

CRECIMIENTO Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE TiO_2 Y $\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$

J.A. Galvis¹, H. Ramirez¹, J. Montes¹, L. C. Sanchez¹, J. Beltran¹, C.A. Barrero¹, A. L. Morales¹, J. F. Gómez², L. Tirado-Mejía², J. Osorio^{1*}

- ✓ Este artículo forma parte del "Volumen Suplemento" S1 de la *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales (RLMM)*. Los suplementos de la RLMM son números especiales de la revista dedicados a publicar memorias de congresos.
- ✓ Este suplemento constituye las memorias del congreso "X Iberoamericano de Metalurgia y Materiales (X IBEROMET)" celebrado en Cartagena, Colombia, del 13 al 17 de Octubre de 2008.
- ✓ La selección y arbitraje de los trabajos que aparecen en este suplemento fue responsabilidad del Comité Organizador del X IBEROMET, quien nombró una comisión *ad-hoc* para este fin (véase editorial de este suplemento).
- ✓ La RLMM no sometió estos artículos al proceso regular de arbitraje que utiliza la revista para los números regulares de la misma.
- ✓ Se recomendó el uso de las "Instrucciones para Autores" establecidas por la RLMM para la elaboración de los artículos. No obstante, la revisión principal del formato de los artículos que aparecen en este suplemento fue responsabilidad del Comité Organizador del X IBEROMET.

CRECIMIENTO Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE TiO_2 Y $\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$

J.A. Galvis¹, H. Ramirez¹, J. Montes¹, L. C. Sanchez¹, J. Beltran¹, C.A. Barrero¹, A. L. Morales¹, J. F. Gómez², L. Tirado-Mejía², J. Osorio^{1*}

1: Grupo de Estado Sólido, Instituto de Física, Universidad de Antioquia, A.A. 1226, Medellín, Colombia

2: Grupo de Optoelectrónica, Universidad del Quindío, A.A. 460, Armenia, Colombia

E-mail: josorio@fisica.udea.edu.co

Trabajos presentados en el X CONGRESO IBEROAMERICANO DE METALURGIA Y MATERIALES IBEROMET
Cartagena de Indias (Colombia), 13 al 17 de Octubre de 2008

Selección de trabajos a cargo de los organizadores del evento

Publicado On-Line el 29-Jul-2009

Disponible en: www.polimeros.labb.usb.ve/RLMM/home.html

Resumen

Se crecieron películas delgadas de dióxido de titanio (TiO_2) y de dióxido de titanio con hierro ($\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$), sobre sustratos de silicio, mediante la técnica de magnetron sputtering rf (13.56 MHz). Se encontraron los parámetros adecuados de crecimiento para las muestras (presión, potencia, mezcla de gases, distancia blanco-sustrato, entre otros). El ambiente de deposición para las películas ternarias se caracterizó por medio de espectroscopia óptica de emisión, con el fin de verificar e identificar las especies presentes en él. A partir del análisis espectroscópico para los ambientes de deposición, se identificó la presencia de hierro y titanio. Las películas de TiO_2 , depositadas sobre sustratos de silicio [100], mostraron una fase amorfa mientras que las ternarias mostraron baja cristalinidad. Posteriormente, se realizó un tratamiento térmico a 800°C, que favoreció la formación de fases cristalinas, rutilo en las binarias y mixta en las ternarias.

Palabras Claves: Películas delgadas, Magnetron Sputtering RF, Espintrónica, Fotocatálisis, magnetoelectrónica.

Abstract

Titanium dioxide (TiO_2) and Fe-doped titanium dioxide ($\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$) thin films were grown on silicon substrates using the magnetron sputtering Rf (13.56 MHz) technique. The relevant growth parameters for the samples (pressure, power, gas mixture ratio, distance between target-substrate, among others) were found. The plasma deposition environment for the ternary films was characterized by optical emission spectroscopy in order to verify and identify the present species which were iron and titanium. The TiO_2 films, deposited on silicon substrates [100], showed an amorphous phase while the ternary films showed low crystallinity. After annealing at 800 °C crystalline phases appeared, rutile in binary films and mixed in ternary films.

Keywords: Thin films, Magnetron Sputtering RF, Spintronic, photocatalyst, Magnetoelectronic.

1. INTRODUCCIÓN

El dióxido de titanio (TiO_2) ha despertado gran interés debido a la versatilidad en aplicaciones; pinturas, pigmentos, producción de electrodos para electroquímica, capacitores, celdas solares, entre otras [1-3]. Generalmente este se puede encontrar en tres formas diferentes a presión atmosférica: rutilo, anatasa y brookita; cada una de ellas en una forma cristalográfica diferente; las formas en las cuales se presenta, dependen principalmente de los procesos de obtención o de las condiciones del medio en el cual se encuentre; cada una de las fases posee características diferentes las cuales lo hacen útil para diferentes aplicaciones. Las características más

importantes por las cuales este material ha despertado más interés son:

- Es una de las sustancias con un índice de refracción alto, de 2.4 como el diamante, incluso pulverizado o mezclado con otras cosas.
- Es una de las sustancias químicas más blancas que existen: refleja prácticamente toda la radiación visible que le llega y mantiene el color de forma permanente.
- La anatasa se transforma en rutilo fácilmente por calentamiento, molienda mecánica y otros [4].

Como se puede observar cada una de estas características hacen que este material sea muy atractivo.

En los últimos años, con el desarrollo de nuevos materiales el dióxido de titanio dopado con hierro, ha ido ganando un papel muy importante en cuanto a aplicaciones que tienen que ver con la electrónica como: sensores, fotocatalisis y la espintrónica (*DMS*, Semiconductores Magnéticos Diluidos), la mayor parte de estas investigaciones apuntan a encontrar por medio de diferentes procesos como: plasmas (spray térmico, sputtering), sol gel, evaporación, deposición química en fase de vapor, y otros tipos de procesos que favorecen a la formación de películas sobre sustratos [5-7], la manera de mejorar las propiedades conductoras de este tipo de materiales, en los cuales se busca disminuir la resistividad usando dopantes, pero asegurando de que estos no estén a la vista del ojo humano, los cuales son conocidos como conductores transparentes [8-10]; otra importante propiedad que se pretende mejorar en el TiO_2 , es obtener propiedades ferromagnéticas a temperaturas cercanas o iguales a la temperatura ambiente, pues si bien se sabe, los materiales cerámicos son por su naturaleza excelentes aislantes, pero con la ayuda de estas modificaciones o dopantes, se podrá llegar en un futuro a obtener materiales cerámicos que exhiban un excelente comportamiento ferromagnético a temperatura ambiente [10-14].

Por otro lado, el TiO_2 ha sido muy estudiado en los últimos años debido esencialmente a una propiedad, su actividad fotocatalítica al someterse a radiación UV [15], en la cual el material semiconductor se encarga principalmente de degradar e incluso, en muchos casos, mineralizar gran variedad de compuestos orgánicos presentes en ellos. La tendencia de la fotocatalisis está enfocada al desarrollo de prototipos útiles en la industria, ya sea en tratamientos de descontaminación de aire, agua o suelo, para procesos de autolimpieza e incluso para aplicaciones médicas.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El blanco de TiO_2 se preparó partiendo de material en polvo, fase anatasa (Sigma-Aldrich, 99.9%), mientras que el blanco para fabricar el material ternario ($Ti_{1-x}Fe_xO_2$) fue realizado con óxido de hierro III (hematita Merck, $\geq 99\%$), al 4% en peso, en relación al TiO_2 . Los polvos fueron macerados, prensados y posteriormente sometidos a tratamiento térmico de recocido a $800^\circ C$ por 12 y 36 horas respectivamente. Las dimensiones del blanco para ambos casos fueron: diámetro 1 pulgada y espesor 3.7 mm. Los blancos se caracterizaron por

difracción de rayos X (DRX) para determinar la microestructura presente, en un Difractómetro de Rayos X (DRX) Bruker D8 Advance con goniómetro vertical, tubo con ánodo de Cu y detector de centelleo de NaI; el blanco usado para las películas ternarias fue caracterizado adicionalmente por espectroscopia de Mössbauer, con un equipo compuesto por una fuente radiactiva de ^{57}Co .

Las películas fueron depositadas en sustratos de Si [100], con una potencia de trabajo de 30W; es decir, una densidad de corriente de $5.92 W/cm^2$. Se realizaron barridos de temperatura de deposición, presión en la cámara, flujo de gases, tiempo de deposición, los cuales son parámetros críticos para el crecimiento de las películas [16-18]. Para la deposición de las películas se usó un *Magnetron Sputtering Rf* de 13,56 MHz, con una fuente de alimentación *rf*, referencia RFX 600A, un sistema de vacío compuesto por una bomba mecánica asistida con una bomba turbo molecular, medidores de presión, controles de flujo de gases y controladores de temperatura para el sustrato. Fue usado como ambiente de deposición para las películas Argón Grado 5, con un pureza de 99.999% y oxígeno con una pureza de 99.999% a una presión aproximada de 10^{-3} Pa; en la tabla 1 se muestran los parámetros de deposición usados para las películas de dióxido de titanio puro (TiO_2) y para las películas ternarias $Ti_{1-x}Fe_xO_2$.

Tabla 1. Parámetros de deposición.

Parámetro	TiO_2	$Ti_{1-x}Fe_xO_2$
Temperatura (K)	673	673
Densidad de Corriente J (Acm^{-2})	5,92	5,92
Voltaje Bias V_b	ϕ	ϕ
Sccm de Oxígeno	10	0
Sccm de Argón	100	100
Distancia Blanco-sustrato (mm)	42	42

Los sustratos se lavaron con agua, acetona y alcohol, en una cámara ultrasónica.

Las películas obtenidas fueron caracterizadas por rayos X, para verificar las especies presentes en ellas, para determinar la composición de las películas y la topografía de éstas se usó un espectrómetro SEM marca Jeol-JMS-59-10LV, las medidas fueron realizadas a 2000 aumentos, con una distancia obturador-muestra de 10mm. Se realizó

simultáneamente microanálisis EDX.

Se realizaron medidas de AFM de para determinar el tamaño de grano en las películas primarias y determinar su topografía en un microscopio EsasyScan2, en contacto o modo repulsivo con cantilever de Nitruro de Silicio de baja constante elástica, escáner piezoeléctrico de 70 X 70 micras. Los parámetros de las medidas fueron los siguientes: resolución: 256 píxeles, fuerza: 20 nN, velocidad: 1 Hz, dirección barrido: X.

Para las películas ternarias se caracterizó el ambiente de deposición por espectrometría de emisión (AES), se usó un espectrómetro de fibra óptica de la Ocean Optics Inc S2000, el tiempo de integración utilizado es de 100 ms. Cada una de estas medidas fue realizada con el objetivo de mirar la variación de las especies presentes en el plasma variando las condiciones del mismo y lograr encontrar una relación entre las propiedades del plasma con la estructura de las películas obtenidas. Las medidas fueron realizadas en el momento de la deposición.

3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

3.1 Caracterización de los blancos.

3.1.1. Rayos X

La figura 1A muestra el patrón de difracción del blanco de dióxido de titanio (TiO₂) posterior al proceso de sinterización a 800°C, el cual presenta una mayor proporción de fase anatasa y le sigue en menor cantidad la fase rutilo. La aparición de rutilo en el blanco, es atribuido al tratamiento térmico, ya que a medida que se incrementa la temperatura, es favorecida la aparición de dicha fase. Se puede notar que a pesar de que la temperatura empleada para la síntesis supera la temperatura de transformación de fase (anatasa-rutilo), la aparición de rutilo en el espectro es muy pobre; ya que la temperatura de preparación del blanco no alcanzó la temperatura necesaria para realizar dicha transformación, pues se espera por datos literarios que esta transformación ocurra en un rango de 400-1000°C; en nuestro caso se evidencia la permanencia de la anatasa en dicho blanco.

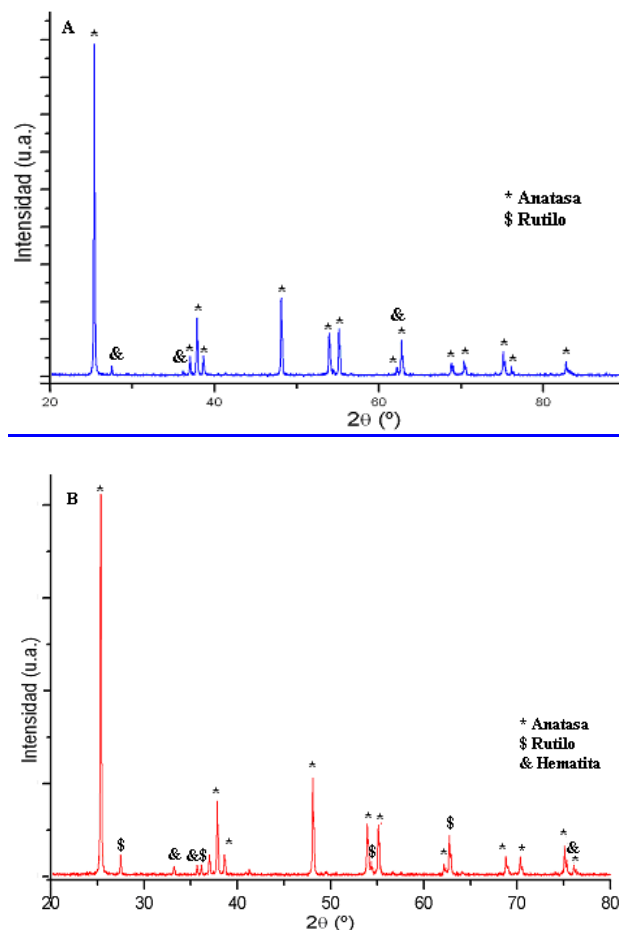


Figura 1. A) Patrón de difracción del blanco de dióxido de titanio (TiO₂) posterior al proceso de sinterizado, **B)** Patrón de difracción del blanco de dióxido de titanio (TiO₂) con 4% de hierro posterior al proceso de sinterizado.

La figura 1B muestra el difractograma de rayos X para el blanco de dióxido de titanio al 4% de hierro, se puede observar que luego del tratamiento térmico se presentó una fase mixta con: Anatasa en mayor proporción (elemento precursor); rutilo (producto de la transformación durante el proceso de calentamiento) y hematita (usado para el dopaje), los valores del ángulo de difracción 2θ obtenidos para los picos de Anatasa fueron: 25,36°; 37,02°; 37,86°; 38,6°; 48,1°; 53,94°; 55,12°; 62,18°; 68,8°; 70,36°; 75,1°; 76,1°, obteniendo un tamaño de cristalito de 6332,5 Å, los parámetros de red fueron a= 3,77Å, b=9,49Å (teóricos a=3,73, b=9,37 [19-22]); la fase de Rutilo se presentó a los siguientes ángulos de difracción: 27,5°; 36,14°; 54,8°; con un tamaño de cristalito de 513,3 Å y los siguientes parámetros de red: a=5,55 Å, b=2,34 Å (teóricos a=4,59, b=2,96 [19-22]), y finalmente para la hematita son los siguientes picos de difracción:

33,16°, 35,7°, 62,74°, 75,28°, los parámetros de red obtenidos son: $a=4,63 \text{ \AA}$; $c=13,7 \text{ \AA}$ (teóricos $a = 5,0317$, $c = 13,737$ [19-22]), con un tamaño de cristalito de $126,71 \text{ \AA}$. Los picos más representativos y reportados por la mayoría de los autores [19], luego del proceso de calentamiento son los correspondientes a anatasa con $2\Theta = 25,36^\circ$; $37,86^\circ$; $48,1^\circ$; rutilo correspondiente a los siguientes picos: $27,5^\circ$; $36,14^\circ$.

3.1.2. Espectroscopia de Mössbauer

La figura 2 muestra el espectro Mössbauer obtenido a temperatura ambiente para el blanco sinterizado de $Ti_{1-x}Fe_xO_2$, en él se observa la aparición de un sexteto ferromagnético bien definido con un campo hiperfino de 51.45 T correspondiente a la hematita $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [23], corroborando el contenido de ésta según la difracción de rayos X, el desvío isomérico obtenido fue de 0.360 mm/s , y el desdoblamiento cuadrupolar de -0.116 mm/s .

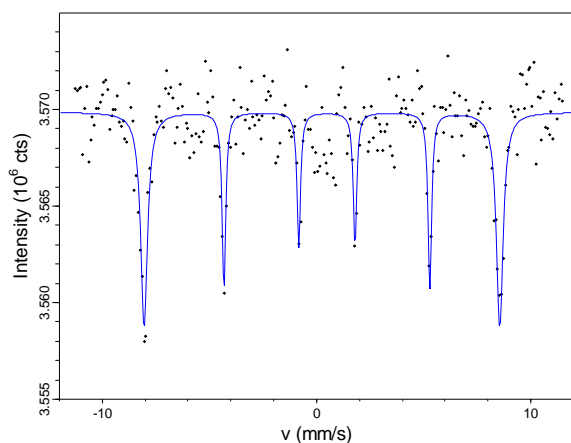


Figura 2. Espectro Mössbauer del blanco usado para la deposición de las películas ternarias.

Como se puede observar, el blanco obtenido no presentó una fase adicional que nos indica la inclusión de átomos de hierro en la estructura cristalina de TiO_2 ; puesto que esto nos puede dar posibles indicios de un dopaje eficiente durante el proceso de fabricación como lo reportado por otros autores [24]. Es importante resaltar que el éxito de este proceso es obtener un dopaje homogéneo de estos materiales que se logra con un tiempo, una temperatura de calentamiento, y un macerado suficiente para que se favorezca la homogeneidad de la mezcla. Este análisis muestra que el hierro está como una mezcla con el TiO_2 , que podemos suponer entre los granos del dióxido de titanio, pero no está reemplazando al titanio dentro de la estructura localizado en el centro de los octaedros de oxígeno.

En general la temperatura de del proceso no es suficientemente alta para generar un dopaje pues este parámetro es uno de los más importantes para lograr una incorporación eficaz.

3.2. Caracterización del ambiente de Deposición

Las medidas del ambiente de deposición fueron realizadas mediante el estudio del espectro de emisión del plasma como fue descrito anteriormente. Los resultados obtenidos fueron graficados y se identificaron las longitudes de onda que correspondían a los picos más intensos. Estas longitudes de onda fueron comparadas con una base de datos (NIST) [25].

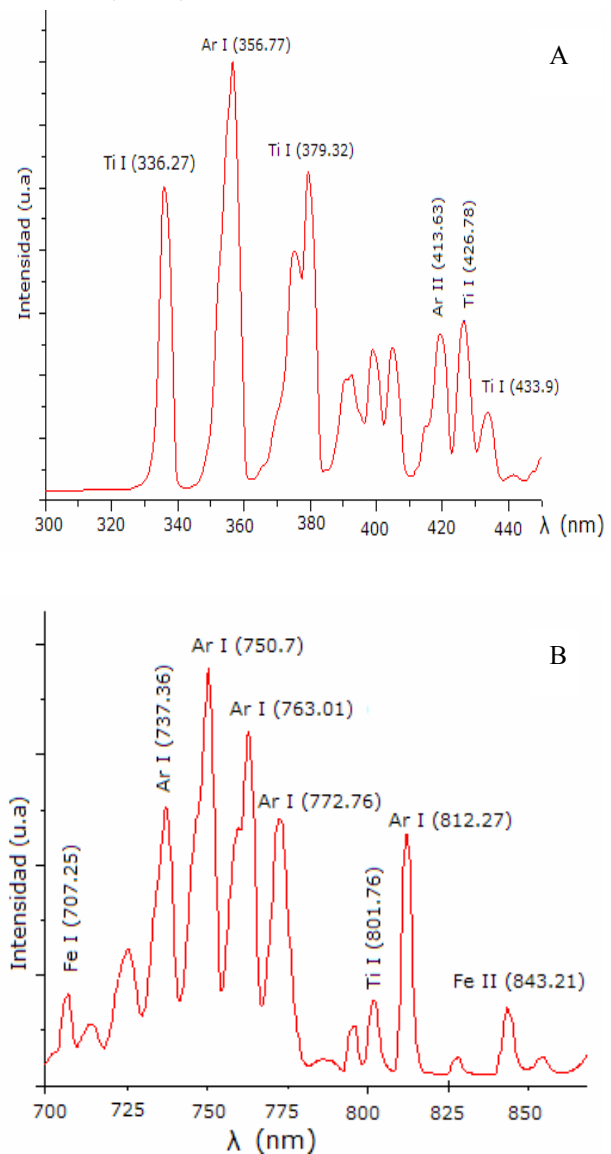


Figura 3 A-B Espectro de emisión en atmósfera 100% Argón, a una potencia de 30W.

En los espectros obtenidos se pueden identificar las líneas correspondientes al argón (Ar), hierro (Fe) y titanio (Ti). Se puede observar que las líneas de argón se encuentran en mayor proporción, seguidas por el titanio, y luego en menor proporción las de hierro, también se pudieron observar las bandas correspondientes en el diagrama 3 A, a longitudes de onda entre 385 y 410 nm, adicionalmente entre 450 y 700 nm (no mostrado en la figura 3), muestran la presencia de oxígeno en el ambiente de deposición; este elemento no se identificó debido a que la base de datos usada para dicha interpretación solo presenta elementos atómicos y no moleculares como en el caso del oxígeno.

A partir de estos espectros es posible determinar la temperatura electrónica de las especies involucradas en el plasma y por medio de esta calcular la densidad electrónica, y así determinar la densidad de átomos presentes en el plasma, a continuación mostraremos este cálculo:

Para aplicar esta técnica es necesario que las líneas mas representativas de los elementos de interés, cumplan las siguientes condiciones: a. que el nivel más bajo de la transición debe ser igual o similar para todas las líneas, b. las longitudes de onda deben ser cercanas, c. debe existir un Equilibrio Térmico Local (ETL).

Para realizar el cálculo de la temperatura electrónica se usó la ecuación (1):

$$kT_e = E_m - E_p \frac{1}{\ln \frac{I_{pq} g_m A_{mn} \lambda_{pq}}{I_{mn} g_p A_{pq} \lambda_{mn}}} \quad (1)$$

Tomando las siguientes líneas Ar I (772,45) = λ_{nm} y Ar I (811,53) = λ_{pq} , con intensidades $I_{mn} = 1000$ y $I_{pq} = 3500$, las cuales fueron asociadas a la NIST [8], de donde se tomaron los valores de los coeficientes de Einstein, $A_{mn} = 1,17 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ y $A_{pq} = 3,31 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ y $E_m = 11,7 \text{ eV}$, $E_p = 11,6 \text{ eV}$, y haciendo $g_m = 32$, y $g_p = 32$, reemplazando estos valores en la ecuación, se obtuvo un valor de $kT_e = 0,66 \text{ eV}$ (7631 K). Este valor se aproxima a lo reportado en otros trabajos; valores de kT_e para un plasma con un blanco metálico de titanio en ambiente de argón, fue reportado como 0,98 eV [26]. La variación en este valor puede ser atribuida a la diferencia en las condiciones de trabajo pues en nuestro caso trabajamos con temperatura en el calentador de sustratos, algunas de las líneas obtenidas coinciden con las obtenidas en este estudio, pero otras

presentan un corrimiento además de un aumento o disminución en las intensidades.

La densidad electrónica, fue calculada de acuerdo a la ecuación (2):

$$\eta_e = \frac{2A_{pq}^{(z)} I_{mn}^{(z-1)} \lambda_{mn}^{(z-1)} g_p^{(z)}}{A_{mn}^{(z-1)} I_{pq}^{(z)} \lambda_{pq}^{(z)} g_m^{(z-1)}} \left(\frac{2\pi k T_e m_e}{h^2} \right)^{3/2} e^\alpha \quad (2)$$

Con:

$$\alpha = \frac{E_m^{(z-1)} - E_p^{(z)} - \chi_1^{(z-1)}}{kT_e} \quad (3)$$

Tomando las líneas Ar II (750,38) = λ_{nm} y Ar I (413,24) = λ_{pq} , con intensidades $I_{mn} = 300$ y $I_{pq} = 20000$, y $g_m = 32$, y $g_p = 32$, con $E_m = 18,4 \text{ eV}$, $E_p = 13,3 \text{ eV}$, y con $kT_e = 0,66 \text{ eV}$, reemplazando estos valores en la ecuación anterior se obtiene:

$$\eta_e = 1.2 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}.$$

Ahora calcularemos la densidad de átomos presentes haciendo uso de la ley de Dalton ecuación 4:

$$\eta_e + \eta_i + \eta_a = \frac{p}{kT_e} \quad (4)$$

Considerando equilibrio

Y con las siguientes condiciones: $p = 50 \text{ mTorr}$ (6,64 Pa) presión de trabajo y $kT_e = 0,66 \text{ eV}$ ($1,056 \times 10^{-19} \text{ J}$) se obtiene:

$$\eta_e = 1.2 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$$

Reemplazando los valores experimentales:

$$\eta_a = \frac{6,64 \text{ Pa}}{1,056 \times 10^{-19} \text{ J}} - 2(1,2 \times 10^{10}),$$

se obtuvo: $\eta_a = 6,29 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$

Este valor nos indica la densidad de átomos presentes en el plasma.

3.3. Caracterización de las Películas

3.3.1. Rayos X

La figura 4 muestra los espectros de difracción de rayo X, en la configuración de bajo ángulo, obtenidos para las películas puras, depositadas sobre silicio [100], de dióxido de titanio, A) antes de tratamiento térmico y B) después de tratamiento térmico. En la figura 4A es evidente la aparición de una fase amorfa, en la figura 4B se evidencian tres picos característicos de una fase cristalina del dióxido de titanio después de un tratamiento térmico

a 800°C por 12 h en aire; estos picos son característicos del rutilo. Wang et al [27] reportaron la aparición de dos fases cristalinas después del tratamiento térmico para sustratos de silicio y de vidrio. Para el caso del silicio, el tratamiento térmico de películas depositadas en una atmósfera de argón puro, promueve la aparición de la fase anatasa; no obstante, después del tratamiento térmico para películas depositadas en silicio con una mezcla de gases Ar y O₂ promueve la aparición de la fase rutilo. En nuestro caso, obtuvimos la fase cristalina rutilo con orientación (110).

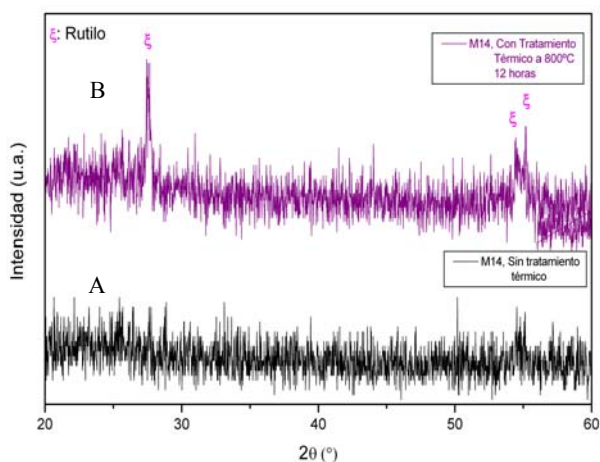


Figura 4. Espectros de difracción para películas de TiO₂ depositadas sobre silicio, A) Antes del tratamiento Térmico y B) Después del tratamiento térmico.

La figura 5 muestra el patrón de difracción de rayos X para las películas de Ti_{1-x}Fe_xO₂ depositadas sobre silicio, en ambiente de argón. Los valores 2θ encontrados, se muestran en la tabla 2. Se observa la formación de una película policristalina, en la cual toda la anatasa obtenida inicialmente en el blanco fue transformada a fases secundarias. Las fases más predominantes aparecen a un valor de 2θ = 33,001 asignado a la brookita con una posible contribución de hematita y 2θ = 44,602, donde posiblemente hay coexistencia de la fase rutilo del TiO₂ y la fase FCC-TiO la cual es inducida cuando se tiene una atmósfera con O₂ en el ambiente de deposición [28-29]. En nuestro caso las películas ternarias fueron depositadas en ambiente de argón pero estas muestras fueron post-tratadas a 800°C durante 12 h a condiciones atmosféricas, a lo que podría atribuirse a la formación de esta fase debido a la adición del oxígeno presente en la atmósfera adicional, al oxígeno aportado por el TiO₂ y la α-Fe₂O₃ durante el proceso de deposición. Este pico también podría ser influenciado por la presencia de hematita. Adicionalmente se observan picos menos

intensos los cuales fueron asignados a la posible presencia de las fases: pseudobrookita, hematita y brookita. La presencia de pseudobrookita (Fe₂TiO₅), aunque no es uno de sus picos más intensos, podría explicarse por el hecho que a altas temperaturas el porcentaje de iones de hierro presente se incorpora en la estructura del TiO₂, Como el radio del Fe³⁺ es similar al del Ti⁴⁺ la sustitución de hierro en la matriz del TiO₂ es un proceso muy favorable, este hecho fue analizado por otros autores [28, 30]. En reportes anteriores se encuentra que esta fase es favorecida para dopajes hasta entre un 5-10%, cuando se realiza post-tratamiento a temperaturas cercanas a los 800°C [31].

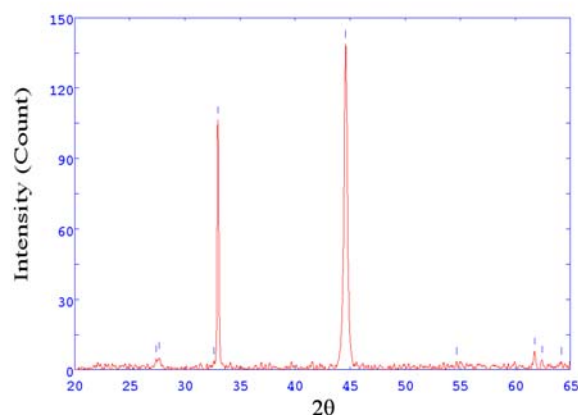


Figura 5. Patrón de difracción de rayos X para películas de Ti_{1-x}Fe_xO₂ depositadas sobre silicio.

Tabla 2. Valores 2θ encontrados para las películas de Ti_{1-x}Fe_xO₂ depositadas sobre silicio.

2Theta	d (Å)	Altura	Area	Fase
27,402	3,2521	4,6	32,2	Rutilo
27,692	3,2188	6,0	42,0	Brookita
32,647	2,7407	3,8	26,8	Pseudobrookita
33,001	2,7120	106,3	956,4	Brookita, Hematita
44,602	2,0299	138,7	1941,7	Rutilo, FCC-TiO
54,672	1,6774	3,7	21,9	Rutilo, Brookita
61,735	1,5014	7,8	85,0	Hematita
62,424	1,4864	4,3	50,8	Rutilo, Brookita, Hematita.
64,175	1,4500	3,7	22,3	Brookita, Hematita

3.3.2. EDX-SEM

La figura 6 muestra los análisis EDX para las películas A) TiO_2 pura B) $\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$, en ambos casos se evidencia la presencia en mayor proporción del sustrato (silicio). En la figura 6A se encuentra un porcentaje atómico de 4,20% para el Titanio, en la figura 6B se observa un porcentaje atómico de 7,52% para el oxígeno, 1,41% para el titanio y 0,23% para el hierro estimado por el equipo durante la medida. El hierro no es observado en la figura debido al gran tamaño del pico del sustrato de silicio y a la baja cantidad de hierro en la muestra.

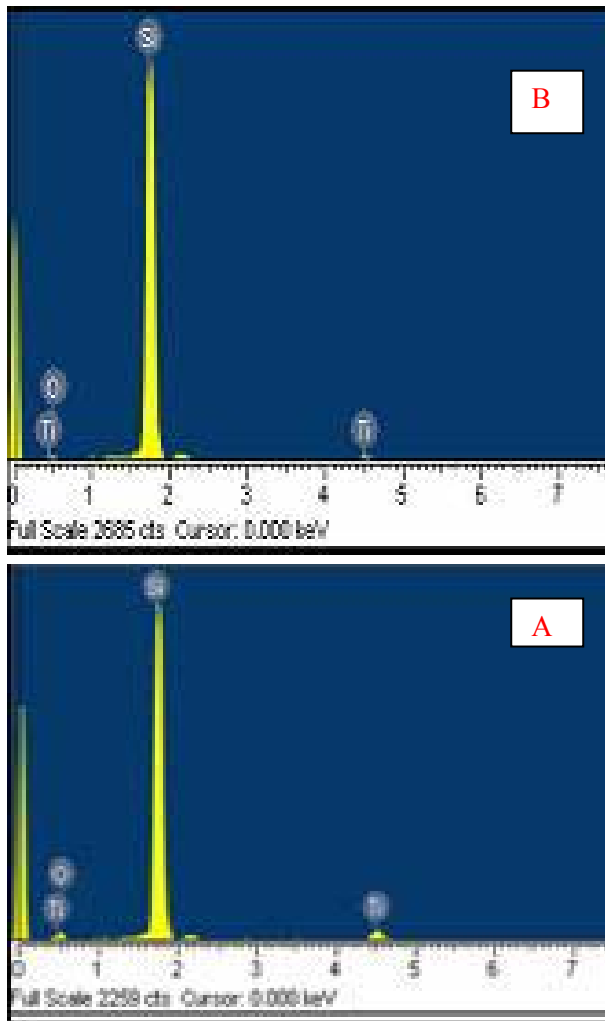


Figura 6. Análisis de la composición mediante EDX, A) Película de TiO_2 pura, B) Película de $\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$.

La figura 7 muestra Microestructura SEM, A) Película de TiO_2 pura, B) Película de $\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$, en ambos casos se observa una superficie homogénea, sin embargo, el tamaño de grano no es resuelto mediante esta técnica, es decir, que el tamaño de grano puede ser tan pequeño que no se hace visible

al aumento utilizado en el microscopio electrónico de barrido para el análisis EDX

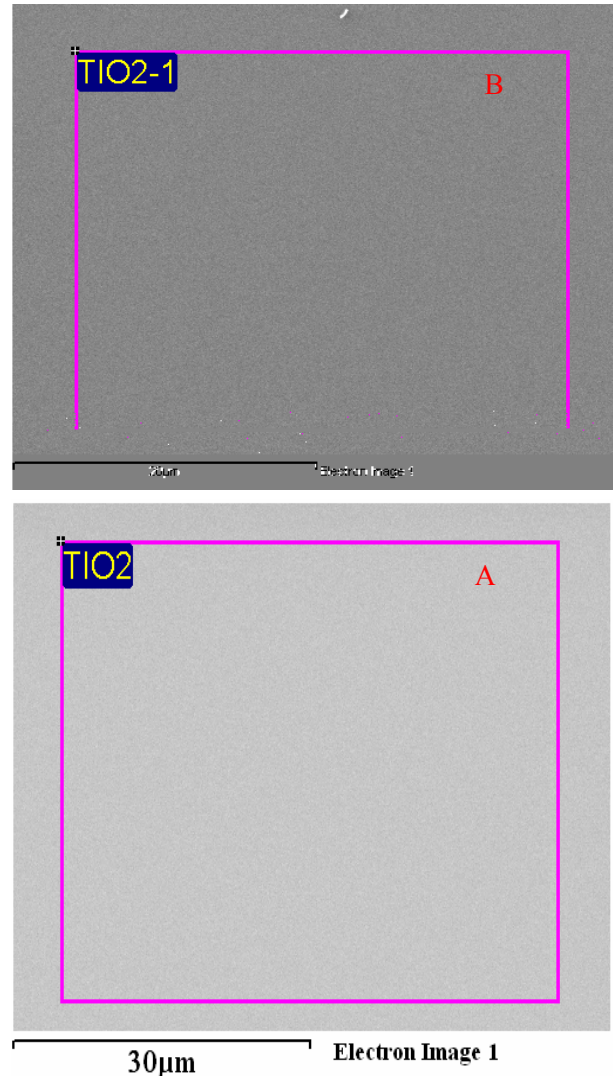


Figura 7. Microestructura SEM, A) Película de TiO_2 pura, B) Película de $\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$.

3.3.3. AFM

Las medidas mediante el Microscopio de Fuerza Atómica, fueron realizadas en una película de TiO_2 depositada en un sustrato de Si, bajo una mezcla de Ar/O_2 : 100/10 sccm, utilizando el blanco de TiO_2 . Como podemos apreciar, el análisis topográfico de la superficie de esta muestra, revela el crecimiento de pequeños granos. En la figura 8, tomada en una región de $9.94 \times 9.94 \mu\text{m}$, podemos observar que la aparición de dichos granos, la superficie es homogénea.

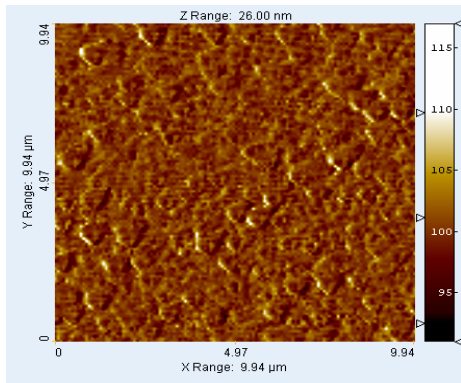


Figura 8. Imagen de AFM en dos dimensiones de la película de TiO_2

La figura 9 A muestra el perfil de tamaño de grano de las películas de TiO_2 puras, los tamaños varían aproximadamente entre 110 y 270 nm. La figura 9 B, muestra un acercamiento para la medida de un solo grano en la película de TiO_2 con un tamaño de aproximadamente 220 nm a la altura media del pico.

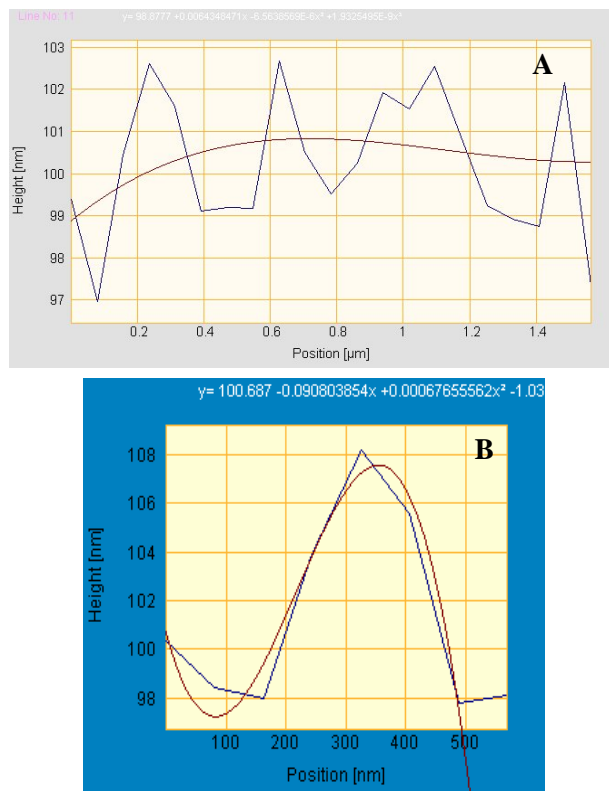


Figura 9. (A) Perfil obtenido para varios granos presentes en la película crecida de TiO_2 . (B) perfil obtenido de un grano

La figura 10 muestra un acercamiento en un área de $1,8 \times 1,5 \mu\text{m}$, como se puede observar hay uniformidad en la superficie de la película, aunque

los cristales exhiben diversos tamaños.

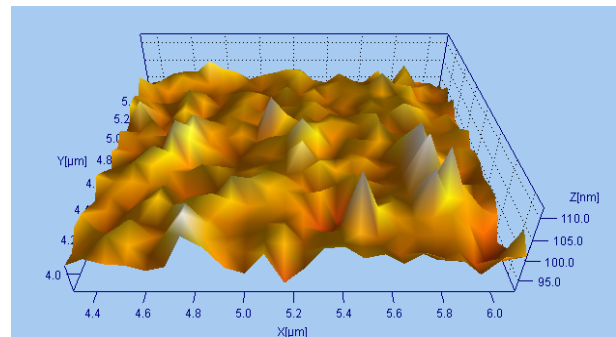


Figura 10. Imagen topográfica de la superficie de la película obtenida por AFM en un área de $1,80 \times 1,50 \mu\text{m}$.

4. CONCLUSIONES

Se crecieron películas delgadas de dióxido de titanio y de $\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ mediante la técnica de pulverización catódica por radiofrecuencias asistida por magnetrón.

Logramos establecer las condiciones generales para el crecimiento de películas.

Se establece como una condición necesaria para mejorar la cristalinidad de las películas, el someterlas a un post-tratamiento térmico. Se verificó la presencia de titanio en las muestras depositadas, mediante los análisis SEM-EDX realizados sobre películas crecidas en silicio. Mediante el análisis SEM, detectamos que las películas exhiben una superficie no porosa y de tamaño de grano muy pequeño.

El análisis topográfico de la superficie de la muestra, realizado por AFM, nos revela el crecimiento de pequeños granos. Encontramos que el tamaño de los granos formados está aproximadamente entre 110-270 nm, y que en general presentan una distribución homogénea y uniforme.

Se logró por medio de medidas espectroscópicas, identificar las especies presentes en el plasma y además calcular la temperatura electrónica, para determinar la densidad de átomos presentes en él, y así mirar que la probabilidad de formación de la película de acuerdo a estas densidades.

En trabajos realizados por otros autores se hace alusión a la transformación de anatasa a rutilo, la cual es favorecida cuando se tiene presencia de óxido de hierro.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al CENM, Centro de Excelencia de Nuevos Materiales, contrato 043-2005 de Colciencias, por el apoyo financiero. También se agradece al CODI, Universidad de Antioquia por el apoyo recibido.

6. REFERENCIAS

- [1] G.H. Jain, L.A. Patil, V.B. Gaikwad. *Sensors and Actuators B* **122** (2007) 605–612.
- [2] Wei Chen, *et al.* *Electrochemistry Communications* **9** (2007) 382–385.
- [3] Lei Ge, Mingxia Xu, *en al.* *Materials Research Bulletin* **41** (2006) 1596–1603.
- [4] A.F. Cabrera, *et al.* *Physica B* **384** (2006) 345–347.
- [5] Monjoy Sreemany, Suchitra Sen. *Materials Research Bulletin* **42** (2007) 177–189.
- [6] Sumei Wang, Guodong Xia, *et al.* *Journal of Alloys and Compounds* **431** (2007) 287–291.
- [7] Cun Wang and Bo-Qing Xu. *Journal of Solid State Chemistry* **177** (2004) 3448–3453.
- [8] Y. Sato, *et al.* *Thin Solid Films* (2007), doi:10.1016/j.tsf.2007.10.047.
- [9] T. Hitosugi, *et al.*, *Thin Solid Films* (2007), doi:10.1016/j.tsf.2007.10.028
- [10] Trenczek-Zajac, *et al.* *Physica B* **399** (2007) 55–59.
- [11] Xingwang Zhang, *et al.* *Catalysis Communications* **7** (2006) 427–431.
- [12] Jiefang Zhu, *et al.* *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **216** (2004) 35–43.
- [13] Nguyen Hoa Hong, *et al.* *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **281** (2004) 347–352.
- [14] G.H. Jain, L.A. Patil, V.B. Gaikwad. *Sensors and Actuators B* **122** (2007) 605–612.
- [15] J.O. Carneiro, V. Teixeira, A. *Et al.* *Vacuum* **78** (2005) 37–46.
- [16] Vitezslav Stranák, *et al*; *J. Phys. D: Appl. Phys.* **41** (2008) 055202 (6pp).
- [17] Mardare, Diana; *et al*; *surface science* **601** (2007) 4479 - 4483.
- [18] Diana Mardare, *et al.* *Applied Surface Science* **156** (2000) 200–206.
- [19] Ru-Bing Zhang, *et al.* *Materials Research Bulletin* **40** (2005) 1584–1590.
- [20] S. Murugesan, *et al.* *Surface & Coatings Technology* **201** (2007) 7713–7719.
- [21] C. Adán, *et al.* *Applied Catalysis B: Environmental* **72** (2007) 11–17.
- [22] Pedro H.C. Camargo, *et al.* *Materials Research Bulletin* **38** (2003) 1915–1928.
- [23] JOHN G, *Et al.* *Mössbauer mineral Handbook*, University Heights Asheville, North Carolina. 1998.
- [24] Sanyuan Zhu, *Et al.* *Mössbauer study of nano-TiO₂ doped with Fe*, *Hyperfine Interact* **165** (2005) 273–278.
- [25] Atomic Line List Database. <http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/linesform.html>.
- [26] NIÑO, Juan Pablo; *Caracterización de Plasmas Mediante Espectroscopía Óptica de Emisión*, tesis de grado. Universidad de Antioquia. Pp59-80. Medellín 2007.
- [27] Sea-Fue Wang, *et al.* *Applied Surface Science.* **229** (2004) 140-147.
- [28] I.N. Martev. *Vacuum* **58** (2000) 327-334
- [29] G.S. Chen, *et al.*, *Thin Solid Films* (2008), doi:10.1016/j.tsf.2008.04.093.
- [30] Wang, J.A., Limax-Ballesteros, R.: *J. Phys. Chem. B* **105** (2001) 9692.
- [31] Weizhong Jiang, *et a.* *Journal of Non-Crystalline Solids* **353** (2007) 4191–4194.