
**OBTENCIÓN DE RECUBRIMIENTOS CON PROPIEDADES ÓPTICAS
UTILIZANDO EL MÉTODO SOL - GEL.**

**ALEJANDRA MARÍA FERNÁNDEZ SOLARTE.
ANA MARÍA GUZMÁN PALACIOS.**

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES EXACTAS Y DE LA
EDUCACIÓN
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
POPAYÁN
2007**

**OBTENCIÓN DE RECUBRIMIENTOS CON PROPIEDADES ÓPTICAS
UTILIZANDO EL MÉTODO SOL - GEL.**

**ALEJANDRA MARÍA FERNÁNDEZ SOLARTE.
ANA MARÍA GUZMÁN PALACIOS.**

Trabajo de Grado presentado como requisito
parcial para optar al título de
Ingeniera Física

**DIRECTOR
Dr. JORGE ENRÍQUE RODRÍGUEZ PÁEZ**

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES EXACTAS Y DE LA
EDUCACIÓN
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
POPAYÁN
2007**

Nota de aceptación

Director

Dr. Jorge Enrique Rodríguez Paéz.

Jurado

Dra. Liliana Rodríguez Paéz.

Jurado

Mg. Luis Fernando Echeverri.

Fecha de sustentación: Popayán, 31 de mayo de 2007.

AGRADECIMIENTOS.

Antes de presentar lo que fue nuestro trabajo de grado, quiero agradecer ante todo a Dios, principio de toda creación y que siento en cada instante de mi vida a través de todas las personas maravillosas que de una u otra forma contribuyeron a materializar este trabajo.

Muchas gracias a mi Familia por su amor, su ternura y apoyo constante.

Al Doctor Jorge Enrique Rodríguez Paéz, por su confianza, dedicación y por compartir generosamente gran parte de todo ese conocimiento, que día a día amplía horizontes.

A la Universidad del Cauca y a Colciencias, por creer en Ingeniería Física y financiar el presente trabajo.

Gracias Aleja por todos los momentos compartidos. Muchos éxitos y felicidad para tu vida.

A la Doctora Sonia Gaona Jurado, por su don de gente que la hace ser hoy una muy querida amiga.

A la División de Bibliotecas de la Universidad del Cauca, por su oportuno apoyo.

A los docentes Liliana Rodríguez Páez, Luis Fernando Echeverri y demás docentes con quienes tuve la oportunidad de aprender sobre el maravilloso mundo de la ciencia.

A la profesora Socorro Corrales, tiene razón es posible plasmar en un papel lo que se encuentra en el fondo de nuestro ser.

Al grupo CYTEMAC, por su cálida compañía y valiosos aportes en las largas horas de trabajo.

Al grupo GOL, por permitirme vislumbrar nuevos caminos a seguir.

Gracias a todas las personas que siempre están con las manos dispuestas para colaborar, Javier, Freddy, Harold, Sandrita, Oscar y Tulio. Al laboratorio de Análisis Industriales dirigido por Mayte del Pilar Rada, Laboratorio de Biología Molecular dirigido por el profesor Nelson Rojas, al laboratorio de Microscopia dirigido por la bióloga Patricia Mosquera.

Finalmente, y cerrando con broche de oro gracias a Gabby, Yerard y todos mis amigos con los que compartimos ilusiones, tristezas y alegrías, todo lo vivido se recordará con una sonrisa.

Con Mucho cariño

Ana M.

AGRADECIMIENTOS

- *La Universidad el Cauca y a el Departamento de Física por la formación integral, principalmente académica, para proyectarme ante la sociedad como Ingeniera Física.*
- *El grupo de ciencia y tecnología de materiales cerámicos – CYTEMAC – de la Universidad del Cauca por la formación en el campo de la investigación y por el apoyo que me brindó para realizar este trabajo. Especialmente al profesor Jorge Enrique Rodríguez Páez por su dedicación, colaboración, orientación y apoyo incondicional durante el seguimiento de este, además de contribuir en mi formación como persona a través de su calidad humana y de esta forma mostrarme el camino a seguir para cumplir las siguientes metas. A usted mi mas sincero respeto y admiración.*
- *COLCIENCIAS por el apoyo económico para poder llevar a cabo esta investigación mediante el contrato RC N° 339-2005 – Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, UPTC – Universidad del Cauca. Código 1109-06-1702 17 621.*
- *El grupo de biología molecular- BIOMOLEC dirigido por el profesor Nelson Rojas por el préstamo del laboratorio y por su tiempo.*
- *El grupo CATALISIS del programa de química por su colaboración.*
- *Mi compañera de trabajo de grado Ana María Guzmán, quien puso Dios para enseñarme grandes cosas a nivel profesional y personal.*
- *Mis compañeros y amigos por su compañía y consejos lo cual no me permitieron desfallecer en algún momento y por hacer parte de ese crecimiento personal y profesional. Especialmente a mi gran amigo José Luis Narváez Semanate quien estuvo incondicionalmente en el transcurso de mi trabajo.*
- *La familia FERNANDEZ y COLLAZOS por su apoyo desinteresado y colaboración durante toda mi formación.*
- *Mi padre y familia Fernández Morantes por su paciencia, apoyo y colaboración durante mis estudios.*
- *A Dios por regalarme grandes experiencias para aprender de ellas y por poner a personas maravillosas como instrumento para mi enseñanza.*

Alejandra Fernández

TABLA DE CONTENIDO.

| | Pag. |
|--|------|
| CAPITULO 1: RESUMEN | |
| 1. RESUMEN..... | 2 |
| CAPITULO 2: JUSTIFICACIÓN | |
| 2. JUSTIFICACIÓN..... | 4 |
| CAPITULO 3: PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA | |
| 3. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA..... | 6 |
| CAPITULO 4: OBJETIVOS | |
| 4. OBJETIVOS..... | 8 |
| 4.1. OBJETIVO GENERAL..... | 8 |
| 4.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS..... | 8 |
| CAPITULO 5: MARCO TEÓRICO | |
| 5. MARCO TEÓRICO..... | 10 |
| 5.1. INTRODUCCIÓN..... | 10 |
| 5.2. .EL DIOXIDO DE TITANIO, TiO ₂ | 10 |
| 5.2.1. Fotocatálisis..... | 11 |
| 5.2.2. La fotosensibilización y el sensibilizador..... | 12 |
| 5.2.2.1. Estados excitados y fotosensibilización..... | 13 |
| 5.2.2.2. Fotogeneración de oxígeno singlete..... | 15 |
| 5.3. EL DIÓXIDO DE SILICIO, SiO ₂ | 17 |
| 5.4. METODOS DE OBTENCIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS..... | 18 |
| 5.5. OBTENCIÓN DE RECUBRIMIENTOS POR EL METODO SOL GEL..... | 19 |
| 5.5.1. Ventajas y desventajas..... | 19 |
| 5.5.2. Método de Inmersión-Extracción (<i>Dip Coating</i>)..... | 20 |
| 5.5.3. Sinterización..... | 22 |
| 5.6. RECUBRIMIENTOS CON PROPIEDADES ÓPTICAS..... | 24 |
| 5.6.1. Diseño de recubrimientos ópticos con propiedades antirreflectantes..... | 25 |
| CAPITULO 6: PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL | |

| | |
|--|----|
| 6. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL | 29 |
| 6.1. REACTIVOS Y EQUIPOS | 29 |
| 6.2. OBTENCIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS | 30 |
| 6.2.1. Conformación de los soles..... | 30 |
| 6.2.2. Conformación de recubrimientos..... | 31 |
| 6.2.3. Tratamiento térmico..... | 34 |
| 6.3. CARACTERIZACIÓN | 35 |
| 6.3.1. Caracterización de los soles..... | 35 |
| 6.3.1.1. Espectroscopia infrarroja con transformada rápida de Fourier (FTIR)..... | 35 |
| 6.3.1.2. Espectrofotometría de UV-visible..... | 36 |
| 6.3.1.3. Medidas de Viscosidad..... | 38 |
| 6.3.2. Caracterización de los recubrimientos..... | 39 |
| 6.3.2.1. Microscopía óptica y el proceso de digitalización..... | 39 |
| 6.3.2.2. Microscopía de fuerza atómica (MFA)..... | 40 |
| 6.3.2.3. Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS)..... | 42 |
| 6.4. FUNCIONALIDAD | 45 |
| 6.4.1. Propiedades ópticas..... | 45 |
| 6.4.2. Propiedad de autolimpieza..... | 45 |
| CAPITULO 7: RESULTADOS Y DISCUSIÓN | |
| 7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN | 49 |
| 7.1. CONFORMACIÓN DE LOS SOLES DE TiO₂ y TiO₂-SiO₂ | 49 |
| 7.1.1. Espectroscopia infrarroja, FTIR..... | 49 |
| 7.1.1.1. Soles de TiO ₂ | 49 |
| 7.1.1.2. Soles de TiO ₂ -SiO ₂ | 54 |
| 7.1.2. Espectrofotometría UV- visible..... | 61 |
| 7.1.2.1. Soles de TiO ₂ | 61 |
| 7.1.2.2. Soles de TiO ₂ - SiO ₂ | 63 |
| 7.1.3. Viscosidad..... | 64 |
| 7.1.3.1. Soles de TiO ₂ | 64 |
| 7.1.3.2. Soles de TiO ₂ - SiO ₂ | 65 |
| 7.2. CONFORMACIÓN DE RECUBRIMIENTOS | 66 |

| | |
|--|------------|
| 7.2.1. Viscosidad y Velocidad de inmersión-extracción..... | 66 |
| 7.2.2. Espesor de películas..... | 71 |
| 7.3. CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL..... | 73 |
| 7.3.1. Microscopía óptica, MO..... | 73 |
| 7.3.2. Microscopia de Fuerza Atómica, MFA..... | 80 |
| 7.3.3. Espectroscopia de Fotoelectrones de Rayos X (XPS)..... | 87 |
| 7.3.3.1. Sistema [Ti/Si]: [90/10]..... | 87 |
| 7.3.3.2. Sistema [Ti/Si]: [70/30]..... | 93 |
| 7.4. FUNCIONALIDAD DE LOS RECUBRIMIENTOS..... | 99 |
| 7.4.1. Reflectancia..... | 99 |
| 7.4.2. Energía de banda prohibida, E_{gap} | 106 |
| 7.4.2.1. Sistema [Ti/AcacH]: [1/1]..... | 106 |
| 7.4.2.2. Sistema [Ti/Si]: [90/10]..... | 111 |
| 7.3.2.3. Sistema [Ti/Si]: [70/30]..... | 114 |
| 7.4.3. Efectos de autolimpieza..... | 119 |
| 7.4.3.1. Efecto fotocatalítico en el sistema [Ti/Acac]: [1/1]..... | 120 |
| 7.4.3.2. Efecto fotocatalítico en el sistema [Ti/Si]: [90/10]..... | 123 |
| 7.4.3.3. Efecto fotocatalítico en el sistema [Ti/Si]: [70/30]..... | 125 |
| CAPITULO 8: CONCLUSIONES | |
| 8. CONCLUSIONES..... | 128 |
| CAPITULO 9: TRABAJOS FUTUROS | |
| 9. TRABAJOS FUTUROS..... | 131 |
| CAPITULO 10: Bibliografía | |
| 10. Bibliografía..... | 133 |

LISTA DE FIGURAS

| | Pag. |
|--|-------------|
| Figura 5.1 Estructura cristalina del TiO_2 , fases anatasa y rutilo..... | 11 |
| Figura 5.2. Representación esquemática de la formación del par electrón/hueco en una partícula semiconductor (Herrmann J. M. 2005)..... | 12 |
| Figura 5.3. Estado fundamental de una molécula y estados excitados que se forman por absorción de energía a partir del estado fundamental..... | 13 |
| Figura 5.4. Estado fundamental singlete (S_0) de una molécula y estados excitados singlete..... | 14 |
| Figura 5.5. Representación esquemática del proceso de fotosensibilización para un fotosensibilizador genérico (Sens) y una molécula cualquiera. El asterisco (*) representa los correspondientes estados excitados (García Fresnadillo D. 2005). | 15 |
| Figura 5.6. Estados fundamental (triplete) y excitado (singlete) de la molécula de oxígeno..... | 15 |
| Figura 5.7. Proceso de fotosensibilización para la fotogeneración de oxígeno singlete ($^1\text{O}_2$)..... | 16 |
| Figura 5.8. (a) Unidad estructural del SiO_2 (b) estructura tridimensional del SiO_2 amorfo y (c) Anillos con 3, 4 y 5 y 6 miembros..... | 18 |
| Figura 5.9. Etapas del proceso de Dip-coating..... | 20 |
| Figura 5.10. Efecto de coarsening y densificación..... | 22 |
| Figura 5.11. Mecanismos de transporte de masa durante la sinterización de materiales cristalinos..... | 23 |
| Figura 5.12. Sistema de una película delgada sobre un sustrato totalmente transparente..... | 25 |
| Figura 5.13. Interferencia en un recubrimiento antireflectivo de $\lambda/4$ | 26 |
| Figura 6.1. (a) sustratos de vidrio 3 mm (izq.) y 1mm (der.) empleados para conformar los recubrimientos, (b) Implementos necesarios para la limpieza de sustratos..... | 31 |
| Figura 6.2. Sustratos listos para realizar la deposición..... | 32 |

| | |
|---|----|
| Figura 6.3. Ascensor empleado para realizar la inmersión-extracción..... | 32 |
| Figura 6.4. Interior del horno empleado para la sinterización de las películas..... | 35 |
| Figura 6.5. Espectrofotómetro IR empleado para la caracterización de los soles conformados..... | 36 |
| Figura 6.6. Fotografía del espectrofotómetro UV-Visible empleado para la caracterización de los soles..... | 38 |
| Figura 6.7. Esquema del viscosímetro tipo Ostwald utilizado para el estudio de variación de viscosidad de los soles..... | 38 |
| Figura 6.8. Esquema de un microscopio de fuerza atómica (MFA) (Abraham G. A., et al., 2004)..... | 41 |
| Figura 6.9. Fotografía del microscopio de fuerza atómica, MFA, empleado para la caracterización de los recubrimientos obtenidos..... | 42 |
| Figura 6.10. Fotografía del espectrómetro de fotoelectrones de rayos X, XPS, empleado en este trabajo para caracterizar los recubrimientos obtenidos..... | 44 |
| Figura 6.11. Fotografía donde se detalla más la cámara de vacío del espectrómetro..... | 44 |
| Figura 6.12. Fotografía que indica la ubicación del recubrimiento sobre el portamuestras de la celda del espectrofotómetro..... | 45 |
| Figura 6.13. Montaje experimental para realizar el ensayo de fotodegradación..... | 46 |
| Figura 7.1. Espectros FTIR correspondientes a muestras con diferentes relación $r_c=[Ti/Acac]$ tomados al realizar la mezcla de los precursores con los solventes (día 1)..... | 51 |
| Figura 7.2. Espectros FTIR que indican la evolución de los soles en los primeros minutos de envejecimiento, en sistemas con relación $[Ti/Acac]$ de: (a) $[1/2]$, (b) $[1/1]$ y (c) $[2/1]$ | 53 |
| Figura 7.3. Espectros FTIR que indican como evoluciona el sol $[Ti/Acac]: [1/1]$ al dejarlo envejecer varios días..... | 54 |
| Figura 7.4. Espectros FTIR que indican como evoluciona el sol de TEOS en los primeros minutos de conformación..... | 55 |
| Figura 7.5. Espectros FTIR del sistema titania-sílice con diferentes relaciones de los precursores..... | 56 |

| | |
|--|----|
| Figura 7.6. Espectros FTIR del sistema [Ti/Si]: [90/10] correspondiente a muestras de los primeros minutos de conformación del sistema..... | 58 |
| Figura 7.7. Espectros FTIR correspondientes al sistema [Ti/Si]: [70/30], considerando el envejecimiento que experimenta en varios días..... | 59 |
| Figura 7.8. Espectros FTIR del sistema [Ti/Si]: [70/30], correspondientes a muestras tomadas de los primeros minutos de conformación..... | 60 |
| Figura 7.9. Espectros UV-Visible para diferentes relaciones [Ti/Acac]: (a) [1/2], (b) [1/1], (c) [2/1] y (d) espectros de los precursores..... | 61 |
| Figura 7.10. Espectros UV-visible para diferentes relaciones [Ti/Si]: (a) [90/10] y (b) [70/30]..... | 63 |
| Figura 7.11. Curvas de viscosidad en función del tiempo correspondientes a soles con diferentes relaciones [Ti/Acac]..... | 65 |
| Figura 7.12. Curvas de viscosidad en función del tiempo de soles con diferentes relaciones [Ti/Si]..... | 66 |
| Figura 7.13. Estadística del número de recubrimientos conformados con el sistema [Ti/Si]: [10/90] sobre un sustrato de vidrio de 1 mm, para valores de viscosidad de: (a) ≈ 2.2 cP, (b) $2 < \text{Viscosidad} \leq 2.7$ cP y (c) > 2.7 cP..... | 68 |
| Figura 7.14. Estadística del número de recubrimientos conformados con el sistema [Ti/Si]:[90/10], sobre sustratos de vidrio de 3 mm, para una viscosidad de ≈ 2.2 cP.... | 69 |
| Figura 7.15. Estadística del número de recubrimientos conformados con el sistema [Ti/Acac]: [1/1], con viscosidad ≈ 2.2 cP sobre sustratos de vidrio de: (a) 1mm y (b) 3mm..... | 69 |
| Figura 7.16. Estadística del número de recubrimientos conformados con el sistema [Ti/Si]: [70/30], sobre sustratos de vidrio de 1 mm, para viscosidades de: (a) ≈ 2.2 cP, (b) $2 < \text{Viscosidad} \leq 2.7$ cP y (c) < 2.7 cP..... | 70 |
| Figura 7.17. Resultados de perfilometría de recubrimientos secados a 80°C, y que fueron extraídos a velocidad V0, constituidos por: (a) una capa y (b) dos capas..... | 71 |
| Figura 7.18. Resultados de Perfilometría de recubrimientos sometidos a un tratamiento térmico a 450°C, y conformado por: (a) una capa y (b) dos capas..... | 72 |

| | |
|---|----|
| Figura 7.19. Fotografías obtenidas con Microscopia Óptica de las superficies de las muestras y que indican: (a) presencia de fisuras, (b) falta de secado, (c) defectos en los bordes y (d) efecto del tratamiento térmico de 350°C entre capa y capa..... | 75 |
| Figura 7.20. Fotografías obtenidas con Microscopia Óptica de las superficies de las muestras: (a) RTA11C1d-80, (b) RTA11C1d-450, (c) RTA11C2d-80, (d) RTA11C2d-450, (e) RTA11C1g-80 y (f) RTA11C1g-500..... | 76 |
| Figura 7.21. Fotografías obtenidas con Microscopia Óptica de las superficies de las muestras: (a) RTS91C1d-80, (b) RTS91C1d-450, (c) RTS91C2d-80 y (d) RTS91C2d-450..... | 77 |
| Figura 7.22. Fotografías obtenidas con Microscopia Óptica de las superficies de las muestras: (a) RTS91C1g-80, (b) RTS91C1g-450, (c) RTS91C2g-80 y (d) RTS91C2g-450..... | 78 |
| Figura 7.23. Fotografías obtenidas con Microscopia Óptica de las superficies de las muestras: (a) RTS73C1d-80, (b) RTS73C1d-350, (c) RTS73C1d-450 y (d) RTS73C1g-450..... | 79 |
| Figura 7.24. Imágenes obtenidas con MFA de la superficie de las muestras: (a) RTA11C1g-80 y (b) RTA11C1g-500..... | 83 |
| Figura 7.25. Imágenes obtenidas con MFA de la superficie de las muestras: (a) RTS91C1d-80 y (b) RTS91C1d-400..... | 84 |
| Figura 7.26. Imágenes obtenidas con MFA de la superficie de las muestras: (a) RTS91C2g-80 y (b) RTS91C2g-500..... | 85 |
| Figura 7.27. Imágenes obtenidas con MFA de la superficie de los sustratos utilizados en este estudio: (a) sustrato delgado (1 mm) y (b) sustrato grueso (3 mm)..... | 86 |
| Figura 7.28. Espectros XPS correspondiente a las muestras: (a) RTS91C1d-80 (sin tratamiento térmico) y (b) RTS91C1d-400..... | 89 |
| Figura 7.29. Picos correspondientes al Ti2p de las muestras: (a) RTS91C1d-80 y (b) RTS91C1d-400..... | 90 |
| Figura 7.30. Picos correspondientes al Si 2p de la muestra RTS91C1d-400..... | 91 |

| | |
|---|-----|
| Figura 7.31. Picos correspondientes a C1 de las muestras: (a) RTS91C1d-80 y (b) RTS91C1d-400..... | 91 |
| Figura 7.32. Picos correspondientes al O1s de las muestras: (a) RTS91C1d-80 y (b) RTS91C1d-400..... | 92 |
| Figura 7.33. Espectros XPS de las muestras: (a) RTS73C1d-350 y (b) RTS73C1d-450..... | 95 |
| Figura 7.34. Picos correspondientes al titanio (Ti2p) de las muestras: (a) RTS73C1d-350 y (b) RTS73C1d-450..... | 96 |
| Figura 7.35. Picos correspondientes al Si2p de las muestras (a) RTS73C1d-350 y (b) RTS73C1d-450..... | 97 |
| Figura 7.36. Picos correspondientes al C1s de las muestras: (a) RTS73C1d-350 y (b) RTS73C1d-450..... | 97 |
| Figura 7.37. Picos correspondientes al Oxígeno (O1s) de las muestras: (a) RTS73C1d-350 y (b) RTS73C1d-450..... | 98 |
| Figura 7.38. Espectros de reflectancia para recubrimientos conformados sobre un sustrato de vidrio de 1mm..... | 101 |
| Figura 7.39. Espectros de reflectancia para recubrimientos conformados sobre un sustrato de vidrio de 3mm..... | 101 |
| Figura 7.40. Curvas del índice de refracción aproximado para recubrimientos conformados con el sistema [Ti/Acac]: [1/1]..... | 102 |
| Figura 7.41. Curvas del índice de refracción aproximado para recubrimientos conformados con el sistema [Ti/Si]: [90/10]..... | 102 |
| Figura 7.42. Curvas del índice de refracción aproximado para recubrimientos conformados con el sistema [Ti/Si]: [70/30]..... | 103 |
| Figura 7.43. Espectros de reflectancia para recubrimientos conformados con el sistema [Ti/Acac]: [1/1]..... | 104 |
| Figura 7.44. Espectros de reflectancia para recubrimientos conformados con el sistema [Ti/Si]: [90/10]..... | 104 |
| Figura 7.45. Espectros de reflectancia para recubrimientos conformados con el sistema [Ti/Si]: [70/30]..... | 105 |

| | |
|--|-----|
| Figura 7.46. Respuesta espectral de varios recubrimientos antirreflectantes (Watchman J. B. Haber R. A. 1993)..... | 105 |
| Figura 7.47. Absorbancia de los recubrimientos de [Ti/Acac]: [1/1], conformados sobre un sustrato el vidrio de 1 mm, cuando se tratan a diferentes temperaturas, en el rango espectral de: (a) 200-1100 nm y (b) 200-400 nm..... | 107 |
| Figura 7.48. Curvas $(Abs \cdot h\nu)^{1/2}$ vs. $h\nu$, obtenidas de los datos de absorbancia, para los recubrimientos de [Ti/Acac]: [1/1] conformados sobre sustratos de vidrio de 1 mm y que fueron sometidos a diferentes tratamientos térmicos..... | 108 |
| Figura 7.49. Absorbancia en el rango espectral entre 200 y 400 nm de los recubrimientos de [Ti/Acac]: [1/1] conformados sobre sustratos de vidrio de 3 mm..... | 110 |
| Figura 7.50. Curvas $(Abs \cdot h\nu)^{1/2}$ vs. $h\nu$, correspondientes a los recubrimientos de [Ti/Acac]: [1/1] conformados sobre sustratos de vidrio de 3 mm y que fueron sometidos a diferentes tratamientos térmicos..... | 110 |
| Figura 7.51. Absorbancia en el rango espectral entre 200 y 400 nm correspondiente a recubrimientos de [Ti/Si]: [90/10] conformados sobre sustratos de vidrio de 1 mm..... | 111 |
| Figura 7.52. Curvas $(Abs \cdot h\nu)^{1/2}$ vs. $h\nu$ correspondientes a los recubrimientos de [Ti/Si]: [90/10] conformados sobre sustratos de vidrio de 1 mm y que fueron sometidos a diferentes tratamientos térmicos..... | 112 |
| Figura 7.53. Absorbancia en el rango espectral entre 200 y 400 nm correspondiente a recubrimientos de [Ti/Si]: [90/10] conformados sobre sustratos de vidrio de 3 mm..... | 113 |
| Figura 7.54. Curvas $(Abs \cdot h\nu)^{1/2}$ vs. $h\nu$ correspondientes a los recubrimientos de [Ti/Si]: [90/10] conformados sobre sustratos de vidrio de 3 mm y que fueron sometidos a diferentes tratamientos térmicos..... | 113 |
| Figura 7.55. Absorbancia en el rango espectral entre 200 y 400 nm correspondiente a recubrimientos de [Ti/Si]: [70/30] conformados sobre sustratos de vidrio de 1 mm. | 116 |

| | |
|---|-----|
| Figura 7.56. Curvas $(Abs*hv)^{1/2}$ vs. $h\nu$, correspondientes a los recubrimientos de [Ti/Si]: [70/30] conformados sobre sustratos de vidrio de 1 mm y que fueron sometidos a diferentes tratamientos térmicos..... | 116 |
| Figura 7.57. Absorbancia en el rango espectral entre 200 y 400 nm correspondiente a recubrimientos de [Ti/Si]: [70/30] conformados sobre sustratos de vidrio de 3 mm... | 118 |
| Figura 7.58. Curvas $(Abs*h\nu)^{1/2}$ vs. $h\nu$ correspondientes a los recubrimientos de [Ti/Si]: [70/30] conformados sobre sustratos de vidrio de 3 mm y que fueron sometidos a diferentes tratamientos térmicos..... | 118 |
| Figura 7.59. Fotodegradación del azul de metileno realizada por recubrimientos conformados con el sistema [Ti/Si]: [90/10]..... | 120 |
| Figura 7.60. Fotodegradación de la solución de azul de metileno utilizando como fotocatalizadores recubrimientos del sistema [Ti/Acac]: [1/1] conformados sobre un sustrato de vidrio de 1 mm..... | 122 |
| Figura 7.61. Fotodegradación de la solución de azul de metileno utilizando como fotocatalizadores recubrimientos del sistema [Ti/Acac]: [1/1] conformados sobre un sustrato de vidrio de 3 mm..... | 123 |
| Figura 7.62. Fotodegradación de la solución de azul de metileno utilizando como fotocatalizadores recubrimientos del sistema [Ti/Si]: [90/10] conformados sobre un sustrato de vidrio de 1 mm..... | 124 |
| Figura 7.63. Fotodegradación de la solución de azul de metileno utilizando como fotocatalizadores recubrimientos del sistema [Ti/Si]: [90/10] conformados sobre un sustrato de vidrio de 3 mm..... | 125 |
| Figura 7.64. Fotodegradación de la solución de azul de metileno utilizando como fotocatalizadores recubrimientos del sistema [Ti/Si]: [70/30] conformados sobre un sustrato de vidrio de 1 mm..... | 126 |

LISTA DE TABLAS

| | Pag. |
|--|-------------|
| Tabla 6.1. Reactivos utilizados para la conformación de soles de TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ | 29 |
| Tabla 6.2. Equipo utilizado para la conformación de soles de TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ | 29 |
| Tabla 6.3. Concentraciones molares, para una solución de 50 ml, de los diferentes reactivos utilizados para conformar los soles de Ti y las relaciones Ti/Acac estudiadas..... | 30 |
| Tabla 6.4. Concentraciones molares, para una solución de 50 ml, de los diferentes reactivos utilizados para conformar los soles de Ti-Si; la relación $[\text{Ti}/\text{Acac}] = 1/1$ se mantuvo constante para las dos soluciones..... | 31 |
| Tabla 6.5. Velocidades del ascensor..... | 33 |
| Tabla 6.6. Ejemplos de la nomenclatura empleada para identificar cada uno de los recubrimientos conformados..... | 34 |
| Tabla 7.1. Bandas de IR más importantes en los sistemas $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ | 57 |
| Tabla 7.2. Parámetros más importantes, de los recubrimientos, obtenidos con microscopia de fuerza atómica (MFA). | 80 |
| Tabla 7.3. Asignación de enlaces a los picos del espectro XPS de las muestras estudiadas..... | 88 |
| Tabla 7.4. Valores de la longitud de onda a la que se presenta el máximo de absorbancia de recubrimientos conformados del sistema $[\text{Ti}/\text{Acac}]$: $[1/1]$ y sometidos a diferentes temperaturas de tratamiento..... | 106 |
| Tabla 7.5. Valores de Energía aparente de “gap” para el sistema $[\text{Ti}/\text{Acac}]$: $[1/1]$ sometidos a diferentes tratamientos térmicos..... | 109 |

Tabla 7.6. Valores de la longitud de onda a la que se presenta el máximo de absorbancia de recubrimientos conformados del sistema [Ti/Si]: [90/10] y sometidos a diferentes temperaturas de tratamiento.....114

Tabla 7.7. Valores de Energía aparente de “gap” para el sistema [Ti/Si]: [90/10] sometidos a diferentes tratamientos térmicos.....114

Tabla 7.8. Valores de la longitud de onda a la que se presenta el máximo de absorbancia de recubrimientos conformados del sistema [Ti/Si]: [70/30] y sometidos a diferentes temperaturas de tratamiento.....115

Tabla 7.9. Valores de Energía aparente de “gap” para el sistema [Ti/Si]: [70/30] sometidos a diferentes tratamientos térmicos.....119

CAPITULO 1: RESUMEN.

1. RESUMEN

Muchas industrias buscan mejorar y ampliar la aplicabilidad de sus productos utilizando recubrimientos funcionales, por lo que esta tecnología es de gran interés no solo para los investigadores sino también para el sector productivo.

Actualmente, las industrias que trabajan con el vidrio buscan ofrecer variedad de productos. Con el deseo de aportar conocimiento a este campo se decidió desarrollar un recubrimiento con propiedades ópticas de antirreflectancia y autolimpieza. Para obtener estas propiedades se trabajó con el sistema binario TiO_2 - SiO_2 , en diferentes concentraciones, depositándolo como película delgada sobre sustratos de vidrio. Los recubrimientos se conformaron por el método Sol-Gel, usando la técnica de Inmersión-Extracción (*Dip coating*); el sol se aplicó sobre portaobjetos de vidrio sódico calcico y sobre un vidrio común de ventana, con un espesor de 3mm, utilizando esta técnica. Los recubrimientos obtenidos se trataron térmicamente para eliminar el solvente y favorecer su sinterización.

La naturaleza química y estructural de los soles se determinó analizando los grupos funcionales presentes, utilizando espectroscopia infrarroja (FTIR) y UV-Visible. La homogeneidad y uniformidad de la película se analizó utilizando Microscopia Óptica (MO) y Microscopia de Fuerza Atómica (MFA). La estructura química de las películas se estudió mediante Espectroscopia de Fotoelectrones de Rayos X (XPS). Paralelamente, se realizaron estudios básicos sobre las propiedades ópticas de los recubrimientos para conocer su transmitancia, reflectancia e índice de refracción; el espesor de la películas se determinó empleando perfilometría. Para conocer la capacidad de autolimpieza del recubrimiento se empleo el fenómeno de fotodegradación del azul de metileno, utilizando el efecto fotocatalítico del TiO_2 .

CAPITULO 2: JUSTIFICACIÓN.

2. JUSTIFICACIÓN

Actualmente, los recubrimientos funcionales son un tema de investigación y desarrollo que atrae el interés de científicos e ingenieros en el mundo, debido a que estos han alcanzado un alto grado de desarrollo en el proceso de conformación de multicapas en el campo de la microelectrónica. Este interés se ha extendido a otros campos como el de la optoelectrónica (superredes), protección de metales (capas anticorrosivas), piezas mecánicas (recubrimientos duros o antidesgaste) y al de la preparación de capas con propiedades magnéticas o eléctricas, entre otras.

A nivel tecnológico, la investigación en esta rama está encaminada a buscar nuevas propiedades, nuevas microestructuras y una mayor reproducibilidad de los productos. En el campo científico, se ha orientado al desarrollo de microestructuras modelo, que ilustren de manera más precisa, las relaciones que existen entre la microestructura de los materiales y sus propiedades.

El interés de este proyecto de grado es conformar un recubrimiento con propiedades ópticas de autolimpieza y antirreflectancia de gran utilidad para aquellas edificaciones altas, en las cuales la limpieza de las ventanas puede ser un trabajo peligroso; o en habitaciones y oficinas expuestas al humo de cigarrillo y olores; con las ventanas autolimpiantes esta tarea se vuelve más sencilla requiriendo solo la incidencia de radiación UV sobre ellas. La propiedad de antireflectancia evita la formación de imágenes “fantasmas”, que dificultan la observación, dentro de un recinto.

CAPITULO 3: PLANTEAMIENTO DEL
PROBLEMA.

3. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Los recubrimientos funcionales presentan propiedades físicas que permiten una gran variedad de aplicaciones industriales, tal es el caso de los recubrimientos ópticos para lentes y ventanas planas con características antirreflectantes y de autolimpieza (ventanas inteligentes). Para la conformación de recubrimientos funcionales se utilizan una gran diversidad de técnicas como: Deposición Física en Fase Vapor (PVD), Deposición Química en Fase vapor (CVD), Sputtering, Sol-Gel, entre otras, que permiten la fabricación de películas de una manera controlada y con alta precisión.

Actualmente en Colombia se tiene poco desarrollo en la elaboración de recubrimientos funcionales pues existen factores como la carencia de tecnología, alto costo en la maquinaria para su fabricación, falta de información sobre el uso potencial de estas películas entre otros, que han impedido su desarrollo. Lo anterior ha restringido el uso de las películas, en diferentes campos tecnológicos, afectando sectores económicos relacionados con la funcionalidad de las mismas, lo que ha llevado a una gran dependencia tecnológica de nuestro país. A esto se le suma la poca investigación que se ha realizado en Colombia sobre el tema y la no trascendencia de los resultados de estos proyectos a la industria, lo que ha ocasionado la pérdida de oportunidades en la fabricación de productos de alta calidad que sean competitivos en el mercado.

Considerando los factores indicados, y con el deseo de aportar al tema de recubrimientos funcionales, se concibió la idea de conformar películas con propiedades antirreflectantes y de autolimpieza. ¿Qué sistema químico se debe elegir para su fabricación?, ¿qué variables se deben considerar para garantizar las propiedades de antirreflectancia y autolimpieza?, ¿qué parámetros se deben medir para caracterizar el recubrimiento finalmente obtenido?, son algunos de los interrogantes a responder para dar solución a la problemática relacionada con la conformación de recubrimientos con propiedades ópticas, utilizando el método Sol-Gel, que se abordará durante el desarrollo del presente trabajo de grado.

CAPITULO 4: OBJETIVOS.

4. OBJETIVOS

4.1. OBJETIVO GENERAL

Obtener a través de la técnica Sol-Gel recubrimientos de $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ que presenten propiedades ópticas tales como antirreflectancia y autolimpieza.

4.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar la influencia que tienen sobre el proceso de fabricación de las películas parámetros como viscosidad, concentración del precursor y temperatura.
- Estudiar los parámetros involucrados en el método Sol-Gel para obtener recubrimientos con propiedades ópticas adecuadas, estableciendo la relación existente entre la microestructura de la película y sus características ópticas.
- Estudiar y medir las propiedades ópticas de la película (índice de refracción, espesor, reflectancia y transmitancia).
- Generar conocimiento, para estructurar una base científica, que permita establecer una tecnología propia en el campo de los recubrimientos funcionales.

CAPITULO 5: MARCO TEÓRICO.

5. MARCO TEÓRICO

5.1. INTRODUCCIÓN

Una capa de material se denomina *película delgada* cuando su espesor está en el rango de las fracciones de nanómetros hasta varios micrómetros. El estudio de las propiedades físicas de las películas delgadas es importante debido a sus características eléctricas, magnéticas, ópticas y mecánicas tan especiales que las hacen importantes en la industria de la optoelectrónica y otros campos científicos, con posibilidades de múltiples aplicaciones tecnológicas (**Restrepo E. et. al.** 2002; **Hernández M. et. al.** 1999). El amplio desarrollo de las técnicas de deposición de películas, a bajas presiones, ha permitido la fabricación de recubrimientos controlados con precisión (del orden de las películas delgadas), con las cuales se pueden conformar dispositivos ópticos.

Muchas de las aplicaciones citadas requieren de las propiedades que presentan los materiales inorgánicos no metálicos, específicamente los cerámicos. Las propiedades especiales que presentan los cerámicos son consecuencia del tipo de enlace que normalmente existen en ellos, una mezcla de enlace iónico/covalente, que hace que estos presenten una banda de valencia completamente llena, la de conducción completamente vacía y una banda prohibida bastante ancha, lo que ocasiona que sea un aislador eléctrico; incorporando aditivos estas propiedades se pueden modificar haciendo estos materiales aptos como guías de ondas, moduladores y detectores (**Watchman J. B. et. al.** 1993).

5.2. EL DIOXIDO DE TITANIO, TiO_2 .

Este óxido alotrópico se encuentra de forma natural en tres formas de fase cristalina: brookita (romboédrica), anatasa y rutilo (ambas tetragonales) (figura. 5.1). La brookita y la anatasa son fases metaestables, mientras que el rutilo es un material termodinámicamente muy estable. Cabe mencionar que este óxido sólo es activo en la región ultravioleta cercana (UVA) debido a que su salto de banda se encuentra entre 3.02

y 3.23 eV, dependiendo de la estructura cristalina que presente, rutilo o anatasa respectivamente. Por este motivo, el TiO_2 sólo puede absorber alrededor de un 5% de la intensidad del espectro de la luz solar que es la parte que corresponde a la región ultravioleta que se encuentra por debajo de $\lambda = 400$ nm. A pesar de ser la estructura cristalina rutilo la más estable termodinámicamente, la estructura que presenta mayor actividad fotocatalítica es anatasa, la cual es utilizada habitualmente para aplicaciones de descontaminación ambiental.

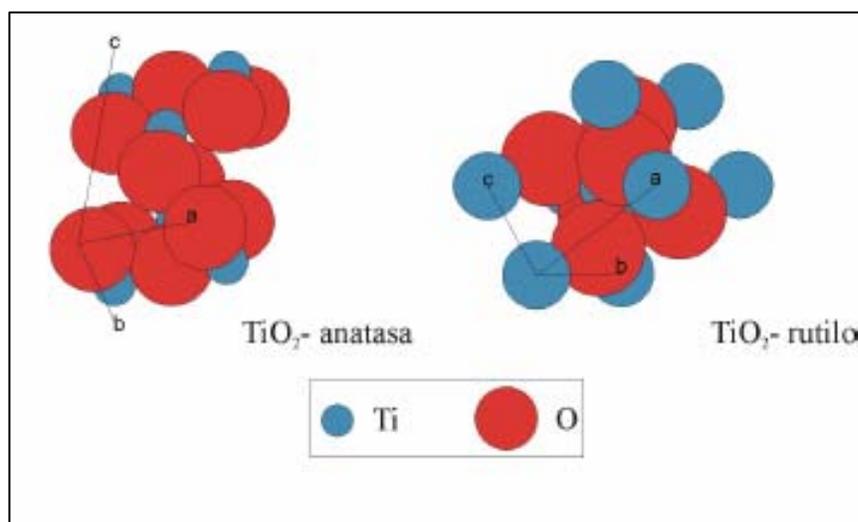


Figura 5.1 Estructura cristalina del TiO_2 , fases anatasa y rutilo

5.2.1. Fotocatálisis. El TiO_2 se puede modelar como un semiconductor de transición indirecta con una banda de valencia (BV), completamente llena de electrones, y una banda de conducción (BC) que contiene estados energéticos que se encuentran vacíos. El salto energético entre ambas bandas es lo que se denomina Energía de banda prohibida, o “gap” de energía, y precisamente es la radiación ultravioleta dentro del espectro solar la que posee la suficiente energía como para excitar el catalizador, provocar la generación de pares electrón/hueco ($\text{TiO}_2 + h\nu \rightarrow e^- + h^+$), electrones que se ubican en la banda de conducción, y huecos en la banda de valencia (figura 5.2). Estas especies cargadas eléctricamente migran rápidamente a la superficie donde son atrapadas y promueven una enérgica reacción de oxidación-reducción (redox) con los contaminantes orgánicos degradándolos a CO_2 , agua e iones inorgánicos.

El par hueco/electrón activo puede: a) reaccionar con el agua formando radicales OH, muy reactivos, sobre la superficie del semiconductor que posteriormente reaccionan con los compuestos orgánicos presentes en el agua; b) oxidar directamente los compuestos orgánicos degradándolos.

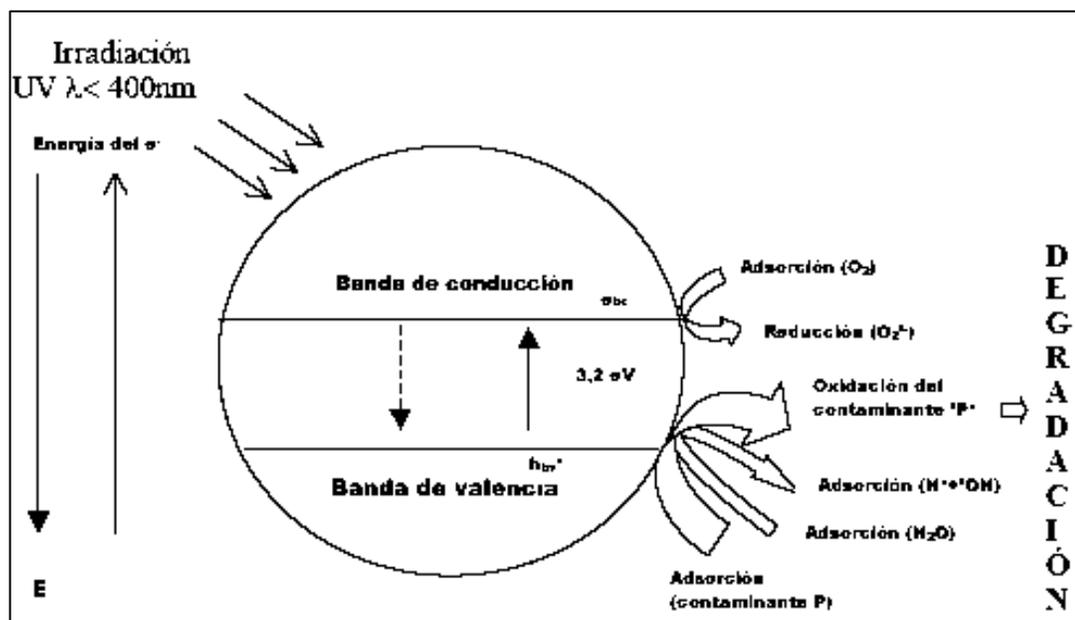


Figura 5.2. Representación esquemática de la formación del par electrón/hueco en una partícula semiconductor (Herrmann J. M. 2005).

5.2.2. La fotosensibilización y el sensibilizador. El fenómeno de *fotosensibilización* es utilizado en fotoquímica para generar moléculas en estado excitado o activado, es decir con exceso de energía, lo que hace que estas sean mucho más reactivas. El uso de la fotosensibilización para producir de *oxígeno singlete* (estado excitado del oxígeno molecular o $^1\text{O}_2$), mediante energía solar, permitirá el desarrollo de nuevas tecnologías fotoquímicas limpias basadas en energías renovables, aplicables a la *desinfección de aguas*. El proceso de fotosensibilización requiere la utilización de colorantes denominados sensibilizadores o *fotosensibilizadores* entre los que se destacan: la fenalenona, el rosa de bengala, el azul de metileno y, más modernamente, los compuestos de coordinación basados en **complejos de rutenio(II)** con ligandos poliazaheterocíclicos quelatantes del tipo 2,2'-bipiridina o 1,10-fenantrolina y sus derivados, así como los derivados de **porfirinas** y **ftalocianinas** y sus complejos metálicos (García Fresnadillo D. 2005).

5.2.2.1. Estados excitados y fotosensibilización. El *estado energético fundamental* de cualquier molécula corresponde a su configuración o distribución electrónica de menor energía. Los *estados electrónicamente excitados* de las moléculas se forman cuando éstas absorben energía, normalmente en forma de luz (figura 5.3). En ellos, las moléculas tienen configuraciones electrónicas diferentes y más energéticas que la del estado fundamental. (García Fresnadillo D. 2005).

Los *estados excitados* o activados, a diferencia del estado fundamental, presentan *configuraciones electrónicas que tienen una duración limitada*, ya que tienden a regresar a la configuración de mínima energía, estado fundamental pasado, un corto lapso de tiempo. Este periodo, que puede tener una duración comprendida entre los picosegundos (10^{-12} s) y los milisegundos (10^{-3} s), está caracterizado por el *tiempo de vida media* (o simplemente *tiempos de vida*). Este es el tiempo requerido para que el número de moléculas excitadas caiga a una fracción ($1/e$) de su valor original. El tiempo de vida media es *característico de cada estado excitado y del medio que circunda a las moléculas*.

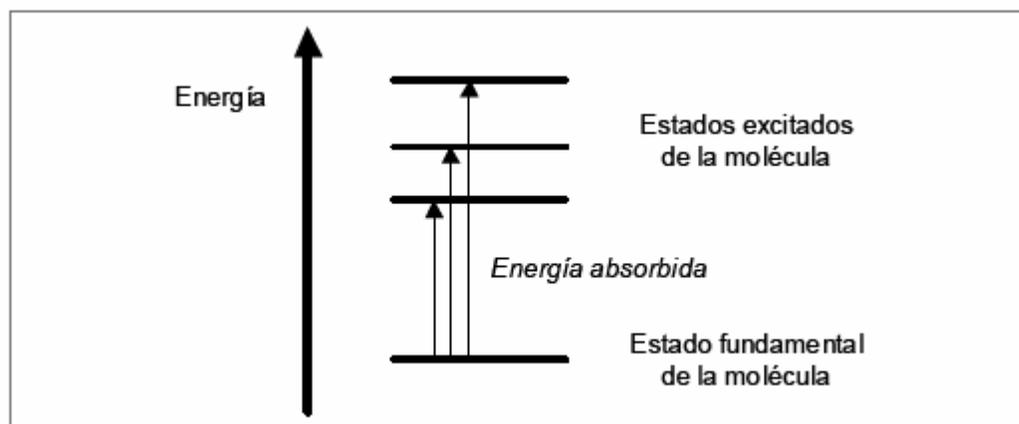


Figura 5.3. Estado fundamental de una molécula y estados excitados que se forman por absorción de energía a partir del estado fundamental.

Una molécula presenta un estado energético de carácter *singlete* (SO) cuando sus dos electrones más externos se encuentran apareados, es decir, ellos tienen números cuánticos de espín opuestos o antiparalelos. Por otro lado, una molécula presenta un estado energético de carácter *triplete* cuando sus dos electrones más externos se encuentran desapareados o paralelos, esto es, ellos tienen números cuánticos de espín

iguales. Típicamente, el estado fundamental de la mayoría de las moléculas suele tener carácter singlete (S_0), mientras que los estados excitados de cualquier molécula pueden tener carácter singlete (S_1) o triplete (T_1), como ilustra en la figura 5.4. Un estado excitado singlete es de mayor energía que su correspondiente estado excitado triplete debido a la energía de apareamiento electrónico necesaria para que los dos electrones más externos tengan espines antiparalelos (**García Fresnadillo D.** 2005).

Normalmente, toda molécula que absorbe un fotón de luz de longitud de onda adecuada puede alcanzar alguno de sus estados excitados. Sin embargo, las reglas de la mecánica cuántica establecen que, en ciertos casos, la probabilidad de absorción de un fotón para producir la excitación es muy baja, incluso nula. En estos casos, para poblar estados excitados es necesario acudir al proceso de fotosensibilización en el cual se transfiere energía de excitación electrónica de una molécula a otra (**García Fresnadillo D.** 2005).

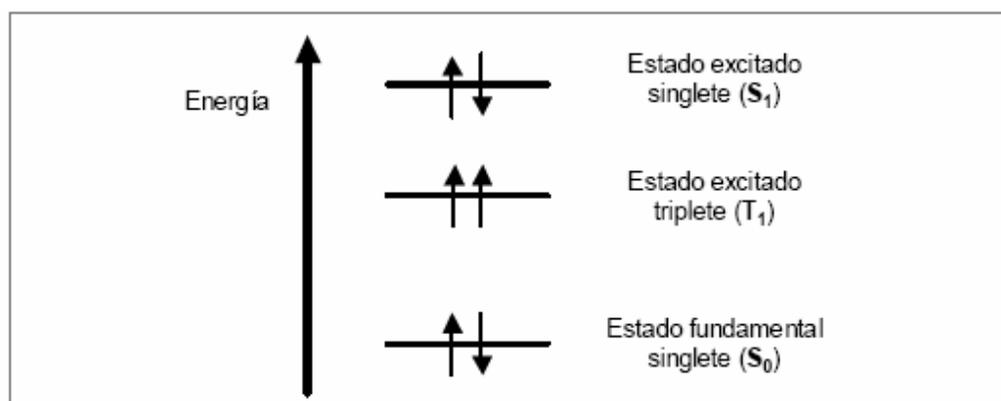


Figura 5.4. Estado fundamental singlete (S_0) de una molécula y estados excitados singlete.

La fotosensibilización supone la generación, mediante absorción de luz, del estado excitado de un colorante llamado fotosensibilizador, de manera que éste, durante el tiempo de vida de su estado excitado, es capaz de ceder o transferir su exceso de energía a otra molécula presente en el medio circundante obteniéndose un estado excitado de la misma (figura 5.5). La nueva molécula excitada, durante su tiempo de vida, puede reaccionar con otras especies químicas (Q) existentes en el medio dando lugar a productos de reacción o, en caso de que no lo haga, terminará regresando a su correspondiente estado fundamental tras la liberación de su exceso de energía (ΔE) al medio circundante (**García Fresnadillo D.** 2005).

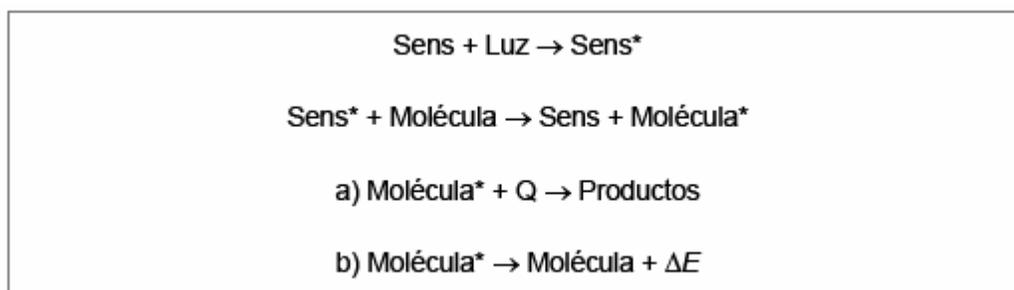


Figura 5.5. Representación esquemática del proceso de fotosensibilización para un fotosensibilizador genérico (Sens) y una molécula cualquiera. El asterisco (*) representa los correspondientes estados excitados (García Fresnadillo D. 2005).

5.2.2.2. Fotogeneración de oxígeno singlete. El oxígeno singlete es el estado excitado de menor energía del oxígeno molecular o dioxígeno O_2 , que es una especie química presente en todas partes. El oxígeno en su estado fundamental es decir, en su configuración electrónica de *mínima energía*, tiene dos electrones desapareados o de espines paralelos, por lo que se trata de un estado de multiplicidad *triplete*. Por otro lado, su estado excitado de menor energía, el oxígeno singlete ($^1\text{O}_2$), posee dos electrones apareados o de espines contrarios y un exceso de energía de $94,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ respecto al estado fundamental, tal como se ilustra en la figura 5.6.

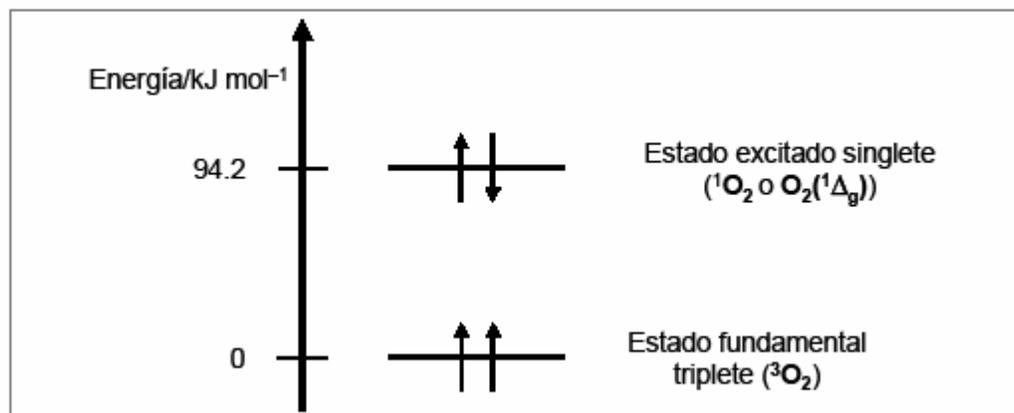


Figura 5.6. Estados fundamental (triplete) y excitado (singlete) de la molécula de oxígeno (García Fresnadillo D. 2005).

El oxígeno singlete no se puede generar mediante absorción directa de luz por la molécula de oxígeno, por lo que la fotosensibilización se constituye en el efecto más adecuado para la obtención de de oxígeno singlete. Este método es aplicable tanto a

pequeña como a gran escala debido a que no se requieren reactivos sofisticados, solo colorantes comerciales o de fácil preparación así como de luz visible, y no son necesarios montajes experimentales de especial complejidad.

El proceso de fotosensibilización, mediante el cual tiene lugar la fotogeneración de oxígeno singlete, se detalla a continuación (figura 5.7). Una molécula de fotosensibilizador absorbe un fotón de luz ultravioleta o visible, generándose inmediatamente su estado excitado singlete. Este estado evoluciona rápidamente hasta un estado excitado triplete, más estable y de tiempo de vida más largo, y la molécula excitada del fotosensibilizador puede colisionar con una molécula de oxígeno en estado fundamental. En dicha colisión, mediante un proceso de transferencia de energía por intercambio electrónico, el fotosensibilizador retornará a su estado fundamental y se obtendrá oxígeno singlete. En el proceso global, el exceso de energía de excitación de la molécula del colorante fotosensibilizador se transfiere al oxígeno presente en el medio mediante una colisión que ocurre durante el tiempo de vida del estado excitado del fotosensibilizador, resultando así la formación de oxígeno singlete.

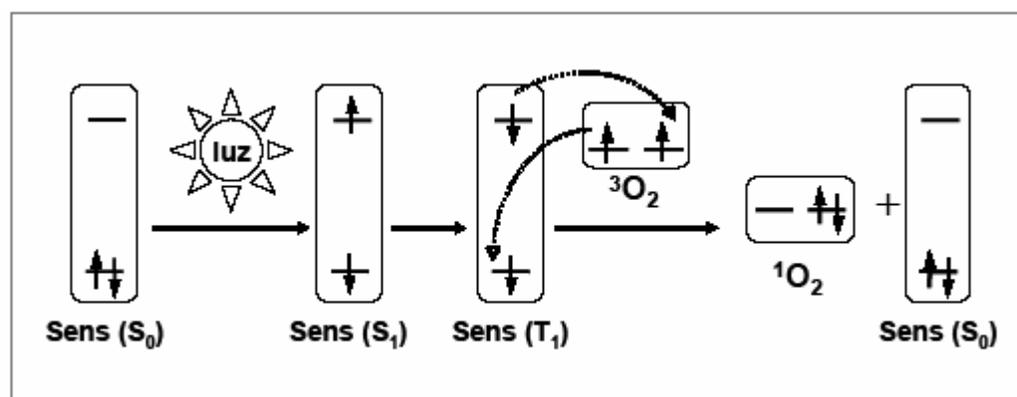


Figura 5.7. Proceso de fotosensibilización para la fotogeneración de oxígeno singlete ($^1\text{O}_2$).

El oxígeno singlete tiene un tiempo de vida del orden de minutos en fase gaseosa, o en el intervalo de 4 μs a 60 ms en fase líquida, dependiendo del disolvente. Su exceso de energía, respecto al estado fundamental, hace que esta especie excitada presente una importante reactividad química como *agente oxidante* durante su tiempo de vida, por lo que se puede utilizar, por ejemplo, en desinfección de agua.

Todo el proceso tiene lugar en una millonésima de segundo, aproximadamente, por lo que es extremadamente rápido y puede ocurrir tanto en medios líquidos como en medios gaseosos, siempre que haya un fotosensibilizador, luz y oxígeno presentes en el medio. Además, el proceso es fotocatalítico pues *únicamente se consumen luz y oxígeno*, ya que el fotosensibilizador se recupera sin modificación alguna al final del proceso (**García Fresnadillo D.** 2005).

5.3. EL DIÓXIDO DE SILICIO, SiO_2 .

El otro óxido de interés para el presente trabajo, es el óxido de silicio. En general, los silicatos tienen como unidad estructural la molécula tetraédrica SiO_4 , como se muestra en la figura 5.8(a). Estos tetraedros pueden compartir cada uno de sus vértices (átomos de oxígeno) y de esta manera es posible construir un vasto arreglo de estructuras como cadenas, planos y redes tridimensionales infinitas; estas estructuras forman moléculas gigantes. Cuando se substituyen átomos de silicio por otro tipo de átomo se incrementa aún más la diversidad de tales estructuras (silicatos cristalinos). En estructuras donde cada uno de los cuatro vértices del tetraedro está conectado a otro tetraedro se consigue una red tridimensional infinita cuya fórmula química se conoce como SiO_2 (dióxido de silicio). Puesto que cada átomo de oxígeno se comparte con dos átomos de silicio la estequiometría es $\text{SiO}_{(4/2)} = \text{SiO}_2$. Es posible encontrar varias formas o estructuras cristalinas distintas del SiO_2 (cuarzo, cristobalita, coesita, tridimita y koetita). La forma no cristalina (amorfa) se conoce como vidrio de silicato. Estos vidrios son altamente polimerizados y tienen como característica distintiva ser altamente inertes, resistentes a la corrosión, ópticamente transparentes y poseen temperaturas de fundido relativamente altas. Los vidrios no presentan un ordenamiento a largo alcance aunque que sí cuentan con un ordenamiento de corto alcance; esto es, cada silicio es rodeado por cuatro átomos de oxígeno formando un tetraedro, figura 5.8(b). Además de este ordenamiento a corto alcance es posible encontrar un ordenamiento a mediano alcance, esto se deriva de la existencia de estructuras anulares regulares formadas principalmente por 3, 4, 5 y 6 tetraedros miembros como se ilustra en la figura 5.8(c) (**González Hernández. J.** et al. 2006).

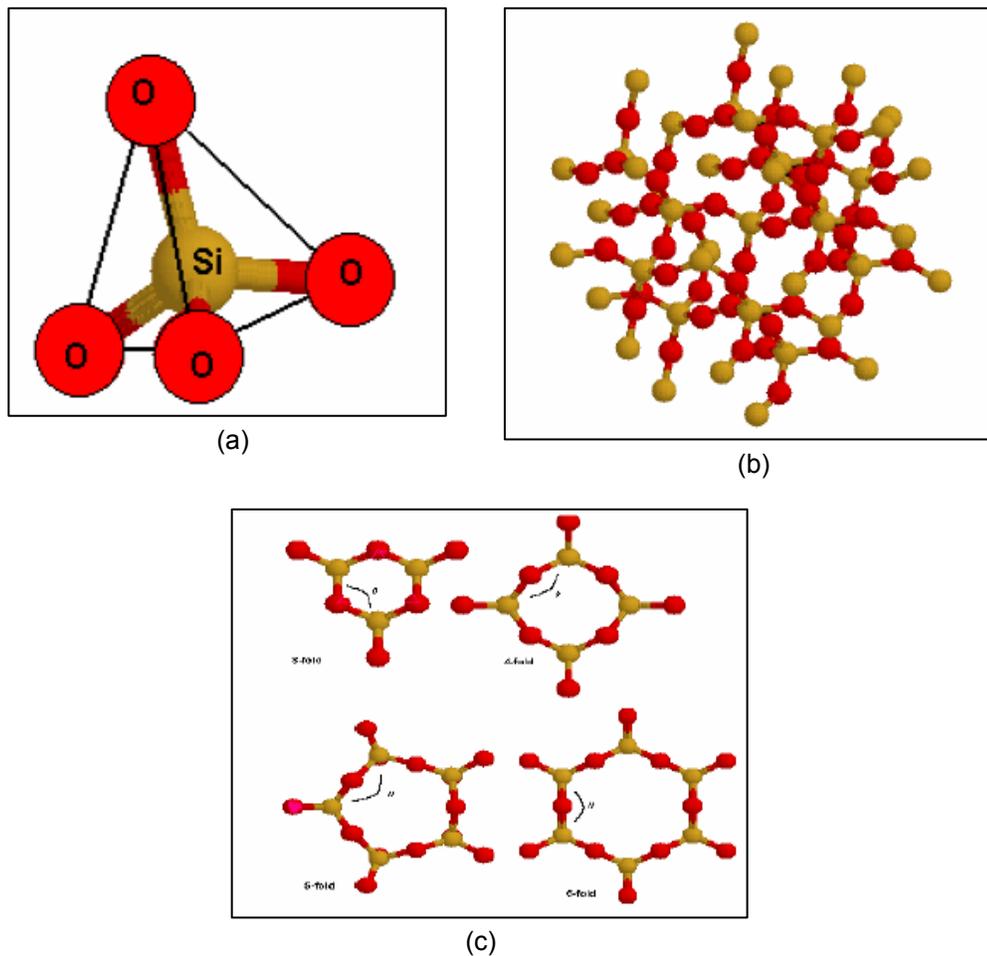


Figura 5.8. (a) Unidad estructural del SiO_2 (b) estructura tridimensional del SiO_2 amorfo y (c) Anillos con 3, 4 y 5 y 6 miembros.

5.4. METODOS DE OBTENCIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS.

Los métodos convencionales más utilizados, tanto en el laboratorio como en la industria, para obtener recubrimientos son:

- Técnica de Deposición Física en Fase Vapor (PVD).
- Técnica de Deposición Química en Fase Vapor (CVD).
- Sputtering.
- Método Sol-Gel.

En el presente proyecto se plantea la obtención de recubrimientos por el Método Sol-Gel.

5.5. OBTENCIÓN DE RECUBRIMIENTOS POR EL METODO SOL GEL.

El proceso Sol-Gel es un método versátil, en fase líquida, para obtener materiales de cerámicos y vítreos. En general, el proceso Sol-Gel implica la transición de un sistema en estado líquido, "sol" (suspensión coloidal de partículas sólidas con tamaño suficientemente pequeño para permanecer en suspensión gracias al movimiento Browniano), a una fase sólida, "gel" (sólido constituido por al menos dos fases, con la fase líquida atrapada e inmovilizada por la fase sólida). (Garate S. 2001)

Los precursores usados en la preparación del "sol" son generalmente sales inorgánicas de metal o compuestos orgánicos de metal tales como los alcóxidos. En un proceso típico de Sol-Gel, el precursor experimenta una serie de reacciones de hidrólisis y policondensación para formar una suspensión coloidal, o "sol"; generalmente al utilizar un ácido o una base como catalizadores, se forman cadenas de partículas sólidas pequeñas en un líquido (solvente orgánico o acuoso). Las partículas sólidas, o las cadenas de partículas, son tan pequeñas, 1~1,000 nm, que las fuerzas gravitacionales son insignificantes y las interacciones son dominadas por las fuerzas de Van der Waals, coulombica y estérica; el Sol es estabilizado por la doble capa, o la repulsión estérica, o su combinación.

La transformación posterior de sol a gel permite obtener materiales cerámicos en diversas formas; es así que se pueden conformar películas finas sobre un sustrato. Cuando el "sol" se coloca en un molde, se formará un "gel húmedo" que con un secado y un tratamiento térmico adicional se convierte en un artículo cerámico o vítreo denso. Si el líquido en un "gel húmedo" se elimina bajo condiciones supercríticas, secado supercrítico, se obtendrá un material altamente poroso y con baja densificación.

5.5.1. Ventajas y Desventajas. El método Sol-Gel presenta ventajas y desventajas.

Las ventajas son tener control de la homogeneidad, control sobre las impurezas (se logra alta pureza), preparación de cerámicas de grano fino (o grano grueso según el uso), control de porosidad y cristalinidad, manufactura de piezas de formas especiales sin la

utilización de maquinaria, obtención de especies ópticamente limpias, baja temperatura de procesamiento. El uso de especies en estado líquido lleva a una mezcla a nivel atómico provocando una distribución homogénea de ellas y una combinación única de propiedades, permitiendo depositar películas por métodos de inmersión (*dip-coating*) y de rotación (*spinning*). Las desventajas son el drástico encogimiento en el secado que tiene como consecuencia la aparición de microfisuras, la permanencia de trazas de carbono en el óxido final, el largo tiempo de duración de la etapa de hidrólisis (piezas monolíticas, fibras y películas), el difícil secado de estructuras de forma compleja, la diferencia en la cinética de hidrólisis de los diferentes alcóxidos, en algunos casos la existencia de reactivos e intermediarios volátiles, la gran cantidad de solvente utilizado y el desprendimiento de agua formada en la policondensación (**Garate S.** 2001).

5.5.2. Método de Inmersión-Extracción (*Dip Coating*). Una de las técnicas más utilizadas para la conformación de recubrimientos es el de *Dip-Coating*. Consiste en la inmersión del sustrato en el sol, manteniéndolo durante un tiempo, y luego su extracción a una velocidad controlada.

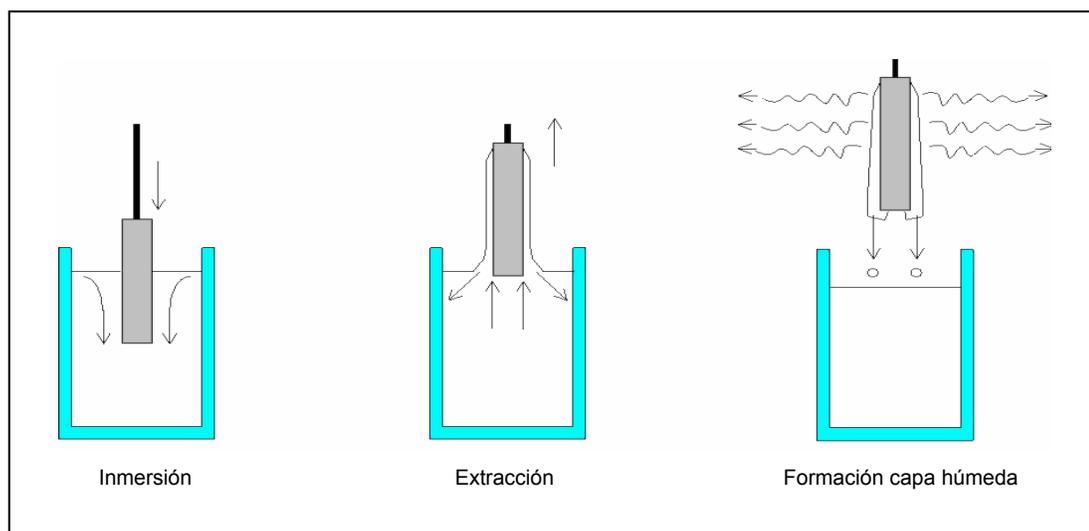


Figura 5.9. Etapas del proceso de *Dip-coating*.

La figura 5.9 muestra las diferentes etapas que ocurren durante el proceso y que tienen lugar cuando comienza a retirarse un sustrato no poroso. Inicialmente, se forma una capa de líquido asociada a la superficie que, cuando emerge de la superficie del baño, se separa en dos corrientes: una que sigue al sustrato y otra que vuelve al baño. El espesor de la película depende de la altura a la cual se dividen las dos corrientes; esta altura depende a su vez del balance de, principalmente, tres fuerzas: la viscosa de arrastre, la de gravedad y la debida a la tensión superficial en el menisco cóncavo (**Brinker J.C. et. al.** 1990). Cuando la velocidad con la que se retira el sustrato, V , y la viscosidad del líquido, η , son suficientemente grandes como para hacer despreciables el efecto de la tensión superficial, el espesor h es el resultado de la fuerza viscosa de arrastre del líquido de densidad ρ y del drenaje producido por la fuerza de gravedad g ; tal como se indica en la ecuación (5.1), donde $c = 0,8$ para líquidos newtonianos:

$$h = c \left(\frac{\eta V}{\rho g} \right)^{1/2} \quad (5.1)$$

En los procesos Sol-Gel η y V no son en general suficientemente grandes y debe considerarse el efecto de la tensión superficial que adelgaza la película al incorporar la componente vertical de la tensión superficial $\tilde{\alpha}$, paralela a la de gravedad, tal que:

$$h = 0.94 \left(\frac{\eta V}{\tilde{\alpha}} \right)^{1/6} \left(\frac{\eta V}{\rho g} \right)^{1/2} = 0.94 \frac{(\eta V)^{2/3}}{\tilde{\alpha}^{1/6}} (\eta g)^{1/2} \quad (5.2)$$

La ecuación (5.2) es útil para analizar la influencia de los distintos parámetros sobre el espesor de la película, aunque sus condiciones de validez son muy restrictivas. Un resultado importante se presenta cuando mayor es la velocidad de extracción V , ya que sería mayor es el espesor de la película h . Estas películas no tienen un espesor constante, sino que este es mayor en la región que se extrae del baño al final del proceso. La incorporación de agentes tenso activos adecuados, a la suspensión, permite evitar esta falta de homogeneidad (**Rodríguez J. et. al.** 2005).

5.5.3. Sinterización. La sinterización es un proceso de densificación conducido por la energía interfacial. El material se mueve por flujo viscoso o difusión como camino para eliminar la porosidad y reducir el área interfacial entre la fase sólida y el vapor.

Una película densifica más rápido que un gel en “bulk”, realizado bajo similares condiciones; sin embargo, la película tiene más baja área superficial. Los resultados experimentales muestran que las películas difieren del gel, tanto química como microestructuralmente.

La fuerza que guía la densificación de materiales cristalinos es la energía superficial. La energía superficial es más alta en vidrios, donde los valores típicos son de 1.0-1.2 J/m², pero dependen débilmente de la temperatura y de la composición. En los materiales, cuando se aplica energía térmica, la materia tiende a moverse de regiones de curvaturas positivas (convexas) a regiones de curvaturas negativas (cóncavas) lo que conduce a ensanchar los cuellos entre partículas, figura 5.11. Un aspecto importante en el cual difiere los materiales amorfos de los cristalinos es en el plano de contacto entre cristales, llamado borde de grano, que tiene una energía interfacial específica. Esta energía es un reflejo de la diferencia que existe entre la disposición de los planos cristalinos en el interior de las partículas y los que se encuentran en el borde de grano. Esta energía de borde de grano, es la energía ganada por la eliminación de porosidad y parcialmente empleada para crear cuellos entre granos. Los granos tienen una tendencia a crecer y reducir su energía por el decremento de la razón superficie a volumen (figura 5.10)

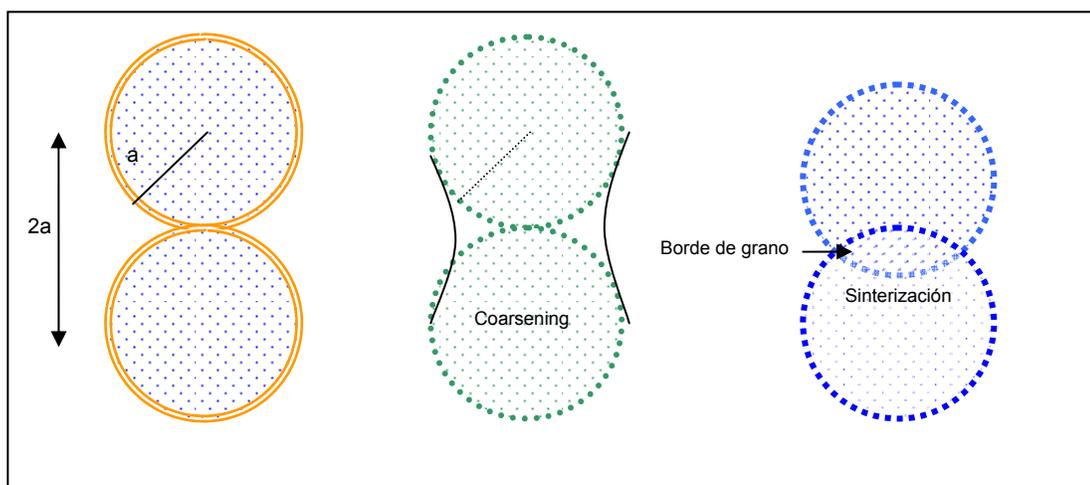


Figura 5.10. Efecto de coarsening y densificación.

Existen diferentes mecanismos de transporte de masa tal como se ilustra en la figura 5.11. El transporte de masa se puede dar a través de la superficie de la partícula (1) y de la fase vapor (3). Tanto la difusión superficial como la evaporación-condensación transportan material a los cuellos y por consiguiente reducen la energía del sistema pero no favorecen un proceso de densificación; a este proceso se denomina Coarsening (figura 5.10). Este efecto produce un crecimiento en los cuellos entre partículas sin que exista un decremento de la distancia entre sus centros. Lo mismo ocurre en (2), figura 5.11, donde se transporta masa desde la superficie convexa hasta el cuello por difusión a través del volumen de la partícula.

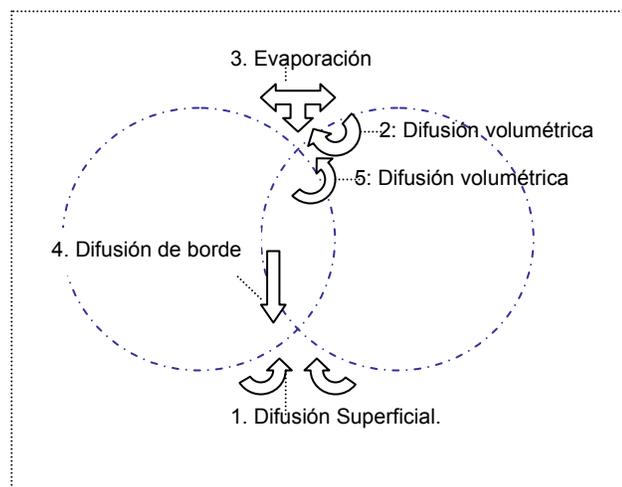


Figura 5.11. Mecanismo de transporte de masa durante la sinterización de materiales cristalinos.

La densificación requiere remover el material presente en el borde de grano por los mecanismos (4) y (5). La movilidad de los átomos es más alta en los bordes de grano pero el flujo de átomos es pequeño debido a que el borde de grano es muy delgado ($\approx 1\text{nm}$). El tamaño de las partículas es importante para definir si la difusión ocurre a través del borde de grano o es volumétrica. La energía de activación para la difusión volumétrica (D_L) es más alta comparada con la difusión a través de borde del grano (D_{gb}), de modo que D_L se incrementa rápidamente con la temperatura tendiendo a ser el mecanismo de transporte de masa más importante a altas temperaturas. La difusión superficial (D_s) requiere de una baja energía de activación, por lo que efecto “Coarsening” ocurre preferencialmente a bajas temperaturas. La cinética de

sinterización depende de cual camino y que mecanismo de transporte es dominante (**Brinker J. C. et. al.** 1990).

5.6. RECUBRIMIENTOS CON PROPIEDADES ÓPTICAS.

Durante los últimos años, la fabricación de películas delgadas de tipo $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ ha cobrado un gran interés dada la gran variedad de aplicaciones que presenta este sistema. Entre estas aplicaciones se destaca su uso en dispositivos ópticos que integran películas delgadas con constantes ópticas ajustables. El control de las constantes ópticas (índice de refracción, coeficiente de extinción principalmente) se puede conseguir integrando en la misma capa materiales con alto y bajo índices de refracción. En este sentido, el sistema $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ proporciona un rango muy amplio de índices de refracción dada la gran diferencia en valor que presentan los óxidos: para el TiO_2 2.55 y el SiO_2 1.45, para una longitud de onda de 550nm. Un tipo de dispositivos ópticos muy interesantes lo constituyen los denominados filtros interferenciales consistentes en una serie de múltiples capas homogéneas de dos materiales con alto y bajo índices de refracción. El uso de capas con índices de refracción de valor intermedio puede mejorar el desarrollo de este tipo de filtros o permitir la introducción de recubrimientos antirreflectantes. Otra inquietud para el desarrollo de filtros consiste en el uso de recubrimientos inhomogéneos cuyo índice de refracción cambia según un patrón determinado y continuo a lo largo de la profundidad de la capa (por ejemplo filtros “rugate”). Estos filtros se utilizan en las gafas para la protección de luz láser, en la espectroscopia de Fluorescencia y Raman, etc. El atractivo de estos recubrimientos ópticos inhomogéneos se centra en la mejora de sus propiedades ópticas que supone la supresión de armónicos y la disminución de dispersión de luz debido a la ausencia de interfases. Otras aplicaciones, donde también se usan sistemas $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$, están relacionadas con el desarrollo de filtros ópticos de corte y el desarrollo de guías de ondas. Para todas estas aplicaciones y entre otras, como la fabricación de celdas electrónicas de permitividad controlada o en campos distintos al de las aplicaciones ópticas, se requieren catalizadores ácidos o soportes de catalizadores de interés industrial, los sistemas $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ son también candidatos con gran interés práctico (**Gracia Torres F.** 2005).

5.6.1. Diseño de recubrimientos ópticos con propiedades antirreflectantes.

Cuando la luz encuentra la interfase aire- sustrato, incidiendo normalmente (perpendicular a la superficie), la intensidad de la luz reflejada esta dada por el coeficiente de reflexión o reflectancia, R , dado por:

$$R = \left[\frac{n_0 - n_s}{n_0 + n_s} \right]^2 \quad (5.3)$$

donde n_0 y n_s son los índices de refracción del primer y segundo medio, respectivamente. El valor de R varia entre 0.0, cuando no hay reflexión, y 1.0, cuando toda la luz es reflejada, y es usualmente citado como porcentaje. Complementaria a R está el coeficiente de transmisión o transmitancia, T . Si los efectos de absorción y dispersión se desprecian, entonces el valor de T se puede obtener de $1-R$. De esta manera, si luz con intensidad I incide sobre la superficie un rayo de intensidad RI es reflejado y un rayo con intensidad TI es transmitido dentro del medio (figura 5.12).

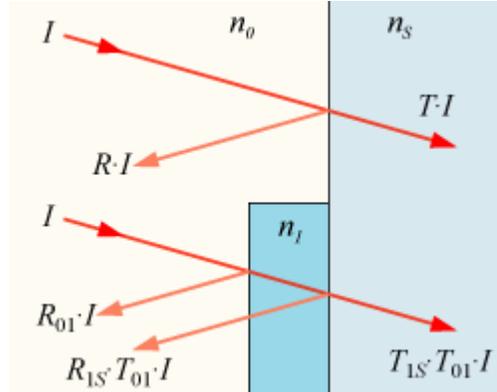


Figura 5.12. Sistema de una película delgada sobre un sustrato totalmente transparente

Para una situación típica, luz visible viajando del aire ($n_0 \approx 1.0$) e ingresando en vidrio común ($n_s \approx 1.5$), el valor de R es 0.04, o 4%. Sin embargo, el 96% de la luz ($T=1-0.04=0.96$) realmente entra en el vidrio y el resto es reflejado por la superficie. La cantidad de luz reflejada es conocida como pérdida por reflexión. En una situación real, cuando la luz pasa a través de la ventana, la luz es reflejada tanto por la interfase aire-

vidrio como por la interfase vidrio-aire. Las pérdidas son las mismas en ambos casos siendo parcialmente reflejada y parcialmente transmitida. El coeficiente de reflexión combinado está dado por $2R/(1+R)$; para vidrios en el aire esto es cerca del 7% (Hetch E. 2000).

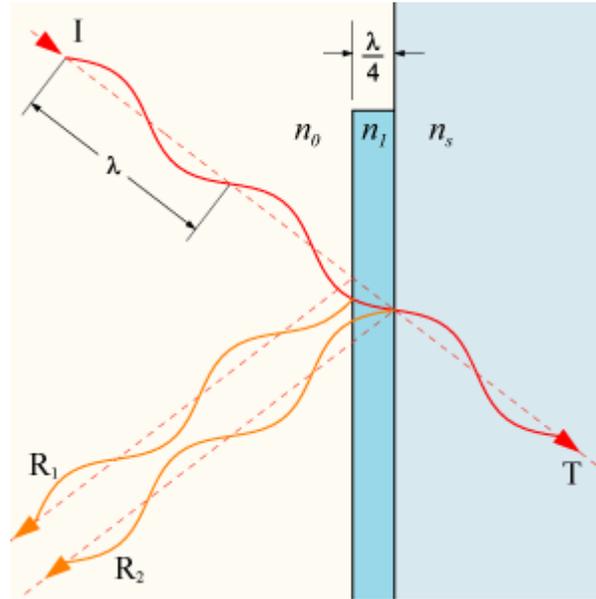


Figura 5.13. Interferencia en un recubrimiento antirreflejante de $\lambda/4$.

Las capas antirreflejantes operan bajo el principio de interferencia de la luz reflejada. El espesor óptico de una película delgada se define como el producto del índice, n_f por el espesor físico del recubrimiento, d_f . En el caso donde el espesor óptico se encuentra determinado por la siguiente ecuación:

$$n_f d_f = \lambda/4, 3\lambda/4, 5\lambda/4 \quad (5.4)$$

la ecuación para calcular la reflectancia de una sola capa (figura 5.12) con incidencia normal para la longitud de onda λ_0 , se simplifica a :

$$R = \left[\frac{n_0 - \frac{n_f^2}{n_s}}{n_0 + \frac{n_f^2}{n_s}} \right]^2 \quad (5.5)$$

Para estimar que tan bien una sola capa de recubrimiento realizara la antireflectancia, se puede calcular el índice de refracción de la película, necesario para reflectancia cero en una longitud de onda de la siguiente expresión:

$$n_f = (n_0 n_s)^{1/2} \quad (5.6)$$

Para una lente de $n_0 = 1.9$, es necesario que $n_f = 1.38$, en el visible lo cual ocurre con MgF_2 , el material mas usado para recubrimientos antirreflectante (**Watchman J. B. et al.** 1993).

CAPITULO 6: PROCEDIMIENTO
EXPERIMENTAL.

6. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

6.1. REACTIVOS Y EQUIPOS

La siguiente lista muestra la referencia de los reactivos y equipos que se utilizan para la conformación de los soles y para la obtención de los recubrimientos.

Tabla 6.1. Reactivos utilizados para la conformación de soles de TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$

| Item | Reactivos |
|------|--|
| 1 | Tetrabutóxido de titanio (TBT). Aldrich. |
| 2 | Tetraetil ortosilicato (TEOS). . |
| 3 | Acetilacetona (AcacH). J. T. Baker. |
| 4 | Alcohol etílico. Mallinckrodt. |
| 5 | Agua destilada |

Tabla.6.2. Equipo utilizado para la conformación de soles de TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$

| Equipo | Materiales |
|---------------------------|-------------------|
| Ultrasonido | Portaobjetos 1mm |
| Estufa | Vidrio común |
| Horno. | Pipetas de 10 ml. |
| Plancha | Beakers de 50ml. |
| Agitador magnético | Propipeta. |
| Ascensor | Papel contact. |
| Viscosímetro tipo Ostwald | Papel Óptico |

6.2. OBTENCIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS

Inicialmente se conformaron soles estables de TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, los cuales se usaron posteriormente en la obtención de los recubrimientos sobre los sustratos de vidrio y portaobjetos.

6.2.1. Conformación de los soles. Los soles estables de TiO_2 se obtuvieron a través de las reacciones de hidrólisis y policondensación del Tetrabutóxido de Titanio (TBT), $\text{Ti}(\text{O}i\text{Bu})_4$, acompañado con Acetilacetona-AcacH para controlar la velocidad de hidrólisis del TBT, empleando como disolvente alcohol Etilico y adicionando, finalmente, agua destilada. Para conformar el sol, inicialmente se mezcló el etanol con la AcacH en continua agitación, durante 20 minutos, para garantizar homogeneidad del sistema. A la mezcla se le adicionó el TBT de forma rápida para evitar que el precursor se hidrolice al entrar en contacto con el medio ambiente. Posteriormente, la solución obtenida se agitó durante 40 minutos, tiempo después del cual se adicionó el agua destilada y se reanuda la agitación por 120 minutos más, de esta forma se conformó el sol de titanio que se analizó. En la tabla 6.3 se indican las cantidades, y relación de concentraciones, de los reactivos para conformar soles de titanio estables. (Mafla W. A. 2003).

Tabla 6.3. Concentraciones molares, para una solución de 50 ml, de los diferentes reactivos utilizados para conformar los soles de Ti y las relaciones Ti/AcacH estudiadas.

| rc = Ti/Acac | TBT | AcacH | Agua | Etanol |
|--------------|---------------------|--------------------|--------------------|----------------------|
| 0.5 | 0.013M (10.98ml) | 0.025M (6.45ml) | 0.019M (0.84ml) | 12.005M (31.72ml) |
| 1.0 | 0.013M (10.98ml) | 0.013M (3.23ml) | 0.019M (0.84ml) | 10.896M (34.95ml) |
| 2.0 | 0.013M (10.98ml) | 0.006M (1.61ml) | 0.019M (0.84ml) | 12.559M (36.56ml) |

Los soles estables de $\text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$ se obtuvieron a través de las reacciones de hidrólisis y policondensación tanto del TBT y del TEOS. El sol de Ti y el sol de Si, fueron conformados por separado, utilizando el procedimiento mencionado anteriormente,

teniendo en cuenta que para obtener el sol de Si no se le adiciona AcacH, ya que el TEOS no se hidroliza tan rápido como el TBT. El agua y el etanol empleados en toda la solución, se fraccionan en partes iguales para los dos soles: mitad para obtener el sol de titanio y mitad para conformar el sol de sílice. Una vez conformados, por separado sistemas de Ti y Si se mezclaron manteniéndose en continua agitación, durante 20 minutos más.

En la tabla 6.4 se indican las cantidades utilizadas de los precursores para obtener los sistemas [Ti/Si]: [90/10] y [70/30].

Tabla 6.4. Concentraciones molares, para una solución de 50 ml, de los diferentes reactivos utilizados para conformar los soles de Ti-Si; la relación [Ti/Acac] =1/1 se mantuvo constante para las dos soluciones.

| Ti/Si | TEOS | TBT | AcacH | Agua | Etanol |
|-------|---------------------|----------------------|---------------------|--------------------|---------------------|
| 70/30 | 0.004M (2.31 ml) | 0.009M (8.29 ml) | 0.009M (2.43 ml) | 0.020M (0.91ml) | 0.013M (36.05ml) |
| 90/10 | 0.001M (0.93 ml) | 0.012M (10.00 ml) | 0.012M (2.92 ml) | 0.020M (0.88ml) | 0.012M (35.26ml) |

6.2.2. Conformación de recubrimientos. Para garantizar una buena adhesión del recubrimiento sobre el sustrato, y evitar incrustaciones de partículas ajenas al sistema, se realizó una limpieza a los sustratos de vidrio de 1 mm y 3 mm, utilizando para ello un baño de ultrasonido con agua destilada en el que se colocaron por 30 minutos los sustratos. Después se secaron sobre una superficie limpia, empleando papel óptico y etanol para completar el ciclo de limpieza de sustratos (Figura 6.1).

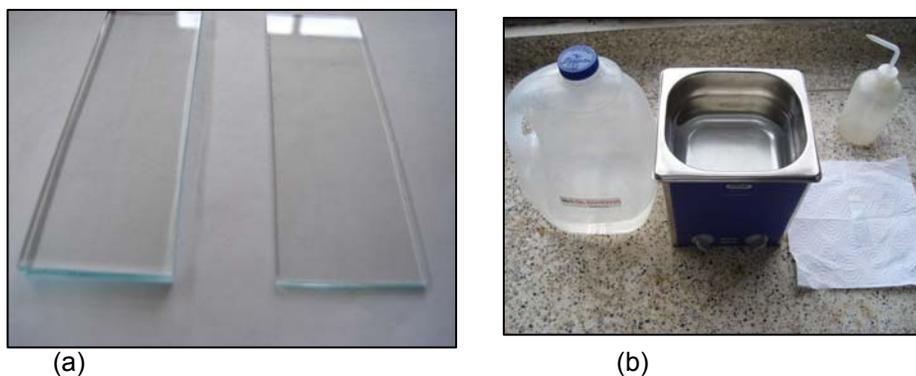


Figura 6.1. (a) sustratos de vidrio 3 mm (izq.) y 1mm (der.) empleados para conformar los recubrimientos, (b) Implementos necesarios para la limpieza de sustratos.

Para utilizar solo una cara del recubrimiento, se adhirió a una de ellas papel “contact”, dejando en un extremo 1 cm adicional de contact, para adherir allí un pequeño aro, que fue utilizado para colgar el sustrato en el ascensor, tal como se observan en la figura 6.2



Figura 6.2. Sustratos listos para realizar la deposición.

Para depositar los soles conformados y estables de TiO_2 y $\text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$, se empleó el método de inmersión extracción a velocidad constante (Dip coating). En este método los parámetros mas importantes son la velocidad de ascenso y la viscosidad de la solución, los cuales permiten controlar el espesor de la película. En la figura 6.3 se muestra el ascensor empleado.



Figura 6.3 Ascensor empleado para realizar la inmersión-extracción

Cada sustrato se cuelga en el eje del ascensor y se sumerge en el sol a una velocidad constante, se mantiene inmerso durante 30 segundos y luego se extrae a la misma velocidad con que fue introducido dentro en la solución. En la tabla 6.5 se muestran las velocidades a las que se realizó el estudio.

Tabla 6.5. Velocidades del ascensor

| | Velocidad (mm/seg) |
|----|-----------------------|
| V0 | 0.454 |
| V1 | 0.649 |
| V2 | 2.28 |

Una vez conformado el recubrimiento sobre el sustrato, se quita el contact inicialmente adherido y se pone la película en “verde” en la estufa para secarla a una temperatura de 80°C por 30 minutos. Este procedimiento se repitió tantas veces como capas se querían depositar en el sistema.

Se conformaron recubrimientos durante todo el tiempo de envejecimiento de los soles, para determinar cuales son las condiciones mas adecuadas para conformar las películas considerando parámetros como concentración de los precursores, viscosidad, número de capas y temperatura de sinterización adecuados.

Para distinguir cada uno de los recubrimientos conformados, teniendo en cuenta su composición, su temperatura de tratamiento térmico, el numero de capas depositadas y el tipo de sustrato empleado, se esquematizó una nomenclatura de la siguiente manera: las primeras tres letras indican el sistema empleado, por ejemplo, RTS para recubrimientos conformados con el sistema binario Ti-Si, y RTA para recubrimientos conformados con el sistema Ti/AcaH. Los siguientes dos números indican la proporción de cada uno de los precursores, en el caso RTS91, indica que los recubrimientos se realizaron con el sistema [Ti/Si]: [90/10] o RTA11 para el sistema [Ti/AcaH]: [1/1]; las siguiente letra es la C, acompañada de un numero que indica las capas depositadas, por ejemplo, RTS73C2, indica que el recubrimiento fue conformado

con el sistema [Ti/Si]: [70/30] y con dos capas; la letra que sigue que puede ser “d” para recubrimientos conformados sobre sustrato de vidrio de 1mm-portaobjetos, o “g” para recubrimientos conformados sobre sustrato de vidrio común para ventana de 3mm; finalmente el ultimo número indica la temperatura de tratamiento térmico a la que fue sometido el recubrimiento para su sinterización, puede ser 80, 350, 400, 450 o 500°C. En la tabla 6.6 se indican tres ejemplos, que resumen lo anteriormente mencionado.

Tabla 6.6. Ejemplos de la nomenclatura empleada para identificar cada uno de los recubrimientos conformados

| Composición del sistema | Relación Molar [Ti/Si] o [Ti/Acac] | Numero de capas y tipo de sustrato | Temperatura de tratamiento térmico (°C) |
|-------------------------|------------------------------------|------------------------------------|---|
| RTA11C1d-80. | [Ti/Acac]: [1/1] | 1 (delgado) | 80 |
| RTS91C2g-500 | [Ti/Si]: [90/10] | 2 (grueso) | 500 |
| RTS73C1d-400 | [Ti/Si]: [70/30] | 1 (delgado) | 400 |

6.2.3. Tratamiento térmico. Para determinar el efecto del tratamiento térmico sobre la estructura y propiedades del material depositado, los recubrimientos fueron sometidos a un programa de calentamiento, constituido inicialmente por un aumento de temperatura a una velocidad de 3°C/min, desde temperatura ambiente hasta 100°C; el sistema se mantiene por 30 minutos con el fin de evaporar el agua fisisorbida y gran parte del solvente. Transcurrido los 30 minutos, se continuaron incrementando la temperatura a una velocidad similar hasta una temperatura final previamente determinada (350-400-450-500°C), donde permaneció por un tiempo de 30 minutos. Posteriormente descendió la temperatura hasta 30°C, a una velocidad 3°C/min.

Es importante mencionar que el horno utilizado se descontaminó previamente para evitar la presencia de partículas ajenas al sistema que afectaran la homogeneidad y pureza de las películas depositadas. En la figura 6.4 se muestra el horno empleado.



Figura 6.4. Interior del horno empleado para la sinterización de las películas.

6.3. CARACTERIZACIÓN

6.3.1. Caracterización de los soles. La concentración de los precursores, fue el principal parámetro que se analizó en el estudio realizado a los soles. Para el caso de los soles de TiO_2 , la razón de concentración de titanio y acetilacetona, $[\text{Ti}/\text{Acac}]$ fue el parámetro que se consideró y para los soles de $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, fue el cambio en la proporción de tetraetilortosilicato, TEOS, y de tetrabutóxido de titanio, TBT, en el sistema.

Los soles obtenidos se analizaron durante su envejecimiento para apreciar los cambios que ocurrían dentro de los mismos con el paso del tiempo. Para esto se emplearon varias técnicas de caracterización, entre ellas espectroscopia infrarroja con transformada rápida de Fourier (FTIR), espectrofotometría de UV-Visible y variación de la viscosidad del sistema con el tiempo.

6.3.1.1. Espectroscopia infrarroja con transformada rápida de Fourier (FTIR). La espectroscopia infrarroja es una técnica que utiliza la interacción de la radiación con la materia para dar información acerca de la estructura molecular que hay en la muestra, con base en los modos vibracionales de los mismos. La espectroscopia requiere de una fuente de energía comúnmente un láser, y un dispositivo para medir el cambio que experimenta la radiación después de haber interactuado con la muestra (a menudo un

espectrofotómetro o un interferómetro). El espectro infrarrojo se origina por la absorción de radiación de frecuencia que está en resonancia con una transición vibracional determinada. Este espectro es un diagrama donde se registra la variación de la intensidad de la radiación transmitida o absorbida, en función de su longitud de onda y se puede utilizar para obtener información sobre los modos vibracionales de las moléculas, las geometrías moleculares, los enlaces químicos, las interacciones entre las moléculas y procesos relacionados (Cabrerá López J. J., 2003).

Esta técnica se utilizó para estudiar la evolución de los soles de titanio y titania-sílice conformados con el fin de determinar los grupos funcionales presentes en el sistema y su evolución con el tiempo, durante el avance de las reacciones de hidrólisis y condensación; para ello se empleó un Espectrómetro Thermo electrón corporation – IR 200. La muestra de sol se mezcló con KBr, marca Fishew Scientifics grado espectroscópico, para conformar la pastilla que se colocó en el equipo.



Figura 6.5. Espectrofotómetro IR empleado para la caracterización de los soles conformados.

6.3.1.2. Espectrofotometría de UV-visible. Es una técnica de excitación en la que se mide, por absorción, las frecuencias que producen transiciones electrónicas entre niveles cuánticos. Para ello se barre el espectro electromagnético en la zona visible-ultravioleta, midiéndose las absorciones de energía cuando se alcanza la condición de resonancia

$E=h\nu$. Los espectros electrónicos UV-V rara vez dan información directa sobre la estructura molecular, debido a que por ejemplo las líneas son anchas y es complejo una asignación completa de las bandas. Además, existen dificultades técnicas para obtener espectros fuera de un rango estrecho de frecuencias que cubre el visible y el ultravioleta cercano, desde 700 hasta 200 nm, es decir transiciones que tengan más de unos 6 eV de energía. En otras palabras, únicamente absorben en el UV-visible aquellos compuestos que tengan suficientemente próximos orbitales llenos y vacíos entre los que se puedan producir transiciones permitidas. Dos casos habituales son:

- Sistemas con enlace π . Las transiciones entre los orbitales π enlazantes llenos y π antienlazantes vacío, de menor energía que las que implican a orbitales de tipo σ , son candidatas para ser observadas con el espectrofotómetro UV-visible.
- Complejos de los metales de transición. En estos complejos, los orbitales más externos son los orbitales d del metal que están habitualmente semicompletos y permiten transiciones entre ellos.

Dado que el visible es la parte de menor energía del espectro V-UV, el número de sustancias que absorben en dicha zona es todavía más limitado, lo que explica que la gran mayoría de sustancias químicas sean incoloras.

De forma análoga a como se procedió en el análisis con espectroscopia IR, se tomó cada uno de los soles conformados y se realizó el seguimiento de los sistemas titanio, con diferente relación molar Ti/Acac, y titania-sílice, con diferente concentración [Ti/Si], utilizando aquellos que presentaban diferentes tonalidades de amarillo. Fue esta última característica la que motivó el uso de la espectroscopia UV-visible; para ello se utilizó el equipo Spectronic Genesys 5. Se tomaron muestras del sol, en diferentes instantes del proceso, y se depositaron en una celda de cuarzo la cual se colocó en el portamuestra del equipo para obtener el espectro correspondiente (Alcañiz E. J. 2001).



Figura 6.6. Fotografía del espectrofotómetro UV-Visible empleado para la caracterización de los soles.

6.3.1.3. Medidas de Viscosidad. La viscosidad es la propiedad que tiene un fluido para oponerse a su flujo cuando se le aplica una fuerza; los fluidos con una alta viscosidad presentan una cierta resistencia a fluir mientras que los de baja viscosidad fluyen con facilidad. La fuerza con la que una capa de fluido en movimiento arrastra consigo a las capas adyacentes determina su viscosidad.



Figura 6.7. Esquema del viscosímetro tipo Ostwald utilizado para el estudio de variación de viscosidad de los soles.

Esta propiedad se midió con un viscosímetro capilar, figura 6.5, el cual tiene un orificio calibrado, de tamaño conocido en el que se vierte un volumen definido de líquido. La viscosidad se calcula empleando la siguiente expresión:

$$\eta = t * g_r * c \quad (6.1)$$

donde t es el tiempo que el sol empleó en pasar entre las dos líneas indicadas (figura 6.5), g_r es la gravedad relativa, y c es igual 0.0017, constante que se determinó midiendo la viscosidad del agua (1 cP a 20°C) (Sears F. et. al. 1964).

Se registró la viscosidad de los soles así como su variación con el tiempo. Para ello se usó un viscosímetro capilar Cannon–Fenske routine type transparent liquids, calibrado bajo la norma ASTM D 445. Las técnicas mencionadas hasta el momento permitieron conocer el avance de las reacciones de hidrólisis y condensación y su posterior gelificación en los sistemas de interés.

6.3.2. Caracterización de los recubrimientos. La concentración de los precursores, fue el primer parámetro que se tomó como variable para el estudio de los recubrimientos. Se conformaron recubrimientos de TiO_2 y de $\text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$, con diferentes concentraciones de titanio/AcaH y titanio/sílice. Los recubrimientos obtenidos se caracterizaron utilizando microscopía óptica, para analizar su homogeneidad y determinar sus posibles defectos, microscopía de fuerza atómica (MFA) para conocer su rugosidad, porosidad y tamaño de grano, y espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS) para determinar la composición química del recubrimiento y los posibles enlaces que en ellos existen.

6.3.2.1. Microscopía óptica y el proceso de digitalización. La digitalización de una imagen electrónica o de video, capturada por un microscopio óptico, permite obtener un gran incremento en las posibilidades de magnificar características, extraer información o modificar la imagen. En comparación con el mecanismo tradicional de captura de imágenes, la digitalización de la imagen y el proceso de postadquisición/recuperación permiten una modificación reversible de la imagen como matriz ordenada de enteros fundamentalmente libre de ruido, más que una mera serie de variaciones análogas en color e intensidad.

Las imágenes de una señal continua se reproducen mediante dispositivos electrónicos analógicos que registran los datos de la imagen con precisión utilizando varios métodos: una secuencia de fluctuaciones de la señal eléctrica o cambios en la naturaleza química de la emulsión de una película, que varían continuamente en los diferentes aspectos de la imagen. Para procesar o visualizar en el ordenador una señal continua o una imagen analógica, se debe convertir primero está a un formato comprensible para el ordenador o formato digital. Este proceso se aplica a todas las imágenes, independientemente de su origen, complejidad y de si son en blanco y negro (escala de grises) o a todo color. Una imagen digital se compone de una matriz rectangular, o cuadrada de píxeles que representan una serie de valores de intensidad ordenados en un sistema de coordenadas (x,y) (es.wikipedia.org)

Cada uno de los recubrimientos conformados fue observado con el microscopio para analizar su homogeneidad y determinar sus posibles defectos. Las imágenes fueron tomadas con el sistema Leica, existente en la Unidad de Microscopia Electrónica –UNE- de la Universidad del Cauca.

6.3.2.2. Microscopía de fuerza atómica (MFA). El MFA es un microscopio que da información sobre la topografía o forma de la superficie del objeto de estudio. La imagen se obtiene a partir del registro de la deflexión de una punta metálica debido a la repulsión de la nube electrónica del átomo que se encuentra en la punta de la sonda y los átomos de la superficie. Debido a este efecto se puede generar una imagen de la topografía de los materiales no conductores y de componentes biológicos (células, tejidos, proteínas, etc.) brindando información sobre la topografía, elasticidad, fricción, adhesión, densidad de cargas, estructura y heterogeneidad química superficial.

El MFA esta constituido de tres componentes esenciales (Figura 6-8): (1) Un actuador piezoeléctrico para mover la muestra en relación a la sonda, este con el fin de mantener la fuerza constante. Los cerámicos piezoeléctricos cambian sus dimensiones, en una escala pequeña cuando varía el potencial eléctrico al que se somete. (2) Un transductor de fuerza, brazo de palanca, con un sistema de medición de la magnitud de deflexión de la sonda, mediante un diodo láser. Las dimensiones típicas del brazo son 100 μm de

longitud, 30 μm de ancho y 3 μm de espesor. (3) Una sonda o punta de prueba (0,5 μm), fabricada usualmente de silicio o nitruro de silicio y que se ubica en el extremo del brazo. La composición, geometría, elasticidad y topografía de la punta influenciará la medida en cada modo operacional (Abraham G. A. et. al. 2004).

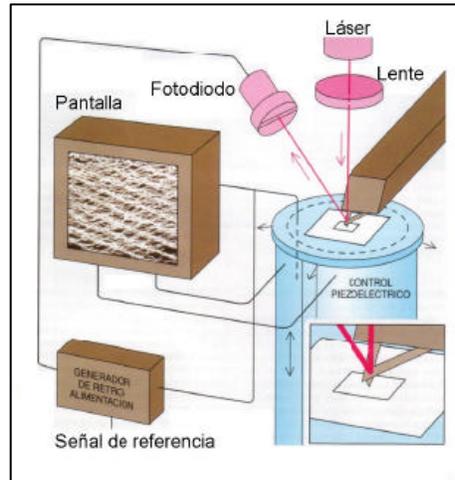


Figura 6.8. Esquema de un microscopio de fuerza atómica (MFA) (Abraham G. A. et. al. 2004).

Para obtener las imágenes morfológicas de los recubrimientos se utilizó microscopía de barrido con sonda (SPM) de la PARK SCIENTIFIC INSTRUMENTS, modelo AUTOPROBE CP. Se trabajó en el modo de microscopía de fuerza atómica en contacto y no contacto (MFA-C y MFA-NC). El barrido se realizó a un 1 Hz de frecuencia y a 256x256 píxeles utilizando un cantilever ultralever de 0.26 N/m. (condiciones ambientales 20°C y 78 % HR)



Figura 6.9. Fotografía del microscopio de fuerza atómica, MFA, empleado para la caracterización de los recubrimientos obtenidos.

6.3.2.3. Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS). La espectroscopía de fotoelectrones de rayos X, XPS, es una técnica útil para determinar la composición química elemental de la superficie de los materiales. Esta técnica analiza las primeras 5-20 capas atómicas por debajo de la superficie y es capaz de cuantificar la relación atómica de los constituyentes de la superficie (intensidades de los picos), de todos los elementos excepto H y He. Con esta técnica se pueden conocer los estados de oxidación y geometría de coordinación de los elementos, considerando la posición de dichas bandas en el espectro (valor de la energía de enlace).

La irradiación de los átomos que conforman la superficie del material, con rayos X en el rango de energía de 1–10 KeV, conduce a la eyección de electrones desde los niveles interiores del átomo (efecto fotoeléctrico); este es el principio básico de la espectroscopía XPS. La energía cinética de los electrones eyectados esta dada por:

$$E_k = h\nu - E_b - \Phi \quad (6.1)$$

donde E_k es la energía cinética del fotoelectrón, $h\nu$ la energía del fotón incidente de rayos X, E_b la energía de enlace del fotoelectrón y Φ la función de trabajo del espectrómetro.

Las energías de enlace de los electrones eyectados por los diferentes elementos que existen en la superficie de los recubrimientos están generalmente bien diferenciadas y permiten realizar el análisis elemental de la muestra. La atracción electrostática que ejerce la densidad total de electrones que rodean al átomo de interés, afecta la energía del electrón eyectado y, por lo tanto, la energía de enlace depende del entorno químico que rodea al átomo. Este efecto del entorno químico que rodea al átomo permite distinguir entre las diferentes configuraciones de enlace químico que el átomo puede establecer con los átomos vecinos. La energía de enlace que se mide con XPS se puede asociar a enlaces de tipo iónico o covalente entre átomos. Para los gases, la energía de enlace de un electrón es igual a su energía de ionización. En cambio en los sólidos existe una interacción adicional propia de la superficie y una energía adicional es necesaria para remover un electrón de la misma, esta energía extra es denominada función de trabajo (Φ), la cual esta relacionada con el nivel de Fermi y el nivel al vacío.

Los espectros fotoelectrónicos que se presentan en este trabajo se obtuvieron utilizando un espectrofotómetro Termo VG ESCALAB 250, equipado con una fuente de rayos X que contiene un ánodo de aluminio ($AlK\alpha$). La humedad relativa a la que opero el equipo fue del 60%, a una temperatura de 20°C y una altura sobre el nivel del mar de 2.156 m.s.n.m. Las condiciones de vacío a las que se sometieron las muestras fueron de $3.2e-8$ mmbar. Se obtuvo para analizar las muestras el espectro amplio sobre todo el rango espectral del instrumento (-5 a 1200 eV) y un espectro mas reducido para un análisis detallado de los picos O1s, C1s, Si2p y Ti2p. Además, se realizó un ataque iónico por un tiempo de 140 segundos, con un cañón de iones de argón (Ar), a las muestras a estudiar, con el fin de efectuar una limpieza superficial, eliminando así las impurezas que pueda tener la película, provenientes de contaminación ambiental o por efectos de manipulación.

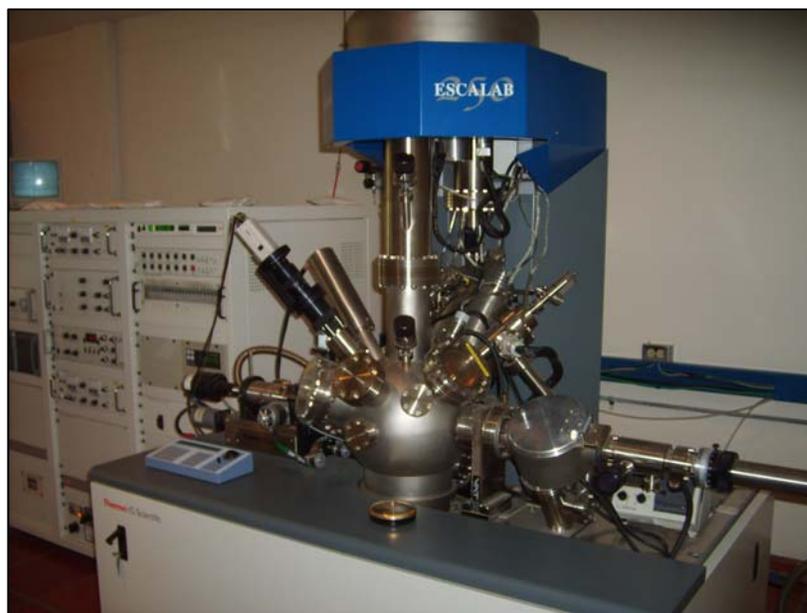


Figura 6.10. Fotografía del espectrómetro de fotoelectrones de rayos X, XPS, empleado en este trabajo para caracterizar los recubrimientos obtenidos.

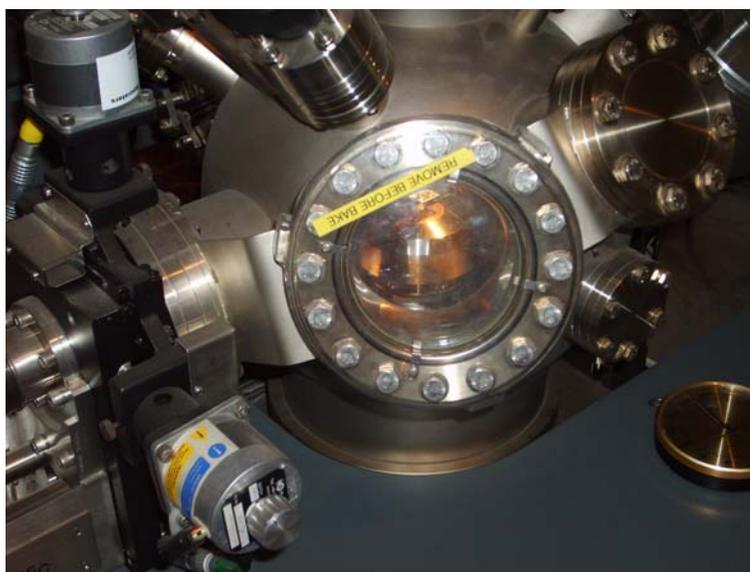


Figura 6.11. Fotografía donde se detalla más la cámara de vacío del espectrómetro.

6.4. FUNCIONALIDAD

6.4.1. Propiedades ópticas. La medición de transmitancia y absorbancia de los recubrimientos se realizó mediante el empleo de un espectrofotómetro Spectronic Genesys 5, con un rango espectral entre 200 y 1100 nm. Teniendo en cuenta que este equipo como tal no contaba con un accesorio como para realizar tales ensayos, el recubrimiento se aseguró con cinta “mágica” al soporte de las cubetas de cuarzo, tal como se observa en la figura 6.12, de manera que cada recubrimiento sea completamente perpendicular a la radiación incidente. Debido a que los recubrimientos obtenidos son muy delgados ($<60\text{nm}$), no fue posible obtener el índice de refracción de los espectros de transmitancia (Método de la envoltente) (Swanepoel R. 1983), puesto que estos no presentaron ondulaciones asociadas a efectos de interferencia.

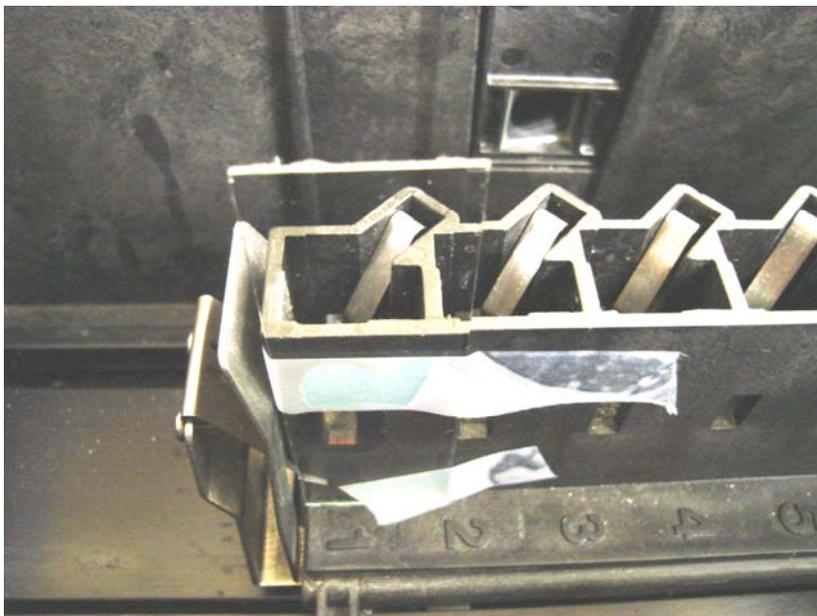


Figura 6.12. Fotografía que indica la ubicación del recubrimiento sobre el portamuestras de la celda del espectrofotómetro

6.4.2. Propiedad de autolimpieza. El efecto de fotocatalisis se encuentra relacionado con la autolimpieza del sistema. Este fenómeno fotoquímico básico, consiste en la absorción de la radiación por las partículas del catalizador, para nuestro el dióxido de

titanio. Este óxido como tal es muy selectivo en la absorción de la radiación, puesto que prácticamente no absorbe en el visible y sí en el ultravioleta y en zonas próximas del espectro solar que son las de contenido energético más elevado (Antó J. I. 2004).

La prueba de fotocatalisis se evaluó utilizando el fenómeno de fotodegradación de una solución azul de metileno (0.0035M). Esta consiste en sumergir en un beaker, que contenga esta solución, el sustrato con su respectivo recubrimiento, a analizar e irradiarlo con una longitud de onda de 365 nm, 150 mW/cm². Al cabo de 5 minutos, se retiró el recubrimiento y se llenó una celda de cuarzo con esta última solución, se colocó en el espectrofotómetro y se obtuvo el respectivo espectro de absorción. En la figura 6.11 se ilustra el esquema utilizado para realizar el ensayo de fotodegradación.

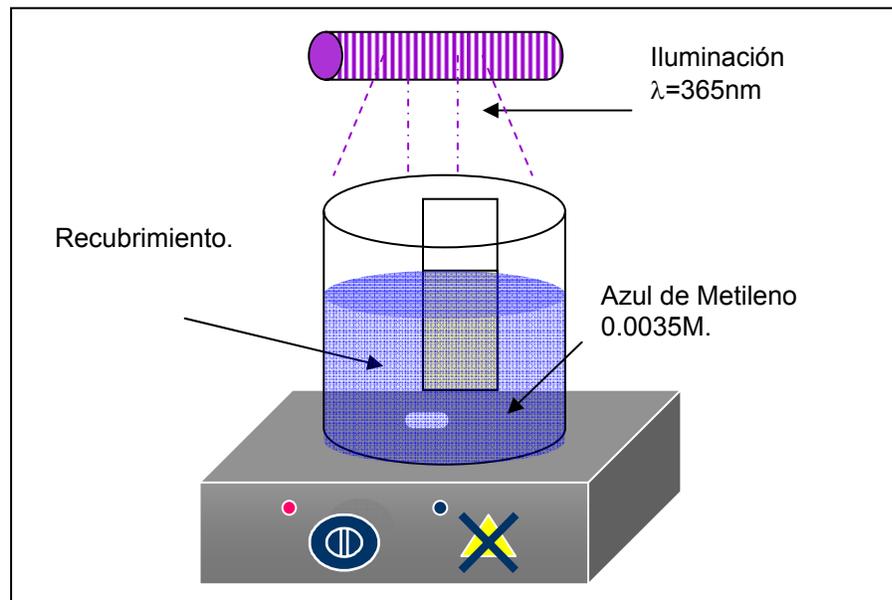


Figura 6.13. Montaje experimental para realizar el ensayo de fotodegradación.

Una vez tomado el espectro, se vació la solución dentro del beaker y se volvió a sumergir el recubrimiento dentro de éste; el proceso se repitió cada 5 minutos. El análisis de absorbancia, por parte de la solución, se realizó en el rango de 200 y 1000 nm de longitud de onda. Con los datos de absorbancia obtenidos, se graficó el valor máximo de absorbancia del azul de metileno, ubicado en 665nm, en función del tiempo de

exposición, y del comportamiento de esta banda se determino la tendencia general de cada uno de los sistemas estudiados para favorecer reacciones de fotodegradación.

CAPITULO 7: RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

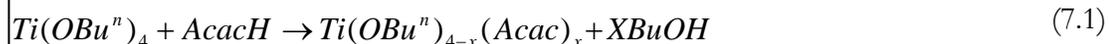
7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

7.1. CONFORMACIÓN DE LOS SOLES DE TiO_2 Y TiO_2-SiO_2

Para la conformación de las películas de TiO_2 y TiO_2-SiO_2 , con propiedades ópticas, se requiere inicialmente obtener un sol estable, estudiar su evolución, y determinar las condiciones óptimas de viscosidad del sistema, y de funcionamiento del equipo, para depositar el gel sobre los sustratos utilizando el método de inmersión. A continuación se mencionan los resultados más importantes obtenidos al estudiar la conformación de los soles estables a utilizar en este trabajo. Los sistemas estudiados se indican en las tablas 6.3 y 6.4.

7.1.1. Espectroscopia infrarroja, FTIR. Esta técnica espectroscópica permite conocer los grupos funcionales presentes en el sistema y por lo tanto se utilizó para seguir la evolución de las reacciones de hidrólisis y condensación que conducen a la formación del gel.

7.1.1.1. Soles de TiO_2 . La adición del AcacH al sistema TBT- alcohol- H_2O permitió reducir la velocidad de hidrólisis del alcóxido de titanio y evitó la formación de un precipitado en la solución. La reacción que ocurre entre el TBT y la AcacH se puede expresar de la siguiente manera (**Rodríguez Páez J. E. et. al.** 2004):



favoreciéndose la formación de un nuevo complejo de titanio más estable.

Los sistemas con relaciones $[Ti/Acac]$ de 1/1 y 2/1 no presentaron precipitación, mientras que en el sistema con $r_c = 1/2$ un precipitado apareció a los cuatro días de su preparación indicando que, aunque el Acac redujo la velocidad de hidrólisis del TBT, la cantidad que se adicionó de acomplejante alteró las reacciones que ocurren al interior del

sistema y no evitó la formación de precipitado. En general, la hidrólisis y condensación de los alcóxidos de titanio son controlados, principalmente, por dos parámetros: la concentración de los reactivos de partida y la razón de hidrólisis ($r_w = [H_2O/Ti]$) (Pierre A. C. 2002). Esos dos factores no solo modifican las velocidades de las reacciones sino que también cambian el grado de hidrólisis que alcanzan los complejos que se forman en el sistema. Por otro lado, dependiendo de la relación molar $[Ti/Acac]$, se observan cambios de coloración en el sistema desde una suave tonalidad amarilla, para una alta concentración de titanio frente al AcacH, a un amarillo intenso para sistemas con baja concentración de titanio; la coloración que adquieren las suspensiones coloidales se puede deber a la transferencia de carga del ligando Acac al ión Ti^{4+} (Livage J. 1986). Además se pudo apreciar, en los diferentes sistemas, un cambio de coloración durante el envejecimiento, observándose un incremento de la intensidad de la tonalidad amarilla. Estas observaciones motivaron el uso de la espectroscopia UV-visible para conocer las posibles transiciones electrónicas que ocurrirían en el sistema, resultados que se indicarán mas adelante.

En la figura 7.1 se muestran los espectros FTIR correspondiente a las diferentes concentraciones de $Ti/Acac$ tomados el primer día de la conformación del sol. No hay indicio de Acac libre en el sistema ya que no aparece su banda típica a 1620 cm^{-1} . Las bandas a 2962 , 2931 y 2870 cm^{-1} corresponden a los modos vibracionales de los grupos alifáticos CH_2 y CH_3 del precursor de titanio, presentándose una mejor definición de estas bandas en la muestra con mayor concentración de este catión lo que indica que hace falta acetilacetona para acomplejarlo totalmente.

Las bandas a 1034 cm^{-1} y 1126 cm^{-1} pueden asignarse a ligandos terminales (OBut) y tipo puente, respectivamente (Sánchez C. et. al. 1988; Téllez L. et. al. 2004); estas bandas presentan una variación relativa de la intensidad cuando el sistema tiene más titanio, haciéndose más pequeña la banda a 1034 cm^{-1} y aumentando la ubicada 1126 cm^{-1} al incrementarse el valor de r_c . Adicionalmente, la banda de 1126 cm^{-1} , inicialmente asociada al enlace Ti-O-C, también da información sobre el avance de la reacción de hidrólisis del TBT (Téllez L. et. al. 2004).

Las bandas a 1589 cm^{-1} y 1527 cm^{-1} se pueden asignar a grupos del Acac enlazados al titanio, concretamente a los modos $\nu(C-O)$ y $\nu(C-C)$; al $\nu(Ti-O(AcacH))$ se le puede

asociar la banda a 440 cm^{-1} (Klein L. C. 1988). Otras bandas relevantes que pueden corresponder al complejo titanio-Acac, que se forma en el sistema según la reacción 7.1, son las siguientes: la banda ubicada a $\sim 1427\text{ cm}^{-1}$ corresponde al modo vibracional (CH) y (C-C); la banda 1379 cm^{-1} al $\delta_s(\text{CH}_3)$; la ubicada a $\sim 926\text{ cm}^{-1}$ correspondiente a los modos $\nu(\text{C-O}) + \nu(\text{C-C})$ y la banda a 656 cm^{-1} se puede asociar a los modos $\nu(\text{C-CH}_3) +$ la deformación del anillo + $\nu(\text{Ti-O})$ (Rodríguez Paéz J. E. et. al. 2004); esta última banda aumenta en intensidad al aumentar la concentración de acetilacetona, como era de esperar por la información que contiene.

En el sistema con $r_c=1/2$ se presenta una banda bien definida a 818 cm^{-1} , que se puede asociar a modos vibracionales de grupos hidroxilo, producto de las reacciones de hidrólisis del sistema (Peña-Alonso R. et. al. 2005). En los sistemas $r_c=1/1$ y $r_c=2/1$, la banda ancha entre $900\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ se puede asociar a la vibración de complejos Ti-O-Ti, producto de la reacción de condensación (Rodríguez Paéz, J. et. al. 2004).

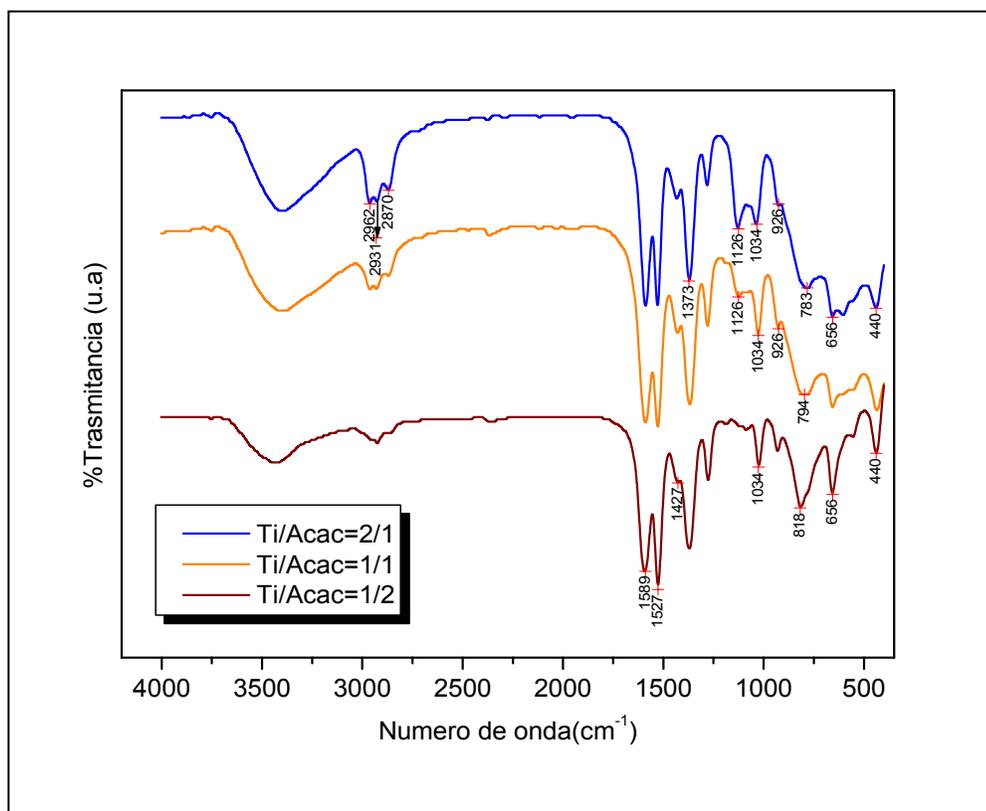


Figura 7.1. Espectros FTIR correspondientes a muestras con diferentes relación $r_c=[\text{Ti}/\text{Acac}]$ tomados al realizar la mezcla de los precursores con los solventes (día 1).

Para conocer lo que ocurre en los soles de titanio durante su envejecimiento, por varios minutos (1440 minutos), se tomaron muestras a diferentes instantes y se obtuvieron los espectros IR de los mismos; en la figura 7.2 se muestran los resultados para soles con diferente relación Ti/Acac, poniendo especial atención al rango entre 2000 y 400 cm^{-1} que es la región donde se observan los mayores cambios, ya que allí se ubican las bandas de mayor interés para el presente estudio porque ellas se asocian a enlaces con el Ti^{4+} . Estas variaciones realmente no son tan notorias, figura 7.2, lo que indica que el sistema es bastante estable. El doblete asociado a los ligandos Acac, bandas alrededor de 1500 cm^{-1} , es visible durante todo el proceso (figura 7.2). Además se observa una banda entre 900 y 700 cm^{-1} más ancha para la muestra con relación $r_c=1/1$; esta banda puede corresponder a la envolvente del espectro fonónico debido a los enlaces Ti-O-Ti en una red de óxido de titanio (Socrátes G., 1994). Por otro lado, la presencia de grupos butoxi ligados al Ti, se evidencia aún en los sistemas con $r_c=1/2$ y $2/1$, por la existencia de la banda a 1088 cm^{-1} (Tellez L. et. al. 2004).

La hidrólisis del nuevo complejo de titanio es muy lenta porque los grupos acomplejantes se enlazan fuertemente al titanio y por lo tanto es difícil su remoción (Rodríguez J. E. et. al. 2004); los ligandos acomplejantes se comportan como grupos funcionales terminales (Livage J. 1994).

En la figura 7.3 se indican los espectros FTIR obtenidos para soles con relación [Ti/Acac]: [1/1], considerando su envejecimiento durante varios días. El sistema fue transparente durante todo el tiempo de estudio y no se formó ningún precipitado; esto indica que los ligandos Acac cumplen su función de reducir la velocidad de hidrólisis del Ti^{4+} y no se pueden remover tan fácilmente. Como lo indican otros autores (Sánchez C. et. al. 1988, Livage J. 1994), es posible obtener geles de este sistema en presencia de agua tal que el diámetro hidrodinámico de las partículas coloidales que se forman se incrementa de 2 a 40 nm durante la hidrólisis de la suspensión, tamaño de partícula mucho menor que el de las partículas que se obtienen al no adicionar AcacH al sistema. Esto indica que el ligando Acac previene la condensación, lo que permite controlar esta reacción a través del acomplejamiento y la hidrólisis de las especies químicas (Rodríguez J. E. et. al. 2004; Livage J. 1994), favoreciéndose la estabilidad por varios días de los soles conformados, condición necesaria para el uso tecnológico de los mismos.

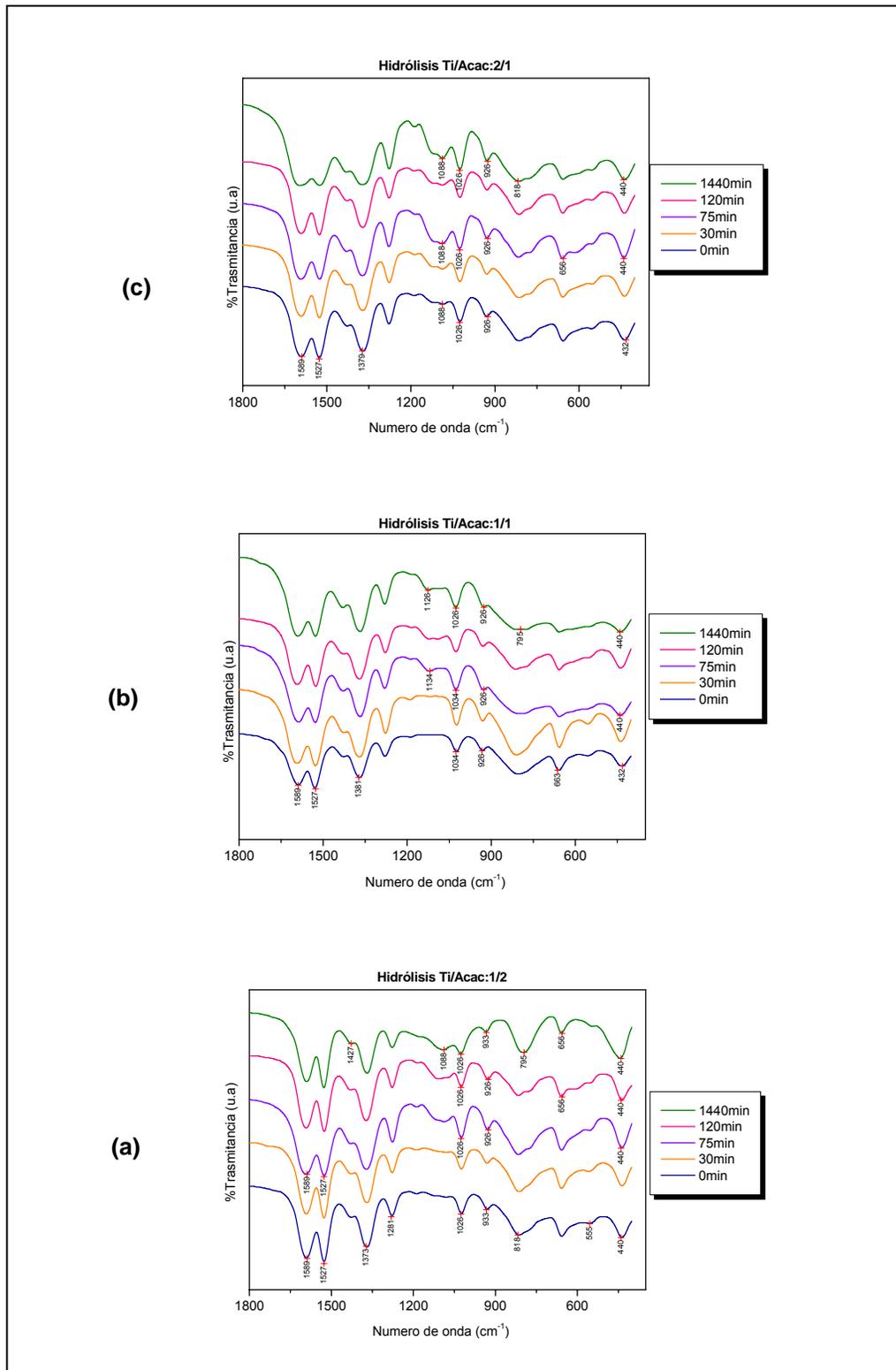


Figura 7.2. Espectros FTIR que indican la evolución de los soles en los primeros minutos de envejecimiento, en sistemas con relación [Ti/Acac] de: (a) [1/2], (b) [1/1] y (c) [2/1].

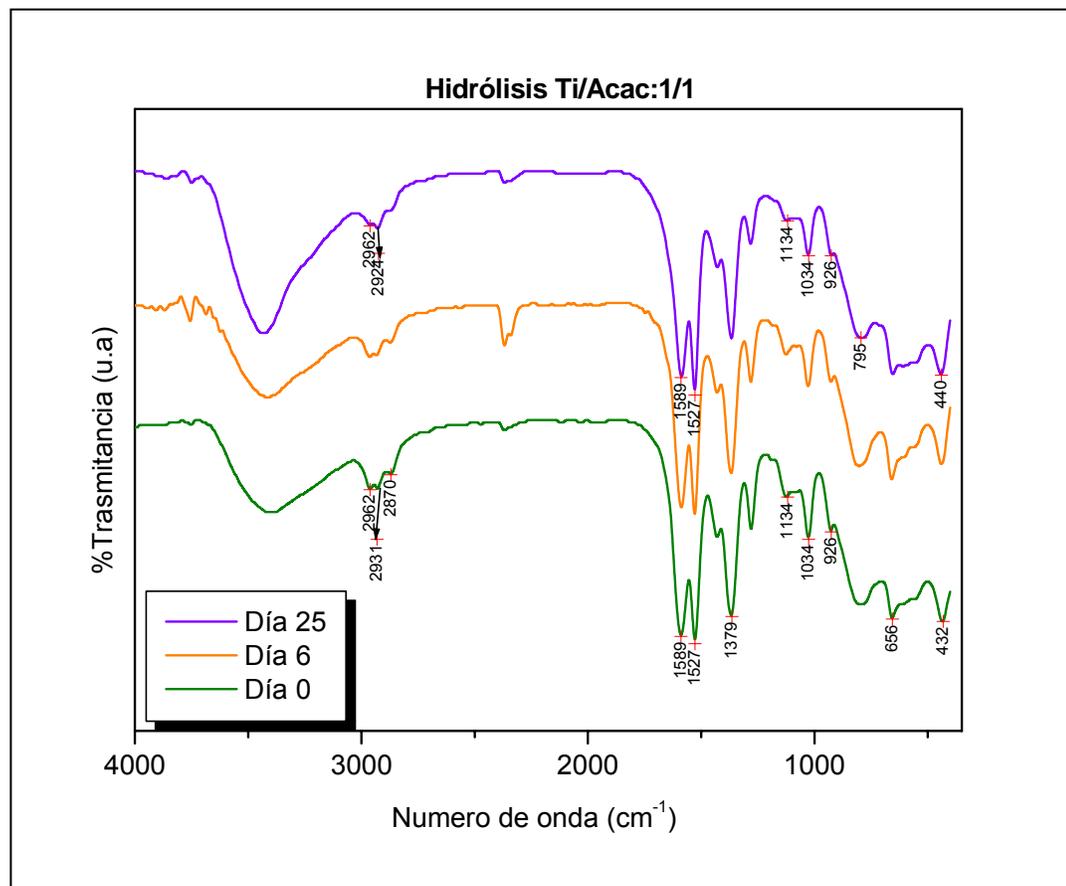
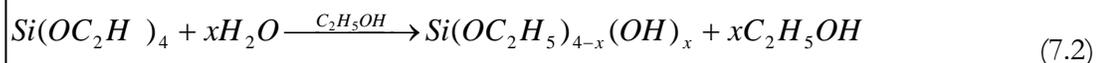


Figura 7.3. Espectros FTIR que indican como evoluciona el sol [Ti/Acac]: [1/1] al dejarlo envejecer varios días.

7.1.1.2. Soles de TiO_2 - SiO_2 . Para estudiar el sistema titania-sílice es necesario considerar tanto el comportamiento del sol de Ti, que contiene TBT, AcacH, EtOH y agua (analizado anteriormente), como el de sílice para tener una idea de lo que ocurre en su interior. En este último, la reacción de hidrólisis que ocurre cuando el TEOS, precursor de silicio, y el agua se mezclan en un solvente común, por ejemplo en alcohol etílico, se puede expresar de la siguiente manera (**González Hernández J. et. al.** 2000):



generándose grupos silanoles, Si-OH, como producto intermedio de la reacción. Formados estos complejos hidratados de silicio, el proceso de condensación comienza a

desarrollarse y ocurre entre dos silanoles, o un silanol y un grupo (Si-OC₂H₅), formándose un puente oxo del tipo siloxano, Si-O-Si; en esta etapa se puede producir agua o etanol. De esta manera se favorece un nuevo complejo de sílice el cual se puede combinar con el sol de titanio.

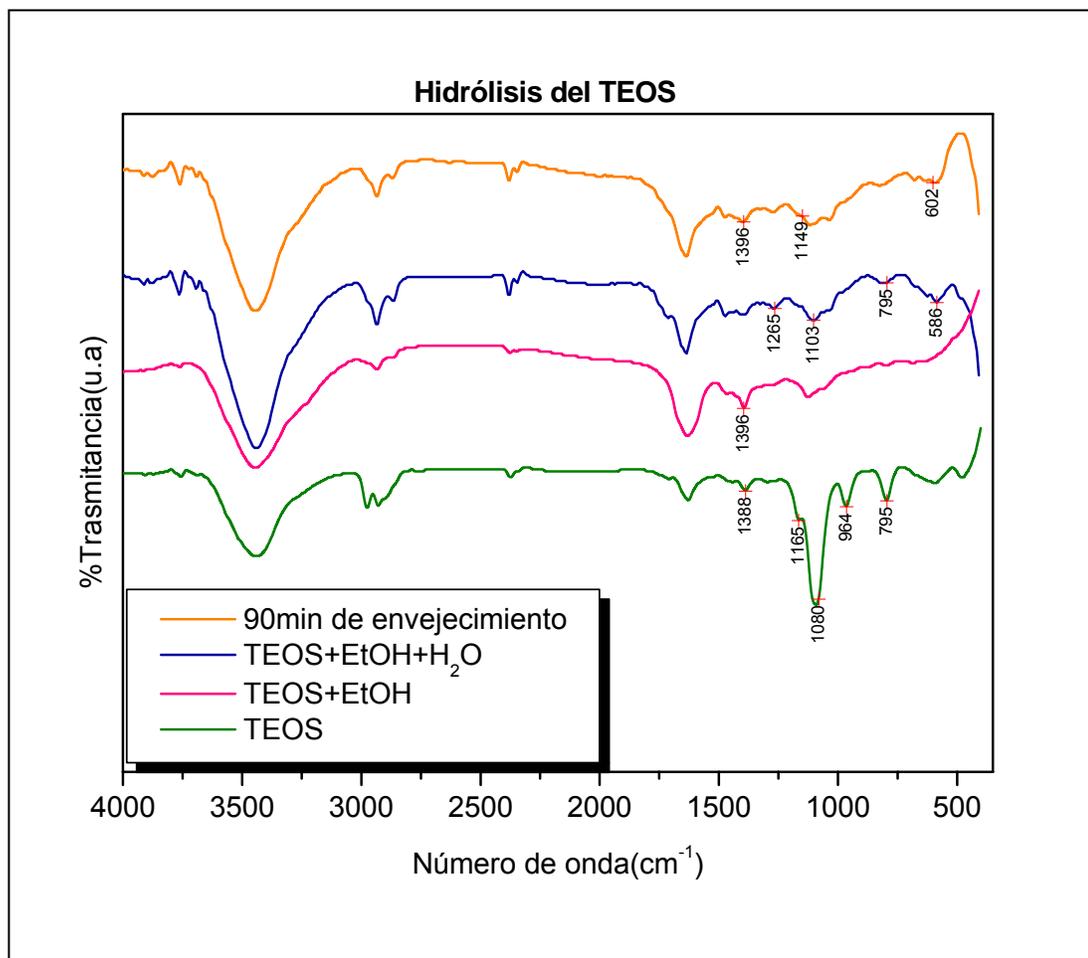


Figura 7.4. Espectros FTIR que indican como evoluciona el sol de TEOS en los primeros minutos de conformación.

La figura 7.4 muestra los espectros de IR correspondientes a la hidrólisis del TEOS. Se observa en el espectro, una rápida disminución de la intensidad de las bandas asociadas al TEOS a 795, 964, 1080 y 1165 cm⁻¹ (Velasco M. J. 1999), al mismo tiempo que empieza a hacerse evidente la banda a 1396 cm⁻¹ que se puede deber a un aumento en estructuras lineales o tipo cadena de Si-O-Si en el sistema (González Hernández J. et al. 2000). La banda a 1103 cm⁻¹ está relacionada con vibraciones asimétricas

entrecruzadas Si-O-Si (Peña-Alonso R. et. al. 2005). La banda a 600 cm^{-1} estaría relacionada con la presencia de oligosilsesquioxanos, enlaces tridimensionales o lineales, formados por grupos Si-O-Si, tras la condensación de grupos Si-OH (González Hernández J. et. al. 2006). La condensación ocurre simultáneamente con el desarrollo de las reacciones de hidrólisis en la solución.

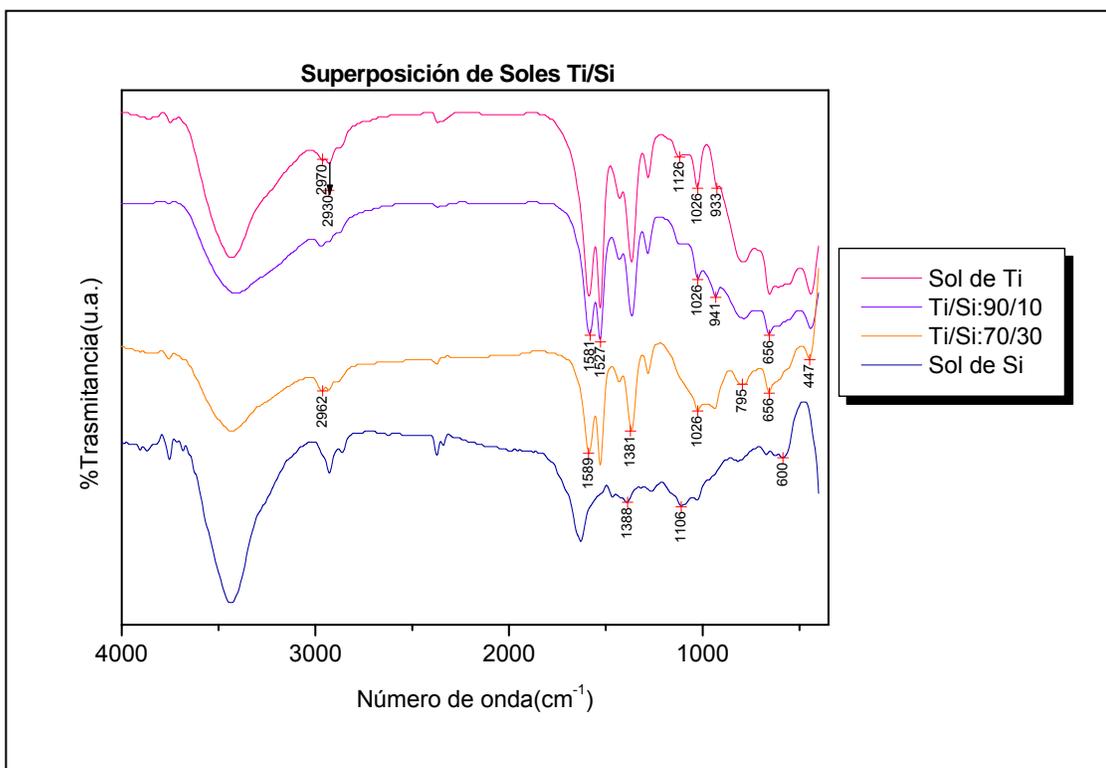


Figura 7.5. Espectros FTIR del sistema titania-sílice con diferentes relaciones de los precursores

La figura 7.5 muestra los espectros de FTIR de los soles de titania-sílice con diferente relación [Ti/Si]. Las bandas relacionadas con el TEOS (795 , 964 , 1080 y 1165 cm^{-1}) no son evidentes en el sol de titania-sílice. Por el contrario, se hace evidente la formación de grupos funcionales del tipo Si-O-Ti, enlace al que se le puede asociar la banda a $\sim 941\text{ cm}^{-1}$ (Peña-Alonso R. et. al. 2005); esta nueva banda es más notoria en la solución que contiene mayor concentración de silicio [Ti/Si]: [70/30]. Por otro lado, en el espectro del sistema [Ti/Si]: [90/10] (figura 7.5), esta presente la banda a $\sim 1126\text{ cm}^{-1}$ que es característica del TBT (precursor de Ti), lo que indica que no se han desarrollado

completamente las reacciones de hidrólisis de este compuesto. En cambio en el espectro del sistema ([Ti/Si]: [70/30]), figura 7.5 ésta banda se desvanece confirmando hidrólisis del titanio.

La incorporación de TEOS al sistema de TBT puede afectar las reacciones de hidrólisis y policondensación que ocurren normalmente en este último, ya que el TEOS también se hidrolizaría formando grupos Si-OH, los cuales se autocondensarían para estructurar enlaces Si-O-Si; por otro lado, considerando la policondensación del TBT se podrían formar enlaces Ti-O-Si. En la Tabla 7.1 se indican las bandas más importantes en los sistemas de titanio, silicio y titanio-silicio en diferentes concentraciones.

Tabla 7.1. Bandas de IR mas importantes en los sistemas TiO_2/SiO_2 .

| Sol TBT | Sol TEOS | Ti/Si: 90/10 | Ti/Si: 70/30 | Grupos Funcionales |
|---------|----------|--------------|--------------|--------------------|
| 440 | - | - | - | Ti-O(Acac) |
| - | 600 | - | 609 | Si-O-Si |
| 656 | - | 656 | - | Ti-Acac |
| - | 796 | - | - | Si-O-Si |
| 900-700 | - | - | - | Ti-O-Ti |
| 926 | - | - | - | Ti-Acac |
| - | - | 933 | 941 | Ti-O-Si |
| - | 965 | - | - | Si-OH |
| 1034 | - | 1026 | 1026 | Ti(OBu) |
| - | 1080 | - | - | Si-O-C |
| 1084 | - | - | - | Ti(OBu) |
| - | - | - | 1090 | SiO ₂ |
| - | 1106 | - | - | Si-O-C |
| 1126 | - | 1126 | - | Ti-OH |
| - | 1148 | - | - | Si-O-Si |
| - | 1170 | - | - | Si-O-C |
| - | - | 1192 | - | Si-O-Si |
| - | 1265 | - | - | Si-C |
| - | >1300 | - | - | Si-O-Si |
| 1379 | - | - | - | Ti-Acac |
| 1425 | - | - | - | Ti-Acac |
| 1465 | - | - | - | Ti(OBu) |
| 1530 | - | 1530 | 1527 | Ti-Acac |
| 1587 | - | 1587 | 1589 | Ti-Acac |
| 2870 | - | 2870 | 2870 | Ti(OBu) |
| 2930 | - | 2930 | 2930 | Ti(OBu) |
| 2960 | - | 2960 | 2962 | Ti(OBu) |

La figura 7.6 ilustra los espectros FTIR de muestras obtenidas durante los primeros 45 minutos de evolución del sistema TiO_2/SiO_2 para relación 90/10. La alta proporción de

TBT en el sistema se hace evidente por la presencia de bandas características de este precursor que permanecen durante el transcurso de la reacción; así, por ejemplo, las bandas a 1581 y 1527 cm^{-1} , relacionadas con la vibración de enlaces Ti-Acac, y las bandas a 2971, 2930, 2870 y 1026 cm^{-1} relacionadas con grupos butoxi que aún se encuentran unidos al titanio. Sin embargo, la introducción de TEOS al sistema se evidencia por la aparición de una banda ubicada a 933 cm^{-1} que se puede asociar a los enlaces Ti-O-Si (Peña-Alonso R. et. al. 2005). Por otro lado, se presentan cambios en la subregión espectral 900-700 cm^{-1} , relacionada con enlaces Ti-O-Ti, la cual a medida que avanzan las reacciones al interior de la mezcla pierde definición (Socrátes. G. 1994).

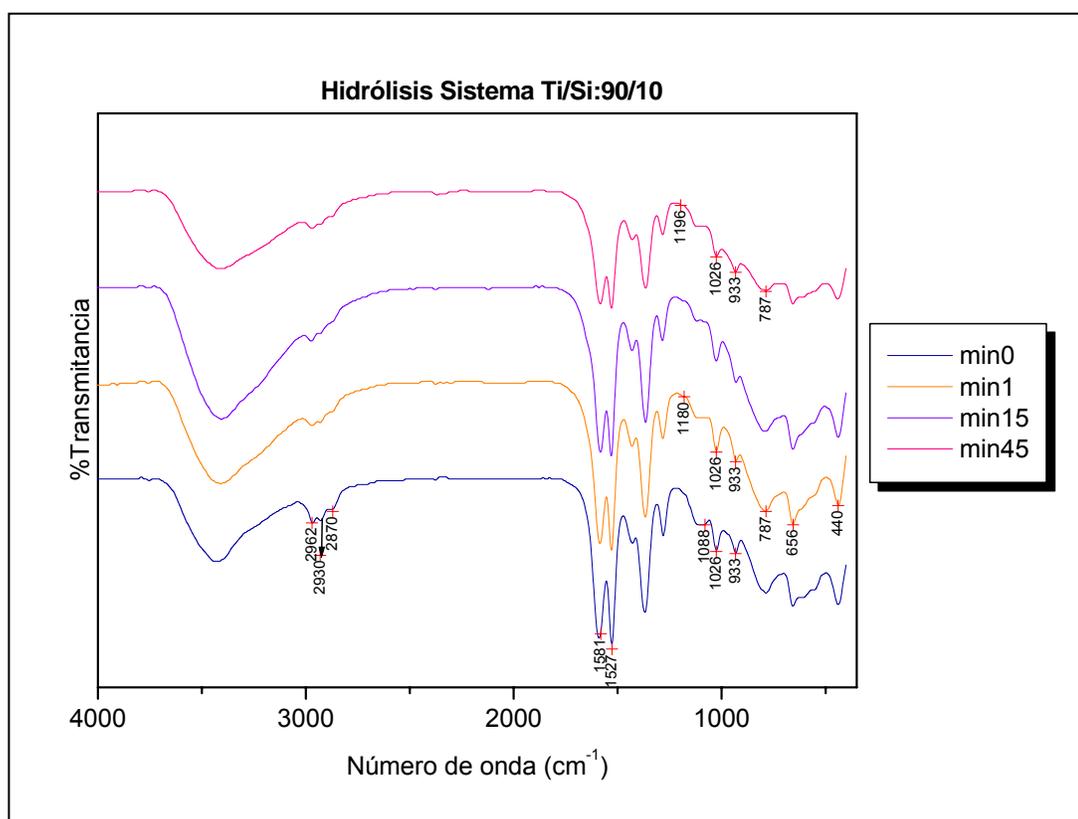


Figura 7.6. Espectros FTIR del sistema [Ti/Si]: [90/10] correspondiente a muestras de los primeros minutos de conformación del sistema.

La presencia de un pequeño hombro en 1182 cm^{-1} al minuto 1 (figura 7.6), que en el transcurso de la reacción se desplaza a 1196 cm^{-1} , está relacionada con la reacciones de condensación de las especies Si-OH (Velasco M. J. 1999). La banda a 1088 cm^{-1} , asociada con el etanol producto de la hidrólisis del TEOS (Peña Alonso R. et. al. 2005), desaparece al 1min de la reacción.

Considerando los resultados de FTIR para este sistema, el ambiente coordinativo del titanio sería tal que formaría especies condensadas Ti-O-Ti, especies copolimerizadas Ti-O-Si, y estaría ligado a los grupos butoxi y Acac.

En la figura 7.7 se muestran los espectros FTIR para el sistema [Ti/Si]: [70/30]. Algunas de las bandas que se observan en el espectro IR, correspondiente al sol recién conformado denominado día 0 (figura 7.7), tienden a desaparecer a los pocos días (figura 7.7-día 5). Entre estas bandas está la ubicada a $\sim 1090\text{ cm}^{-1}$, banda característica del SiO_2 y la banda a 609 cm^{-1} . Los espectros tomados a soles envejecidos, figura 7.7 día 9 y 19, son similares al del día 5, figura 7.7, indicando que el sistema adquiere una condición de estabilidad. En todos los espectros es evidente la banda a 933 cm^{-1} indicando que desde el inicio del proceso de envejecimiento del sistema se forma el enlace Ti-O-Si.

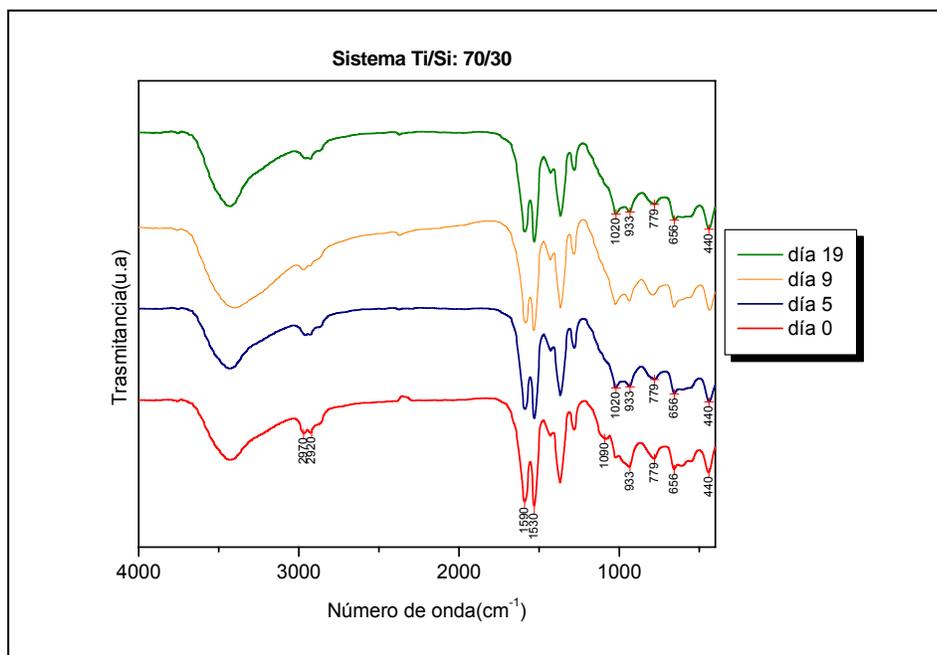


Figura 7.7. Espectros FTIR correspondientes al sistema [Ti/Si]: [70/30], considerando el envejecimiento que experimenta en varios días.

Para analizar lo que sucede en los soles de titanía-sílice [Ti/Si]: [70/30], durante los primeros minutos de avance de las reacciones de hidrólisis y condensación, se tomaron espectros FTIR a diferentes tiempos. En la figura 7.8 se muestran los espectros obtenidos. Las bandas ubicadas a $\sim 1120\text{ cm}^{-1}$, asignada al modo vibracional $\nu(\text{Ti-O-C})$, y $\sim 1070\text{ cm}^{-1}$, banda típica del SiO_2 , se hacen menos evidentes y la ultima se desplaza hacia un valor de número de onda mayor, 1080 cm^{-1} . Después de varios días estas bandas se hacen menos evidentes (figura 7.7).

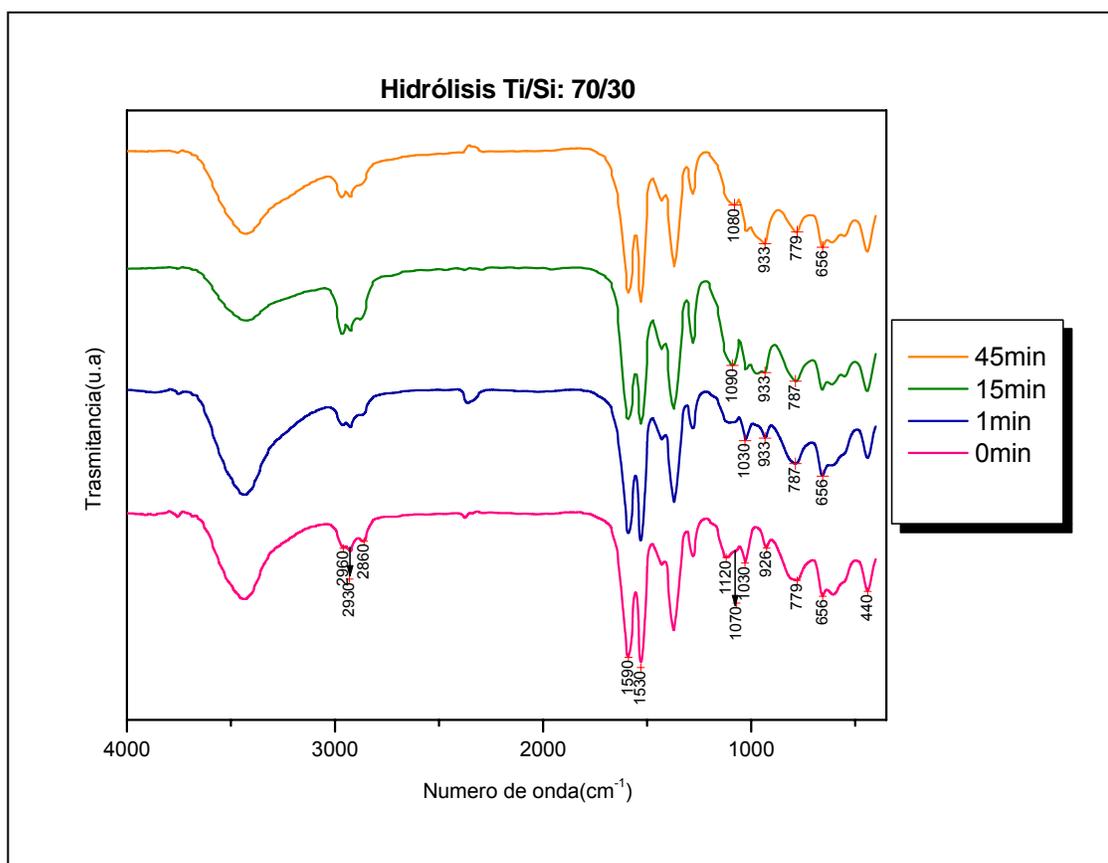


Figura 7.8. Espectros FTIR del sistema [Ti/Si]: [70/30], correspondientes a muestras tomadas de los primeros minutos de conformación.

La forma del espectro en la zona comprendida entre 933 cm^{-1} y 1030 cm^{-1} es la que más sufre variaciones con el paso del tiempo, ver figura 7.8; a partir del minuto 15 se observa una banda a 972 cm^{-1} que con el tiempo se va solapando, haciéndose menos evidente en el espectro.

7.1.2. Espectrofotometría UV- visible.

7.1.2.1. Soles de TiO_2 . Como se observa experimentalmente, dependiendo de la relación molar $[\text{Ti}/\text{Acac}]$, se hicieron evidentes cambios de coloración en el sistema desde una suave tonalidad amarilla, para una alta concentración de titanio frente a la de AcacH , hasta un amarillo intenso para sistemas con baja concentración de este catión; la coloración que adquieren las suspensiones coloidales se pueden explicar si se considera la transferencia de carga del ligando Acac al ión Ti^{4+} (Livage J., 1986). Además, se apreció en los diferentes sistemas un cambio de coloración durante el envejecimiento, observándose un aumento de la intensidad de la tonalidad amarilla. Estas observaciones motivaron el uso de la espectroscopia UV-visible para determinar las posibles transiciones electrónicas que pueden ocurrir en el sistema.

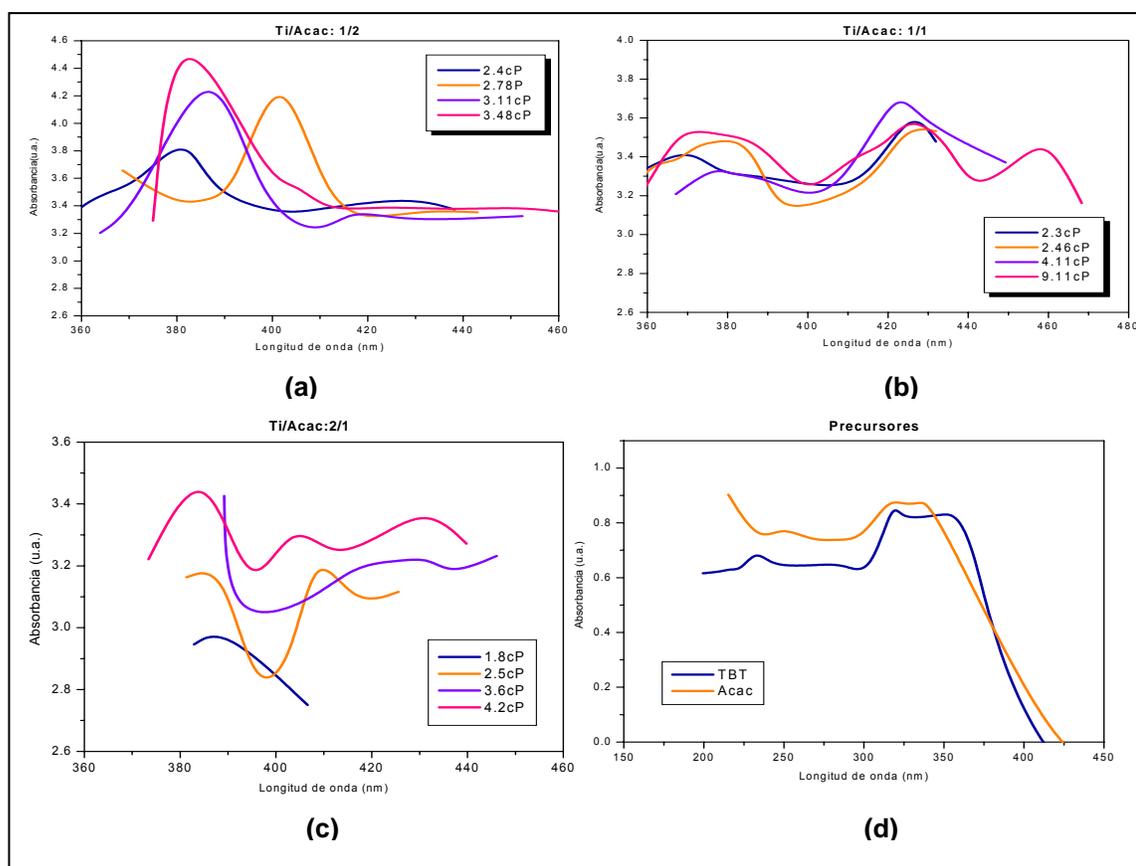


Figura 7.9. Espectros UV-Visible para diferentes relaciones $[\text{Ti}/\text{Acac}]$: (a) $[1/2]$, (b) $[1/1]$, (c) $[2/1]$ y (d) espectros de los precursores.

La figura 7.9 muestra las curvas de absorbancia óptica, en función de la longitud de onda, que presenta cada sol de titanio en la región del UV-visible. Cabe aclarar que la escala en las figuras 7.9(a), 7.9(b), y 7.9(c) se ha reducido considerando los máximos que se presentan en las curvas. En los espectros se aprecia un incremento de la absorbancia del sistema al aumentar su viscosidad, y la concentración del AcacH, comportamiento que se puede justificar considerando que en el interior del sol se está conformando una estructura más definida al aumentar la viscosidad, esto debido a:

- Aumento de los enlaces Ti-O-Ti por el desarrollo de las reacciones de policondensación.
- Presencia de nuevos complejos producto de las reacciones de hidrólisis y condensación.
- Transferencia de carga entre el AcacH y el Ti^{4+} .

Además, para cada viscosidad, la curva de absorbancia presenta una banda de máxima intensidad a una longitud de onda determinada y que es diferente para cada relación Ti/Acac; aunque para el caso de la relación 2/1 (Figura 7.9(c)) las curvas son bastante diferentes, la longitud a la que se presente el máximo absoluto está en el intervalo entre 390 y 405 nm. Para las otras relaciones Ti/Acac, el máximo absoluto se presenta a ~420 nm, relación 1/1, y a ~390 nm, relación 1/2.

Por otro lado, los espectros UV-visible del TBT y del AcacH (Figura 7.9(d)) presentan máximos absolutos de absorbancia a 318 nm y 215 nm, respectivamente. En ninguna de las curvas de las figuras 7.9(a) a 7.9(c) se presentan máximos a estos valores, es más, los máximos aparecen, principalmente, en la región entre 370 y 460 nm. Esto indica que tanto el TBT como la AcacH han reaccionado generando nuevos complejos, algunos de los cuales serían los responsables de las transiciones electrónicas que se evidencian en las curvas de la figura 7.9. Además, los cambios en los espectros de absorción deben estar muy relacionados con la estructura local que se va formando en el sol ya que las posiciones de las bandas de absorción son muy sensibles al ambiente coordinativo de los átomos y a la naturaleza del enlace (West A. R., 1984).

7.1.2.2. Soles de TiO_2 - SiO_2 . En los espectros UV-Visibles tomados a soles a los que se adicionó silicio se observa como, en la medida en que transcurre el envejecimiento de los sistemas, el rango de absorción aumenta: para el sistema $[\text{Ti}/\text{Si}]$: $[90/10]$ (figura 7.10(a)), este rango aumenta de 419 nm, para una viscosidad de 2.2 cP, a 430 nm para viscosidad de 3.4 cP. Visualmente se observa un cambio en la tonalidad del sol, que se puede justificar utilizando los mismos argumentos que se emplearon para justificar las variaciones en los sistemas Ti/Acac . A medida que aumenta la viscosidad, una banda ubicada 345 nm se empieza a definir claramente, desapareciendo sub-bandas que la acompañaban, por ejemplo la de ~ 355 nm, lo cual se puede asociar a los nuevos complejos Ti-O-Si , producto de las reacciones de hidrólisis y policondensación que ocurren dentro del sistema a medida que transcurre el tiempo de envejecimiento. El sistema, en general, presenta un comportamiento estable, ya que se presentan pocas variaciones de las bandas para las diferentes viscosidades.

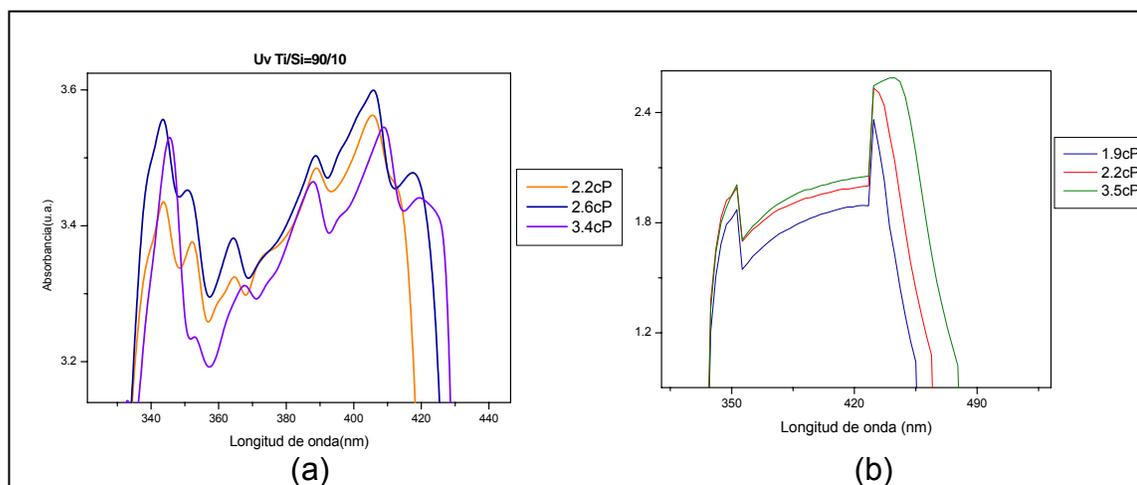


Figura 7.10. Espectros UV-visible para diferentes relaciones $[\text{Ti}/\text{Si}]$: (a) $[90/10]$ y (b) $[70/30]$.

En el sistema $[\text{Ti}/\text{Si}]$: $[70/30]$, figura 7.10(b), se observan dos bandas características de absorción a las longitudes de onda de 353 y 431 nm, las cuales incrementan su intensidad al aumentar la viscosidad; este comportamiento se puede justificar considerando el avance de las reacciones de hidrólisis y condensación, que ocurren dentro del sistema y que permiten la formación de grupos funcionales del tipo Ti-O-Si , que con el envejecimiento terminan uniéndose para formar una red tridimensional o gel. Además,

de igual forma que en los sistemas anteriores, este sol presento un cambio de coloración durante el envejecimiento. Este sistema, a diferencia del anterior ($Ti/Si = 90/10$), presento una absorción muy baja, aproximadamente de 2.6 durante el envejecimiento, debido posiblemente, a que hay una mayor concentración de silicio; para sistemas con una mayor concentración de titanio se observa mayor absorción, en este rango de longitudes de onda, y su espectro presenta varias bandas.

7.1.3. Viscosidad

7.1.3.1. Soles de TiO_2 . En la figura 7.11 se muestran las variaciones de viscosidad de los soles de titanio estudiados, en función del tiempo, para las diferentes relaciones de $Ti/AcacH$ analizadas ($r_c = 1/2, 1/1, y 2/1$). Estas curvas presentan tres regiones: en la primera, la viscosidad presenta un valor prácticamente constante y ocurre desarrolla durante las 120 horas iniciales de conformación de los soles. Este comportamiento es el resultado de las reacciones de intercambio de ligandos, ecuación 7.1, y de las primeras reacciones de hidrólisis que ocurren dentro de cada sol, donde hay que considerar el efecto del acomplexante. La segunda zona, comprendida entre las 120 y 475 horas de envejecimiento del sistema, presenta un pequeño incremento en la variación de la viscosidad dando origen a una pequeña pendiente en la curva. Esta variación puede asociarse, en parte, a la volatilización del alcohol y al incremento del desarrollo de las reacciones de hidrólisis, preámbulo para que las reacciones de policondensación ocurran en el sistema. La tercera región corresponde al inicio de la gelificación del sol y se da de manera suave para la relación $[Ti/Acac]: [1/1]$ y abrupta para las relaciones molares $1/2$ y $2/1$.

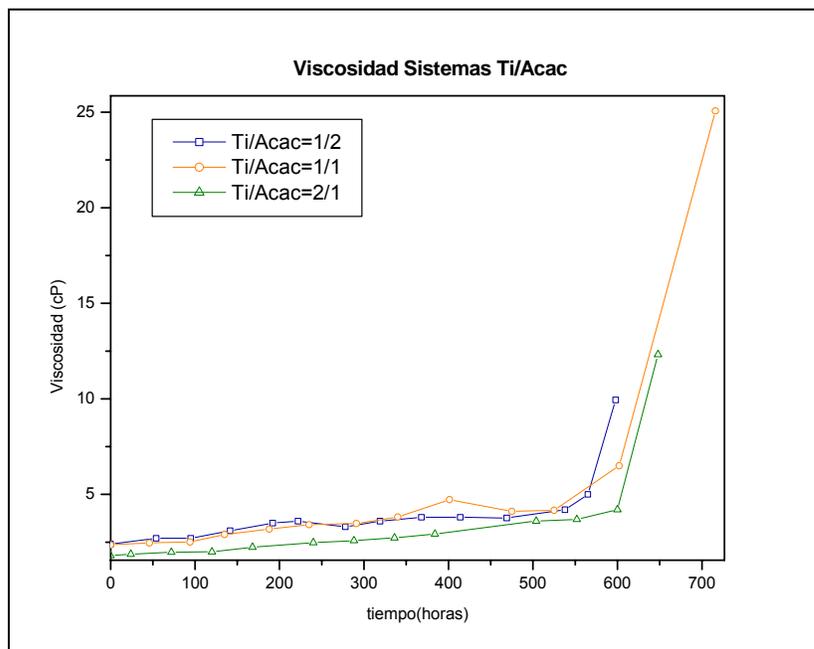


Figura 7.11. Curvas de viscosidad en función del tiempo correspondientes a soles con diferentes relaciones [Ti/Acac].

A pesar de que el TBT se hidroliza rápidamente, la adición del Acac al sistema permite que el sol gelifique entre las 500 y 600 horas (3-4 semanas) de envejecimiento; la adición del acomplejante permite almacenar el sol de titanio por varias semanas, condición favorable para su uso tecnológico..

7.1.3.2. Soles de TiO_2 - SiO_2 . La figura 7.12 muestra las curvas de variación de la viscosidad en función del tiempo para soles con diferente relación [Ti/Si]. Se observan dos regiones: la primera que corresponde a las 250 horas iniciales del proceso e indica que las reacciones de hidrólisis ocurren más rápidamente en el sistema rico en titanio, esto debido a que la cinética de hidrólisis del titanio es más rápida que la del silicio. En la segunda zona, el sistema rico en silicio es el que gelifica más rápidamente indicando que en él las reacciones de condensación ocurren más rápidamente.

Comparando las curvas de viscosidad de los soles de Ti, figura 7.11, con los de titania-sílice, figura 7.12, los primeros son más estables (entre 500 y 600 horas) que los segundos

(entre 250 y 350 horas), o sea que tardan más en gelificar y su transición de sol a gel es más abrupta.

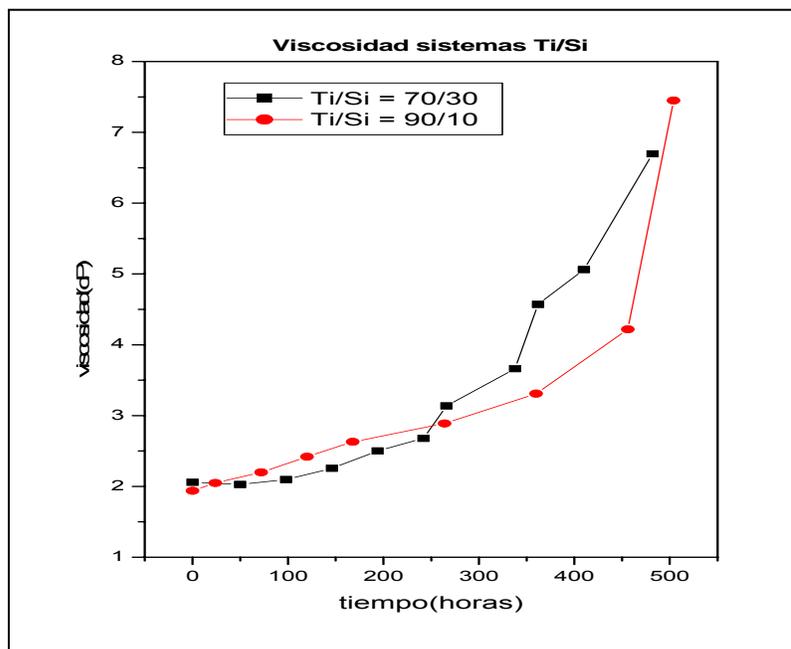


Figura 7.12. Curvas de viscosidad en función del tiempo de soles con diferentes relaciones [Ti/Si].

7.2. CONFORMACIÓN DE RECUBRIMIENTOS.

Para la conformación de recubrimientos de TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ por el método dip-coating, a partir de soles estables, fue necesario estudiar diferentes variables, entre ellas la viscosidad del sol, la naturaleza del sustrato, velocidad de inmersión y número de capas, con el fin de garantizar condiciones que permitan la reproducibilidad de la elaboración de recubrimientos con un adecuado espesor, sin fisuras y con alta homogeneidad; estas variables se analizaron, principalmente, con perfilometría y microscopía óptica.

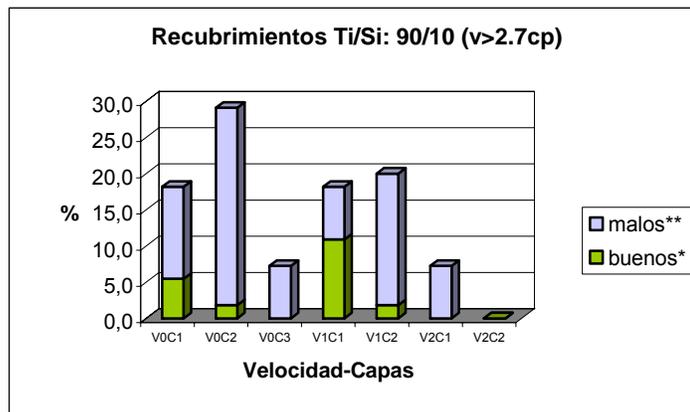
7.2.1. Viscosidad y Velocidad de inmersión-extracción. Utilizando el sistema [Ti/Si]: [90/10] se estudió la conformación de recubrimientos realizados sobre un sustrato de vidrio de 1 mm (cubreobjetos), para diferentes valores de viscosidad y con distintas velocidades de inmersión-extracción (Tabla 6.5). En la figura 7.13(a), se indica una estadística de la cantidad de recubrimientos conformados con una viscosidad ≈ 2.2 cP, donde se aprecia como con la velocidad V0 y V1 se pueden obtener recubrimientos

con 2 capas. Sin embargo, cuando se aumenta la viscosidad (>2.2 cP), al conformar dos capas los resultados no son óptimos figuras 7.13(b) y 7.13(c), y se obtienen resultados para recubrimientos de una capa empleando las velocidades V0 y V1.

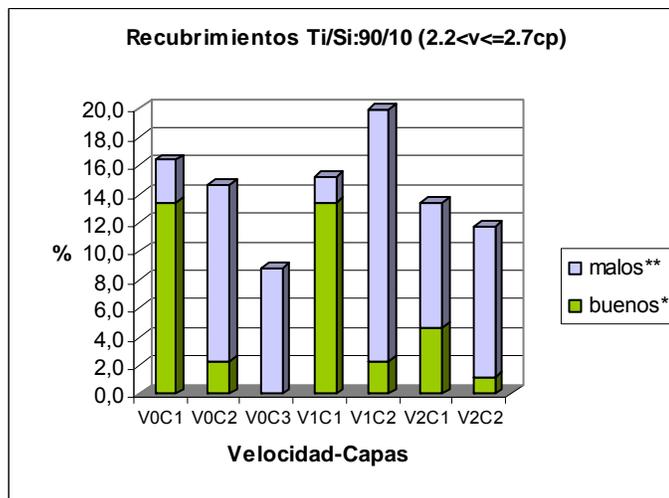
Considerando que al depositar dos capas se conforma un recubrimiento más grueso, y de acuerdo a los resultados obtenidos, se definieron como parámetros adecuados para depositar las películas una viscosidad de ≈ 2 cP y velocidad V0. Este resultado se extrapolo para los sustratos más gruesos (3 mm) y permitió obtener buenos recubrimientos (figura 7.14). En el caso de un sistema con 100% de titanio, los recubrimientos se conformaron muy bien sobre sustratos de 1 mm, utilizando valores de parámetros previamente establecidos (figura 7.15(a)); por otro lado en los sustratos de 3 mm, solo fue posible obtener adecuados recubrimientos monocapa utilizando la velocidad V0 (figura 7.15(b)).

Para los recubrimientos conformados del sistema [Ti/Si]: [70/30], figura 7.16, se dificultó la obtención de recubrimientos bicapa, a una velocidad V0; existiendo una pequeña posibilidad, de obtener las películas adecuadas, se presentó al utilizar viscosidades > 2.2 cP.

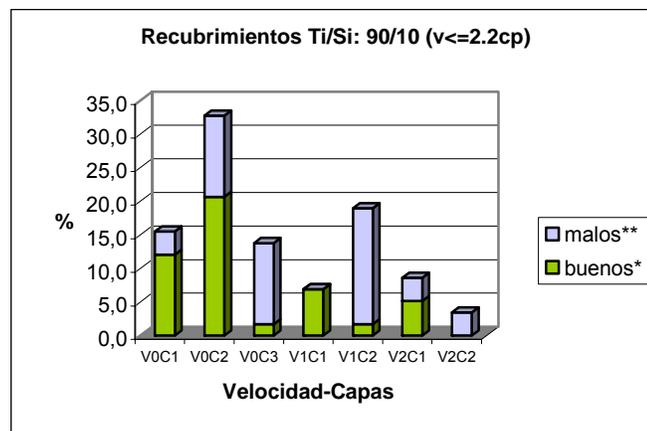
El número total de recubrimientos que se conformaron, bueno y malos fue de 658. Para obtener las películas homogéneas y uniformes, que se requerían para realizar los siguientes ensayos microestructurales y ópticos, exigió esta gran cantidad de recubrimientos debido al número de variables involucradas, el no contar con un espacio bien limpio y seco (para evitar la contaminación de películas) y la limpieza de los sustratos. Aún este tipo de estudios no están bien sistematizado por lo que el método Taguchi (**Taguchi G.**, 1984) es una eficiente herramienta, para diseñar mejor el presente experimento y obtener la información que se requiere.



(c)



(b)



(a)

Figura 7.13. Estadística del número de recubrimientos conformados con el sistema [Ti/Si]: [10/90] sobre un sustrato de vidrio de 1 mm, para valores de viscosidad de: (a) ≈ 2.2 cP, (b) $2 < \text{Viscosidad} \leq 2.7$ cP y (c) > 2.7 cP.

*. Buenos indica los recubrimientos libres de defectos. ** Malos indica los recubrimientos con defectos.

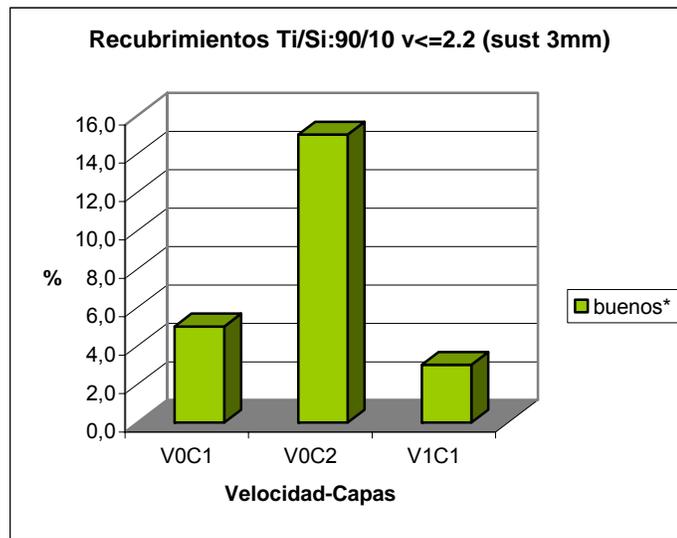


Figura 7.14. Estadística del número de recubrimientos conformados con el sistema [Ti/Si]: [90/10], sobre sustratos de vidrio de 3 mm, para una viscosidad de ≈ 2.2 cP.

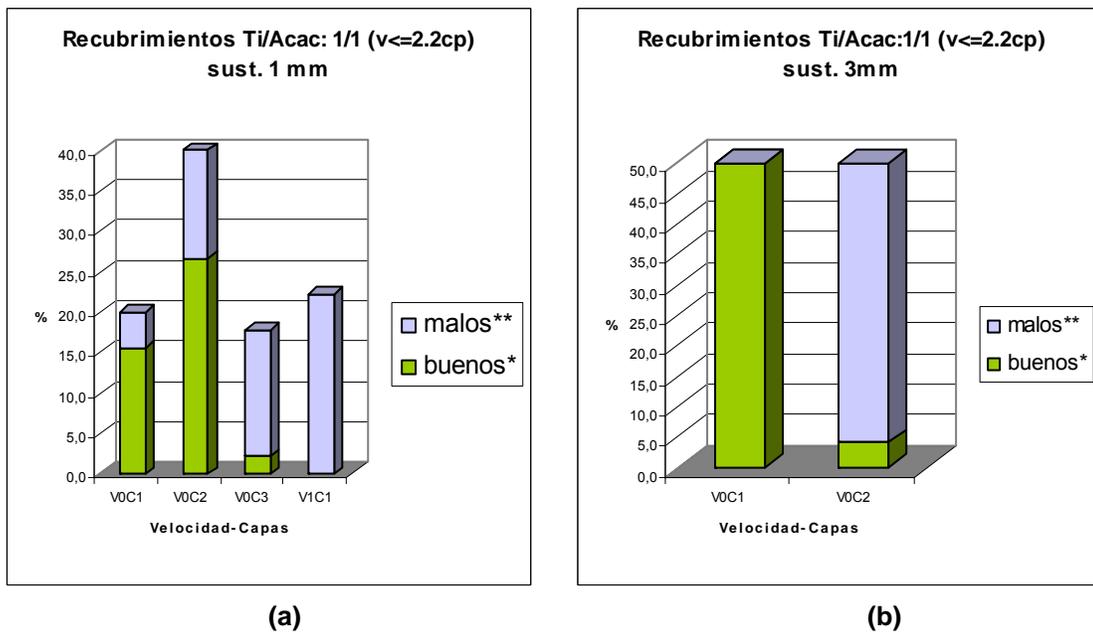
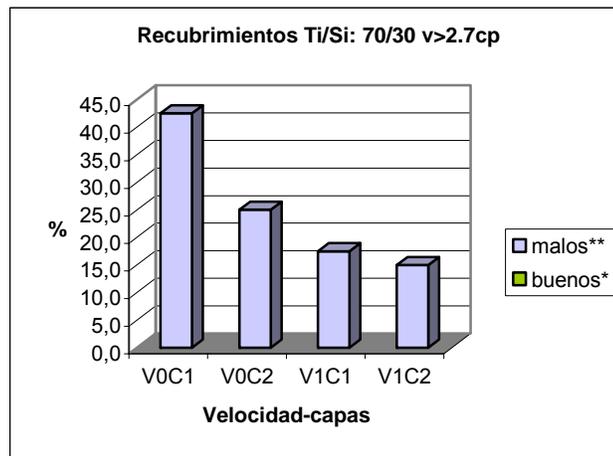
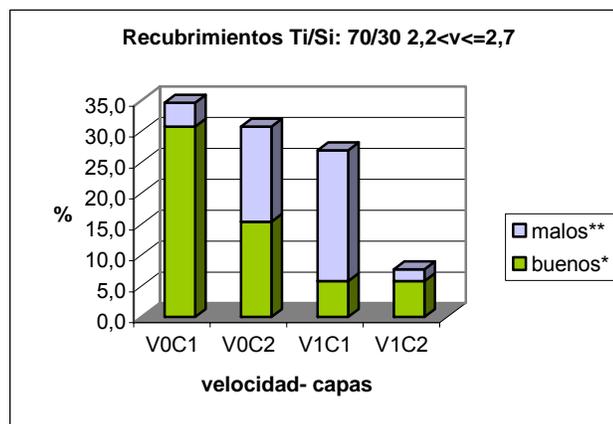


Figura 7.15. Estadística del número de recubrimientos conformados con el sistema [Ti/Acac]: [1/1], con viscosidad ≈ 2.2 cP sobre sustratos de vidrio de: (a) 1 mm y (b) 3 mm.

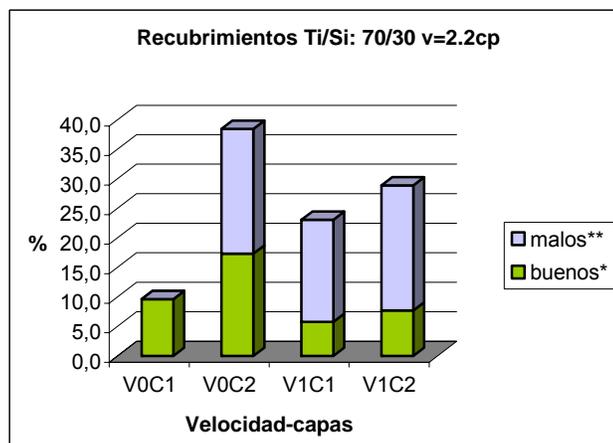
*. Buenos indica los recubrimientos libres de defectos. ** Malos indica los recubrimientos con defectos.



(c)



(b)



(a)

Figura 7.16. Estadística del número de recubrimientos conformados con el sistema [Ti/Si]: [70/30], sobre sustratos de vidrio de 1 mm, para viscosidades de: (a) ≈ 2.2 cP, (b) $2 < \text{Viscosidad} \leq 2.7$ cP y (c) < 2.7 cP.

*. Buenos indica los recubrimientos libres de defectos. ** Malos indica los recubrimientos con defectos.

7.2.2. Espesor de películas. Mediante la técnica de Perfilometría se determinó el espesor de los recubrimientos obtenidos. Debido a los defectos de borde, inherentes al método “dip coating”, y que se pueden asociar a las fuerzas viscosas de drenaje que experimenta el sustrato en el momento de salir del sol, en los extremos se presentan ciertas inhomogeneidades, tal como se observa en la figura 7.17, donde el escalón en la interfase película-sustrato no es completamente rectangular. El espesor obtenido para los recubrimientos conformados a una viscosidad del sol de 2.2 cP, con una velocidad V_0 del ascensor tanto monocapa como bicapa, y un secado a 80°C durante 30 minutos fueron de $0.024\ \mu\text{m}$ y $0.038\ \mu\text{m}$, respectivamente.

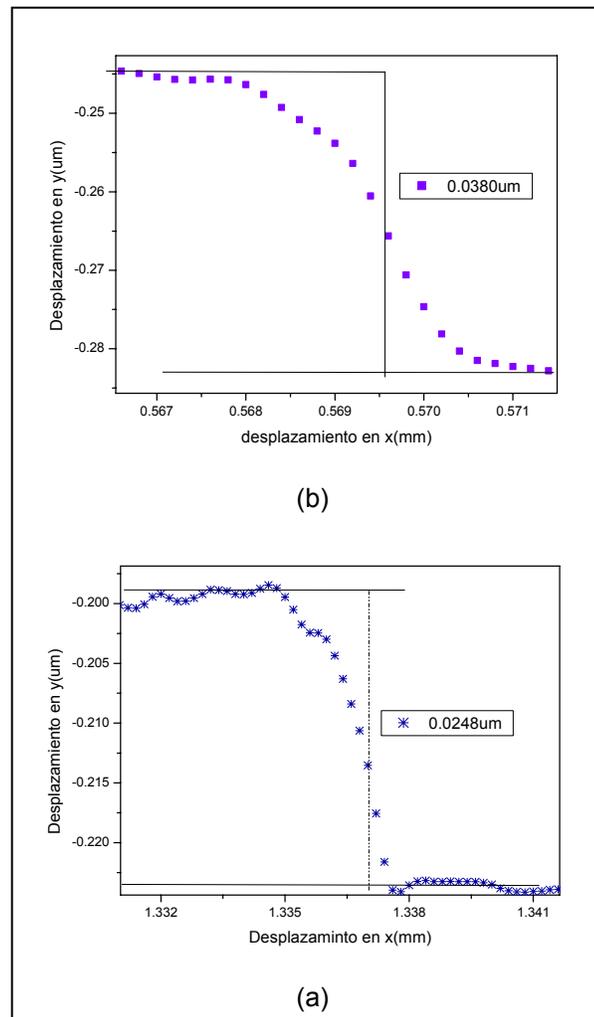


Figura 7.17. Resultados de perfilometría de recubrimientos secados a 80°C , y que fueron extraídos a velocidad V_0 , constituidos por: (a) una capa y (b) dos capas.

Cuando los recubrimientos se sometieron a tratamiento térmico, ellos presentaron una pérdida de volumen asociada a la volatilización del solvente, al desprendimiento de compuestos orgánicos presentes en el sistema y la contracción de la película como consecuencia de la sinterización de la misma; la sinterización favorece la densificación de la película y por eso se observa una disminución de su espesor. Se obtuvieron espesores de $0.016 \mu\text{m}$, para una capa, y de $0.0256 \mu\text{m}$ para dos capas (figura 7.18), al someter los recubrimientos a un tratamiento térmico de 450°C .

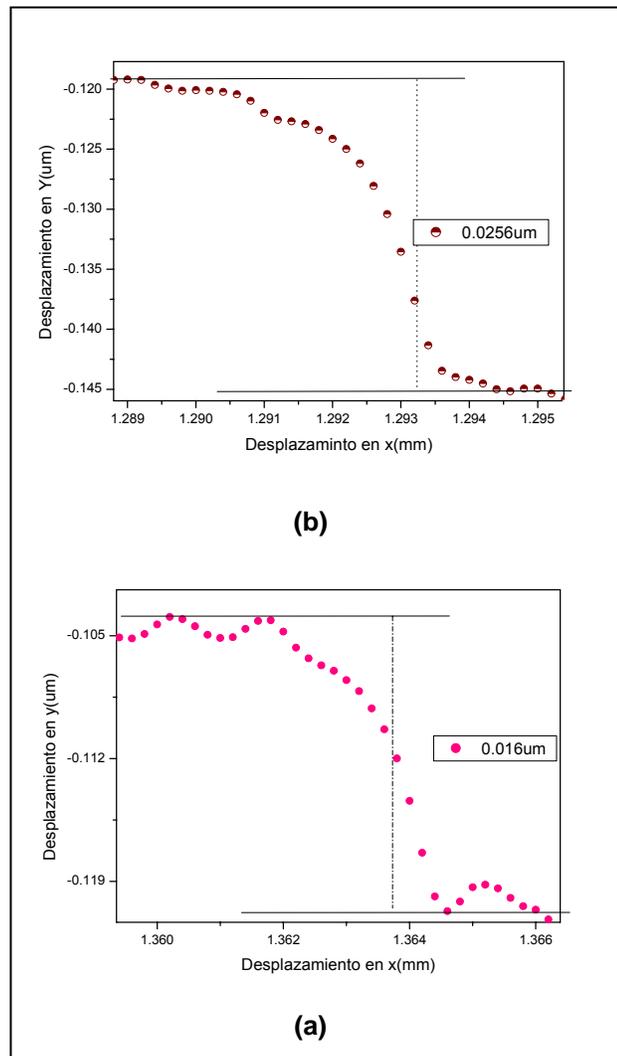


Figura 7.18. Resultados de Perfilometría de recubrimientos sometidos a un tratamiento térmico a 450°C , y conformado por: (a) una capa y (b) dos capas.

Observando los valores de espesor indicados en las figuras 7.17 y 7.18 se puede concluir que se obtienen nanoestructuras bi-dimensionales entre 15 y 40 nm, dependiendo del número de capas depositadas y del tratamiento térmico al que se someta el recubrimiento.

7.3. CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL.

7.3.1. Microscopía óptica, MO. Utilizando microscopía óptica se observaron los recubrimientos conformados, antes y después de la etapa de sinterización, para determinar la homogeneidad de las películas obtenidas y la presencia de defectos, tales como fisuras, que afectan la adherencia y por lo tanto la funcionalidad de la película, figura 7.19(a).

Los parámetros que se estudiaron durante la conformación de los recubrimientos fueron: temperatura de secado, velocidad de inmersión del sustrato, viscosidad, tipo de sustrato, concentración de titanio y tratamiento térmico, variables que hay que considerar para obtener óptimos recubrimientos.

En la figura 7.19(b) se observan unos “englobamientos” de la película al depositar una segunda capa sobre una primera que se secó a temperatura ambiente; el efecto se asemeja a la adhesión de una pintura sobre una pared húmeda por lo que fue necesario realizarle un secado previo a la capa 1, depositada inicialmente. Para garantizar la adhesión de la segunda capa se realizó un tratamiento térmico, entre capa y capa, a 350°C; los resultados obtenidos se muestran en la figura 7.19(d) donde se observan unas partículas incrustadas de tamaño desproporcional comparado con las obtenidas en la figura 7.20(b). A simple vista éste recubrimiento presenta unos pequeños puntos que lo hacen poco atractivo visualmente, si se compara con los obtenidos secando el sistema a 80°C entre capa y capa.

La técnica de inmersión y extracción permite que se generen defectos relacionados con la tensión superficial en la interfase sol-sustrato y que están asociados a un cambio de coloración de las películas. Observando a través del microscopio es evidente la existencia de pequeñas fisuras que se originarían por la diferencia entre el valor del coeficiente de dilatación del material y el del sustrato, figura 7.19(c).

Después de realizar un estudio sistemático y cuidadoso se encontró que los parámetros más adecuados para conformar recubrimientos homogéneos y sin defectos fueron: viscosidad con un valor de 2,2 cP, temperatura de secado entre capa y capa de 80° C y tratamientos térmicos a 350, 400, 450 y 500°C (dependiendo del tipo de sustrato utilizado), con una rampa de calentamiento 3° C/min. Las películas obtenidas, utilizando estas condiciones, se observan en la figuras 7.20, 7.21 y 7.22 donde se consideran recubrimientos con diferentes composiciones y sobre diferentes sustratos.

Los recubrimientos con alto contenido de titanio, [Ti/Acac]: [1/1] y [Ti/Si]: [90/10], figuras 7.20-7.21 y 7.22, que se sometieron a tratamientos térmicos, presentaron pequeñas partículas incrustadas, en forma de araña, relacionadas posiblemente con cristales de la fase anatasa del TiO₂ (Rodríguez Paéz L. 2004). Este tipo de incrustaciones se hacen más notorias cuando se emplean sustratos de 1 mm.

Los recubrimientos conformados con el sistema [Ti/Si]: [70/30], figura 7.23, se caracterizaron por presentar incrustaciones en formas poligonales, similares a trozos de vidrio, que sobresalen sobre la superficie y que estarían relacionados, posiblemente, con formas cristalinas de SiO₂. La ausencia de incrustaciones en forma de araña, como se observó en las muestras anteriores figuras 7.20, 7.21 y 7.22, hacen que este sistema no sea tan eficiente en el proceso de autolimpieza, tal como se indicará más adelante.

Observando las fotografías de la figura 7.20 hasta la figura 7.23 se puede concluir que las películas conformadas son uniformes y libres de defectos macroscópicos por lo tanto aptas para estudiar su funcionalidad, concretamente sus propiedades ópticas

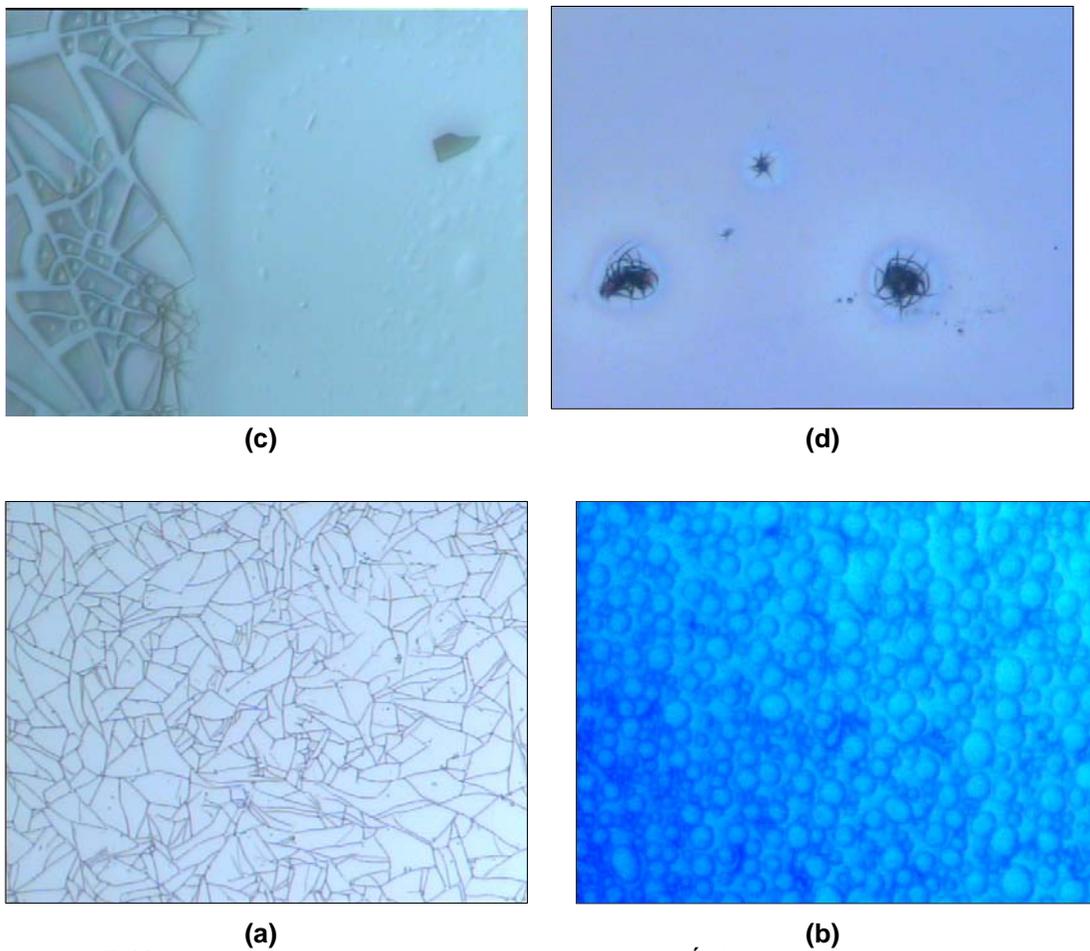


Figura 7.19. Fotografías obtenidas con Microscopia Óptica de las superficies de las muestras y que indican: (a) presencia de fisuras, (b) falta de secado, (c) defectos en los bordes y (d) efecto del tratamiento térmico de 350°C entre capa y capa.

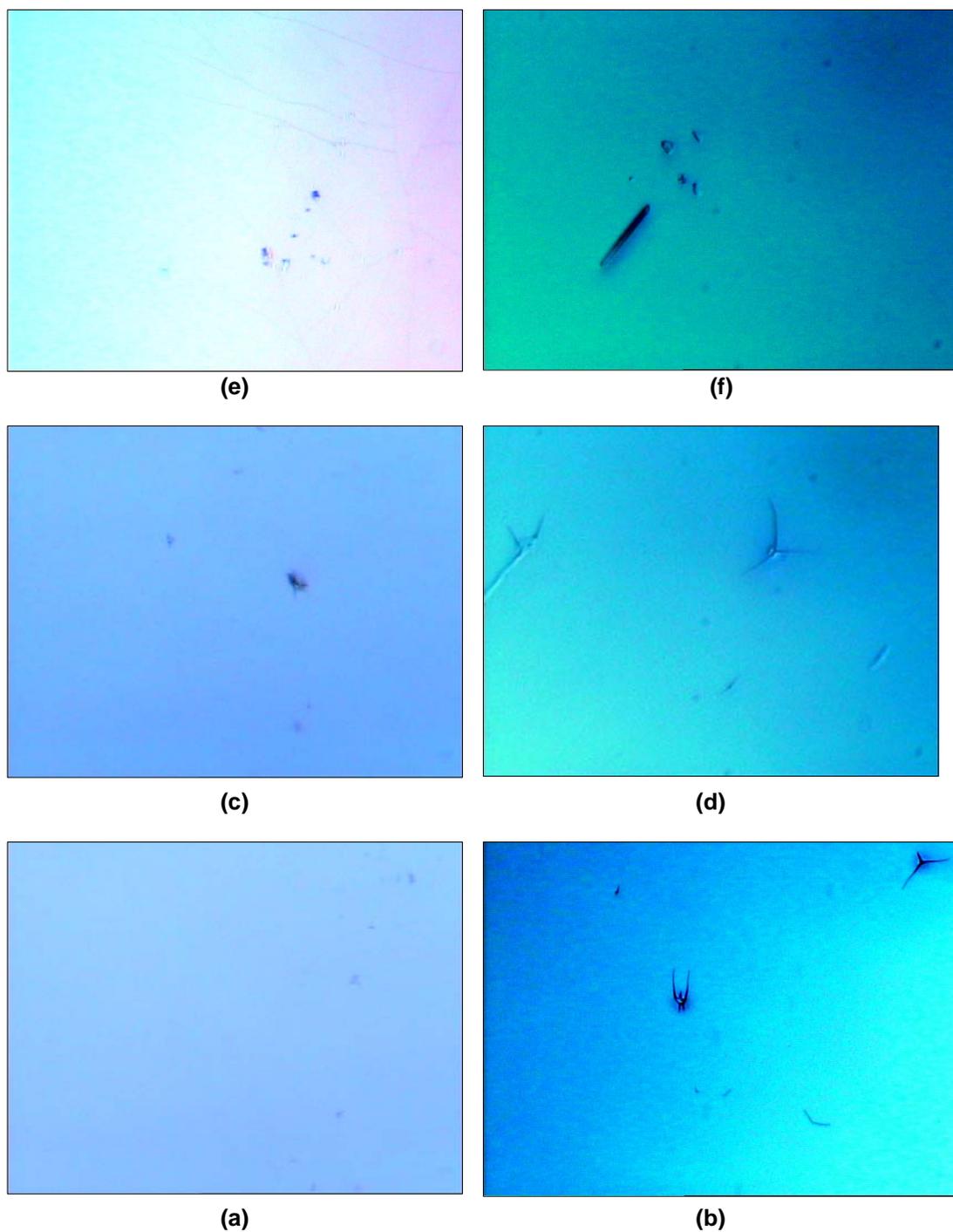


Figura 7.20. Fotografías obtenidas con Microscopia Óptica de las superficies de las muestras: (a) RTA11C1d-80, (b) RTA11C1d-450, (c) RTA11C2d-80, (d) RTA11C2d-450, (e) RTA11C1g-80 y (f) RTA11C1g-500.

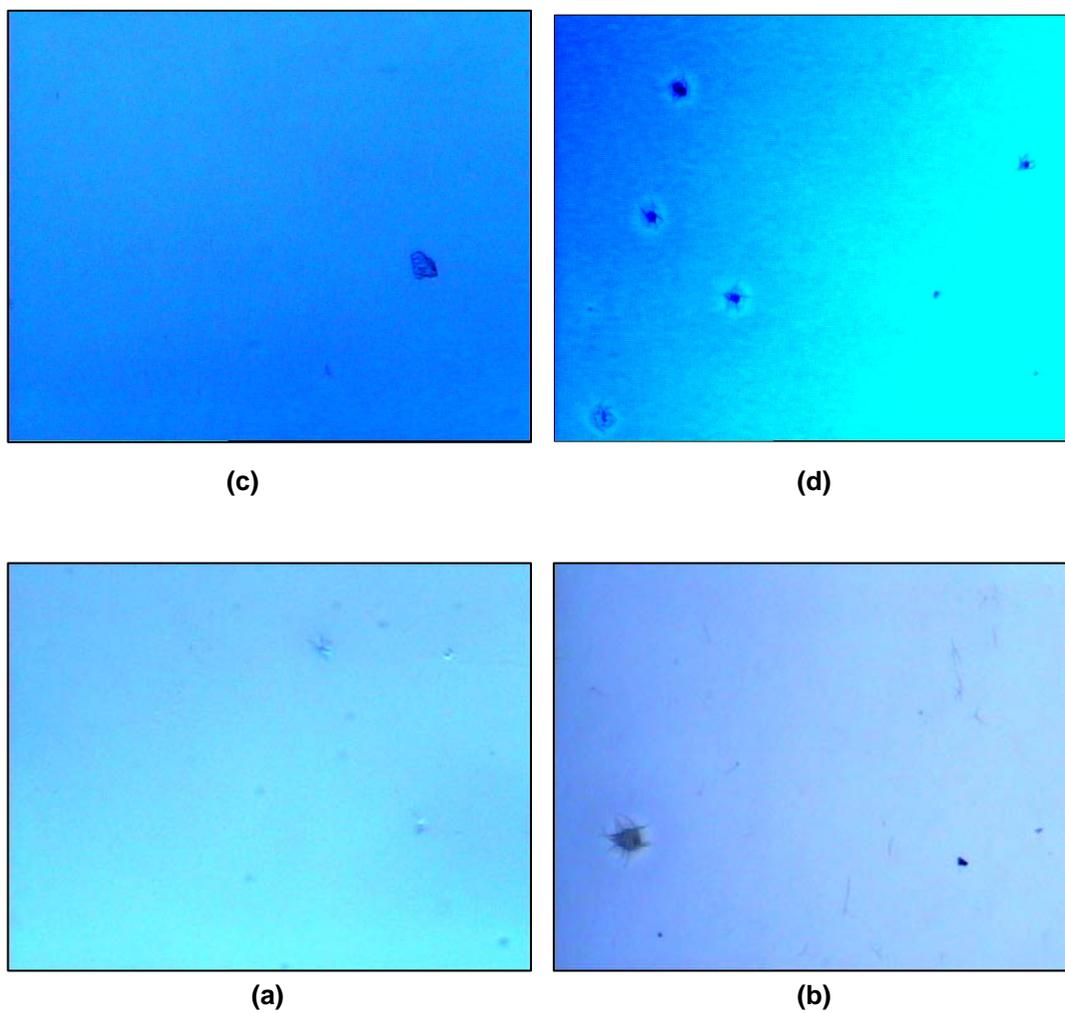


Figura 7.21. Fotografías obtenidas con Microscopia Óptica de las superficies de las muestras: (a) RTS91C1d-80, (b) RTS91C1d-450, (c) RTS91C2d-80 y (d) RTS91C2d-450.

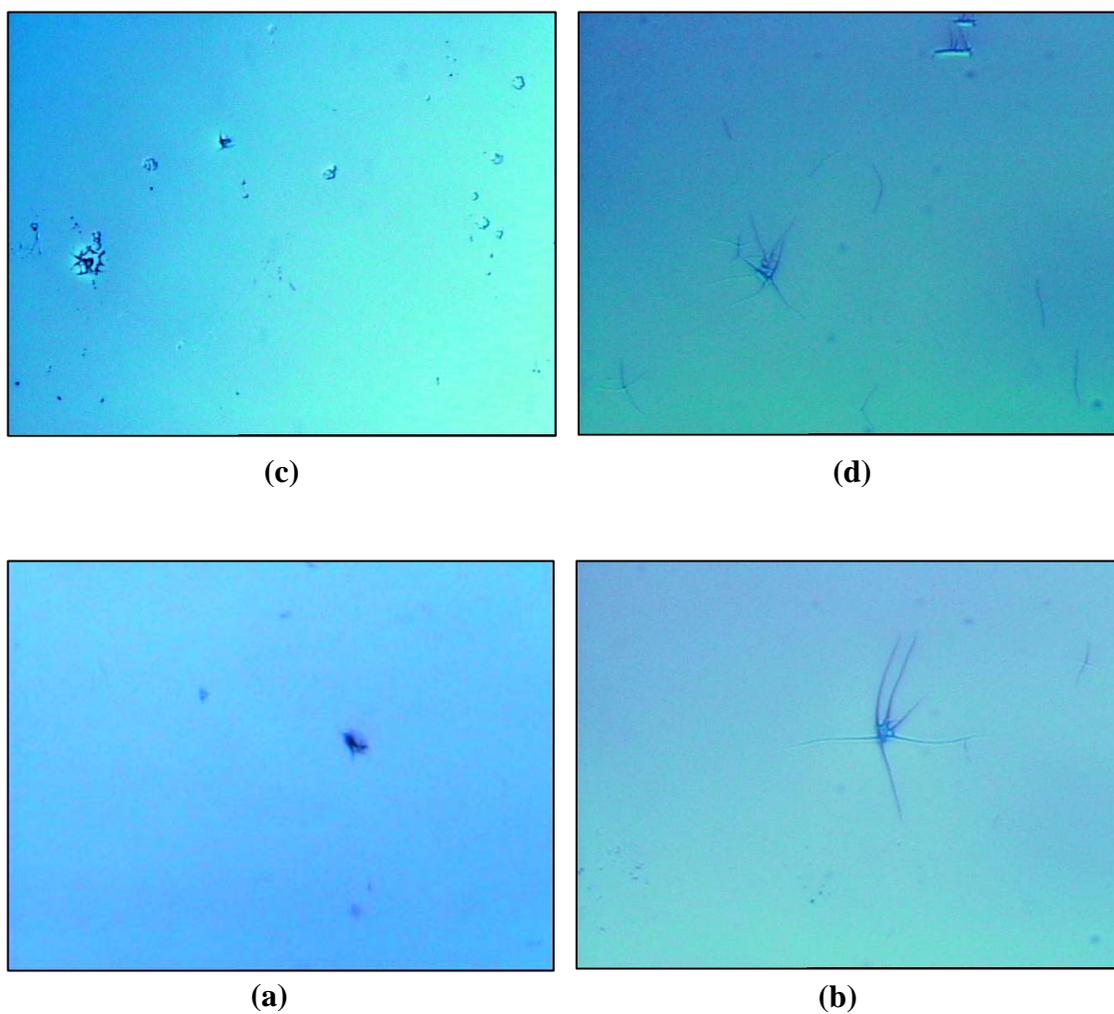


Figura 7.22. Fotografías obtenidas con Microscopia Óptica de las superficies de las muestras: (a) RTS91C1g-80, (b) RTS91C1g-450, (c) RTS91C2g-80 y (d) RTS91C2g-450.

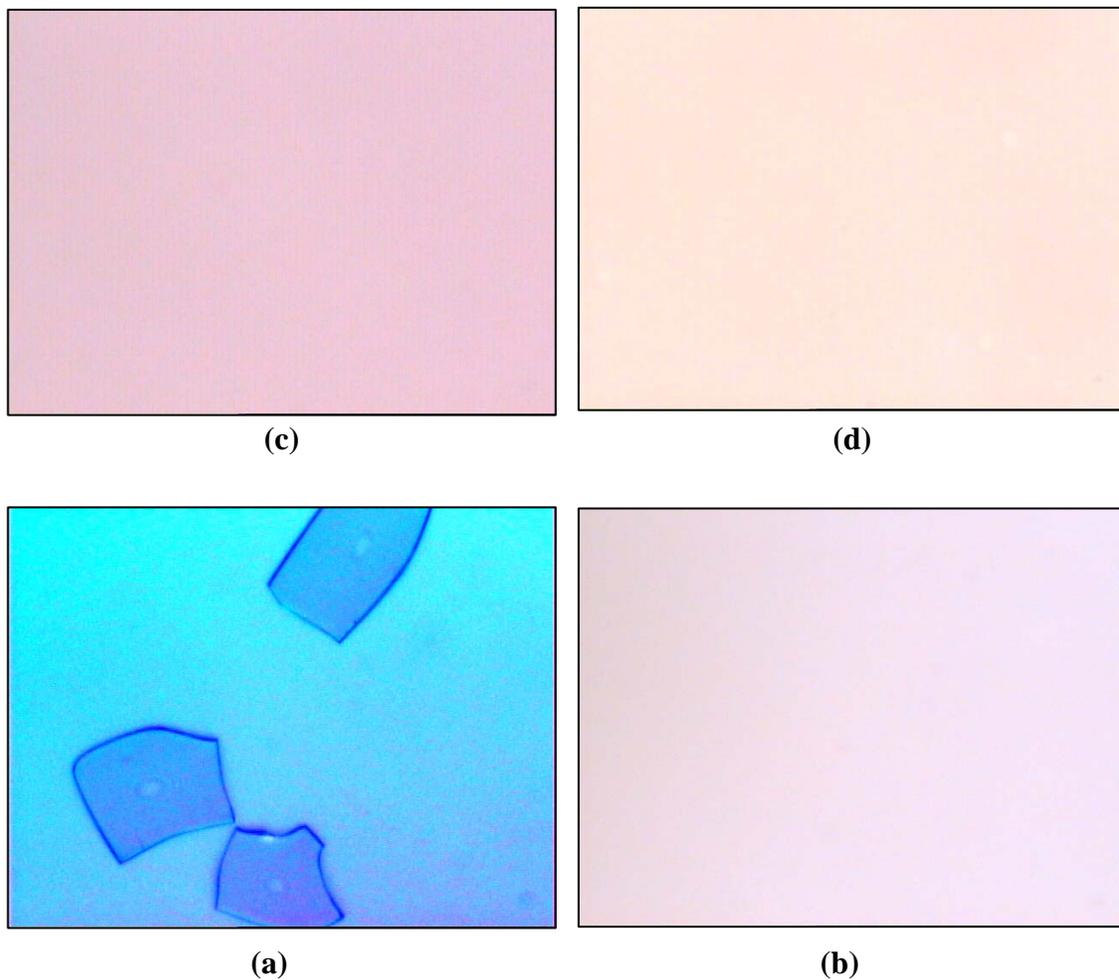


Figura 7.23. Fotografías obtenidas con Microscopia Óptica de las superficies de las muestras: (a) RTS73C1d-80, (b) RTS73C1d-350, (c) RTS73C1d-450 y (d) RTS73C1g-450.

7.3.2. Microscopia de Fuerza Atómica., MFA. En las figuras 7.24 hasta 7.27 se muestran las imágenes obtenidas con MFA de la superficie de los recubrimientos conformados por Sol-Gel y tratados térmicamente para densificarlos; en la figura 7.27 se ilustra la superficie de los sustratos que se utilizaron para depositar las películas. Los valores de los parámetros de las películas, más importantes obtenidos con MFA, se indican en la tabla 7.2.

Tabla 7.2. Parámetros más importantes de recubrimientos, obtenidos con microscopia de fuerza atómica (MFA).

| | Tamaño Grano (nm) | Porosidad | Rugosidad promedio (nm) | Razón de área Superficial | Razón de aspecto de textura 37% |
|---------------------|-------------------|-----------|-------------------------|---------------------------|---------------------------------|
| Sustrato "d" (1 mm) | - | - | 0.15 | 0.1 | 0.0833 |
| Sustrato "g" (3 mm) | - | - | 0.108 | 0.0896 | 0.0408 |
| RTA11C1g-80 | 70.8 | 16.47 | 0.0686 | 0.0103 | 0.75 |
| RTA11C1g-500 | 112 | 7.74 | 0.154 | 0.0182 | 0.714 |
| RTS91C1d-80 | 40.6 | 9.53 | 0.209 | 0.156 | 0.6 |
| RTS91C1d-400 | 34.7 | 5.35 | 0.181 | 0.0665 | 0.667 |
| RTS91C2g-80 | 46 | 12 | 0.346 | 0.0688 | 0.667 |
| RTS91C2g-500 | 89.9 | 12 | 0.501 | 0.413 | 0.833 |

Durante las sinterización de los recubrimientos se ven favorecidos diferentes procesos difusionales que conducen al crecimiento de grano y a un cambio en la porosidad de la película, principalmente, que a su vez tiene como consecuencia la densificación de la capa de material depositada sobre el sustrato. A continuación se enunciarán los resultados obtenidos, utilizando MFA (Ver tabla 7.2), que permitieron analizar los diferentes sistemas de interés; con base en ellos se estudio el efecto de la concentración de titanio en la muestra, la temperatura de sinterización, el número de capas depositadas y el tipo de sustrato utilizado sobre la microestructura de los recubrimientos.

En el sistema Ti/Acac: 1/1, RTA11C1g-80 - RTA11C1g-500, el incremento de la temperatura de tratamiento térmico al que fue sometido el recubrimiento para su densificación ocasionó aumento en el tamaño de grano, acompañado de una

disminución en la porosidad, condiciones que ponen en evidencia el desarrollo de un proceso de densificación de la película.

Para el caso del sistema [Ti/Si]: [90/10], RTS91C1d-80 - RTS91C1d-400, el tamaño de grano no vario de manera apreciable mientras que la porosidad disminuyo al aumentar la temperatura. En este caso el transporte de masa, a través de procesos difusionales, favorece más la eliminación de porosidad que el crecimiento de los granos por lo que se puede concluir se ha inhibido el crecimiento de los granos. Esto pudo ser ocasionado por la ubicación de especies químicas en los bordes de grano lo que disminuyó la movilidad de estos últimos y por lo tanto el crecimiento del grano.

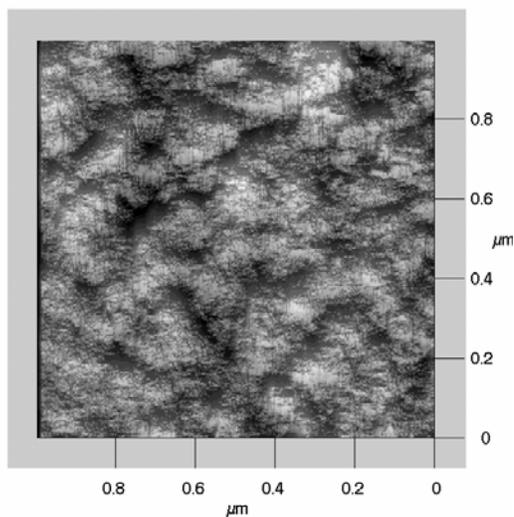
En los últimos sistemas analizados se modificó la naturaleza del sustrato. De acuerdo a los resultados se puede concluir que la densificación del recubrimiento, para los dos casos estudiados, es diferente: se encontró una mayor densificación para la película depositada sobre vidrio común, mayor crecimiento de grano y reducción de porosidad.

En el sistema [Ti/Si]: 90/10 RTS91C2g-80 - RTS91C2g-500, el efecto del tratamiento térmico se ve reflejado en un aumento en el tamaño de grano sin modificación de la porosidad. Esto pone en evidencia que durante la sinterización prevalece el efecto de “coarsening”, no hay acercamiento entre los centros de los granos aunque si hay flujo de masa, o sea que la densificación de esta última es muy baja. Mientras en los dos sistemas anteriores predominan los fenómenos difusionales volumétricos y de borde de grano, en este último el más importante es la difusión superficial, como mecanismo de transporte de masa.

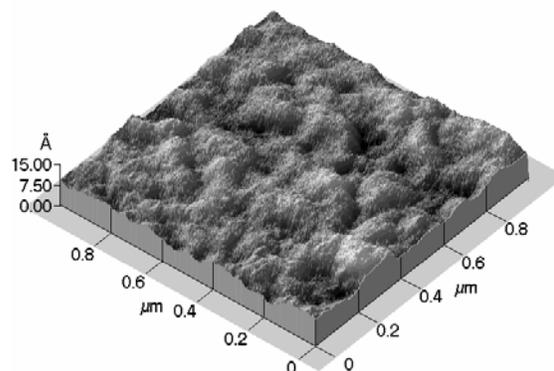
Con base en los resultados obtenidos se puede concluir que para el proceso de densificación es importante considerar las características que presenta la interfase película-sustrato o película-película para el caso de dos capas. En los sistema RTA11C1g-80 y RTA11C1g-500, el tratamiento térmico favorece la densificación y la rugosidad de la película obtenida se aproxima a la del sustrato, ver tabla 7.2. En el caso de la deposición de una segunda capa, RTS91C2g-80 y RTS91C2g-500, no se ve favorecido el proceso de densificación, a pesar de que hay un evidente aumento en el tamaño de grano. Es necesario estudiar los fenómenos de mojabilidad, ángulo de contacto y tensión superficial, en la interfase, para tener más información a utilizar en el estudio de la conformación de los recubrimientos mono y/o multicapa.

Indudablemente, el tratamiento térmico a que son sometidos los recubrimientos promueve procesos difusionales de transporte de masa que pueden favorecer el crecimiento de grano, la disminución de la porosidad y por lo tanto la densificación de las películas. Dependiendo de la aplicabilidad o funcionalidad del recubrimiento, es necesario determinar los valores óptimos de los parámetros y las condiciones adecuadas de los mecanismos, que definen la microestructura de las películas, para controlarlos y favorecerlos durante la etapa de sinterización de los recubrimientos.

Topography. T1A.HDF

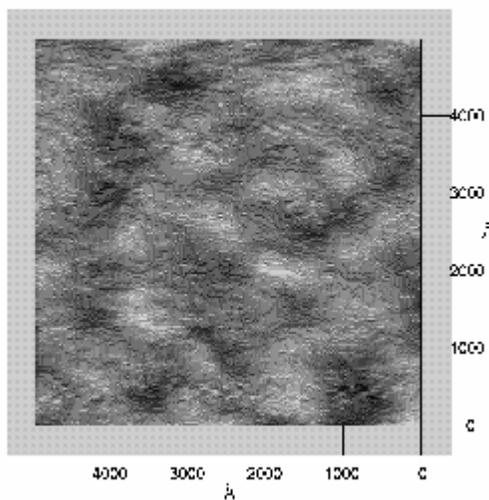


Topography. T1A.HDF

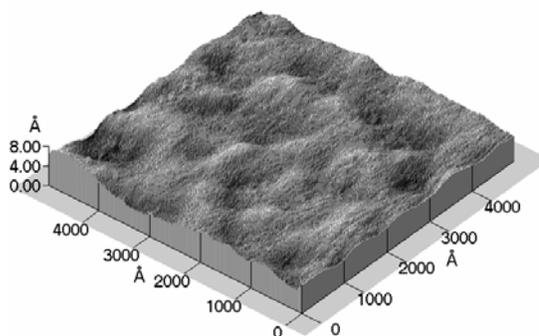


(b)

Topography. T05A.HDF



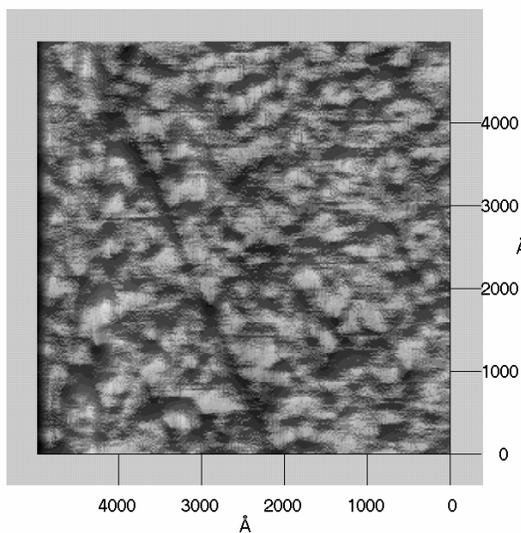
Topography. T05A.HDF



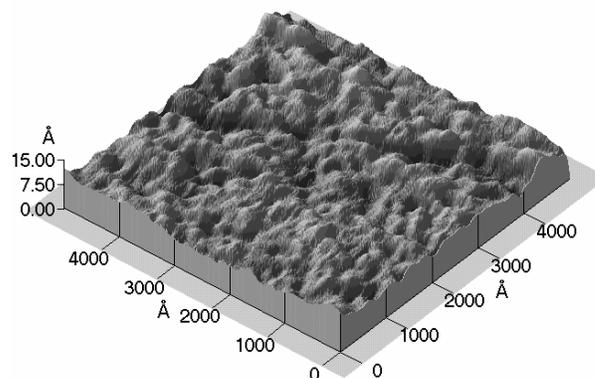
(a)

Figura 7.24. Imágenes obtenidas con MFA de la superficie de las muestras: (a) RTA11C1g-80 y (b) RTA11C1g-500.

Topography, T05A.HDF

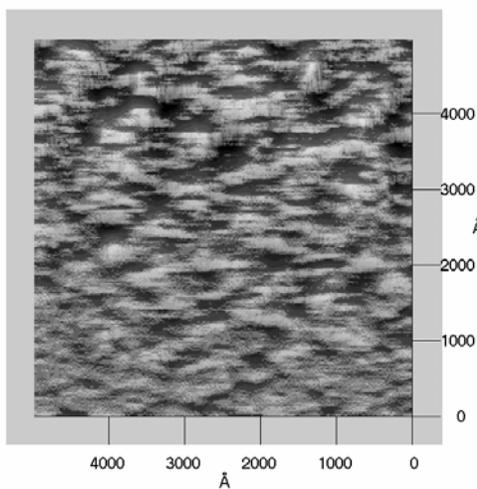


Topography, T05A.HDF

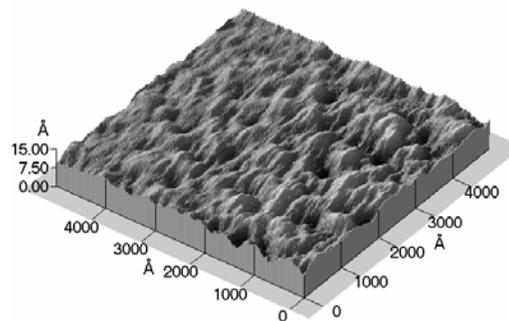


(b)

Topography, T05B.HDF



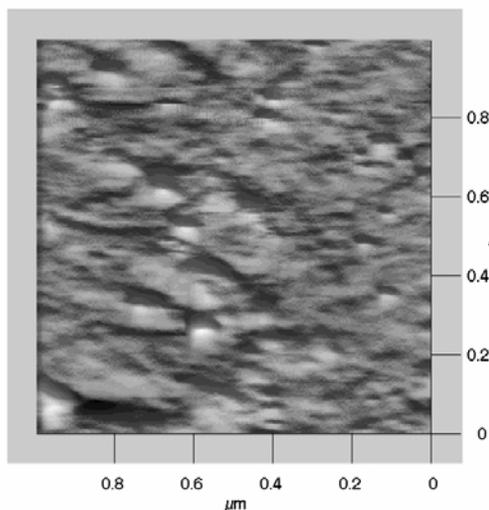
Topography, T05B.HDF



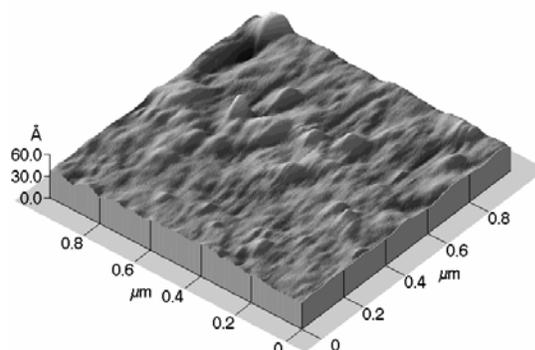
(a)

Figura 7.25. Imágenes obtenidas con MFA de la superficie de las muestras: (a) RTS91C1d-80 y (b) RTS91C1d-400.

Topography, T1B.HDF

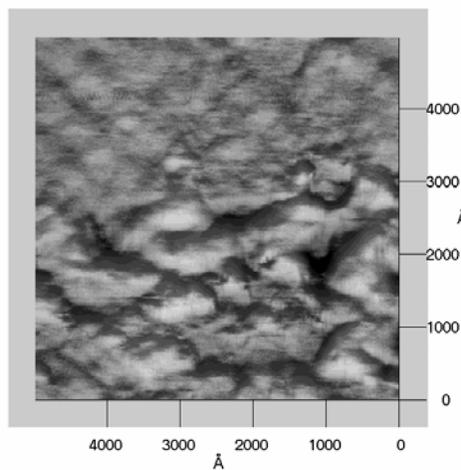


Topography, T1B.HDF

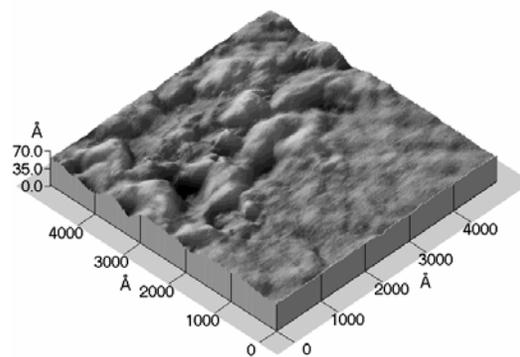


(b)

Topography, T05A.HDF

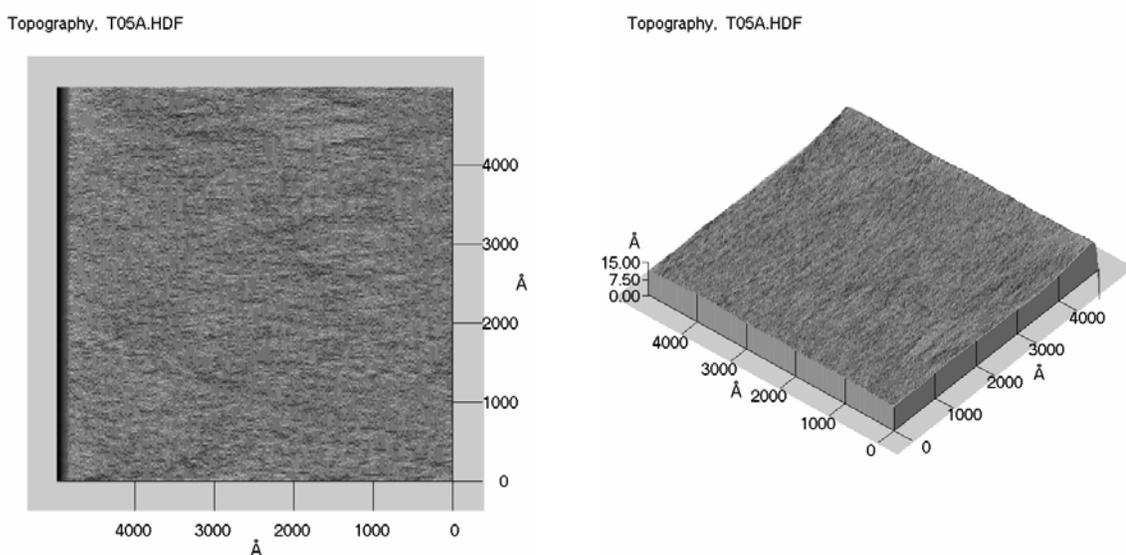


Topography, T05A.HDF

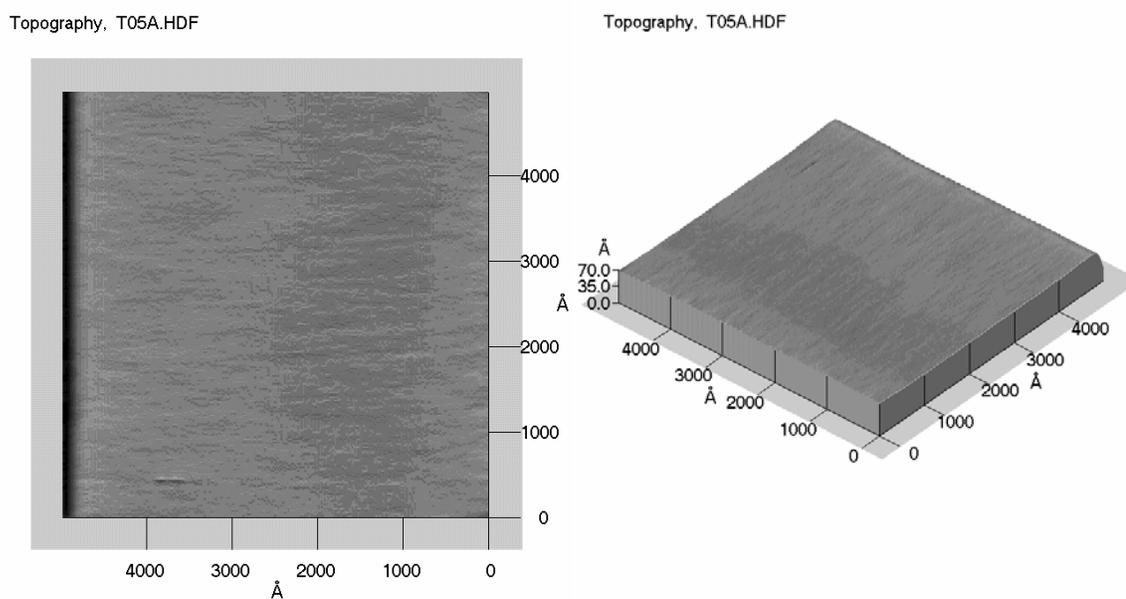


(a)

Figura 7.26. Imágenes obtenidas con MFA de la superficie de las muestras: (a) RTS91C2g-80 y (b) RTS91C2g-500.



(b)



(a)

Figura 7.27. Imágenes obtenidas con MFA de la superficie de los sustratos utilizados en este estudio: (a) sustrato delgado (1 mm) y (b) sustrato grueso (3 mm).

7.3.3. Espectroscopia de Fotoelectrones de Rayos X (XPS). Los recubrimientos de titania-sílice fueron caracterizados utilizando espectroscopia de fotoelectrones de rayos X con el fin de determinar los tipos de enlace presentes en la superficie del recubrimiento y cerca de ella; En este estudio se analizó la influencia de la presencia y concentración de silicio, a diferentes temperaturas, sobre la conformación y naturaleza de los enlaces presentes en el recubrimiento nanométrico, así como las diferentes configuraciones de enlace químico que el Ti y el Si pueden establecer con los átomos vecinos.

Para el análisis de los espectros se utilizó la tabla 7.3 que indica las energías de los posibles enlaces presentes en las muestras estudiadas; la información fue tomada de diferentes artículos (**Gonçalves J. E. et. al.** 2001; **Pabón E. et. al.** 2004; **Meskinis S. et. al.** 2006) y de una base de datos para XPS encontrada en internet.

7.3.3.1. Sistema [Ti/Si]: [90/10]. En la figura 7.28 se muestran los espectros XPS correspondientes a recubrimientos sin tratamiento térmico, figura 7.28(a), y a una temperatura de tratamiento de 400°C, figura 7.28(b). Dos aspectos importantes se pueden destacar en estos espectros: el decrecimiento de la intensidad del pico correspondiente a C1s, al aplicar el tratamiento térmico, y de que los picos correspondientes al Si no aparecen en la muestra sin tratamiento térmico.

Analizando el espectro, en el rango de energías donde se encuentran los enlaces del Ti $2p_{1/2}$ (figura 7.29), se evidencia la presencia de un pico a 459.1 eV que se puede asociar a un enlace tipo Ti-O-Si (**Gonçalves J. E. et. al.** 2001), tanto para la muestra con tratamiento térmico como para la que no lo tiene; esto indica la presencia de especies copolimerizadas. Según (**Dutoit D. C. M. et. al.** 1996; **Pabón E. et. al.** 2004; **Wenxiu Q. et. al.** 2001), el desplazamiento del pico ubicado inicialmente a 458 eV, que se puede asociar al TiO_2 puro en fase anatasa, hacia energías $< \sim 460$ eV (459.1 eV para este trabajo) indicaría una coordinación tetraédrica del titanio. Por otro lado, la presencia de los picos a 463.8 y 465.3 eV (figura 7.29(a)), relacionados con enlaces Ti-O indicarían una estructura desordenada de la red de titanio, con el catión en un ambiente coordinativo octaédrico, que al ser sometida a un tratamiento térmico (figura 7.29(b))

presenta un nuevo pico a 464 eV relacionado, posiblemente, con una estructura más ordenada permaneciendo el Ti en una coordinación similar (octaédrica).

Tabla 7.3. Asignación de enlaces a los picos del espectro XPS de las muestras estudiadas.

| Energía de enlace (eV) | Si 2p | Ti 2p3/2 | O 1s | C1s |
|------------------------|----------------------------|--------------------------------|---------|---------------|
| 533.6 | | | Si-O-Ti | |
| 533.5 | | | Si-O-Ti | |
| 532.3 | | | Si-O | |
| 532 | | | Ti-OH | |
| 531.9 | | | O-Si | |
| 530.8 | | | O-Ti | |
| 529.9 | | | O-Ti | |
| 528.4 | | | O-Ti | |
| 465.4 | | Ti-O-Si | | |
| 465.3 | | Ti-O-Si; TiO ₂ | | |
| 463.8 | | Ti-O | | |
| 462.3 | | Ti-O | | |
| 461.5 | | Ti-C | | |
| 459.2 | | Ti-O-Si | | |
| 459.1 | | Ti-O-Si | | |
| 457.7 | | Ti-OH | | |
| 457.6 | | | | |
| 456.2 | | Ti ₂ O ₃ | | |
| 289.2 | | | | C-O-H |
| 285.9 | | | | C-O-; ALCO |
| 284 | | | | C-H |
| 283.4 | | | | C-C; GRAFI |
| 281.5 | | | | C-Ti |
| 107 | Si-Si | | | |
| 103.7 | Si(cuarzo) | | | |
| 103.1 | SiO ₂ (Cristob) | | | |
| 102 | C-O-Si | | | |
| 101.4 | Me-Si-O | | | |
| 99.7 | Si-Si (est. Nat) | | | |

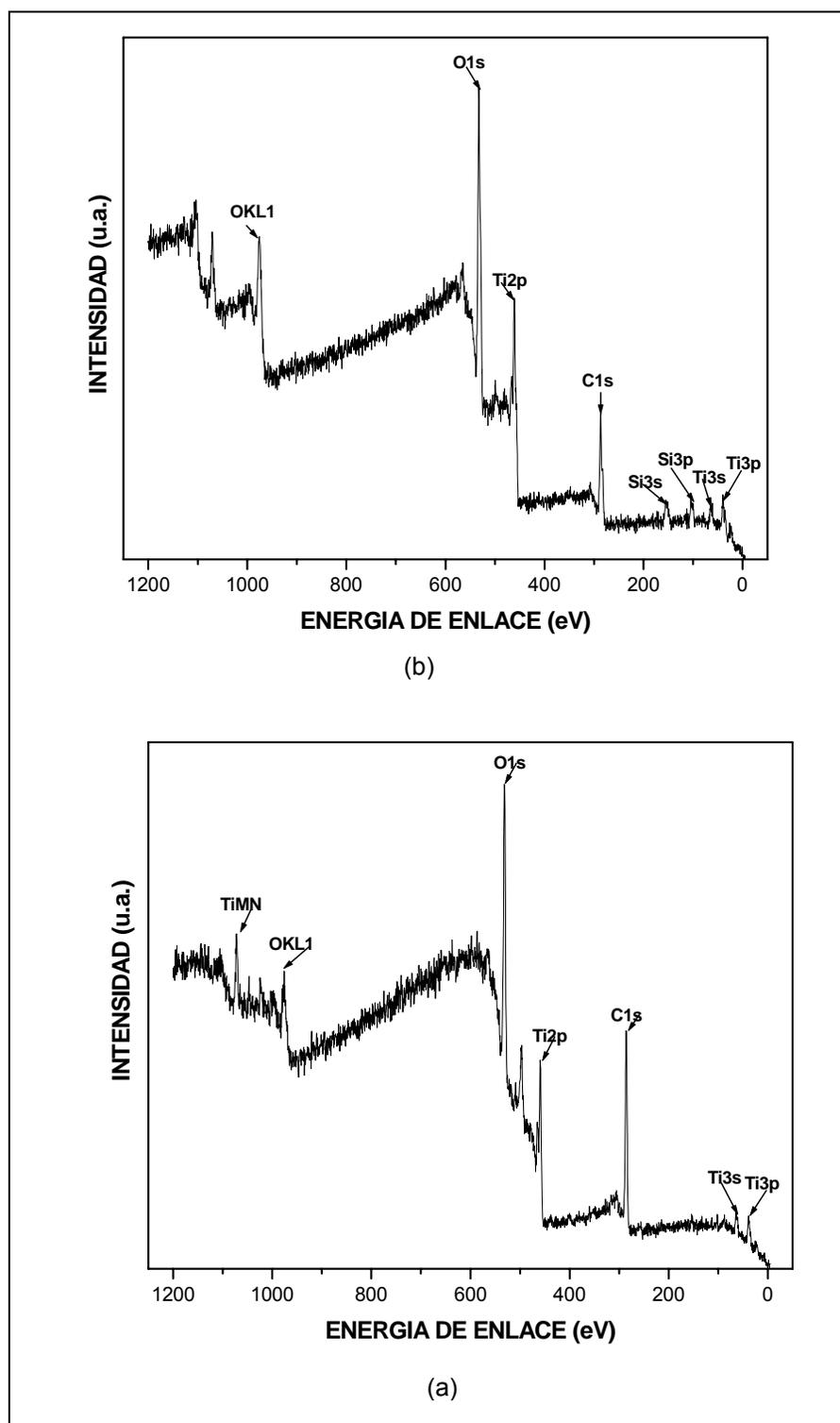


Figura 7.28. Espectros XPS correspondiente a las muestras: (a) RTS91C1d-80 (sin tratamiento térmico) y (b) RTS91C1d-400.

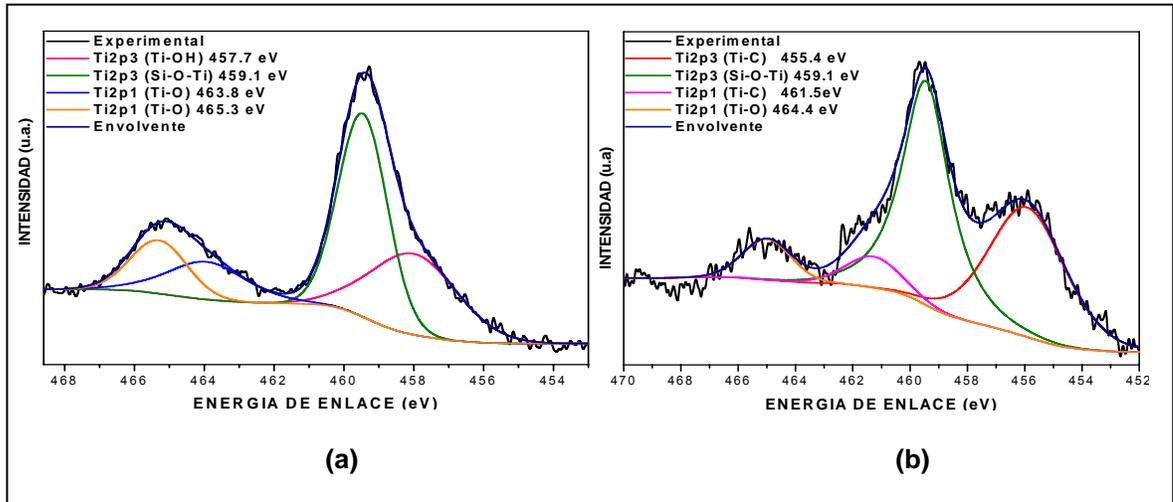


Figura 7.29. Picos correspondientes al Ti2p de las muestras: (a) RTS91C1d-80 y (b) RTS91C1d-400.

Otra característica particular que presentan los espectros de la figura 7.29 es la presencia de enlaces Ti-C (461.5 eV) que se ven favorecidos con el tratamiento térmico. Por lo tanto, el tratamiento térmico facilita el rompimiento y la formación de nuevos enlaces así como de fenómenos difusionales que permiten el desplazamiento de los átomos para conformar estructuras más organizadas.

Por lo tanto, considerando los picos correspondientes al Ti2p, se puede concluir que en el recubrimiento pueden existir, a nivel superficial, enlaces Ti-OH, Si-O-Ti y Ti-O en la muestra seca y Ti-C, Si-O-Ti y Ti-O en la película tratada a 400°C.

Considerando la presencia de silicio en la muestra sin tratamiento térmico (figura 7.28(a)), no se evidencia la existencia de este catión a nivel superficial. Esto se podría justificar si se considera la afinidad que tiene este catión con el sustrato (vidrio de borosilicato) lo que favorecería la cercanía del Si al vidrio. Para la muestra RTS91C1d-400 sí aparecen enlaces relacionados con el silicio, Si 2p; en la figura 7.30 el pico a 99.7 eV se puede relacionar con la presencia de un silicio en “estado natural”, enlace Si-Si (Kunz C. 1979). También el silicio estaría unido al titanio, mediante un oxígeno (Si-O-Ti), si se considera el pico a 101.4 eV (Wagner C. D. et. al. 1979). El tratamiento térmico facilitaría que el silicio alojado, inicialmente, en el seno del sistema se desplace hacia la superficie (fenómeno de difusión).

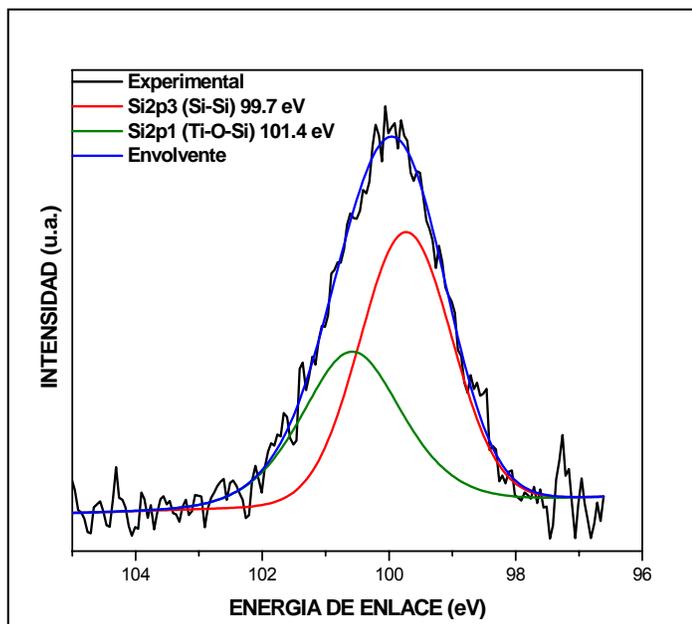


Figura 7.30. Picos correspondientes al Si 2p de la muestra RTS91C1d-400.

Con base en el resultado del análisis del pico del Si2p se reitera la presencia del enlace Si-O-Ti y la existencia de un enlace Si-Si; para la muestra secada a 80°C no está presente en su espectro de XPS este pico indicando que no habría Si en la superficie (figura 7.28(a)).

En la figura 7.31 se muestra el espectro XPS en el rango de energías de C1.

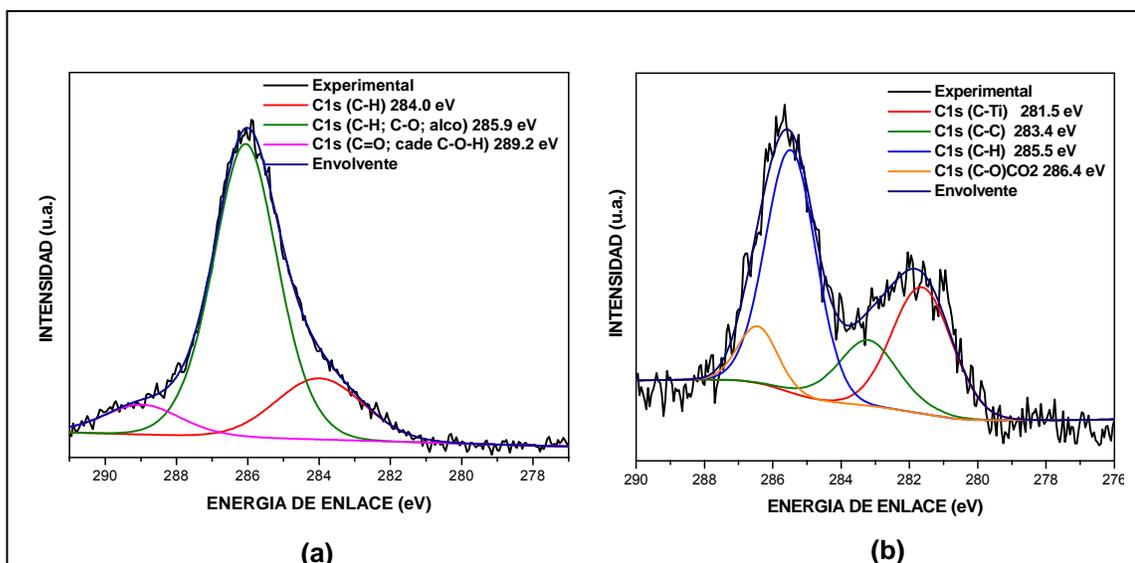


Figura 7.31. Picos correspondientes a C1 de las muestras: (a) RTS91C1d-80 y (b) RTS91C1d-400.

La figura 7.31(a) indica que todavía existen cadenas orgánicas provenientes de los precursores, 284 y 289.2 eV, así como enlaces C-OH, 285.9 eV, producto de las reacciones de hidrólisis que ocurren dentro del sol que se utilizó para conformar el recubrimiento. El espectro de la muestra tratada térmicamente, figura 7.31(b), reafirma la formación de enlaces tipo C-Ti (281.5 eV) como se había observado anteriormente en el pico asociado al titanio (figura 7.31(a)). Según el espectro también estaría presente el enlace C-C, 283.4 eV, tal que la red de carbono presentaría una estructura tipo grafito (Bismarck A. et. al. 1997). Por lo tanto, el tratamiento térmico estaría favoreciendo la formación de redes independientes como es el caso del grafito.

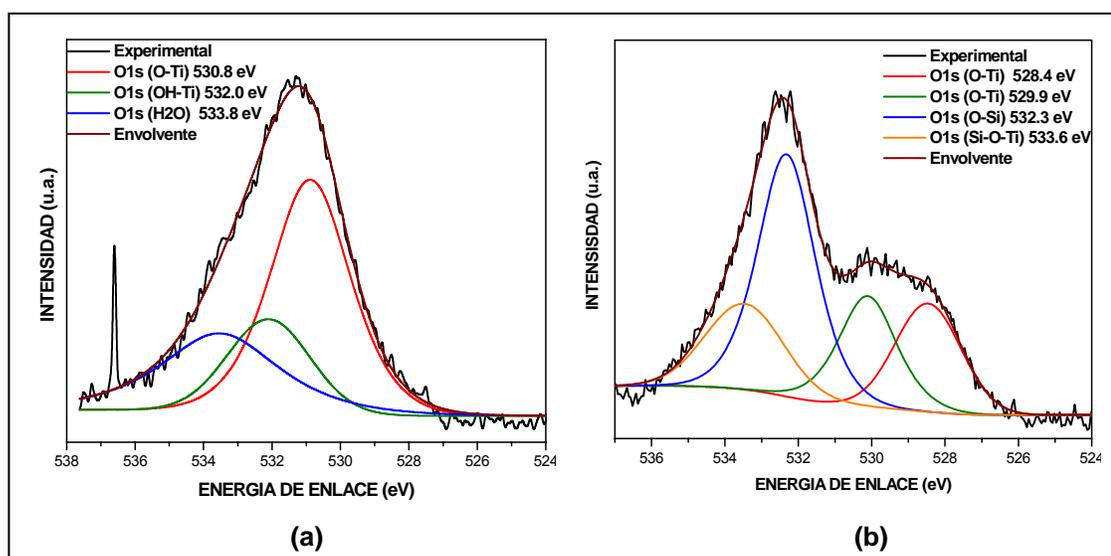


Figura 7.32. Picos correspondientes al O1s de las muestras: (a) RTS91C1d-80 y b) RTS91C1d-400.

En el espectro relacionado con el O1s, figura 7.32, se observa que el tratamiento térmico (figura 7.32(b)) fortalece la unión del oxígeno al titanio y al silicio, generándose enlaces Si-O-Ti, 529.9 - 532.3 - 533.6 eV (Pabón E. et. al. 2004). La presencia de un pico relacionado con el TiO, 528.4 eV, pone en evidencia la presencia de un estado de oxidación 2 para el titanio; esta reducción pudo ser ocasionada por el ambiente que se generó localmente en el sistema al salir el CO, durante el tratamiento térmico. Según el espectro de la figura 7.32(a), el oxígeno se encontraría unido al titanio, 530.8 eV y 532 eV

(Fahlman A. et. al. 1969), enlaces relacionados con los productos de las reacciones de hidrólisis que se dan dentro del sistema, como también a la presencia de moléculas de H₂O que son quimisorbidas, y posteriormente disociadas, en la superficie de la película. En el espectro relacionado con el O1s, figura 7.32, se observa que el tratamiento térmico (figura 7.32(b)) fortalece la unión del oxígeno al titanio y al silicio, generándose enlaces Si-O-Ti, 529.9 - 532.3 - 533.6 eV (Pabón E. et. al. 2004). La presencia de un pico relacionado con el TiO, 528.4 eV, pone en evidencia la presencia de un estado de oxidación 2 para el titanio; esta reducción pudo ser ocasionada por el ambiente que se generó localmente en el sistema al salir el CO, durante el tratamiento térmico. Según el espectro de la figura 7.32(a), el oxígeno se encontraría unido al titanio, 530.8 eV y 532 eV (Fahlman A. et. al. 1969), enlaces relacionados con los productos de las reacciones de hidrólisis que se dan dentro del sistema, como también a la presencia de moléculas de H₂O que son quimisorbidas, y posteriormente disociadas, en la superficie de la película. Considerando el estudio realizado con XPS se puede concluir que, para el sistema [Ti/Si]: [90/10] secado a 80°C, los enlaces que predominan en la superficie de los recubrimientos son el Si-O-Ti, Ti-O, Ti-OH, O-H y cadenas orgánicas provenientes de los precursores; mientras que para la película tratada a 400°C, los enlaces más importantes son el Si-O-Ti, Ti-O, Ti-C, Si-O y C-C.

7.3.3.2. Sistema [Ti/Si]: [70/30]. La figura 7.33 muestra los espectros XPS, en todo el rango de energía, de las muestras RTS73C1d-350 y RTS73C1d-450; en ellos se puede apreciar claramente la presencia de titanio, silicio, oxígeno y carbono, elementos básicos de los recubrimientos.

Al considerar específicamente el pico del Ti 2p, figura 7.34(a), se observa que la muestra tratada a 350°C está conformada principalmente por enlaces Ti-O, tal que el ambiente coordinativo del titanio varía. Así, los picos a 456.2 y 457.6 eV indican un ambiente coordinativo octaédrico para el titanio (Pabón E. et al. 2004) mientras que los ubicados a 462.3, 463.8 y 465.4 eV ponen en evidente un ambiente coordinativo tetraédrico (Pabón E. et. al. 2004). Además, el espectro indica que el titanio presenta dos estados de oxidación, ya que el pico a 456.2 eV se puede asociar a un compuesto del tipo Ti⁴⁺ Ti²⁺ O₃. Esta condición se puede justificar si se considera que, al tratar térmicamente el

recubrimiento, se genera un ambiente reductor local, al salir el CO del sistema, lo que ocasiona que el titanio cambie su estado de oxidación de 4 a 2. Estos enlaces Ti-O desaparecen al incrementar la temperatura a 450°C, figura 7.34(b), favoreciéndose la formación de enlaces Ti-C en la superficie de la muestra. De igual manera, el pico a 465.4 eV que se atribuye a enlaces Ti-O-Si (ver figura 7.34(a)) no se observa en el espectro al elevar la temperatura de tratamiento de la película.

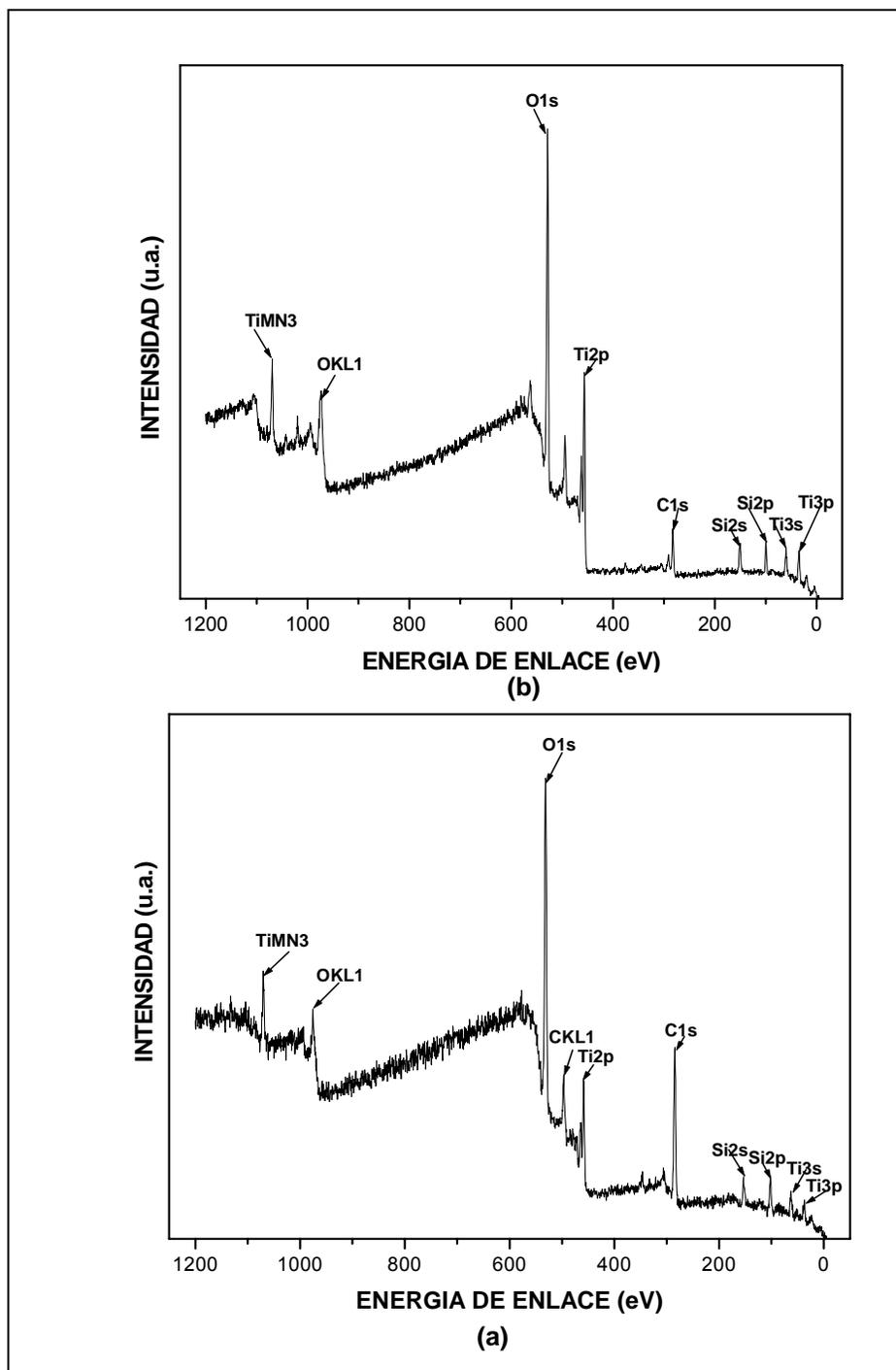


Figura 7.33. Espectros XPS de las muestras: (a) RTS73C1d-350 y (b) RTS73C1d-450.

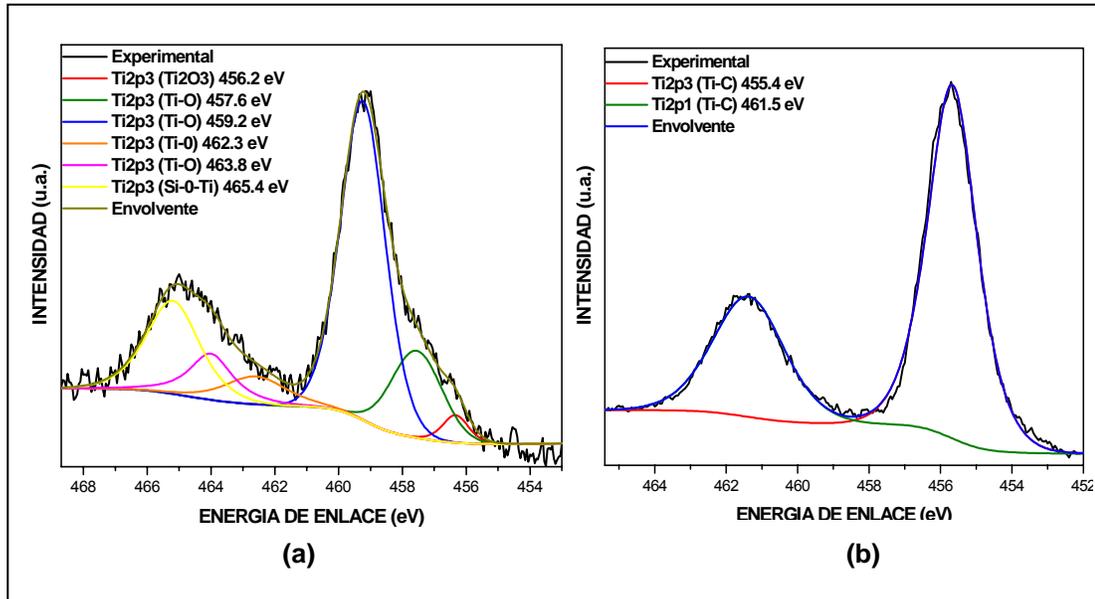


Figura 7.34. Picos correspondientes al titanio (Ti2p) de las muestras: (a) RTS73C1d-350 y (b) RTS73C1d-450.

El pico correspondiente al Si2p, figura 7.35, da información complementaria importante sobre el comportamiento del sistema. Para la muestra tratada a 350° C, figura 7.35(a), los picos a 102 y 107 eV se pueden asociar a los enlaces Si-O e indican además que la estructura de esta red de sílice es amorfa (**Meskinis S. et. al.** 2006). En cambio, al calentar la muestra a 450° C (figura 7.35(b)), se observa una estructura más ordenada de la red de sílice si se consideran los picos a 103,1 y 103,7 eV que se pueden asociar, según la literatura (**Wagner C. D. et. al.** 1982; **Wagner C. D. et. al.** 1979), a estructuras tipo cristobalita y cuarzo, respectivamente. Estos resultados indicarían que el oxígeno existente en la muestra RTS73C1d-350, tratada a 350°C y unido al titanio, se enlaza al silicio para conformar una estructura más organizada al tratar la muestra a mayor temperatura; posiblemente a 350°C la red de sílice estaría desordenada y al elevar la temperatura se favorecerían los mecanismos de difusión del oxígeno y el silicio, permitiendo el ordenamiento de la misma y conformándose una estructura cristalina local.

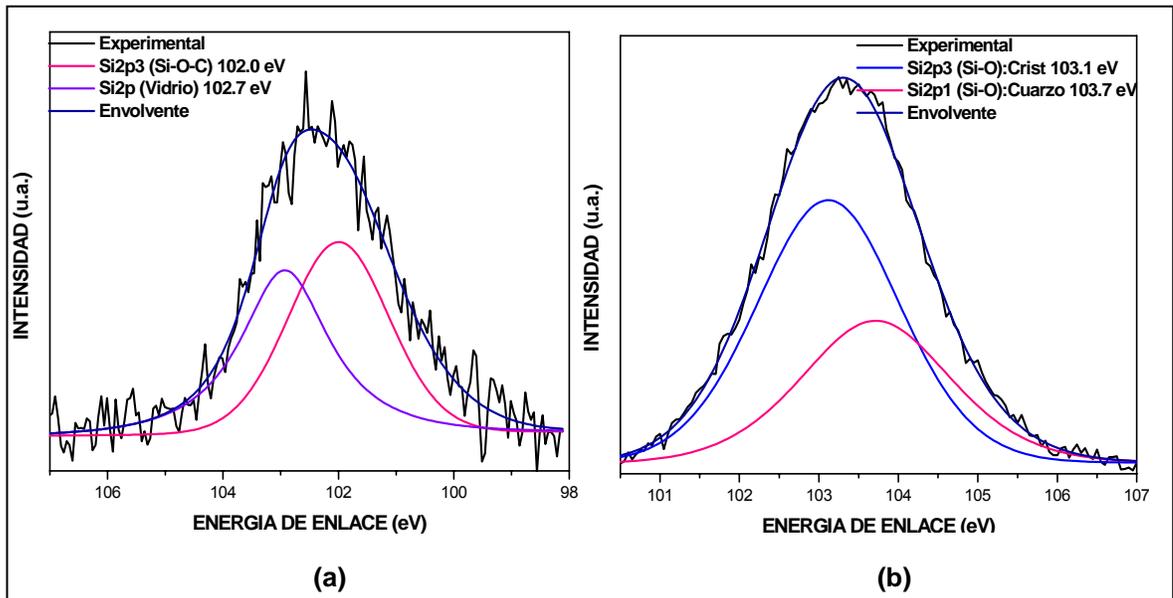


Figura 7.35. Picos correspondientes al Si2p de las muestras (a) RTS73C1d-350 y (b) RTS73C1d-450

En el espectro XPS, el pico del C1s (figura 7.36) indica que al aumentar la temperatura se favorece la formación del enlace C-Ti, reiterando lo mencionado anteriormente al respecto.

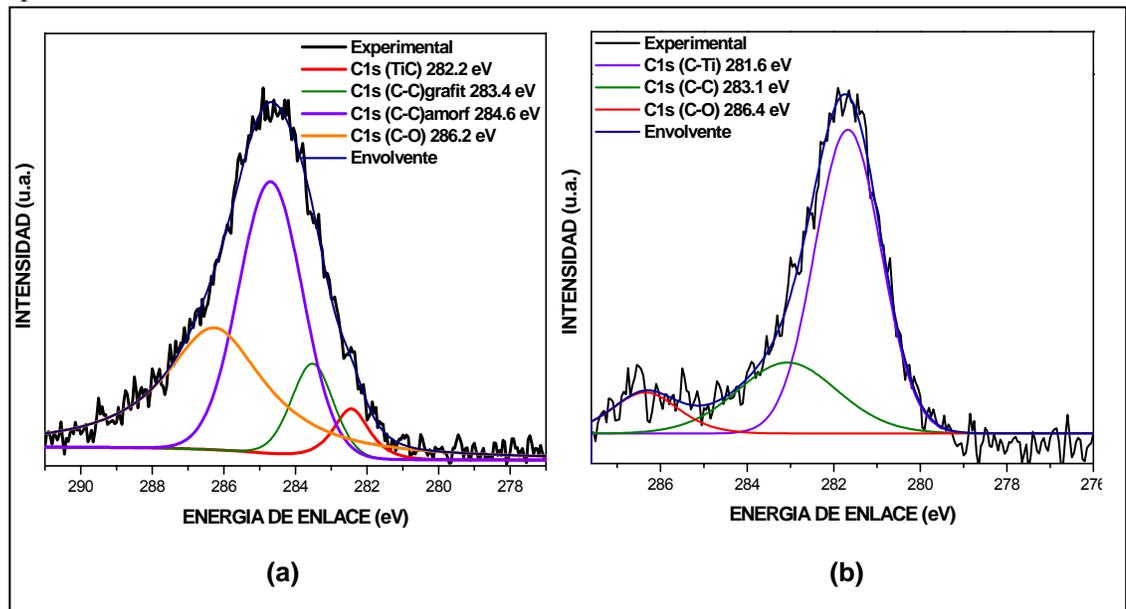


Figura 7.36. Picos correspondientes al C1s de las muestras: (a) RTS73C1d-350 y (b) RTS73C1d-450.

La figura 7.37 muestra el pico correspondiente al O1s de las muestras RTS73C1d-350 y RTS73C1d-450. Al deconvolucionar el pico se evidencia la presencia de enlaces Ti-O en la muestra tratada a 350°C, la cual tendría una mayor cantidad de este tipo de enlaces si se compara con la tratada a 450°C; además se observa que el enlace O-Si no desaparece al incrementar la temperatura de tratamiento de la película, a diferencia de lo que sucede con los enlaces O-Ti, favoreciéndose finalmente los enlaces Si-O asociados al pico a 531.9 eV (figura 5.37(b)).

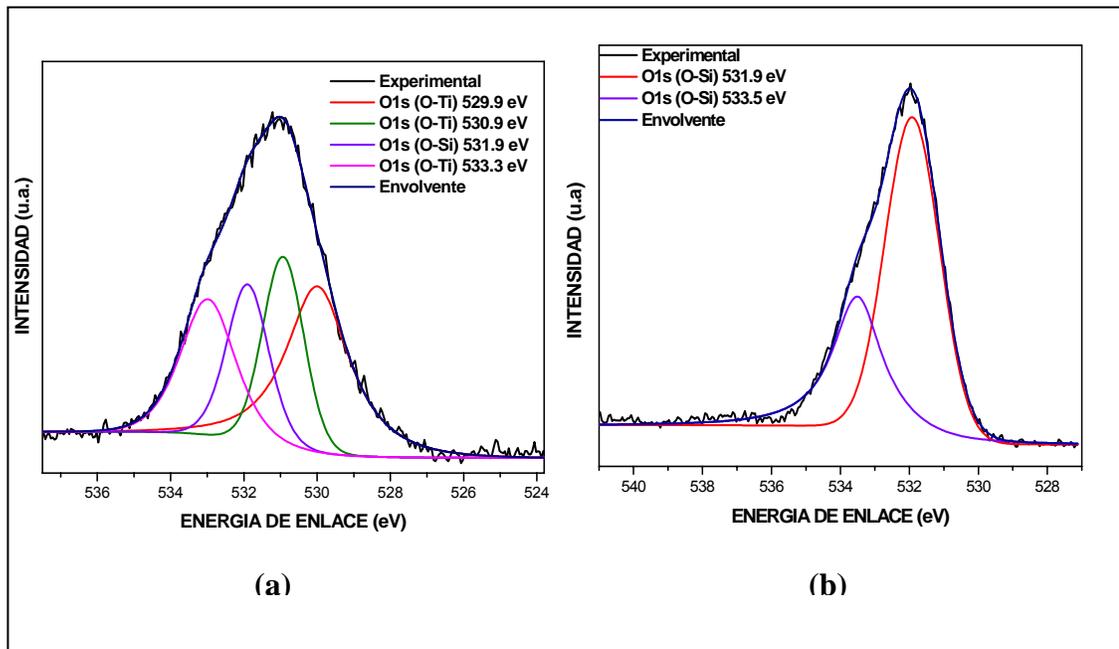


Figura 7.37. Picos correspondientes al Oxígeno (O1s) de las muestras: (a) RTS73C1d-350 y (b) RTS73C1d-450.

Para el recubrimiento 70/30 (Ti/Si), los enlaces más importantes en la superficie son Ti-O, Ti_2O_3 , Si-O-Ti, Si-O-C, silicio amorfo, C-C, C-O y Si-O, para la película tratada a 350°C, mientras que en la tratada a 450°C se destacan los enlaces Ti-C, Si-O, C-C y C-O. De los resultados anteriores se puede concluir que al variar la composición del sistema titania sílice [Ti/Si]: [90/10] y [70/30], y someterlo a diferentes tratamientos térmicos, se favorecen ciertos enlaces y estructuras locales que determinarán el comportamiento del recubrimiento y sus propiedades.

Para una concentración baja de silicio se conforma una estructura donde hay enlaces del tipo Ti-O-Si, garantizando una red de silicio y titanio, tal que el silicio actuaría como un dopante que se introduciría en la matriz conformada inicialmente por enlaces tipo Ti-O-Ti, sustituyendo al titanio para formar cadenas Ti-O-Si-O-Ti. Como se indico en el estudio, el Ti puede tener un ambiente coordinativo tetraédrico lo que facilitaría su sustitución por el Si, favoreciéndose así una solución sólida sustitucional del silicio en la red de titanio.

Al aumentar la concentración de silicio se favorece la formación de redes con enlaces Si-O-Si-O-Si que al ser tratadas térmicamente generarían estructuras amorfas, a 350°C, y cristalinas tipo cristobalita o cuarzo a temperaturas $\geq 400^\circ\text{C}$.

La naturaleza orgánica de los precursores y las condiciones a las que se realizaron los tratamientos térmicos (calentamiento lento $-3^\circ\text{C}/\text{min}$), permitieron que las reacciones se desarrollaran completamente independiente de la concentración de los precursores, favoreciéndose la formación de enlaces con el carbón, tales como Ti-C y C-C, y por lo tanto estructuras amorfas o tipo grafito. Además, los fenómenos de difusión y quimisorción disociativa del agua generan condiciones que facilitarían la formación de enlaces Si-O-Ti y Ti-O.

7.4. FUNCIONALIDAD DE LOS RECUBRIMIENTOS.

7.4.1. Reflectancia. Considerando que experimentalmente en el rango espectral entre 350 y 1100 nm no se observa una absorbancia significativa, tendiendo esta prácticamente a cero, se determinó de manera aproximada la reflectancia a partir de los espectros de transmitancia considerando que $R+T=1$. Ya que la reflectancia puede estar relacionada con propiedades tales como porosidad, tamaño de grano, concentración de los precursores, y tipo de sustrato, observando las figuras 7.38 y 7.39 se puede enunciar lo siguiente:

- Independiente de la concentración, el efecto del recubrimiento sobre el sustrato es aumentar la reflectancia.

- La reflectancia aumenta notoriamente con la temperatura de sinterización y con el incremento en la cantidad de silicio dentro del sistema.
- Los recubrimientos conformados con el sistema [Ti/Si]: [90/10] no presentan grandes variaciones de la reflectancia con relación a la del sustrato; esto no ocurre con los recubrimientos del sistema [Ti/Si]: [70/30] (ver figura 7.38).
- Para el sistema [Ti/Si]: [90/10], figura 7.39, la deposición dos capas sobre el sustrato de 3 mm, y su posterior sinterización a 500°C, facilita el aumento del tamaño de grano tal como se comentó anteriormente, numeral 7.3.1.2. Este hecho afecta la respuesta de reflectancia del sistema (figura 7.39); se observa cómo los cambios microestructurales que presentan las muestras pueden afectar la respuesta de sistemas de manera diferente. El recubrimiento secado de 80°C presenta un comportamiento similar al del sustrato, mientras que este recubrimiento tratado a 500°C, modifica su comportamiento y aumenta evidentemente su reflectancia

Un aspecto importante a resaltar es el efecto del espesor de las películas. En el presente estudio, los valores de espesor obtenidos mediante Perfilometría, se encuentran en el rango de los 16 a los 38 nm), siendo estos delgados si se considera el diseño de películas antirreflectantes en el visible, ver la ecuación 5.4.

A partir de los datos de reflectancia obtenidos, se determinó de manera aproximada, utilizando la ecuación 5.5, los índices de refracción para cada una de las películas estudiadas (figuras 7.40 y 7.41). Como se mencionó anteriormente, el TiO₂ tiene un índice de refracción de 2.2 y el SiO₂ de 1.4 (**Gracia Torres F.** 2005), por lo que al combinar estos óxidos el índice de refracción debe tener un valor entre estas dos cantidades, tal como se observa en las figuras 7.40, 7.41 y 7.42. El sistema con alto contenido de Si, [Ti/Si]: [70/30], presenta un suave aumento de índice de refracción, figura 7.42 por debajo de 2 y a partir de los 400-500 nm, si se compara con los recubrimientos conformados con el sistema [Ti/Acac]: [1/1] figura 7.40, cuya tendencia es un aumento rápido del índice de refracción superando el valor de 2. Esto evidencia que el índice de refracción varía con la longitud de onda de la radiación, la composición de la película y el tratamiento térmico a la que ella se somete.

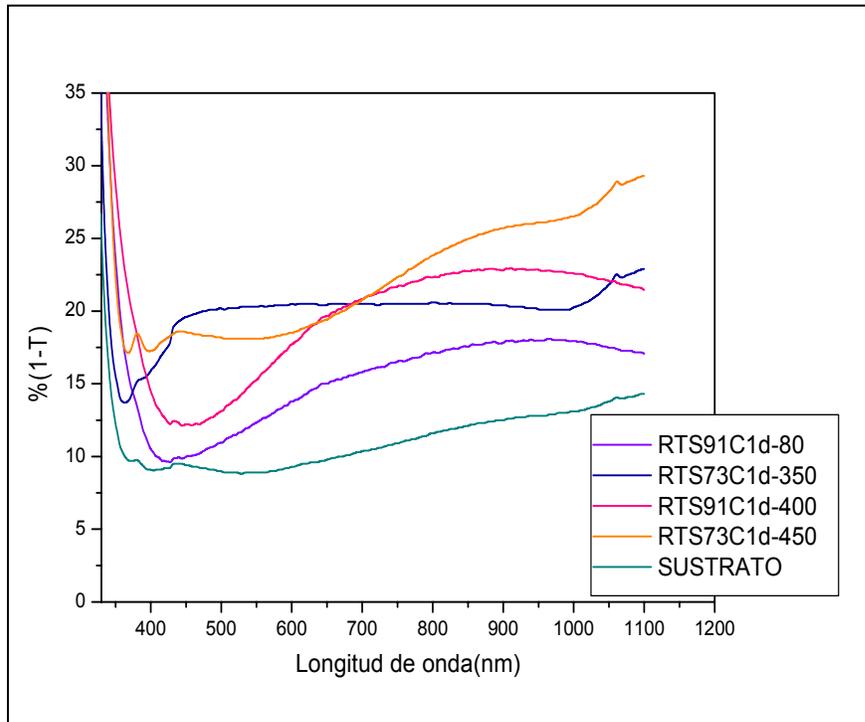


Figura 7.38. Espectros de reflectancia para recubrimientos conformados sobre un sustrato de vidrio de 1mm.

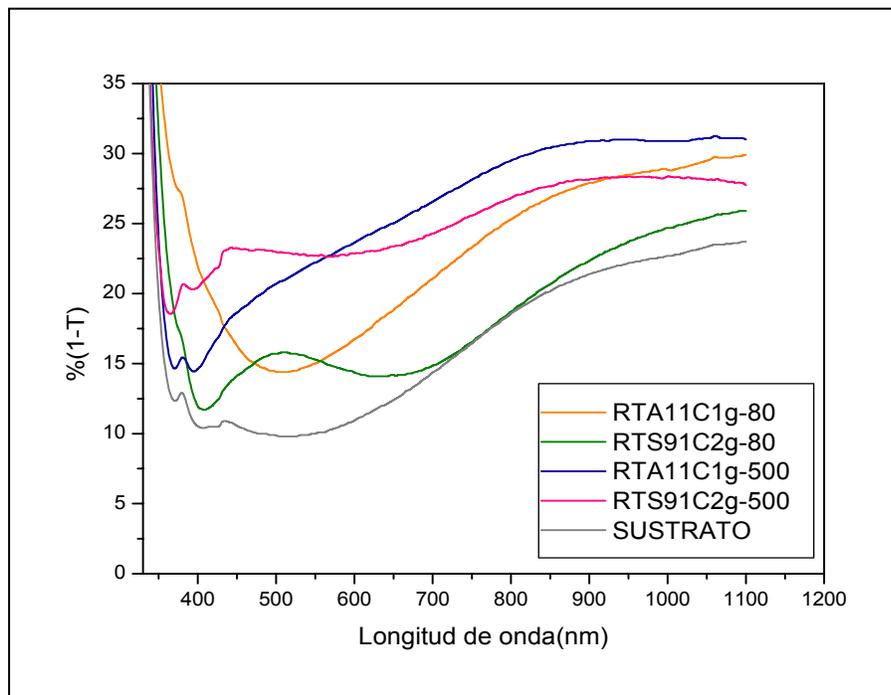


Figura 7.39. Espectros de reflectancia para recubrimientos conformados sobre un sustrato de vidrio de 3mm.

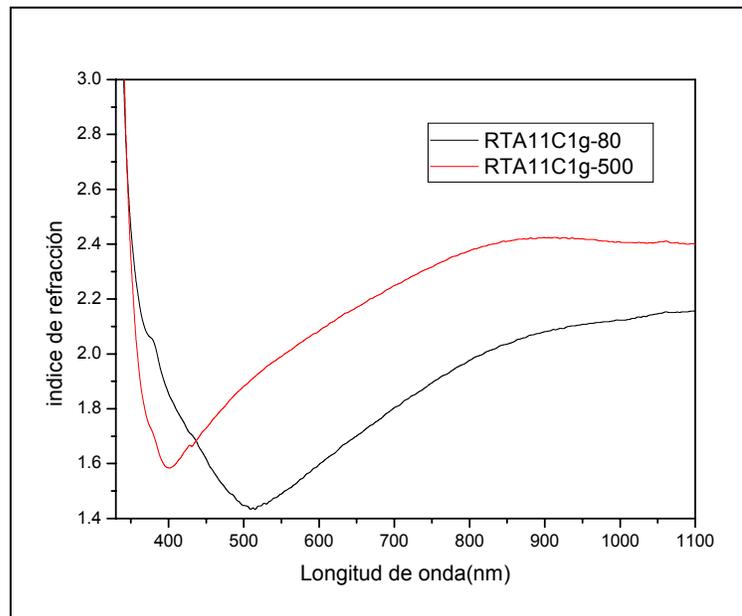


Figura 7.40. Curvas del índice de refracción aproximado para recubrimientos conformados con el sistema [Ti/Acac]: [1/1].

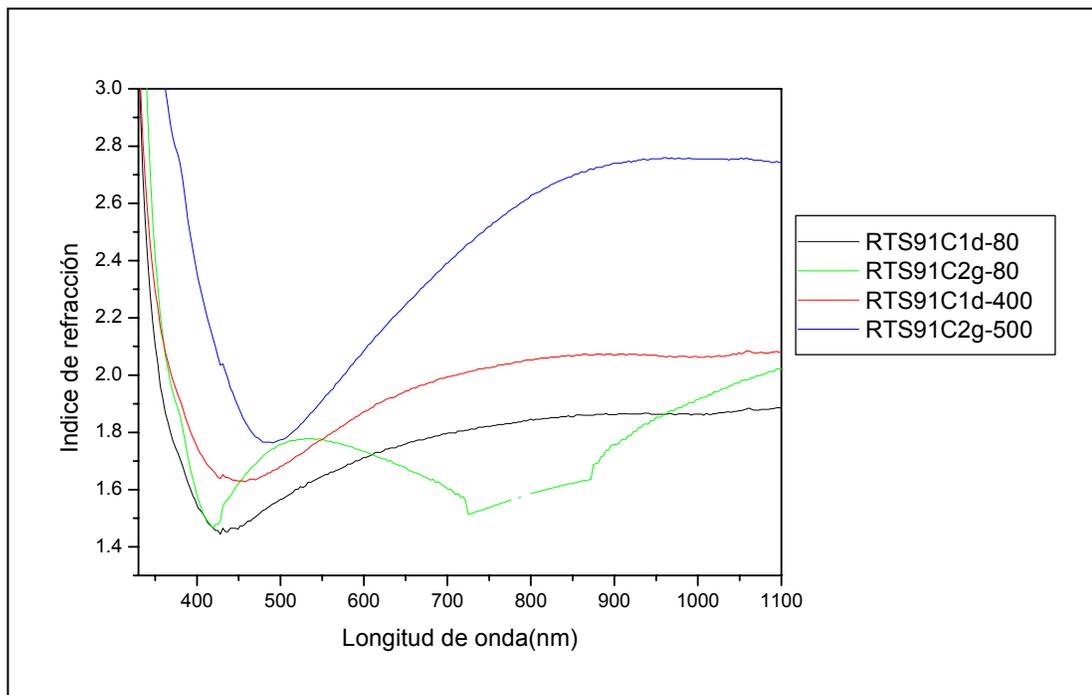


Figura 7.41. Curvas del índice de refracción aproximado para recubrimientos conformados con el sistema [Ti/Si]: [90/10].

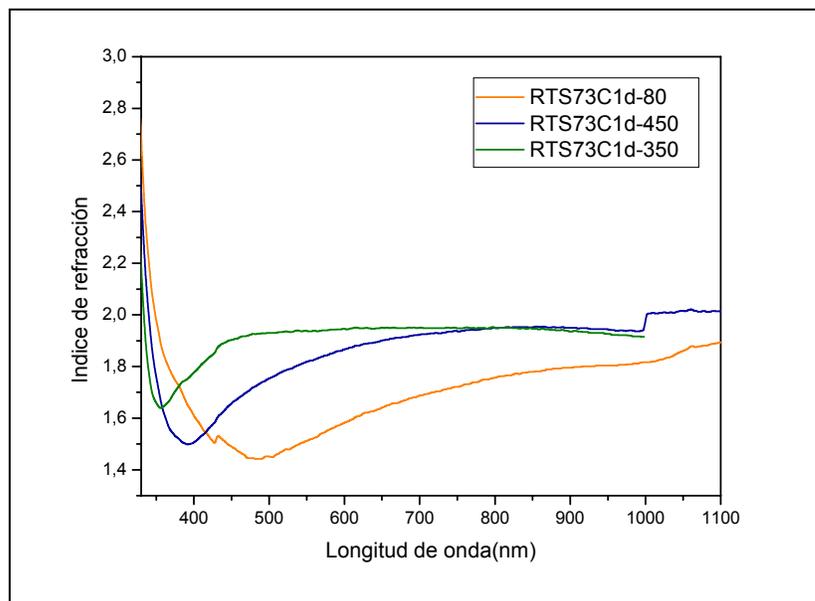


Figura 7.42. Curvas del índice de refracción aproximado para recubrimientos conformados con el sistema [Ti/Si]: [70/30].

Ya que los datos que se enunciaron anteriormente corresponden al sistema película-sustrato, y con el deseo de obtener la respuesta óptica de la película, se restó el aporte del sustrato a los resultados de transmitancia y por consiguiente de reflectancia obtenidos experimentalmente. Se observa como reflectancia de la película es más pequeña que la del sistema película-sustrato, si se comparan la figura 7.38 y 7.39 con la figura 7.43-7.44 y 7.45. Los mínimos de reflectancia se presentan entre los 400 y 500nm, principalmente, y el efecto de antirreflectancia, muy bajos valores de reflectancia, se puede asociar tanto con el espesor como con su porosidad, tal como lo indican los resultados obtenidos para películas con dos capas (figura 7.44) y los tratados a 80°C durante su secado. Sin embargo, al tratar térmicamente los recubrimientos para sinterizarlos, aumenta ligeramente la reflectancia debido a que con este tratamiento se reduce la porosidad; con este resultado se pone en evidencia el efecto favorable de la presencia de poros en la película sobre la antirreflectancia de la misma. Por otro lado, entre mayor sea el contenidos de Si en la muestra mejor la respuesta antirreflectante del recubrimiento, tal como se observa al comparar las figuras 7.44 y 7.45.

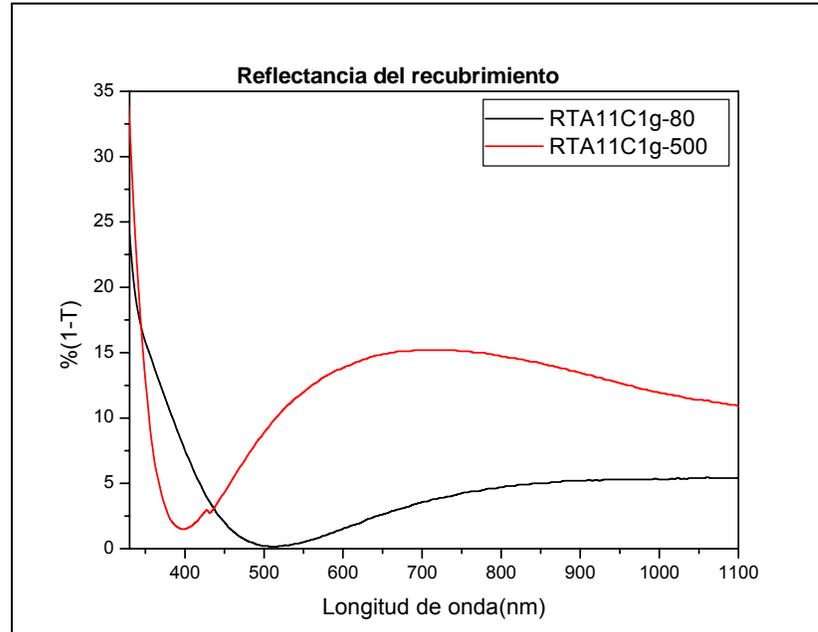


Figura 7.43. Espectros de reflectancia para recubrimientos conformados con el sistema [Ti/Acac]: [1/1].

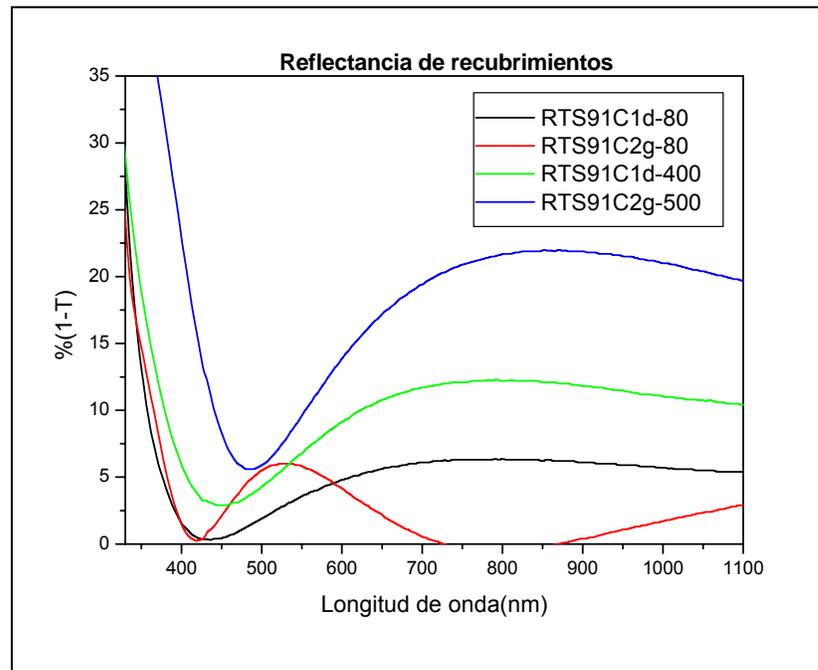


Figura 7.44. Espectros de reflectancia para recubrimientos conformados con el sistema [Ti/Si]: [90/10].

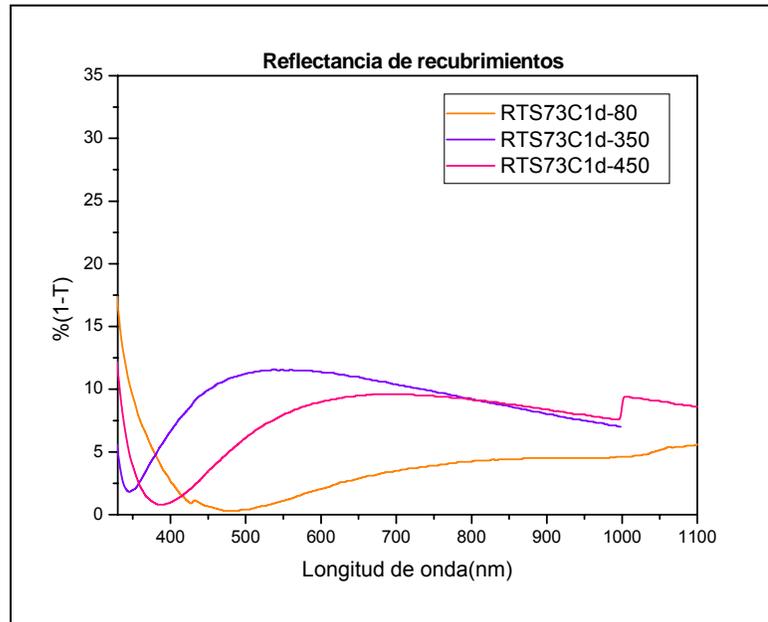


Figura 7.45. Espectros de reflectancia para recubrimientos conformados con el sistema [Ti/Si]: [70/30].

En la figura 7.46 se muestra la respuesta espectral de varios recubrimientos antirreflectantes disponibles comercialmente. Comparando los datos de la figura 7.46 con los obtenidos en este trabajo, figuras 7.43 a 7.45, se puede concluir que el comportamiento es similar. La potencialidad de los recubrimientos de $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, de este trabajo, está en que a bajar temperaturas de sinterización y con una adecuada concentración de Si en el Sistema, parámetros a determinara en futuros trabajos, se pueden obtener películas con buenas características antirreflectantes.

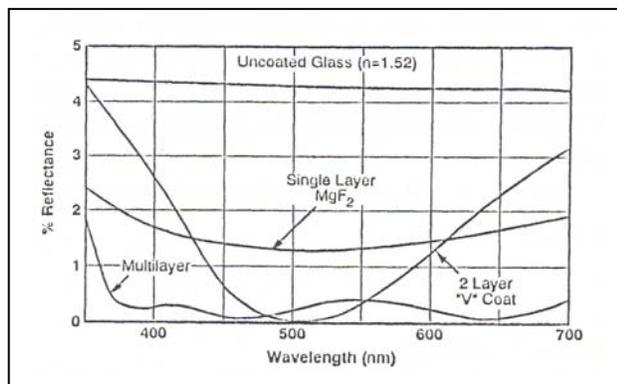


Figura 7.46. Respuesta espectral de varios recubrimientos antirreflectantes (Watchman J. B. et. al. 1993)

7.4.2. Energía de banda prohibida, E_{gap} . Para determinar la absorbancia de las películas, conformadas por Sol-Gel, se colocaron los recubrimientos en el soporte en el que se ubican las cubetas de cuarzo, normalmente utilizadas en el espectrofotómetro, asegurando que exista perpendicularidad entre la luz incidente y el recubrimiento. Para obtener información de la película depositada sobre el sustrato de vidrio, se colocó en el brazo de referencia el sustrato sin recubrimiento y en el otro brazo el sistema película-sustrato, disposición que permitió restar del resultado obtenido el efecto del sustrato.

7.4.2.1. Sistema [Ti/Acac]: [1/1]. En la figura 7.47(a) se muestra la absorbancia de las películas conformadas sobre un sustrato de vidrio de 1 mm, con el sistema [Ti/Acac]: [1/1], en el rango espectral entre 200 y 1100 nm. Se puede observar que la zona de alta absorbancia se encuentra localizada en el intervalo de 200-400 nm (figura 7.47(b)); es de resaltar que el sustrato absorbe intensamente en esta región.

En la figura 7.47(b) se aprecia con mayor detalle la zona 200-400 nm, y el efecto que tiene sobre la absorbancia la temperatura de tratamiento térmico de las películas; para este sistema la absorbancia decrece en intensidad debido, posiblemente, al aumento de la densificación al incrementar la temperatura, aumento en el tamaño del grano y disminución en la porosidad de la película. Algo similar le ocurre a las películas conformadas sobre un sustrato de vidrio de 3 mm. En la tabla 7.4 se indica como varía la longitud de onda, a la cual ocurre el máximo de absorbancia, con el incremento de la temperatura.

Tabla 7.4. Valores de la longitud de onda a la que se presenta el máximo de absorbancia de recubrimientos conformados del sistema [Ti/Acac]: [1/1] y sometidos a diferentes temperaturas de tratamiento.

| Muestra | Longitud de onda (nm) | máximo de absorbancia |
|--------------|-----------------------|-----------------------|
| RTA11C1d-80 | 290 | 1,515 |
| RTA11C2d-80 | 293 | 1,777 |
| RTA11C1g-80 | 290 | 1,107 |
| RTA11C1d-400 | 287 | 0,801 |
| RTA11C2d-400 | 287 | 0,791 |
| RTA11C1g-400 | 305 | 0,374 |
| RTA11C1d-450 | 287 | 0,824 |
| RTA11C2d-450 | 290 | 0,368 |
| RTA11C1g-500 | 305 | 0,421 |

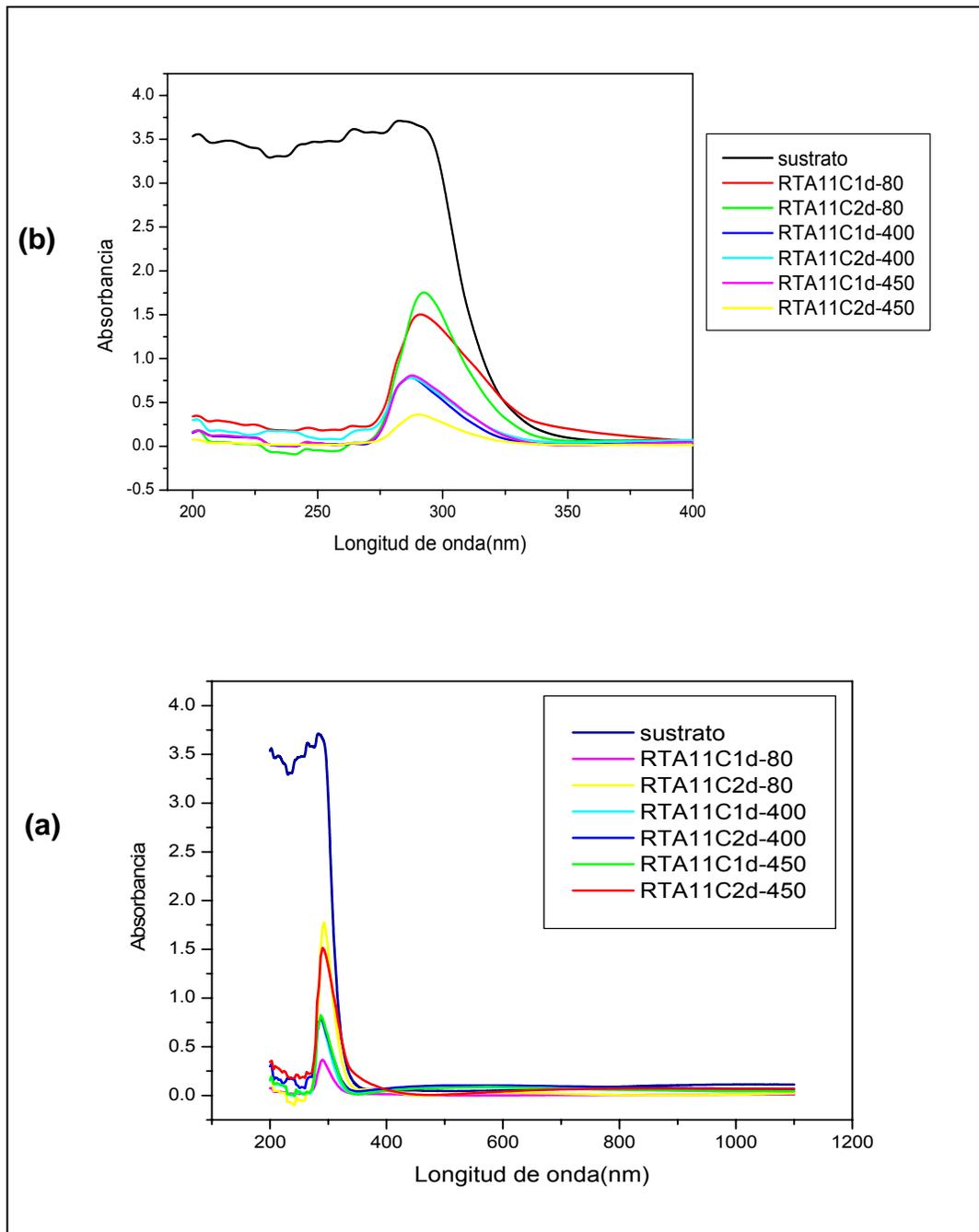


Figura 7.47. Absorbancia de los recubrimientos de [Ti/Acac]: [1/1], conformados sobre un sustrato el vidrio de 1 mm, cuando se tratan a diferentes temperaturas, en el rango espectral de: (a) 200-1100 nm y (b) 200-400 nm.

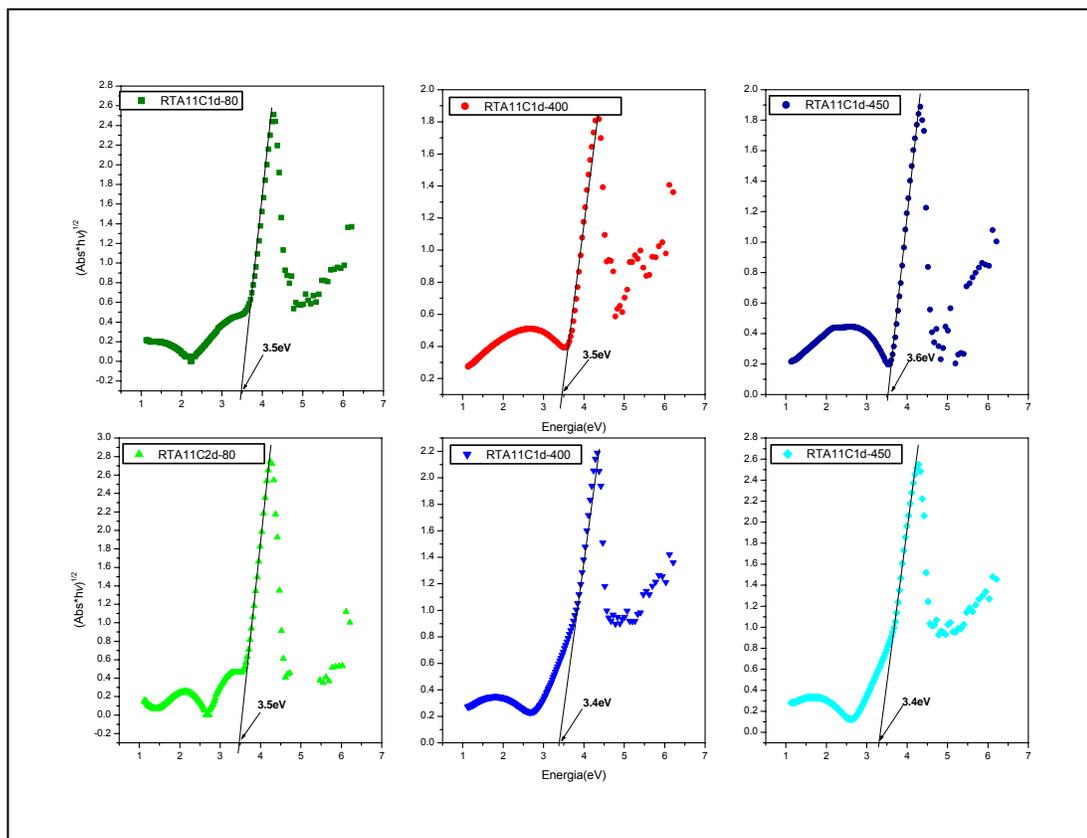


Figura 7.48. Curvas $(Abs \cdot hv)^{1/2}$ vs. $h\nu$, obtenidas de los datos de absorbancia, para los recubrimientos de [Ti/Acac]: [1/1] conformados sobre sustratos de vidrio de 1 mm y que fueron sometidos a diferentes tratamientos térmicos.

Utilizando los valores de absorbancia obtenidos, figuras 7.47, se graficaron las curvas $(Abs \cdot hv)^{1/2}$ vs. $h\nu$, donde “Abs” representa el valor de absorbancia y ν la frecuencia de la radiación, con el fin de determinar el “gap” de energía aparente para cada una de las películas obtenidas. Para ello se utilizó el modelo de transición indirecta (Jiménez González A. et. al. 2003) tal que la extrapolación de la zona lineal, y su corte con el eje de las abscisas, permite obtener el valor de esta energía. En la figura 7.48 se muestran los resultados obtenidos para los recubrimientos [Ti/Acac]: [1/1] sometidos a tratamientos térmicos a diferentes temperaturas. Según datos teóricos, el TiO_2 tiene una energía de “gap” de 3.2 eV, si la fase es anatasa, y 3.0 eV si la fase es tipo rutilo (Gordillo Delgado F. et. al. 2006); en el presente estudio, utilizando este modelo, se obtuvieron energías del

orden ≈ 3.44 eV. Los resultados obtenidos se desvían de los valores teóricos indicados para la estructura tipo anatasa como la de rutilo, comportamiento que se puede justificar si se considera que el material puede presentar mezcla de fases, prevaleciendo una estructura tal como lo indican los resultados de XPS. En la tabla 7.5, se muestran los valores calculados para la E_{gap} .

Tabla 7.5. Valores de Energía aparente de “gap” para el sistema [Ti/Acac]: [1/1] sometidos a diferentes tratamientos térmicos.

| Muestra | Energía de Gap E_{gap} (eV) |
|--------------|---|
| RTA11C1d-80 | 3,54 |
| RTA11C2d-80 | 3,54 |
| RTA11C1g-80 | 3,46 |
| RTA11C1d-400 | 3,52 |
| RTA11C2d-400 | 3,39 |
| RTA11C1g-400 | 3,35 |
| RTA11C1d-450 | 3,58 |
| RTA11C2d-450 | 3,38 |
| RTA11C1g-500 | 3,32 |

En las figuras 7.49 y 7.50 se muestran las curvas de absorbancia y $(\text{Abs} \cdot h\nu)^{1/2}$ vs. $h\nu$, respectivamente, de las películas del sistema [Ti/Acac]: [1/1] depositadas sobre sustratos de vidrio común de 3 mm. El comportamiento de la absorbancia, y los valores obtenidos para E_{gap} , son similares a los correspondientes a las películas conformadas sobre sustratos de vidrio de 1 mm (ver figuras 7.47(b) y 7.48), observándose disminución de la absorbancia de las películas depositadas sobre el vidrio común.

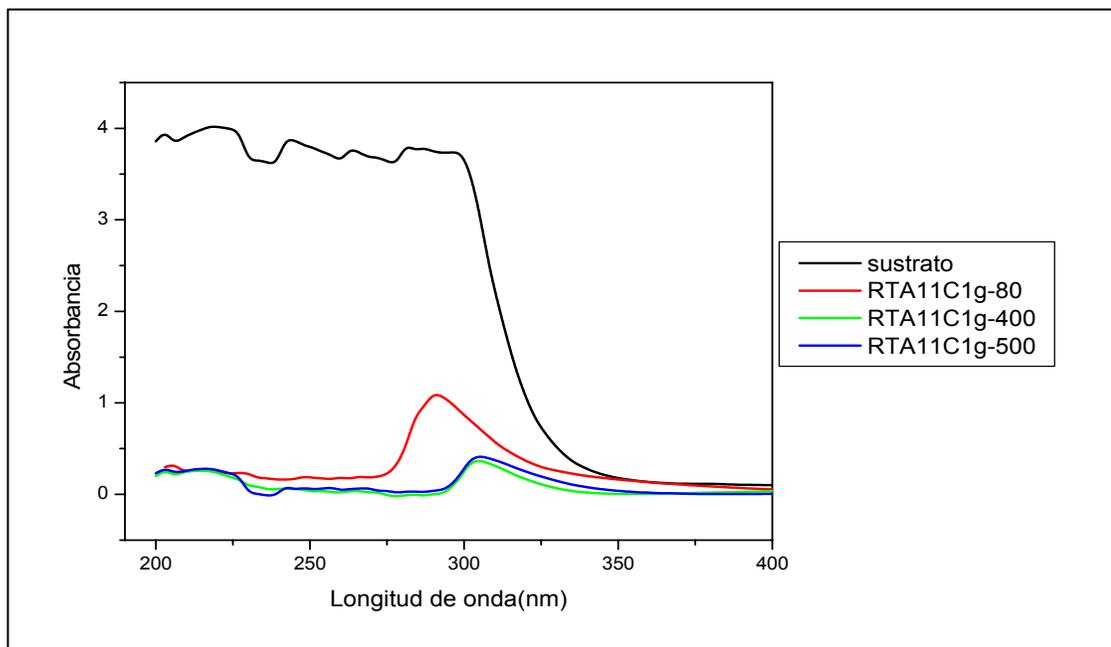


Figura 7.49. Absorbancia en el rango espectral entre 200 y 400 nm de los recubrimientos de [Ti/Acac]: [1/1] conformados sobre sustratos de vidrio de 3 mm.

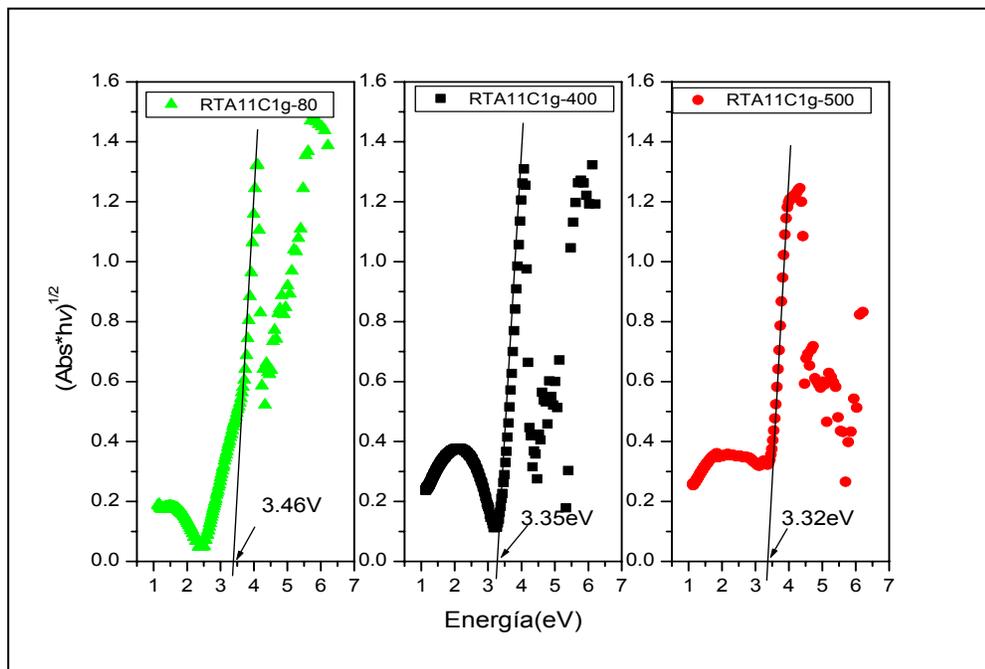


Figura 7.50. Curvas $(Abs \cdot hv)^{1/2}$ vs. $h\nu$, correspondientes a los recubrimientos de [Ti/Acac]: [1/1] conformados sobre sustratos de vidrio de 3 mm y que fueron sometidos a diferentes tratamientos térmicos.

7.4.2.2. Sistema [Ti/Si]: [90/10]. En las figuras 7.51 y 7.53 se muestran los espectros de absorbancia de los recubrimientos conformados de este sistema, depositados sobre sustratos diferentes, con diferentes tratamientos térmicos y variando el número de capas. Los espectros obtenidos varían al aumentar la temperatura de tratamiento de los recubrimientos debido a que las nuevas estructuras cristalinas presentes en la muestra deben cambiar, así como los enlaces que conforman el Si y el Ti con el O y el C, tal como lo indican los resultados de XPS (figuras 7.29-7.30); para este sistema que contiene Ti y Si, la absorbancia tiende a aumentar al incrementar la temperatura de sinterización tal como lo indica la tabla 7.6. Además se vuelve a observar en los espectros de absorbancia, figuras 7.51 y 7.53, que ésta disminuye cuando se utilizan los sustratos de vidrio común de 3 mm.

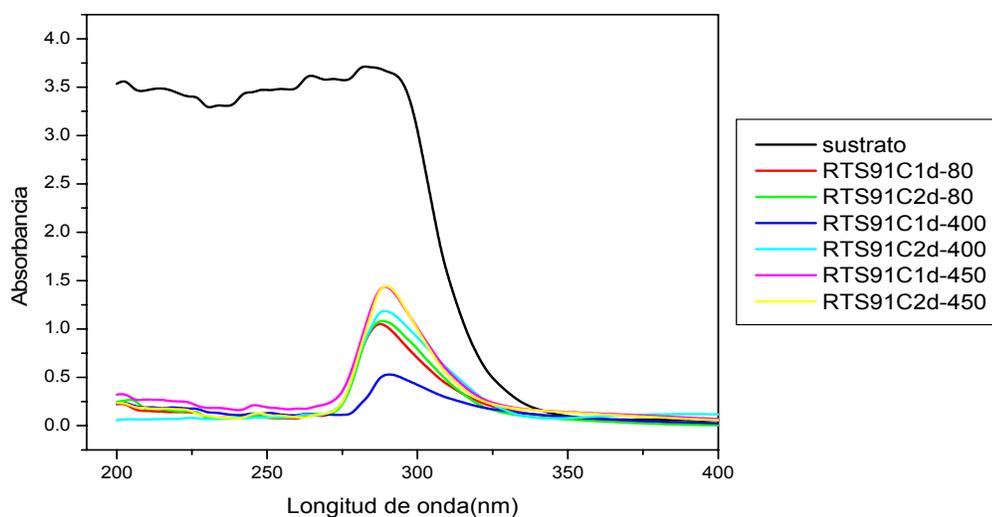


Figura 7.51. Absorbancia en el rango espectral entre 200 y 400 nm correspondiente a recubrimientos de [Ti/Si]: [90/10] conformados sobre sustratos de vidrio de 1 mm.

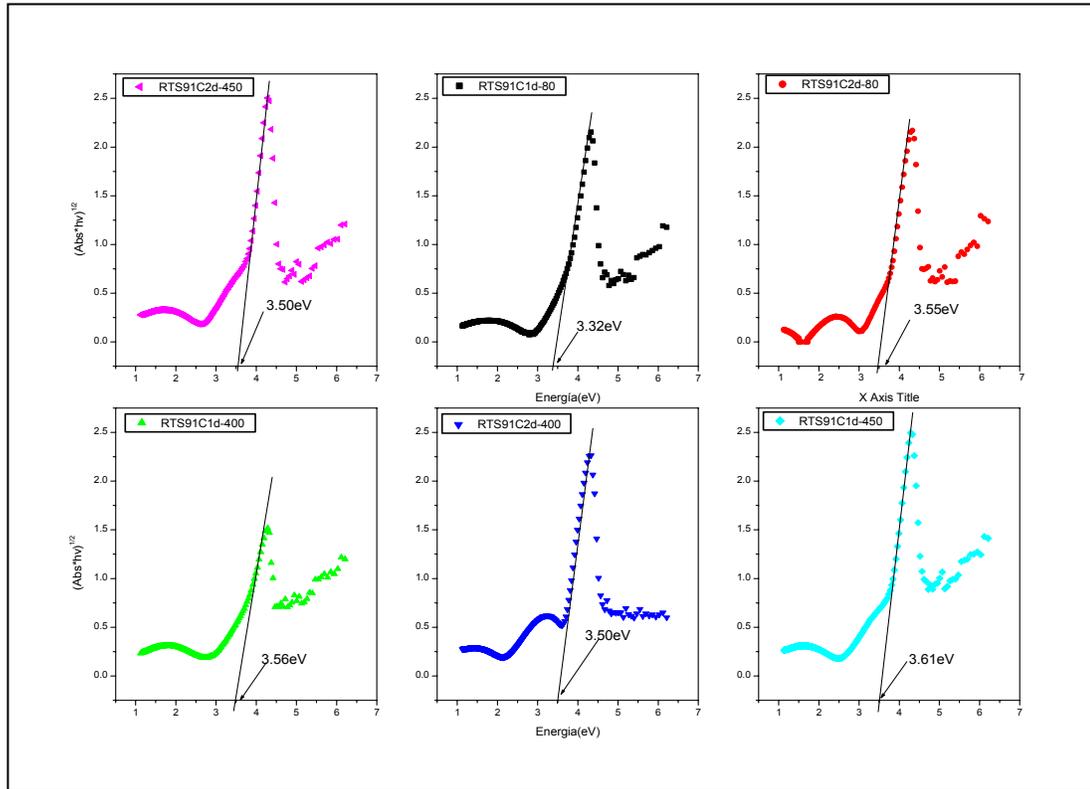


Figura 7.52. Curvas $(Abs \cdot hv)^{1/2}$ vs. $h\nu$ correspondientes a los recubrimientos de [Ti/Si]: [90/10] conformados sobre sustratos de vidrio de 1 mm y que fueron sometidos a diferentes tratamientos térmicos.

Los valores de E_{gap} de las películas del sistema [Ti/Si]: [90/10] se determinaron utilizando el mismo modelo (Jiménez González A. et. al. 2003) empleado para el sistema de titanio; el resultado de estos cálculos de E_{gap} se indica en la tabla 7.7. La incorporación de silicio en el sistema hace que la energía aparente del “gap”, se desplace hacia valores mayores si se compara con los obtenidos para el sistema de titanio (ver tabla 7.5). No hay que olvidar que el SiO_2 es un semiconductor con una energía de gap de 8 eV, y que hay carbón en el sistema, condiciones que permitirían justificar los valores indicados en la tabla 7.7.

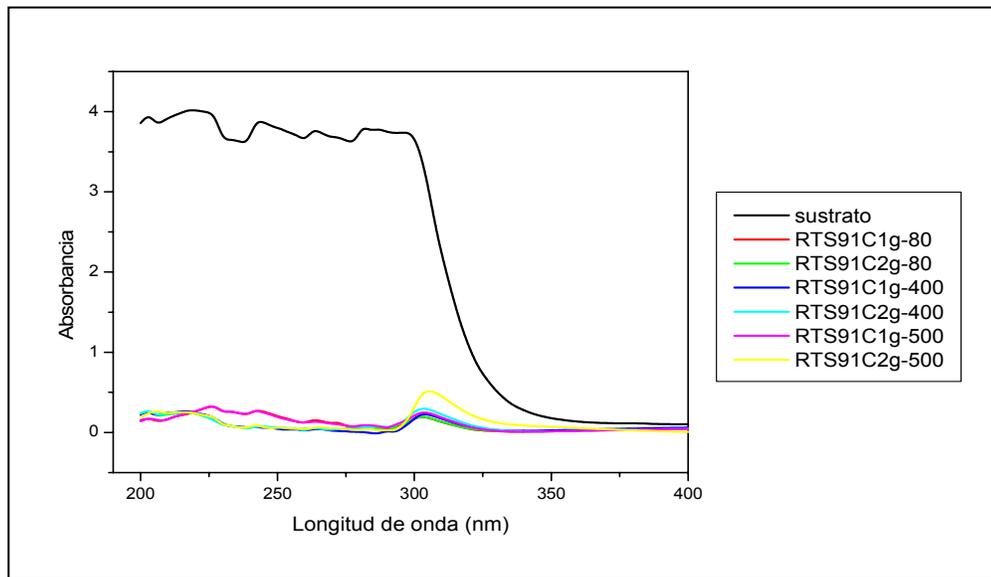


Figura 7.53. Absorbancia en el rango espectral entre 200 y 400 nm correspondiente a recubrimientos de [Ti/Si]: [90/10] conformados sobre sustratos de vidrio de 3 mm.

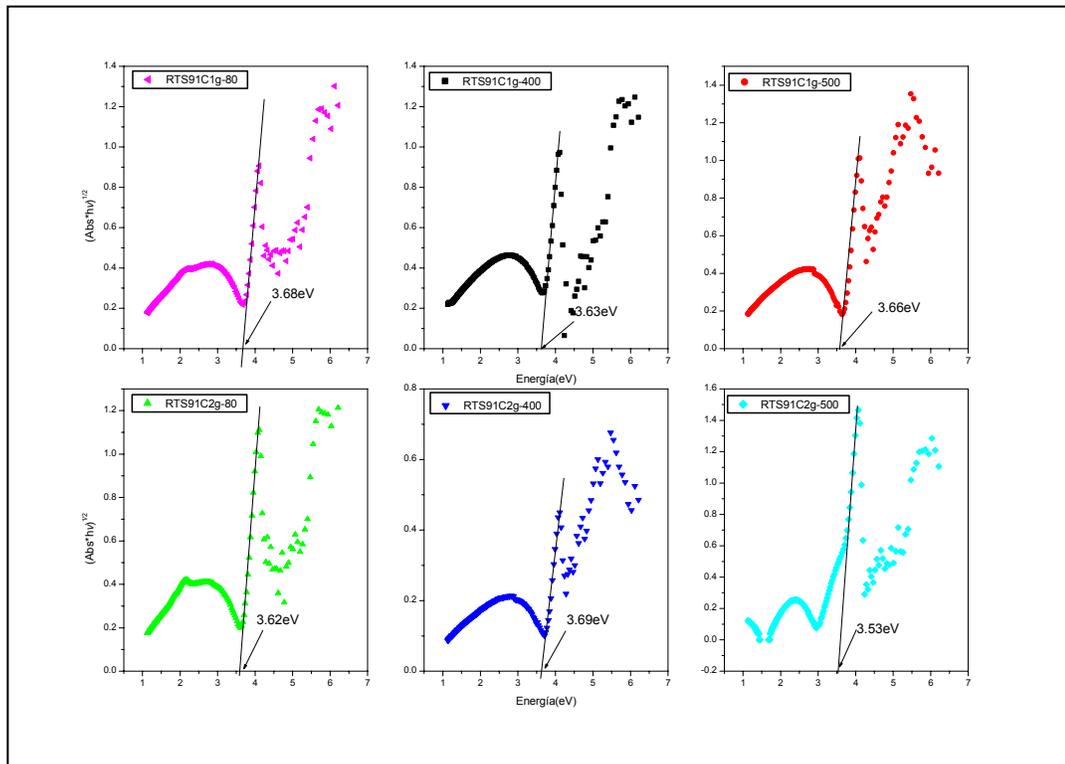


Figura 7.54. Curvas $(Abs \cdot hv)^{1/2}$ vs. $h\nu$ correspondientes a los recubrimientos de [Ti/Si]: [90/10] conformados sobre sustratos de vidrio de 3 mm y que fueron sometidos a diferentes tratamientos térmicos.

Tabla 7.6. Valores de la longitud de onda a la que se presenta el máximo de absorbancia de recubrimientos conformados del sistema [Ti/Si]: [90/10] y sometidos a diferentes temperaturas de tratamiento.

| Muestra | Longitud de onda (nm) | máximo de absorbancia |
|--------------|-----------------------|-----------------------|
| RTS91C1d-80 | 287 | 1,072 |
| RTS91C2d-80 | 287 | 1,088 |
| RTS91C1g-80 | 302 | 0,197 |
| RTS91C2g-80 | 302 | 0,2 |
| RTS91C1d-400 | 290 | 0,537 |
| RTS91C2d-400 | 290 | 1,192 |
| RTS91C1g-400 | 302 | 0,23 |
| RTS91C2g-400 | 302 | 0,3 |
| RTS91C1d-450 | 290 | 1,454 |
| RTS91C2d-450 | 290 | 1,464 |
| RTS91C1g-500 | 305 | 0,249 |
| RTS91C2g-500 | 305 | 0,527 |

Tabla 7.7. Valores de Energía aparente de “gap” para el sistema [Ti/Si]: [90/10] sometidos a diferentes tratamientos térmicos.

| Muestra | Energía de Gap E_{gap} (eV) |
|--------------|-------------------------------|
| RTS91C1d-80 | 3,44 |
| RTS91C2d-80 | 3,55 |
| RTS91C1g-80 | 3,64 |
| RTS91C2g-80 | 3,62 |
| RTS91C1d-400 | 3,29 |
| RTS91C2d-400 | 3,50 |
| RTS91C1g-400 | 3,61 |
| RTS91C2g-400 | 3,67 |
| RTS91C1d-450 | 3,55 |
| RTS91C2d-450 | 3,61 |
| RTS91C1g-500 | 3,51 |
| RTS91C2g-500 | 3,52 |

7.3.2.3. Sistema [Ti/Si]: [70/30]. En las figuras 7.55 y 7.57 se muestran los espectros de absorbancia de los recubrimientos del sistema [Ti/Si]: [70/30] conformados sobre sustratos de 1 mm y 3 mm, respectivamente, y sometidos a diferentes tratamientos térmicos a diferentes temperaturas.

En la figura 7.58 no se aprecian grandes variaciones de la absorbancia de los recubrimientos al someterlos a temperaturas mayores de tratamiento (350 y 450°C). En la tabla 7.8 se indican los valores máximos de absorbancia y las longitudes de onda a las que ellos se presentan.

En la tabla 7.8 se observa que mayor absorbancia la presenta el recubrimiento RTS73C1 tratado a 350°C, pero que ésta disminuye al elevar la temperatura de tratamiento a 450°C. Este comportamiento es la tendencia común de las diferentes películas estudiadas y se puede justificar considerando que al aumentar la temperatura de tratamiento normalmente, la porosidad de la película disminuye, aumenta el tamaño de grano y por lo tanto se incrementa la densificación de la película, tal como lo indican los resultados de MFA (numeral 7.3.1.2.); además se forman diferentes tipos de enlace entre el Ti y el Si con el O y el C, tal como lo indican los resultados de XPS (numeral 7.3.1.3.2), que modifican la estructura del recubrimiento y por lo tanto alteran su respuesta óptica frente a la incidencia de la radiación.

Tabla 7.8. Valores de la longitud de onda a la que se presenta el máximo de absorbancia de recubrimientos conformados del sistema [Ti/Si]: [70/30] y sometidos a diferentes temperaturas de tratamiento.

| Muestra | Longitud de onda (nm) | Máximo de absorbancia |
|--------------|-----------------------|-----------------------|
| RTS73C1d-80 | 284 | 0,736 |
| RTS73C1g-80 | 302 | 0,243 |
| RTS73C2g-80 | 305 | 0,625 |
| RTS73C1d-350 | 287 | 0,810 |
| RTS73C1g-350 | 302 | 0,390 |
| RTS73C2g-350 | 305 | 0,594 |
| RTS73C2g-400 | 302 | 0,246 |
| RTS73C1d-450 | 284 | 0,780 |
| RTS73C1g-450 | 305 | 0,375 |

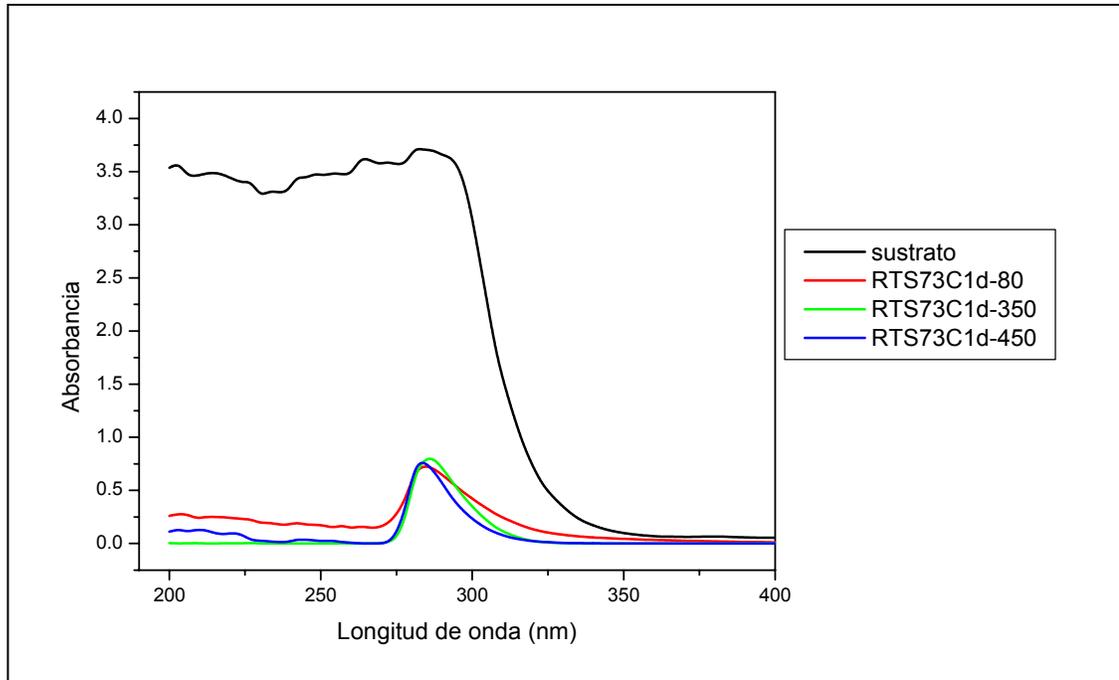


Figura 7.55. Absorbancia en el rango espectral entre 200 y 400 nm correspondiente a recubrimientos de [Ti/Si]: [70/30] conformados sobre sustratos de vidrio de 1 mm.

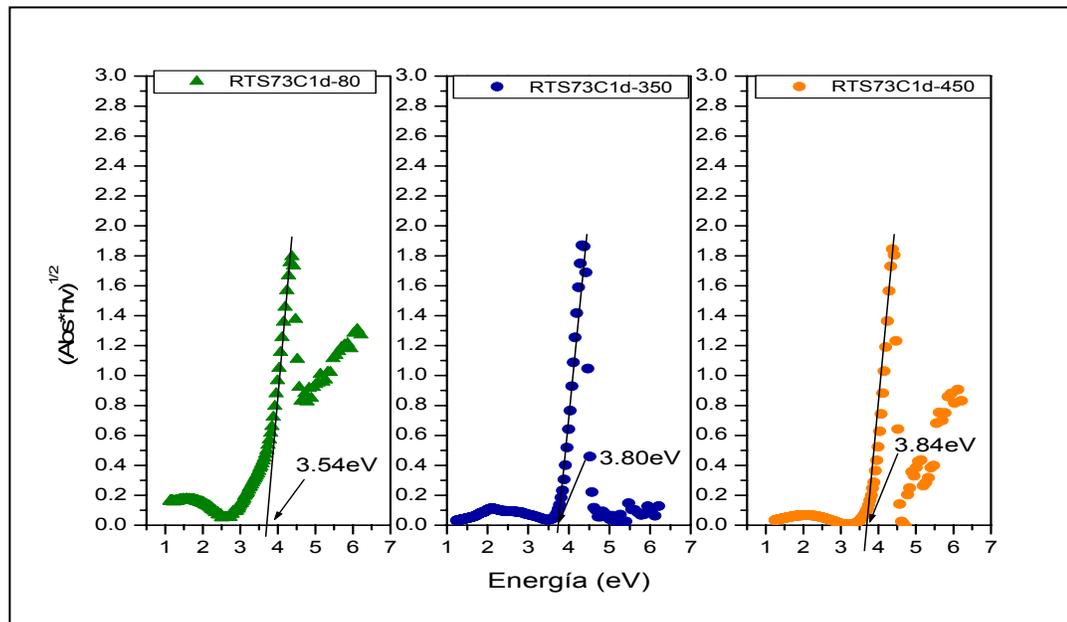


Figura 7.56. Curvas $(Abs \cdot hv)^{1/2}$ vs. hv , correspondientes a los recubrimientos de [Ti/Si]: [70/30] conformados sobre sustratos de vidrio de 1 mm y que fueron sometidos a diferentes tratamientos térmicos.

Al determinar la energía aparente del “gap” de los recubrimientos a partir de las curvas ($Abs \cdot h\nu$) vs. $h\nu$, obtenidas de los espectros de absorbancia anteriores (figura 7.56), y compararla con los valores de la energía E_{gap} de los recubrimientos del sistema de titanio (figuras 7.48 y 7.50), se observa un aumento en el valor de este parámetro en el sistema que contiene silicio, siendo este mayor al incrementar el contenido de Si (comparar las figuras 7.52, sistema [90/10], y figura 7.56, sistema [70/30]) y la temperatura de tratamiento; las muestras que contienen SiO_2 presentan un valor del “gap” que se debe incrementar si se considera que el SiO_2 posee un “gap” de 8 eV.

Algo similar se observa en el comportamiento de los espectros de absorbancia correspondientes a los recubrimientos conformados sobre sustratos de 3 mm, figura 7.57, siendo mayores los valores de absorbancia para las películas depositadas sobre los sustratos de 1 mm, portaobjetos de microscopio, que para las depositadas sobre los de 3 mm (vidrio común para ventanas); aspectos que deben considerarse para explicar estos resultados son la naturaleza y la rugosidad del sustrato que indudablemente deben afectar la estructura del recubrimiento y por lo tanto sus propiedades.

En la figura 7.58 se presentan las curvas de $(Abs \cdot h\nu)^{1/2}$ vs. $h\nu$, para los recubrimientos del sistema [Ti/Si]: [70/30], a partir de las cuales se obtuvieron los valores de E_{gap} (Tabla 7.9). Comparando los valores de la tabla 7.9 con los de la tabla 7.5, los primeros son mayores poniendo en evidencia el efecto del Silicio, presente en este sistema, sobre la respuesta óptica que presentan estas muestras frente a la incidencia de la radiación. Por otro lado, no se observan grandes cambios en los valores de E_{gap} si se varía el contenido de silicio en el sistema (ver tablas 7.7 y 7.9).

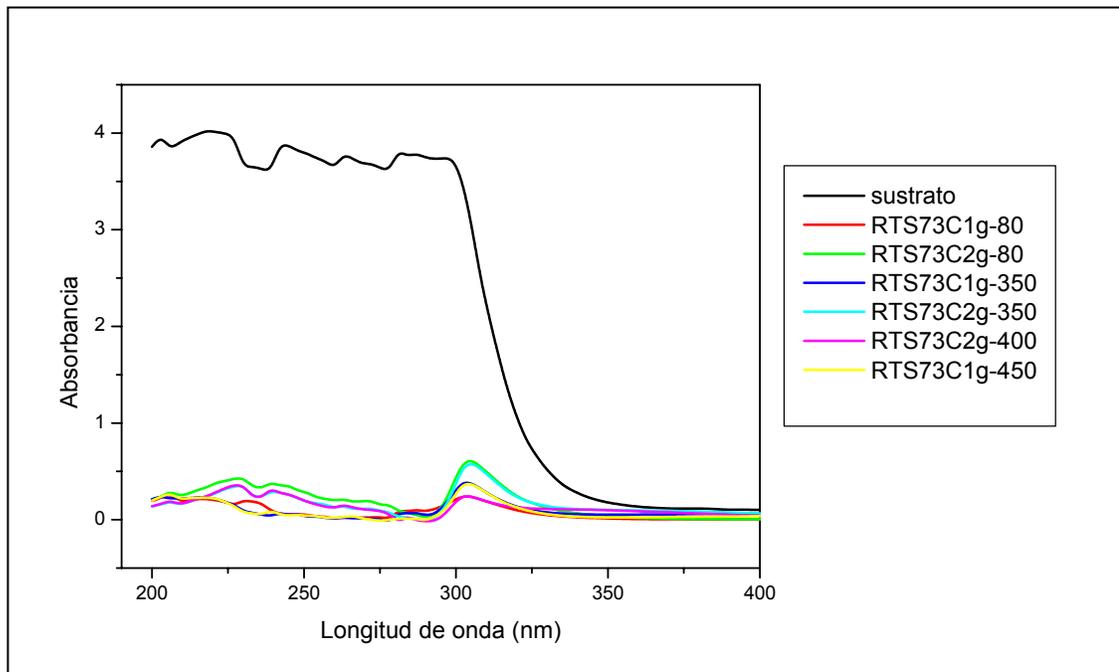


Figura 7.57. Absorbancia en el rango espectral entre 200 y 400 nm correspondiente a recubrimientos de [Ti/Si]: [70/30] conformados sobre sustratos de vidrio de 3 mm.

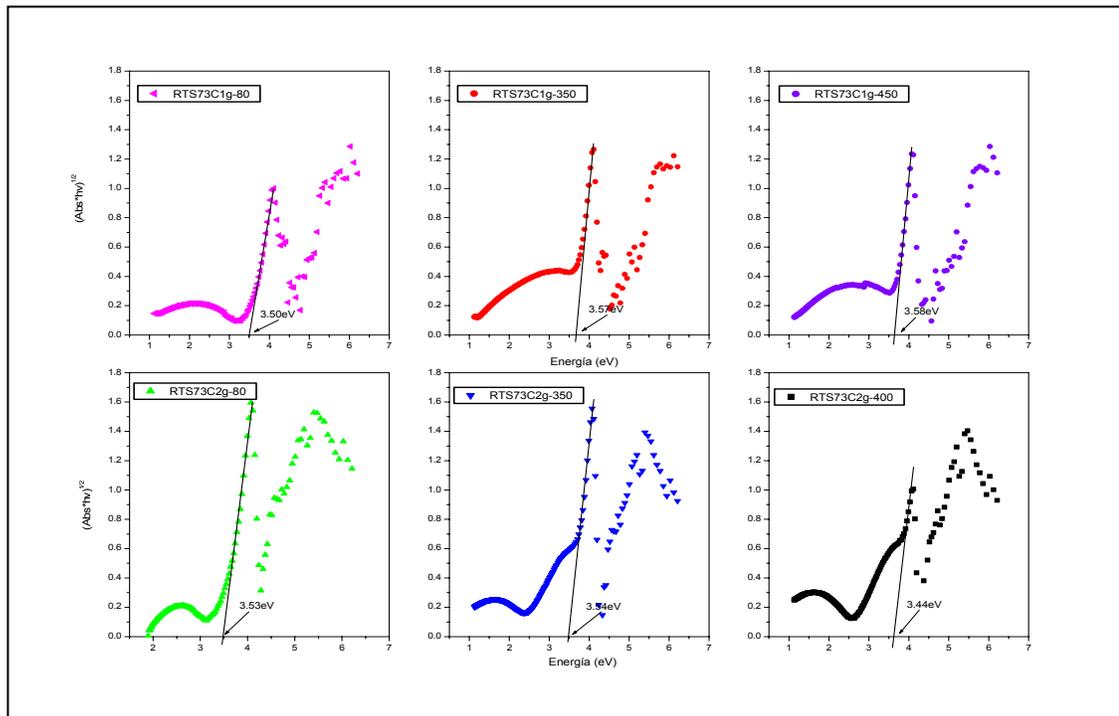


Figura 7.58. Curvas $(Abs \cdot hv)^{1/2}$ vs. $h\nu$ correspondientes a los recubrimientos de [Ti/Si]: [70/30] conformados sobre sustratos de vidrio de 3 mm y que fueron sometidos a diferentes tratamientos térmicos.

Tabla 7.9. Valores de Energía aparente de “gap” para el sistema [Ti/Si]: [70/30] sometidos a diferentes tratamientos térmicos.

| Muestra | Energía de Gap E_{gap} (eV) |
|-------------|----------------------------------|
| RT73C1d-80 | 3,55 |
| RT73C1g-80 | 3,50 |
| RT73C2g-80 | 3,53 |
| RT73C1d-350 | 3,81 |
| RT73C1g-350 | 3,57 |
| RT73C2g-350 | 3,54 |
| RT73C2g-400 | 3,44 |
| RT73C1d-450 | 3,84 |
| RT73C1g-450 | 3,58 |

Al observar los resultados de absorbancia y los valores de E_{gap} , para los diferentes recubrimientos analizados, se hace evidente el gran efecto que tiene la estructura que presentan las películas sobre la respuesta óptica. No solo hay que tener en cuenta la estructura amorfa o cristalina del material, tipo de fases presentes, naturaleza de los enlaces que existen y composición química de las películas, sino también su porosidad, uniformidad y homogeneidad y espesor de las mismas. De acuerdo a esto cobra importancia las condiciones utilizadas para conformar las películas, parámetros como pH del sol, su viscosidad y los tratamientos térmicos a que se somete el recubrimiento, entre otros. Además, es necesario tener en cuenta la naturaleza del sustrato porque también él va a afectar la estructura de la película. De acuerdo a lo enunciado, los resultados anteriores de absorbancia y las curvas de $(Abs \cdot h\nu)^{1/2}$ vs. $h\nu$ sólo son el preámbulo de un trabajo más cuidadoso y extenso que debe permitir optimizar el comportamiento óptico de los recubrimientos de TiO_2 y TiO_2-SiO_2 , además de determinar de una manera más precisa la relación estructura – propiedades que ellos presentan.

7.4.3. Efectos de autolimpieza. Lo que se busca con la realización de este ensayo que hace uso del fotosensibilizador azul de metileno, es poner en evidencia la función fotocatalítica de los recubrimientos de interés para generar el oxígeno singlete (1O_2) aplicable a la desinfección de aguas, por ejemplo (Orellana G. et. al. 2005), por su actividad como agente oxidante.

7.4.3. Efecto fotocatalítico en el sistema [Ti/Acac]: [1/1]. La degradación del fotosensibilizador, debida a reacciones de fotodescomposición del mismo, está relacionada con la generación de oxígeno singlete (estado excitado del oxígeno molecular). Este proceso provoca disminuciones apreciables en el espectro de absorción del fotosensibilizador (azul de metileno) y por lo tanto en la producción de $^1\text{O}_2$ (figura 7.59). Por otro lado, hay que considerar la desactivación del oxígeno singlete fotogenerado debido a colisiones que ellos experimentan con el mismo fotosensibilizador que lo está produciendo; para evitar este problema habría que aumentar la concentración de fotosensibilizador por encima de un valor umbral (Orellana G. et. al. 2005).

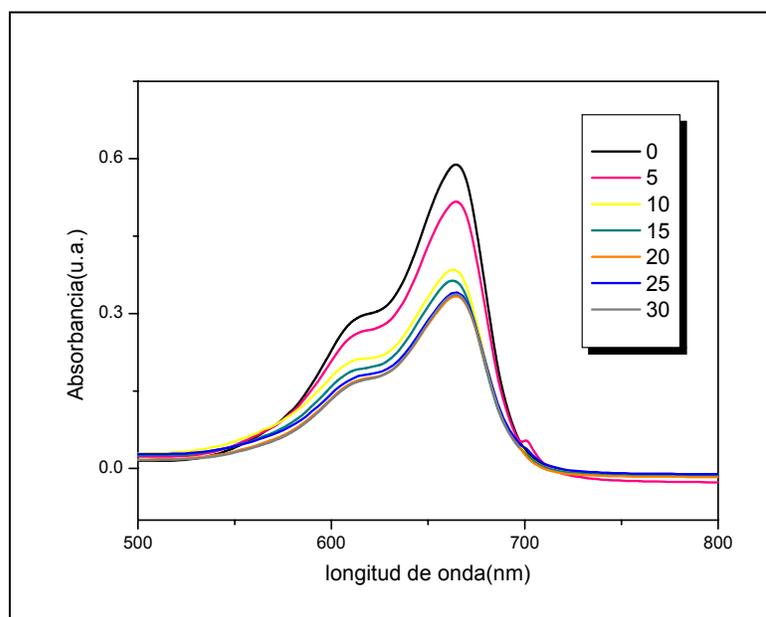


Figura 7.59. Fotodegradación del azul de metileno realizada por recubrimientos conformados con el sistema [Ti/Si]: [90/10].

Las reacciones de fotodegradación en el sistema se pueden ver afectadas por características del recubrimiento, tales como:

- La alta porosidad que debe facilitar los procesos de adsorción.
- La naturaleza de la fase cristalina, siendo la fase anatasa la que mejor propiedades de fotodegradación presenta (Hermann J. M. 2005).

- La presencia dentro de la estructura del TiO_2 de elementos, tales como silicio y carbón, que mejoran la eficiencia de los procesos de fotocátalisis previniendo, la recombinación del par electrón hueco formado (**Wang B. L. et. al.** 2005; **Matos J. et. al.** 2007).

En la figura 7.60 se ilustra la fotodegradación del azul de metileno utilizando como fotocatalizadores recubrimientos de [Ti/Acac]: [1/1] conformados sobre sustratos de vidrio de 1 mm. Para ello se graficó la variación de la absorción, normalizada, que presentan las soluciones de azul de metileno a 365 nm en función del tiempo, tanto sin como con presencia de los recubrimientos de interés (fotocatalizador); el referente para el análisis de fotodegradación es el comportamiento del azul de metileno.

A medida que aumenta la temperatura de tratamiento térmico disminuye la eficiencia en la fotodegradación. Este comportamiento puede estar relacionado con el cambio de fase cristalina y con el tipo de enlaces presentes en la superficie del recubrimiento. Según el análisis superficial realizado a estos recubrimientos mediante la técnica de XPS, a 400°C se favorecen los enlaces Ti-C y es posible que se este conformando una nueva fase cristalina del TiO_2 . Sin embargo a 450°C, la respuesta del sistema no es eficiente, debido, posiblemente, a la reducción de la porosidad y de su superficie específica. Además, a medida que se aumenta la temperatura es posible que se presente una difusión de cationes del sustrato hacia el recubrimiento afectando la estructura de la película (efecto del sustrato).

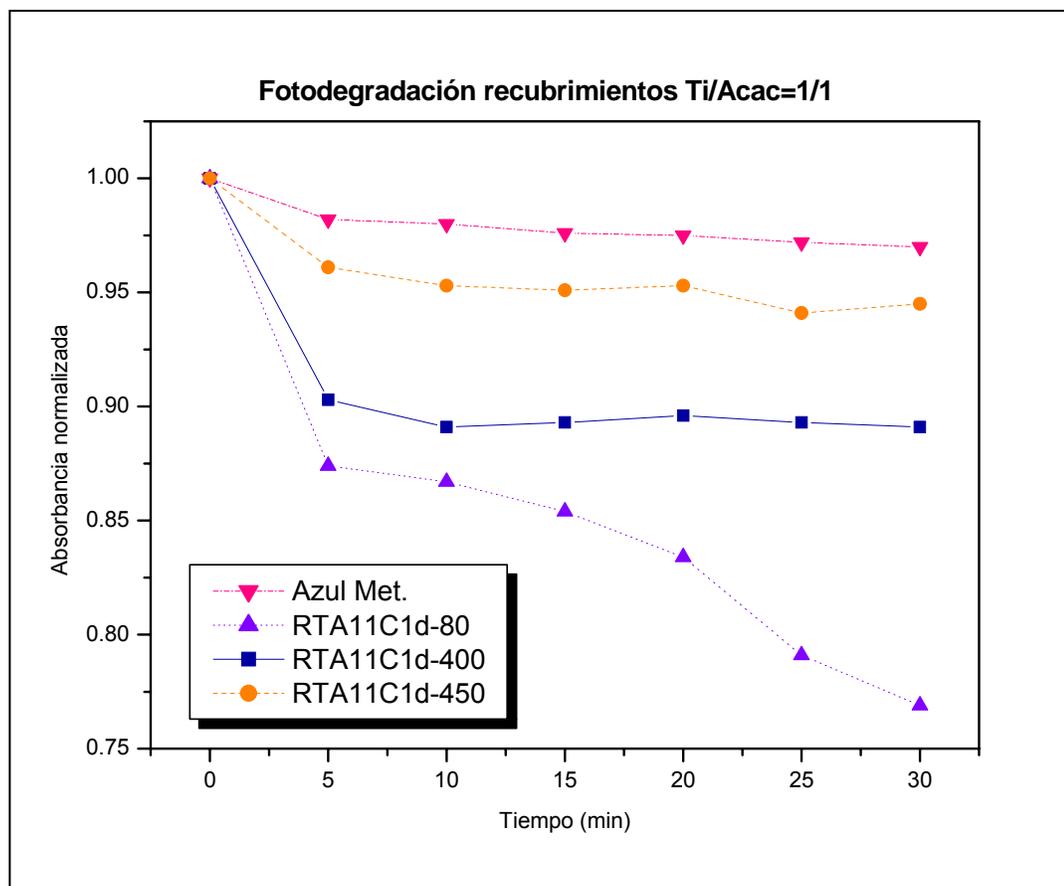


Figura 7.60. Fotodegradación de la solución de azul de metileno utilizando como fotocatalizadores recubrimientos del sistema [Ti/Acac]: [1/1] conformados sobre un sustrato de vidrio de 1 mm.

Para los recubrimientos de [Ti/Acac]: [1/1], conformados sobre sustratos de vidrio de 3 mm (figura 7.61), la respuesta de fotodegradación no sigue un patrón de comportamiento, puesto que el recubrimiento realizado a 500°C es el más eficiente en el proceso de fotodegradación, mientras que el recubrimiento con un tratamiento térmico de 400°C presenta la menor respuesta debido, probablemente, a procesos de recombinación electrón hueco dentro del sistema que evitan la formación de oxígeno singlete. Un trabajo más cuidadoso con este sistema hay que realizar en el futuro para justificar su comportamiento.

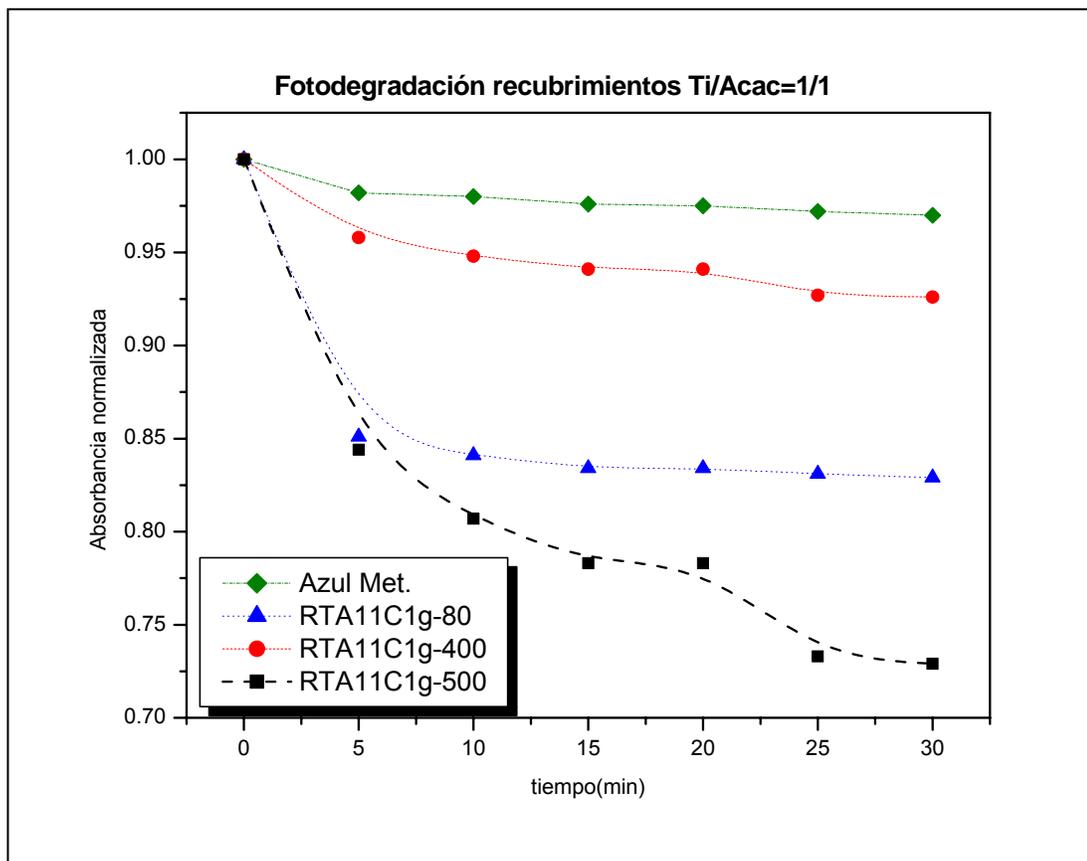


Figura 7.61. Fotodegradación de la solución de azul de metileno utilizando como fotocatalizadores recubrimientos del sistema [Ti/Acac]: [1/1] conformados sobre un sustrato de vidrio de 3 mm.

7.4.3.2. Efecto fotocatalítico en el sistema [Ti/Si]: [90/10]. Una mejora en la eficiencia del TiO_2 como fotocatalizador se puede obtener considerando la prevención de la recombinación de los electrones(e^-) y huecos(h^+) generados, condición que puede incrementar la rata de transferencia de e^- y h^+ a las especies de la solución. Esto se puede lograr incorporando de SiO_2 que presenta propiedades de adsorptividad (Wang B. L. et. al. 2005).

En la figura 7.62, que corresponde a recubrimientos del sistema [Ti/Si]: [90/10] conformados sobre un sustrato de 1 mm, se observa una mejor respuesta de fotodegradación si se compara con los sistemas anteriormente estudiados (figuras 7.62 y

7.63). La inclusión de Si en la estructura del TiO_2 y el tratamiento térmico a 400°C , que favorece formación de enlaces tipo Ti-C, son condiciones que pueden evitar y controlar la recombinación del par electrón-hueco, favorecer los procesos relacionados con la adsorción en la superficie facilitando así que el azul de metileno se ancle satisfactoriamente sobre el recubrimiento y se desarrollen más fácilmente las reacciones de fotocatalisis que produce el oxígeno singlete; esto ocasiona una fotodegradación más evidente del azul de metileno por la alta cantidad de colisiones que ocurre entre el $^1\text{O}_2$ generado y las moléculas del fotosensibilizador.

El tratamiento térmico a 500°C de un recubrimiento con relación $[\text{Ti}/\text{Si}]$: $[90/10]$, conformado sobre un sustrato de vidrio de 3 mm, hace que se reduzca la fotodegradación del sistema (figura 7.63). Esto se puede deber a la reducción de la porosidad y disminución de su superficie específica y al transporte de iones del sustrato hacia el material, efectos que modifican sus propiedades.

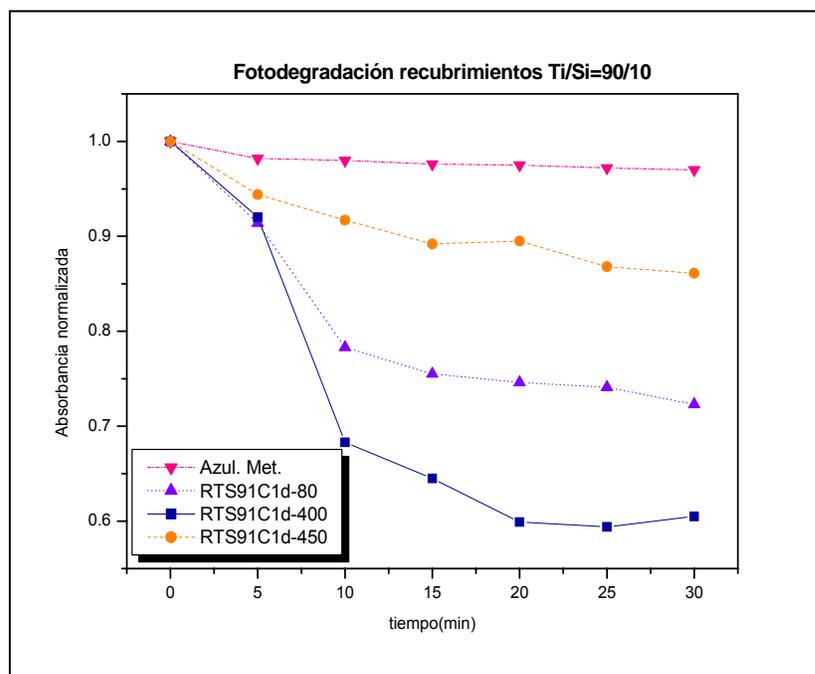


Figura 7.62. Fotodegradación de la solución de azul de metileno utilizando como fotocatalizadores recubrimientos del sistema $[\text{Ti}/\text{Si}]$: $[90/10]$ conformados sobre un sustrato de vidrio de 1 mm.

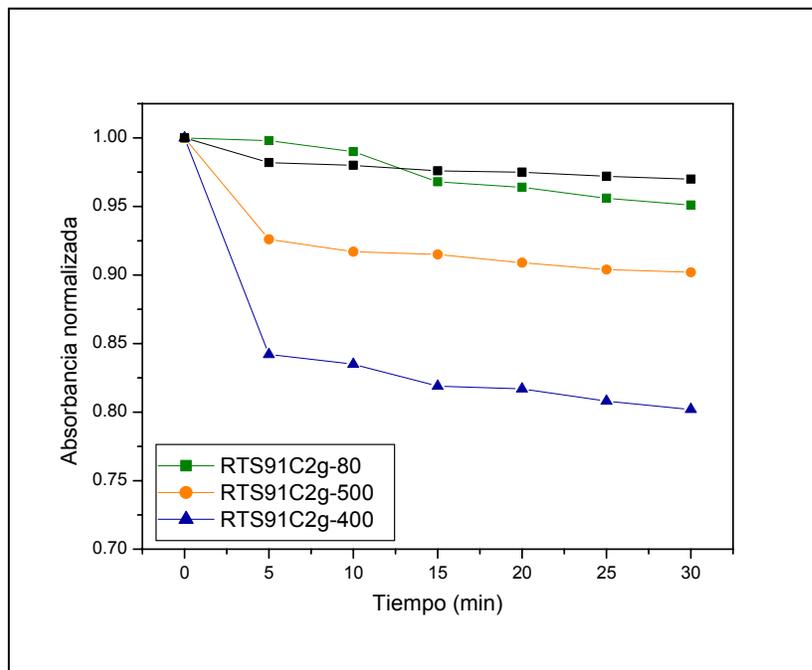


Figura 7.63. Fotodegradación de la solución de azul de metileno utilizando como fotocatalizadores recubrimientos del sistema [Ti/Si]: [90/10] conformados sobre un sustrato de vidrio de 3 mm.

7.4.3.3. Efecto fotocatalítico en el sistema [Ti/Si]: [70/30]. Las curvas de fotodegradación de una solución de azul de metileno fotocatalizada con recubrimientos del sistema [Ti/Si]: [70/30], figura 7.64, muestran que el recubrimiento tratado a 450°C genera una mayor fotodegradación de la solución que el tratado a 350°C, resultado que se puede justificar considerando la presencia de enlaces Ti-C en la muestra tratada a mayor temperatura, tal como se evidencia en los espectros XPS; la presencia de carbono en la muestra favorece la fotodegradación (Matos J. et. al. 2007) ya que el carbono superficial atrae y retiene un mayor número de moléculas de azul de metileno generando así una mayor eficiencia en la fotodegradación. Sin embargo, los enlaces Ti-O presentes en el recubrimientos RTS73C1d-350 también favorecen reacciones fotodegradativas (Rodríguez Paéz L. 2004), las cuales parecen no ser suficientes para acelerar la cinética o velocidad con la que se lleva a cabo la adsorción.

En general, la presencia de átomos de carbón, o de regiones ricas en carbón, tiene la capacidad de atraer moléculas de compuestos que causan olor o sabor indeseables, propiedad que se puede manifestar en el recubrimiento RTS73C1d-450; las regiones ricas

en carbón presentan alta superficie específica (carbón activado) y generan una estructura porosa que debe facilitar los procesos de adsorción.

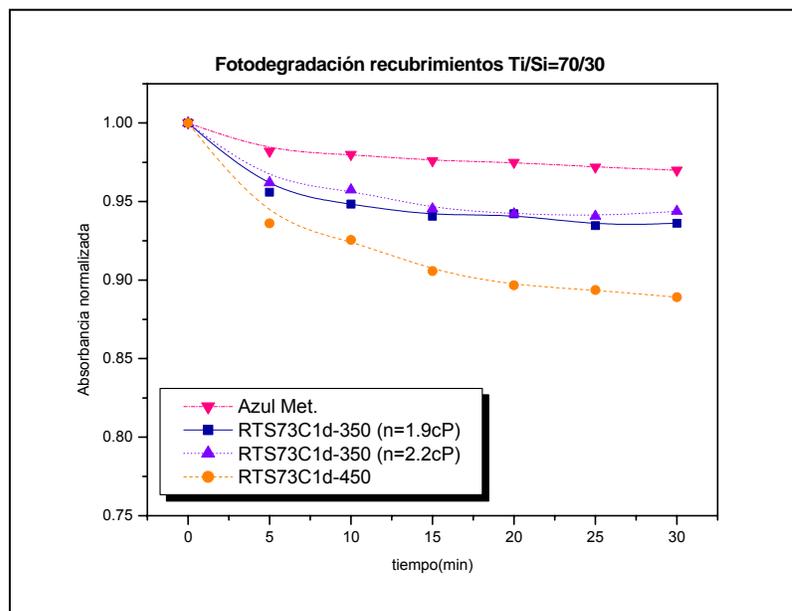


Figura 7.64. Fotodegradación de la solución de azul de metileno utilizando como fotocatalizadores recubrimientos del sistema [Ti/Si]: [70/30] conformados sobre un sustrato de vidrio de 1 mm.

Al comparar los resultados obtenidos para los diferentes recubrimientos con diferente concentración de titanio-sílice, considerados como fotocatalizadores se observa que el efecto de fotodegradación es menor cuando actúan como fotocatalizadores los recubrimientos con mayor concentración de sílice ([Ti/Si]: [70/30]). Por otro lado, la presencia de silicio en el sistema favorece la fotodegradación tal como lo indican los resultados para el recubrimiento con menor concentración de silicio ([Ti/Si]: [90/10]) (comparar la figura 7.64 con la 7.60 que contiene los datos del recubrimiento con solo titanio). Con base en estos resultados se puede concluir que el silicio, en una proporción adecuada, actúa como dopante que permite disminuir la velocidad de recombinación de los pares electrón-hueco que se generan en el TiO_2 y por lo tanto favorece la formación del $^1\text{O}_2$ en el sistema. Este efecto es importante cuando se considera la propiedad autolimpiante del sistema porque al incrementar la concentración del oxígeno singlete se favorece la oxidación de las especies que quieren eliminar del medio.

CAPITULO 8: CONCLUSIONES.

8. CONCLUSIONES

- El estudio de las reacciones de hidrólisis y condensación que ocurren en el sistema, así como la determinación de las características del sol, Vgr. Viscosidad y las condiciones de deposición de la película permitieron estructurar una metodología adecuada para conformar recubrimientos.
- El método Sol-Gel es una buena alternativa para utilizar en la elaboración de películas delgadas funcionales dado que no requiere de una gran infraestructura Sin embargo, es necesario realizar un cuidadoso estudio de cada una de las variables implicadas dentro del proceso, con el fin de obtener una metodología de fácil reproducibilidad pensando en aplicaciones a nivel industrial.
- Las características del sustrato tales como rugosidad, composición química, estructura cristalina, afectan las propiedades finales del recubrimiento. Por ejemplo, un tratamiento térmico que se realice al recubrimiento a una temperatura considerable cercano al punto de fusión del sustrato, ocasionaría la migración de cationes del soporte del material depositado sobre este lo que ocasionaría una alteración en la microestructura y por lo tanto modificaciones en la respuesta del recubrimiento.
- Parámetros como temperatura de sinterización, tipo de sustrato, composición química del sistema depositado afectan fuertemente las propiedades microestructurales de los recubrimientos y por lo tanto sus propiedades.
- Dependiendo de la aplicación que se busque es necesario determinar cuales parámetros son los más importantes. En el caso concreto de las propiedades ópticas de antireflectancia es necesario contar con una alta porosidad en la película, para lo que se requiere una alta concentración de silicio en el recubrimiento y una temperatura de sinterización baja para favorecer la densificación adecuada del mismo.
- El espesor es una variable que se debe considerar en el momento de diseñar películas antirreflectantes en la región visible del espectro electromagnético.

Concretamente en este trabajo, el espesor de las películas crecidas mediante la técnica “Dip Coating”, es del orden de los 25nm, muy delgado para cumplir con la condición de antireflectancia que se requiere en la región visible.

- Para las propiedades de autolimpieza es necesario garantizar la presencia en la película de una fase anatasa, y la existencia de puntos de anclaje, o centros activos, dentro de ella que faciliten las reacciones de fotocatalisis, lo cual se puede lograr con la adición de una pequeña cantidad de silicio y con un tratamiento térmico que impida la salida de componentes orgánicos, facilitando la formación de especies reactivas. Estos resultados nos permiten concluir que las propiedades de autolimpieza y de antireflectancia son discordantes; si se favorece una de ellas se puede afectar negativamente la otra.
- Teniendo en cuenta que el ancho de banda prohibida define propiedades ópticas de los recubrimientos se realizó un estudio del “gap” de energía aparente, que indicó que el silicio, en el sistema [Ti/Si]: [90/10], actuó como un buen dopante originando un “gap” aproximadamente de 3.29 eV, en el sistema. Por otro lado los recubrimientos realizados con los sistemas [Ti/Acac]: [1/1] y [Ti/Si]: [70/30], presentaron un gap más ancho (3.5-3.8 eV), requiriéndose la incidencia de una radiación de mayor energía que facilite las transiciones electrónicas.

CAPITULO 9: TRABAJOS FUTUROS.

9. TRABAJOS FUTUROS

A lo largo de todo el proceso de investigación del presente trabajo, han surgido diferentes cuestionamientos con miras a futuras líneas de investigación como:

- Estudio de la conformación de recubrimientos Sol-Gel mediante la método Spin Coating.
- Estudio del efecto de la velocidad de sinterización en las propiedades microestructurales de las películas sintetizadas mediante Sol-Gel.
- Estudio de la degradación de agentes tóxicos en el agua, empleando recubrimientos de TiO_2 - SiO_2 .
- Diseño e implementación de un elipsómetro para la medición de parámetros como espesor e índice de refracción de películas delgadas.
- Estudio del sistema bicapa TiO_2 - SiO_2 como prototipo en el diseño de guías de ondas ópticas planas.
- Estudio de la actividad fotoelectroquímica de películas de TiO_2 realizadas mediante Sol-Gel.
- Obtención de carburo de titanio para recubrimientos duros mediante la técnica Sol-Gel

CAPITULO 10: Bibliografía.

10. Bibliografía

Abraham G. A., Cuadrado T. R. 2004, “Métodos de Caracterización de Biomateriales”, *Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA) (UNMdPCONICET), Mar del Plata, Argentina.*

Alcañiz E. J. 2001, “Espectroscopias electrónicas”, Licenciatura en Química. Universidad de Alcalá.

Antó J. I. 2004, “Capas primes fotodegradatives de TiO₂ anatasa sensibles a la llum visible aplicacions mediambientals” Tesis doctoral de programa de ciencia de materiales Universidad Autonoma de Barcelona.

Bender E. T. 2006. “Spectroscopic characterization of metal oxide nanofibers”. A Thesis Presented to The Graduate Faculty of The University of Akron (Ohio) In Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree Master of Science May.

Benjaram M. R., Biswajit C., Panagiotis G. S. 2001. “An XPS study of the dispersion of MoO₃ on TiO₂-ZrO₂, TiO₂-SiO₂, TiO₂-Al₂O₃, SiO₂-ZrO₂, and SiO₂-TiO₂-ZrO₂ mixed oxides”. *Applied Catalysis A: General* 211, 19-30.

Bismarck A., Schulz A., Zell H. 1997. “Influence of fluorination on the properties of carbon fibres”. *Journal of Fluorine Chemistry*, vol. 84, 127-134.

Bradley D.C., Mehrotra R. C., Gaur D. P. 1978. “Metal alkoxides”, Academic Press.

Brinker C. J., Scherer G. W. 1990. “Sol-gel Science: The Physic and Chemistry of Sol-gel processing”. Academic Press, Inc.

Cabrera López J. J. 2003, “Síntesis y caracterización de Óxido de Circonio”, Universidad del Cauca, Ingeniería física.

Chun Hu, Yuchao Tang, Hongxiao Tang. 2004. “Characterization and photocatalytic activity of transition-metal-supported surface bond-conjugated TiO₂/SiO₂”. *Catalysis Today*, 90, 325–330.

Cernigoy U., Lavrençiae Stangar U., Trebse P., Opara Krasovec U., Gross S. 2006, “Photocatalytically active TiO₂ thin films produced by surfactant-assisted sol-gel processing”, *Thin Solid Films*, 495, 327-32.

Doeuff S., Henry M., Sanchez C., Livage J. 1987 “Hydrolysis of Titanium alkoxides: modification of the molecular precursor by acetic acid”, *J. Non-Cryst. Solids*, 89, 2006-16.

Dutoit D. C. M., Gobel U., Schneider M., Baiker A. 1996, “Titania–Silica Mixed Oxides V. Effect of Sol-Gel and Drying Conditions on Surface Properties”. *Journal of Catalysis*, 164, 433–439

Fahlman A., Nordling C., Johansson G., Hamrin K. 1969, “Charge transfer in transition metal carbides and related compounds studied by ESCA”. *J. Phys. Chem. Solids*, Vol. 30, 1835-1847.

García Fresnadillo D. 2005, “Solar Safe Water. Capítulo 14. Fotosensibilización y el sensibilizador: síntesis, propiedades y limitaciones”.

Garate S. 2001, “La técnica Sol-Gel”. Archivo de extensión *.doc.

Gonçalves J. E., Castro S. C., Ramos A.Y. , Alves M. C.M., Gushikem Y. 2001, “X-ray absorption and XPS study of titanium mixed oxides synthesized by the sol–gel method”. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 114–116, 307–311

González Hernández. J., Pérez Robles J. F., 2000, “Vidrios SiO₂ preparados por sol-gel: revisión”. *Superficies y vacío*, 11, 1-16.

Gordillo Delgado F., Mendoza Álvarez J.G., Zelaya Angel O., 2006, “Actividad fotocatalítica de películas de TiO₂ crecidas por R.F.; Sputtering Reactivo”, *Revista Colombiana de Física*, vol.38 No.1.

Hecht, E. 2000, “Óptica” Tercera edición. Addison Wesley, L.E. Moreno A

Hench L. L., Gracia Torres F. 2005, “Películas delgadas basada en TiO₂ y MO_x/TiO₂ con aplicaciones fotoelectroquímicas y ópticas”. Tesis Doctoral Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla.

Herrmann J. M. 2005, “Solar Safe Water. Cap 10 Destrucción de contaminantes orgánicos por fotocatalisis heterogénea”. Laboratorio de Química del Medioambiente, (LACE, UMR CNRS N°5634), Université Claude Bernard Lyon1 Francia. pag.156

Inqiang W. Gong Bin, Xi Y., Yunpeng W., Lamb Robert N. 2006, “Preparation and microstructure properties of Al-doped TiO₂-SiO₂ gel-glass film”. *Thin Solid Films*, 515 2055–2058

Jiménez Gonzáles, A., Mondragón Reyna P. y Gelover S. 2003, “Capítulo 5: Inmovilización del Catalizador de TiO₂ y su uso en tecnologías económicas de potabilización de aguas.”

Jolivet J. 2000, “Metal oxide Chemistry and Síntesis: from solution to solid state”, John Wiley R Sons, Ltd.

Kato K., Tsuzuki A., Taoda H., Toni Y., Kato T., Bulsugan Y. 1994, “Cristal Structures of TiO₂ thin coatings prepared from the alkoxide solution via dip-coating

technique affecting the photocatalytic decomposition of aqueous acetic acid”, *J. Mater. Sci.*, 29, 5911-15.

Klein(ed) L. C. 1988, “Sol-gel technology for thin films, fiber, preforms, electronics and especilaty shapes”, Noyes Publications.

Kunz C., Koch E. E. 1979, “Topics in applied physics”, vol. 27, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New-York.

Livage J. 1986, “ Synthesis, strucuture and applications of TiO₂ gels”, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 73, 717-724.

Livage J. 1994, “Molecular design of transition metal alkoxide precursors”, in: *Chemical Processing of Ceramics*, Editor B. I. Lee amd E. J.A. Pope, Marcel Dekker, Inc., 3-22.

Matos J., Laine J., Herrmann J.-M., Uzcategui D., Brito J.L. 2007, Influence of activated carbon upon titania on aqueous photocatalytic consecutive runs of phenol photodegradation. *Applied Catalysis B: Environmental* 70, 461–469

Meskinis S., Andruvelevicius M., Tamulevicius S., Kopunstinskas V., Salpikas K., Jankuskas J., Ciziute B., 2006, “XPS Study of the a-C:H/Ti and a-C:H/a-Si intefaces.” *Vacuum* Vol.80 pag. 1007-1011.

Orellana G., Villén L. y Jiménez-Hernández M. E. *Solar Safe Water: “Capitulo 9: Desinfección mediante fotosensibilizadores: principios básicos.”* Laboratorio de Fotoquímica Aplicada, Departamento de Química Orgánica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid, España.

Otterstedt J., Brandereth D. A. 1998, “ Small particles technology”, Plenum press, New York.

Pabón E., Retuert J., Quijada R., Zarate A. 2004. TiO₂-SiO₂ mixed oxides prepared by a combined sol-gel and polymer inclusion method. Microporous and Mesoporous Materials 67 195-203

Peña Alonso. R., Rubio F., Rubio J., Oteo J. L. 2005, “Estudio por espectroscopia infrarrojo de la reacción de obtención de geles de borosilicato con diferentes relaciones Si/B”, Bol. Soc. Esp. Ceram. V., 44 (6) 387-392.

Pierre A. C. 2002, “Introduction to Sol-gel processing”, Kluwer Academic Publishers.

Rodríguez J., Candal R. J., Solís J., Estrada W. y Blesa M. A. 2005, “Solar Safe Water Capitulo 9: El Fotocatalizador: síntesis, propiedades y limitaciones”. Laboratorio de Fotoquímica Aplicada, Departamento de Química Orgánica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid. España.

Rodríguez Páez J. E., Mafla A., Andrade G., Durán A. 2004, “Modificación química del precursor de Titánico para obtener soles estables de Sílice-Titania: uso de acetilacetona”, Bol. Soc. Esp. Cermic, 43(1) 53-55.

Rodríguez Páez L., Matoušek J. 2004, “Properties of sol-gel TiO₂ layers on glass substrate” Ceramics – Silikáty, 48(2), 66-71.

Sanchez C., Livage J, Henry M., Babommeau F. 1988, “Chemical modification of alkoxides precursors”, J Non-Crys. Solids, 100, 65-76.

Sears F., Zemansky M. 1966, “Física”, Edición española Aguilar.

Sócrates G. 1994, “Infrared characteristic group frequencies”. Brunel University, Uxbridge, Middlesex, John Wiley & Sons.

Swanepoel R. 1983, “Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon”, J. Phys. E: Instrumen, Vol 16, 1214-1222.

Taguchi, G. 1984, “Quality engineering methodology and application”, American Supplier Institute, Inc., Center pro Taguchi methods, Detroit.

Téllez L., Rubio F., Peña-Alonso R., Rubio J. 2004, “Seguimiento por espectroscopia infrarroja (FTIR) de la copolimerización de TEOS (Tetraetilortosilicato) y PDMS (polidimetilsiloxano) en presencia de TBT (tetrabutiltitanio)”, Bol. Soc. Ceram. y Vid. V.43 (5), 883-890.

Ulrich(ed) D. R. 1986, “Science of Ceramic Chemical processing”, John Wiley & Sons, Inc.

Velasco M. J. 1999, “Síntesis y caracterización de Ormosiles obtenidos a partir del TEOS y PDMS”, Tesis doctoral Universidad Autónoma de Madrid.

Vorkapic D., Matsoukas T. 1998, “Effect of temperature and alcohol in the preparation of titania Nanoparticles from alkoxides”, J. Ame. Ceram. Soc., 81(11), 2815-20.

Wagner C.D. Moulder J.F. Davis L.E. Riggs W. M. 1997, “Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy. Perking-Elmer Corporation”, Physical Electronics Division (end of book).

Wagner C.D., Passoja D.E., Six H.A, Hilllery H.F., Taylor J.A.,Kinisky T.G., Jansen W.T. 1982, “Auger and photoelectron line energy relationships in aluminium-oxygen and silicon oxygen compounds”. J. Vac. Sci. Technol., Vol 21, N° 4, 933-944.

Wagner J. B., Haber R. A. 1993, “Ceramic Films and coatings” Noyes Publications

Wang B. L., Hu L.L. 2005, “Effect of water content in sol on optical properties of hybrid sol–gel derived TiO₂/SiO₂/ormosil film” *Materials Chemistry and Physics*, 89, 417–422.

Wenxiu Q., Sun Z., Lam Y. L., Chan Y. C. and Kam C. H. 2001, “Effects of titanium content on properties of sol–gel silica–titania films via organically modified silane precursors”. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 34, 471–476

West A. R. 1984, “Solid State Chemistry and its applications”, John Wiley & Sons Ltd

Páginas de la internet:

- <http://www.lasurface.com>
- [http://es.wikipedia.org/Visión artificial.](http://es.wikipedia.org/Visión_artificial)