4.3.2 Caracterización óptica

Los efectos ópticos de los recubrimientos de TiO_2 sobre mica se han estudiado ampliamente por su aplicación industrial como pigmentos de efectos, no obstante, las investigaciones se han orientado al estudio de la interacción de la luz con los pigmentos de efectos cuando estos se encuentran al interior de una matriz polimérica, ver Figura 4.42. Los resultados de esos estudios se orientan hacia los efectos macroscópicos de la interacción de la luz, es decir, se mide el espectro de reflectancia del sistema, el cual da como resultado una curva característica de Intensidad Vs. Longitud de Onda. La longitud de onda de interés para los efectos ópticos se restringe al intervalo de luz visible por su aplicación tangible en acabados decorativos.

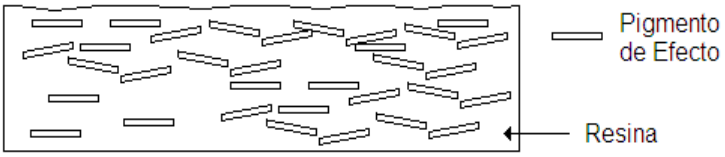

Figura 4.42. Esquema de pigmentos de efectos inmersos en una resina.

En este trabajo se realizaron los recubrimientos de dióxido de titanio sobre mica conservando los espesores de los pigmentos de efectos, pero sobre áreas más grandes, con el fin de estudiar el efecto de la luz sobre el sistema recubrimiento – sustrato. La razón de esta elección fue la necesidad de entender la interacción de la luz sobre cada uno de los sustratos y así mejorar los modelos de predicción de color de interferencia disponibles en la actualidad.

En la industria de los recubrimientos se encuentra bien entendido en términos de color los pigmentos planos, es decir, los pigmentos que no presentan efectos especiales de interferencia, en cambio, en el control de calidad para recubrimientos que incluyen pigmentos de interferencia se requieren de procesos de ajuste de color visuales. Todavía se encuentran en desarrollo dispositivos para la medición de este tipo de efectos, no obstante, se propone un mejor entendimiento de la interacción de la luz con los pigmentos mismos, para evitar caer en las tendencias actuales de lograr modelos estadísticos que dependen mucho de cómo fueron aplicados los recubrimientos o qué orientación tienen cada una de las láminas. Si el efecto de la interacción entre la luz y los sistemas se comprende detalladamente, se podrá predecir mejor la interacción macroscópica.

En la Figura 4.43 se presentan imágenes de microscopía óptica de las diferentes muestras, estas imágenes fueron tomadas con luz reflejada y en cada una de ellas se puede observar la tonalidad sobre la superficie. Cada color es el resultado de la interacción de la luz con el sistema sustrato – recubrimiento, en todos los casos el sistema está conformado por un sustrato (moscovita) y un recubrimiento (rutilo), la diferencia únicamente se presenta por el espesor de los recubrimientos. La parte a) de la figura corresponde a la muestra recubierta durante 30 minutos, se percibe un color azul, la parte b) corresponde a la muestra recubierta durante 60 minutos y se percibe también de color azul pero más intenso, la parte c) es igualmente una muestra de tonalidad azul pero verdosa comparada con las dos primeras y corresponde a 90 de minutos de crecimiento, la parte d) corresponde a la muestra de 120 minutos de color azul claro y verdosa respecto a la muestra de 90 minutos, la parte e) se percibe de color amarillo rojizo y corresponde al recubrimiento de 180 minutos, finalmente la parte f) corresponde a la muestra de 240 minutos de crecimiento y el color es amarillo. Las muestras además se

estudiaron utilizando luz transmitida, en particular se colocaron los polarizadores cruzados para luego determinar los ángulos de extinción, se encontró que todas las muestras tienen el carácter biaxial encontrado en las estructuras cristalinas monoclínicas, es decir existen cuatro posiciones en las cuales se extingue por completo la luz y a 45 grados de esas posiciones se encuentra la máxima intensidad de luz.

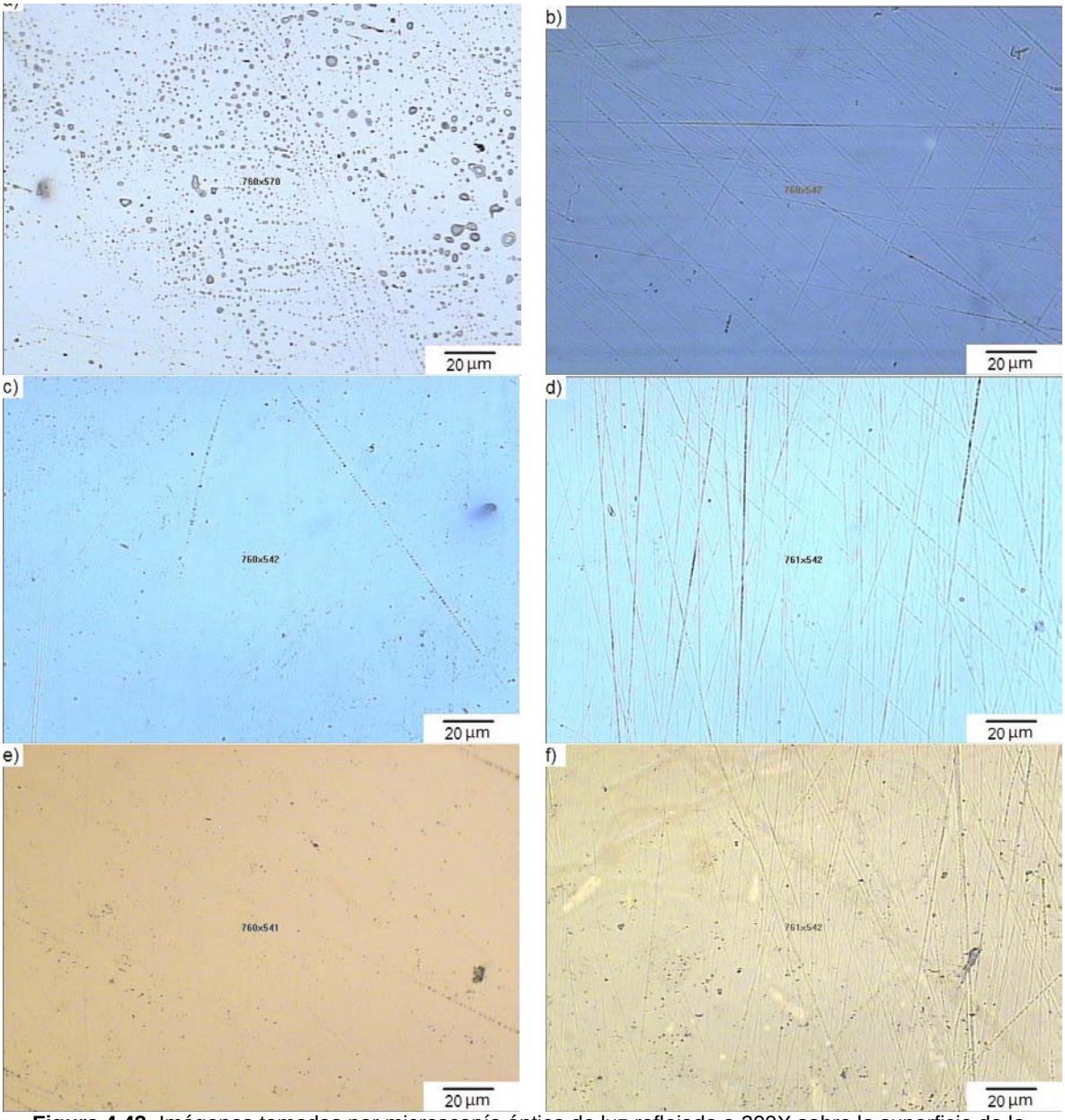

Figura 4.43. Imágenes tomadas por microscopía óptica de luz reflejada a 200X sobre la superficie de la muestra recubierta a) 30 minutos b) 60 minutos c) 90 minutos d) 120 minutos e) 180 minutos f) 240 minutos.

En las siguientes imágenes realizadas por microscopía óptica de luz reflejada se muestran algunos de los efectos ópticos de la interacción de la luz con las diferentes muestras recubiertas. En la Figura 4.44 y la Figura 4.45 se presentan imágenes de la superficie del sistema de dióxido de titanio crecido durante 60 minutos sobre mica

obtenidas por reflexión a 200X y 500X respectivamente. Se aprecian diferentes franjas coloreadas, este fenómeno se da porque la luz blanca enviada interactúa con las muestras, debido al espesor algunas longitudes interfieren constructivamente y otras destructivamente. Se debe anotar que la luz empleada para tomar estas dos imágenes fue luz no polarizada.

Figura 4.44. Fotomicrografía óptica de la muestra recubierta durante 60 minutos medida por reflexión a 200X.

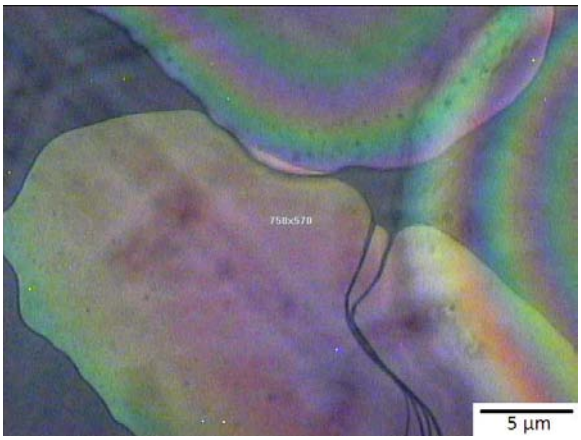

Figura 4.45. Fotomicrografía óptica de la muestra recubierta durante 60 minutos medida por reflexión a 500X.

La Figura 4.46 y la Figura 4.47 son imágenes obtenidas con polarizadores cruzados sobre una muestra recubierta con dióxido de titanio durante 120 minutos y otra recubierta durante 240 minutos. El efecto de interferencia es más notorio, ya que las condiciones de polarización de la luz intensifican el fenómeno de interferencia. En la Figura 4.46 se percibe que la interferencia se da en tonalidades azulosas y la Figura 4.47 muestra la interferencia con franjas en las tonalidades amarillosas y rojizas. Estos resultados son congruentes con la evaluación visual. Además estos fenómenos de interferencia son comparables con los obtenidos con pigmentos comerciales, en la Figura 4.48 y en la Figura 4.49 se presentan dos fotomicrografías ópticas de dos pigmentos de efectos fabricados por Merck®. En las imágenes se aprecian efectos muy cercanos a los obtenidos con los sistemas logrados en este trabajo. Es común emplear la carta de colores de Michel Levy para la caracterización de minerales anisótropos, a través de esa carta se puede calcular la birrefringencia conociendo el espesor de la muestra y el color de interferencia observado en el microscopio. Sin embargo, esta carta no es útil para la caracterización de este tipo de sistemas, ya que las muestras están compuestas por un recubrimiento delgado de óxido de titanio con una estructura cristalina diferente a la del sustrato de mica que a su vez está formado por varias capas delgadas.

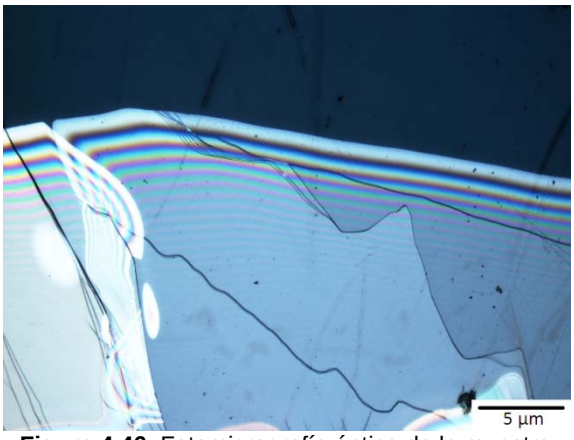

Figura 4.46. Fotomicrografía óptica de la muestra recubierta durante 120 minutos medida con luz polarizada por reflexión 200X.

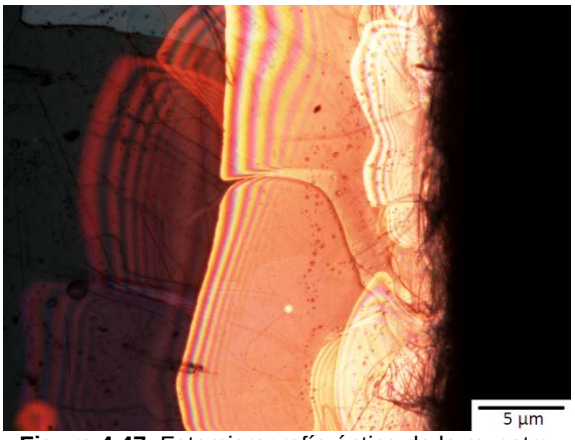

Figura 4.47. Fotomicrografía óptica de la muestra recubierta durante 240 minutos medida con luz polarizada por reflexión 200X.

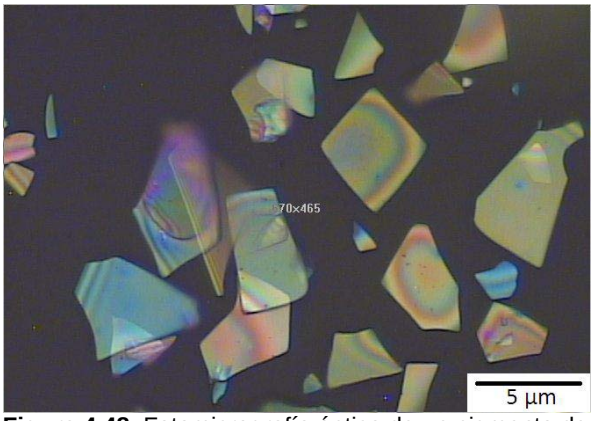

Figura 4.48. Fotomicrografía óptica de un pigmento de interferencia con viaje de color, Viola Fantasy (Merck) 500X.

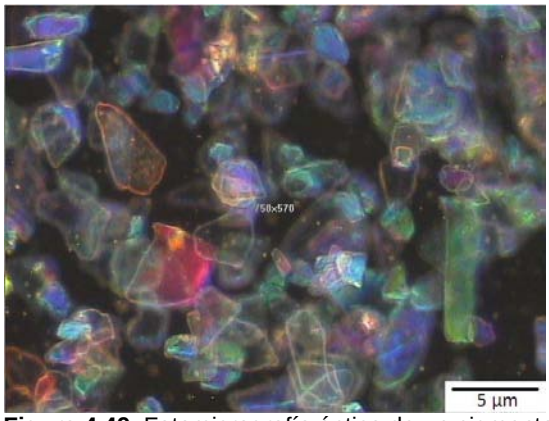

Figura 4.49. Fotomicrografía óptica de un pigmento de interferencia comercial, mica recubierta con dióxido de titanio 500X.

A través de microscopía óptica se visualizó de forma cualitativa la cantidad de dióxido de titanio en la superficie de las muestras recubiertas, para esto se empleó luz reflejada en la técnica de campo oscuro. En la Figura 4.50 se presenta una imagen de la superficie del sistema a 500X con luz reflejada en campo brillante, logrado en 1 hora de recubrimiento, en ella se aprecian diversos puntos negros sobre la superficie; la misma zona a 500X se muestra en campo oscuro en la Figura 4.51, en ésta se pueden observar varios puntos altamente reflectivos característicos del TiO_2. Comparando esta imagen con la Figura 4.12 donde se presenta una región del sustrato sin recubrir en campo oscuro, se concluye que los puntos de alta reflexión corresponden al recubrimiento. En las siguientes imágenes se presenta el mismo fenómeno para diferentes tiempos de recubrimiento, se comprueba que a medida que aumenta el tiempo de crecimiento de los recubrimientos, una mayor cantidad de puntos asociados al TiO_2 aparecen sobre la superficie, ver Figura 4.52, Figura 4.53, Figura 4.54 y Figura 4.55.

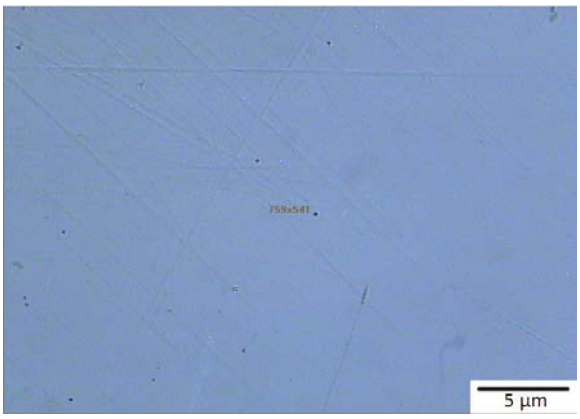

Figura 4.50. Fotomicrografía óptica de la muestra recubierta durante 60 minutos medida por reflexión a 500X en campo brillante.

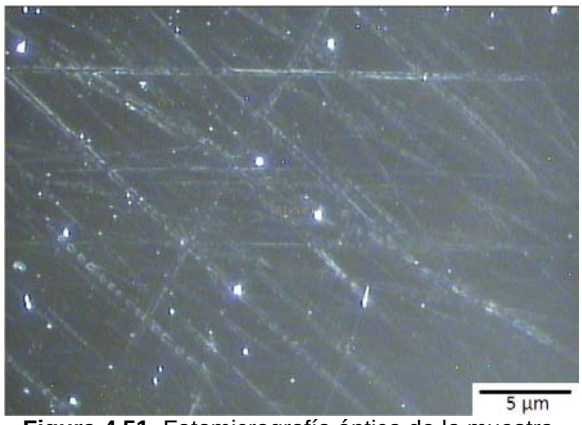

Figura 4.51. Fotomicrografía óptica de la muestra recubierta durante 60 minutos medida por reflexión a 500X en campo oscuro.

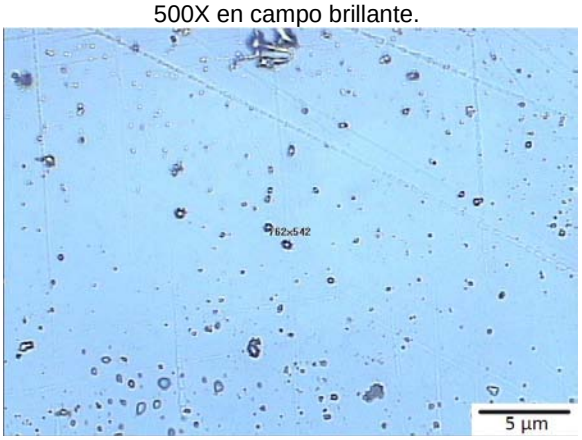

Figura 4.52. Fotomicrografía óptica de la muestra recubierta durante 120 minutos medida por reflexión a 500X en campo brillante.

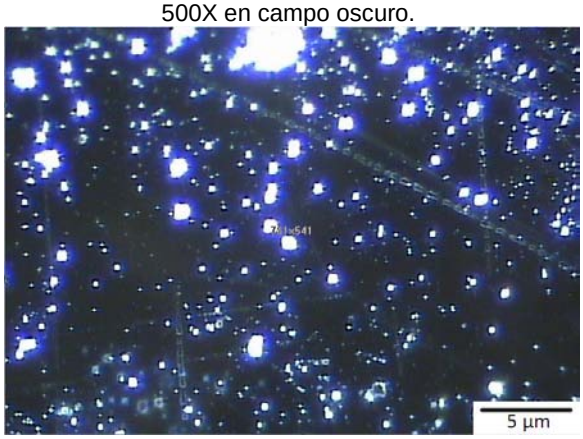

Figura 4.53. Fotomicrografía óptica de la muestra recubierta durante 120 minutos medida por reflexión a 500X en campo oscuro.

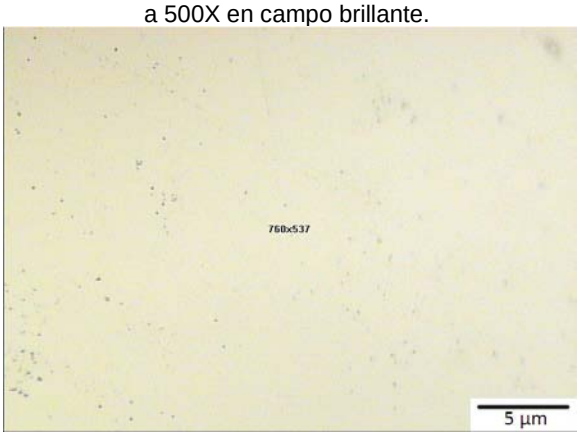

Figura 4.54. Fotomicrografía óptica de la muestra recubierta durante 180 minutos medida por reflexión a 500X en campo brillante.

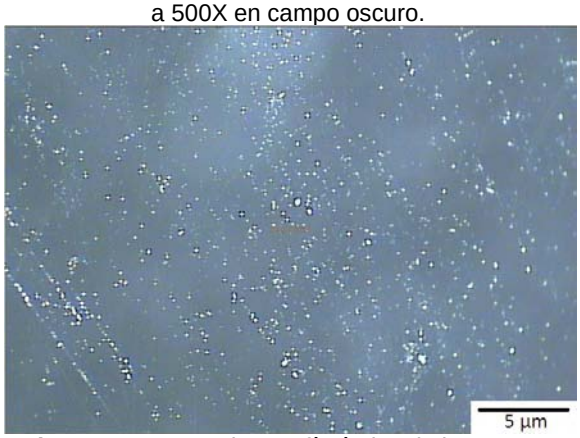

Figura 4.55. Fotomicrografía óptica de la muestra recubierta durante 180 minutos medida por reflexión a 500X en campo oscuro.

En las siguientes imágenes se presentan los resultados obtenidos después del tratamiento térmico de la muestras recubiertas durante 2, 3 y 4 horas. En todas las muestras tratadas se aprecian cambios cromáticos sobre las superficies y un aumento en el porcentaje de reflectancia y el brillo, en particular, la Figura 4.58 muestra una frontera entre el recubrimiento y el sustrato, en la Figura 4.59 se aprecia que sólo la parte del recubrimiento presenta los puntos de alta reflectancia.

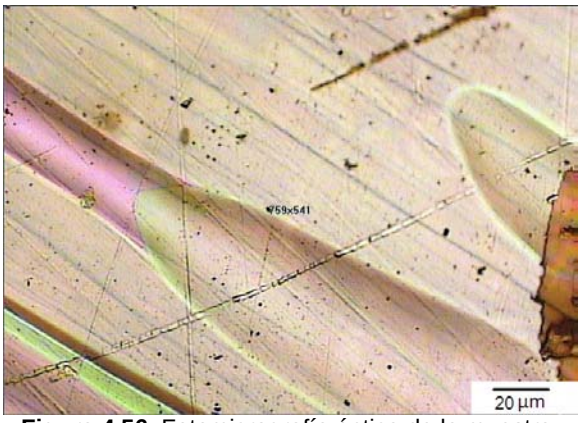

Figura 4.56. Fotomicrografía óptica de la muestra recubierta durante 120 minutos medida por reflexión a 200X en campo brillante.

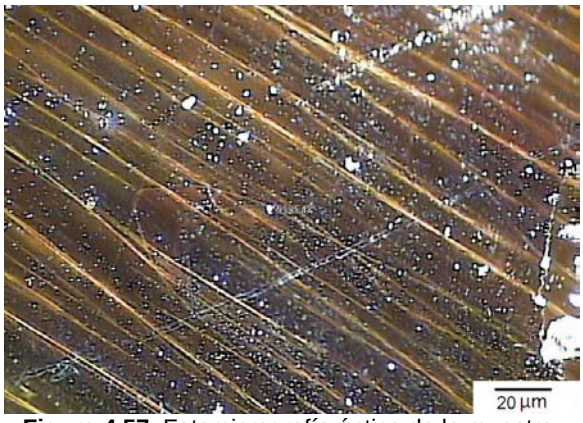

Figura 4.57. Fotomicrografía óptica de la muestra recubierta durante 120 minutos medida por reflexión a 200X en campo oscuro.

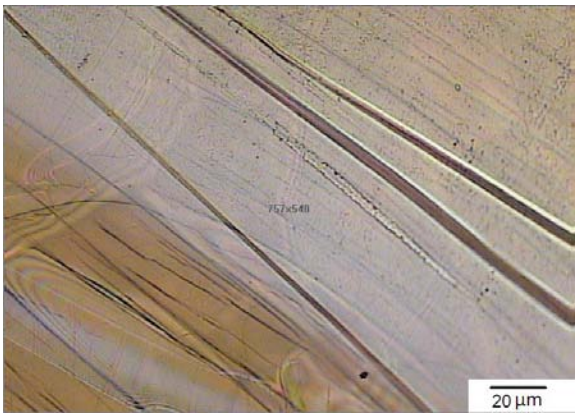

Figura 4.58. Fotomicrografía óptica de la muestra recubierta durante 180 minutos medida por reflexión a 200X en campo brillante.

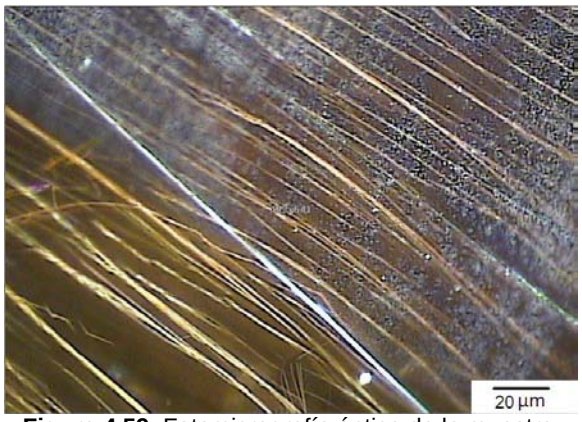

Figura 4.59. Fotomicrografía óptica de la muestra recubierta durante 180 minutos medida por reflexión a 200X en campo oscuro.

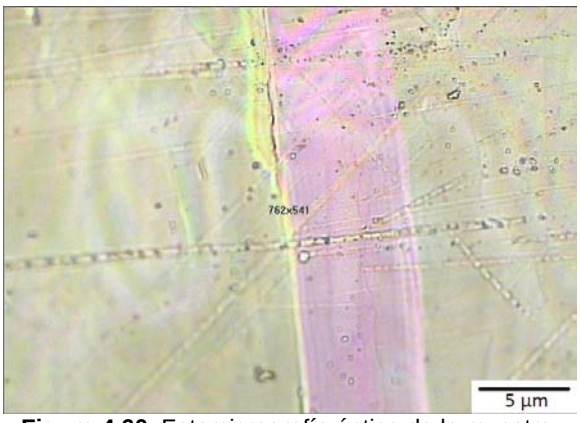

Figura 4.60. Fotomicrografía óptica de la muestra recubierta durante 240 minutos medida por reflexión a 500X en campo brillante.

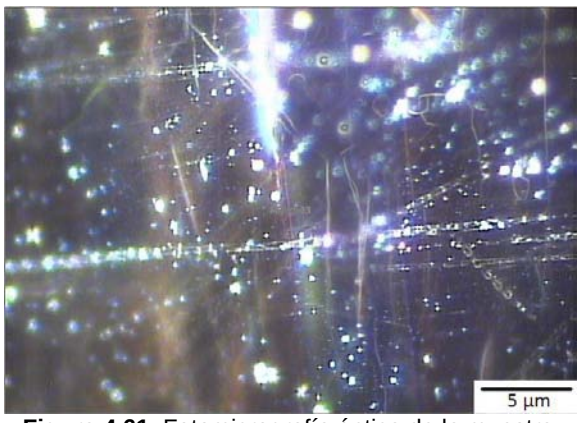

Figura 4.61. Fotomicrografía óptica de la muestra recubierta durante 240 minutos medida por reflexión a 500X en campo oscuro.

Para investigar las propiedades ópticas asociadas al color, se realizaron mediciones de los recubrimientos por reflexión en un espectrofotómetro. Como las muestras son

translúcidas fue necesario utilizar un fondo negro para eliminar las longitudes de onda que atraviesan todo el sistema. No obstante, se realizaron algunas mediciones sobre un fondo blanco para verificar que la misma muestra tiene comportamientos diferentes sobre ambos fondos. En las aplicaciones prácticas de los pigmentos de efectos se utilizan fondos oscuros, negros en general, para lograr el máximo rendimiento de los pigmentos utilizados. El máximo rendimiento se logra por la eliminación de reflexiones no asociadas al fenómeno de interferencia, esta última característica es la que diferencia el color logrado por estos materiales en comparación con los pigmentos convencionales, donde el principal mecanismo de color se da por absorción de diversas longitudes de onda.

En la Figura 4.62 se presentan las curvas de reflectancia de algunos recubrimientos de dióxido de titanio sobre la moscovita en fondo blanco, se puede concluir que el TiO_2 aumenta la reflectancia total del sistema. Este resultado es coherente porque la adición de un material altamente reflectivo como el TiO_2 a la mica, disminuye la absorción de luz en el sustrato y por ende aumenta la reflectancia total del sistema.

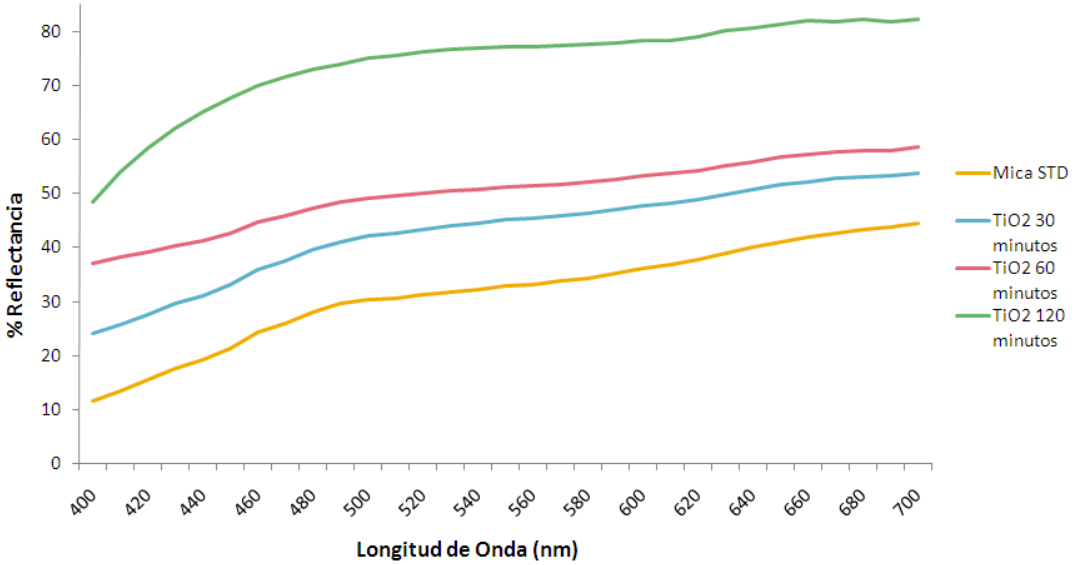

Figura 4.62. % de Reflectancia sobre fondo blanco Vs. Longitud de Onda.

En general a medida que aumenta el tiempo de crecimiento, las gráficas de reflectancia se encuentran cada vez con mayor intensidad para cada longitud de onda. Para simplificar el análisis del aumento de la intesidad en cada longitud de onda, se calculó el porcentaje de reflectancia total para cada muestra, es decir, con un solo número se evidencia la cantidad de energía reflejada. En la Figura 4.63 se presenta el porcentaje de reflectancia total en las muestras comparado con el tiempo de crecimiento, sin embargo, no se debe concluir únicamente sobre las cantidades en la cuales aumenta el porcentaje de reflectancia sobre blanco, ya que parte de la intensidad de la radiación medida, corresponde a la señal que pasa hasta el fondo blanco y vuelve a salir. Lo que se puede concluir de estas pruebas sobre blanco, es que el color de las muestras parece ser el mismo, puesto que no se observa reflexión o absorción selectiva con los recubrimientos de dióxido de titanio en ninguna longitud de onda. Por el contrario se observa que las curvas aumentan el procentaje de reflectancia homogéneamente. Este mismo resultado se evidencia en los pigmentos de efectos cuando son aplicados sobre fondo blanco, el

cambio de color que se genera es muy poco comparado con el que se obtiene sobre fondo negro.

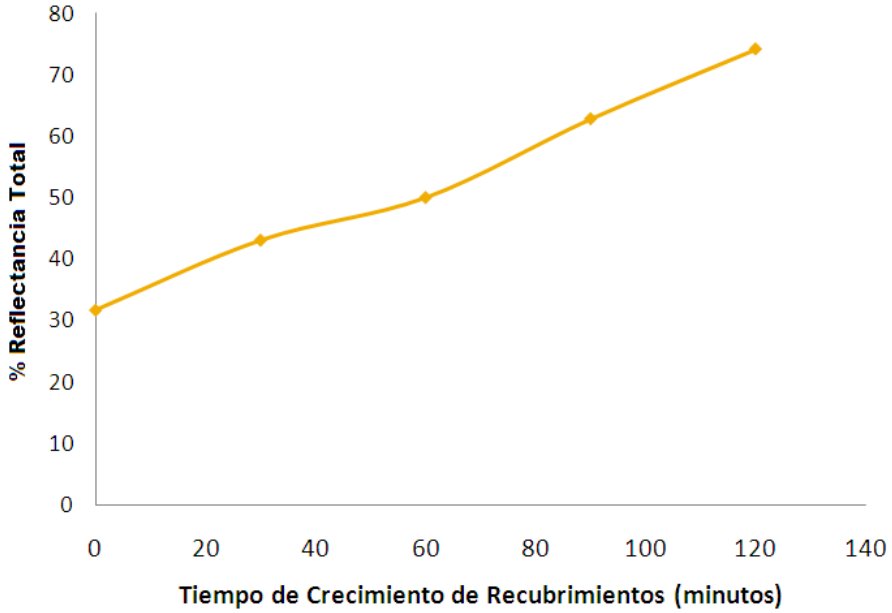

Figura 4.63. % de Reflectancia total sobre fondo blanco Vs. Tiempo de crecimiento de los recubrimientos.

Posteriormente se realizaron mediciones de color en las diferentes muestras sobre fondo negro, esta prueba da más información sobre las longitudes de onda que se reflejan, porque en la configuración del sistema se excluye toda la radiación que traspasa la muestra. En las curvas de reflectancias de la Figura 4.64 se nota que el porcentaje de reflectancia cambia en diferentes relaciones para cada longitud de onda en las diferentes muestras, por ejemplo, se observa que la muestra correspondiente a 30 minutos de recubrimiento aumenta el porcentaje de reflectancia en todas las longitudes de onda, pero comparado con el sustrato aumenta más en las longitudes de onda cercanas al azul (360 nm – 440 nm) que en las demás. Esto significa que se está generando interferencia constructiva mayoritariamente para esta condición de longitudes de onda.

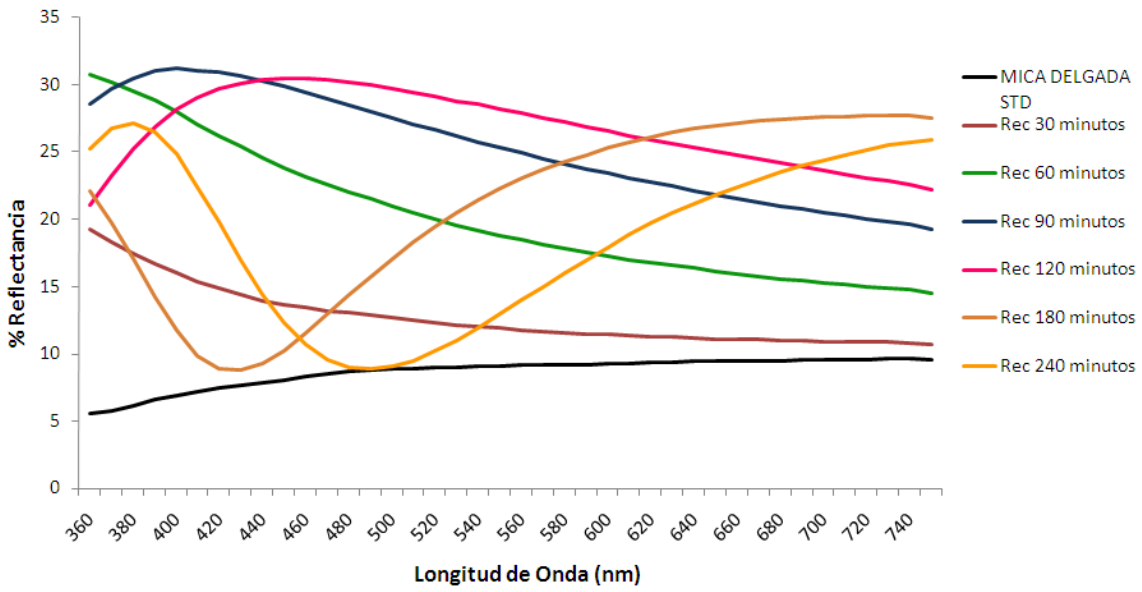

Figura 4.64. % de Reflectancia sobre fondo negro Vs. Longitud de Onda.

En la Figura 4.65 y en la Tabla 4.7 se presentan los resultados del porcentaje de reflectancia promedio de los diferentes sistemas sustrato recubrimiento. A diferencia de los datos sobre fondo blanco, estos representan el porcentaje de radiación real que es reflejado en la superficie, desde la gráfica se puede concluir efectivamente que a medida que aumenta el dióxido de titanio en los sistemas, el porcentaje de reflectancia también aumenta hasta un punto máximo y luego de 180 minutos de recubrimiento el porcentaje de reflectancia comienza a disminuir un poco, este efecto se puede explicar por el aumento de la rugosidad superficial generado a partir de estos espesores. Mediante AFM se demostró que en esta muestra ya estaba totalmente cubierta la superficie con dióxido de titanio y este cambio en la rugosidad genera mayor dispersión de la luz.

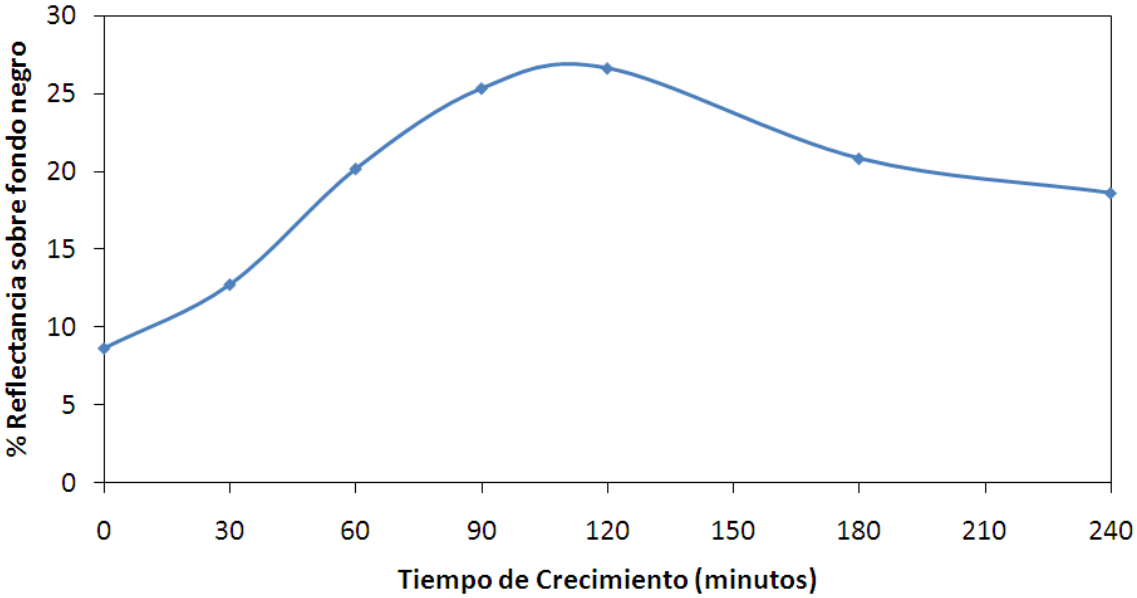

Figura 4.65. % de Reflectancia sobre fondo negro Vs. Longitud de Onda.

Tabla 4.7. % de reflectancia de todas las muestras sobre negro Vs. el tiempo de crecimiento.

Tiempo de crecimiento	% Reflectancia
0 minutos	8.62
30 minutos	12.73
60 minutos	20.18
90 minutos	25.35
120 minutos	26.65
180 minutos	20.83
240 minutos	18.61

Para una mejor interpretación de las gráficas de reflectancias sobre negro, en la Figura 4.66 se presenta cada muestra por separado, es decir, se grafica de la misma manera el porcentaje de reflectancia Vs. longitud de onda y en cada una se señala con una línea roja el punto más alto de las curvas espectrofotométricas. Se puede observar que existe una relación entre el tiempo de crecimiento o mejor, el espesor del recubrimiento con la longitud de onda de máxima intensidad de reflectancia. Con base en esta relación, el color de cada una de las muestras se puede clasificar de manera cualitativa.

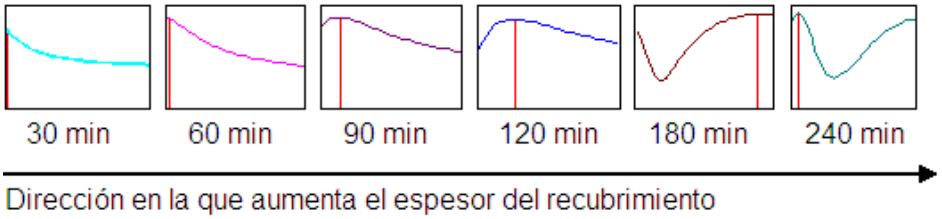

Figura 4.66. Evolución de la curvas espectrofotométricas con el aumento del espesor.

Varios autores han escrito sobre los intervalos de longitudes de onda asociados al color y aunque difieren en los datos exactos se acogerá la siguiente clasificación [51].

Tabla 4.8. Colores y los intervalos de longitud de onda [51].

Colores	Intervalos de longitud de onda (nm)
Rojo	780 – 622
Naranja	622 – 597
Amarillo	597 – 577
Verde	577 – 492
Azul	492 – 455
Violeta	455 – 390

Teniendo en cuenta la longitud de onda de máximo porcentaje de reflexión y cruzando los datos con la información de la Tabla 4.8, se puede clasificar de forma cualitativa que las muestras de 30, 60 y 90 minutos son de color violeta y la muestra de 120 minutos de color azul. Las dos muestras restantes ya no presentan un solo pico de alta intensidad de reflectancia, en la muestra recubierta durante 180 minutos se presenta un gran pico en las regiones del naranja y rojo, esta combinación se percibe como un color dorado, en la muestra recubierta durante 240 minutos se presenta un máximo similar al anterior pero se presenta un pico muy definido en la región del violeta, esta combinación se explica por la transición que comienza a notarse en la muestra de color dorado a magenta.

Los aspectos cualitativos en temas de color son muy subjetivos y dependerá de cada observador la descripción que pueda hacer sobre las muestras. Por este hecho es necesario clasificar de manera cuantitativa el color. En la Tabla 4.9 se presentan los datos bajo el sistema CIEL*a*b*. Aunque estos datos representan un punto en el espacio de color, en la Figura 4.67 se muestran por separado, es decir, en el lado izquierdo el plano a*b* y en el lado derecho el eje L*. Esta representación permite discutir con mayor claridad, porque en el plano a*b* se caracterizan los aspectos cromáticos y en el eje L* se caracterizan los aspectos de claridad y oscuridad. En estos diagramas siempre se graficó el color de la mica y se denominó como estándar, ya que este es el punto de partida cromático. Los resultados de color para la mica permiten concluir que este sustrato tiene la coordenada L* claro-oscuro más baja en comparación con todas las muestras recubiertas, en los aspectos cromáticos además de las coordenadas a*b* se emplea la coordenada C*. Idealmente una muestra acromática será aquella que posea (a*=0, b*=0) y las muestras con mayor cromaticidad serán las que se alejen más de este ideal, esta interpretación le da mayor sentido a la coordenada C* que matemáticamente representa la distancia en el plano a*b* desde el origen [64]. En la Tabla 4.9 se puede verificar que la muestra menos cromática es precisamente el sustrato, C* tiene un valor de 2.88.

Tabla 4.9. Resultados CIEL*a*b* tomados en el espectrofotómetro bajo iluminación D65 y 10° de observación.

Muestras	**Coordenadas de Color**			
	L*	**a***	**b***	**C***
STD Mica	33,94	-0,22	2,87	2,88
30 minutos	42,74	-0,20	-5,91	5,91
60 minutos	50,00	-0,64	-9,67	9,69
90 minutos	60,08	-2,10	-6,87	7,19
120 minutos	61,91	-2,67	-2,42	3,6
180 minutos	53,34	3,42	23,67	23,92
240 minutos	48,61	9,34	15,82	18,37

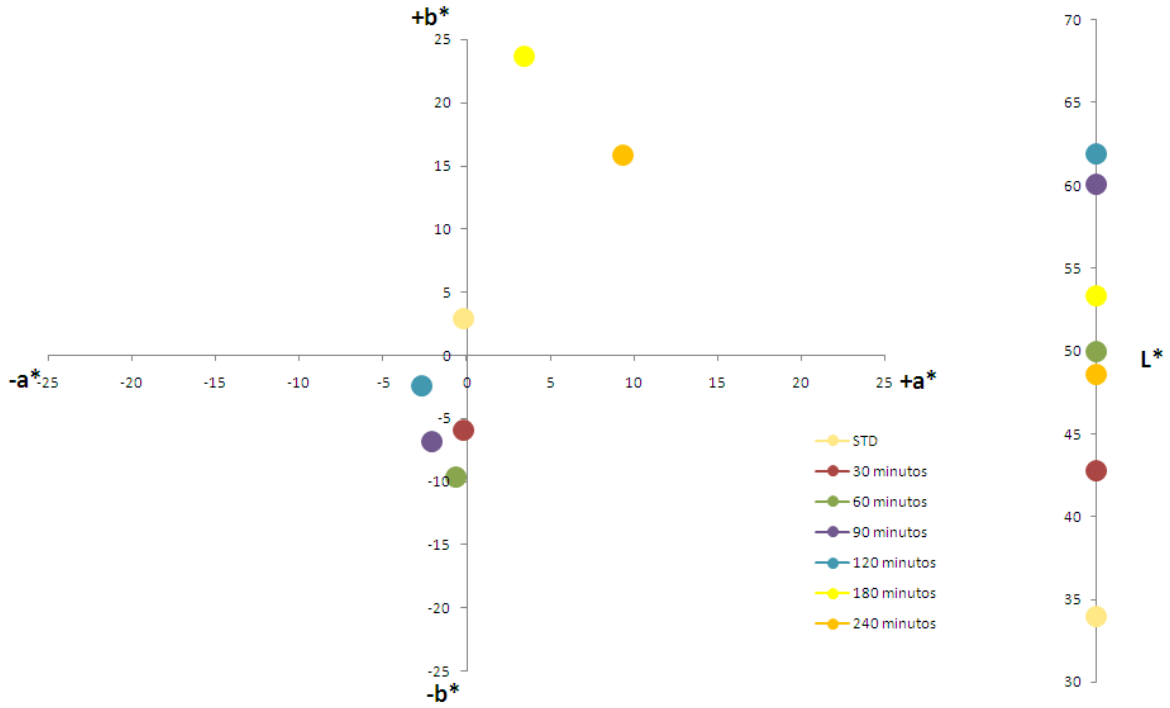

Figura 4.67. Resultados en el sistema CIEL*a*b* de las muestras recubiertas.

A continuación se grafican las coordenadas de color L*a*b* por separado contra el tiempo de crecimiento de los recubrimientos, esto permitirá interpretar de manera independiente los resultados. En la Figura 4.68 se verifica que a medida que aumenta el tiempo de crecimiento los recubrimientos se vuelven más claros, este resultado demuestra que la introducción de un material de baja absorción y alto índice de refracción aumenta la reflectancia en general. Sin embargo, cuando la rugosidad de los recubrimientos aumenta, los aspectos geométricos inciden sobre los resultados de la coordenada L*. En los resultados de microscopía de fuerza atómica la rugosidad de la muestra de 120 minutos fue menor a la de 180 minutos, esta última aunque tiene mayor espesor de recubrimiento por ser más rugosa se percibe como una muestra más oscura en general. Igualmente los resultados para esta coordenada presentaron la misma tendencia que la reflectancia promedio total sobre fondo negro, ver Figura 4.65.

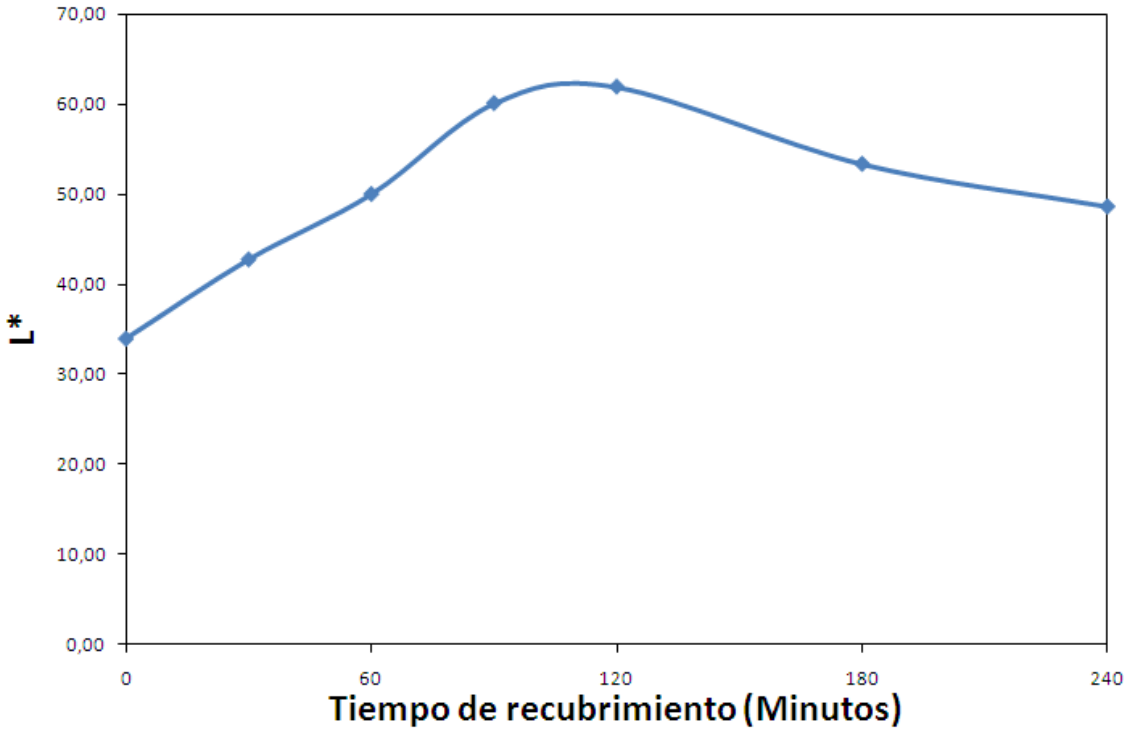

Figura 4.68. Gráfico de la coordenada L* Vs. tiempo de recubrimiento.

Los aspectos cromáticos se evidencian con las coordenadas a* y b*. En la Figura 4.69 se muestra la tendencia de las muestras recubiertas en la coordenada a*, esta coordenada revela aspectos de la tonalidad, rojo para valores positivos y verde para valores negativos. Se encuentra que las tonalidades de las muestras recubiertas a 30, 60, 90 y 120 minutos tienen tendencia a verdosa, en particular la muestra recubierta durante 120 minutos tiene un peso importante en el aspecto cromático, esto se evidencia en la muestra física, porque a pesar de ser una muestra azul su tendencia es verdosa. Las muestras de 180 y 240 minutos cambian la tendencia hacia las tonalidades rojizas, de hecho aunque son colores amarillos, el carácter rojizo da la apariencia de color dorado.

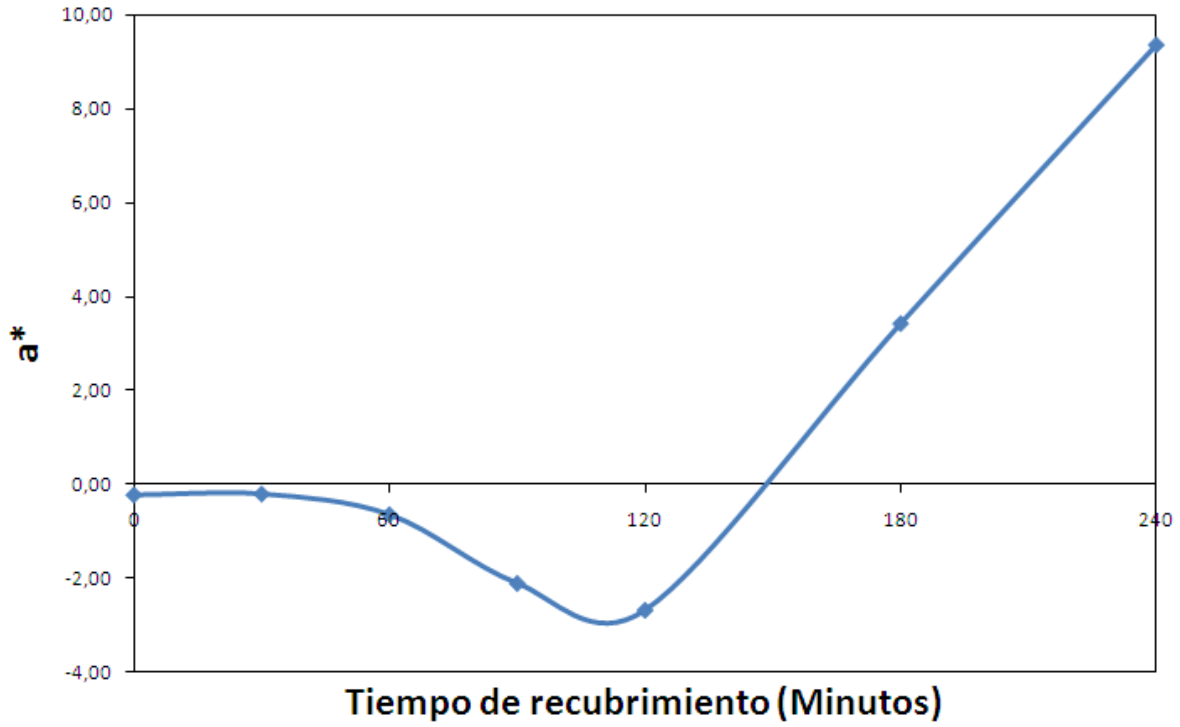

Figura 4.69. Gráfico de la coordenada a* Vs. tiempo de recubrimiento.

La Figura 4.70 muestra los aspectos cromáticos relacionados a la coordenada b*, los valores positivos de b* dan cuenta del color amarillo y los valores negativos del color azul. En la gráfica se evidencia que las muestras de 30, 60, 90 y 120 minutos tienen tendencia azulosa y como el valor de la coordenada b* en las muestras de 30, 60 y 90 minutos es mayor que la coordenada a*, el color percibido será azul. La muestra de 120 minutos tienen casi el mismo peso en la coordenada a* (-2.67) y b* (-2.42), por eso la tonalidad percibida es de un azul verdoso o verde azuloso, la interpretación desde el punto de vista descriptivo es ambiguo, pero caracterizado de manera cuantitativa, se evidencia que el color esta en el centro de la transición de una tonalidad azul a verde. La muestra de 180 minutos se puede caracterizar como una muestra de color amarillo, donde el valor de la coordenada b* (23.67) es mucho más alto que la coordenada en a* (3.42), esta caracterización coincide exactamente con lo percibido por el ojo. En la muestra de 240 minutos aunque el valor de la coordenada b* (15.82) es mayor que el de la coordenada a* (9.34) se percibe el color amarillo rojizo, casi naranja.

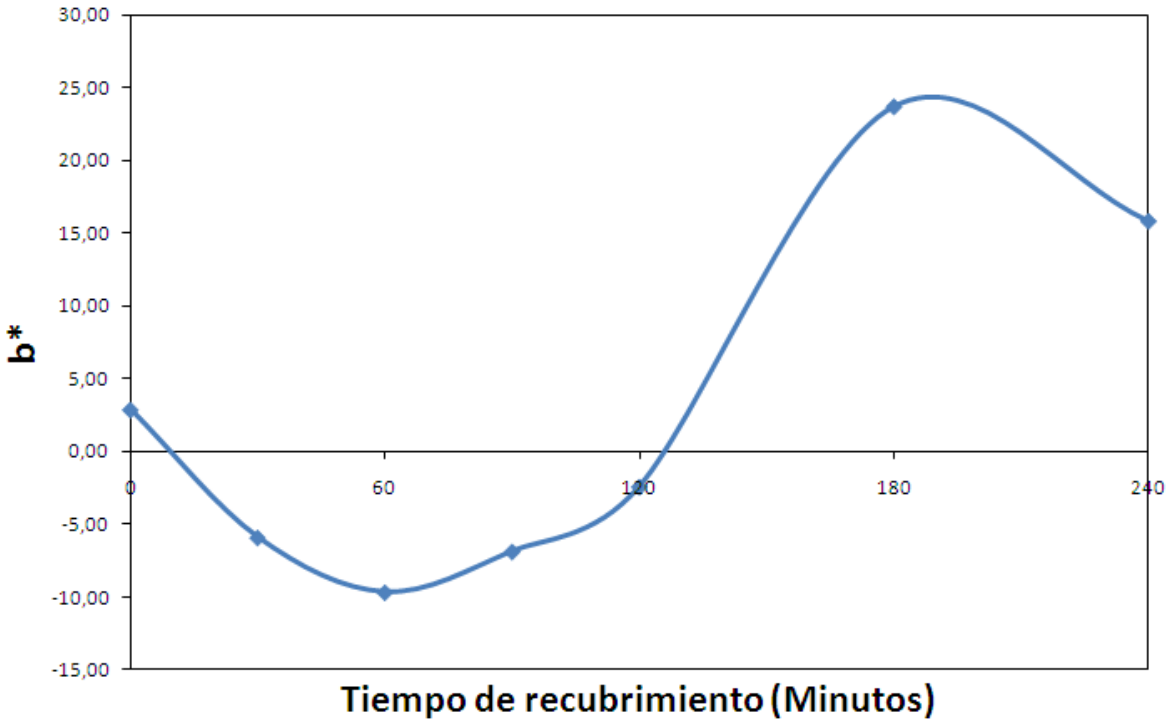

Figura 4.70. Gráfico de la coordenada b* Vs. tiempo de recubrimiento.

Si se utiliza el modelo de películas delgadas planteado en la última parte del estado del arte, se puede predecir el espectro de reflectancias para cantidades variables del espesor de película, ver la Figura 4.71. Esta gráfica corresponde a los datos generados por la ecuación 2.12. A continuación se presentan los datos de entrada utilizados para la simulación de los espectros de reflectancia con la variación del espesor.

Tabla 4.10. Datos de entrada para la simulación de los espectros de reflectancia a diferentes espesores.

Variable	Valor
n_0	1
n_1	1.6
n_2	2.4
α_0	8°

Donde n_0 es el índice de refracción del aire, n_1 es el índice medio de refracción de la mica tipo moscovita, el valor de este dato fue suministrado por el fabricante en la ficha técnica del producto, n_2 es el índice de refracción del dióxido de titanio y α_0 es el ángulo de incidencia de la luz, se tomo 8° porque corresponde al ángulo de incidencia de la luz en el espectrofotómetro de esfera integrada utilizado para las mediciones.

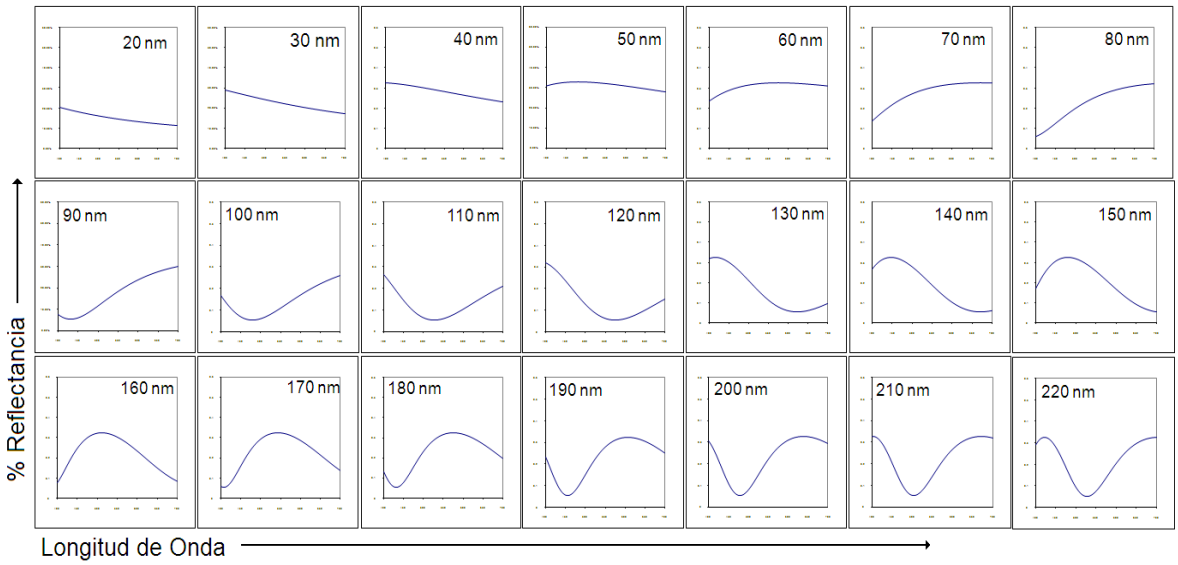

Figura 4.71. Evolución de la curvas espectrofotométricas con el aumento del espesor basándose en el modelo teórico de películas delgadas.

Aunque los datos de los espectros en el intervalo visible de las muestras no se ajustan exactamente, la tendencia es similar a la obtenida en el modelo.

Los datos de reflectancia fueron comparados con el modelo teórico y cada muestra fue graficada con el espesor que más se ajusta en los datos simulados, ver Figura 4.72, Figura 4.73, Figura 4.74, Figura 4.75, Figura 4.76 y Figura 4.77. A partir de las gráficas se deduce que el modelo teórico funciona bien para la predicción de las tendencias de color.

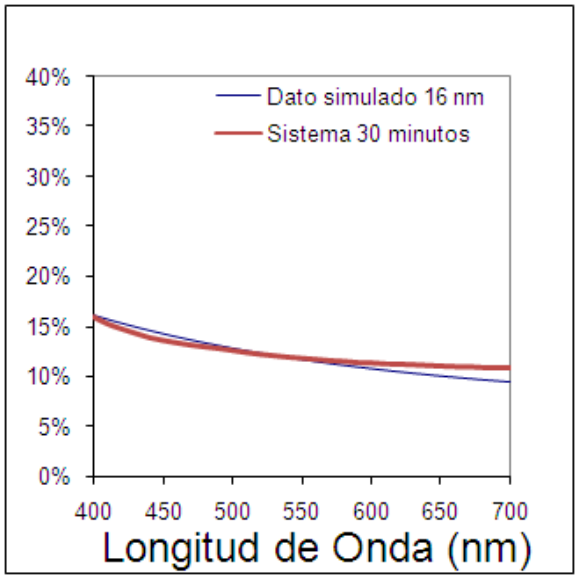

Figura 4.72. Comparación de la simulación y el sistema de 30 minutos de recubrimiento.

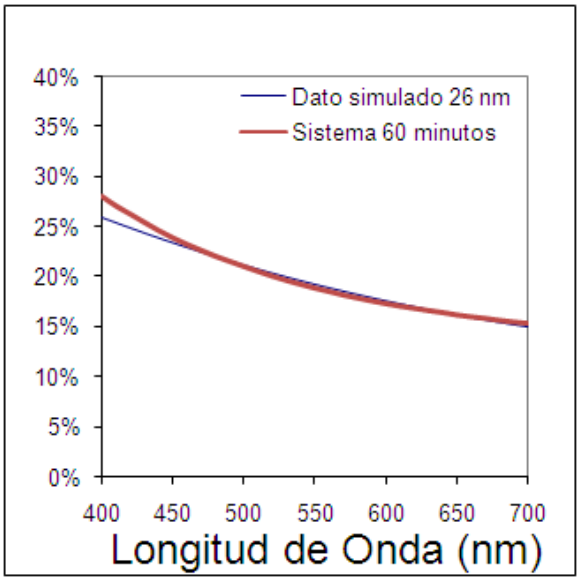

Figura 4.73. Comparación de la simulación y el sistema de 60 minutos de recubrimiento.

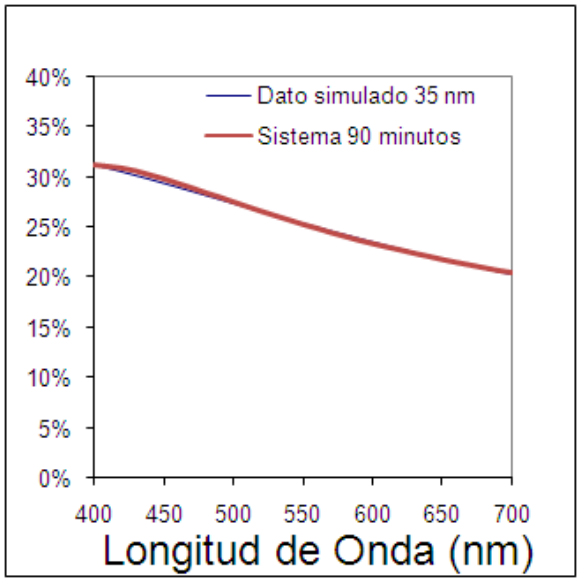

Figura 4.74. Comparación de la simulación y el sistema de 90 minutos de recubrimiento.

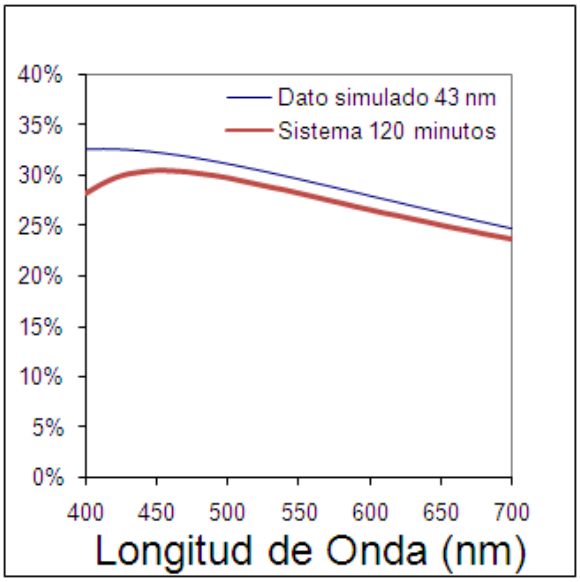

Figura 4.75. Comparación de la simulación y el sistema de 120 minutos de recubrimiento.

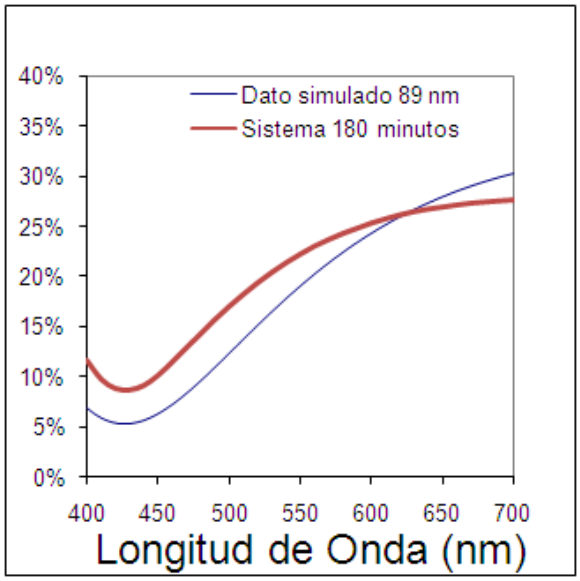

Figura 4.76. Comparación de la simulación y el sistema de 180 minutos de recubrimiento.

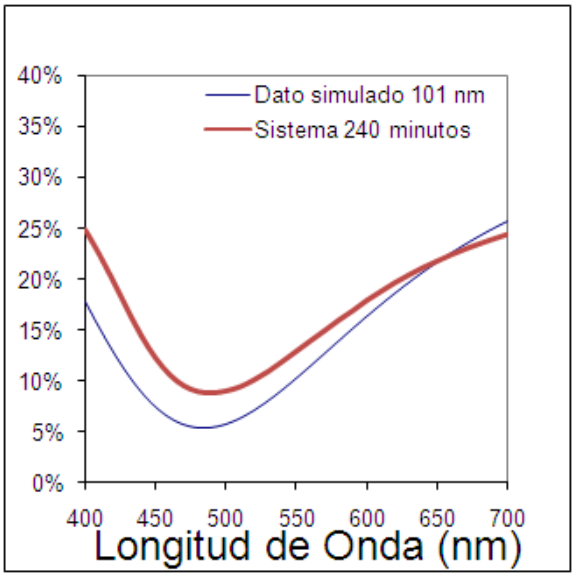

Figura 4.77. Comparación de la simulación y el sistema de 240 minutos de recubrimiento.

En la Tabla 4.11 se presentan los resultados del espesor comparando las tendencias simuladas y los datos de reflectancia sobre fondo negro.

Tabla 4.11. Espesor de cada una de las muestras obtenido por el ajuste de la simulación de los espectros de reflectancia.

Tiempo de Crecimiento (minutos)	Espesor (nm)
0	0
30	16
60	26
90	35
120	43
180	89
240	101

En la Figura 4.78 se observa la tendencia del aumento del espesor con el aumento en el tiempo de crecimiento de los recubrimientos, se puede concluir que los datos no tienen una tendencia lineal, sin embargo, se observa que los datos entre 30 y 120 minutos de crecimiento tienen un tipo de tendencia. Entre 120 y 180 minutos se observa un cambio en la tendencia, este cambio coincide con el paso de tener algunas islas de TiO_2 a tener capa sobre la superficie.

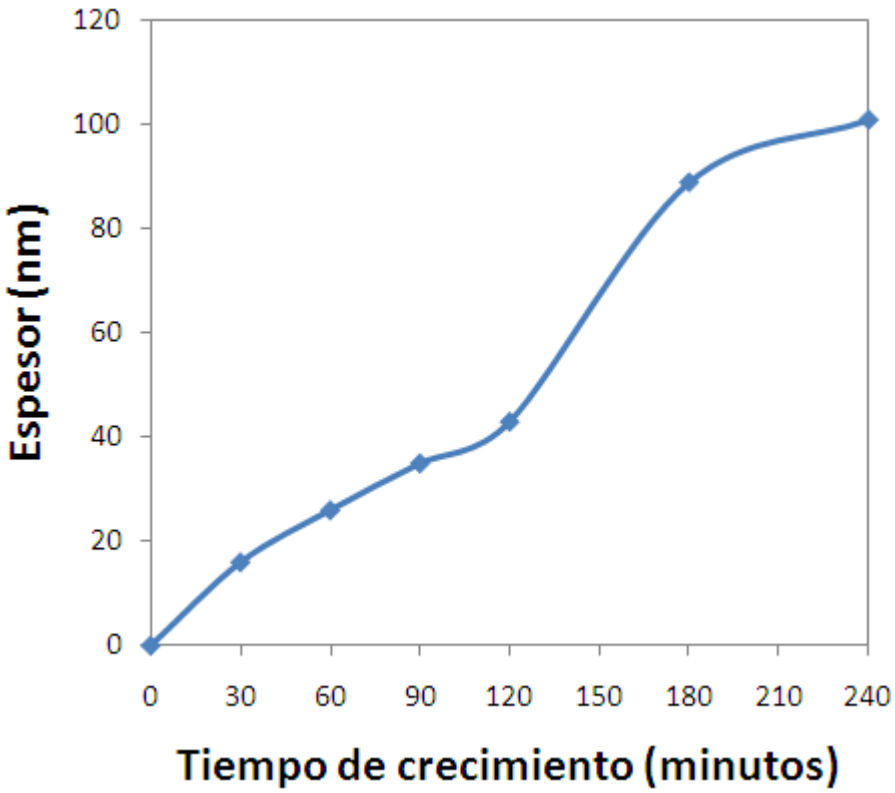

Figura 4.78. Espesor Vs. Tiempo de Crecimiento.

El modelo funciona bastante bien en las tres primeras muestras, 30, 60 y 90 minutos, sin embargo las muestras de 120, 180 y 240 minutos necesitan un ajuste, una de las principales razones por las cuales el modelo de películas delgadas no aplica exactamente, es que en el modelo se asume que la superficie es plana. Esta suposición es válida para los espesores bajos, porque pocos átomos se han depositado sobre la

superficie y la rugosidad es prácticamente la del sustrato (<1nm), a partir de la muestra de 120 minutos ya la cantidad de material depositado aumenta los valores de rugosidad, por lo tanto se espera que el ajuste por rugosidad no sea significativo en las muestras de 30, 60 y 90 minutos.

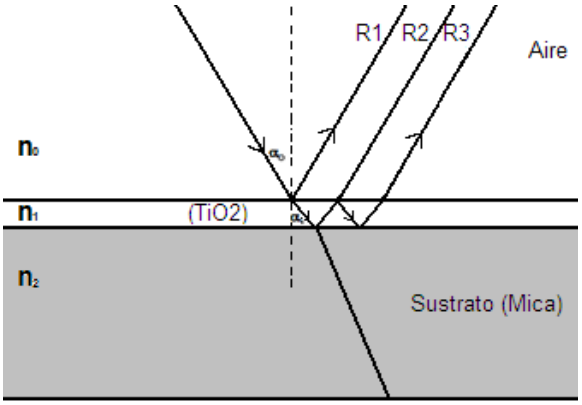

Figura 4.79. Esquema utilizado para el modelo teórico de películas delgadas.

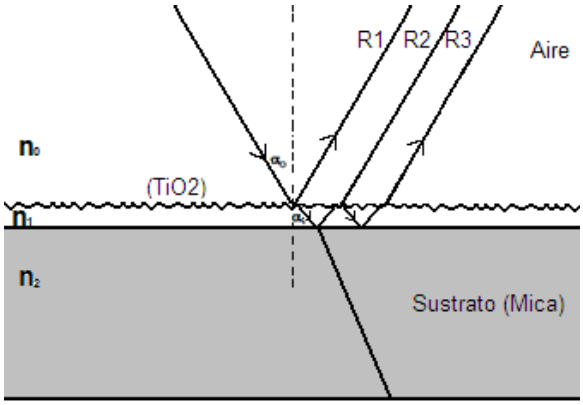

Figura 4.80. Nueva superficie propuesta para mejorar los resultados del modelo teórico.

Es bien conocido que el porcentaje de reflectancia de una superficie es sensible a los aspectos geométricos, una modificación a la ecuación de *Fresnel* que corrige y tiene en cuenta la rugosidad como un factor que aumenta la dispersión de la luz en la superficie, mejorará la predicción actual del modelo de películas delgadas. Varios autores representan modelos que estudian el efecto de la rugosidad y la porosidad en los materiales en general.

Partiendo de la ecuación 2.12 para la intensidad de reflectancia y teniendo en cuenta el aspecto de la rugosidad se tiene la siguiente expresión:

$$I_r = \left(\frac{r_1^2 + r_2^2 + 2r_1 r_2 \cos\delta}{1 + r_1^2 r_2^2 + 2r_1 r_2 \cos\delta} \right) xA$$

Donde $A = e^{-\left(\frac{4\pi\sigma\cos\theta}{\lambda}\right)^2}$ y representa la dispersión de luz por aspectos de rugosidad [64].

La Figura 4.81, la Figura 4.82 y Figura 4.83 corresponden a las correcciones por rugosidad efectuadas a la muestras de 30, 60 y 90 minutos, en ellas se puede apreciar que el ajuste no es significativo, incluso se traslapan el dato simulado y el corregido, para las tres muestras se tomo de 1 nm el valor de la rugosidad cuadrática media, este valor es muy aproximado a la rugosidad del sustrato.

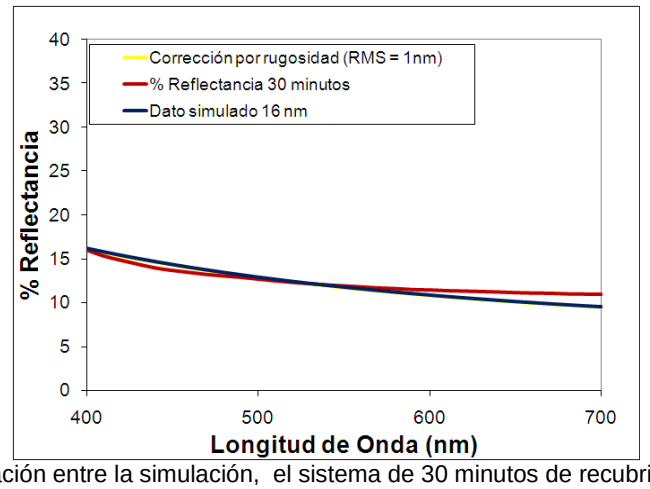

Figura 4.81. Comparación entre la simulación, el sistema de 30 minutos de recubrimiento y la corrección realizada por rugosidad.

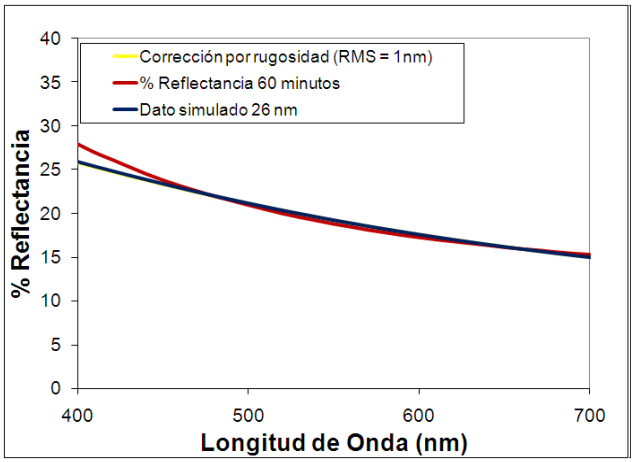

Figura 4.82. Comparación entre la simulación, el sistema de 60 minutos de recubrimiento y la corrección realizada por rugosidad.

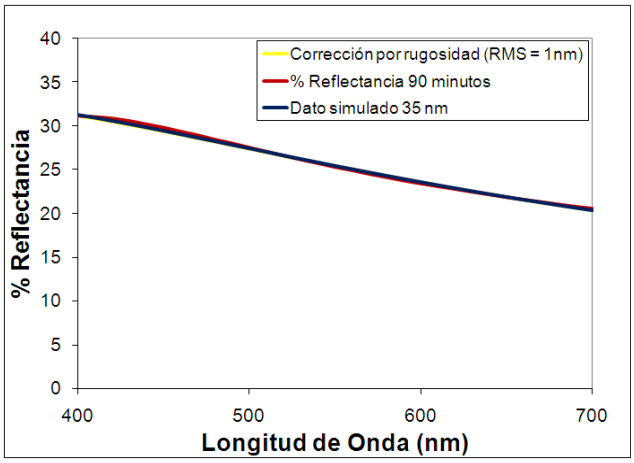

Figura 4.83. Comparación entre la simulación, el sistema de 90 minutos de recubrimiento y la corrección realizada por rugosidad.

En la Figura 4.84 se observa que la corrección por rugosidad mejora sustancialmente el ajuste de la curva simulada con los datos medidos para el sistema crecido durante 120 minutos, se tomó como valor RMS = 4nm, dato encontrado a través de AFM.

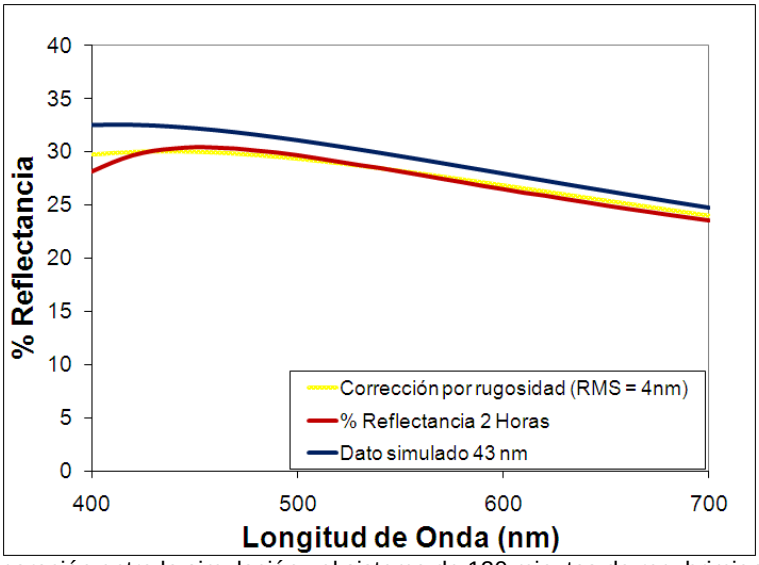

Figura 4.84. Comparación entre la simulación, el sistema de 120 minutos de recubrimiento y la corrección realizada por rugosidad.

Para la Figura 4.85 y Figura 4.86 se tomó 8nm como valor RMS, en las gráficas se evidencia que la corrección por rugosidad no mejora lo datos, al contrario los aleja más de la curva de reflectancia medida. Se infiere que para estas dos muestras se requiere una corrección adicional, ya que la corrección por rugosidad en general es un valor menor a la unidad para cada longitud de onda y tanto la Figura 4.85 como la Figura 4.86 muestran que las simulaciones tienen la mayoría de los valores de reflectancia inferiores a la medición, así la corrección se alejará inevitablemente.

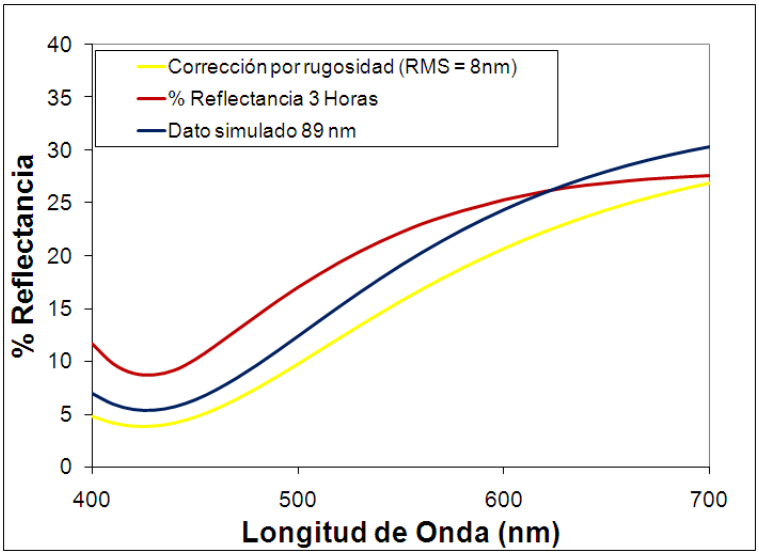

Figura 4.85. Comparación entre la simulación, el sistema de 180 minutos de recubrimiento y la corrección realizada por rugosidad.

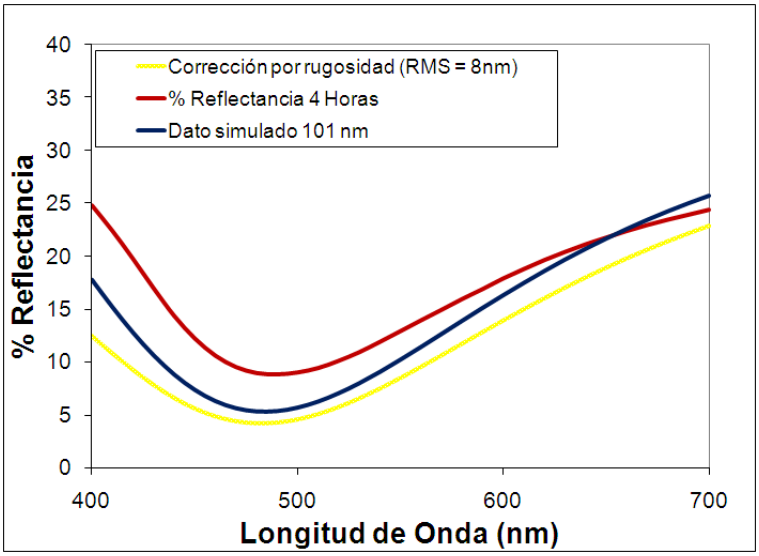

Figura 4.86. Comparación entre la simulación, el sistema de 240 minutos de recubrimiento y la corrección realizada por rugosidad.

La corrección que se requiere debe ser un factor que multiplique la ecuación de *Fresnel* mayor a la unidad así:

$$I_r = \left(\frac{r_1^2 + r_2^2 + 2r_1r_2\cos\delta}{1 + r_1^2 r_2^2 + 2r_1r_2\cos\delta} \right) xAxB$$

Donde B representa un factor que aumenta la reflectancia.

El motivo principal de esta corrección es por el modo de crecimiento de los recubrimientos. Cuando el recubrimiento crece por islas, algunas regiones estarán recubiertas y otras no, la respuesta macroscópica de este sistema a la interacción con la luz sigue siendo de interferencia, porque algunos fotones interactúan con la mica directamente y la reflexión sobre la superficie será gobernada por el índice de refracción del sustrato y la rugosidad de la misma. Otros fotones en cambio interactúan con una porción de TiO_2 y el fenómeno de interferencia se llevará a cabo, es decir, la superficie de reflexión será el TiO_2 y los fotones que atraviesan el recubrimiento se encontrarán de nuevo con la superficie del sustrato, finalmente entre estos fotones se presentará el fenómeno de interferencia. Cuando el recubrimiento forma la primera capa sobre la superficie, se puede decir que el TiO_2 es 100% la superficie de reflexión, a partir de 180 minutos de crecimiento se presenta esta situación en los sistemas recubiertos, por lo tanto se espera que más fotones se reflejen en la superficie.
La corrección al modelo que se va a presentar se desarrolló a partir de los ajustes de los datos experimentales obtenidos, sin conocer el origen físico de las variables que lo constituyen. En particular la corrección realizada al modelo para las muestras de 180 y 240 minutos, partió de aplicar el factor de ajuste para cada dato de la longitud de onda que necesitaba la muestra de 180 minutos a la de 240 minutos y a la muestra de 240 minutos se le aplicó el factor de ajuste que necesitaba cada longitud de onda de la muestra de 180 minutos, los resultados demuestran que la desviación de los datos se encuentra relacionada al mismo fenómeno, incluso se comparte aproximadamente la misma desviación. Este ajuste es motivado por la evidencia repetitiva en el cambio de las propiedades entre la muestras de 120 y la muestra de 180 minutos.

En la Figura 4.87 se presenta el factor de ajuste B en función de la longitud de onda para las muestras de 180 y 240 minutos, en la Figura 4.88 y en la Figura 4.89 se presentan los datos ajustados. Se encuentra que los datos finalmente con las dos correcciones realizadas se aproximan muy bien a los datos experimentales.

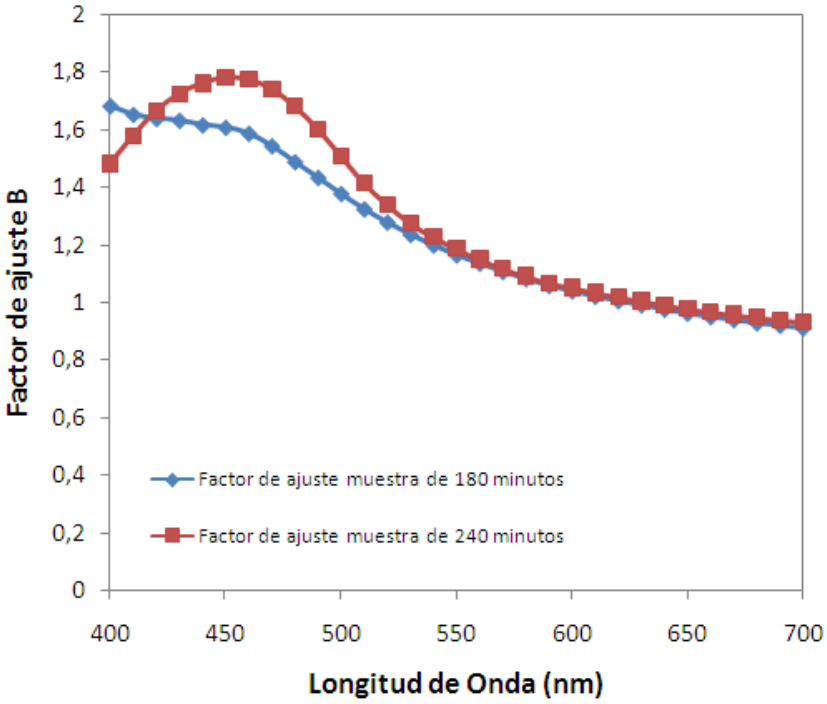

Figura 4.87. Curva de ajuste aplicadas a las muestras de 180 y 240 minutos.

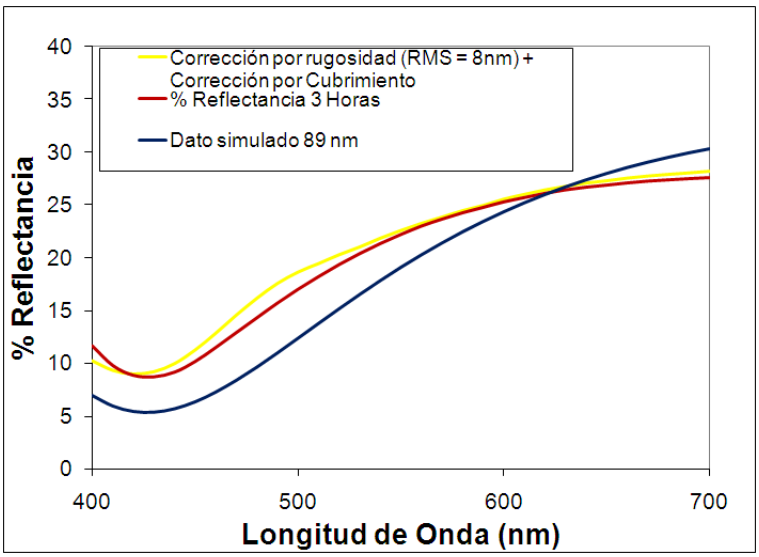

Figura 4.88. Comparación entre la simulación, el sistema de 180 minutos de recubrimiento y la corrección realizada por rugosidad + la corrección por cubrimiento.

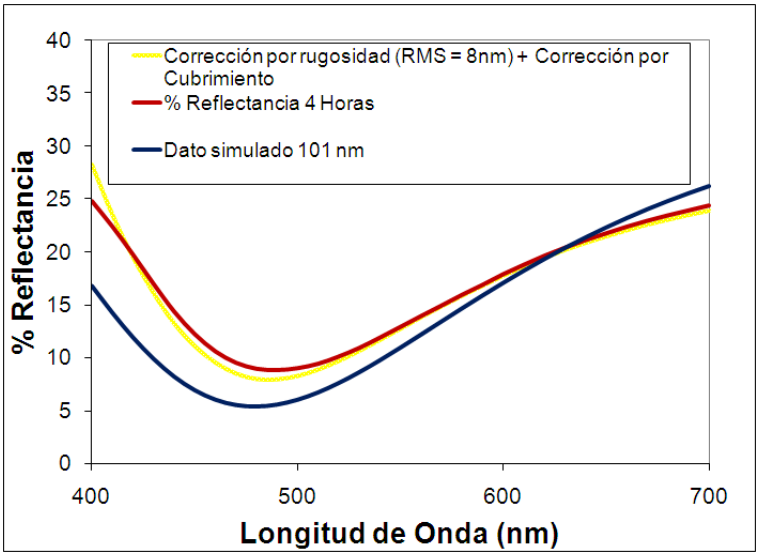

Figura 4.89. Comparación entre la simulación, el sistema de 240 minutos de recubrimiento y la corrección realizada por rugosidad + la corrección por cubrimiento.

4.4 CONSIDERACIONES GENERALES

De los resultados experimentales de este trabajo se puede afirmar que el crecimiento de películas delgadas de dióxido de titanio sobre mica tipo moscovita mediante magnetrón Sputtering R.F en una atmósfera de argón, utilizando un blanco de dióxido de titanio, es un procedimiento válido para generar sistemas que en conjunto exhiban efectos ópticos especiales similares a los presentados en los pigmentos comerciales, denominados "pigmentos de efecto" producidos por métodos químicos.

Se comprobó que el aumento del tiempo de crecimiento del TiO_2 sobre el sustrato, o sea el espesor, genera sistemas que cambian la apariencia en términos cromáticos, es decir, sólo con la variación del espesor de TiO_2 sobre mica tipo moscovita se obtienen diferentes colores de los sistemas. Este resultado muestra que sobre un mismo sustrato se logran colores diferentes con la variación del espesor del recubrimiento de TiO_2.

Otro resultado importante de este trabajo se relaciona con el modo de crecimiento de los diferentes recubrimientos, se comprobó que el TiO_2 crece en forma de islas una vez se evidenciaron puntos de nucleación. Para las muestras de 30, 60, 90 y 120 minutos el proceso de coalescencia del recubrimiento quedó inhibido por la baja movilidad de los átomos. Cuando el proceso se realizó durante tiempos más largos de crecimiento 180 y 240 minutos, se evidenció que el crecimiento de los recubrimientos fue combinado entre capa e islas, aunque se formó una capa durante el tiempo de proceso, estadísticamente la nucleación del TiO_2 sobre la nueva superficie ocurre en modo de islas. A pesar de estas consideraciones los recubrimientos son muy homogéneos, con valores de rugosidad en la superficie bajos aproximadamente 1 nm y en general la altura de las islas medidas desde la superficie del sustrato están alrededor de 8 nm. Se encontró que el tamaño de grano es del orden de 10^2 nm.

La superficie del sustrato sobre la cual se prepararon las películas delgadas, coincide por sus características estructurales con el plano (001) del sistema monoclínico de la moscovita, esta orientación de la superficie promueve el crecimiento preferencial del recubrimiento en la dirección (110) de la fase rutilo, desde el punto de vista energético el

plano (110) del dióxido de titanio es la cara más estable del cristal. La orientación en el plano (001) de la moscovita tiene una ventaja sobre el sistema por la afinidad química, la superficie tiene átomos de oxígeno disponibles para interactuar con el medio, estos oxígenos hacen parte de un arreglo tetraédrico muy afín a la estructura tetragonal de la fase de dióxido de titanio identificada.

Las técnicas utilizadas para la caracterización de los sistemas son congruentes; en la determinación del los tamaños de grano se encontró que los datos arrojados por la relación de *Scherrer* aplicada sobre los difractogramas de las películas son comparables con los resultados de las mediciones por AFM. La difracción de rayos X con incidencia rasante es una técnica muy potente para el estudio de los recubrimientos delgados, ya que permitió obtener información de la superficie, en cambio, se demostró que la microscopía electrónica de barrido con filamento de tungsteno presenta limitaciones para el estudio de la morfología en películas delgadas, aunque se debe insistir que la técnica de microscopía electrónica es vanguardista en el estudio de películas delgadas. La interacción de los electrones con la muestra en microscopía electrónica genera rayos X que permiten caracterizar químicamente de manera cualitativa el sustrato, mediante EDS se comprobó la existencia de átomos de titanio en la superficie y además se pudo concluir bajo la realización de pruebas estandarizadas en la preparación del sustrato que la cantidad de titanio aumentó con el tiempo del recubrimiento. A través de los espectros de infrarrojo se complementaron las características químicas asociadas al sistema, incluso evidenció algunos detalles estructurales, porque se encontraron vibraciones de enlaces atómicos en estructuras específicas, como es el caso de las vibraciones tetraedrales del enlace Si – O – Al.
Es importante resaltar que los efectos ópticos de los sistemas son fenómenos de interferencia, este mecanismo de generación de color es una alternativa muy apetecida en los acabados decorativos de la actualidad. La unión de un material con alto índice de refracción (TiO_2) a un sustrato birrefringente genera un sinnúmero de efectos en la interacción de la luz con el sistema, en primer lugar la adición de películas delgadas de dióxido de titanio aumenta la reflectancia del sistema, esta característica de reflexión es muy importante para la apariencia. Las mediciones en el espectro visible sobre fondo negro comparado con las mediciones sobre fondo blanco evidenciaron que las características de generación de color se presentan por fenómenos de interferencia. En la Figura 4.90 se encuentra el resumen de los resultados de color en tres dimensiones bajo el sistema CIEL*a*b*, esta gráfica permite identificar la posición de cada muestra en el espacio de color.

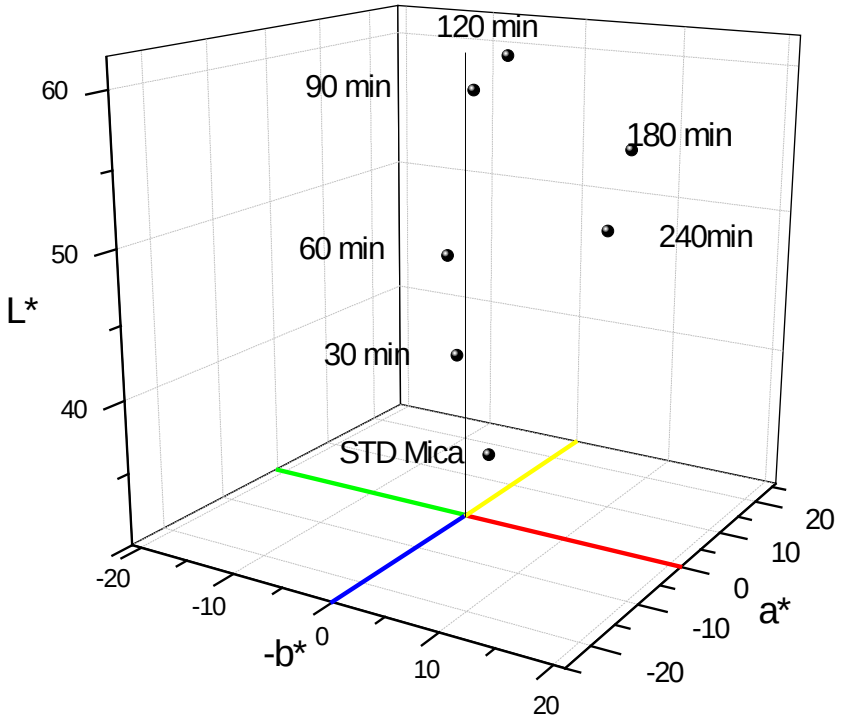

Figura 4.90. Muestras ubicadas en el espacio CIEL*a*b*.

La microscopía óptica se presenta como una excelente alternativa en la caracterización de los recubrimientos, desde el punto de vista de color se pueden correlacionar los resultados obtenidos por espectrofotometría con los visualizados con luz reflejada, además con la técnica de campo oscuro se comprobó el aumento del TiO_2 en la superficie con el aumento del tiempo de recubrimiento.

Se simularon los espectros de reflectancia para diferentes espesores de película y se compararon con los resultados espectrales de los sistemas sobre fondo negro. Aunque las muestras presentan tendencias similares a las obtenidas por el modelo, los resultados son muy diferentes. Una corrección al modelo clásico de películas delgadas en términos de la rugosidad de la superficie fue propuesta, esta corrección tiene en cuenta la dispersión de la luz en términos de la rugosidad cuadrática media. La modificación permite simular de manera más efectiva los resultados de color y el ajuste de los datos es más exacto.