO_2} es el índice de refracción de la capa, n_{TiO_2} y n_{SiO_2} son los índices de refracción de cada fase ($n_{TiO_2} = 2.55$ y $n_{SiO_2} = 1.45$) (Lee S.M. JVSTA-2000) y f_{SiO_2} y f_{TiO_2} son las fracciones de volumen de cada componente en la capa. Este

modelo da como resultado una relación casi lineal entre la composición y el índice de refracción. En nuestro caso se ha puesto de manifiesto que los valores de n no se ajustan a esta evolución (Fig. 5.15 y 5.41), ni siquiera para las muestras (I)SiO₂/TiO₂ donde la influencia de la porosidad es muy limitada. La Fig. 5.57 muestra los valores de n considerando el modelo de Lorentz-Lorenz y los valores de n de los tres conjuntos de muestras originales que se están estudiando.

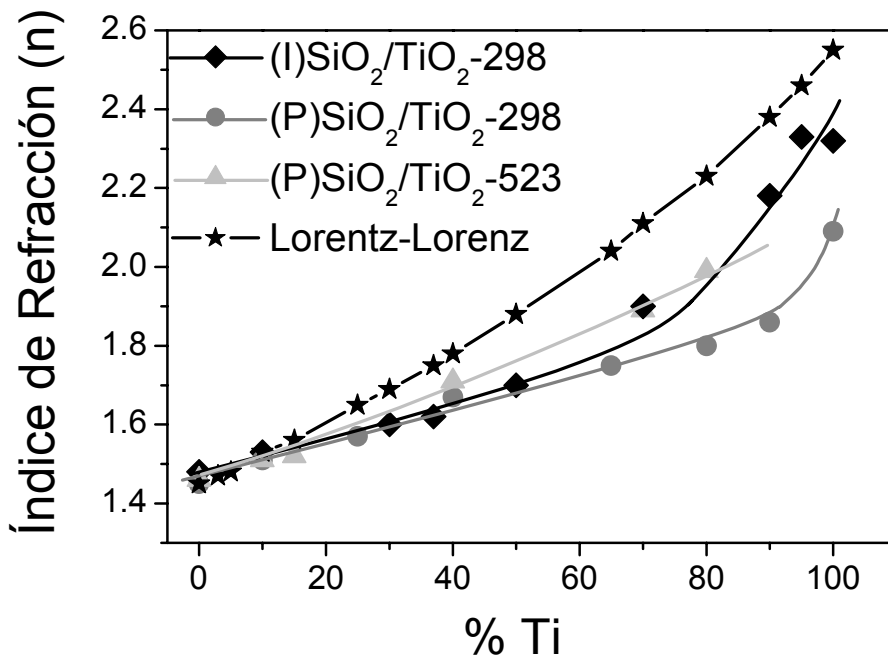


Fig. 5.57.- Evolución de los valores n a $\lambda = 550$ nm de la Fig. 5.15. Las estrellas indican los valores n calculados utilizando el modelo de Lorentz-Lorenz.

Autores como Larouche y col. muestran una divergencia respecto al modelo de Lorentz-Lorenz análoga al encontrado en nuestras películas delgadas (Larouche S. JVSTA-2004). Sin embargo otros autores, como Lee y col. (Lee S.M. JVSTA-2000) muestran que películas delgadas de SiO₂/TiO₂ de composición homogénea sí se ajustan bastante bien al modelo de Lorentz-Lorenz. La desviación del citado modelo se explica por Larouche y col. en el sentido de que los componentes de las películas (Ti, Si y O) se encuentran formando una sola fase. En nuestro caso, otros factores como la porosidad de las capas y el hecho de que la coordinación del Ti varía para el conjunto de muestras pueden ser también factores importantes a considerar.

En efecto, el estudio comparativo de la evolución de los valores de **n** para los distintos conjuntos de muestras ha puesto de manifiesto que su microestructura es un factor crítico en el control de su índice de refracción. Así, el conjunto de muestras (P)SiO₂/TiO₂-523 presentan valores de **n** próximos a los de las muestras (I)SiO₂/TiO₂-298 y superiores a las muestras (P)SiO₂/TiO₂-298 (sobre todo el 50% de Ti y contenidos superiores, Figs. 5.15 y 5.57). Por lo tanto, nuestros resultados han demostrado que, el calentamiento y la asistencia mediante haces de iones, son dos factores que inducen una importante compactación de las películas delgadas, hecho que se refleja en la obtención de muestras con valores de **n** superiores.

Dada la estrecha dependencia entre densidad de las capas y sus constantes ópticas, para justificar las variaciones de los valores de **n** encontradas para las distintas series de muestras, resulta adecuado discutir cómo varía su densidad. A través de los valores de densidad experimental deducidos a partir de los espesores de las capas medidos por diferentes técnicas y su densidad teórica deducida a partir de la densidad másica del SiO₂ y el TiO₂ (sección 5.4.3, tabla 5.3 y Fig. 5.8) se puede estimar el porcentaje de porosidad que tienen las muestras. Teniendo en cuenta que el índice de refracción de las películas delgadas se puede considerar como promedio del índice de refracción del material que constituye la capa (considerado éste el determinado a partir del modelo de Lorentz-Lorenz) y el del aire o agua que se condensa en los poros de películas delgadas ($n_{\text{poro}}=1.2$, considerado como media del $n(\text{H}_2\text{O})=1.3$ y $n(\text{aire})=1$) (Alvarez-Herrero, A. TSF-1999), se puede proponer un modelo simple que relacione los valores de **n** de la capa con su porosidad:

$$n_{\text{teórico}} = [n_{\text{Lorentz-Lorenz}} \times \% \text{ material} + n_{\text{poro}} \times \% \text{ porosidad}] / 100 \quad (2)$$

La tabla 5.13 recoge los datos necesarios para la determinación de $n_{\text{teórico}}$ de las capas deducido por el modelo anterior, mientras que la Fig. 5.58 compara gráficamente cómo evolucionan los valores de $n_{\text{Lorentz-Lorenz}}$ y $n_{\text{teórico}}$ con respecto a los valores de **n** experimentales (Figs. 5.15 y 5.57).

Tabla 5.13.- Valores de **n** de las capas de SiO₂/TiO₂ usando un modelo que considera la porosidad de las capas evaluada a partir de sus valores de densidad.

muestra	Densidad másica (g/cm³)	Densidad experimental (g/cm³)	% porosidad	*n_{Lorentz} -Lorenz	**n_{teórico}
(I)TiO ₂ -298	3.9	3.15	19.2	2.55	2.29
(I)SiO ₂ /TiO ₂ -298 (95)	3.83	3.42	10.7	2.46	2.32
(I)SiO ₂ /TiO ₂ -298 (90)	3.76	3.10	17.6	2.38	2.17
(I)SiO ₂ /TiO ₂ -298 (70)	3.47	3.25	6.3	2.11	2.05
(I)SiO ₂ /TiO ₂ -298 (50)	3.18	2.89	9.1	1.88	1.82
(I)SiO ₂ /TiO ₂ -298 (37)	2.98	2.79	6.4	1.75	1.72
(I)SiO ₂ /TiO ₂ -298 (30)	2.88	2.54	11.5	1.69	1.64
(I)SiO ₂ /TiO ₂ -298 (10)	2.60	2.57	1.2	1.53	1.52
(I)SiO ₂ -298	2.45	2.15	12.2	1.45	1.42
(P)TiO ₂ -298	3.9	2.37	39.3	2.55	2.02
(P)SiO ₂ /TiO ₂ -298 (90)	3.76	2.30	38.8	2.46	1.97
(P)SiO ₂ /TiO ₂ -298 (80)	3.61	2.40	33.5	2.23	1.89
(P)SiO ₂ /TiO ₂ -298 (65)	3.39	2.42	28.6	2.04	1.80
(P)SiO ₂ /TiO ₂ -298 (40)	3.03	2.20	27.4	1.78	1.62
(P)SiO ₂ /TiO ₂ -298 (25)	2.81	2.03	27.8	1.65	1.52
(P)SiO ₂ /TiO ₂ -298 (10)	2.60	1.93	25.8	1.53	1.44
(P)SiO ₂ /TiO ₂ -298 (3)	2.49	---	---	1.47	---
(P)SiO ₂ -298	2.45	1.86	24.1	1.45	1.39
(P)TiO ₂ -523	3.9	2.93	24.9	2.55	2.21
(P)SiO ₂ /TiO ₂ -523 (80)	3.61	2.65	26.6	2.23	1.96
(P)SiO ₂ /TiO ₂ -523 (70)	3.47	2.53	27.1	2.11	1.86
(P)SiO ₂ /TiO ₂ -523 (40)	3.03	2.46	18.8	1.78	1.67
(P)SiO ₂ /TiO ₂ -523 (30)	2.88	2.03	29.5	1.69	1.55
(P)SiO ₂ /TiO ₂ -523 (15)	2.66	2.28	14.3	1.56	1.51
(P)SiO ₂ /TiO ₂ -523 (10)	2.60	1.86	28.5	1.53	1.44
(P)SiO ₂ /TiO ₂ -523 (5)	2.52	1.72	31.7	1.48	1.40
(P)SiO ₂ -298	2.45	2.13	13.1	1.45	1.41

* Ec (1).

** Ec (2).

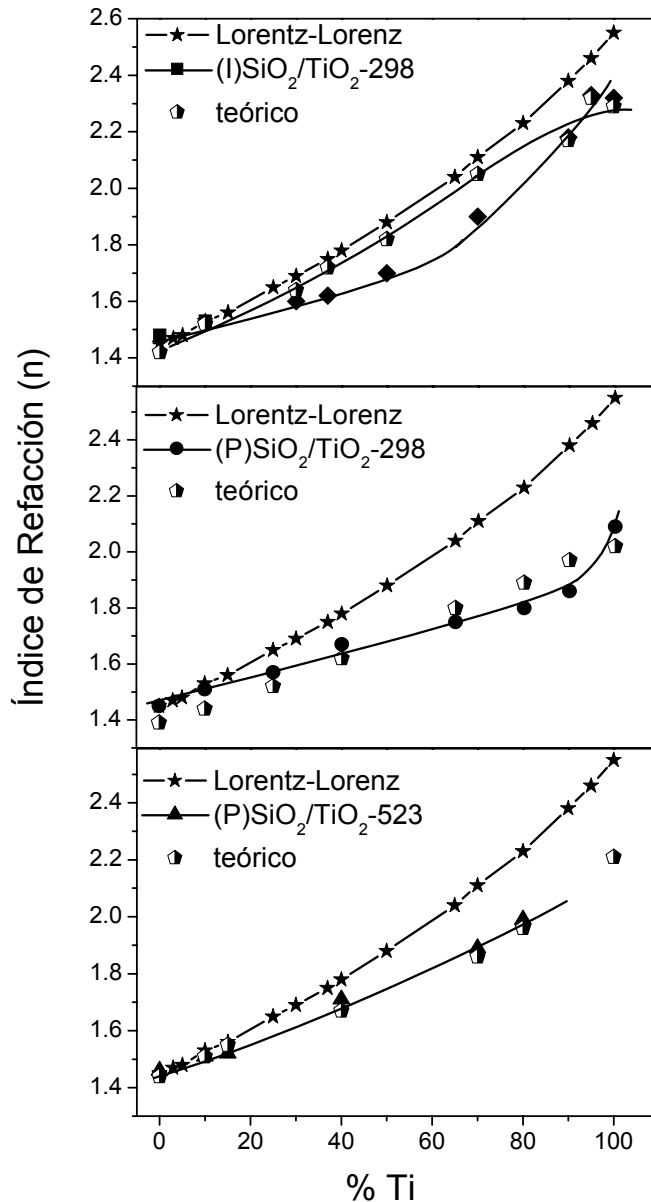


Fig. 5.58.- Evolución de los valores de $n_{\text{Lorentz-Lorenz}}$ (★), $n_{\text{teórico}}$ (◊) y n experimental (◆●▲) para las películas delgadas: (arriba) (I)SiO₂/TiO₂-298; (centro) (P)SiO₂/TiO₂-298 y (abajo) (P)SiO₂/TiO₂-523.

Considerando la tabla 5.13 y la Fig. 5.58 se pone de manifiesto que la diferencia entre los valores de $n_{\text{Lorentz-Lorenz}}$ y $n_{\text{teórico}}$ es sensiblemente mayor en las muestras preparadas mediante PECVD respecto a las preparadas mediante IBICVD a temperatura ambiente, indicativo de un mayor grado de porosidad de las primeras, especialmente para altos contenido de Ti. Por otro lado, otra consideración importante que se puede deducir de este análisis resulta de comparar estos valores de $n_{\text{teórico}}$ con los valores de n experimentales de la

tabla 5.4 y la Fig. 5.58. Por lo general ambos conjuntos de valores son bastante similares para las muestras preparadas por PECVD, lo que indica que la porosidad en estas muestras es la causa principal de la desviación en los valores de n experimental frente a los predichos por el modelo de Lorentz-Lorenz.

En este sentido, las muestras preparadas por IBICVD tienen un comportamiento singular. En este caso, se obtienen valores de $n_{\text{teórico}}$ sensiblemente mayores que los n experimentales (Figs. 5.15 y 5.58) especialmente para las muestras de composición intermedia (30-80% Ti). Considerando que estas muestras tienen poca porosidad, sobre todo para contenidos de Ti por debajo del 80%, esta desviación se atribuye, de forma tentativa, a una disminución en el número de coordinación del Ti. En este caso, el factor determinante de la disminución del índice de refracción debe estar relacionado con las propias características de polarizabilidad de las capas. En efecto, para este conjunto de muestras pensamos que la disminución en el número de coordinación del Ti y, previsiblemente, en la distancia del enlace Ti-O para concentraciones de Ti por debajo del 80% deben afectar significativamente a la polarizabilidad de los distintos elementos químicos del sistema, especialmente el oxígeno, y dar como resultado valores diferentes de n de lo esperado (Singtao G.; CT-1999).

5.5.3 Segregación de fases. Efecto de la calcinación

Un punto crítico de la presente investigación es determinar si la distribución de átomos de Ti y de Si es homogénea en toda la película delgada o si, por el contrario, existen zonas enriquecida en óxidos de titanio o silicio. Como hemos apuntado anteriormente, los resultados de la sección 5.4.6 muestran que las capas calcinadas segregan TiO₂ en forma de anatasa para las películas delgadas SiO₂/TiO₂ con alto contenido en Ti e, incluso, con contenidos intermedios cuando la calcinación se realiza a más alta temperatura. Sin embargo, los datos de *FT-IR* (Fig. 5.3) para las muestras originales (sección 5.4.2) muestran la existencia de una sola fase amorfa donde

el Si y el Ti están aleatoriamente distribuidos en toda la capa en un alto rango de composiciones no existiendo óxidos simples presentes. La evidencia de una banda *FT-IR* correspondiente a la estructura de enlace Ti-O-Si (~940 cm⁻¹) corrobora este hecho. Las muestras calcinadas a más alta temperatura muestran un descenso considerable en la intensidad de esta banda, aunque en las muestras de composición intermedia sigue presente, lo que sugiere que la segregación de TiO₂ no es total (Figs. 5.33, 5.34, 5.35 y 5.36).

En publicaciones recientes se utiliza el área de los picos de *FT-IR* ligados a Ti y Si para establecer si ambos átomos están aleatoriamente distribuidos dentro de una única red o se encuentran formando dos fases separadas (Larouche S. JVSTA-2004). Los autores de estos trabajos llegan a la conclusión de que el área de los picos de infrarrojo sigue la evolución predicha teóricamente para una mezcla que forme una sola fase, donde la distribución de los átomos de Si y Ti es aleatoria. En la presente memoria se propone un análisis análogo para establecer en qué medida se producen estos fenómenos de segregación de fases al calcinar las muestras. El primer paso de este análisis implica establecer la probabilidad de que se formen enlaces Si-O-Si, Ti-O-Si y Ti-O-Ti suponiendo que no haya segregación de fases y que el entorno de coordinación tanto del Si como del Ti es tetraédrica. Como se verá más adelante esta hipótesis de partida sólo se cumple para un cierto rango de composiciones. De esta manera se define:

$$x = [\text{Ti}] / [\text{Ti}] + [\text{Si}] \quad (3)$$

donde [Ti] y [Si] definen la concentración relativa de estos elementos

Si consideramos que los átomos de Ti y Si están aleatoriamente distribuidos en una única red, la probabilidad de que átomos de O estén enlazados a dos átomos de Si es:

$$P_{\text{Si-O-Si}} = (1-x)^2 \quad (4)$$

la probabilidad que átomos de O estén enlazados a dos átomos de Ti es:

$$P_{\text{Ti-O-Ti}} = x^2 \quad (5)$$

Mientras que la probabilidad de que un átomo de O este unido a un átomo de Si y a otro de Ti es:

$$P_{\text{Si-O-Ti}} = 2(1-x)x \quad (6)$$

Es fácil verificar que $P_{\text{Si-O-Si}} + P_{\text{Ti-O-Ti}} + P_{\text{Si-O-Ti}} = 1$.

En el caso totalmente opuesto, es decir, cuando los átomos de Ti y Si no formasen una sola fase sino que estuviesen presentes en dos fases separadas se cumpliría:

$$P_{\text{Si-O-Si}} = 1-x; \quad P_{\text{Ti-O-Ti}} = x; \quad P_{\text{Si-O-Ti}} = 0 \quad (7)$$

A continuación deben estimarse las áreas de cada uno de los picos de las vibraciones Si-O-Si y Si-O-Ti en función de la composición de las capas. Éstas áreas son directamente proporcionales a la concentración de los enlaces asociados a cada banda. Por lo tanto, las áreas de los picos Si-O-Si y Si-O-Ti se pueden expresar como:

$$A_{\text{Si-O-Si}} = C \cdot P_{\text{Si-O-Si}} \quad (8)$$

y

$$A_{\text{Si-O-Ti}} = D \cdot P_{\text{Si-O-Ti}} \quad (9)$$

donde C y D definen la sección eficaz de la absorción infrarroja para cada tipo de enlace. Estas magnitudes se suponen constantes para las distintas muestras SiO₂/TiO₂ independientemente de su composición. El valor de C se puede determinar de manera que reproduzca el área del pico Si-O-Si para el SiO₂ puro. El valor de D se puede ajustar de acuerdo con la intensidad experimental del pico Si-O-Ti suponiendo que en las muestras originales de contenido intermedio de Ti no existe ninguna segregación de fases y el Ti está en coordinación tetraédrica.

La Figs. 5.59-5.61 muestran la relación entre el área normalizada de los picos FT-IR y la concentración de Si y Ti para el conjunto de muestras originales [(I)SiO₂/TiO₂-298, (P)SiO₂/TiO₂-298 y (P)SiO₂/TiO₂-523]. El valor del

área normalizada ha sido corregido en función del espesor de la capa. La línea recta continua representa una situación donde existiesen dos fases separadas (SiO₂ y TiO₂), mientras que las líneas de puntos parabólicas, calculadas con las ecuaciones (4) y (6), representan la situación correspondiente a una sola fase con una distribución aleatoria de los átomos de Si y Ti.

Comparando el valor de los datos experimentales con respecto a las líneas predichas teóricamente, se puede comprobar en la Figs. 5.59-5.61, que los valores del área de los picos de la vibración Si-O-Si sigue la forma de una mezcla homogénea sin segregación de fases. Por otro lado, el área del pico Si-O-Ti en las distintas muestras sigue bastante bien la evolución marcada por el modelo de fase única hasta composiciones de aproximadamente un 50 %. A partir de esa concentración de Ti las intensidades experimentales son menores que las esperadas. Ese comportamiento se atribuye, de manera tentativa, a que la coordinación de Ti en muestras con un alto contenido de este elemento deja de ser tetraédrica no pudiéndose aplicar la ecuación (6) base del modelo.

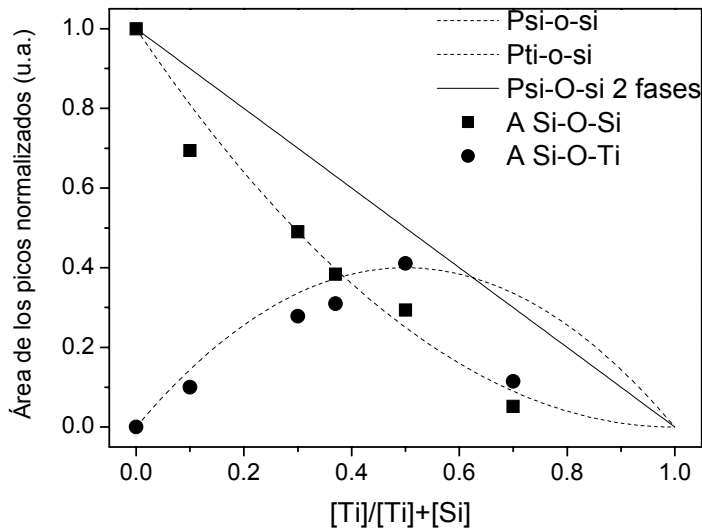


Fig. 5.59.- Efecto de la concentración de Ti sobre el área del pico Si-O-Si (■) y Si-O-Ti (●) de los espectros FT-IR para las películas delgadas (I)SiO₂/TiO₂-298. Predicción teórica de dos fases separadas (—) y una fase simple (---).

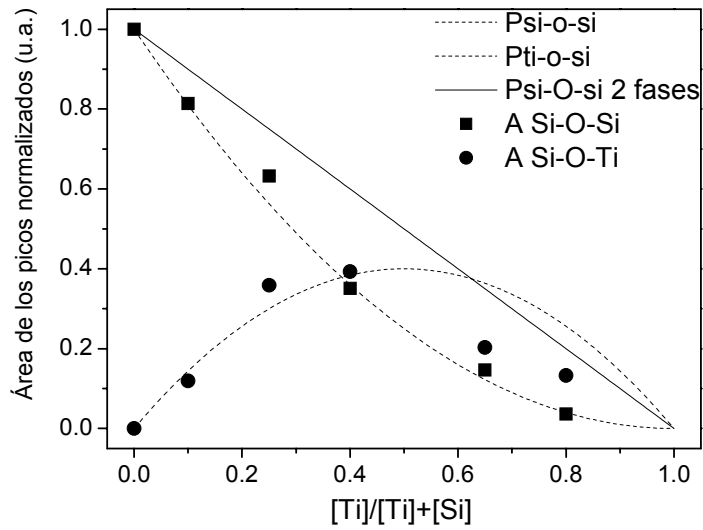


Fig. 5.60.- Efecto de la concentración de Ti sobre el área del pico Si-O-Si (■) y Si-O-Ti (●) de los espectros FT-IR para las películas delgadas (P)SiO₂/TiO₂-298. Predicción teórica de dos fases separadas (—) y una fase simple (---).

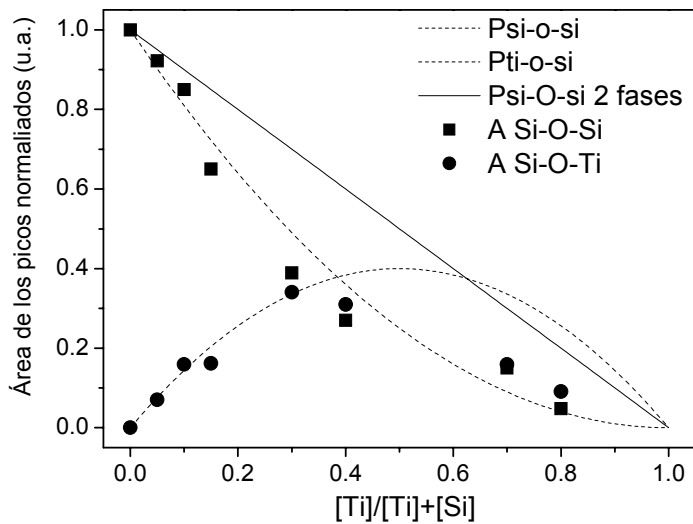


Fig. 5.61.- Efecto de la concentración de Ti sobre el área del pico Si-O-Si (■) y Si-O-Ti (●) de los espectros FT-IR para las películas delgadas (P)SiO₂/TiO₂-523. Predicción teórica de dos fases separadas (—) y una fase simple (---).

Para analizar el grado de segregación de fases al calcinar las muestras, se puede proceder según un esquema semejante de análisis. Las Figs. 5.62-5.64 muestran la relación entre el área normalizada de los picos *FT-IR* y la

concentración de Si y Ti para el conjunto de muestras calcinadas a 873 K [(I)SiO₂/TiO₂-298 (873), (P)SiO₂/TiO₂-298 (873) y (P)SiO₂/TiO₂-523 (873)]. Comparando el valor de los puntos experimentales con respecto a las líneas predichas teóricamente se observan varios hechos significativos. En primer lugar que la intensidad de los picos Si-O-Si está más próxima a la línea teórica que describe la situación de segregación de fases que la correspondiente a una disolución sólida. Este hecho está de acuerdo con que la curva de intensidad teórica correspondiente a los enlaces Si-O-Ti sea significativamente menor que en las muestras no calcinadas (comparar Figs. 5.59-5.61 con las Figs. 5.62-5.64), siendo diferente para cada conjunto de muestras. Por otro lado, refiriéndonos a la intensidad de estas bandas, es significativo que dentro de una serie su intensidad disminuye drásticamente hasta casi anularse para concentraciones de Ti igual o superiores al 50%. Todos estos hechos pueden atribuirse a los fenómenos de segregación de fases que se pusieron de manifiesto mediante la observación por *XRD* de la aparición de picos de anatasa al calcinar (Figs. 5.30-5.32). El presente análisis de los *FT-IR* pone además de manifiesto que tal segregación puede tener lugar sin la formación de una fase cristalina de TiO₂, hecho que sólo ocurre con muestras con contenidos de Ti por encima del 70% donde se observan picos de *XRD*. De acuerdo con la altura de las curvas teóricas del pico Si-O-Ti, el grado de segregación de fases simples sigue el orden (I)SiO₂/TiO₂-298 (873) > (P)SiO₂/TiO₂-523 (873) > (P)SiO₂/TiO₂-298 (873).

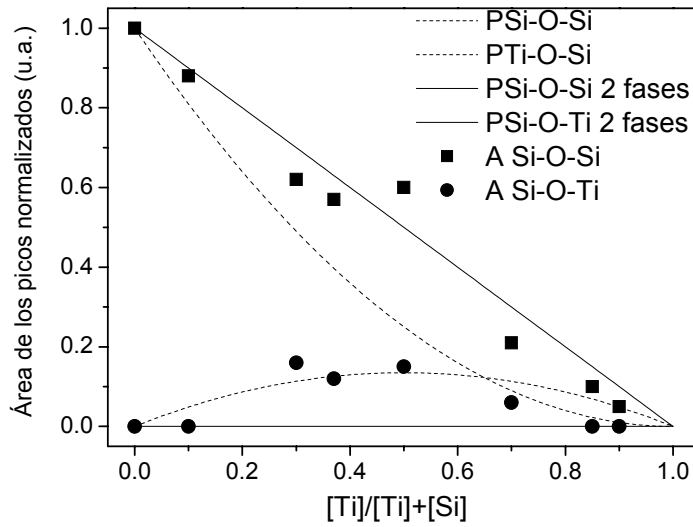


Fig. 5.62.- Efecto de la concentración de Ti sobre el área del pico Si-O-Si (■) y Si-O-Ti (●) de los espectros FT-IR para las películas delgadas (I)SiO₂/TiO₂-298 (873). Predicción teórica de dos fases separadas (—) y una fase simple (---).

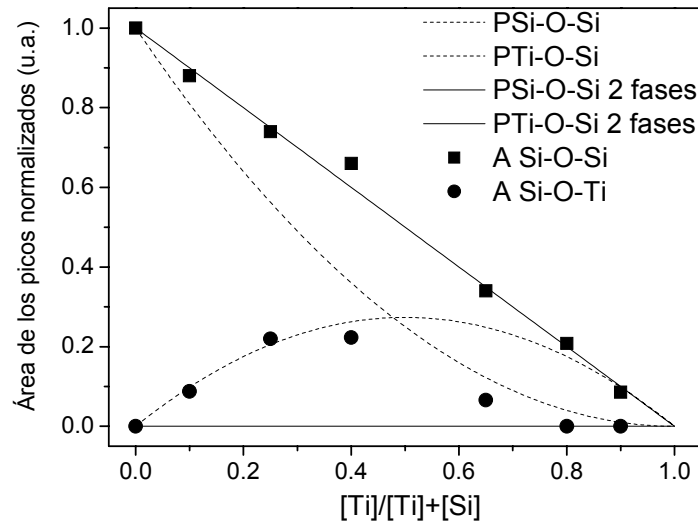


Fig. 5.63.- Efecto de la concentración de Ti sobre el área del pico Si-O-Si (■) y Si-O-Ti (●) de los espectros FT-IR para las películas delgadas (P)SiO₂/TiO₂-298 (873). Predicción teórica de dos fases separadas (—) y una fase simple (---).

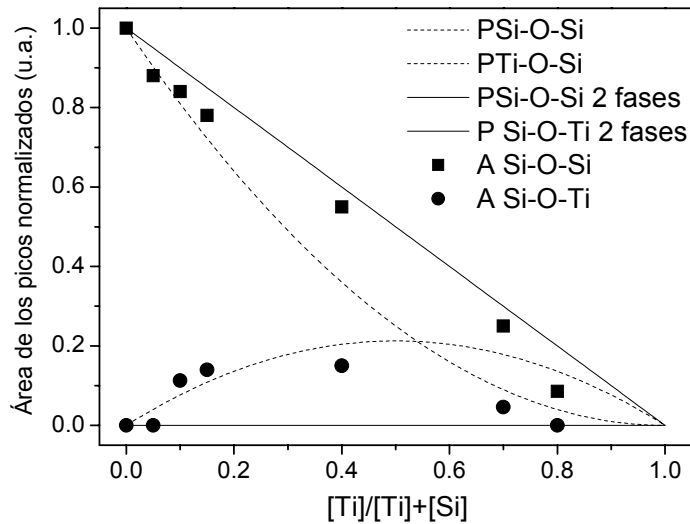


Fig. 5.64.- Efecto de la concentración de Ti sobre el área del pico Si-O-Si (■) y Si-O-Ti (●) de los espectros FT-IR para las películas delgadas (P)SiO₂/TiO₂-523 (873). Predicción teórica de dos fases separadas (—) y una fase simple (---).

Finalmente, se puede estimar el porcentaje de TiO₂ segregado en cada una de muestras considerando el área de la banda FT-IR correspondiente al pico Si-O-Ti antes (Figs. 5.59-5.61) y después (Figs. 5.62-5.64) de calcinar. La tabla 5.14 recoge dicho porcentaje, considerando que el valor del área correspondiente al pico Si-O-Ti en las muestras originales para cada composición corresponde a una muestra en una única fase, y el descenso de dicho valor de área en las muestras calcinadas se corresponde con el % de segregación. Resulta claro que este porcentaje de segregación aumenta con el contenido de Ti, siendo en todo caso muy importante para contenidos de Ti superiores al 70%.

Tabla. 5.14.- Porcentaje de TiO₂ segregado para cada una de las películas delgadas indicadas en función de su contenido en Ti.

muestra	% TiO₂ segregado
(I)TiO ₂ -298	---
(I)SiO ₂ /TiO ₂ -298 (95)	---
(I)SiO ₂ /TiO ₂ -298 (90)	100
(I)SiO ₂ /TiO ₂ -298 (85)	100
(I)SiO ₂ /TiO ₂ -298 (70)	47.8
(I)SiO ₂ /TiO ₂ -298 (50)	63.5
(I)SiO ₂ /TiO ₂ -298 (37)	61.3
(I)SiO ₂ /TiO ₂ -298 (30)	42.5
(I)SiO ₂ /TiO ₂ -298 (10)	---
(I)SiO ₂ -298	---
(P)TiO ₂ -298	---
(P)SiO ₂ /TiO ₂ -298 (90)	100
(P)SiO ₂ /TiO ₂ -298 (80)	100
(P)SiO ₂ /TiO ₂ -298 (65)	67.5
(P)SiO ₂ /TiO ₂ -298 (40)	43.3
(P)SiO ₂ /TiO ₂ -298 (25)	38.7
(P)SiO ₂ /TiO ₂ -298 (10)	26.0
(P)SiO ₂ /TiO ₂ -298 (3)	---
(P)SiO ₂ -298	---
(P)TiO ₂ -523	---
(P)SiO ₂ /TiO ₂ -523 (80)	100
(P)SiO ₂ /TiO ₂ -523 (70)	69.3
(P)SiO ₂ /TiO ₂ -523 (40)	51.6
(P)SiO ₂ /TiO ₂ -523 (15)	13.4
(P)SiO ₂ /TiO ₂ -523 (10)	28.9
(P)SiO ₂ /TiO ₂ -523 (5)	---
(P)SiO ₂ -298	---

- Entorno de coordinación del Ti.

Del análisis de los espectros XAS del borde Ti L_{2,3} (sección 5.4.2, Fig. 5.4) se pudo poner de manifiesto que el átomo de Ti presenta un entorno de coordinación que pasa de 4, para las películas con muy bajo contenido en este elemento, a 6 a medida que la concentración de Ti es mayor (tabla 5.2). Esta conclusión está en contraposición con lo apuntado por Lauroche y col. (Larouche S. JVSTA-2004) que, para películas delgadas SiO₂/TiO₂, supone una coordinación 4 para el Ti en todo el rango de concentraciones en las películas delgadas amorfas formadas por una sola fase. Nuestra conclusión de un número de coordinación variable según la composición está de acuerdo con lo observado por otros autores para fases dispersas SiO₂/TiO₂ en la superficie de catalizadores (Gao X. CT-1999; Best MF JMSL-1985; Stakheev AY JPQ-1993).

Mediante estudios *Raman*, Best y col. observan una banda $\sim 665 \text{ cm}^{-1}$, que se asigna a Ti(IV) en entornos de coordinación 5 y 6. Asimismo, en un estudio mediante *XPS*, Stakheev y col. muestran que la energía de enlace (EE) del Ti $2p_{3/2}$ es $\sim 460 \text{ eV}$, en muestras donde el contenido en Ti es inferior al 10 %. Este valor, más elevado que el del TiO₂ puro ($\sim 458.5 \text{ eV}$), se explica suponiendo un incremento del potencial interatómico debido a la disminución en el número de coordinación del Ti y al acortamiento del enlace Ti-O. Todo ello sugiere la inserción de cationes Ti⁴⁺ en posiciones tetraédricas de la red del SiO₂. Por otro lado, para muestras con mayor contenido en Ti estos autores ponen de manifiesto un descenso brusco en los valores de EE del Ti $2p_{3/2}$ que se asocia a la formación de dos fases, por un lado TiO₂ y por otro una solución sólida de SiO₂ (en forma de cluster) y TiO₂ (éste último como principal componente). En la sección 5.5.4 de esta discusión volveremos sobre este punto cuando se discutan nuestros datos de *XPS* de las películas SiO₂/TiO₂. Gao y col. (Gao X. CT-1999) han publicado una revisión bibliográfica donde se recogen resultados de diversos autores para diferentes sistemas SiO₂/TiO₂ donde se concluye que la coordinación del Ti varía entre 4 y 6 pasando por coordinaciones intermedias. Destacan los estudios *EXAFS/XANES* de Greigor y col. que sugieren que el átomo de Ti en vidrios de TiO₂-SiO₂ posee principalmente una coordinación tetraédrica para concentraciones por debajo del 9% en peso de TiO₂, con una pequeña cantidad de Ti en coordinación octaédrica (menos del 5% del total de los átomos de Ti). Cuando la concentración de Ti aumenta por encima del 15% aumenta la relación coordinación 6/coordinación 4. Estos autores obtienen una distancia de enlace para el Ti-O de 1.81 Å en entornos tetraédricos y 1.99 Å en entornos octaédricos (Greigor RB. JNS-1983)). En esta línea, la detección por estos autores de un pre-pico de alta intensidad en el espectro del umbral de absorción *XANES* del Ti en las muestras con bajo contenido en Ti es una prueba más que apoya para que el Ti esté en un entorno de coordinación sin centro de simetría. Finalmente, cabe mencionar los resultados de Rosenthal y col. (Rosenthal A.B. JNS-1988) que han desarrollado un estudio teórico a través de ordenador de vidrios TiO₂-SiO₂. Mediante estos cálculos han obtenido distancias de enlace para el Ti-O de 1.77 Å para la coordinación tetraédrica,

1.96 Å para la coordinación octaédrica e incluso 1.87 Å para una coordinación 5.

De esta forma, nuestros resultados mediante XAS de baja energía de las capas finas originales apoyan la idea de una coordinación variable entre 4 y 6 a medida que aumenta el contenido en Ti. Esta conclusión se basa en la comparación de la forma de los espectros experimentales en la Fig. 5.4 con los teóricos de Fuggle y col. (De Groot F.M.F. PRB-1990) en función del campo del cristal. De este ejercicio se puede deducir que el valor del campo del cristal se incrementa desde lo esperable para un entorno de coordinación 4, a otro de 6 (tabla 5.2). Esta tendencia está de acuerdo con la evolución de la forma de los espectros de FT-IR y, en concreto, con la evolución de la intensidad del pico a $\sim 940 \text{ cm}^{-1}$ atribuido a enlaces Si-O-Ti que decrece drásticamente para contenidos de Ti superiores al 50%. Por lo tanto, puede deducirse que, para bajos contenidos de Ti, este elemento adopta una coordinación tetraédrica, impuesta por una estructura de enlace local del tipo Si-O-Si típica del SiO₂. A medida que la concentración relativa de Ti aumenta lo hace también su número de coordinación así como la concentración relativa de estructuras de enlace Ti-O-Ti.

5.5.4 Propiedades electrónicas de capas finas SiO₂/TiO₂

Se ha señalado en las secciones previas que los valores de energía de enlace encontrados para los niveles electrónicos de los elementos que forman las películas delgadas de TiO₂ y SiO₂ puros (O 1s, Ti 2p_{3/2} y Si 2p) están dentro del rango de los publicados en la bibliografía para este tipo de sistemas (Larouche S. JVSTA-2004; Moretti G. SIA-2004). En general, en las *muestras originales* el valor de EE del máximo del pico de fotoelectrones correspondiente a los citados niveles electrónicos va disminuyendo a medida que aumenta la cantidad de Ti en la capa (Tablas 5.5-5.7 Figs. 5.16- 5.19). Por el contrario, los valores de α'_{Ti} y α'_{Si} van aumentando a medida que aumenta la cantidad de este elemento (Fig. 5.20). Además, se puso de manifiesto que del análisis de

las forma de los picos O 1s se podía deducir que las muestras están formadas por una fase única integrada por estructuras de enlace locales del tipo Si-O-Si, Si-O-Ti y Ti-O-Ti. Las variaciones en la EE de los picos de Ti 2p y Si 2p se pueden justificar en primera aproximación considerando la evolución del peso relativo de estas estructuras locales con el contenido de Ti, así como el número de coordinación de este elemento.

El valor de EE del pico Ti 2p_{3/2} es ~ 460 eV en muestras donde el contenido en Ti es inferior al 10 %. Este valor tan elevado en la energía de enlace en relación con el que presenta el TiO₂ puro (~ 458.4 eV) debe relacionarse en primera instancia con la disminución del potencial de Madelung alrededor del Ti debido a la disminución en su número de coordinación, compensado parcialmente por el acortamiento de la distancia de enlace Ti-O (sección anterior, 5.5.3). Por otro lado, la variación de la EE del pico del Si 2p que se desplaza gradualmente hacia EE menores para mayores contenidos en titanio, estaría de acuerdo con un descenso en la carga efectiva positiva del Si y un incremento en la carga negativa del O debido a la formación de enlaces Si-O-Ti (Stakheev AY JPQ-1993). Sin embargo, un tratamiento más riguroso, no frecuentemente utilizado en la bibliografía, exige considerar tanto la incidencia de la energía del estado inicial como la del estado final del sistema después de que haya tenido lugar el proceso de fotoemisión (Nalwa H.S. Handbook of Surfaces and Interfaces of Materials, vol 2. González-Elipse R.A. spectroscopic characterization of oxide/oxide interfaces-2001, pag. 152). Las variaciones máximas de estas energías en función del contenido de Ti en las muestras originales se recogen en la tabla 5.8. De esos valores puede deducirse que la ΔR_{ea} tanto en el Si como en el Ti es ~ -0.9, lo que indica una menor polarizabilidad de estructuras tipo Si-O-Ti con respecto a estructuras Ti-O-Ti. Esto estaría de acuerdo con que, en este último caso, al ser el enlace más iónico, el O²⁻ es más polarizable (Tessman J. PR-1953). Por otro lado $\Delta \epsilon$ (Ti), al ser positiva, indica que el Ti en la estructura de enlace Ti-O-Si tiene una mayor carga positiva y/o un menor potencial de Madelung con respecto a la estructura Ti-O-Ti. Este último factor puede ser el más importante ya que, como apuntamos en secciones precedentes (5.5.2 y 5.5.3), a medida que disminuimos la concentración de Ti en las muestras la coordinación de este

elemento disminuye. En el caso del Si, al ser también positiva $\Delta\varepsilon$ (Si), se puede concluir que el Si en la estructura Ti-O-Si tiene una menor carga positiva y/o mayor potencial de Madelung con respecto a la que presenta cuando las estructuras Si-O-Si son mayoritarias.

La evolución del valor de EE del Ti $2p_{3/2}$ y Si $2p$ y del α' del Ti y del Si en las *muestras calcinadas a 873 K* difiere del de las muestras originales. El valor de energía de enlace del pico de fotoelectrones del Ti $2p$ y del O $1s$ y sus correspondientes picos Auger (Ti *LMV* y O *KLL*) se mantiene invariable en un amplio rango de concentraciones. De esta forma, α'_{Ti} se mantiene constante ($\sim 872.4 \pm 0.2$) entre el rango de concentraciones que va desde el TiO₂ puro hasta aproximadamente un 30% de Ti, para todas las películas delgadas calcinadas (Fig. 5.49). Este hecho apoya la segregación de TiO₂ observada por otras técnicas. En efecto, para todo este intervalo de concentraciones los valores de EE del Ti $2p_{3/2}$ corresponden a los valores del nivel electrónico del Ti $2p$ en el TiO₂ ($\sim 458.4 \pm 0.2$) (Fig. 5.48). Además, la presencia en el espectro correspondiente al O $1s$ de dos picos bien diferenciados (529.7 ± 0.2 eV correspondiente a la energía de enlace del O $1s$ en películas delgadas de TiO₂ y 532.6 ± 0.2 eV correspondiente a la energía de enlace del O $1s$ en capas de SiO₂) (Figs. 5.45-5.47), es otra evidencia adicional de la citada segregación en una fase amorfa y/o cristalina de TiO₂. Sin embargo, el valor de la energía del pico de fotoelectrones del Si $2p$ y de su correspondiente pico Auger (Si *KLL*) sí que cambian de posición de manera constante a lo largo de todo el rango de concentraciones.

Esta diferencia de comportamiento se puede explicar suponiendo que, para bajos contenidos de Ti, no se produce una segregación de fases significativa manteniendo el sistema una situación análoga a la de las muestras originales. En éstas, el Ti presentan un número de coordinación cuatro y está distribuido homogéneamente en el SiO₂. Para contenidos de Ti por encima del 30 % los valores de EE y α' de este elemento son los del TiO₂, lo que apoya una segregación de las dos fases óxido en las muestras calcinadas. Tanto los datos de FT-IR como XRD están de acuerdo con esta descripción de las

muestras, aunque la ausencia de picos de difracción para concentraciones de Ti entre el 30 y 70 % sugiere que en este intervalo de concentraciones el TiO₂ segregado no ha llegado a cristalizar. Dentro de este esquema, la variación progresiva de los valores de EE y α' del Si con el contenido de Ti en las muestras puede parecer contradictoria a primera vista ya que, si tanto el TiO₂ y el SiO₂ aparecen como fases segregadas, los parámetros electrónicos del Si deberían corresponderse con las del óxido másico. Una explicación de esta aparente contradicción puede encontrarse en el tipo de distribución del SiO₂ en relación con las partículas de TiO₂ formadas cuando el SiO₂ es minoritario. Es verosímil que a 873 K el SiO₂ forme fases vítreas que estén íntimamente dispersadas entre los agregados de TiO₂ y/o que parte de él quede en forma de pequeños "cluster" tetraédricos Si-O₄ dispersos dentro de la matriz de TiO₂ (Stakheev A.Y. JPQ-1993). En estas condiciones parte del Si estaría siempre experimentando algún efecto de estructuras de tipo Si-O-Ti y condiciones de polarización definidas básicamente por las propiedades dieléctricas del TiO₂.

Por otro lado, la comparación de los espectros de la banda de valencia de las muestras originales (Fig. 5.21-5.23) con los de las muestras calcinadas (Fig. 5.50-5.52) pone en evidencia que la forma de éstas últimas es más semejante a la del espectro de la banda de valencia del TiO₂ para concentraciones más bajas de Ti. Esto sugiere la existencia de una fase segregada de TiO₂ hasta concentraciones intermedias de Ti. Por otro lado, la representación del valor de la distancia al cero de EE en las películas calcinadas muestra valores constantes y un salto más brusco en el valor de dicha distancia a bajos contenidos en Ti respecto a las muestras sin calcinar. Esto es una indicación adicional de la segregación de TiO₂ amorfo incluso para concentraciones relativamente bajas de Ti.

Otro conjunto de datos interesante para la caracterización electrónica de las muestras se ha obtenido mediante la espectroscopía REELS. En este caso, es importante señalar que la información obtenida a partir de medidas de esta espectroscopia está limitada al rango de penetración de los electrones. En este caso los electrones de 1000 eV proporciona una información sobre aproximadamente los primeros 30 Å de material. En primer lugar interesa

comparar los valores de densidad determinados por REELS con los valores de densidad teórica estimados a partir de la densidad del TiO₂ y SiO₂ máxicos (Figs. 5.8, 5.42-5.44, 5.27 y 5.55). Como muestran las Figs. 5.27 y 5.55, la densidad estimada por *REELS* presenta una evolución similar a la densidad teórica, teniendo en cuenta ciertas consideraciones. Así, resulta que la densidad REELS es, en todos los casos, inferior a la densidad teórica calculada, incluso para los compuestos puros TiO₂ y SiO₂. Esta diferencia debe atribuirse a lo rudimentario del esquema teórico en el que se apoya el cálculo. Este esquema es el de la teoría de electrones libres de Drude (Kittel 1995; Tanuma SIA-1991), obviamente no aplicable al tipo de materiales que estamos aquí considerando. En cualquier caso, es importante señalar que la mayor diferencia entre estas dos densidades se produce en la zona de composiciones comprendida entre el 10 y el 60% de Ti. Como hemos apuntado anteriormente (sección 5.5.3), es esta zona donde se está produciendo la transición de coordinación alrededor del Ti de 4 a 6, lo que, de forma tentativa, puede ser una explicación de la mayor diferencia entre las dos densidades encontrada en esta región. No es improbable que en esa zona se produzcan distorsiones estructurales (“*strain*” de los enlaces) que contribuyan a la disminución relativa de densidad detectada. El hecho de que esta desviación es más significativa para el conjunto de muestras originales (Fig. 5.27) con respecto a las calcinadas (Fig. 5.55) apoya esta hipótesis.

Del análisis REELS se ha obtenido también información sobre la zona de energía prohibida del sistema. La evolución de los valores de zona de energía prohibida o “*band gap*” con la cantidad de Ti estimada a partir de los espectros *REELS* (Fig. 5.28 y 5.56) es comparable a la evolución de los valores de E_g con la cantidad de Ti determinada por *UV-vis* (Fig. 5.13). Ambas gráficas presentan una evolución diferente del “*Band gap*” respecto a la concentración de Ti. La justificación de la tendencia encontrada exige un estudio teórico de la estructura electrónica del material. Sin embargo, este estudio, actualmente en realización, queda fuera de los objetivos del presente trabajo. En cualquier caso, sí resulta interesante comparar cómo varía el “*Band gap*” en las muestras originales y en las calcinadas. Mientras las muestras originales muestran un aumento progresivo del “*Band gap*” a medida que disminuye la concentración

de Ti, las muestras calcinadas muestran un valor constante (similar al del TiO₂) hasta concentraciones de Ti bajas, siendo de esta manera el salto en el valor del “*band gap*” mucho más brusco con respecto a las muestras originales. Este distinto comportamiento es un dato adicional que apoya la existencia en las muestras calcinadas de fases separadas de SiO₂ y TiO₂ en un amplio rango de concentraciones.

5.5.5 Correlación entre el parámetro Auger y las propiedades ópticas.

En este apartado se va a intentar establecer una relación entre la evolución del índice de refracción (**n**) con el parámetro Auger medido para el Si y el Ti (α') en función de la composición de las capas. El parámetro Auger es un parámetro muy utilizado para la caracterización mediante XPS del estado químico y electrónico de un elemento en un compuesto dado. Este parámetro suele usarse para diferenciar entre diferentes compuestos donde un elemento está integrado en un entorno local con diferente *polarizabilidad* (Nalwa H.S. Handbook of Surfaces and Interfaces of Materials. González-Elipe R.A. AP-2001, y referencias que allí se citan). El mismo está relacionado con la energía de relajación del fotohueco después de la emisión del fotoelectrón y depende de las propiedades electrónicas del entorno alrededor del átomo que sufre la fotoemisión. Publicaciones previas en la literatura muestran que se puede establecer una correlación entre el valor del parámetro Auger del Ti y las propiedades ópticas de películas delgadas de Al_xTi_yO_z con distinta relación Ti/Al (Yubero, F. JVSTA-1998, Richthofen A. v. AC-1997). Nuestros resultados, para las *muestras originales* muestran que los parámetros Auger, del Ti y del Si (Fig. 5.65-5.67), aumentan con la cantidad de titanio en las muestras y, por lo tanto, que la energía de relajación del hueco es mayor para aquellas películas delgadas con mayor contenido en titanio. Estas capas son las que, a su vez, tienen un mayor índice de refracción (Fig. 5.15 y tabla 5.4). Esta coincidencia indica que, al menos de una forma empírica, se puede establecer una relación entre estos dos parámetros, **n** y α' . Esta correlación entre una propiedad extensiva y macroscópica (índice de refracción) y una propiedad intensiva y

microscópica (parámetro Auger) se puede formalizar a partir de la relación de Clausius-Mossotti (Jackson J.D. Wiley-1962, Aspnes D.E. RSF-1982). Dicha relación establece que la polarizabilidad electrónica del sistema es directamente proporcional a la función $(\epsilon-1)/(\epsilon+2)$ (ϵ , es su constante dieléctrica), que a su vez se puede expresar como $(n^2-1)/(n^2+2)$ (n , es el índice de refracción) cuando k (coeficiente de absorción) es igual a cero o muy pequeño, es decir, cuando la absorción es muy débil (F. Mark, Oxford University press-2001, sección 1.3) (en nuestro caso a $\lambda=550$ nm, que es el valor al que se midió n para todas las películas delgadas, éstas presentaban absorción nula). Dado que, asimismo, el valor del parámetro Auger (α') depende de la polarizabilidad local del sistema (Nalwa H.S. Handbook of Surfaces and Interfaces of Materials. González-Elípe R.A. AP-2001), una hipótesis razonable de trabajo es que pueda existir alguna relación entre el parámetro Auger (α') y la función $(n^2-1)/(n^2+2)$.

La Figs. 5.65, 5.66 y 5.67 muestran una representación de $(n^2-1)/(n^2+2)$ y α' del Ti y del Si frente al porcentaje de titanio para las diferentes películas delgadas originales. Nótese que una representación directa de $(n^2-1)/(n^2+2)$ frente a α' no es posible dadas las diferencias en composición de las muestras medidas, respectivamente, por XRF (sección 5.4.1) y XPS (sección 5.4.5). En estas figuras se observa que ambas funciones presentan una tendencia de variación análoga respecto del contenido de Ti en las muestras. Es asimismo interesante señalar que, para las películas delgadas preparadas por IBICVD a 298 K (representadas en la Fig. 5.65), la concordancia en las tendencias de estos dos parámetros es más evidente, sobre todo para altas concentraciones de Ti. Este hecho puede relacionarse de nuevo con la microestructura columnar de las capas preparadas por PECVD (sección 5.4.3), especialmente para altos contenidos de Ti. Para estas muestras el valor de su índice de refracción es relativamente menor (Fig. 5.15) debido a la incorporación de aire y/o agua en los poros de las muestras, lo que produce una disminución global del valor de n .

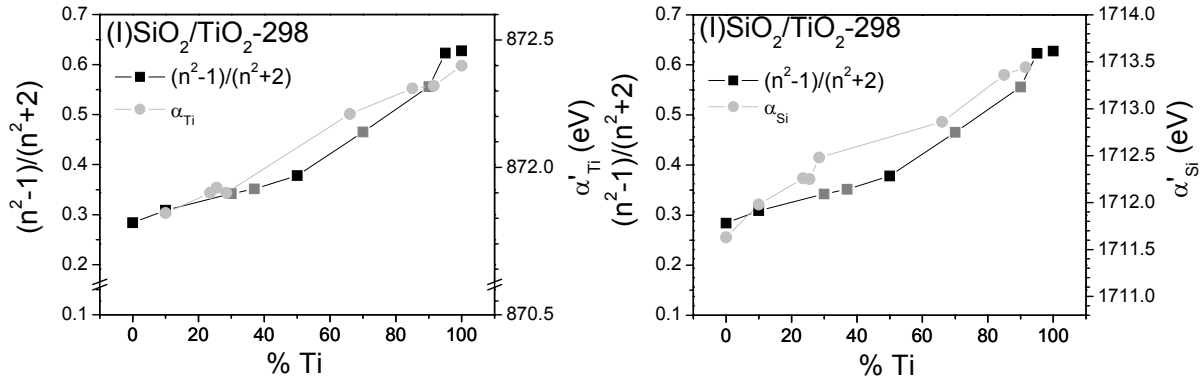


Fig. 5.65.- Representación de $(n^2-1)/(n^2+2)$ y α_{Ti} (izquierda) y α_{Si} (derecha) frente al porcentaje de titanio para las películas delgadas (I) SiO₂/TiO₂-298. Los cuadros —■— grises indican valores de n determinados por UV-vis.

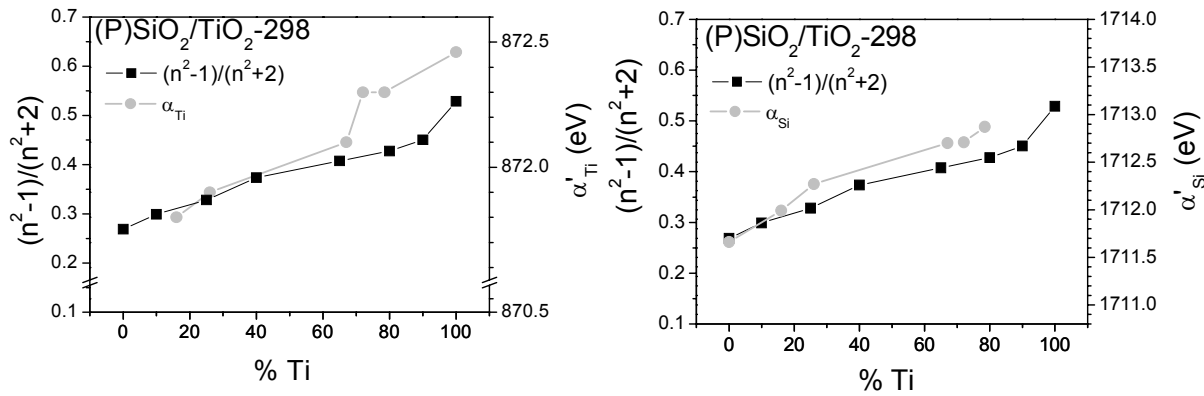


Fig. 5.66.- Representación de $(n^2-1)/(n^2+2)$ y α_{Ti} (izquierda) y α_{Si} (derecha) frente al porcentaje de titanio para las películas delgadas (P) SiO₂/TiO₂-298.

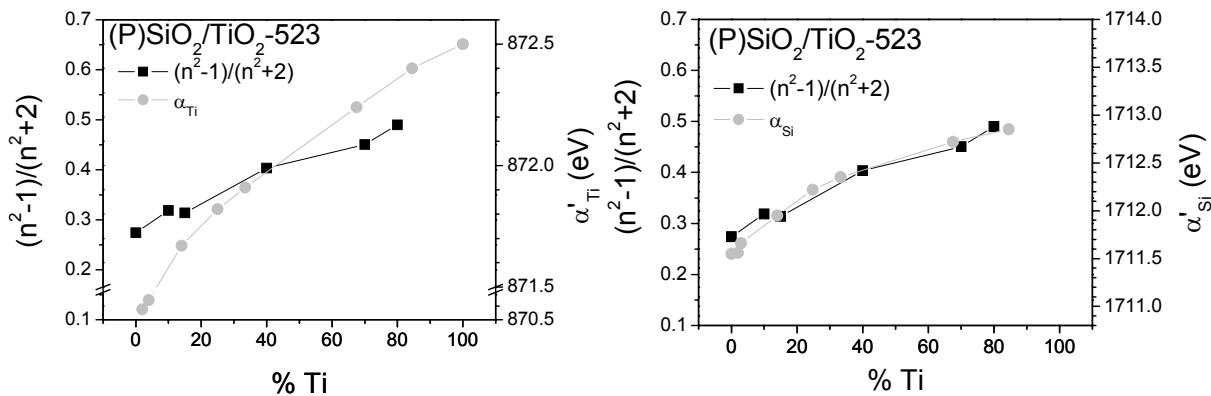


Fig. 5.67.- Representación de $(n^2-1)/(n^2+2)$ y α_{Ti} (izquierda) y α_{Si} (derecha) frente al porcentaje de titanio para las películas delgadas (P) SiO₂/TiO₂-523.

En este punto, debe hacerse una mención especial a la representación de α'_{Ti} de las muestras (P)SiO₂/TiO₂-523. Estas muestras presentaban una cierta incertidumbre en la determinación de α'_{Ti} debido a la presencia de una señal espúrea en el espectro Auger del Ti (Fig. 5.18). No obstante, su inclusión en esta discusión es pertinente porque los datos de esta serie de muestras son los únicos que integran valores de α'_{Ti} para concentraciones muy bajas de Ti. Estos valores deben reflejar, el comportamiento de este catión en coordinación tetraédrica, lo que representa un interés especial en el contexto de la discusión de las variaciones del parámetro Auger.

La Figs. 5.68- 5.70 muestran una representación de $(n^2-1)/(n^2+2)$ y α' del Ti y del Si frente al porcentaje de titanio para las diferentes películas delgadas SiO₂/TiO₂ calcinadas a 873 K. En general, la concordancia de las tendencias de ambos parámetros es peor para estas muestras. Es especialmente significativo el hecho de que para las muestras (I)SiO₂/TiO₂-298 (873) y (P)SiO₂/TiO₂-523 (873) (Figs. 5.68 y 5.70), los valores de α'_{Ti} son prácticamente constantes hasta contenidos de Ti de aproximadamente un 20 %. Este hecho constituye una evidencia más de que en estos sistemas existe una segregación de TiO₂ para un alto intervalo de concentraciones de Ti.

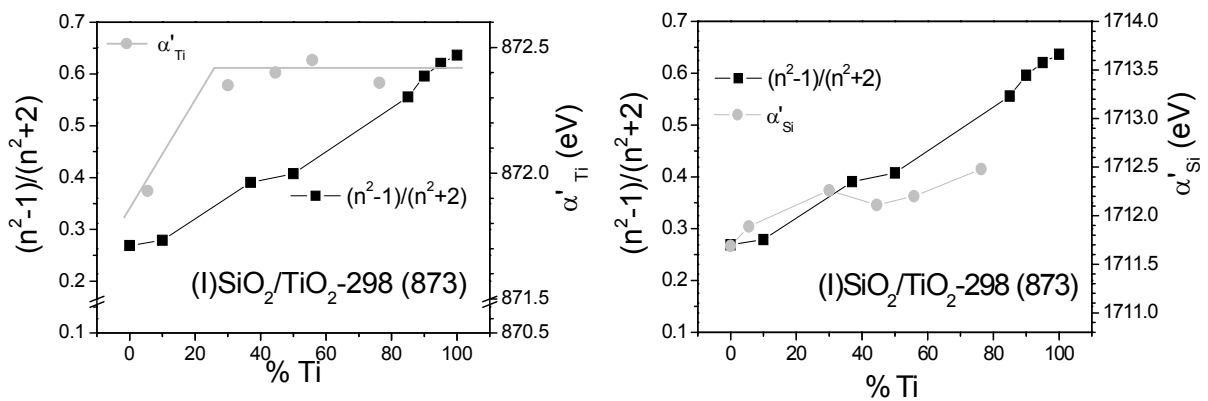


Fig. 5.68.- Representación de $(n^2-1)/(n^2+2)$ y α'_{Ti} (izquierda) y α'_{Si} (derecha) frente al porcentaje de titanio para las películas delgadas (I) SiO₂/TiO₂-298 (873).

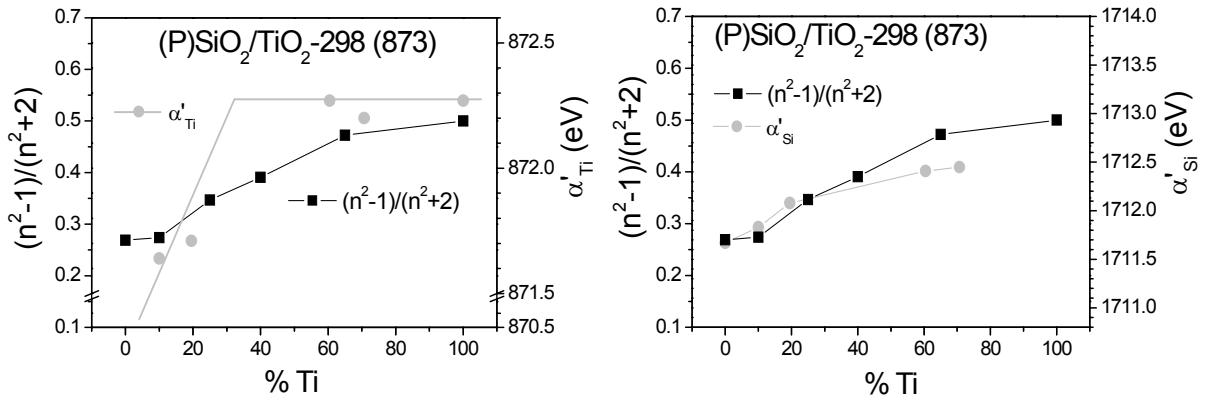


Fig. 5.69.- Representación de $(n^2-1)/(n^2+2)$ y α'_{Ti} (izquierda) y α'_{Si} (derecha) frente al porcentaje de titanio para las películas delgadas (P) SiO₂/TiO₂-298 (873).

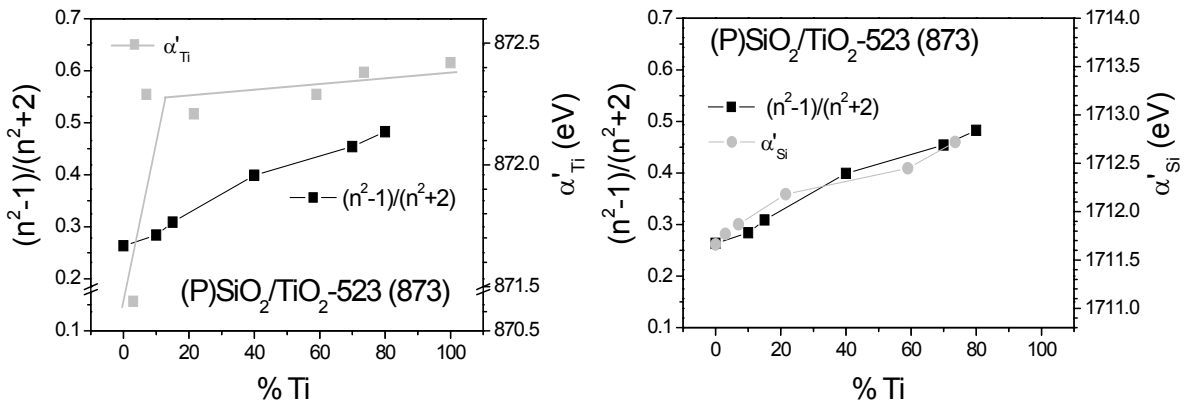


Fig. 5.70.- Representación de $(n^2-1)/(n^2+2)$ y α'_{Ti} (izquierda) y α'_{Si} (derecha) frente al porcentaje de titanio para las películas delgadas (P) SiO₂/TiO₂-298 (873).

5.6 CONCLUSIONES.

Entre las conclusiones más relevantes de este capítulo pueden destacarse las siguientes:

- Se han preparado películas delgadas de SiO₂/TiO₂ con una buena transparencia en el visible, buena adherencia al sustrato, homogeneidad en su espesor y una distribución homogénea en profundidad de los elementos (Ti y Si) que constituyen la capa.

A) Propiedades estructurales.

- Teniendo en cuenta los análisis mediante FT-IR, XRD, XAS y XPS, las películas delgadas originales son amorfas y caracterizadas por la presencia de una única fase vítrea.
- Para bajos contenidos de Ti, este elemento adopta una coordinación tetraédrica, impuesta por una estructura de enlace local típica del SiO₂. A medida que la concentración relativa de Ti aumenta se produce un aumento en el número de coordinación del Ti, hasta alcanzar el valor de 6 típico del óxido puro.
- Cuando películas delgadas SiO₂/TiO₂ con altos contenidos de Ti se calcinan durante 3 horas a 723 K o a 873 K, se produce la segregación de TiO₂ en forma anatasa. Para concentraciones intermedias hay también evidencias de segregación, en este caso de TiO₂ amorfo. Sin embargo, en las muestras con poco titanio, éste se mantiene disperso dentro del SiO₂ de forma similar a cómo se encuentra en las muestras originales.

B) Propiedades microestructurales.

- Las películas delgadas preparadas por IBICVD son muy homogéneas y compactas. Por otro lado, las capas preparadas por PECVD a

temperatura ambiente son más porosas, especialmente para altos contenidos en Ti. En estos casos se observa un claro crecimiento columnar.

- Las muestras (P)SiO₂/TiO₂-298 presentan una menor densidad a igualdad de composición. Un hecho característico de estas muestras es el descenso brusco en el valor de densidad a altos contenidos de Ti. Este descenso se relaciona con una microestructura altamente columnar que deja una gran cantidad de espacio hueco en la capa.

C) Propiedades ópticas.

- A medida que disminuye la cantidad de Ti en las capas el índice de refracción (**n**) disminuye y sus umbrales de absorción (**E_g**) se desplazan hacia valores de energía más altos. Cantidades muy pequeñas de Ti (< 5%) producen un descenso brusco (~ a 4.2 eV) en el valor de **E_g** con respecto a las películas de SiO₂ puro (~ a 8.5 eV).
- Se ha mostrado que en estas capas SiO₂/TiO₂ es posible controlar el índice de refracción en un amplio rango de valores ajustando la composición de las mismas.
- La evolución de **n** frente a la composición no sigue la ecuación de Lorentz-Lorenz, presentando desviaciones significativas para composiciones intermedias y altas de Ti. Esta desviación puede deberse a la formación de una sola fase de óxido mixto en las capas. Por otro lado, también se pueden considerar dos factores más que pueden afectar a estas desviaciones: primero, la porosidad (factor más importante en las muestras preparadas mediante PECVD). Y en segundo lugar, el entorno de coordinación del Ti inferior a seis (factor que se pone de manifiesto en las muestras preparadas mediante IBICVD de composición intermedia). Ambos efectos provocan una disminución de **n**.

D) Propiedades electrónicas.

- En las *películas delgadas originales* se ha observado una buena concordancia entre la evolución de α' (parámetro Auger) y n . El α' del Ti y del Si cambian de forma constante para todo el rango de concentraciones lo que indica la existencia de una sola fase homogénea. Para concentraciones por debajo del 10 % de Ti, se produce un descenso brusco en el α' (Ti) y un aumento brusco de la EE (Ti $2p_{3/2}$) característico del Ti en entornos tetraédricos.
- Para composiciones intermedias y altas de Ti, en las *películas delgadas calcinadas*, el valor de α' (Ti) se mantiene constante. Este hecho apoya el que, para estas concentraciones, se haya producido segregación de TiO₂.

5.7 Bibliografía.

A

- **Alvarez-Herrero, A.;** Fort, A.J.; Guerrero, H.; Bernabeu, E. Thin Sol. Films **1999**, 349, 212.
- **Ashley J.C.;** Endersor V.E.; J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **1981**, 23, 83.
- **Aspnes D.E.** Thin solid films. **1982**, 89, 249.

B

- **Barranco, A.** Tesis doctoral. Universidad de Sevilla (**2002**).
- **Bart F.;** Gautier M.; Mollet F.; Duraud J.P. Surface Science. **1994**, 306 342.
- **Bell F.G.;** Ley L. Phys. Rev. B 37 **1988**, 83, 83.
- **Best M.F.;** Condrate RA. J. Mater. Sci. Lett. 1985, 4, 994.
- **Boivin, G.;** St-Germain D. Appl. Opt. **1987**, 26, 4209.
- XRF quantification: Software "Spectra Plus version 1.5 © Socabim, Bruker AXS with certified standards by **BREITLANDER** (BR SQ1, BR SQ2, BRSQ3, BRSTG2, BRRW1771/1).

C

- **Cardona M.** y Harbeke G. Phys. Rev. **1965**, 137, A1467.
- **Chen J.S.;** Chao, S.; Kao, J.S.; Niu H.; Chen C.H. Appl. Opt. **1996**, 35, 90.
- **Cruguel H.;** Guittet M.J.; Kerjan O.; Bart F.; Gautier-Soyer M. J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena. **2003**, 128, 371.

D

- **Da cruz N.C.**; Rangel E.C.; Wang J.; Trasferetti B.C.; Davanzo C.U.; Castro S.G.C. and Boraes M.A.B. Surf. Coat. Technol. **2000**, 126, 123.
- **Davis L.C.** J. Appl. Phys. **1996**, 59, R25.
- **De Groot F.M.F.**; Fuggle J.C.; Thole B.T.; Sawatzky G.A. Physical review B, **1990**, 41, 928.
- **De Groot F.M.F.**; Fuggle J.C.; Thole B.T.; Sawatzky G.A. Physical review B, **1990**, 42, 5459.
- **Demiryont, D.** Appl. Opt. **1985**, 24, 2647.
- **Didziulis S.V.**; Lince J.R. y Stewart T.B. Inorg. Qhem. **1994**, 33, 1979.
- **Diebold U.**; Tao H-S; Shinn N.D.; Madey T.E. Phys. Rev. B **1994**, 50, 14474.
- **Dobrowolski, J.A.**; Poitras D.; Ma, P.; vakil H. and Acree, M. Appl. Opt. **2002**, 41, 3075.
- **Doolittle, L. R.**, Nucl. Instr. Methods Phys. Res. B, **1985**, 9, 344.

F

- **Fuentes G.G.** ; Mancheño I.G. ; Balbás F.; Quirós C.; Trigo J.F. ; Yubero F. ; Elizalde E. ; Sanz J.M. Phys. Stat. Sol. (a) **1999**, 175, 429.
- **Fisher D.W.** Phys. Rev. B **1972**, 5, 4219.
- **Frandon J.**; Brousseau B. y Pradal F. J. Physique **1978**, 39, 839.

G

- **Gao X.**; Wachs I.E. Catálisis Today **1999**, 51, 233.

- **González-Elipe, A.R.**; Yubero, F.; Sanz J.M., “Low Energy Ion Assisted Film Growth”, Int. Coll. Press, London **2003**.
- **Gracia F.**; Holgado J.P.; Caballero A.; González-Elipe A.R. J. phys. Chem. B **2004**, *108*, 17466.
- **Gracia, F.** ; Holgado, J.P. ; Gonzalez-Elipe, A.R. Langmuir **2004**, *20*, 1688.
- **Greggor R.B.**; Lytle F.W.; Sandstrom D.R.; Wong J.; Schultz P. J. Noncryst. Solids **1983**, *55*, 27.
- **Gunning, W.J.**; May R.L.; Woodberry, F.J.; Southwell, W.H. and Gluck N.S. Appl. Opt. **1989**, *28*, 2945.

H

- **Hench L.L.**; J.K. West. Annu. Rev. Mater. SCe. **1995**, *25*, 37.
- **Hollinger G.**; Jugnet Y. Tran Minh Duc, Solid State Comm. **1977**, *22*, 277.
- **Hübner K.**; Stern A.; Klinkenberg E.D. Phys. State. Sol. **1986**, *136*, 211.

J

- **Jackson J.D.** Classical electrodynamics, Wyle, New York, **1999**. Sección 4.5.
- **John Wiley and Sons, Inc**, Hsinchu, Taiwan, **2002**.

K

- **Kamada T.**; Kitagawa M.; Shibuya M.; Hirao T. J. Appl. Phys., part 1 **1991**, *30*, 3594.

- **Klein, S.** Thorimbert, S. and Meier W.F. *Journal Catalysis* **1996**, 163, 476.
- **Kittel C.** *Introducción a la Física del Estado Sólido*, edición, Reverté (1995).
- **Kobayashi, M.** and Terui H. *Appl. Opt.* **1983**, 22, 3121.
- **Koma A.;** Ludeke R. *Phys Rev. Lett.* **1975**, 35, 107.

L

- **Larouche S.;** Szymanowski H.; Klemberg-Sapieha J.E. and Murtinu L. J. *Vac. Sci. Technol. A* **2004**, 22, 1200.
- **Lassaletta G.;** Fernández A.; Espinós J.P.; González-Elipe A.R. *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 1484.
- **Lee S.M.;** Park, J.H., Hong K.S., Cho W.J.; and Kim D.L. *J. Vac. Sci. Technol. A* **2000**, 18, 2384.
- **Leinen, D.;** Lassaletta, G.; Fernández, A.; Caballero, A.; González-Elipe, A.R.; Martin, J.M.; Vacher, B. *J. Vac. Sci Technol. A*, **1996**, 14, 2842.
- **Li Y.;** Ching X.Y. *Phys. Rev. B.* **1985**, 31, 5718.

M

- **Macleod H.A.** *Thin-Film Optical filter*, 3rd ed. (IOP, Bristol, UK-2001).
- **Mark F.** "Optical properties of Solids" Oxford University press. 2001
- **Martinu L.,** M. Latrèche, Hajet V. Klemberg-Sapieha J.E., Argoitia A. and Beauchamp W.T. in SVC 43rd Annual technical conference proceedings (Society of Vacuum Coaters, Albuquerque, **2000**) pp 177-180.

- **Meng L.J.** De Sá C.P.M.; and Dos Santos M.P. Thin Solid Films **1994**, 239, 117.
- **Moretti G.**; Salvi A.M.; Guascito M.R.; Langerame F. Surf. Interface Anal. **2004**, 36, 1402.
- **Moulder, J.F.**, Stickle, W.F., Sobol, P.E., Bomber, K.D, "Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy". Perkins-Elmer Corporation. Minnesota **1992**.

N

- **Nalwa H.S.** Handbook of Surfaces and Interfaces of Materials, vol 2, **González-Elipse R.A.** and Yubero F., Spectroscopic Characterization of oxide/oxide Interfaces, American Press, Los Angeles, **2001**, pag. 152.
- **Nucho R.**; Madhukar A. Phys. Rev. B **1980**, 21,1576.

O

- **Ouellete, F.M.**; Lang R.V.; Yan K.L.; Bertram R.W.; Owlws and Vicent D. J. Vac. Sci. Technol. A **1991**, 9, 1188.

P

- **Pai, P.G.**; Chao S.S.; Takagi Y.; and Lucouxky G. J. Vac. Sci. Technol. A, **1986**, 4, 689.
- **Paranjape, D.V.**; Sastry M. andGanguly P. Appl. Phys. Lett. **1993**, 63, 18.
- **Pliskin W.A.** Vac. Sci. Technol. A, **1977**, 14, 1064.
- **Postras D.**; Larouche S.; Martinu,L. Appl. Opt. **2002**, 41, 5249.

R

- **Ricchiardi, G.**; Damin, A.; Bordiga, S.; Lamberti, C.; Spanò G.; Rivetti, F. And Zecchina, A. J. Am. Chem. Soc. **2001**, *123*, 11409.
- **Richthofen A.** v; Cremer R.; Domnick, R.; Neuschütz D; Fresenius J. Anal. Chem. URSS 1997, *358*, 308.
- **Rosenthal A.B.**; Garofalini S.H. J. Noncryst. Solids **1988**, *107*, 65.
- **Rowe J.E.**; Ibach H. Phys. Rev. Lett. **1973**, *31*, 859.

S

- **Sánchez-Agudo M.**; Soriano L.; Quirós C.; Abbate M.; Roca L.; Avila J.; Sanz J.M. Langmuir. **2001**, *17*, 7339.
- **Sanchez-Agudo M.**; Soriano L.; Quirós C.; Trigo J.L.; Fuentes G.G.; Morant C.; Elizalde E.; Sanz J.M. Surface and interface análisis. **2002**, *34*, 244.
- **Sanjinés R.**; Tang H.; Berger H.; Gozzo F.; Margaritondo G.; Lévy F. J.Appl. Phys. **1994**, *75*, 2945.
- **Sankur H.** and Southwell W.H. Appl. Opt. **1984**, *23*, 2770.
- **Sayers C.N.** ; Armstrong, N.R. Surf. Sci. **1978**, *77*, 301.
- **Senemaud C.**; Costa Lima M.T.; Roger J.A. y Cachard A. Chem. Phys. Lett. **1974**, *26*, 431.
- **Serpone, N.**; Lawless, D.; Khairutdinov, R. J. Phys. Chem. **1995**, *99*, 16646.
- **Shriver D.F.** and Atkins P.W. Inorganic Chemistry, tercera edición Oxford Univesity Press (**1999**).

- **Singtao G.**; Wachs I.E. Catalysis today. **1999**, 51, 233.
- **Song, Y.**; Sakurai T., Kishimoto K.; Maruta D.; Matsumoto, S. And Kikuchi K. Vacuum **1998**, 51, 525.
- **Soriano L.**; Abbate M. ; Pen H. ; Prieto P. y Sanz J.M. Solid State Commun. **1997**, 102, 291.
- **Soriano L.**; Fuentes G.G.; Quirós C.; Trigo J.F.; Sanz J.M.; Bressler P.R.; González-Elipse A.R. Langmuir. **2000**, 16, 7066.
- Densidad del TiO₂ en su fase anatasa es 3.9 y del SiO₂ oscila entre 2.2 y 2.7 (material másico). **Smyth, J.R.** and Bish, D.L. Crystal structures and cation sites of the rock-forming minerals. Allen & Unwin. Boston (**1987**).
- **Stabel, A.**; Yubero, F.; Caballero, A.; Espinós, J.P.; Justo, A.; González-Elipse, A.R. Surf. Coat. Technol. **1998**, 101, 142.
- **Stakheev A.Y.**; Shpiro E.S.; Apijok J. J. Phys. Chem. **1993**, 97, 5668.
- **Swanepoel R.** J. Phys. E **1983**, 16, 1213.
- **Sze S.M.**, Semiconductor device. Physics and Technology. 2nd edition.

T

- **Tanuma S.**; Powell C.J. Penn D.R. Surf. Interf. Anal **1991**, 17, 927.
- **Tessman J.R.**; Kahn A.H.; Shockley W Physical review, **1953**, 92, 890.
- **Thomas T.D.** J. Electr. Spectros. Relat. Phenom. **1980**, 20, 117.
- **Tougaard S.**; Chokendorff I. Phys. Rev. B **1987**, 35, 6570.

V

- Verly P.G. Appl. Opt. **1998**, 37, 7327
- Verly P.G. Appl. Opt. **2001**, 40, 5718.

W

- **Wagner C.D.** Faraday Discussions of de Chem. Soc. **1975**, 60, 291.
- **Wang, X.;** Masumoto, H. Someno, Y. and Hirai T. Thin solid films **1999**, 338,105.

Y

- **Yubero F.;** Tougaard S.; Elizalde E.; J.M. Sanz. Surf. Interface Anal. **1993**, 20,719.
- **Yubero F.** Tesis doctoral. Universidad Autónoma de Madrid (**1993**).

Z

- **Zhang Z.;** Jeng S-H; Henrich E.V. Phys. Rev. B. **1991**, 43, 12004

RESUMEN DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES

CAPÍTULO 6

6.1 CONCLUSIONES GENERALES.

En este último capítulo se resumen brevemente las conclusiones más relevantes de cada uno de los sistemas de películas delgadas estudiados.

a) Películas delgadas de TiO₂.

- La fase anatasa, la alta porosidad y el crecimiento columnar favorecen la fotoactividad de las capas de TiO₂.
- El método de preparación más adecuado para conseguir capas columnares, de alta porosidad y con la fase anatasa es el PECVD calentando el sustrato a 523 K.
- Por el procedimiento anterior, usando mezclas de Ar + O₂ como gas plasmógeno, se obtienen microestructuras con un crecimiento columnar extraordinariamente bien definido.
- Las películas delgadas de TiO₂ sintetizadas a temperatura ambiente son amorfas. Cristalizan en fase anatasa cuando se calcinan por encima de 573 K. La transformación de fase anatasa/rutilo comienza a producirse entre 1173 y 1273 K para las películas delgadas preparadas por PECVD y a partir de 1073 K para las muestras preparadas por IBICVD.

b) Películas delgadas de Mⁿ⁺/M₂O_n/TiO₂

- Cantidades crecientes de un catión Mⁿ⁺ (M = metal de transición) y la temperatura de calcinación en láminas delgadas de Mⁿ⁺/M₂O_n/TiO₂ producen un desplazamiento progresivo hacia el visible de su umbral de absorción.

- Dicho desplazamiento hacia el visible no implica necesariamente un aumento de su eficiencia foto-catalítica a longitudes de onda mas largas (visible).
 - Las *muestras originales* (M/TiO_2) son amorfas estando M^{n+} homogénea y aleatoriamente distribuido dentro de la red de TiO_2 . Esta situación favorece una mayor probabilidad de que se produzcan fenómenos de recombinación electrón-hueco que contribuyen a la degradación de la foto-actividad.
 - En las *muestras calcinadas* pueden coexistir especies M^{n+} dispersas dentro de la red de TiO_2 (M/TiO_2), partículas de M_2O_n segregados (M_2O_n/TiO_2) y, eventualmente, zonas o partículas donde existen fases cristalinas del tipo M_xTiO_y . Bajo esta estructura compleja, la recombinación de pares electrón-hueco, anulación de los procesos de sensibilización, rutilización de TiO_2 y la falta de continuidad eléctrica dentro de los granos de TiO_2 son factores que contribuyen a una degradación de la foto-actividad.
- c) Películas delgadas de SiO_2/TiO_2
- Se han preparado películas delgadas de SiO_2/TiO_2 con unas buenas características de transparencia en el visible, adherencia al sustrato, homogeneidad en su espesor y distribución homogénea en profundidad de los elementos (Ti y Si) que constituyen la capa.
 - Las películas delgadas preparadas por IBICVD son muy homogéneas y compactas (especialmente cuando se calcinan). Por otro lado, las capas preparadas por PECVD son más porosas, especialmente para altos contenidos en Ti.

- A medida que disminuye la cantidad de Ti el índice de refracción (n) disminuye y los umbrales de absorción (E_g) se desplazan hacia valores más altos de energía.
- El estudio de películas delgadas $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ ha puesto de manifiesto la posibilidad de poder controlar el índice de refracción (n) de las películas delgadas en un amplio rango de valores en función de su composición. La relación entre n y el porcentaje de Ti no sigue una tendencia lineal, observándose valores de n anormalmente pequeños para muestras de composición intermedia y alta. Este hecho se relaciona con la existencia de porosidad en las capas y una coordinación del Ti inferior a 6 (típica del TiO_2).
- En muestras originales de composición intermedia se ha verificado la coexistencia de estructuras de enlace tipo Si-O-Si, Ti-O-Si y Ti-O-Ti. Además, para bajos contenidos de Ti, este elemento adopta una coordinación tetraédrica, impuesta por la estructura de enlace local típica del SiO_2 .
- En *películas delgadas originales*, formadas por una sola fase amorfa, se ha observado una buena concordancia entre la evolución de α' (parámetro Auger) y n en función del contenido en Ti. Esta tendencia común es reflejo de la distinta variación de la polarizabilidad del sistema con el contenido de Ti.
- En *películas delgadas calcinadas* a 873 K se encuentra que el TiO_2 segrega en forma de fase anatasa o amorfa en función de su contenido en Ti.

**Estudio de la textura y
microestructura de películas
delgadas de TiO₂ mediante FT-IR.**

Apéndice A

A.1) INTRODUCCIÓN.

Generalmente, el estudio de la estructura cristalina de un material, así como la determinación del carácter amorfo de éste, suele hacerse mediante difracción de rayos X (XRD). En este apéndice se hace una descripción del uso de la técnica de espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (FT-IR) como alternativa para obtener una información análoga sobre películas delgadas de TiO_2 . Un aspecto interesante es que la técnica de FT-IR puede dar información sobre la estructura cristalina de un material incluso cuando por XRD no se obtiene información alguna. Un caso típico puede ser el del estudio de los primeros estadios de formación de una estructura cristalina, cuando el tamaño de partícula no es lo suficientemente grande como para originar picos de difracción definidos. En este caso la técnica de FT-IR, al ser una técnica que requiere un orden a menor alcance, permite obtener información sobre la estructura cristalina de las pequeñas partículas formadas en las mismas (Gracia F. JPQB-2004).

Por otro lado, cuando una lámina delgada presenta texturación (orientación preferencial de ciertos planos cristalográficos), el estudio puede hacerse tanto mediante XRD (Jiménez V.M. 1998; Gracia, F. L-2004) como mediante FT-IR. En este apéndice se plantea el uso de esta espectroscopía para obtener información sobre la texturación de láminas delgadas de TiO_2 teniendo en cuenta la evolución de las bandas de los modos de vibración longitudinales que aparecen en sus espectros FT-IR (Pecharroman, C. JAP-2003). Se pone asimismo de manifiesto que a partir de la evolución de las bandas correspondientes a modos de vibración del TiO_2 cristalino también se puede tener información de la microestructura (porosidad, grado de compactación) de las muestras. Como se mostrará más adelante, en este trabajo hemos puesto de manifiesto que, en ciertos casos, las bandas FT-IR de láminas delgadas porosas presentan un comportamiento similar al del TiO_2 en forma de polvo (Ocaña M CI-1992). Ello ha permitido mostrar que al cambiar la microestructura de las películas desde una microestructura porosa a otra más compacta se produce un cambio en las bandas FT-IR que puede describir esta evolución. En este sentido, para fundamentar las tendencias que se describirán

a continuación se ha aplicado un modelo (trabajo no recogido aquí y que explica las observaciones realizadas). En este sentido, en este apéndice se realiza una aproximación fenomenológica a los distintos tipos de espectros FT-IR que presentan capas con distinta microestructura y textura, aceptándose que la conexión que se establece está justificada con el referido modelo teórico.

A.2) TRANSFORMACIÓN AMORFO/ANATASA Y CAMBIOS MICROESTRUCTURALES.

Las películas delgadas de TiO_2 preparadas a temperatura ambiente por PECVD e IBICVD fueron amorfas. Como se dijo en la sección 3.4.3, las películas preparadas por IBICVD cristalizan a partir de 573K, mientras que las muestras preparadas por PECVD se han de calentar a $T \geq 623$ K para inducir su cristalización. En este apartado se muestra cómo el estudio por FT-IR puede ayudar en la descripción de esta transformación amorfo-anatasa.

Las figuras a.1 y a.2 muestran espectros FT-IR de muestras preparadas mediante IBICVD. En la Fig. a.1 se muestran los espectros correspondientes a muestras preparadas a 298 K y después calcinadas a temperaturas crecientes. En la Fig. a.2 se muestran los espectros de muestras preparadas mediante esta técnica a 523K y 623K. La asignación de las bandas que aparecen en esta serie de espectros se puede hacer de acuerdo con los datos recogidos en la literatura para la anatasa (González, R.J. PRB-1997) y que aparecen recogidos en la tabla a.1. Cuando la muestra es amorfa, no aparece ninguna banda de vibración definida, sino una banda muy ancha entre 200 y 700 cm^{-1} . Cuando la muestra cristaliza tras calcinación a partir de 573 K, aparecen dos picos muy bien definidos (262 cm^{-1} y 435 cm^{-1}) correspondientes a modos de vibración transversales con simetría E_u de la anatasa (Pecharroman, C. JAP-2003). Esta evolución concuerda con la obtenida por XRD (capítulo 3, sección 3.4.3), donde se puso de manifiesto que mientras que las muestras (I)TiO₂-298 y (I)TiO₂-523 eran amorfas, las muestras calcinadas a partir de 573 K o preparadas a 623 K eran cristalinas.

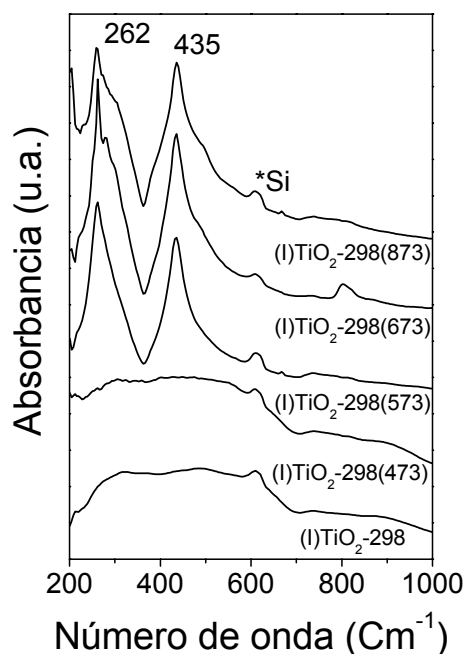


Fig. a.1.- Espectro de FT-IR de películas delgadas de TiO₂ preparadas por IBICVD a temperatura ambiente y calcinadas a la temperatura indicada.

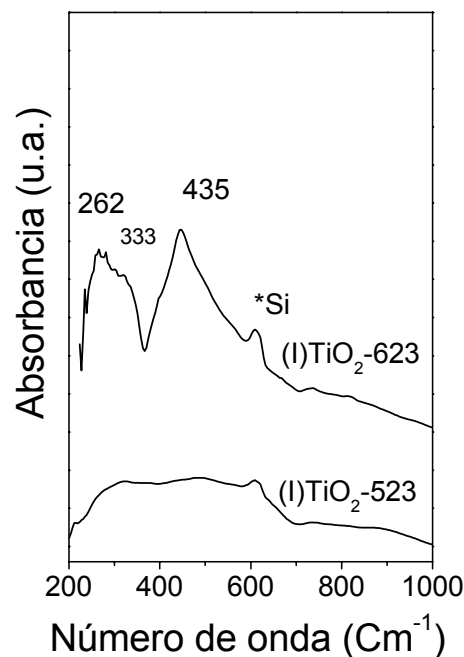


Fig. a.2.- Espectro de FT-IR de películas delgadas de TiO₂ preparadas por IBICVD a la temperatura indicada.

Tabla a.1.- Modos de Vibración asignados a bandas FT-IR de la anatasa¹

Simetría	Modos de vibración transversales (cm ⁻¹)	Modos de vibración longitudinales (cm ⁻¹)
E _u	262	366
E _u	435	876
A _{2u}	367	755

1.(González, R.J. PRB-1997)

En los espectros de las figuras a.1 y a.2 puede también verse que para las muestras cristalizadas, especialmente la (I)TiO₂-623, se distingue un hombro muy pronunciado a 333 cm⁻¹ que se corresponde con el modo de vibración transversal de simetría A_{2u} (Tabla a.1)

La evolución de la estructura de las películas delgadas preparadas por PECVD puede también seguirse por FT-IR. Las películas recién preparadas sin usar calefacción en el portamuestras son amorfas. La figura a.3 muestra que, al contrario que para las muestras preparadas por IBICVD, tras calcinar a 573 K las películas delgadas preparadas por PECVD siguen siendo amorfas,

necesitándose calentar hasta 623K para conseguir que aparezcan las bandas típicas de la estructura anatasa a 262 cm^{-1} y 435 cm^{-1} (de simetría E_u). Para la muestra $(P)\text{TiO}_2\text{-298(623)}$ el modo de vibración transversal (333 cm^{-1}) de simetría A_{2u} se desarrolla en el espectro como un hombro definido. Por otro lado, es interesante destacar que para la muestra $(P)\text{TiO}_2\text{-523}$ el modo de vibración de simetría A_{2u} a 333 cm^{-1} aparece como un pico muy bien definido. Para esta muestra es también característico la exaltación de una banda ancha cuyo máximo se encuentra a 514 cm^{-1} que engloba, como un hombro, al modo de vibración transversal a 435 cm^{-1} .

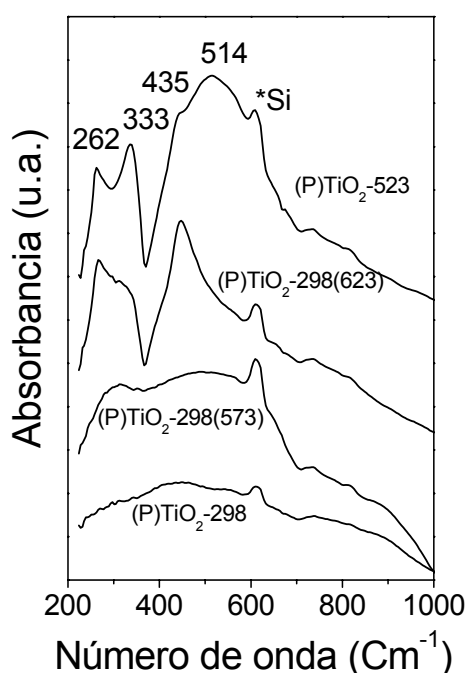


Fig. a.3.- Espectro de FT-IR de películas delgadas de TiO_2 preparadas mediante PECVD a temperatura ambiente, a 523 K y posteriormente calcinadas a las temperaturas indicadas.

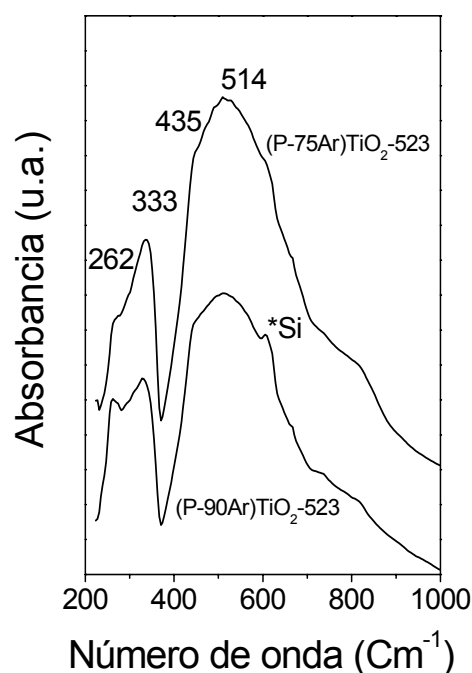


Fig. a.4.- Espectro de FT-IR de películas delgadas de TiO_2 preparadas por PECVD a 523 K con diferente cantidad de Ar en el gas generador de plasma.

Las bandas a 333 y 514 cm^{-1} características de la muestra $(P)\text{TiO}_2\text{-523}$ se observan más claramente para las muestras preparadas por PECVD usando mezclas de Ar y O_2 como gas generador de plasma (Fig. a.4). En principio, la aparición de esta banda ancha a 514 cm^{-1} y la exaltación de la intensidad de la banda estrecha a 333 cm^{-1} se asocian con el desarrollo de una

microestructura abierta de las capas. En la bibliografía las bandas a 530 cm^{-1} y 350 cm^{-1} se asocian a TiO_2 en forma de polvo con pequeño tamaño de partícula (Ocaña M. CI-1992). Ello sugiere que las láminas delgadas que desarrollan estas bandas a 514 cm^{-1} y a 333 cm^{-1} están formadas por la agregación imperfecta de pequeñas partículas de TiO_2 que dejan un volumen de poros importante en las capas (alta relación de volumen de aire) (Ocaña M. CI-1992). Esta descripción está de acuerdo con las características microestructurales descritas en el capítulo 3 (sección 3.4.2), donde se pone de manifiesto que estas muestras presentaban una microestructura porosa con un crecimiento tipo columnar muy bien definido. Después de calcinar a temperaturas más elevadas, estas muestras desarrollan las bandas correspondientes a los modos de vibración transversal E_u (435 cm^{-1} y 262 cm^{-1}) característicos de una microestructura compacta de TiO_2 en forma de lámina delgada (Pecharroman, C. JAP-2003). Las figuras a.5-a.7 confirman este efecto en el sentido de que a medida que aumenta la temperatura de calcinación va desapareciendo la banda ancha a 514 cm^{-1} (aunque en las muestras con Ar no desaparece totalmente a alta temperatura) y el pico a 333 cm^{-1} va perdiendo intensidad hasta convertirse en un hombro en las muestras calcinadas a más alta temperatura. La disminución en la intensidad de estas dos bandas indicaría claramente un incremento en el grado de compactación de estas muestras respecto a su situación antes de calcinar.

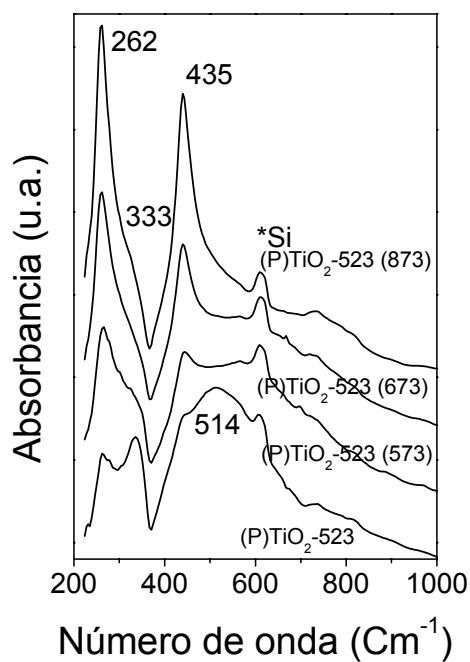


Fig. a.5.- Espectro de FT-IR de la película delgada (P)TiO₂-523 calcinada a las temperaturas indicadas.

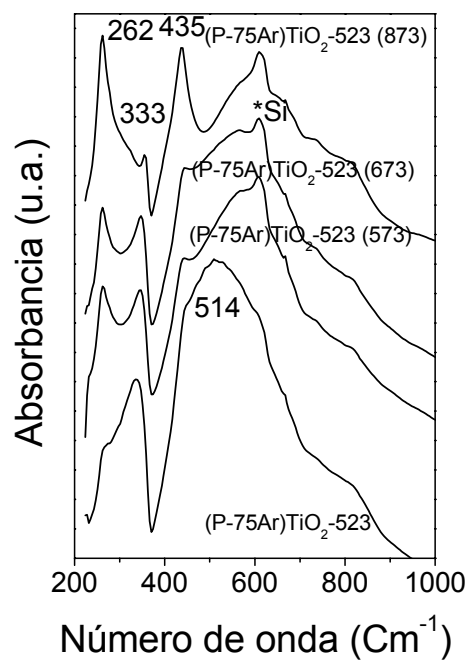


Fig. a.6.- Espectro de FT-IR de la película delgada (P-75Ar)TiO₂-523 calcinada a las temperaturas indicadas.

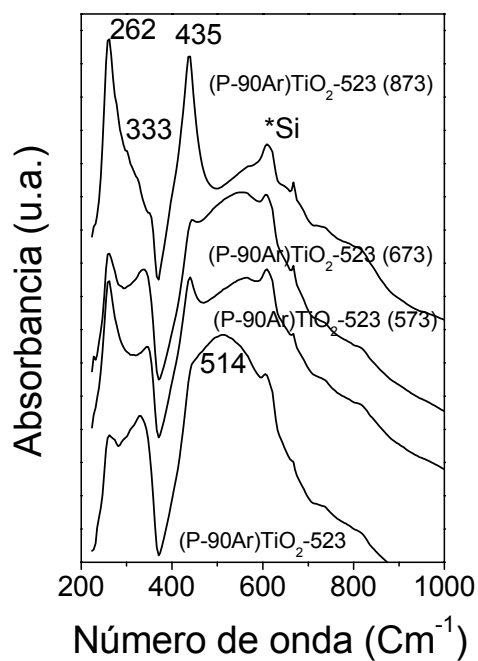


Fig. a.7.- Espectro de FT-IR de la película delgada (P-90Ar)TiO₂-523 calcinada a las temperaturas indicadas.

A la luz de estos resultados se puede concluir que la espectroscopía FT-IR no sólo se puede utilizar para establecer de forma cualitativa el carácter amorfo y/o cristalino de películas de TiO₂, sino que también proporciona una información valiosa sobre la microestructura de dichas películas.

A.3) ANÁLISIS DE LA TEXTURACIÓN. EVOLUCIÓN DE LOS MODOS DE VIBRACIÓN LONGITUDINALES.

- Texturación de capas preparadas mediante IBICVD.

La figura a.8, muestra el espectro de absorción FT-IR de las películas delgadas (I)TiO₂-298(573) y (I)TiO₂-298(873) para diferentes ángulos de incidencia de la radiación IR sobre la superficie de las mismas. En estos espectros se pueden observar las bandas correspondientes a modos de vibración transversales de simetría E_u (262 y 435 cm⁻¹), así como un hombro incipiente en torno a 333 cm⁻¹ correspondiente a un modo de vibración transversal de simetría A_{2u}. También se observan las bandas correspondientes a los modos de vibración longitudinales E_u y A_{2u} en la región entre 750 y 875cm⁻¹. La intensidad de estas bandas aumenta con el ángulo de incidencia de la radiación. En general, a incidencia normal, sólo se detectan las vibraciones transversales. Por el contrario, cuando la incidencia no es normal se detectan también los modos de vibración longitudinales (Pecharroman, C. JAP-2003).

La figura a.8 muestra un comportamiento diferente de los dos modos longitudinales para las dos películas delgadas estudiadas. Así, mientras que para la película delgada calentada a 573 K se encuentra una exaltación equivalente de los modos de vibración longitudinales E_u y A_{2u}, a 850 y 750 cm⁻¹ respectivamente, la película delgada calentada a 873 K muestra una exaltación mucho mayor del modo de vibración E_u (850 cm⁻¹) con respecto al A_{2u} (750 cm⁻¹). En un trabajo reciente, hemos puesto de manifiesto que estos dos tipos de comportamiento pueden relacionarse con el tipo de texturación, es decir, con el modo de orientación preferente de ciertos planos cristalográficos en cada muestra (Pecharroman, C. JAP-2003).

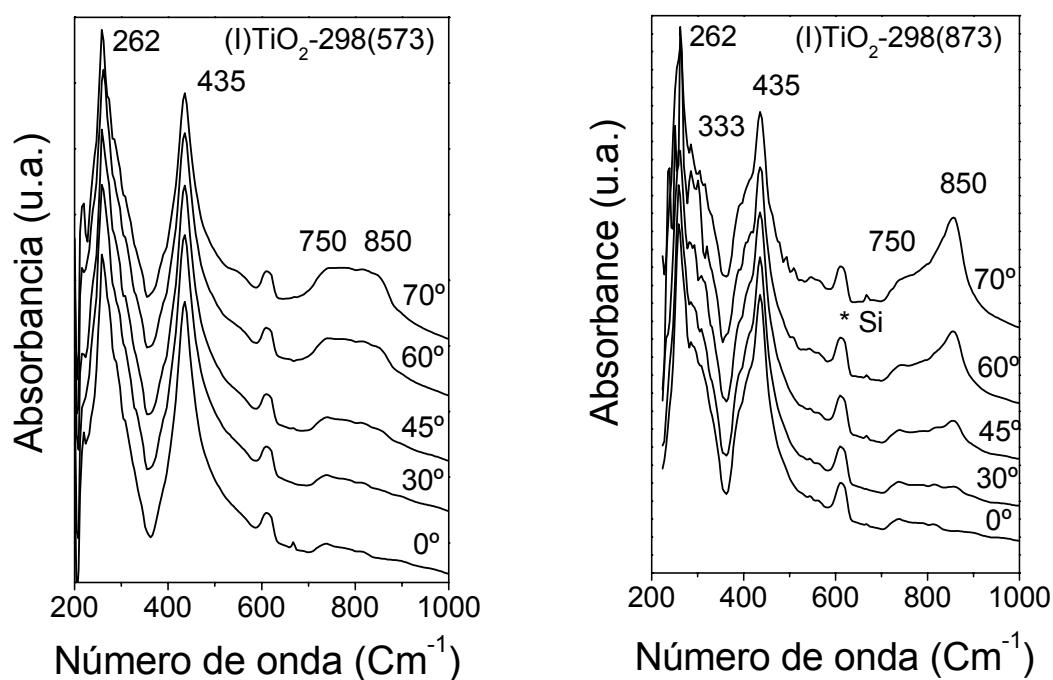


Fig. a.8.- Espectros de FT-IR de películas delgadas de TiO_2 preparadas por IBICVD a diferentes ángulos de incidencia: (izquierda) $(\text{I})\text{TiO}_2\text{-298(573)}$ y (derecha) $(\text{I})\text{TiO}_2\text{-298(873)}$.

Para hacer un análisis preciso de los fenómenos de orientación preferencial en películas delgadas mediante FT-IR se requiere usar radiación polarizada. Sin embargo, de acuerdo con el modelo teórico de Pecharroman y col. (Pecharroman, C. JAP-2003), se puede también realizar un estudio análogo usando radiación no polarizada, variando el ángulo de incidencia de la radiación normal sobre la superficie de las películas delgadas. Asimismo, según estos autores, si se produce una exaltación del modo longitudinal de simetría E_u , tal y como ocurre en la muestra $(\text{I})\text{TiO}_2\text{-298(873)}$, se puede concluir que la misma presenta una cierta orientación preferencial del plano (101) paralelo a la superficie de la muestra. Por otro lado, la muestra $(\text{I})\text{TiO}_2\text{-298(573)}$ (Fig. a.8, izquierda) desarrolla uniformemente bandas correspondientes a modos longitudinales de simetría E_u y A_{2u} cuando se examina a un ángulo rasante. De acuerdo con el modelo teórico de Pecharroman y col. (Pecharroman, C. JAP-2003), el hecho de disminuir la intensidad del modo de vibración longitudinal E_u está relacionado con una pérdida de la orientación preferencial del plano (101) y el desarrollo de isotropía en la orientación de los planos de la muestra.

Para confirmar los resultados previos por FT-IR se ha medido la difracción de rayos X de las muestras (I)TiO₂-298(573) y (I)TiO₂-298(873) que no fueron objeto de estudio en la sección 3.4.3, calculándose para las mismas sus coeficientes texturales. Las figuras a.9 y a.10 muestran, respectivamente, los diagramas de difracción de XRD y los coeficientes texturales deducidos para ellos. En estos diagramas se observa una alta orientación preferencial del plano (101) para la muestra (I)TiO₂-298(873). Por otro lado, la muestra (I)TiO₂-298(573), no presenta coeficientes texturales muy alejados de la unidad, siendo esta película más isótropa.

Por lo tanto, puede concluirse que, en función de la evolución de los modos de vibración longitudinales determinados mediante FT-IR en muestras de TiO₂ preparadas por IBICVD, es posible inferir la orientación preferente de ciertos planos cristalográficos paralelos a la superficie. En el caso que nos ocupa, cuando el modo de vibración longitudinal de simetría E_u está exaltado se deduce una orientación preferente de los planos (101) mientras que en el otro caso la muestra sería bastante isotrópica.

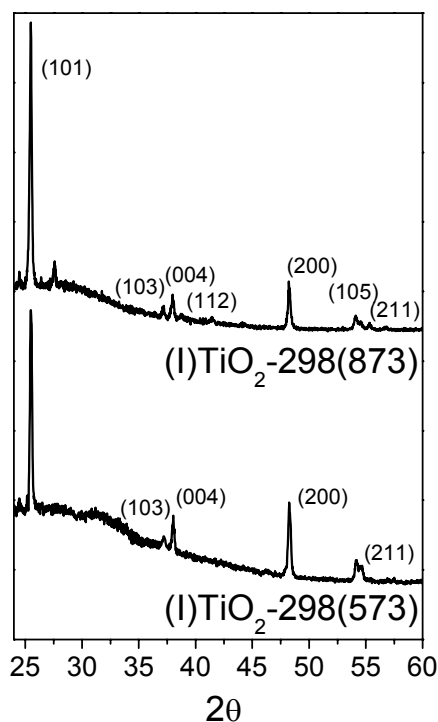


Fig. a.9.- Diagrama de XRD de las películas delgadas (I)TiO₂-298(873) y (I)TiO₂-298(573).

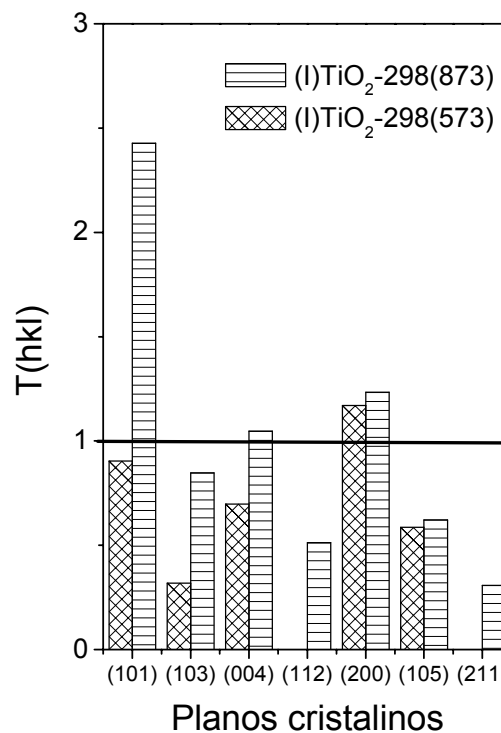


Fig. a.10.- Coeficientes texturales deducidos a partir de los diagramas de XRD de la figura a.9.

- *Texturación de capas preparadas mediante PECVD.*

El fenómeno de exaltación de los modos de vibración longitudinales cuando las capas se examinan con un ángulo no normal, también se encuentra para las muestras preparadas por PECVD. También en este caso, la comparación de los resultados obtenidos por FT-IR con los obtenidos por XRD (capítulo 3, Fig. 3.14), resulta coherente. La figura a.11 muestra los espectros FT-IR para la película delgada (P)TiO₂-298(623), observándose una ligera exaltación de los modos de vibración longitudinales. Por el contrario, la muestra (P)TiO₂-523 presenta una exaltación pronunciada del modo de vibración longitudinal con simetría E_u (850 cm⁻¹) cuando se analiza a incidencia no normal. El primer comportamiento podría hacer pensar que, al no tener especialmente desarrollado el modo de simetría E_u (850 cm⁻¹), la texturación de la capa no es importante (teniendo en cuenta los datos obtenidos para las muestras preparadas por IBICVD). Sin embargo, el análisis textural de la película delgada (P)TiO₂-298(623) mediante XRD, muestra una orientación preferente del plano (004)(capítulo 3, Fig. 3.14). De hecho, en este caso se observa una ligera exaltación del modo longitudinal de simetría A_{2u} (750 cm⁻¹) respecto del E_u (850 cm⁻¹). En este sentido, se puede establecer tentativamente una relación empírica entre la orientación preferente del plano (004) determinado por XRD y la ligera exaltación del modo de vibración longitudinal de simetría A_{2u} (750 cm⁻¹) determinado por FT-IR para las muestras preparadas por PECVD. El comportamiento de los modos de vibración longitudinales de la muestra (P)TiO₂-523 es diferente. En este caso, es el modo de vibración longitudinal con simetría E_u a 850 cm⁻¹ el que se exalta con bastante claridad respecto del A_{2u}. En esta muestra los planos cristalográficos (112) y (211) están preferentemente orientados (capítulo 3, Fig. 3.14).

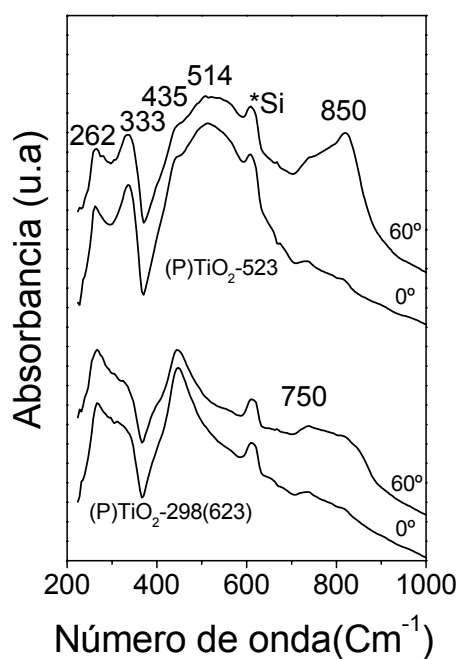


Fig. a.11.- Espectros de FT-IR de películas delgadas de TiO_2 preparadas por PECVD a diferentes ángulos de incidencia.

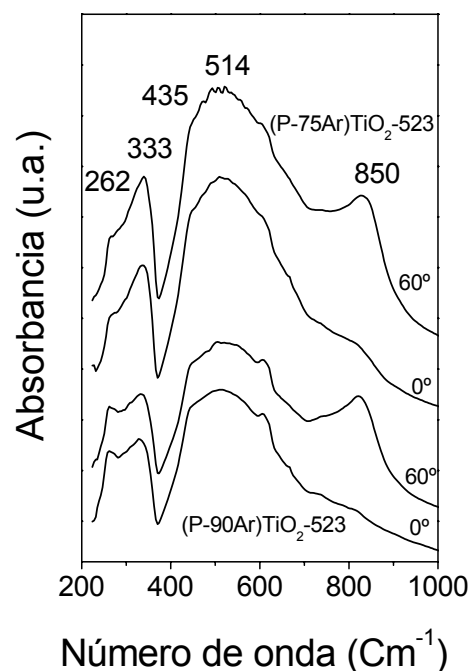


Fig. a.12.- Espectros de FT-IR de películas delgadas de TiO_2 preparadas por PECVD con diferentes cantidades de Ar en el gas generador del plasma a diferentes ángulos de incidencia.

Estos dos últimos planos también están preferentemente orientados en las muestras de TiO_2 preparadas con diferentes cantidades de Ar en el gas de plasma (capítulo 3, Fig. 3.14). La Fig. a.12 muestra los diagramas de FT-IR registrados con el haz incidiendo en forma rasante ($60\text{-}70^\circ$) para las muestras preparadas con Ar en el gas plasmógeno, observándose que el modo de vibración longitudinal con simetría E_u a 850 cm^{-1} se ve exaltado. De esta manera, para este conjunto de muestras preparadas por PECVD a 523 K (independientemente de la existencia de Ar en el gas plasmógeno), es posible también establecer una relación empírica entre la orientación preferente de los planos (112) y (211) determinada por XRD y la exaltación del modo de vibración longitudinal de simetría E_u (850 cm^{-1}) determinado por FT-IR.

La Fig. a.13 muestra los espectros FT-IR de las películas delgadas preparadas mediante PECVD calentando el portamuestras a 523 K y usando un plasma de O_2 o mezcla de $\text{O}_2 + \text{Ar}$ calcinadas a 873 K. Estos espectros están

medidos en incidencia normal y rasante para observar cuál es la evolución de los modos de vibración longitudinales. Como se indicó previamente estas películas, cuando se calcinaban a 873 K, presentaban una cierta compactación con respecto a las mismas películas antes de calcinar (Figs. a.5-a.7). La evolución de las distintas bandas como resultado de esta calcinación es un signo evidente de este cambio microestructural. El análisis por medio FT-IR a ángulo rasante permite además realizar una evaluación textural detallada de las muestras (P)TiO₂-523, (P-90Ar)TiO₂-523 y (P-75Ar)TiO₂-523 cuando se calcinan a 873 K. Tras su calcinación, los espectros de las muestras donde se utilizó Ar en su preparación, ven exaltada la intensidad del modo de vibración longitudinal de simetría E_u (850 cm⁻¹). Sin embargo, el espectro FT-IR de la película delgada (P)TiO₂-523 (873) muestra una cierta exaltación del modo de vibración longitudinal de simetría A_{2u} (750 cm⁻¹). La Fig. a.14 muestra los diagramas de difracción de rayos X de estas muestras calcinadas a diferentes temperaturas. Estos diagramas muestran claramente qué planos están preferentemente orientados después de calentar las películas delgadas hasta 873 K. Según esta figura, los diagramas de la Fig. a.14 confirman que las películas delgadas (P-75Ar)TiO₂-523 (873), y (P-90Ar)TiO₂-523 (873) siguen preferentemente orientadas según los planos cristalográficos (112) y (211). Así, sin necesidad de calcular los coeficientes texturales, de la Fig a.14 se deduce que el plano (112), que debería de ser un 10% del (101), y el plano (211), que debería de ser un 20% del (101), muestran un pico muy desarrollado en el difractograma de XRD. Por otro lado, la película delgada (P)TiO₂-523 (873) presenta una orientación preferencial según el plano (004). En una muestra, con todos los planos orientados al azar, el plano cristalográfico (004) sería un 20 % del plano cristalográfico (101). Otro hecho a resaltar es que los planos (112) y (211), que estaban preferentemente orientados en el difractograma de la muestra sin calcinar [(P)TiO₂-523], han desaparecido por completo en la muestra calcinada.

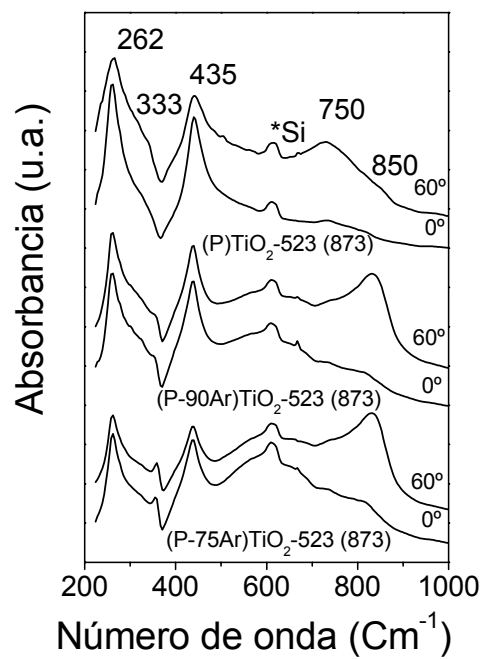


Fig. a.13.- Espectros de FT-IR registrados a incidencia normal y rasante para de películas delgadas de TiO₂ preparadas por PECVD a 523 K y calentadas a 873 K

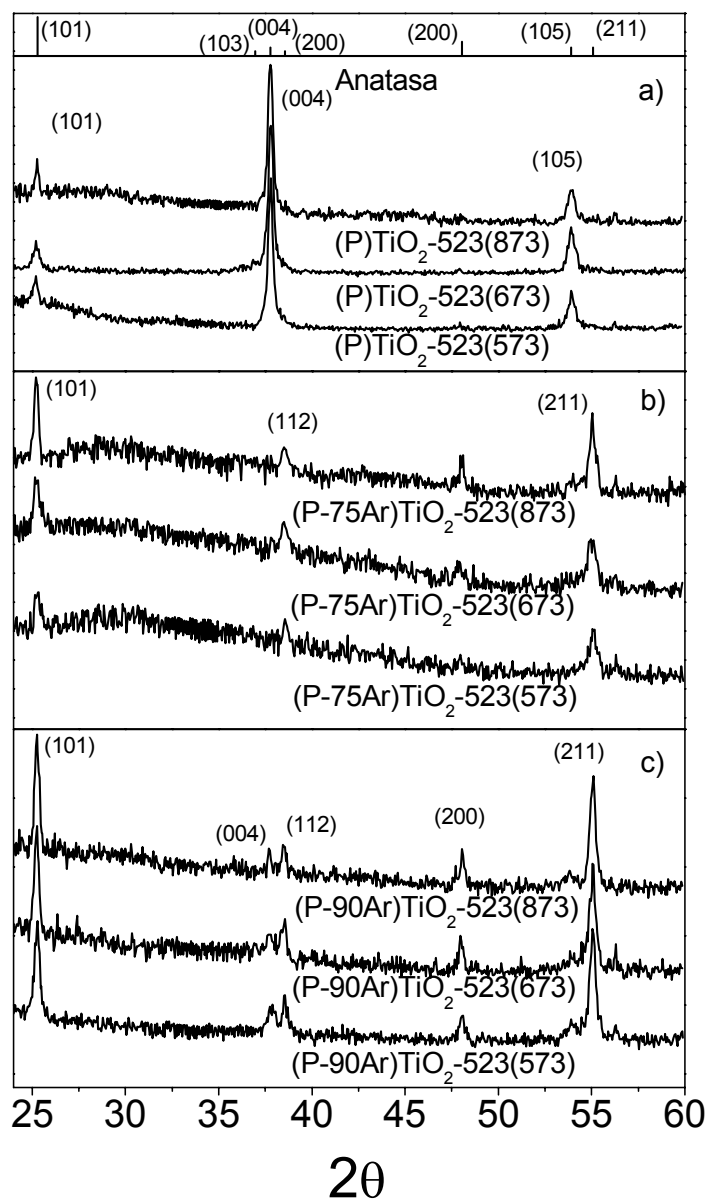


Fig. a.14.- Diagramas de XRD de películas delgadas de TiO₂ preparadas mediante PECVD calentando el portamuestras a 523 K durante la deposición y calcinadas después a temperaturas crecientes. a) muestras preparadas usando O₂ puro como gas plasmógeno. b) Idem con mezclas Ar (75%) + O₂. c) Idem con mezclas Ar (90%) + O₂.

Por comparación con los resultados de este análisis textural, los cambios de los espectros FT-IR nos llevan a pensar que la muestra preparada mediante PECVD a 573 K y usando O₂ como gas plasmógeno presentan una cierta orientación preferente y que, al calcinar la película a 873 K, esta texturación cambia drásticamente (compara Fig. 3.14 del capítulo 3 con la Fig. a. 14). Por el

contrario, las muestras preparadas con mezcla O₂/Ar mediante PECVD a 573 K presentan una orientación preferente de los planos (112) y (211) (capítulo 3, Fig. 3.14), manteniendo dicha orientación tras calcinar la muestra a 873 K (Fig. a.14).

En la tabla a.2 se muestra un resumen de las relaciones existentes entre la exaltación de los modo de vibración longitudinales, determinado por espectroscopía FT-IR, con la orientación preferente de planos cristalográficos, deducidos a partir de XRD. En principio, de la tabla se puede deducir que para las películas delgadas preparadas por IBICVD la exaltación del modo de vibración longitudinal E_u está asociada a una orientación preferente del plano (101) y que, cuando los dos modos de vibración longitudinales se exaltan, la capa tiende a ser isótropa no desarrollando planos cristalográficos excesivamente orientados en relación a la superficie. En las películas preparadas por PECVD la exaltación del modo de vibración longitudinal A_{2u} está asociada a una orientación preferente del plano cristalográfico (004), mientras que cuando se exalta el modo con simetría E_u, la película delgada presenta una orientación preferente de los planos (112) y (211). Es interesante comparar las dos muestras preparadas por PECVD que presentan la orientación preferencial del plano cristalográfico (004) que ha sido relacionada con la exaltación del modo de vibración longitudinal A_{2u}. Para la muestra (P)TiO₂-523 (873) (Fig. a.13) el citado modo de vibración está más exaltado que en la muestra (P)TiO₂-298 (623)(Fig. a.11). Si comparamos los diagramas de XRD para estas muestras se puede observar que la muestra (P)TiO₂-523 (873) (Fig. a.14, a) presenta el pico correspondiente al plano (004) mucho más desarrollado que en la muestras (P)TiO₂-298 (623) (capítulo 3, Fig. 3.13).

Tabla a.2.- Relación existente entre el modo de vibración longitudinal y la orientación preferencial de planos

Muestra	Modo de vibración longitudinal exaltado en ángulo rasante	Planos cristalográficos preferentemente orientados
(I)TiO ₂ -298 (573)	E _u y A _{2u}	isótropa
(I)TiO ₂ -298 (873)	E _u	(101)
(P)TiO ₂ -298 (623)	A _{2u}	(004)
(P)TiO ₂ -523	E _u	(112) y (211)
(P)TiO ₂ -523 (873)	A _{2u}	(004)
(P-90Ar)TiO ₂ -523	E _u	(112) y (211)
(P-85Ar)TiO ₂ -523	E _u	(112) y (211)
(P-75Ar)TiO ₂ -523	E _u	(112) y (211)
(P-75Ar)TiO ₂ -523 (873)	E _u	(112) y (211)
(P-85Ar)TiO ₂ -523 (873)	E _u	(112) y (211)
(P-90Ar)TiO ₂ -523 (873)	E _u	(112) y (211)

A.4) BIBLIOGRAFÍA

- **Jiménez V.M.** Tesis doctoral. Universidad de Sevilla **(1998)**.
- **González, R.J.**; Zallen, R.; Berger H. Phys. Rev. B. **1997**, 55, 7014
- **Gracia F.**; Holgado J.P.; Caballero A.; González-Elipe A.R. J. phys. Quem. B **2004**, 108, 17466.
- **Gracia, F.** ; Holgado, J.P. ; Gonzalez-Elipe, A.R. Langmuir **2004**, 20, 1688.
- **Ocaña M.**; Fornés V.; Serna C.J. Ceramics Internacional **1992**, 18, 99.
- **Pecharroman, C.**; Gracia, F.; Holgado, J.P.; Ocaña, M.; González-Elipe, A.R.; Bassas J.; Santiso J.; Figueras A. J. Appl. Phys. **2003**, 93, 4634.