4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 CARACTERIZACIÓN DEL SUSTRATO

A continuación se presentan los resultados de la caracterización del sustrato de mica, divididos en dos grupos, uno orientado hacia la caracterización morfológica, química y estructural y otro orientado hacia las propiedades ópticas.

4.1.1 Caracterización morfológica, química y estructural

Para caracterizar los aspectos morfológicos se empleó la técnica de microscopía electrónica de barrido. La Figura 4.1 corresponde a una imagen tomada en un extremo del sustrato a 1000X mediante el detector de electrones secundarios. En la parte superior de la imagen se observan los residuos después de realizar el corte a las láminas de mica para ajustar las dimensiones del sustrato a un paralelepípedo de 10X10X0.075 mm. En esta misma imagen en la parte central se pueden destacar las diferentes hojuelas de mica apiladas, es evidente que la superficie del sustrato tiene muy baja rugosidad.

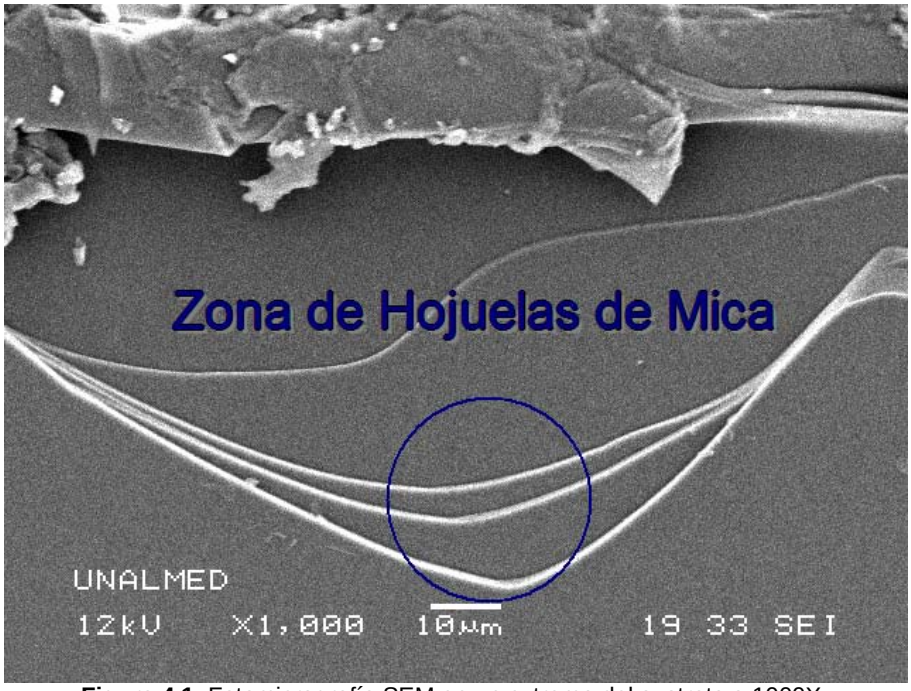

Figura 4.1. Fotomicrografía SEM en un extremo del sustrato a 1000X.

Con el fin de observar detalladamente los aspectos morfológicos del sustrato, se tomaron dos imágenes de SEM con mayores aumentos (2000X y 5000X) sobre el área encerrada con un círculo en la Figura 4.1. La Figura 4.2 corresponde a la imagen de SEM a 2000X donde se señalan las fronteras de las hojuelas de la mica que son evidencia de los planos de exfoliación, una de las propiedades características más importantes de los sustratos tipo mica. La Figura 4.3 corresponde a una fotomicrografía SEM a 5000X sobre el área encerrada en la Figura 4.1, para esta observación el sustrato se inclinó 30° sobre la horizontal para visualizar mejor el escalón. Se encontró en las diferentes observaciones que el espesor de las láminas varía y en particular los escalones de la Figura 4.3 son de 700 nm aproximadamente. En las imágenes tomadas con microscopía electrónica de barrido se observa que la rugosidad del sustrato es muy baja y este hecho se encuentra

en varios artículos [22,26-29], los autores reportan rugosidades de algunos nanómetros en las superficies de mica.

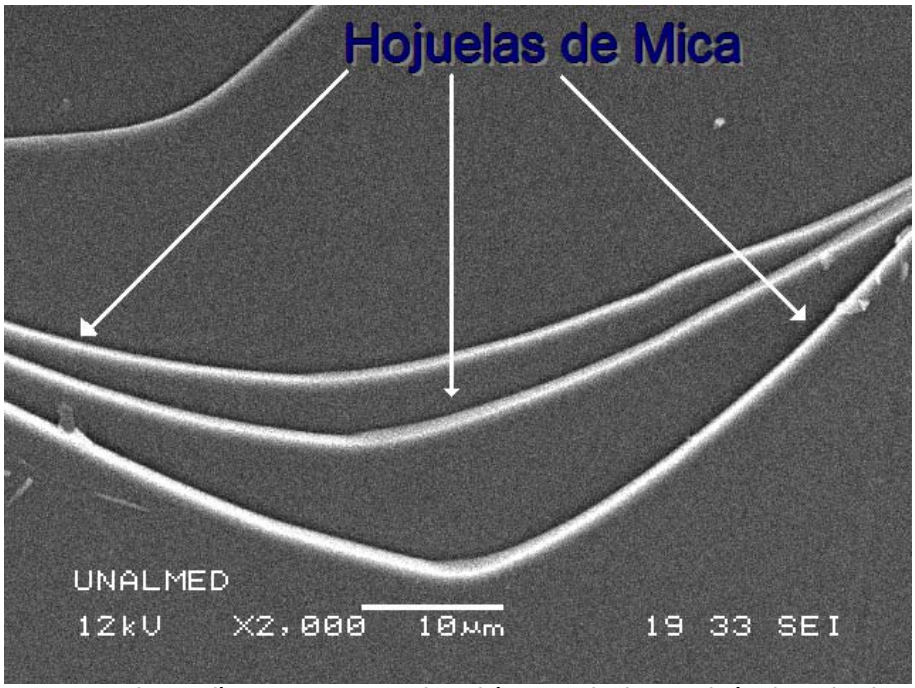

Figura 4.2. Fotomicrografía SEM a 2000X sobre el área resaltada con el círculo en la Figura 4.1.

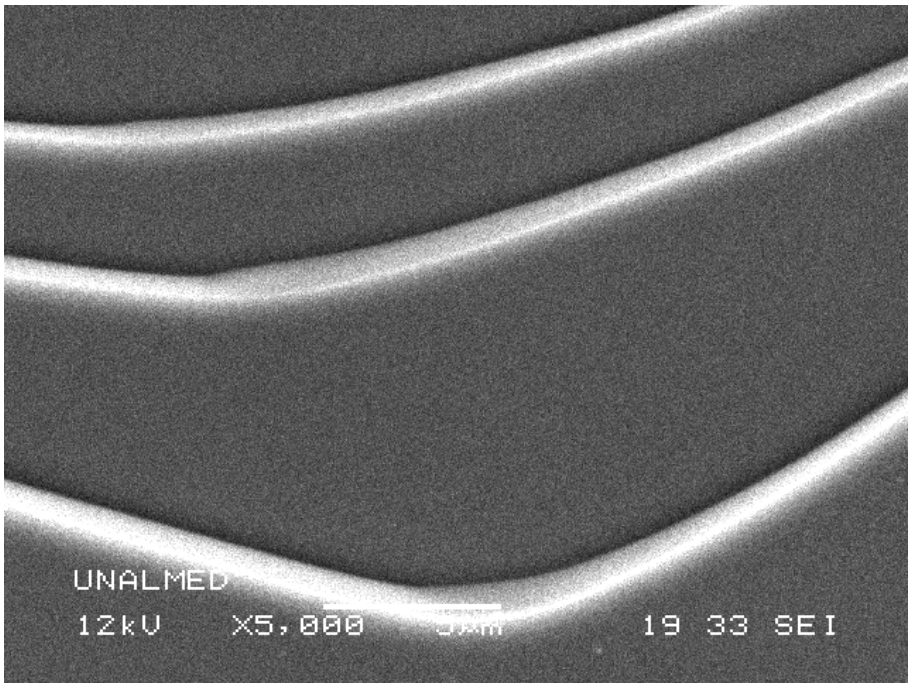

Figura 4.3. Fotomicrografía SEM a 5000X sobre el área resaltada con el círculo en la Figura 4.1.

La Figura 4.4 corresponde a una zona del sustrato donde se encuentran al descubierto más hojuelas de mica apiladas, el espesor de algunas laminillas es tan bajo que los

electrones utilizados para la microscopia traen información no solo de la superficie expuesta sino del fondo, mostrando que el sustrato es “transparente a los electrones” a ciertos espesores.

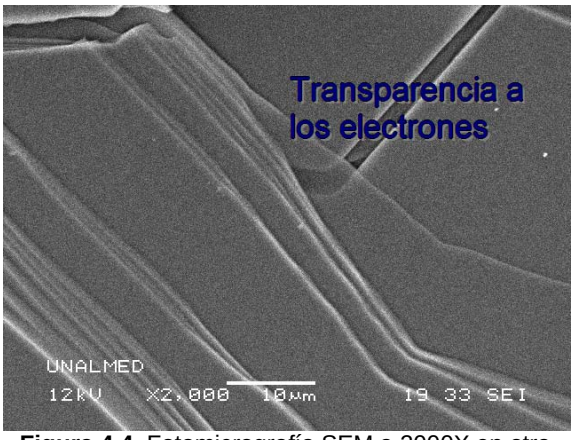

Figura 4.4. Fotomicrografía SEM a 2000X en otra parte del sustrato donde se evidencian laminillas de mica apiladas.

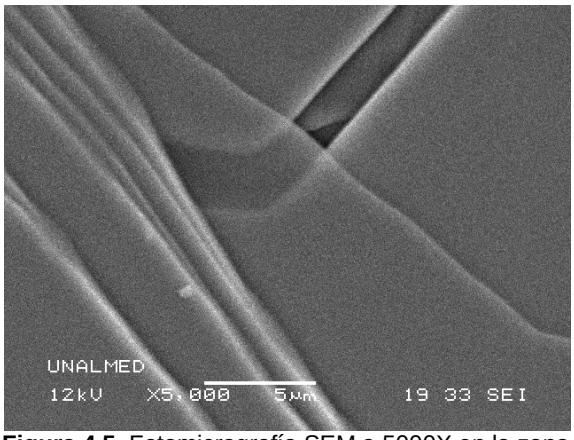

Figura 4.5. Fotomicrografía SEM a 5000X en la zona de la Figura 4.4 donde los electrones traen información del lo que hay debajo de la superficie.

La microscopía electrónica de barrido utiliza electrones como sonda para formar las imágenes. Cuando estos interactúan con la materia ocurren diversos fenómenos y en general se dividen en elásticos e inelásticos.

Cuando los electrones inciden sobre la muestra e interactúan elásticamente, éstos no pierden casi energía y salen de la muestra cambiando su trayectoria. A estos electrones se les conoce como retroproyectados (BSE) y su intensidad es función principalmente del número atómico z medio de los elementos con los que colisiona. Los microscopios electrónicos de barrido cuentan con un detector de BSE, el cual se utiliza para encontrar diferencias composicionales en la muestra. Sin embargo, la intensidad y la trayectoria de estos electrones es función además del ángulo de incidencia entre el haz y la superficie de la muestra.

Cuando la interacción es inelástica, los electrones incidentes o electrones primarios pierden parte de la energía en la colisión con los electrones más externos de los átomos del material, de esa interacción se desprenden electrones secundarios de bajas energías (2 – 5 eV). Al interior de los microscopios electrónicos de barrido se cuenta con un detector de electrones secundarios (SEI), útil para tomar imágenes morfológicas, ya que la intensidad de los electrones secundarios es función de la orientación de la superficie de la muestra con respecto al haz de electrones. Se debe tener cuidado con el análisis de las imágenes porque la intensidad se puede alterar por enlaces químicos o por efectos de carga. Dentro de las interacciones inelásticas también se generan fotones de rayos X característicos, la intensidad de estos fotones es función de la cantidad presente en la muestra de un determinado átomo y la energía del fotón depende de los elementos presentes en la muestra. El SEM utilizado cuenta con un detector de rayos X y en general se puede decir que es una técnica de caracterización diferente denominada EDS (*Energy Dispersive Spectroscopy*), la cual permite realizar microanálisis químico de manera rápida, utilizando los rayos X fruto de las interacciones inelásticas de los electrones incidentes. Con los resultados obtenidos por el detector EDS se construye una gráfica entre la intensidad y la energía de los fotones de rayos X detectados y con gran precisión

se pueden identificar los elementos presentes en una determinada muestra, ya que casi todos los elementos químicos presentan picos en intervalos de energía característicos. Aunque se debe tener presente que esta técnica tiene limitaciones en la detección de elementos, ya que por una parte el Hidrógeno y el Helio no presentan rayos X característicos y por otra parte los detectores actuales son capaces de medir únicamente energías superiores a 0.1 keV. Por lo anterior no se puede detectar el elemento Litio pues su energía característica se presenta a 0.052keV. A partir del Berilio (0.108 keV) se pueden identificar todos los demás elementos de la tabla periódica, no obstante los de número atómico pequeño siempre serán más difíciles de detectar porque sus energías características caen dentro de los límites de resolución del equipo [11].

En los resultados se comprobó que la composición del sustrato es típica de la mica tipo moscovita. Estos análisis se realizaron sobre varias regiones aleatorias de la superficie, en la Figura 4.6 y Figura 4.7 se presentan los resultados del análisis, en la micrografía de la superficie se observa alta homogeneidad y en el espectrograma de la zona evaluada se observan los elementos presentes.

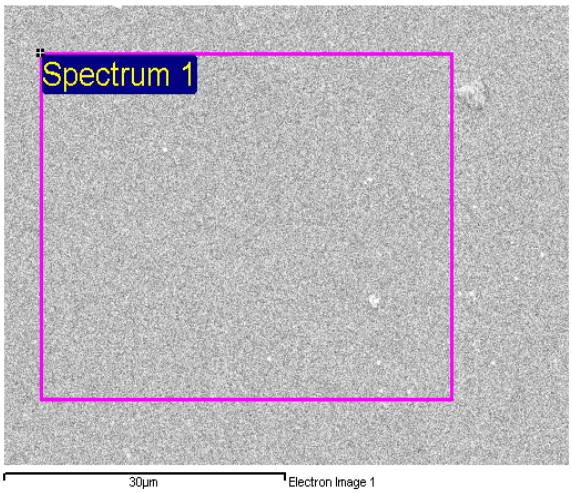

Figura 4.6. Imagen obtenida mediante SEM de la superficie del sustrato con la región donde se realizaron mediciones de EDS

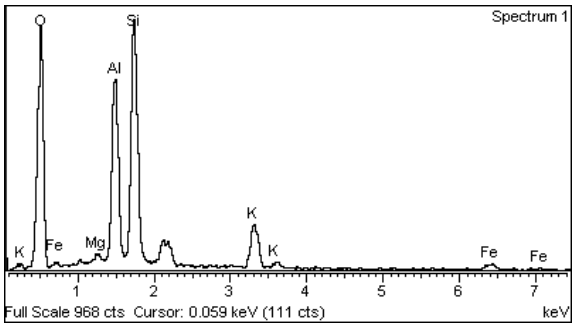

Figura 4.7. Grafica de intensidades Vs. energía característica de los elementos que constituyen el sustrato.

En la Tabla 4.1 se relaciona cada elemento identificado y su porcentaje en peso, igualmente en la última columna se presenta el dato en porcentaje atómico. En general, la composición ideal de la moscovita corresponde a la fórmula $KAl_2Si_3AlO_{10}(OH)_2$, sin embargo, es común algunas sustituciones isomórficas donde algunos átomos de Fe o Mg sustituyen algunos átomos de Al.

Tabla 4.1. Resultados del microanálisis químico realizado sobre el sustrato.

Elemento	% en Peso	% atómico
O	43.24	59.38
Mg	0.58	0.53
Al	15.57	12.68
Si	25.31	19.80
K	9.47	5.32
Fe	5.82	2.29
Total	100.00	

Para complementar los análisis químicos y estructurales se realizó una caracterización mediante difracción de rayos X, en la Figura 4.8 se muestra el difractograma asociado al sustrato tomado bajo la configuración *bragg – brentano*, para el análisis se determinó la línea base, después se buscaron los picos de difracción y finalmente se realizó la identificación en la base de datos PDF2. A partir del difractograma se identificó que el sustrato es moscovita del politipo $2M_1$ perteneciente a la estructura cristalina monoclínica. La moscovita identificada en la base de datos tiene como fórmula química ideal $KAl_2Si_3AlO_{10}(OH, F)_2$.

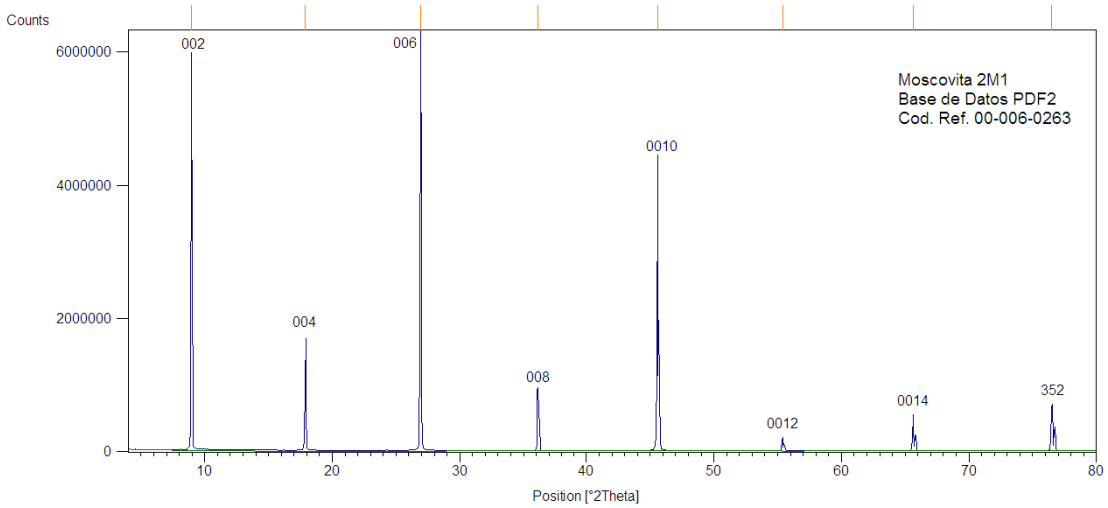

Figura 4.8. Difractograma de la mica tipo moscovita.

Las micas se caracterizan por tener una morfología laminar consecuencia de la estructura atómica por capas, en particular las pertenecientes al grupo polimórfico 2M1 o 2:1 tienen una estructura tipo sándwich T-O-T, es decir, está compuesta por una capa octaédrica (O) de $Al(O/OH)_6$ entre dos hojas tetraédricas (T) de SiO_4, tanto las capas octaédricas como las tetraédricas tienen sustituciones Al^{3+} y Si^{4+} en las posiciones centrales que generan redes de cargas negativas que se compensan en la estructura por cationes (**I**) ubicados entre las diferentes estructuras T-O-T- **I**-T-O-T, en la moscovita el catión es K, ver Figura 4.9.

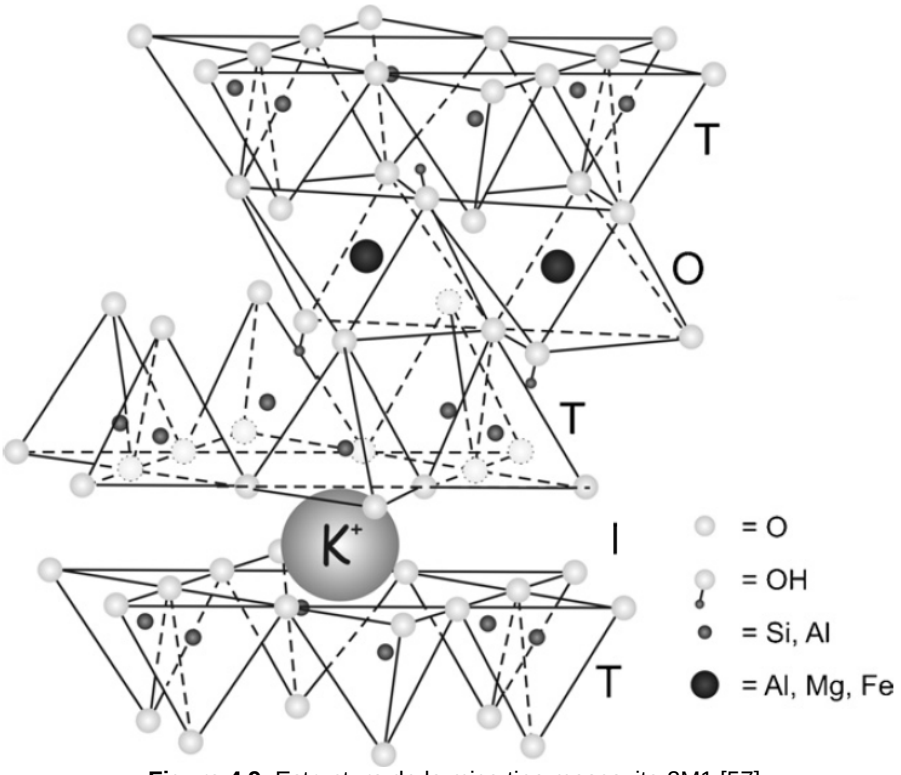

Figura 4.9. Estructura de la mica tipo moscovita 2M1 [57].

En el difractograma del sustrato, Figura 4.8, se observa que este posee una fuerte orientación preferencial, se destacan los picos de difracción (00*l*) donde el índice *l* es un número par, los picos con el índice *l* impar no se presentan en este mineral, ya que su estructura monoclínica perteneciente al grupo espacial C2/c tiene dos elementos de simetría relacionados con los planos de deslizamientos, uno en plano c y el otro en el plano n. La simetría asociada a los planos de deslizamiento, obedecen a una reflexión sobre un plano seguida de una operación de traslación a lo largo del plano. La orientación preferencial se da en el plano (001) del sustrato, que coincide con el plano de exfoliación, este plano cristalográfico está conformado por los átomos de oxígeno de la parte superior del tetraedro, por lo tanto son estos átomos los que en principio interactúan directamente con el medio. Los picos del difractograma son muy intensos y agudos lo cual permite concluir además que el sustrato es altamente cristalino. Al calcular el espaciamiento interplanar para los picos $d_{0\,0\,2} \approx 2d_{0\,0\,4} \approx 3d_{0\,0\,6} \approx 4d_{0\,0\,8} \approx 5d_{0\,0\,1\,0} \approx 9.84115$ Å, indicando que la distancia del plano (001) es aproximadamente $2d_{0\,0\,2} \approx 19.68230$Å.

En la Figura 4.10 se aprecia el espectro de infrarrojo de la mica, en este espectro se aprecian las bandas características de transmisión para una mica tipo moscovita. La vibración correspondiente a 3616 cm^{-1} está asociada al enlace AlOH, las vibraciones correspondientes a 3446 cm^{-1} se deben a las vibraciones de estiramiento de los grupos OH, la banda en 1633 cm^{-1} se presenta igualmente por grupos OH, la banda en 1023 cm^{-1} corresponde a vibraciones de estiramiento del enlace Si-O, la vibración a 750 cm^{-1} corresponde a las vibraciones tetraedrales del enlace Si – O – Al, la vibración a 527 cm^{-1} se relaciona con el enlace de hierro (III), la vibración en 471 cm^{-1} se debe al enlace Si – O – M^{+2}, donde M = Fe, Mg [59].

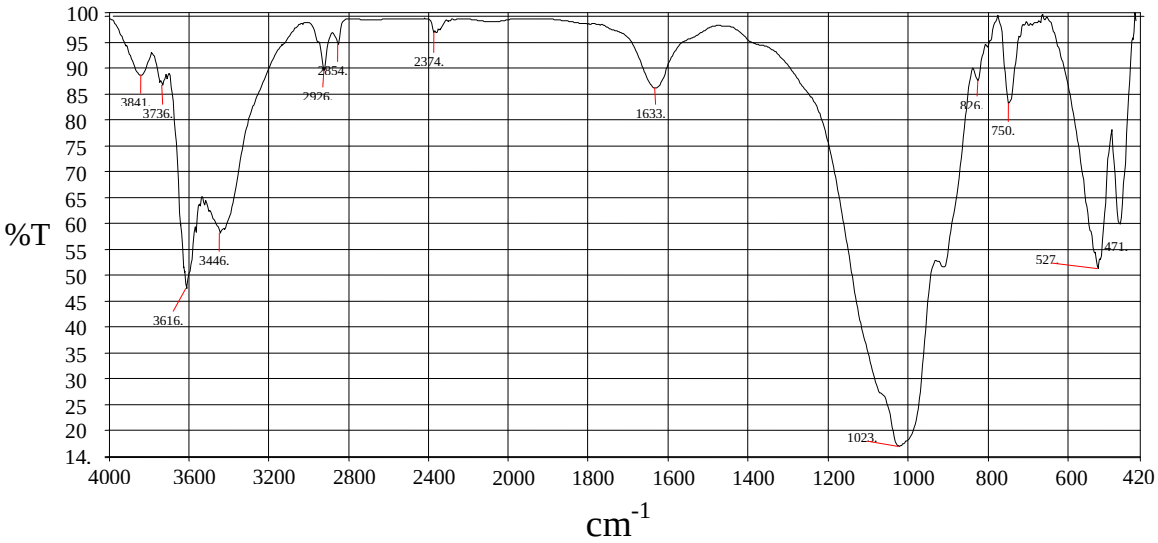

Figura 4.10. Espectro Infrarrojo de la mica tipo moscovita.

4.1.2 Caracterización óptica

Para caracterizar ópticamente el sustrato se tomaron inicialmente algunas imágenes por microscopía óptica ver Figura 4.11 y Figura 4.12, en estas imágenes se resaltan las características de apilamiento a lo largo del plano basal (001), igualmente se observan colores de interferencia asociados a la birrefringencia de los minerales anisótropos, como es el caso del cristal biaxial de la mica perteneciente al sistema monoclínico.

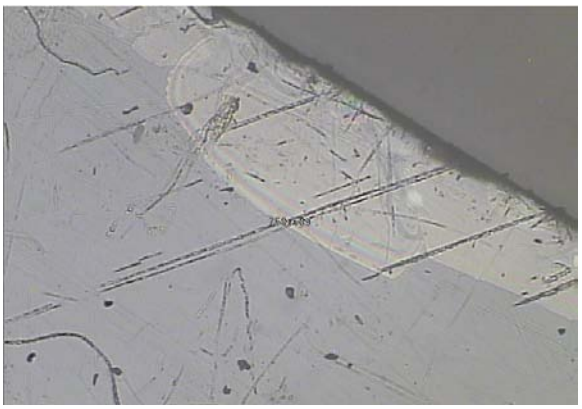

Figura 4.11. Fotomicrografía óptica a 50X del sustrato en campo brillante.

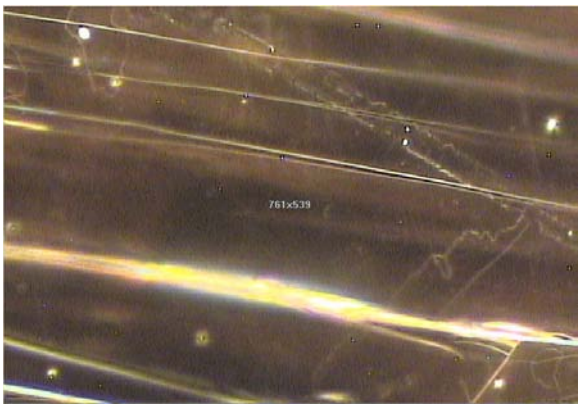

Figura 4.12. Fotomicrografía óptica a 500X del sustrato en campo oscuro.

A través de la técnica de campo oscuro se observa la transparencia del sustrato, en particular, esta técnica se utiliza para mejorar el contraste de la imagen de una muestra, convirtiendo a oscuro lo que en campo brillante es luminoso y en luminoso lo que es oscuro. La iluminación de campo oscuro se da cuando la luz incidente choca con la muestra a bajos ángulos. Si la muestra no presenta ciertas características superficiales, la luz no entra a las lentes del microscopio y como consecuencia se aprecia oscuro. En cambio cualquier aspecto superficial como una grieta, un borde de grano o alguna modificación de la rugosidad, ocasionará que la luz se dirija a las lentes del microscopio para formar una imagen.

Finalmente se realizaron mediciones de color en un espectrofotómetro, en la Figura 4.13 se muestra el espectro de reflectancia en el intervalo visible para el sustrato sobre fondo negro. Se seleccionó un fondo negro para evitar que la radiación visible que atraviesa el sustrato se vuelva a reflejar, así el resultado estará asociado a las intensidades que refleja el sustrato en cada una de las longitudes de onda. Se puede ver que la reflexión del sustrato bajo la configuración del espectrofotómetro es muy baja, el porcentaje de reflectancia promedio en el intervalo visible es del 8.62%. De la curva espectral se deduce que la mica es un material prácticamente incoloro, se observa que refleja todas las longitudes de onda casi con la misma intensidad. Se calcula además en el sistema CIEL*a*b* las coordenadas de color, para L* = 33.94, a* = -0.22 y b* = 2.87, estas coordenadas confirman que el sustrato es poco coloreado, ya que las coordenadas a* y b* que corresponden a los ejes (a-) verde – (a+) rojo y (b-) azul – (b+) amarillo respectivamente, están muy cercanas a cero, sin embargo de manera general se puede caracterizar al sustrato como un material amarillo levemente verdoso. La coordenada L* corresponde al eje (L* = 100) claro – (L* = 0) oscuro, el valor de 33.94 demuestra que es un material oscuro.

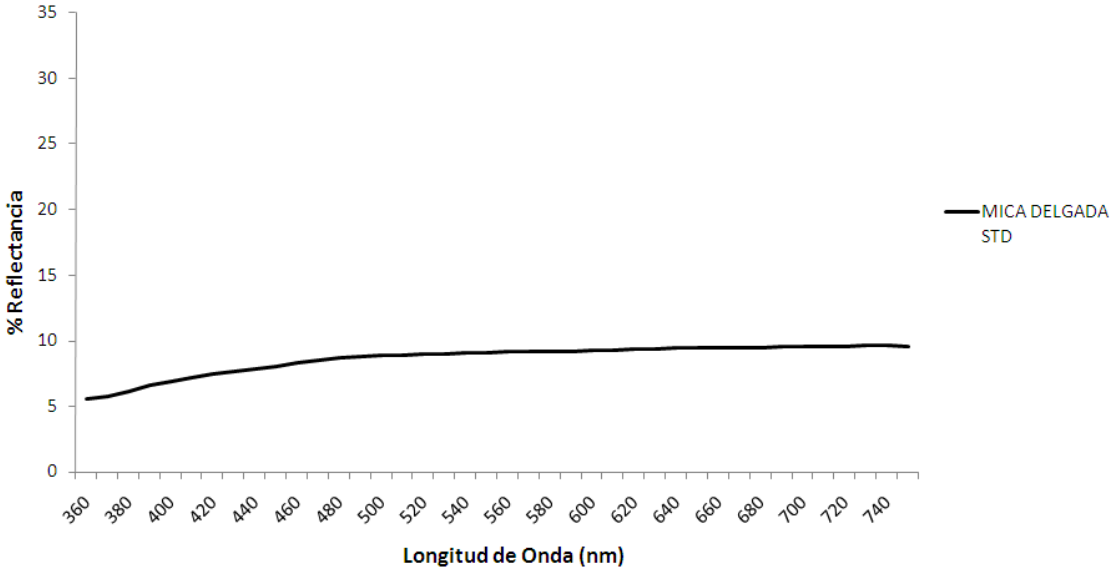

Figura 4.13. Espectro de reflectancia entre 360 y 750 nm del sustrato de mica tipo moscovita.

A continuación se presentan detalles de las muestras crecidas en el equipo PVD.

4.2 CRECIMIENTO DE LAS PELÍCULAS DE ÓXIDOS DE TITANIO SOBRE MICA

Los recubrimientos de óxidos de titanio sobre sustratos de mica a fueron crecidos en 6 tiempos diferentes y en cada tiempo se generaron 3 réplicas.

Tabla 4.2. Tiempos de crecimiento de las muestras.

Nombre de la Muestra	Tiempo de Crecimiento en Minutos
M1	**30**
M2	**60**
M3	**90**
M4	**120**
M5	**180**
M6	**240**

En la Figura 4.14 se presenta una fotografía digital de las muestras de mica recubiertas a diferentes espesores con dióxido de titanio sobre un fondo negro para que el efecto de interferencia sea tomado por la cámara, se observa detalladamente que las muestras cambian de color con el aumento del tiempo de crecimiento. Todos los sustratos tienen un espesor de 75 µm y además se cortaron a partir de la misma lámina con el fin de garantizar el espesor de los sustratos homogéneo. Las réplicas de cada tiempo además de ser utilizadas para verificar reproducibilidad en las variables de color, se emplearon para las caracterizaciones donde los ensayos fueron destructivos, por ejemplo en SEM las muestras fueron recubiertas con oro para evitar efectos de carga en la formación de imágenes.

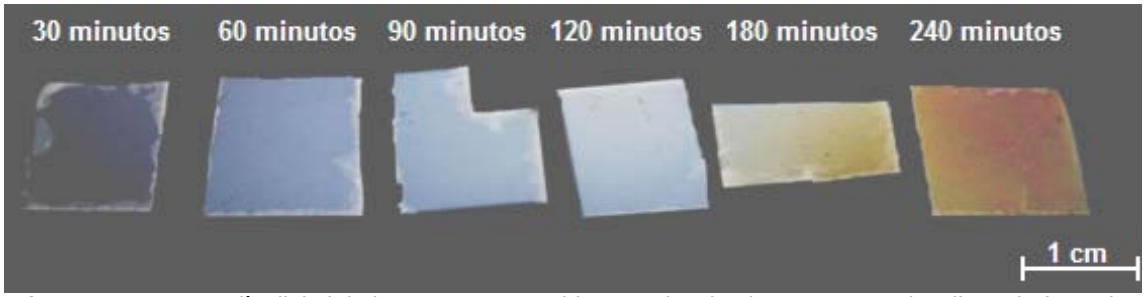

Figura 4.14. Fotografía digital de las muestras recubiertas sobre fondo negro para visualizar el efecto de interferencia.

De la misma manera que fue caracterizado el sustrato, se presenta a continuación una caracterización del sistema recubrimiento – sustrato desde dos perspectivas, desde la morfológica, química y estructural y desde las propiedades ópticas del conjunto.

4.3 CARACTERIZACIÓN DEL SISTEMA RECUBRIMIENTO – SUSTRATO

4.3.1 Caracterización morfológica, química y estructural

Se evaluaron las características morfológicas de la superficie de los recubrimientos a través de microscopía electrónica de barrido y microscopía de fuerza atómica. En los resultados por microscopía electrónica de barrido las muestras se observan homogéneas y uniformes en la superficie. En la Figura 4.15 y la Figura 4.16 se observan superficies homogéneas recubiertas con óxidos de titanio, en estas imágenes se aprecian rayas en la superficie pero la película delgada no se puede detallar muy bien a través de esta técnica y por esto es necesario complementar con otras técnicas microscópicas.

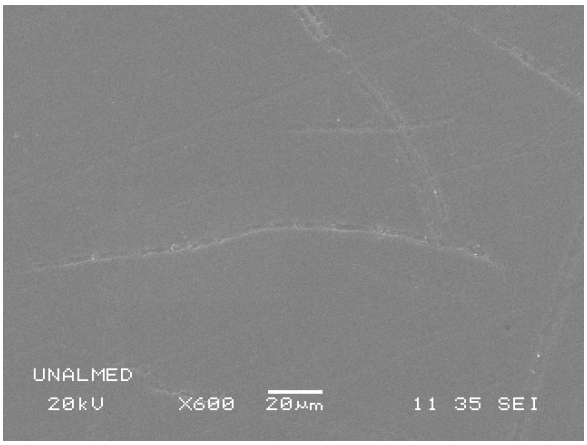

Figura 4.15. Fotomicrografía SEM a 600X de la mica recubierta durante 4 horas.

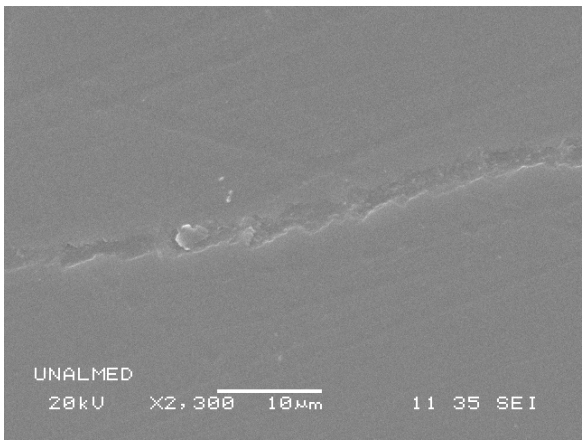

Figura 4.16. Fotomicrografía SEM a 5000X de una raya sobre la superficie de la muestra recubierta durante 4 horas.

A continuación se presentan imágenes tomadas sobre las superficies de los recubrimientos por microscopía de fuerza atómica en modo contacto, con el fin de revelar aspectos de los granos de los recubrimientos. En la Figura 4.17 se observa que los granos formados a los 120 minutos crecen en puntos aislados y no logran la coalescencia, este resultado se da frecuentemente cuando se crecen películas a temperatura ambiente y en las primeras etapas del crecimiento. En el modelo TMD, ver Figura 2.5, se predice que en la técnica *Sputtering* a condiciones de temperatura ambiente el crecimiento de los granos queda inhibido después de la nucleación, la razón principal es la baja energía de los átomos para difundirse hacia otro punto de nucleación. No obstante, si se aumentan los puntos de nucleación en el área, se puede lograr una película homogénea y con mayor cubrimiento. Esta forma de crecimiento es conocida como tipo Isla.

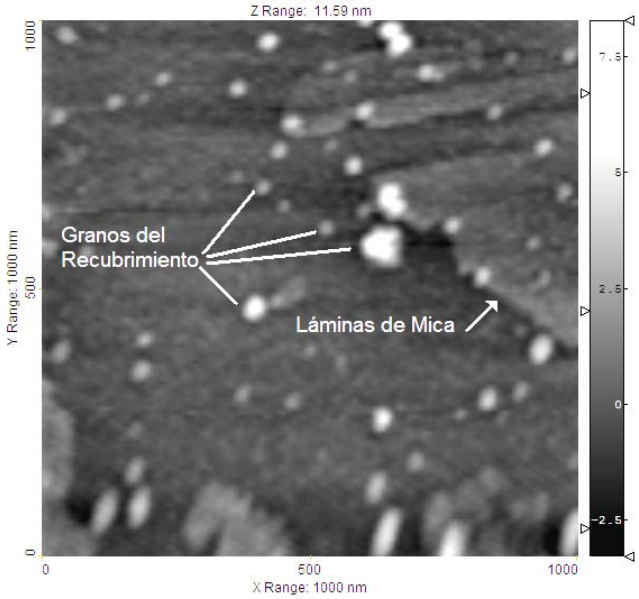

Figura 4.17. Imagen tomada en un AFM en un área de 1x1µm en el recubrimiento de 120 minutos de crecimiento.

Se realizaron mediciones del tamaño de los granos y el diámetro medio es aproximadamente de 70 nm, pero se encuentran granos entre 50 y 100 nm de diámetro, estos diámetros se midieron en el plano X-Y. Las alturas de los granos se encuentran entre 5 y 10 nm.

En la Figura 4.18 se presenta la imagen de la superficie de moscovita recubierta con óxidos de titanio durante 120 minutos, se puede observar que la superficie se encuentra con recubrimiento sólo en algunos puntos de nucleación, el resto de la superficie aparentemente es sustrato.

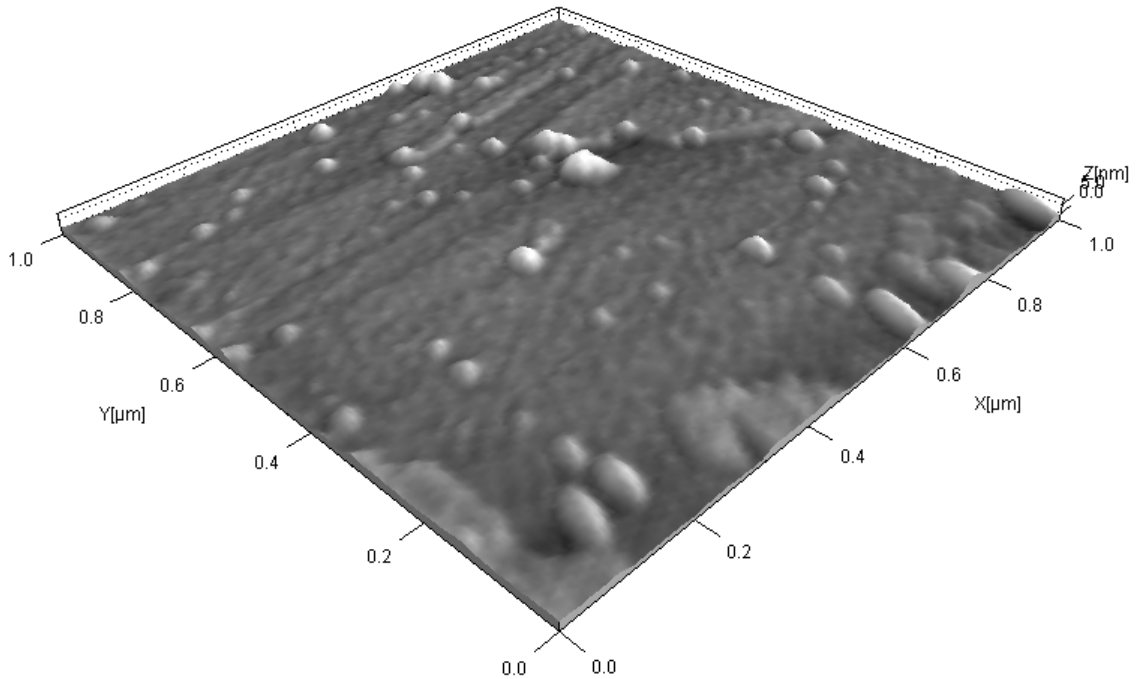

Figura 4.18. Imagen 3D correspondiente a la imagen 2D de la Figura 4.17.

En la Figura 4.19 y la Figura 4.20 se presentan dos perfiles de línea de la muestra recubierta durante 120 minutos. En la Figura 4.19 se extrae información de un grano, en esta línea en particular se encuentra que el diámetro aproximado es de 78 nm y tiene una altura de alrededor de 6 nm, el resto del perfil revela datos de la superficie de la mica, la cual tiene una rugosidad muy baja. En la Figura 4.20 se presenta la información de un grano con mayor diámetro, según el perfil de línea el diámetro y la altura de éste son alrededor de 118 nm y 10 nm respectivamente. Se encontró que el valor de la rugosidad cuadrática media para regiones sin recubrir es de 0.3 nm aproximadamente y para regiones recubiertas alrededor 4 nm.

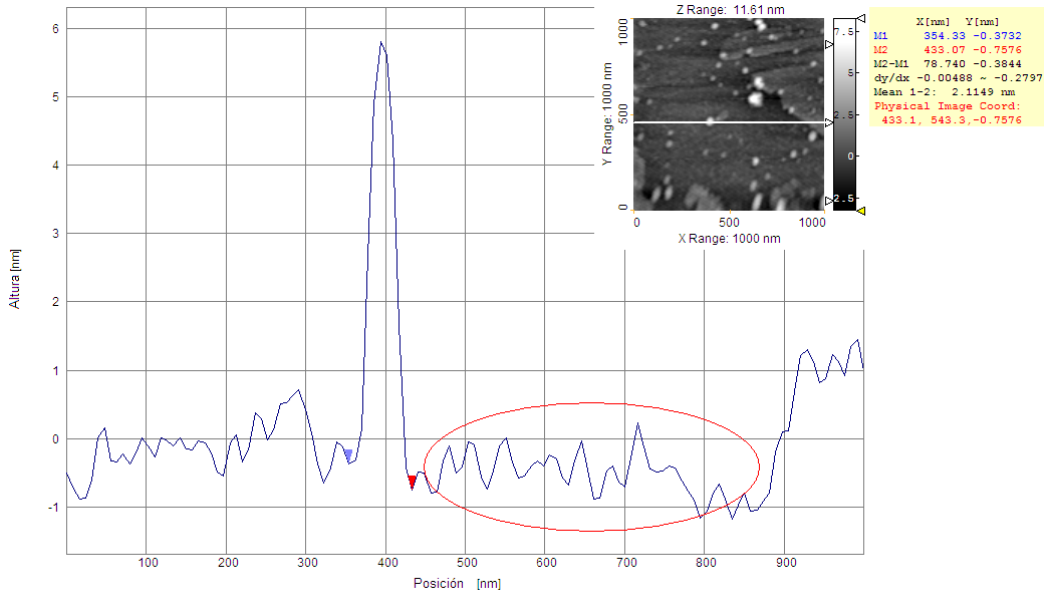

Figura 4.19. Perfil de alturas a lo largo de una línea horizontal sobre la Figura 4.17.

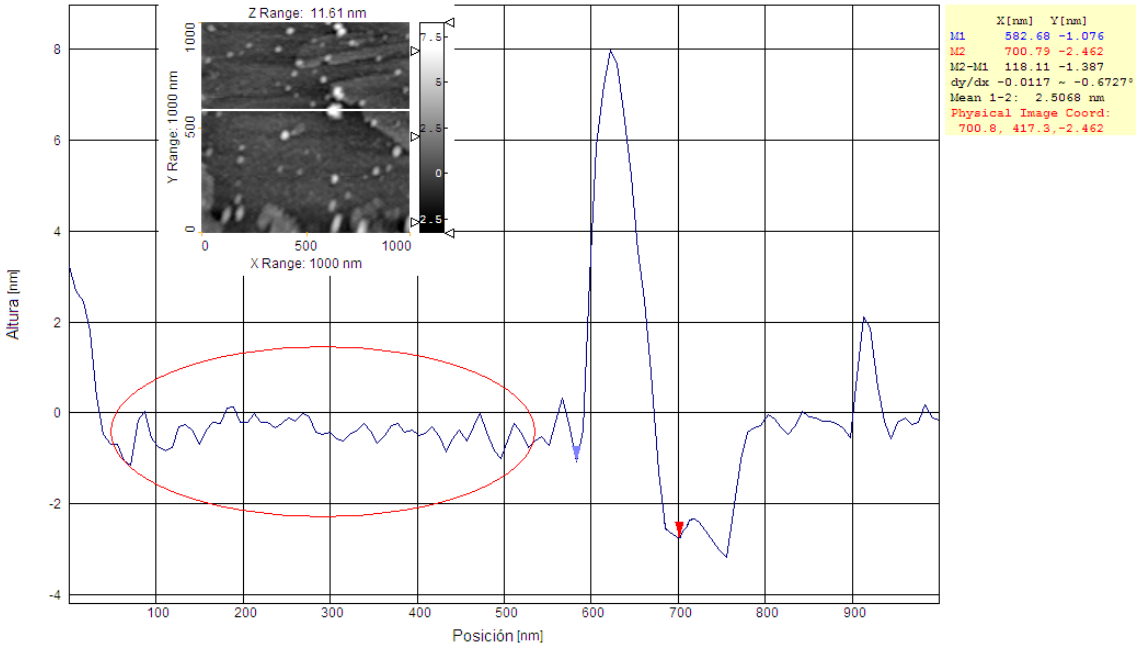

Figura 4.20. Perfil de alturas a lo largo de una línea horizontal sobre la Figura 4.17.

La Figura 4.21 y la Figura 4.22 corresponden a la medición por AFM de una muestra con mayor tiempo de crecimiento que la analizada anteriormente. La Figura 4.21, es la representación en dos dimensiones de la medición realizada sobre la superficie recubierta durante 180 minutos. En esta se encuentran pocos granos comparado con la superficie recubierta 120 minutos, pero un análisis más detallado en esta imagen permite concluir que ya no se encuentran bordes de las hojuelas del sustrato y la superficie es más rugosa. Evaluando la superficie se encuentra que los granos tienen diferentes diámetros, los correspondientes a esta área evaluada se hallan entre 50 y 200 nm.

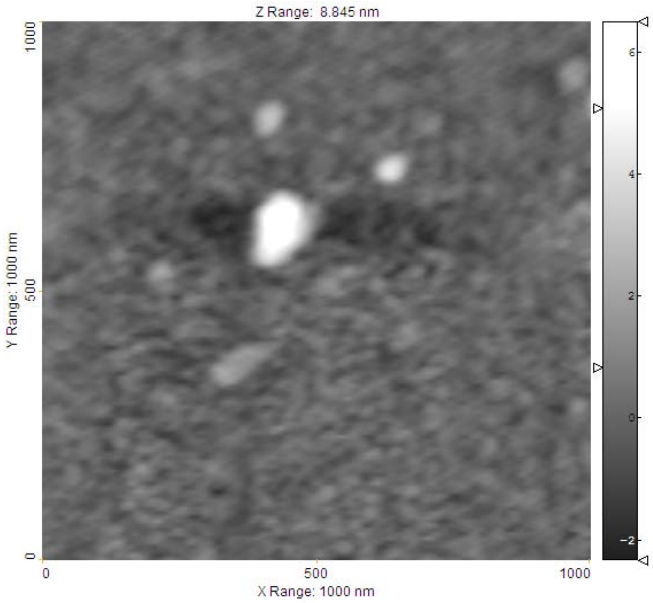

Figura 4.21. Imagen tomada en un AFM en un área de 1x1µm del recubrimiento de 180 minutos de crecimiento.

En la imagen tridimensional, Figura 4.22, se destacan pocos granos como se esperaba desde la representación en 2D, esta muestra recubierta 180 minutos parece con menos recubrimiento que la muestra con 120 minutos de crecimiento. No obstante, se realizó un análisis del perfil de varias líneas y combinando la información con lo observado en la figura en 3D, se encontró que la superficie tiene una textura diferente a la observada en la muestra anterior.

Comparando las regiones resaltadas con óvalos en las Figura 4.19 y Figura **4.20** con la Figura 4.23, se resaltan dos aspectos importantes, la rugosidad y el ancho de los picos en el perfil. Aunque la rugosidad para la muestra de 120 minutos y la de 180 minutos en las regiones resaltadas es muy similar, el ancho de los picos es bastante diferente, siendo más anchos los de la Figura 4.23. El ancho de los picos del área resaltada en la muestra recubierta durante 120 minutos está entre 30 y 40 nm, en cambio para la muestra de 180 minutos entre 40 y 100 nm. Este último dato coincide con el tamaño de los granos encontrados en la muestra de 120 minutos y este hecho permite concluir que los granos sobresalientes en la muestra de 180 minutos están creciendo a partir de una superficie ya recubierta. Cuando se evidencia este tipo de crecimiento combinado entre capa e isla, se llama también en la literatura crecimiento *Stranski – Krastanov*.

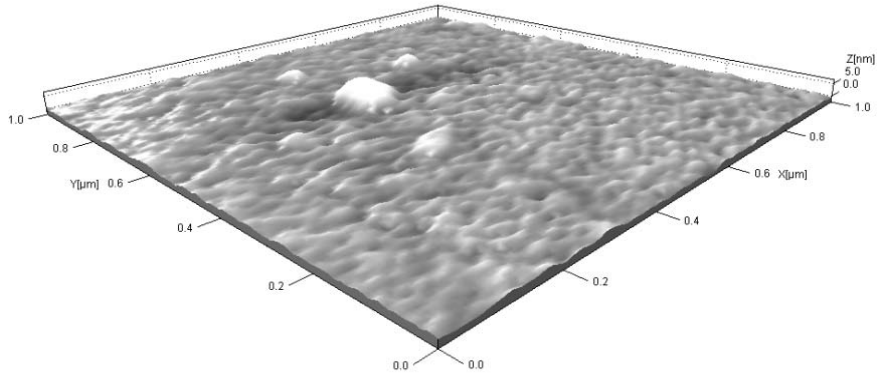

Figura 4.22. Imagen 3D correspondiente a la imagen 2D de la Figura 4.21.

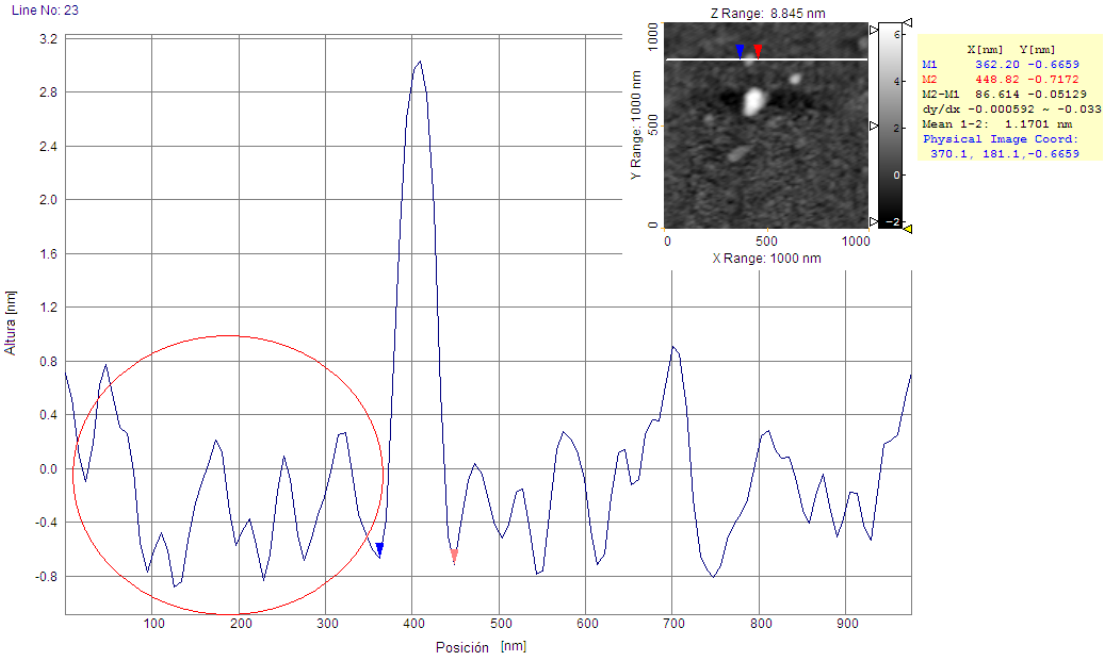

Figura 4.23. Perfil de alturas a lo largo de una línea horizontal sobre la Figura 4.21.

Para comprobar que efectivamente los recubrimientos están creciendo en capas y luego tipo isla, se realizó un barrido en una zona donde no se encontró ningún grano sobresaliendo. En la Figura 4.24 se aprecia que la superficie posee diferentes granos con diámetros homogéneos y su esquema tridimensional se muestra en la Figura 4.25. En esta capa homogénea los granos se encuentran muy bien definidos con diámetros entre 110 y 130 nm.

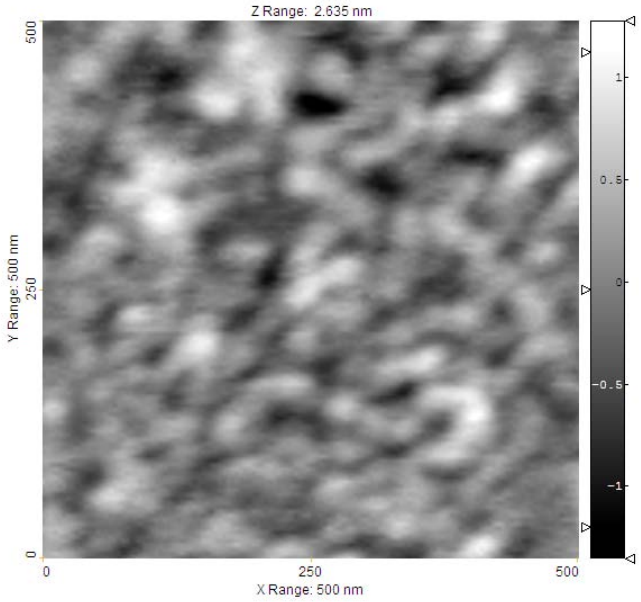

Figura 4.24. Imagen tomada en un AFM en un área de 0.5x0.5µm del recubrimiento de 180 minutos de crecimiento.

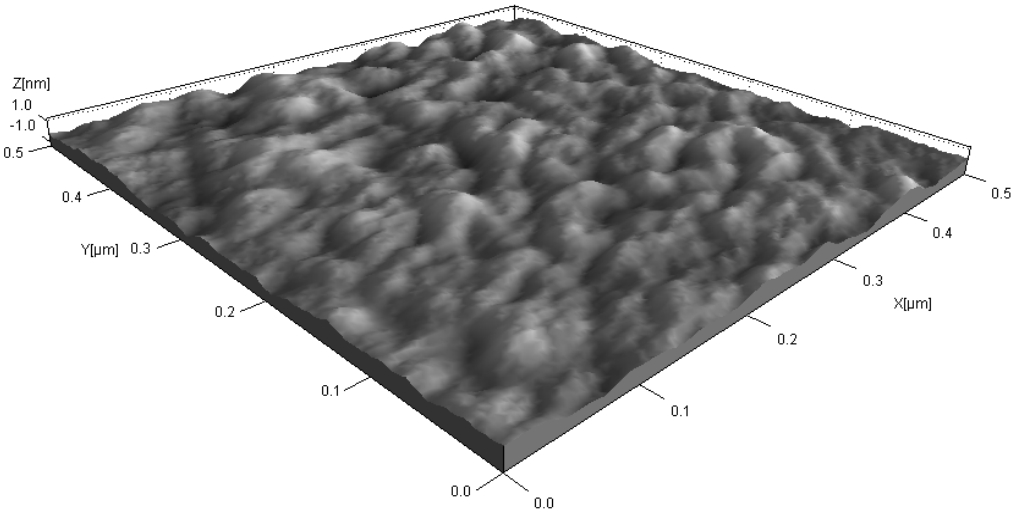

Figura 4.25. Imagen 3D correspondiente a la imagen 2D de la Figura 4.24.

El eje z de la Figura 4.25 muestra que la rugosidad media es muy baja, menor a 1 nm en la zona donde se encuentra capa. No obstante, en otras regiones donde existen islas sobre las capas, el valor de la rugosidad aumenta hasta 8 nm.

El perfil a lo largo de la línea señalada en la Figura 4.26 muestra que los granos del recubrimiento son uniformes. En la línea se presentan dos tamaños de grano, uno es de aproximadamente 126 nm y otro de 110 nm.

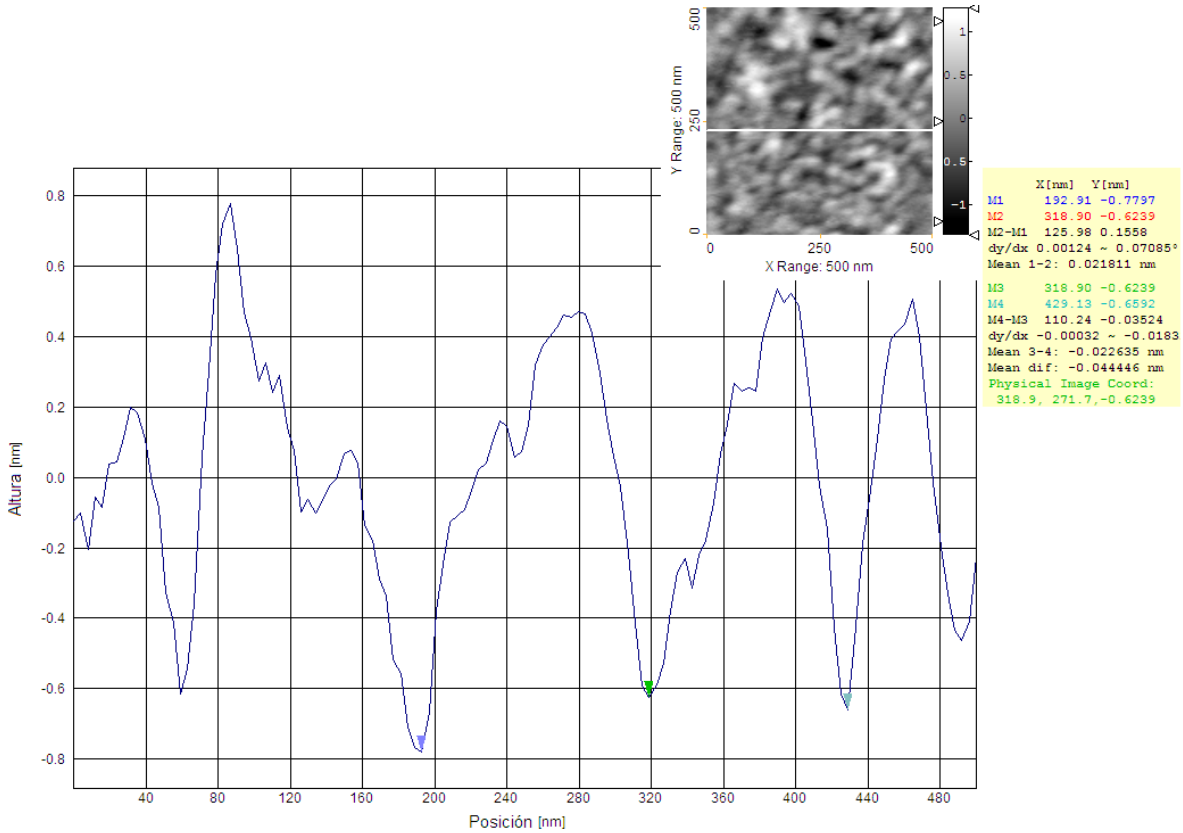

Figura 4.26. Perfil de alturas a lo largo de una línea horizontal sobre la Figura 4.24.

Para lograr recubrimientos con más homogeneidad y mayores puntos de nucleación sobre la superficie del sustrato, se deben crecer las películas aumentando la temperatura para mejorar la movilidad de los átomos en la superficie y así la coalescencia entre los núcleos. Otra alternativa planteada en este trabajo es la realización de tratamientos térmicos posteriores al crecimiento. Estos tratamientos pueden mejorar sustancialmente varias propiedades, en particular, se realizaron pruebas de tratamientos térmicos a las muestras recubiertas con el fin de promover procesos de difusión y recristalización. Los resultados de esta exploración son satisfactorios, se logró aumentar el tamaño de grano e incluso se pudo observar en SEM la nueva forma de la superficie. Para realizar la comparación en la Figura 4.27 se presenta una imagen de la superficie recubierta durante 240 minutos antes de ser tratada térmicamente. En la parte superior derecha de la imagen se muestra una fotomicrografía SEM a 1500X y se encierra en un círculo el área sobre la cual se enfocó la imagen a 10000X. El área resaltada con el círculo fue rasgada intencionalmente y se encontró que tanto la superficie recubierta como la parte del sustrato no presentan aspectos morfológicos diferentes.

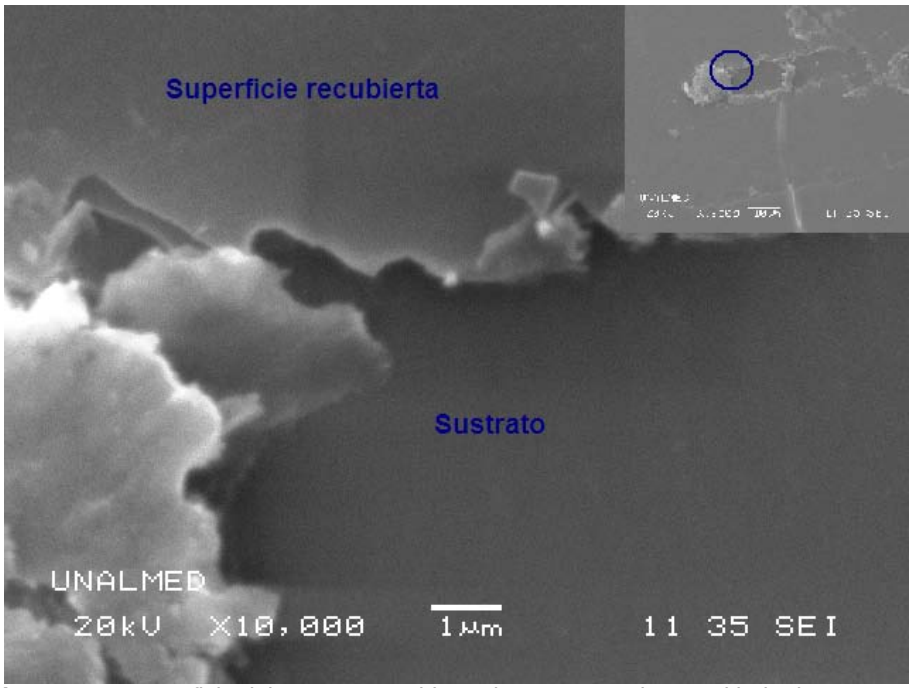

Figura 4.27. Superficie del sustrato recubierto durante 240 minutos al lado de una raya.

En la Figura 4.28 se presenta la imagen tomada a la muestra después del tratamiento a 10000X. En ésta se evidencia claramente la formación de granos a lo largo de la superficie. La muestra recubierta durante 240 minutos fue tratada a 850°C durante 2 horas, con el fin de inducir cambios estructurales en pro a la homogeneidad. Morfológicamente se identificaron los cambios de manera directa, se midieron los diámetros aproximados en varias partes de la superficie y en general se encuentran granos entre 110 y 230 nm de diámetro. El tamaño de grano promedio de la muestra después del tratamiento es mayor que el calculado por XRD antes del tratamiento, resultado que se presenta en la Tabla 4.6.

El aumento del tamaño de grano de la muestra tratada térmicamente se puede explicar por los fenómenos de coalescencia de núcleos en la temperatura de tratamiento, este hecho incluso aumentó el brillo e intensificó el color de la muestra.

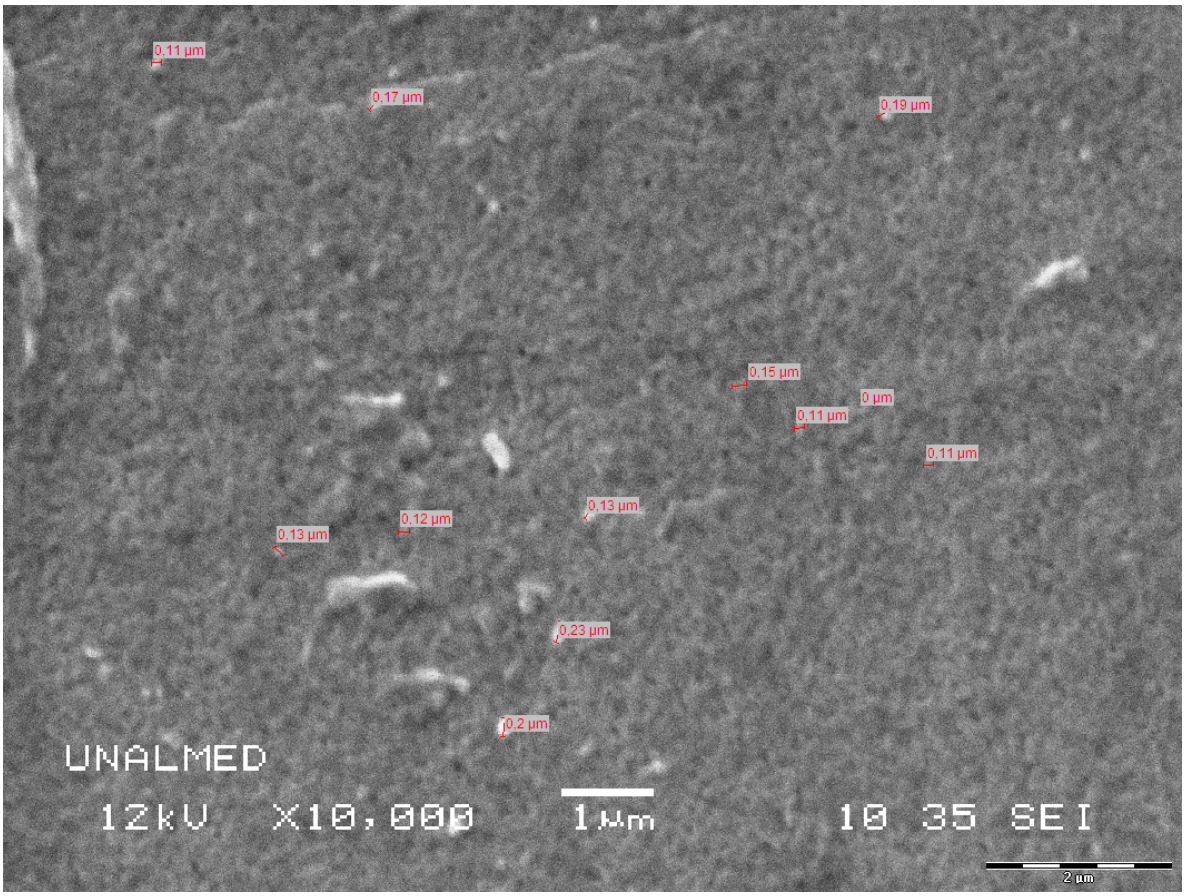

Figura 4.28. Superficie del sustrato recubierto durante 240 minutos después del tratamiento térmico.

Las muestras recubiertas fueron caracterizadas químicamente a través del detector EDS en el SEM mediante el cual se comprobó que la superficie contiene titanio, elemento principal en la composición química del recubrimiento. En las siguientes imágenes y tablas se presentan los datos obtenidos. Las fotomicrografías SEM muestran en un recuadro el área de la superficie sobre la cual se realizó la medición, además para cada muestra se presenta una gráfica que contiene los picos de los elementos químicos encontrados durante el análisis. En el espectro se grafica la intensidad de la señal en el detector para cada energía característica. También se presenta una tabla con cada uno de los elementos identificados y su correspondiente cantidad en % en peso y % atómico.

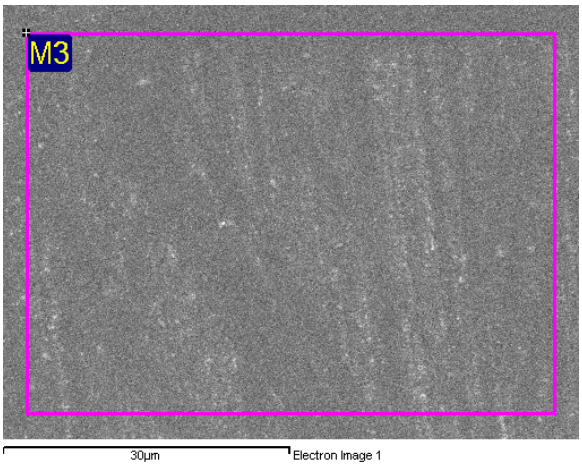

Figura 4.29. Imagen obtenida mediante SEM de la superficie del sustrato recubierto durante 90 minutos.

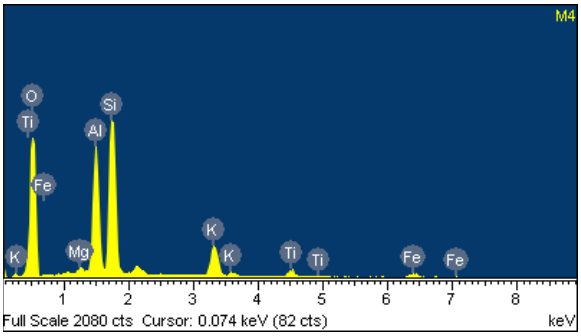

Figura 4.30. Grafica de intensidades Vs. energía característica de los elementos que constituyen el sustrato + recubrimiento 90 minutos.

Tabla 4.3. Resultados del microanálisis químico realizado sobre el sustrato + recubrimiento durante 90 minutos.

Elemento	% en Peso	% atómico
O	41.39	58.47
Mg	0.59	0.55
Al	14.58	12.22
Si	23.18	18.66
K	9.47	5.47
Ti	3.93	1.86
Fe	6.86	2.77
Total	100.00	

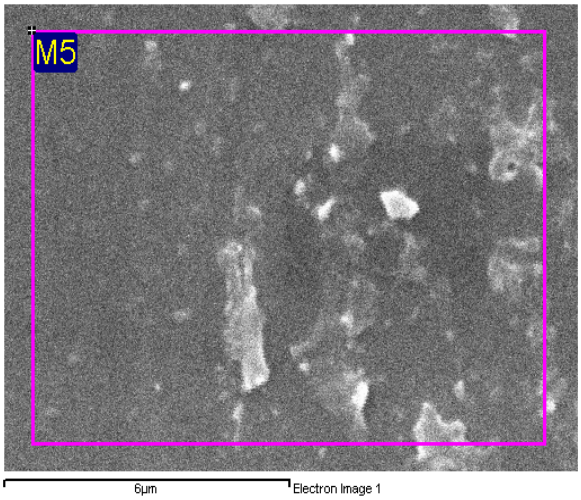

Figura 4.31. Imagen obtenida mediante SEM de la superficie del sustrato recubierto durante 120 minutos.

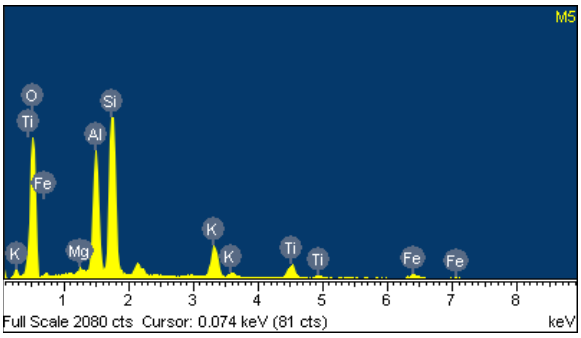

Figura 4.32. Grafica de intensidades Vs. energía característica de los elementos que constituyen el sustrato + recubrimiento 120 minutos.

Tabla 4.4. Resultados del microanálisis químico realizado sobre el sustrato + recubrimiento durante 120 minutos.

Elemento	% en Peso	% atómico
O	40.70	58.35
Mg	0.51	0.48
Al	13.58	11.55
Si	22.14	18.08
K	8.93	5.24
Ti	7.22	3.46
Fe	6.93	2.85
Total	100.00	

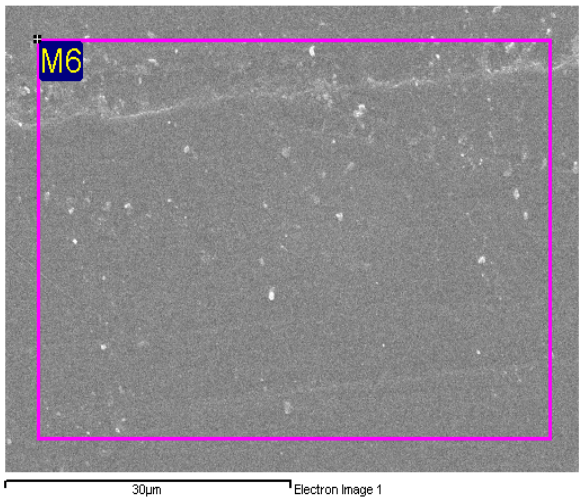

Figura 4.33. Imagen obtenida mediante SEM de la superficie del sustrato recubierto durante 240 minutos.

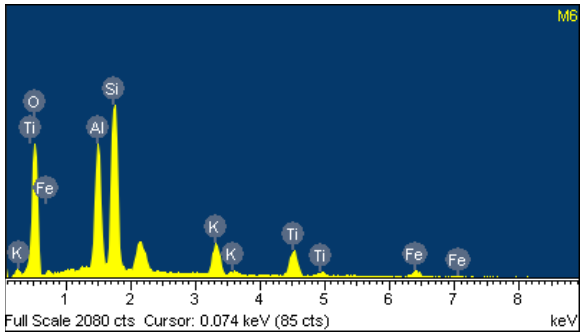

Figura 4.34. Grafica de intensidades Vs. energía característica de los elementos que constituyen el sustrato + recubrimiento 240 minutos.

Tabla 4.5. Resultados del microanálisis químico realizado sobre el sustrato + recubrimiento durante 240 minutos.

Elemento	% en Peso	% atómico
O	36.78	55.56
Al	12.66	11.34
Si	20.54	17.68
K	7.93	4.90
Ti	13.27	6.7
Fe	8.82	3.82
Total	100.00	

Los resultados del microanálisis químico son coherentes, en todos los sistemas recubrimiento – sustrato está presente el elemento titanio, además como las muestras fueron recubiertas con la misma cantidad de oro y medidas bajo las mismas condiciones, el aumento del porcentaje de titanio presente en cada sistema da cuenta del aumento en el espesor de los recubrimientos con el tiempo de crecimiento. En la Figura 4.35 se presenta el aumento del porcentaje de titanio relacionado con el tiempo del recubrimiento.

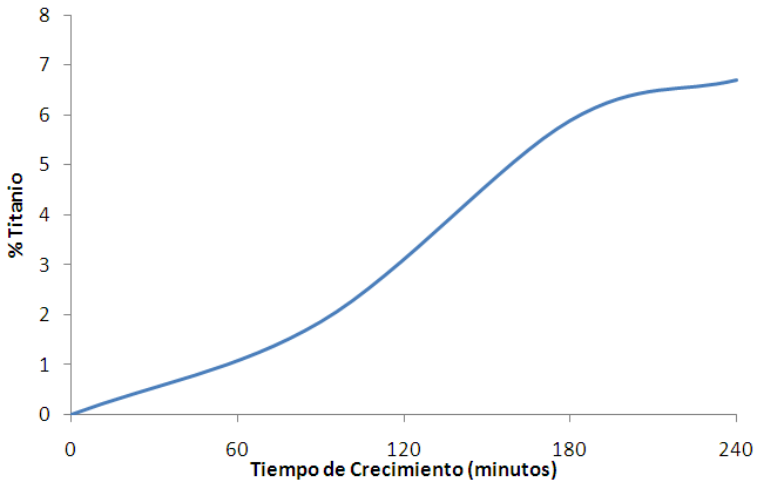

Figura 4.35. Datos del % de titanio Vs. tiempo de crecimiento de los recubrimientos.

De la caracterización química se puede ver además, que la cantidad presente de los elementos identificados correspondientes al sustrato, como el Oxígeno, Magnesio, Aluminio, Silicio y Potasio disminuye con el aumento del tiempo de crecimiento de la película. Esta disminución se debe a que el volumen del recubrimiento es cada vez mayor y por lo tanto disminuye gradualmente la interacción de los electrones con el sustrato. Sin embargo, aunque el sustrato contiene Hierro, la cantidad de este aumenta con el tiempo de crecimiento de las películas. El aumento se debe principalmente a la presencia del Hierro en el blanco. Cabe resaltar que el blanco fue diseñado con un 4% en peso de Hierro para llevar a cabo investigaciones en el área de los semiconductores. Aunque para este trabajo no es necesario el contenido de Hierro en el recubrimiento, se encuentra en la literatura pigmentos de efecto basados en capas combinadas de óxidos de titanio con óxidos de hierro. Esta combinación mejora propiedades como el brillo y la intensidad de color [39].

Aunque los análisis realizados por EDS son muy confiables, estos no representan ninguna posibilidad para cuantificar la estequiometria del recubrimiento, ya que como la mayoría de las técnicas de caracterización, las sondas en este caso los electrones interactúan en su medición con un volumen de muestra y por ende interactúan también con el sustrato, por esto para películas delgadas se requiere utilizar técnicas que bajo ciertas configuraciones los elementos de medición interactúen lo menos posible con el volumen y generen resultados con más información de la superficie. Para complementar los análisis químicos y estructurales de los recubrimientos, se empleó la difracción de rayos X. Para las diferentes muestras se obtuvieron difractogramas bajo la configuración de ángulo rasante (GIXRD), el barrido 2 theta se realizó entre 20° y 80° y se emplearon tres ángulos rasantes para las mediciones 0.05°, 0.1° y 0.5°. Fue necesario realizar las mediciones en la configuración de ángulo rasante, porque las mediciones mediante la geometría *bragg – brentano* no daban información de las películas, en la Figura 4.36 se observa que el difractograma del sistema recubrimiento sustrato de 240 minutos de crecimiento coincide exactamente con el difractograma del sustrato, la principal razón por la cual esta configuración no se debe utilizar para películas delgadas es porque la profundidad de penetración de los rayos X es mayor al espesor del recubrimiento, así la señal contendrá sólo información del sustrato.

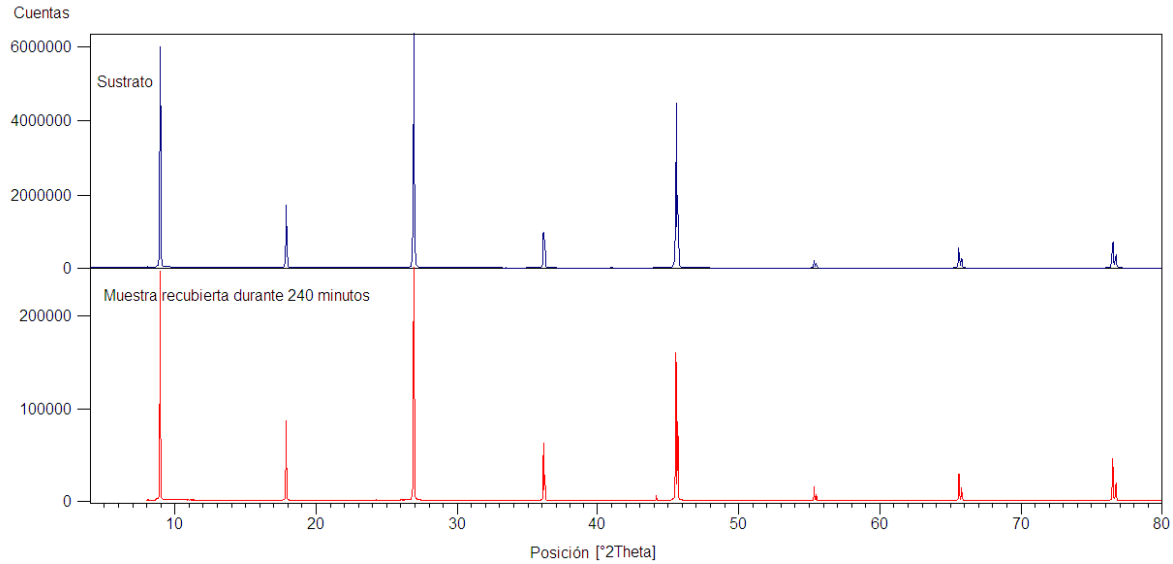

Figura 4.36. Difractograma del sistema recubrimiento sustrato de 240 minutos de crecimiento bajo la configuración *bragg – brentano*.

En la Figura 4.37 se presentan los resultados de XRD del recubrimiento crecido durante 180 minutos en los tres ángulos rasantes propuestos y en todos los difractogramas se obtiene información del recubrimiento. Aunque la técnica de difracción de rayos X con ángulo rasante da información principalmente de la superficie, es inevitable que en la señal se encuentre información del sustrato.

Los picos en los difractogramas mostrados en la Figura 4.37 son evidencia de las características cristalinas de los recubrimientos. Después de realizar una búsqueda en la base de datos, se encontró que dos picos se ajustan al patrón de dióxido de titanio en la forma polimórfica rutilo, específicamente se pueden apreciar los picos más intensos (110) y (101) del sistema tetragonal. Los demás picos identificados pertenecen al sustrato. El análisis realizado sobre los difractogramas permitió concluir que el patrón de difracción que más se ajusta a los resultados es el PDF-2 con referencia 00-021-1276 perteneciente al rutilo, cuyos parámetros de red son 0.4593 nm en a, 0.4593 nm en b y 0,2959 nm en c.

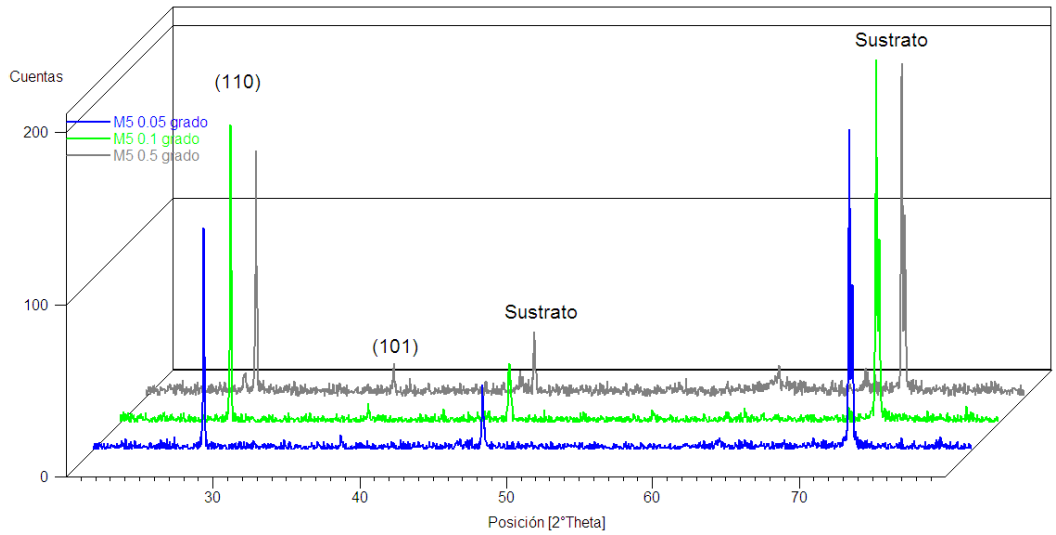

Figura 4.37. Difractogramas a tres ángulos rasantes diferentes del sistema sustrato – recubrimiento (180 minutos).

En la Figura 4.38 se comparan los difractogramas obtenidos para muestras crecidas a diferentes tiempos, se corrobora la existencia de los dos picos de difracción principales del recubrimiento, el (110) y el (101) que corresponden a los ángulos de Bragg θ2de 27,5° y 36,3° respectivamente. Como el pico (110) es el de mayor intensidad del rutilo, se realizaron cálculos de tamaño de grano con base en el análisis del perfil de línea.

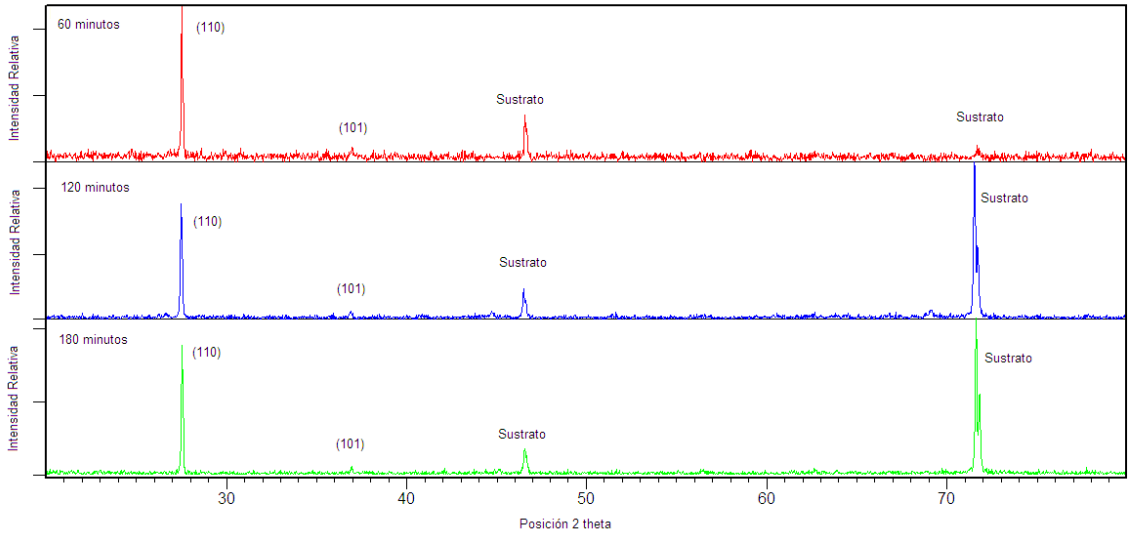

Figura 4.38. Comparación de los difractogramas del sistema sustrato – recubrimiento (60 minutos, 120 minutos y 180 minutos).

Para calcular el tamaño de grano se utilizó la ecuación de *Scherrer* [49]*:*

$$t = \frac{0{,}9\ x\ \lambda}{FWHM\ x\ COS\ (\theta)} \qquad \text{Ecuación 4.3.1}$$

Donde t es el tamaño de grano, el valor de 0,9 está relacionado con el factor de forma,λ es la longitud de onda utilizada para la difracción, FWHM es el valor del ancho a la altura media del pico en radianes y θ es el ángulo de difracción. En la Tabla 4.6 se presentan los

resultados de las diferentes muestras y en la Figura 4.39. se grafica el tamaño de grano obtenido para los recubrimientos en función del tiempo de crecimiento.

Tabla 4.6. Resultados del tamaño de grano de los recubrimientos a diferentes tiempos de crecimiento mediante el análisis del perfil de línea del pico (110) del rutilo.

Muestra	Recubrimiento 60 minutos	Recubrimiento 90 minutos	Recubrimiento 120 minutos	Recubrimiento 180 minutos	Recubrimiento 240 minutos
FWHM (Radianes)	0,00140	0,00136	0,00121	0,00116	0,00105
Ángulo 2Theta (grados)	27,54200	27,50060	27,53520	27,53870	27,20860
Lambda (nm)	0,15406	0,15406	0,15406	0,15406	0,15406
Tamaño de Grano (nm)	102,24259	105,25976	117,68760	122,62892	136,22689

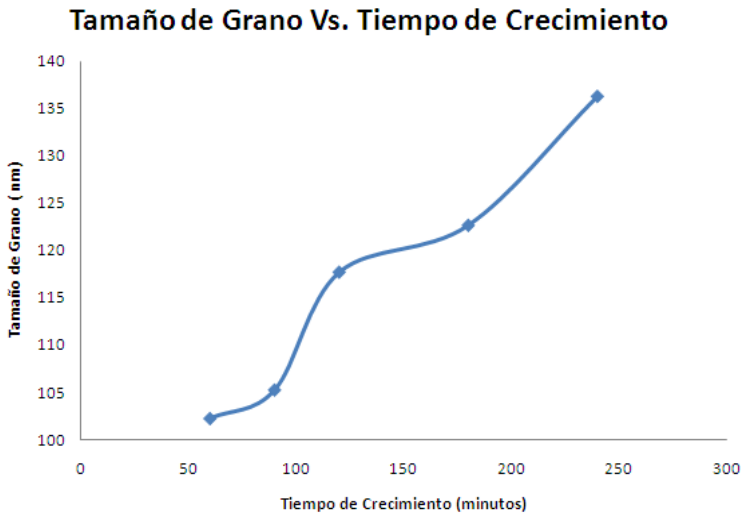

Figura 4.39. Gráfico del aumento del tamaño de grano del TiO_2 calculado por XRD contra el tiempo de crecimiento.

Se encuentra que el tamaño de grano aumenta con el tiempo de recubrimiento, además se halla correspondencia entre los datos por XRD y los encontrados por AFM. En la muestra recubierta durante 2 horas se encontraron por AFM granos aproximadamente de 78 nm y otros de 118 nm, en la muestra de 3 horas se encontró que la mayoría de los granos tenían un tamaño entre 110 nm y 130 nm, no obstante se encontraron algunos hasta de 200 nm. Por XRD se encontró que el tamaño de grano para la muestra de 2 horas es aproximadamente de 118 nm y para la muestra de 3 horas es aproximadamente de 122 nm.

En la Figura 4.40 se hace una representación de la estructura tetragonal del rutilo en tres dimensiones y en la Figura 4.41 se esquematiza el plano (110) del dióxido de titanio. Según los datos de difracción, el dióxido de titanio tiene un crecimiento preferencial en el plano (110), este crecimiento preferencial se puede explicar por la coincidencia entre las estructuras de la mica y el dióxido de titanio. La moscovita se encuentra orientada en el plano (001) y tiene disponible en la superficie oxígenos para enlazarse con el plano (110) del rutilo, ver Figura 4.9, incluso dentro de la estructura tetraédrica de la moscovita es común encontrar átomos de titanio como elemento sustitucional, éste sustituye

generalmente átomos de silicio o aluminio que se encuentran en la capa tetraédrica, hecho que aumenta un poco el parámetro de red, ya que el átomo de titanio tiene un radio atómico de 2.0 Å comparado con el átomo de silicio y el de aluminio que tienen radios atómicos de 1.46 y 1.82 Å respectivamente. Otro argumento importante que explica el crecimiento en el plano (110) del rutilo, es que además de presentarse clivaje a lo largo de este plano es la cara más estable del cristal [62].

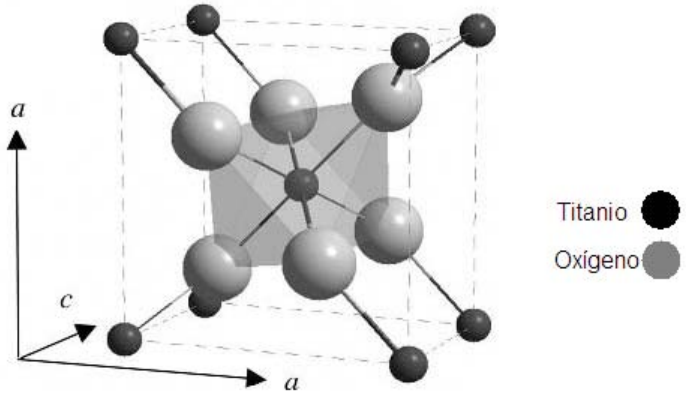

Figura 4.40. Estructura tetragonal para el rutilo, los átomos más pequeños son los de titanio y los otros son los del oxígeno [60].

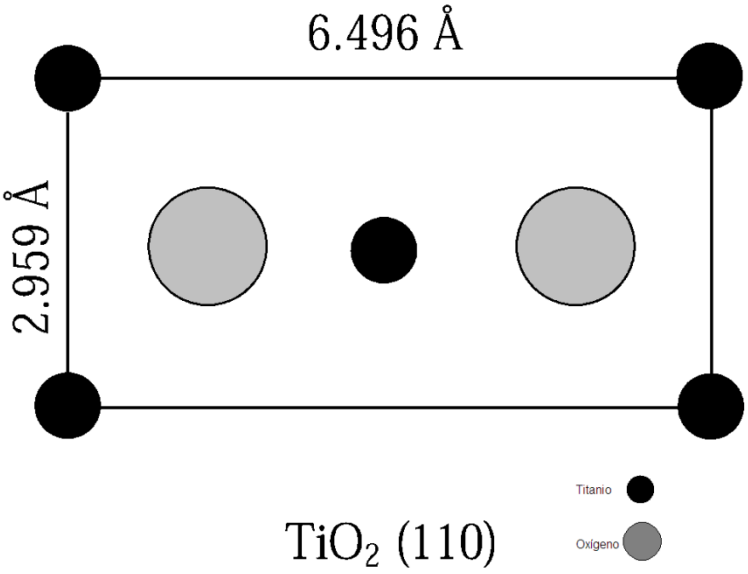

Figura 4.41. Plano (110) del rutilo, los átomos más pequeños son los de titanio y los otros son los del oxígeno [61].