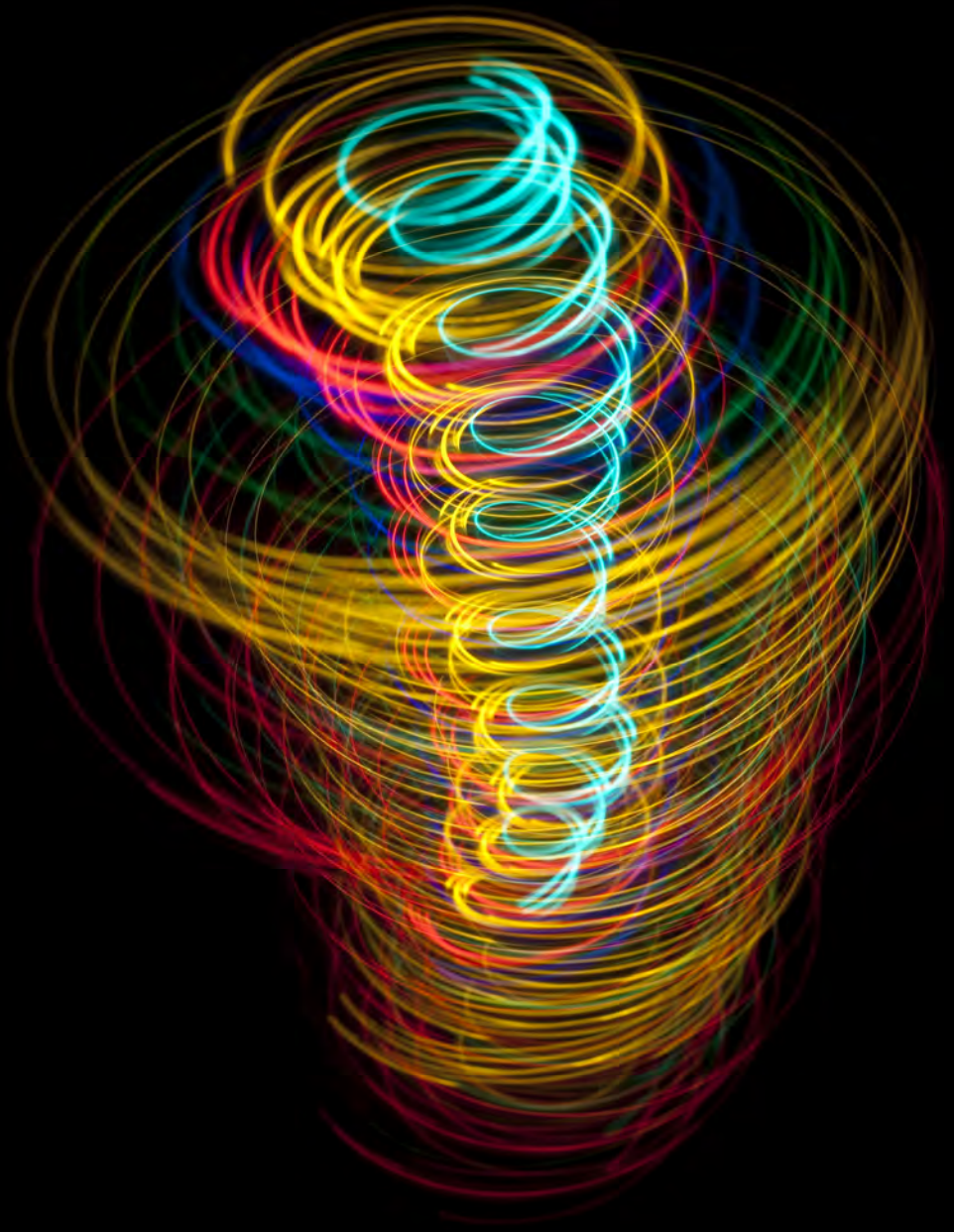
Láminas delgadas de óxidos mixtos con aplicaciones ópticas y funcionales obtenidas mediante magnetron sputtering



Jorge Gil Rostra

Tesis Doctoral-Sevilla 2013

ICMSE-Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla CSIC-U. Sevilla
SINCAF-Nanotechnology on Surfaces

Láminas delgadas de óxidos mixtos con aplicaciones ópticas y funcionales obtenidas mediante *magnetron sputtering*

Jorge Gil Rostra

Sevilla, Junio 2013

TESIS DOCTORAL

Láminas delgadas de óxidos mixtos con aplicaciones ópticas y funcionales obtenidas mediante *magnetron sputtering*

Trabajo presentado para optar al grado de Doctor
en Ciencias Químicas. Sevilla, Junio 2013.

Fdo. Jorge Gil Rostra**.**

Directores de la Tesis Doctoral:

Dr. Agustín Rodríguez González-Elipe. Dr. Francisco Yubero Valencia.

La presente Tesis Doctoral se ha realizado en el Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla (CSIC-Universidad de Sevilla) dentro del grupo de investigación **"Nanotechnology on Surfaces"** bajo la dirección de los doctores Agustín Rodríguez González-Elipe y Francisco Yubero Valencia.

El trabajo que recoge esta memoria ha dado lugar a las siguientes publicaciones:

- *"Colored and semi-transparent $Cu_xSi_yO_z$ oxide thin films prepared by magnetron sputtering"* Gil-Rostra, J.; Yubero, F.; Fernández, R.; Vilajoana, A.; Artús, P.; Dürsteler, J. C.; Cotrino, J.; Ortega, I.; González-Elipe, A. R. *Opt. Mater. Express* **2011**, *1*, 1100-1112.
- *"Electrochromic behavior of $W_xSi_yO_z$ thin films prepared by reactive magnetron sputtering at normal and glancing angles"* Gil-Rostra, J.; Cano, M.; Pedrosa, J. M.; Ferrer, F. J.; García-García, F. J.; Yubero, F.; González-Elipe, A. R. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2012**, *4*, 628-638.
- *"Colored and transparent oxide thin films prepared by magnetron sputtering. The glass blower approach"* Gil-Rostra, J.; Chaboy, J.; Yubero, F.; Villajoana, A.; González-Elipe, A. R. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 1967-1976.
- *"Combined reactive magnetron sputtering and plasma decomposition of non-volatile precursors to grow luminescent thin films"* Gil-Rostra, J.; Yubero, F.; Ferrer, F. J.; González-Elipe, A. R. *Surf. Coatings Tech.* **2013**, *222*, 144-150.
- *"Tuning the transmittance and the electrochromic behavior of $Co_xSi_yO_z$ thin films prepared by magnetron sputtering at glancing angle"* Gil-Rostra, J.; García-García, F. J.; Yubero, F.; González-Elipe A. R. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2013**, enviado.

Otros trabajos publicados a lo largo de la realización de la tesis:

- *"On the microstructure of thin films grown by an isotropically directed deposition flux"* Álvarez, R.; Romero-Gómez, P.; Gil-Rostra, J.; Cotrino, J.; Yubero, F.; Palmero, A.; González-Elipe A. R. *J. Appl. Phys.* **2010**, *108*, 064316-064323.
- *"Influence of plasma-generated negative oxygen ion impingement on magnetron sputtered amorphous SiO_2 thin films during growth at low temperatures"* Macías-Montero, M.; García-García, F. J.; Álvarez, R.; Gil-Rostra, J.; González, J. C.; Cotrino, J.; González-Elipe, A. R.; Palmero, A. *J. Appl. Phys.* **2012**, *111*, 054312-054318.
- *"Quantification of low levels of fluorine content in thin films"* Ferrer, F. J.; Gil-Rostra, J.; Terriza, A.; Rey, G.; Jiménez, C.; García-López, J.; Yubero, F. *Nucl. Instrum. Meth. B* **2012**, *274*, 65-69.
- *"Attenuation lengths of high energy photoelectrons in compact and mesoporous SiO_2 films"* Ferrer, F. J.; Gil-Rostra, J.; González-García, L.; Rubio-Zuazo, J.; Romero-Gómez, P.; López-Santos, M. C.; Yubero, F. *Surf. Sci.* **2012**, *606*, 820-824.
- *"Electrochromism in WO_x and $W_xSi_yO_z$ thin films prepared by magnetron sputtering at glancing angles"* García-García, F. J.; Gil-Rostra, J.; Yubero, F.; González-Elipe A. R. *Nanosci. Nanotechnol. Lett.* **2013**, *5*, 89-93.
- *"Growth of SiO_2 and TiO_2 thin films deposited by reactive magnetron sputtering and PECVD by the incorporation of non-directional deposition fluxes"* Álvarez, R.; Romero-Gómez, P.; Gil-Rostra, J.; Cotrino, J.; Yubero, F.; González-Elipe, A. R.; Palmero A. *Phys. Status Solidi A* **2013**, 210, 796-801.

Durante el desarrollo de esta tesis se han patentado los siguientes procesos y aplicaciones:

- *"Stone aglomerate slab or flag with TiO_2 or ZnO coating"* Ramón Moreno, J. L.; Rodríguez García, S. C.; Pozas Bravo, R.; Gracia Torres, F.; Medina Jiménez, A.; Yubero Valencia, F.; González-Elipe, A. R.; Gil-Rostra, J.; Romero Gómez, P.; del Arco González P. **US 2011/0151246**.
- *"Polymer lens comprising a hardening layer, an absorbent layer, and an interferential multilayer, and corresponding production method"* Fernández-Serrano, R.; Vilajoana-Mas, A.; Dürsteler-López, J. C.; Gil-Rostra, J.; Yubero-Valencia, F.; González-Elipe, A. R. **WO 2010/106200**.
- *"Procedimiento para la preparación de láminas delgadas de óxidos mixtos sobre sustratos y procedimiento para su realización"* Gil-Rostra, J.; Yubero-Valencia, F.; Barranco, A.; González-Elipe A. R. **P201230048**.
- *"Procedure for preparing one simple barrier/or dielectric layer or multilayer on substrate and device for the implementation thereof"* Gil-Rostra, J.; Rico Gavira, V.; Yubero-Valencia, F; Espinós Manzoro, J. P.; González-Elipe A. R.; Sánchez Cortezón, E.; Delgado Sánchez, J. M. **12380053.4-1552 28/11/2012**.

Para Flo.

... que para todos haya siempre pan para iluminar la mesa, educación para aliviar la ignorancia, salud para espantar la muerte, tierra para cosechar el futuro, techo para cobijar la esperanza y trabajo para hacer dignas las manos.

Agradecimientos:

En primer lugar, quiero mostrar mi más sincero agradecimiento a mis directores de tesis. Al Dr. Agustín Rodríguez González-Elipe por acogerme en su grupo de investigación, por su apoyo constante, su magisterio, su gran generosidad (científica y personal) y por ser capaz de contagiar el entusiasmo necesario para disfrutar cada día con este juego de privilegiados que es la investigación. Al Dr. Francisco Yubero por su amistad, por enseñarme casi todo lo que sé sobre ciencia de materiales y superficies, y sobre todo, por transmitir con su ejemplo un enriquecedor sentido crítico que me ha ayudado en multitud de ocasiones a discernir entre lo relevante y lo banal. A los dos quiero agradecer su dedicación, su tiempo y su compañía durante estos años de trabajo, sobre los que sólo puedo decir que han sido los más enriquecedores y estimulantes de mi vida profesional.

A los integrantes del grupo *"Nanotechnology on Surfaces"* del ICMSE, a los que formaron parte del él en el pasado y a los que vendrán. Soy consciente que esta tesis es también fruto del trabajo y dedicación de todos los que, de alguna forma, pertenecemos a esta pequeña y desordenada familia. Así que, desde el primer investigador al último recién llegado, gracias por vuestra ayuda, creatividad, por ese inmejorable ambiente de trabajo, y por hacer que este camino haya sido siempre estimulante y lleno de buenas experiencias. A todos y todas, una vez más, gracias.

Quiero agradecer a alguno de los especialistas que han hecho posible parte del trabajo que se presenta en esta memoria. Al Dr. Jesús Chaboy del Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón, por su inestimable colaboración en la elaboración de los cálculos teóricos y el análisis e interpretación de los espectros XAS de óxidos mixtos amorfos. A los Dres. Manuel Cano y José Mª Pedrosa de la Universidad Pablo de Olavide, por la puesta a punto del dispositivo experimental para el estudio del comportamiento electrocrómico de óxidos $W_xSi_yO_z$. A los Dres. Toni Villajoana y Pau Artús de INDO Lens Group, por su colaboración en desarrollo del procedimiento de deposición y la

caracterización de recubrimientos de óxidos mixtos $M_xSi_yO_z$ sobre lentes oftálmicas. Y, por último, al Dr. Javier Ferrer del Centro Nacional de Aceleradores de Sevilla, por su trabajo en la caracterización RBS y NRA de muchas de las láminas delgadas de óxidos mixtos sintetizadas.

Al proyecto CENIT ART-DECO y a la empresa ABENGOA (en especial a ABEGOA Solar NT) ya que gracias a los contratos que han supuesto sus proyectos de colaboración industrial me ha sido posible realizar esta tesis doctoral.

Al CSIC, a la Universidad de Sevilla y muy especialmente al ICMSE, por el apoyo recibido durante todos estos años por su personal investigador, técnico y administrativo.

A mis padres, por haberme transmitido desde pequeño el amor por la ciencia y el conocimiento (nunca se sabe lo peligroso que puede ser regalarle a un niño un juego de química…), por vuestro apoyo, vuestro cariño y por haberme dado tanto, gracias.

Y a mi familia… A mi mujer Flo, por el privilegio de compartir contigo cada momento, por la buena química que te acompaña siempre, por darle sentido a todo, por los buenos y los malos ratos y por lo mucho que nos queda por vivir, gracias. Gracias por querer que recorramos juntos los caminos que nos ofrezca la vida, por ser la mejor compañera de viaje y por ayudarme a ser lo que fui, lo que soy y, sin duda, lo que seré. Y a nuestras hijas, Laura y Beatriz, nuestros mejores experimentos, por ser la alegría de la casa y por haberme acompañado con vuestros juegos y paciencia durante muchas horas de trabajo. Gracias por vuestra compresión, por vuestro cariño y por iluminarnos con una sonrisa todos los días.

Sevilla, Junio 2013.

Índice:

1.- Introducción 1

1.1. Consideraciones iniciales 3

1.2. Magnetron sputtering 7

1.2.1. Magnetron sputtering: control de la composición y estequiometría 8

1.2.2. Magnetron sputtering: control de la compacidad y microestructura 11

1.2.3. Técnicas combinadas magnetron sputtering y descomposición mediante plasma 12

1.2.4. Magnetron sputtering: aspectos claves del proceso 14

1.3. Metodología, objetivos y breve descripción del trabajo 16

1.4. Bibliografía 21

2.- Óxidos coloreados y transparentes en forma de lámina delgada preparados por *magnetron sputtering*. La aproximación del soplador de vidrio 23

2.1. Introducción 25

2.2. Experimental 27

2.2.1. Preparación de las láminas delgadas 27

2.2.2. Caracterización de las láminas delgadas 29

2.3. Resultados 31

2.3.1. Microestructura y composición elemental de las láminas delgadas: análisis SEM y RBS 31

2.3.2. Estructura de enlace local: análisis FTIR 34

2.3.3. Estructura de enlace local: análisis XAS 36

2.3.4. Estado de oxidación: análisis por XPS 43

2.3.5. Propiedades ópticas 48

2.4. Resumen y consideraciones finales 52

2.5. Bibliografía 54

2.6. Anexo 58

3.- Óxidos mixtos coloreados $Cu_xSi_yO_z$ en forma de lámina delgada preparados por *magnetron sputtering* 61

3.1 Introducción 63

3.2. Experimental 65

3.2.1. Preparación de muestras 65

3.2.2. Caracterización del plasma 66

3.2.3. Caracterización de las láminas delgadas 66

3.3. Resultados 67

3.3.1. Control del proceso de deposición mediante OES 67

3.3.2. Composición elemental y distribución en profundidad 68

3.3.3. Microestructura y estructura de enlace 70

3.3.4. Estado químico y estructura electrónica local 72

3.3.5. Propiedades ópticas 75

3.3.6. Color 77

3.4. Discusión 80

3.5. Conclusiones finales 82

3.6. Bibliografía 83

4.- Comportamiento electrocrómico de láminas delgadas de $W_xSi_yO_z$ preparadas por *magnetron sputtering* en ángulos normal y rasante 87

4.1. Introducción 89

4.2. Experimental 93

4.2.1. Preparación de láminas delgadas 93

4.2.2. Caracterización de láminas delgadas 93

4.2.3. Ensayos electrocrómicos 94

4.3. Resultados 94

4.3.1. Composición, entorno y estado químico de láminas delgadas $W_xSi_yO_z$ 94

4.3.2. Propiedades ópticas de láminas delgadas $W_xSi_yO_z$ 103

4.3.3. Microestructura, composición y propiedades ópticas de láminas delgadas de óxidos mixtos $W_xSi_yO_z$ preparados en geometría GLAD 106
4.3.4. Comportamiento electrocrómico de láminas delgadas $W_xSi_yO_z$ GLAD 110
4.4. Discusión 115
4.4.1. Láminas delgadas $W_xSi_yO_z$ coloreadas preparadas por magnetron sputtering 115
4.4.2. Ángulo de deposición y propiedades ópticas 115
4.4.3. Comportamiento electrocrómico de láminas delgadas de $W_xSi_yO_z$ GLAD 116
4.5. Conclusiones finales 118
4.6. Bibliografía 120

5.- Control de las propiedades ópticas y electrocrómicas de láminas delgadas de $Co_xSi_yO_z$ preparadas por *magnetron sputtering* en geometría rasante 125
5.1. Introducción 127
5.2. Experimental 130
5.2.1. Preparación de láminas delgadas 130
5.2.2. Caracterización de láminas delgadas 131
5.2.3. Ensayos electrocrómicos 131
5.3. Discusión de resultados 131
5.3.1. Láminas delgadas $Co_xSi_yO_z$ preparadas en configuración normal 131
5.3.2. Láminas delgadas $Co_xSi_yO_z$ preparadas en configuración GLAD 135
5.3.3. Comportamiento electrocrómico de láminas delgadas $Co_xSi_yO_z$ preparadas en configuración GLAD 139
5.4. Conclusiones 145
5.5. Bibliografía 147

6.- Técnicas combinadas de *magnetron sputtering* reactivo y descomposición mediante plasma de precursores no volátiles para el crecimiento de láminas delgadas luminiscentes..... 151

6.1. Introducción 153

6.2. Experimental 155

6.3. Resultados y discusión 158

6.3.1. Distribución elemental en profundidad y composición química 158

6.3.2. Estructura y microestructura de los recubrimientos 163

6.3.3. Propiedades ópticas 165

6.3.4 Emisión luminiscente 167

6.4. Conclusiones 169

6.5. Bibliografía 170

7.- Conclusiones generales 173

1.- Introducción

1.1. Consideraciones iniciales

La relación entre el descubrimiento de un material y el desarrollo científico, tecnológico y cultural posterior que éste hace posible, es un fenómeno que en el caso del vidrio, la cerámica o, más recientemente, los polímeros, es indiscutible. Es muy interesante observar cómo, desde los primeros momentos, el avance de la tecnología asociada a estos materiales ha contribuido de forma muy significativa al desarrollo paralelo de nuevas tecnologías, que han dado lugar a importantísimos adelantos científicos y sociales.

Desde las primeras noticias que se tienen de la obtención de materiales vitrificados por la cultura Egipcia, hasta el desarrollo de las técnicas de fabricación y síntesis alcanzado por los artesanos europeos del siglo XV, la manufactura del vidrio tuvo como objeto la obtención a pequeña escala de piezas artesanales, principalmente de objetos decorativos, destinados a las élites sociales, políticas y religiosas del momento (1-3). A pesar de los grandes avances logrados a lo largo de este amplio periodo histórico, el vidrio finalmente no dejaba de ser un material muy frágil, fabricado sólo por expertos artesanos, caro (en comparación con la cerámica, por ejemplo) y, por lo tanto, poco accesible como material de partida para otros desarrollos.

Tras esta primera etapa como material de alto valor, y gracias a las sinergias alcanzadas entre los conocimientos tradicionales y los avances tecnológicos desarrollados en la Europa del siglo XVII y XVIII (materiales, materias primas, diseño de hornos, moldes, etc.), el vidrio se transforma, de forma paulatina, en un material relativamente asequible (1). La fabricación semi-industrial de vidrio laminado, por ejemplo, permite a un sector de la población disponer de ventanas con vidrios de cierto tamaño y gran trasparencia que hacen posibles nuevas formas de construcción con viviendas más luminosas y, como consecuencia, más higiénicas y saludables. A partir de este momento la tecnología del vidrio experimenta una vertiginosa evolución en sus métodos de síntesis, procesado y en el desarrollo de potenciales

aplicaciones gracias al impulso que supuso la revolución científica e industrial de los siglos XVIII y XIX. En este periodo, las mejoras en los procedimientos de síntesis, tallado y pulido de vidrio óptico hacen posible la fabricación de lentes y espejos de calidad y, con ellos, el diseño de instrumentos como microscopios y telescopios que fueron herramientas clave para el desarrollo definitivo de ciencias como la biología, medicina y astronomía. Por otra parte, las mejoras en el procesado de recipientes e instrumental de vidrio ayudaron de forma significativa al desarrollo de la química, física y otras ciencias experimentales. Ya a comienzos del siglo XX, la producción industrial de bulbos de vidrio hizo viable la fabricación en masa de lámparas incandescentes y, posteriormente, de otros sistemas de iluminación más complejos sin los cuales serían difícilmente imaginables todas nuestras actividades cotidianas. Por último, y ya en la actualidad, el desarrollo de nuevas vías de comunicación (tecnologías láser, pantallas táctiles, sistemas opto-electrónicos), la producción de energía solar (térmica y fotovoltaica), así como la evolución hacia nuevos modelos de construcción se basan, en gran medida, en tecnologías asociadas al vidrio y sus derivados (1, 4, 5).

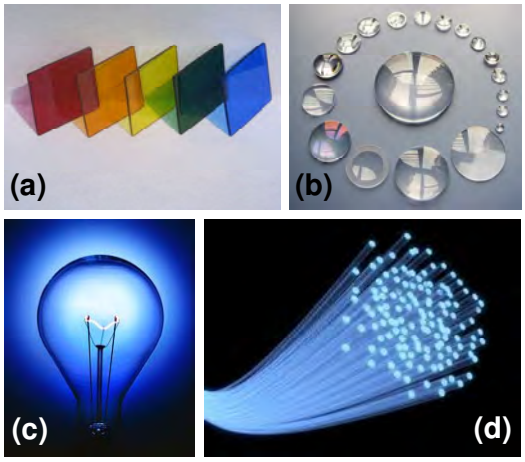


Figura 1.1. *Algunas de las aplicaciones del vidrio como material decorativo (a) o como material tecnológico en sectores como el de la óptica (b), iluminación (c) y telecomunicaciones (d).*

La historia del vidrio nos muestra cómo el desarrollo de un material puede ser el motor de importantes cambios científicos, tecnológicos y culturales que, finalmente, han de traducirse en mejoras en el bienestar, la salud y la calidad de vida de las personas. Para que este proceso tenga lugar son necesarias vías de comunicación entre los interlocutores de cada campo (ciencia, tecnología, empresa y sociedad), por lo que es conveniente generar nexos de cooperación entre los centros de investigación y el tejido tecnológico e industrial con los que está relacionado, de tal forma que estos sean la vía natural mediante la cual puedan ponerse al servicio de la sociedad los avances que surjan de la investigación básica y aplicada.

El trabajo que se expone en esta memoria se ha desarrollado en un entorno de colaboración entre ciencia básica y aplicada y las necesidades de desarrollo de nuevos materiales tecnológicos que demandan determinadas empresas. Muchos de los resultados expuestos en este trabajo han sido fruto de proyectos que han agrupado a organismos de investigación, centros tecnológicos y empresas, como respuesta a necesidades concretas de apoyo a estas últimas. Así mismo, en esta memoria también se exponen resultados que han dado lugar a nuevas líneas de investigación en temas frontera y que, a su vez, esperamos que sean el germen de nuevos proyectos de colaboración industrial.

El ejemplo del vidrio como material tecnológico, expuesto en las primeras líneas de esta introducción no es arbitrario y está relacionado muy estrechamente con el contenido de este trabajo. Los materiales descritos en esta memoria son láminas delgadas de óxidos mixtos de diferentes metales con una matriz común de un óxido cerámico transparente en el espectro visible. Así, al igual que el vidrio convencional, se trata de materiales que son, en esencia, una matriz amorfa acompañada de diferentes cationes que les confieren unas determinadas propiedades mecánicas, ópticas y eléctricas, aunque con la particularidad de que no son materiales másicos, sino una lámina de cientos de nanómetros de espesor depositada sobre un determinado soporte o sustrato (6, 7). Como no podía ser de otra manera, para la puesta a

punto de alguno de los procesos y materiales propuestos en este trabajo, nos hemos inspirado en los fundamentos de las técnicas tradicionales de procesado del vidrio convencional, aunque adaptándolas a las más avanzadas técnicas de deposición de láminas delgadas.

El desarrollo de la tecnología de deposición de láminas delgadas ha hecho posible, en los últimos 40 años, su integración en multitud de productos de consumo como recubrimientos con propiedades ópticas (sistemas anti-reflectantes, recubrimientos bajo-emisivos, reflectores metálicos y dieléctricos), estéticas (recubrimientos metálicos semipreciosos), eléctricas y magnéticas (láminas delgadas conductoras, aislantes dieléctricos, sistemas de almacenamiento), protectoras (anti-desgaste, anti-rayado) o sistemas de conversión energética (celdas fotovoltaicas y de combustible), entre otras. Así, el uso de láminas delgadas con propiedades ópticas, decorativas y funcionales es una opción que dispone de tecnología propia, está desarrollada a escala industrial y es aplicable a sectores productivos como el de la cerámica, vidrio, siderometalurgia, auxiliar del transporte, construcción, óptica, opto-electrónica, micro-electrónica, energía, etc. (6).

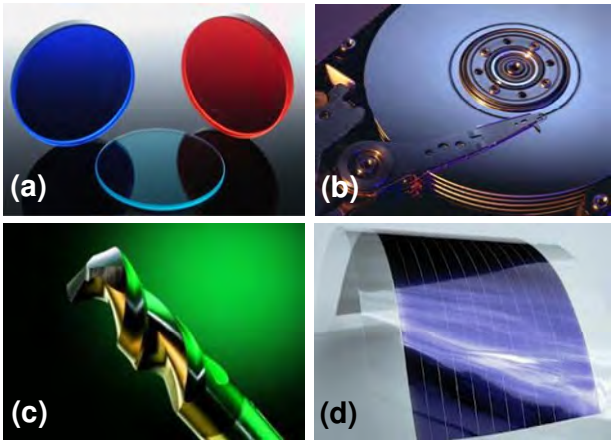


Figura 1.2. *Algunas de las aplicaciones más relevantes de las láminas delgadas como componentes de filtros ópticos (a), sistemas de almacenamiento de información (b), recubrimientos anti-desgaste (c) y sistemas de conversión de energía, celda solar fotovoltaica (d).*

Evidentemente, cualquier recubrimiento confiere ciertas propiedades al sustrato sobre el que está depositado. Una estrategia muy interesante para mejorar, por ejemplo, las propiedades estéticas, ópticas, eléctricas o tribológicas de un material másico sencillo es depositar sobre éste un material con alto valor añadido que le proporcione en superficie alguna de estas características. A través de esta vía, y a pesar de tratarse de una modificación únicamente superficial, es posible promover una mejora o un cambio de las propiedades del conjunto mediante recubrimientos con la funcionalidad adecuada. Aunque en el trabajo expuesto en esta memoria nos hemos centrado en el estudio y caracterización del material sobre sustratos estándar (vidrio, cuarzo y oblea de silicio), hemos tenido siempre presente las propiedades y las limitaciones de los diferentes sustratos sobre los que puede ir depositado en la aplicación final ya que, las propiedades químicas, termo-mecánicas y eléctricas de los sustratos condicionan de manera natural la técnica más adecuada para la deposición de un material en forma de lámina delgada. Por otra parte, y especialmente si se busca modificar las propiedades ópticas y estéticas de un material másico, hay que tener en cuenta que el comportamiento óptico de las láminas delgadas puede estar afectado por factores como la rugosidad y textura del sustrato, sus propiedades ópticas, la naturaleza de las interfases y, de forma muy significativa, por los fenómenos de interferencia característicos de los recubrimientos de bajo espesor (6, 8).

1.2. *Magnetron sputtering* (MS)

Los proyectos industriales que han hecho posible este trabajo tuvieron como objetivo general la modificación de las propiedades ópticas, estéticas y funcionales de diversos materiales mediante el uso de láminas delgadas (6). En muchas ocasiones los sustratos fueron proporcionados por las empresas participantes, por lo que los materiales base que se utilizaron a lo largo del proyecto han sido numerosos y de naturaleza muy variada (vidrio, plástico, aleaciones metálicas y cerámica comercial). Como ya se ha indicado, la

naturaleza del sustrato y del recubrimiento determinan, en primera instancia, la técnica de deposición más adecuada para abordar un determinado proyecto. Otros aspectos determinantes son la versatilidad de la técnica en relación con el tipo de materiales que se pretende depositar, así como el hecho de que se encuentre suficientemente implantada a nivel comercial por si, tras la etapa de desarrollo, fuera necesario un primer escalado industrial. Sin duda, una de las técnicas de deposición de láminas delgadas que mejor cumple con los requerimientos anteriormente expuestos es la de *magnetron sputtering* (MS) debido a que, por su gran versatilidad, es una técnica de vacío ampliamente utilizada a nivel industrial, fácilmente adaptable al procesado de una gran variedad de sustratos y que permite la obtención de recubrimientos con diferente composición, estequiometría y microestructura. Una descripción exhaustiva de la técnica de deposición de *magnetron sputtering* queda fuera de los objetivos de esta introducción. En la bibliografía especializada existen un gran número de libros, monografías y artículos generales de gran calidad sobre esta técnica, el control de procesos, los materiales obtenidos y las técnicas de caracterización asociadas (9-14). A pesar de ello, consideramos necesaria una primera aproximación a algunos de sus aspectos básicos relacionados con el control de las características de los depósitos, que nos permita justificar su uso para los materiales y aplicaciones propuestos en esta memoria.

1.2.1. Magnetron sputtering: control de la composición y estequiometría

La técnica de *sputtering* (o pulverización catódica) es una técnica de vacío de deposición de láminas delgadas en fase vapor que se engloba tradicionalmente dentro de las técnicas PVD (*Physical Vapor Depossition*, deposición física en fase vapor) (14). La técnica se basa en el desbastado de los átomos de la superficie de un material (denominado blanco de *sputtering*) mediante la transferencia de momento a través del bombardeo con partículas de una determinada masa y energía. Estas partículas son iones de un gas acelerados en el seno de un campo electromagnético que, en condiciones de

vacío, conforman un plasma. Cuando el bombardeo iónico es suficientemente energético y el material desbastado no es volátil, es posible transportar, con una cierta energía cinética, partículas del blanco (en forma de iones y neutros) hasta un sustrato situado a una cierta distancia, donde condensan formando un recubrimiento. Los sistemas de *magnetron sputtering* se basan en la utilización de blancos que además están sometidos al efecto de un campo magnético constante, esto confiere un movimiento en espiral a los electrones secundarios generados por el bombardeo iónico en la superficie del blanco. El alto flujo de electrones favorece, a su vez, la presencia de un intenso plasma que promueve nuevos procesos de ionización, con el consiguiente aumento del rendimiento del proceso de *sputtering* (13).

La configuración más simple de la técnica de *magnetron sputtering* se corresponde con la deposición de láminas delgadas metálicas a partir de un blanco de dicho material, utilizando como gas de proceso un gas inerte y fácilmente ionizable (por ejemplo, el Ar). Una opción muy interesante que ofrece esta técnica es la posibilidad de trabajar con mezclas de gases de proceso que contengan, al menos, un gas reactivo (*magnetron sputtering* reactivo R-MS). De esta manera, uno de los componentes puede reaccionar con los átomos o iones desbastados del blanco de forma que el recubrimiento resultante será un material de una determinada estequiometría, compuesto por átomos del blanco (por lo general un metal) y del gas reactivo. Una de las aplicaciones clásicas de la técnica de *magnetron sputtering* reactivo es la obtención de láminas delgadas de óxidos o nitruros a partir de blancos metálicos y mezclas Ar/O_2 y Ar/N_2, respectivamente (11, 12). Por último, la técnica de *magnetrón sputtering* permite también la deposición de materiales cerámicos a partir de blancos compuestos y aislantes, en atmosfera tanto inerte como reactiva.

La configuración de *magnetron sputtering* reactivo puede ser tan compleja y versátil como lo permita el equipo de deposición del que se disponga. De esta manera, es posible contar con numerosas variables de proceso que, a su vez, permiten controlar la composición, estequiometría y

distribución de estados de oxidación del material resultante. Las variables de proceso características de esta configuración son, principalmente, el número y composición de los blancos, así como la composición y relación de flujos de los gases de la descarga reactiva. Así, es posible la obtención de óxidos, nitruros o sulfuros mixtos, por ejemplo, mediante la co-deposición a partir de dos o más blancos metálicos diferentes, o bien, mediante un único blanco compuesto por una mezcla o aleación con una composición dada de los metales de partida que se deseen depositar (blanco compuesto BC). Por otra parte, la posibilidad de modificar la naturaleza y la concentración del gas reactivo permite cambiar la reactividad del plasma y, como consecuencia, la composición química de los recubrimientos resultantes. Así, las diferentes combinaciones posibles entre materiales elementales sencillos, aleaciones metálicas o materiales compuestos sinterizados disponibles en forma de blanco de *sputtering* y las diferentes opciones de gases reactivos (O_2, N_2, SH_2, hidrocarburos, derivados fluorados volátiles, etc.), son las responsables de la gran versatilidad de esta técnica para la obtención a medida de materiales mixtos en forma de lámina delgada (9-12).

Figura 1.3. *Diversas configuraciones de la técnica de magnetron sputtering: (a) magnetron planar para uso industrial, (b) magnetron circular y (c) sistema de codeposición simultanea mediante tres cabezales circulares.*

El amplio desarrollo a nivel industrial de las configuraciones descritas es posible gracias a la disponibilidad comercial de fuentes de potencia (DC, DC-Pulsado y RF), cabezales (diodos, triodos, balanceados, no balanceados, etc.)

y blancos (planos, cilíndricos, semiesféricos, coaxiales, etc.) diseñados específicamente para cada una de ellas (12-14).

1.2.2. Magnetron sputtering: control de la compacidad y microestructura

Debido a la alta energía de las especies proyectadas de los blancos en los procesos de desbastado mediante plasma, una de las características de las láminas delgadas obtenidas por *magnetron sputtering* es su compacidad. Por este motivo, esta técnica es especialmente adecuada para la obtención de láminas densas y de gran calidad con aplicaciones, por ejemplo, como recubrimientos con funcionalidad óptica o protectora. Para determinadas aplicaciones, en cambio, es necesario contar con recubrimientos que presenten cierta estructura, de tal forma que la micro-porosidad inducida permita controlar las propiedades ópticas del material, aumente la superficie específica del recubrimiento, o bien, favorezca el acceso de fluidos a través de las micro-cavidades de la estructura de la lámina delgada, que hagan posible la integración de estos materiales en aplicaciones basadas en interacciones sólido-líquido o sólido-gas como catalizadores, sensores, sistemas microfluidicos, membranas, celdas solares, dispositivos electrocrómicos, *displays*, etc.

Al igual que en otras técnicas de deposición en fase vapor (PVD), una estrategia ya clásica para generar microestructura y porosidad en láminas delgadas es utilizar geometrías de deposición en ángulo rasante (*Glancing Angle Deposition* GLAD) (15, 16). Las técnicas GLAD (ver Figura 1.4) se basan en la deposición de materiales en ángulos oblicuos (~80º) de tal forma que la trayectoria del flujo de vapor incidente no sea paralela con respecto a la normal del sustrato. En estas condiciones y tras una primera etapa de nucleación, el crecimiento del material está condicionado por fenómenos de auto-sombreado entre los propios núcleos iniciales que, a su vez, favorece modos de crecimiento columnar sobre los mismos. Así, dependiendo de variables de proceso como la distancia y ángulo de deposición, pesos atómicos de las especies implicadas en el proceso, presión, ángulo y velocidad

de giro del portamuestras, temperatura, etc., es posible controlar la microestructura del recubrimiento desde láminas delgadas débilmente nano-estructuradas, hasta estructuras columnares con inclinación y porosidad variable, muy bien definidas y con distancias intercolumnares controladas.

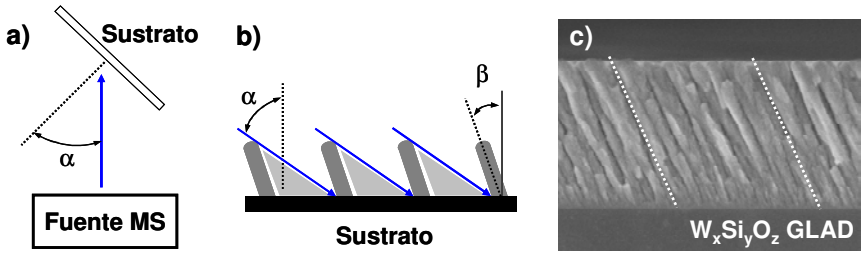


Figura 1.4. *(a) Disposición de la fuente de MS y portamuestras para geometrías de deposición en ángulo rasante, (b) esquema simplificado de crecimiento columnar debido al efecto de auto-sombra de las columnas circundantes y (c) lámina delgada columnar depositada mediante técnicas de magnetron sputtering en configuración GLAD.*

Como es lógico, la posibilidad de depositar láminas delgadas con estructura porosa mediante técnicas de *magnetron sputtering* reactivo en configuración rasante es una opción sumamente interesante, ya que permite su integración como material activo en dispositivos ópticos, electroquímicos o catalíticos (15-18).

1.2.3. Técnicas combinadas magnetron sputtering y descomposición mediante plasma

La capacidad de fabricar un determinado óxido mixto mediante técnicas de *magnetron sputtering* reactivo depende, en gran medida, de la disponibilidad de los metales correspondientes en forma de blanco de *sputtering* (puro o aleado) y de su estabilidad química. Por ejemplo, algunos de los metales de la serie de las tierras raras (RE) son, por su poca disponibilidad, muy caros, sus aleaciones son escasas y además, son reactivos en ambientes oxidantes por lo que son difíciles de mantener y conservar al

aire. Por otra parte, los blancos compuestos fabricados a partir de aleaciones o mezclas de dos o más metales proporcionan una única relación estequiométrica para el recubrimiento final. Debido a estas limitaciones, y con el objetivo de aumentar de forma significativa las posibilidades de la técnica de *magnetron sputtering* reactivo como vía para la síntesis de óxidos mixtos, se ha propuesto un nuevo método de deposición de láminas delgadas que combina esta técnica con la descomposición de precursores metal-orgánicos mediante plasma (R-MS + PD).

Las técnicas de deposición de láminas delgadas basadas en la descomposición mediante un plasma reactivo de precursores orgánicos (PE-CVD), están ampliamente implantadas y cuentan con tecnología y procedimientos propios (6). Estas técnicas de vacío se basan en el uso de plasmas (generalmente RF o microondas) (19) como medio para la activación y descomposición reactiva de moléculas, cuyos productos de reacción condensan sobre un determinado sustrato formando un recubrimiento. Los materiales depositados mediante esta técnica son muy variados y comprenden, por ejemplo, óxidos, nitruros, carburos, derivados fluorados, etc. (6, 19, 20).

Como ya se ha indicado, la técnica de *magnetron sputtering* se basa en una descarga de plasma en el seno de un campo magnético que implica un bombardeo iónico sobre un blanco. La energía del plasma se invierte en producir el desbastado de la superficie del blanco pero también podría utilizarse, de forma simultanea, para la descomposición reactiva de precursores que se introdujeran en fase vapor en las inmediaciones entre el cabezal de *magnetron* y el portamuestras. De esta manera, el material depositado será un compuesto mixto formado por una mezcla homogénea del obtenido a partir del proceso de *magnetron sputtering* reactivo y la descomposición, en esas condiciones de plasma, del precursor. En este sentido, es interesante mencionar la gran variedad de precursores metal-orgánicos disponibles (líquidos y sólidos), que presentan la suficiente tensión de vapor como para ser introducidos en el interior de la cámara de deposición, mediante técnicas y fuentes de dosificación (controladores de flujo másico,

células Knudsen, evaporadores térmicos, etc.) totalmente compatibles con la tecnología asociada a los procesos de *magnetron sputtering* convencionales. Mediante esta nueva aproximación experimental es posible combinar la versatilidad de las técnicas de *magnetron sputtering* y de descomposición mediante plasma para obtener, a temperatura ambiente, láminas delgadas de una gran variedad de materiales compuestos, de composición y estequiometría controlada.

1.2.4. Magnetron sputtering: aspectos claves del proceso

La técnica de *magnetron sputtering* (MS) posee cuatro características determinantes que han condicionado el desarrollo de este trabajo y la consecución de los objetivos que se exponen en esta memoria:

- En primer lugar, la técnica de MS permite la deposición de materiales a partir de blancos compuestos y es compatible con la presencia simultánea de varios blancos activos en la misma cámara de deposición. De esta manera, trabajando en configuración reactiva, es posible la obtención de recubrimientos complejos compuestos por dos o más cationes metálicos.

- La configuración reactiva transforma la cámara de deposición en un auténtico reactor químico, mediante el cual es posible ajustar la composición, estequiometría y estado de oxidación de los materiales depositados a través del control de determinados parámetros de proceso.

- El desbastado y proyección del material del blanco es, en parte, un proceso direccional que puede ser ajustado modificando la geometría de deposición, la composición del blanco y otros parámetros de proceso. Así, siguiendo estrategias similares a las empleadas en otros procesos PVD, es posible modificar de forma significativa la microestructura y la porosidad de las láminas delgadas depositadas.

- Por último, el proceso de *magnetron sputtering* conlleva de forma necesaria la presencia de un plasma energético en las inmediaciones entre el blanco y el sustrato. Este plasma proporciona la energía y las especies ionizadas necesarias para el proceso de desbastado iónico ya descrito. La existencia de un plasma reactivo en la cámara de deposición abre la posibilidad de combinar la técnica de MS reactivo con la de descomposición de precursores mediante plasma, con el fin de obtener recubrimientos complejos en forma de óxidos mixtos compuestos por dos o más cationes.

Cada una de las características enunciadas en el párrafo anterior, ha servido de punto de partida para el desarrollo de los trabajos de investigación que han dado como resultado los materiales y aplicaciones comprometidos en diferentes líneas de colaboración industrial. La posibilidad de depositar óxidos mixtos mediante *magnetron sputtering* ha motivado el desarrollo de la primera línea de trabajo que recoge esta memoria. Esta ha consistido en la síntesis mediante *magnetron sputtering* de láminas delgadas compactas de óxidos mixtos de composición $M_xSi_yO_z$ (donde M es un metal de transición), con novedosas aplicaciones estéticas, ópticas y funcionales. La fabricación, a escala de laboratorio, de blancos compuestos Si-M y el análisis y control de las condiciones de proceso, han permitido la obtención de una amplia variedad de óxidos mixtos en forma de lámina delgada con diferente composición y estequiometría. La posibilidad de modificar la microestructura de estos mismos materiales, a través de cambios en la geometría de deposición (GLAD), ha hecho posible la obtención de láminas delgadas micro-estructuradas de óxidos mixtos potencialmente electrocrómicos ($W_xSi_yO_z$ y $Co_xSi_yO_z$) que, debido a su porosidad, pueden ser buenas candidatas para formar parte de dispositivos como sensores, pantallas o ventanas inteligentes (17, 18, 21-23). Por último, la memoria contiene una primera aproximación a una nueva técnica de deposición basada en la descomposición de precursores metal-orgánicos mediante el plasma asociado

al proceso de *magnetron sputtering*, esto ha permitido la síntesis de óxidos mixtos con potenciales aplicaciones ópticas y funcionales. Los recubrimientos descritos en la memoria depositados mediante esta técnica se corresponden con óxidos mixtos del tipo RE:MO_x (donde RE es una tierra rara y M puede ser Si o Ti). Como es lógico, la presencia de una tierra rara en el óxido mixto convierte estos materiales en candidatos muy interesantes para ser incorporados como componentes activos en dispositivos ópticos foto-, electro- e iono- luminiscentes (24-28).

1.3. Metodología, objetivos y breve descripción del trabajo

La Figura 1.5 recoge de manera resumida la metodología de trabajo seguida a lo largo de este estudio. En todos los casos, la secuencia comienza con el análisis de una necesidad general planteada por alguna de las empresas con las que hemos colaborado [1]. A partir de este primer análisis, se propone una solución que implica la puesta a punto de un método de deposición [2] y el desarrollo de un material [3]. Se ha intentado, dentro de lo posible, que la propuesta de técnica de deposición, el material o la aplicación tuvieran un componente innovador que diera lugar a nuevos procesos o recubrimientos no disponibles comercialmente. Tras la obtención de las láminas delgadas, se ha realizado una completa caracterización de las mismas [4] y se han establecido las relaciones existentes entre las propiedades del material y los parámetros de proceso. Tras la caracterización del recubrimiento, se ha propuesto y testeado una aplicación concreta del mismo con el objeto de ensayar a pequeña escala la viabilidad de la propuesta inicial. Esta etapa supone la deposición de recubrimientos sobre sustratos comerciales y el ensayo de sus propiedades según estándares industriales, con especial énfasis en la determinación de sus características más relevantes en relación con las tres aplicaciones generales propuestas (en concreto color, propiedades electrocrómicas y luminiscencia) [5].

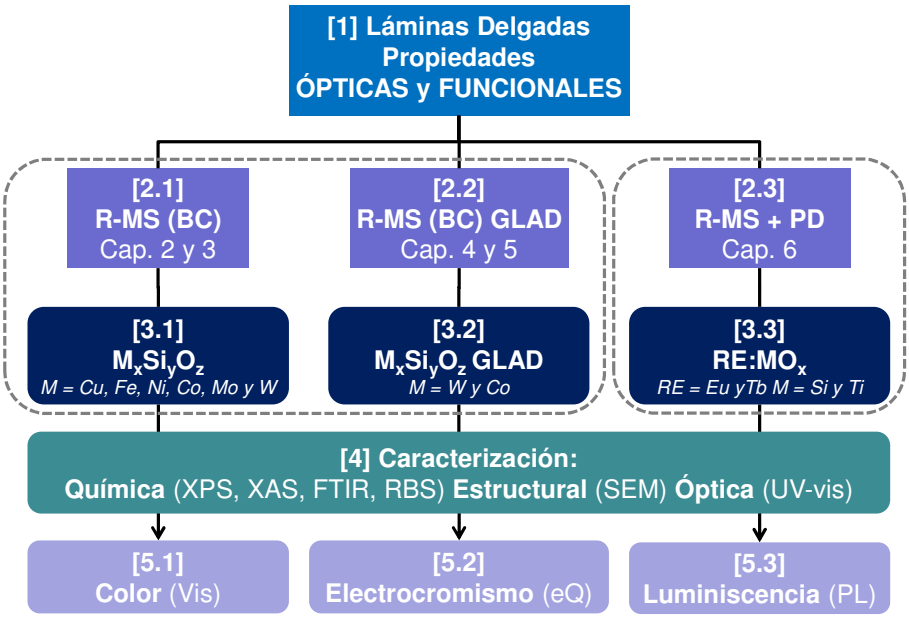


Figura 1.5. *Esquema de la metodología de trabajo seguida para la elaboración de la tesis.*

Los objetivos de esta tesis se pueden resumir en los siguientes puntos:

1.- Desarrollo de un sistema de deposición mediante técnicas de *magnetron sputtering* de láminas delgadas compactas de óxidos mixtos $M_xSi_yO_z$ (donde M = Cu, Fe, Ni, Co, Mo y W), con propiedades ópticas, estéticas y funcionales. Puesta a punto y optimización de los parámetros de proceso. Caracterización óptica, química y estructural de los materiales sintetizados. Estudio de su viabilidad como recubrimientos ópticos (filtros) y decorativos sobre sustratos cerámicos, vítreos y poliméricos.

2.- Desarrollo de un sistema de deposición mediante técnicas de *magnetron sputtering* en geometría rasante de láminas delgadas porosas de óxidos mixtos $M_xSi_yO_z$ (donde M = W y Co) potencialmente electrocrómicas. Estudio del comportamiento electrocrómico de láminas delgadas porosas de óxidos mixtos

$W_xSi_yO_z$ y $Co_xSi_yO_z$. Análisis de su rendimiento y eficiencia, caracterización óptica y espectro-electroquímica.

3.- Desarrollo de una técnica combinada de *magnetron sputtering* reactivo y descomposición mediante plasma de precursores metal-orgánicos, para la síntesis de láminas delgadas de óxidos mixtos con propiedades luminiscentes. Puesta a punto de la técnica R-MS + PD para la síntesis de óxidos mixtos RE:MO_x (donde RE = Eu, Tb y M = Si, Ti). Caracterización óptica, química y estructural de los materiales obtenidos. Estudio de sus propiedades foto-luminiscentes.

Durante la realización de este trabajo, se han obtenido interesantes resultados que no sólo han obedecido a las necesidades puntuales de las industrias participantes en los proyectos, sino que han dado lugar a varias publicaciones en revistas especializadas, así como a diversas patentes internacionales. Así, esta memoria se ha elaborado a partir de los artículos (ver páginas *vi-vii*) que recogen los resultados más relevantes y de mayor impacto científico derivados de los trabajos de investigación realizados en el contexto de los proyectos de colaboración industrial ya citados. De esta manera, cada capítulo se corresponde con el desarrollo completo de alguno de los objetivos planteados, por lo que puede ser tratado de forma independiente, aunque están profundamente relacionados mediante el esquema argumental común descrito en esta introducción.

En el **Capítulo 2** se realiza una descripción detallada de la síntesis de láminas delgadas de óxidos mixtos $M_xSi_yO_z$ (donde M = Cu, Fe, Ni, Co, Mo, y W) mediante la técnica de *magnetron sputtering* reactivo con blancos compuestos Si-M (R-MS (BC)). El capítulo contiene una descripción completa del método de síntesis y la caracterización óptica, química y estructural de los recubrimientos obtenidos. El aspecto científico más relevante de este capítulo es la puesta a punto de una metodología de caracterización del entorno químico local de láminas delgadas de óxidos amorfos mediante el uso conjunto de técnicas FTIR-XAS-XPS. Este resultado

ha hecho posible un análisis descriptivo de la relación existente entre el entorno químico y estructural de los óxidos mixtos estudiados y los parámetros ópticos (índice de refracción, coeficiente de absorción y color) de los recubrimientos correspondientes. En este capítulo se propone el uso de este sistema para depositar recubrimientos coloreados sobre sustratos poliméricos (lentes oftálmicas) y cerámicos.

El **Capítulo 3** contiene una descripción detallada de la síntesis de óxidos mixtos $Cu_xSi_yO_z$ mediante la técnica de *magnetron sputtering* reactivo con blancos compuestos Si-Cu (R-MS (BC)). La principal aportación del trabajo es la caracterización de la técnica de deposición mediante espectroscopía de emisión de plasma, realizada *in situ*, y la relación de los parámetros observados con las propiedades químicas, estructurales y ópticas de los recubrimientos obtenidos. Así mismo, este capítulo presenta un estudio colorimétrico de las láminas delgadas sintetizadas.

Los **Capítulos 4** y **5** están dedicados a la síntesis y caracterización de láminas delgadas de óxidos mixtos $W_xSi_yO_z$ y $Co_xSi_yO_z$ mediante *magnetron sputtering* con blancos compuestos Si-W y Si-Co en geometría normal y rasante (80º con respecto a la normal del blanco) (R-MS (BC) GLAD). La propiedad más relevante que presentan estos materiales cuando se depositan en geometría rasante es su estructura porosa. Los óxidos de W y Co son materiales electrocrómicos de referencia (17, 18), por lo que, la utilización de láminas delgadas micro-estructuradas que contengan estos cationes podría ser una vía muy interesante para mejorar la eficiencia y reversibilidad de los dispositivos actuales. En estos capítulos se estudia el uso de láminas delgadas porosas de óxidos mixtos $M_xSi_yO_z$ (donde M = W y Co) como alternativa a los óxidos convencionales, haciendo un especial esfuerzo en la caracterización química, óptica y estructural de los materiales propuestos y la relación de estos parámetros con la eficiencia y el rendimiento de dispositivos sencillos, ensayados mediante técnicas espectro-electroquímicas.

El **Capítulo 6** describe una nueva técnica de síntesis de óxidos mixtos en forma de láminas delgadas, a través de *magnetron sputtering* reactivo

combinado con la descomposición mediante plasma de precursores metal-orgánicos (R-MS + PD). Como prueba de concepto, se han obtenido una serie de muestras de óxidos mixtos RE:MO_x (donde RE = Eu, Tb y M = Si, Ti) consistentes en una matriz cerámica de sílica o titania a la que se ha incorporado una cantidad controlada de una tierra rara (Eu, Tb). El capítulo describe la caracterización estructural, química y óptica de los recubrimientos obtenidos, así como un análisis detallado de su fotoluminiscencia. Además de la relevancia, por su novedad, de la propia técnica de deposición este capítulo muestra la idoneidad de este método de síntesis como vía de obtención de láminas delgadas integrables como componentes activos en dispositivos luminiscentes.

Por último, el **Capítulo 7** recoge de forma resumida las conclusiones generales que se extraen de los trabajos anteriormente descritos.

1.4. Bibliografía

(1) Fernández-Navarro J. M. *El Vidrio 2 ed.*; CSIC, **1991**.

(2) Brown, S. *Stained Glass, an Illustrated History 2 ed.*; Brachen Books: London, **1995**.

(3) Morris, E. *Stained and Decorative Glass*; Grange Books Ltd.: UK, **1995**.

(4) Bach, H.; Neuroth, N. *The Properties of Optical Glass 2 ed.*; Springer-Verlag: Berlin-Heilderberg, **1995**.

(5) Gläser, H. J. *Large Area Glass Coatings*; Von Ardenne Anlagentechnik GmbH: Dresden, **2005**.

(6) Albella Martín, J. M. (Ed.) *Láminas Delgadas y Recubrimientos: Preparación, Propiedades y Aplicaciones*; CSIC, **2003**.

(7) a) Wells A. F. *Structural Inorganic Chemistry 4 ed.*; Clarendon Press: Oxford, **1975**. b) Cox, P. A. *Transition Metal Oxides: An Introduction to their Electronic Structure and Properties*; Clarendon Press: Oxford, **1995**.

(8) Bass, M. (Ed.) *Handbook of Optics, Vol. IV: Optical Properties of Materials, Nonlinear Optics, Quantum Optics, 3 ed.*; McGraw-Hill Professional: Columbus-OH, **2010**.

(9) Kelly, P. J.; Arnell, R. D. *Vacuum* **2000**, *56*, 159-172.

(10) Schiller, S.; Goedicke, K.; Reschke, J.; Kirchhoff, V.; Schneider, S.; Milde, F. *Surf. Coatings Tech.* **1993**, *61*, 331-337.

(11) Safi, I. *Surf. Coatings Tech.* **2000**, *127*, 203-219.

(12) Sproul, W. D.; Christie, D. J.; Carter, D. C. *Thin Sol. Films* **2005**, *491*, 1-17.

(13) Behrisch, R.; Wittmaack, K. *Sputtering by Particle Bombardment, Vol. 3*; Springer-Verlag: Berlin-Heilderberg, **1991**.

(14) Mattox, M. M. (Ed.) *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing*; Noyes Publications: Park Ridge-New Jersey, **1998**.

(15) Robbie, K.; Brett, M. J. *J. Vac. Sci. Technol. A* **1997**, *15*, 1460-1465.

(16) Hawkeye, M.; Brett, M. J. *J. Vac. Sci. Technol. A* **2007**, *25*, 1317-1335.

(17) Granqvist, C. G. *Handbook of Inorganic Electrochromic Materials*; Elsevier Science: Amsterdam, **2002**.

(18) Monk, P. M. S.; Mortimer R. J.; Rosseinsky, D. R. *Electrochromism and Electrochromic Devices*; Cambridge University Press: Cambridge, **2007**.

(19) Hess, D. W. *J. Vac. Sci. Technol. A* **1984**, *2*, 244-252.

(20) Choy, K. L. *Prog. Mater. Sci.* **2003**, *48*, 57-170.

(21) Granqvist, C. G. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2000**, *60*, 201-262.

(22) Svegl, F.; Orel, B.; Hutchins, M. G.; Kalcher, K. *J. Electrochem. Soc.* **1996**, *143*, 1532-1539.

(23) Niklasson, G. A.; Granqvist, C. G. *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 127-156.

(24) Binnemans K. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 4283-4374.

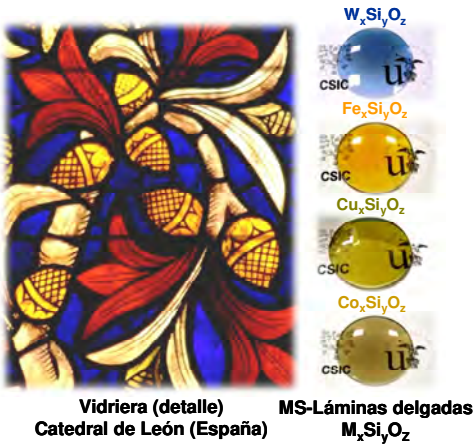
(25) Hasegawa, Y.; Wada, Y.; Yanagida, S. J. *Photochem. Photobio. C: Photochem. Reviews* **2004**, *5*, 183-202.

(26) Blasse, G.; Grabmaier, B. C. *Luminescent Materials*; Springer-Verlag: Berlin-Heilderberg, **1994**.

(27) Ronda, C. *Luminescence, from Theory to Applications*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, **2008**.

(28) Ropp, R. C. *Luminescence and the Solid State*; Ed. Elsevier BV: Amsterdam, **2004**.

Capítulo 2.- Óxidos coloreados y transparentes en forma de lámina delgada preparados por *magnetron sputtering*. La aproximación del soplador de vidrio



En este capítulo se describe el método de preparación mediante magnetron sputtering reactivo de óxidos mixtos $M_xSi_yO_z$ en forma de lámina delgada, coloreados, semi-transparentes y con potenciales aplicaciones ópticas, estéticas y funcionales. La microestructura, el entorno local y la estequiometría de los recubrimientos sintetizados se han caracterizado mediante una gran variedad de técnicas, entre las que cabe destacar la espectroscopía de fotoemisión de electrones (XPS), espectroscopía de absorción de rayos X (XAS) y la espectroscopía infrarroja (FTIR). Las propiedades ópticas de las láminas delgadas se han determinado mediante espectroscopía UV-vis en los modos de trasmisión y reflexión. La información obtenida por el análisis combinado XAS-XPS-FTIR de cationes en un entorno amorfo ha proporcionado información sobre su estado químico, coordinación y estructura local. Se ha observado cómo el metal M se encuentra uniformemente distribuido en la matriz de SiO_2 y que su concentración y estado químico son parámetros clave para el control de las propiedades ópticas de los recubrimientos.

2.1. Introducción

Desde el descubrimiento de la alfarería al desarrollo del vidrio, el color ha jugado un papel fundamental en la fabricación de productos de consumo (1). Desde tiempos antiguos se ha dado color al vidrio por motivaciones prácticas, estéticas, artísticas, religiosas o para satisfacer los requerimientos de los clientes a los que iba destinado. Este es el caso, por ejemplo, de las vidrieras de las iglesias góticas (2). Probablemente, los secretos mejor guardados en el ámbito de los artesanos del vidrio eran los relativos a las recetas utilizadas para conferir un determinado color al mismo (3). En la actualidad, la tecnología del vidrio ha experimentado importantísimos avances

y estas históricas recetas semiempíricas han evolucionado hacia procedimientos científicos bien establecidos, que se basan en la formación de disoluciones sólidas de un catión metálico en una matriz vítrea transparente, o bien, en la presencia de nanopartículas o agregados embebidos en su estructura (4). Sin embargo, estos principios, que son bien conocidos para procesos de coloreado de vidrio másico, han sido utilizados en muy pocas ocasiones en el ámbito de la tecnología de láminas delgadas. Es posible, por ejemplo, depositar láminas delgadas coloreadas de intenso brillo compuestas por nitruros metálicos, oxinitruros y otros compuestos relacionados (6, 7). Los reflectores coloreados de Bragg se fabrican superponiendo un cierto número de láminas de materiales transparentes de diferente índice de refracción y son ampliamente utilizados en aplicaciones ópticas, oftálmicas y decorativas (8-10). Más recientemente, se han producido importantes avances en la puesta a punto de diversas técnicas para la incorporación de nanopartículas de plata u oro en láminas delgadas de óxidos cerámicos transparentes. Estos recubrimientos presentan múltiples e importantes aplicaciones debido, entre otros, a los efectos de resonancia de plasmón de los metales en forma de nanopartículas, o bien, por las propiedades biocidas atribuidas a la plata (11-14). Según nuestro conocimiento, la preparación de recubrimientos decorativos y funcionales compuestos por una mezcla homogénea de un catión metálico en una matriz vítrea, es decir, siguiendo lo que hemos denominado la aproximación del soplador de vidrio, no ha sido usada de forma sistemática en el campo de la tecnología de láminas delgadas, con la excepción de una patente relacionada con la tecnología de las lentes oftálmicas desarrollada por nuestro grupo de investigación (15-17) y otros resultados puntuales (18).

En el presente trabajo, se exponen los principios generales de un procedimiento basado en *magnetron sputtering* (MS) para la preparación de láminas delgadas de óxidos mixtos, consistentes en una disolución sólida de un óxido cerámico transparente (en este caso SiO_2) y un catión metálico de la serie de transición, que es el responsable de la coloración y otras propiedades

de la película depositada. Este capítulo pretende ser una generalización de la metodología de síntesis y caracterización que ampliaremos en capítulos posteriores dedicados a propiedades relevantes de óxidos mixtos de Cu, W y Co. Además de presentar los principios del método de preparación, se describirá de forma pormenorizada como la estequiometría, la distribución de estados de oxidación, la estructura de enlace del catión metálico, el espesor de la película y otros factores, afectan al color final del recubrimiento. Para alcanzar este objetivo se ha realizado un estudio sistemático de la microestructura, composición química, estructura local y de las propiedades ópticas de los recubrimientos. Se han preparado y caracterizado los siguientes sistemas de óxidos mixtos en forma de lámina delgada (se indica su color característico): $Cu_xSi_yO_z$ (verde-amarillo-marrón), $Fe_xSi_yO_z$ (amarillo-rojo), $Ni_xSi_yO_z$ (gris), $Mo_xSi_yO_z$ (incoloro-violeta-marrón), $Co_xSi_yO_z$ (amarillo-marrón) y $W_xSi_yO_z$ (incoloro-azul). La caracterización se ha llevado a cabo mediante espectroscopía de fotoemisión se electrones (*X-Ray Photoemission Spectroscopy* XPS), espectroscopía de absorción de rayos X (*X-Ray Absortion Spectroscopy* XAS) y espectroscopía infrarroja por trasformada de Fourier (FTIR). El uso combinado de estas técnicas proporciona información sobre la estequiometría, estado químico y entorno local de los cationes metálicos. En particular, el uso conjunto de las técnicas de XPS y XAS, y los métodos computacionales y de simulación asociados a esta última, ha resultado ser una estrategia clave para el análisis de la química y estructura de enlace de los óxidos mixtos amorfos sintetizados.

2.2. Experimental

2.2.1. Preparación de las láminas delgadas

Se han preparado láminas delgadas de óxidos mixtos $M_xSi_yO_z$ (donde M es un metal de transición) mediante *magnetron sputtering* reactivo, con un blanco compuesto por un disco de silicio (Testbourne Ltd. Si-p 99.999%) de 50 mm de diámetro, sobre el que se han dispuesto axialmente un número

variable de tiras metálicas (Goodfellow 99.9%). La anchura de las tiras fue de 1.5-2.0 mm y su espesor de 0.25 mm. Para cada metal se fabricaron varias series de muestras con diferente número de tiras sobre el disco de silicio. La zona de erosión preferencial en el blanco consistió en una corona circular de ~20 ± 2.5 mm de radio. De esta manera, la relación de área desbastada de Si y M variará dependiendo del número de tiras de metal que componen el blanco compuesto (ver Figura 2.1).

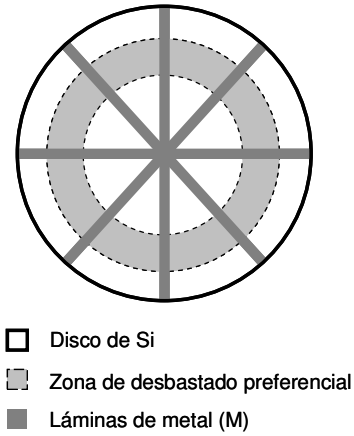


Figura 2.1. *Esquema de un blanco compuesto Si-M formado por un disco de Si y cuatro tiras metálicas dispuestas axialmente.*

La potencia se suministró al cabezal de *magnetron* (Gencoa Ltd. blanco 5 cm de diámetro) mediante una fuente DC pulsada (AE Pinnacle Plus). La potencia aplicada fue de entre 100 y 300 W, con una frecuencia de pulso de 80 KHz y un ciclo de trabajo del 40%. La distancia entre el portasustratos y el blanco de *sputtering* fue de 5 cm. La presión base de la cámara de deposición fue de 2.0 10^{-6} mbar. La presión durante el proceso se fijó, en todos los casos, en 5.0 10^{-3} mbar. El gas de proceso consistió en mezclas O_2/Ar con relaciones de flujo másico Φ_{O2}/Φ_{Ar} que se han mantenido, dependiendo del tipo de recubrimiento, entre 0.05 y 2.5. En estas condiciones, la temperatura del portasustratos durante el crecimiento de la película no superó los 373 K. Los recubrimientos se depositaron sobre vidrio o sobre obleas pulidas de silicio

Si(100). Con el objeto de realizar una primera aproximación a alguna de las posibles aplicaciones propuestas para este tipo de láminas delgadas, estos recubrimientos se han depositado también, en condiciones seleccionadas, sobre lentes oftálmicas poliméricas y sobre sustratos cerámicos comerciales.

Las muestras se nombrarán a lo largo del texto utilizando la siguiente notación: Mn-Φ_{O2}/Φ_{Ar} donde M es el metal, n es el número de láminas de metal que componen el blanco compuesto Si-M y Φ_{O2}/Φ_{Ar} hace referencia al cociente del flujo másico de la mezcla de gases introducido en la cámara durante el proceso de deposición. De esta manera, por ejemplo, la muestra Fe3-0.1 corresponde con un recubrimiento preparado con 3 tiras de hierro sobre el blanco de silicio y una relación de flujos $\Phi_{O2}/\Phi_{Ar} = 0.1$.

2.2.2. Caracterización de las láminas delgadas

Los perfiles elementales en profundidad y las relaciones atómicas M/(M+Si) se obtuvieron mediante espectrometría de retro-dispersión Rutherford (*Rutherford Backscattering Spectrometry* RBS). Las medidas se realizaron en un acelerador de iones tipo tándem en el Centro Nacional de Aceleradores de Sevilla (CNA), mediante partículas alfa de 1.5-2.0 MeV, una corriente de 2.0 nA, dosis acumulada de 1.5 μC y un haz de ~ 1 mm de diámetro. Los espectros se simularon mediante el *software* de análisis SIMRNA (19).

Los espectros de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) se registraron en el modo de transmisión en un equipo Nicolet 510, sobre muestras depositadas en obleas pulidas de silicio intrínseco Si(100).

La espectroscopía de fotoemisión de electrones (*X-ray Photoelectron Spectroscopy* XPS) se llevó a cabo en un analizador SPECS-PHOIBOS 100 MCD, utilizando como fuente de excitación Al-Kα y trabajando con energía de paso de 20 eV. Para la escala de energía de ligadura (BE) se tomó como referencia el pico de fotoemisión del C 1s (cuya presencia es debida a contaminación superficial ambiental) al que se le asignó un valor de 284.5 eV.

Previamente a la caracterización por XPS, las muestras fueron sometidas a un suave desbastado mediante O_2^+ (1KeV, corriente en muestra 1μA/cm2, 20 min) para minimizar la contaminación ambiental superficial. Tras la sustracción del fondo (según el método Shirley), se realizaron estudios de ajuste y deconvolución sobre las señales de fotoemisón principales asociadas a los cationes que componen el sistema del óxido mixto, con el objeto de determinar su concentración superficial relativa y distribución de estados de oxidación.

Los experimentos de espectroscopía de absorción de rayos X (*X-ray Absorption Spectroscopy* XAS) se realizaron en la línea BM25 SPLINE del sincrotrón ESRF de Grenoble (Francia). Los espectros XAS se adquirieron en el modo de fluorescencia, en configuración rasante (80º), mediante un detector de 13 elementos Si(Li) (e2v Scientific Instruments). La energía del haz incidente se ajustó al umbral K del metal correspondiente mediante un monocromador de doble cristal de Si(111). Para cada serie de muestras se registraron los umbrales de absorción (XANES) y la zona EXAFS en los bordes de absorción K (Fe, Co, Ni, Cu, Mo) y $L_{2,3}$ (W) de los elementos estudiados.

El análisis de los espectros XAS y los cálculos teóricos necesarios para su interpretación, se realizaron con la colaboración del Dr. Jesús Chaboy del Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón (UNIZAR-CSIC). Los espectros se analizaron siguiendo la metodología estándar mediante el software ATHENA que incluye el paquete IFEFFIT para la simulación de señales de espectros teóricos EXAFS (*Extended X-ray Absorption Fine Structure*), calculados mediante FEFF (20). Los cálculos para la obtención del espectro XANES (*X-ray Absorption Near Edge Structure*) se realizaron mediante el código para dispersión múltiple CONTINUUM, basado en la teoría de dispersión múltiple total para un electrón. Los espectros teóricos calculados se han comparado directamente con los experimentales, de tal forma que no ha sido necesario un proceso de ajuste. Además, no se han empleado parámetros libres para los cálculos teóricos, de forma que su validez se basó en la correcta

reproducción de la posición en energía y forma de los diferentes picos del espectro, la separación de sus energías relativas y su relación de intensidades. En todos los casos, los espectros teóricos se han ajustado mediante una función Lorentziana para dar cuenta del tiempo de vida del hueco en el proceso de absorción, así como la resolución experimental. Una descripción completa del procedimiento de análisis puede encontrarse en la bibliografía (21, 22).

Los espectros UV-vis en modo de transmisión y reflexión (30º) se registraron con un espectrofotómetro Varian Cary 100. Mediante simulación de los espectros experimentales utilizando formalismos de Cauchy y Forouhi-Bloomer (23), se han obtenido el índice de refracción y el coeficiente de extinción en función de la longitud de onda para los óxidos mixtos sintetizados en forma de lámina delgada.

La microestructura de los recubrimientos se analizó mediante microscopía electrónica de barrido por emisión de efecto campo (FE-SEM) en un equipo Hitachi S4800, para muestras preparadas sobre oblea de silicio pulido Si(100).

2.3. Resultados

2.3.1. Microestructura y composición elemental de las láminas delgadas: análisis SEM y RBS

En todos los casos, la microestructura de los recubrimientos fue compacta. A modo de ejemplo, la Figura 2.2 muestra microfotografías en sección transversal (izquierda) y vista normal (derecha) de las muestras Fe5-0.1 y Ni3-2.5. Se ha obtenido una estructura similar para el resto de las láminas delgadas preparadas. Como primera aproximación, esta microestructura compacta y homogénea puede atribuirse a la distancia relativamente corta entre el blanco de *sputtering* y la superficie de las muestras, y a la elevada energía (1-5 eV) de las especies depositadas desde el blanco (en comparación, por ejemplo, con los procesos PVD por evaporación

térmica). El espesor típico de las muestras descritas en este capítulo está en torno a los 500-800 nm.

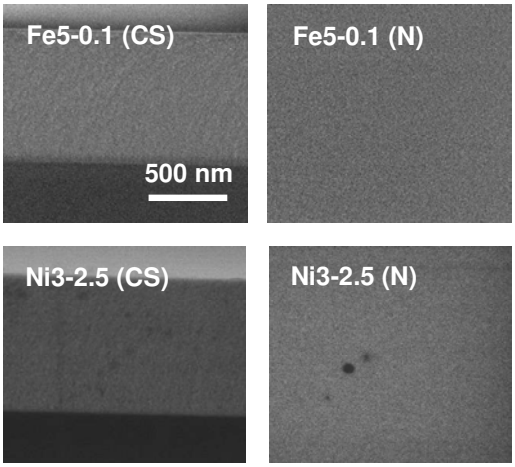


Figura 2.2. *Microfotografías SEM en sección transversal (CS) y vista normal (N) de las muestras Fe5-0.1 y Ni3-2.5.*

La composición elemental en profundidad de los recubrimientos se ha estudiado mediante técnicas de RBS. La Figura 2.3 muestra, como ejemplo, los espectros RBS de dos láminas seleccionadas, Fe3-0.1 y Fe5-0.1. En ambos casos se puede apreciar que la distribución elemental en profundidad de los átomos de hierro y silicio en la capa depositada es homogénea. Se obtuvieron perfiles de características similares para muestras formadas por otros cationes, con otras relaciones M/(M+Si) y diferentes relaciones de flujo Φ_{O2}/Φ_{Ar}. La Tabla 2.1 contiene, a modo de resumen, la composición de las distintas láminas delgadas, mostrándose las relaciones M/(M+Si) máximas y mínimas obtenidas para varias series de óxidos mixtos $M_xSi_yO_z$. Para el resto de las muestras investigadas se obtuvieron valores comprendidos entre estos dos límites. Una relación completa de los mismos se muestra en un anexo de este capítulo. Es posible apreciar la intensidad del color resultante y la transparencia de los recubrimientos en las fotografías insertadas en la Figura 2.3.

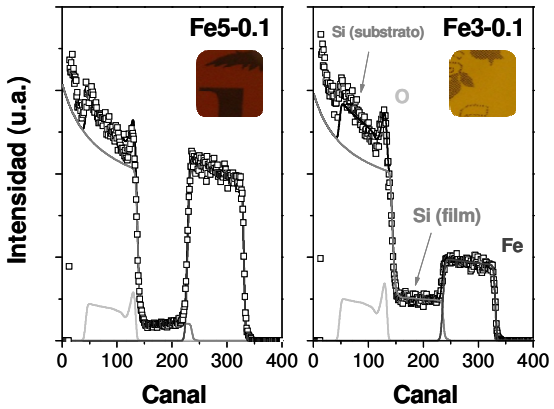


Figura 2.3. *Espectros RBS experimentales (puntos huecos) y simulados (línea continua) de las muestras Fe5-0.1 (izquierda) y Fe3-0.1 (derecha) depositadas sobre Si(100). Las líneas delgadas en escala de grises corresponden a la aportación individual del Fe, Si y O elemental al espectro simulado. Las fotografías insertadas corresponden a las muestras descritas depositadas sobre vidrio.*

Tabla 2.1. *Relación M/(M+Si) máxima y mínima, índice de refracción y coeficientes de absorción (a 550 nm) de muestras seleccionadas.*

Serie	Muestra	M/(M+Si)	n(@550 nm)	k(@550 nm)
$Cu_xSi_yO_z$	**Cu1-1.0**	0.24	1.54	0.001
	Cu5-1.0	0.67	2.11	0.142
$Ni_xSi_yO_z$	**Ni1-1.0**	0.07	1.49	0.002
	Ni3-0.1	0.61	1.71	0.029
$Fe_xSi_yO_z$	**Fe3-1.0**	0.30	1.61	0.008
	Fe5-0.1	0.73	2.31	0.073
$Co_xSi_yO_z$	**Co1-0.1**	0.20	1.52	0.013
	Co6-0.1	0.92	2.38	0.140
$Mo_xSi_yO_z$	**Mo1-0.05**	0.27	1.56	0.001
	Mo6-0.05	0.62	2.12	0.294
$W_xSi_yO_z$	**W1-0.1**	0.12	1.51	0.007
	W6-0.1	0.74	1.93	0.217

2.3.2. Estructura de enlace local: análisis FTIR

Para determinar el origen del color en las diferentes láminas delgadas de óxidos mixtos $M_xSi_yO_z$ sintetizadas, es importante conocer si el catión metálico responsable del mismo, se encuentra homogéneamente distribuido en forma de una disolución sólida con la formación de estructuras M-O-Si, o bien, si se encuentra en forma de agregados de MO_x donde existirá una formación preferente de enlaces M-O-M. Cabe resaltar que, el análisis de las muestras mediante difracción de rayos X confirmó su carácter amorfo, por lo que, para obtener información sobre la estructura local de los enlaces en torno al catión metálico, se han utilizado las espectroscopías FTIR y XAS.

La espectroscopía FTIR se ha empleado previamente para el análisis de la estructura local de enlace de otros óxidos mixtos en forma de lámina delgada del tipo $Ti_xSi_yO_z$ (24) o $Zr_xSi_yO_z$ (25). Un resultado común en estos trabajos es que, para relaciones M/(M+Si) bajas, el catión huésped M^{n+} forma una disolución sólida en la matriz de SiO_2 con una formación mayoritaria de enlaces tipo M-O-Si. Por otra parte, y tal como es de esperar por consideraciones puramente probabilísticas, cuando la cantidad relativa de metal aumenta, las estructuras de enlace M-O-M(Si) empiezan a ser las más frecuentes. Un comportamiento similar se encuentra para todos los óxidos mixtos investigados en este trabajo. Un ejemplo que prueba las consideraciones anteriores se muestra en Figura 2.4, donde se han representado una serie de espectros FTIR de láminas delgadas de $Ni_xSi_yO_z$ y $Mo_xSi_yO_z$. En la Figura 2.4 (a) la forma de las bandas y su intensidad nos revela una clara evolución desde los espectros de la muestra Ni1-1.0 a los de la muestra Ni3-0.1. En el primer caso, la característica principal del espectro es una banda en torno a 1070 cm^{-1} que corresponde a la vibración *stretching* de los enlaces Si-O-Si de la matriz de SiO_2 (26). Este pico se ensancha y se desplaza hacia números de onda menores conforme aumenta la proporción Ni/(Ni+Si) en el recubrimiento, indicando la formación progresiva de enlaces Ni-O-Si. Esta evolución culmina con la formación de un amplio hombro centrado en 905 cm^{-1} para la muestra Ni3-0.1. Se puede observar también una

pequeña modificación en la forma de esta banda cuando se cambia la relación de flujos Φ_{O2}/Φ_{Ar} en el gas del plasma. Este hecho es consecuencia de la relación ligeramente mayor de Ni en la muestra Ni3-0.1 frente a la Ni3-1.0. La evolución de la forma y posición de esta banda es similar a la encontrada en otros sistemas de óxidos mixtos $M_xSi_yO_z$ donde, de forma análoga, las estructuras de enlace Si-O-Si y M-O-Si, distribuidas de manera aleatoria, evolucionan a ordenamientos locales M-O-M(Si) a medida que la relación M/(M+Si) aumenta (27, 28). La ausencia de una contribución apreciable de agregados de MO_x para los recubrimientos con baja concentración de metal (no se observa ningún indicio de banda u hombro en torno a 900-1000 cm^{-1} en el espectro de la muestra Ni1-1.0) es consistente con que la alta energía cinética del material incorporado a la capa durante el proceso de deposición por *magnetron sputtering* (29) contribuye a la formación de una mezcla homogénea de los átomos depositados, incluso a temperatura ambiente.

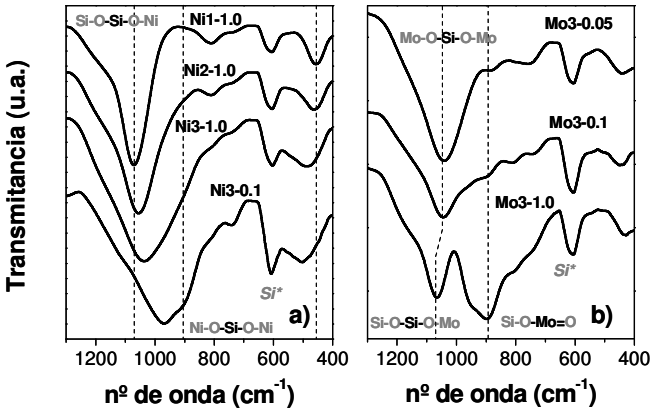


Figura 2.4. *Espectros FTIR de muestras seleccionadas de láminas delgadas de óxidos mixtos $Ni_xSi_yO_z$ (a) y $Mo_xSi_yO_z$ (b) con diferentes blancos compuestos Si-M y diferentes proporciones Φ_{O2}/Φ_{Ar} en el gas de proceso.*

En el caso de los óxidos mixtos $Mo_xSi_yO_z$ y $W_xSi_yO_z$, además de las tendencias generales ya comentadas respecto de la evolución de las bandas de infrarrojo que reflejan un cambio progresivo desde una estructura local M-O-

Si a otra M-O-M(Si), es posible encontrar en el espectro nuevas señales que indican la formación de enlaces O-M=O en determinadas condiciones de preparación. Los espectros FTIR recogidos en la Figura 2.4 (b) para láminas delgadas de óxidos mixtos $Mo_xSi_yO_z$ corresponden a preparaciones realizadas con el mismo número de tiras de molibdeno en el blanco (3 tiras). En estos espectros se puede observar la formación de una intensa y amplia banda en torno a 900 cm^{-1} a medida que aumenta la relación Φ_{O2}/Φ_{Ar}. Se han detectado bandas en esta misma posición en espectros FTIR de MoO_3 puro y especies del tipo polimolibdato, que se atribuyen a la formación de dobles enlaces Mo=O (30). Para la serie de muestras de óxidos mixtos de $Mo_xSi_yO_z$ reportados en la Figura 2.4 (b) esta banda aparece, de forma clara, cuando se usa un plasma rico en oxígeno durante el proceso de deposición, lo que indica que la formación de este tipo de enlaces es posible en las muestras que están totalmente oxidadas.

2.3.3. Estructura de enlace local: análisis XAS

La espectroscopía XAS, además de completar el análisis mediante FTIR sobre la estructura local de enlace, puede proporcionar información adicional acerca del estado químico de los cationes M^{n+} en el recubrimiento. En general, el análisis mediante XAS de cationes metálicos de óxidos en un entorno amorfo está condicionado por el efecto de amortiguación y ensanchamiento de las oscilaciones del espectro EXAFS debido a la dispersión de distancias interatómicas en torno a su valor promedio. Teniendo en cuenta esta restricción, nos hemos limitado al análisis de aquellos sistemas que presentaron perfiles bien definidos, de manera que los métodos teóricos de análisis puedan aplicarse sin ambigüedad. Así, hemos seleccionado las series de muestras de láminas delgadas de los óxidos mixtos $Co_xSi_yO_z$, $Mo_xSi_yO_z$ y $Ni_xSi_yO_z$.

En el caso de los sistemas de óxidos mixtos $Co_xSi_yO_z$, un simple análisis comparativo de los espectros de las muestras de referencia de los óxidos Co_3O_4 y CoO, proporciona información directa sobre el estado químico del

catión metálico en las mismas. Como se observa en la Figura 2.5 el espectro del umbral de absorción K de la muestra Co6-0.1 es análogo al del Co_3O_4, mientras que, la muestra Co1-0.1 se asemeja al espectro de referencia del CoO, indicando que, en esta última, no hay trazas de Co^{3+}. Aunque en el caso de la muestra Co3-0.1 la situación es más compleja, su espectro se puede reproducir mediante la suma ponderada (al 50%) de los espectros de las muestras Co6-0.1 y Co1-0.1. Este hecho revela la presencia de especies de Co^{3+} y Co^{2+}.

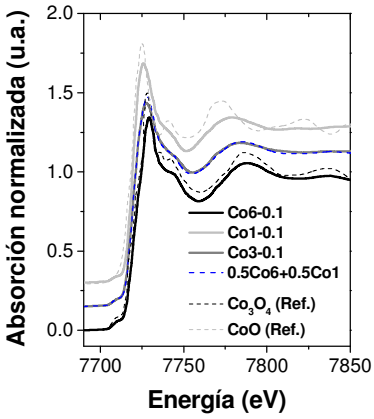


Figura 2.5. *Espectros XANES experimentales y simulado (línea azul superpuesta al espectro Co3-0.1) en el umbral de absorción K del Co, de láminas delgadas de $Co_xSi_yO_z$, así como espectros experimentales de los óxidos CoO y Co_3O_4 usados como referencia.*

Los resultados anteriores, obtenidos para muestras preparadas con la misma composición del gas de plasma pero modificando la relación Si-Co del blanco de *sputtering* y, como consecuencia, la proporción Co/(Co+Si) en el recubrimiento, indican claramente que, para sistemas $Co_xSi_yO_z$,, a medida que aumenta la cantidad de este elemento en la película, el estado de oxidación Co^{3+} se hace progresivamente más estable. Esta tendencia se relaciona con la formación de un entorno local rico en Co como segundo vecino (en detrimento del Si) que se asemejaría al entorno local de la espinela Co_3O_4. En

este sentido, trabajos previos sobre la interacción de capas de óxido de cobalto sobre sustratos de SiO_2, mostraron que la especie Co^{2+} se estabiliza durante las primeras etapas de crecimiento del óxido de cobalto depositado sobre el SiO_2, mientras que, las especies de Co^{3+} sólo se desarrollan para espesores mayores de óxido. Este hecho es coherente con la tendencia observada para la serie de óxidos mixtos de cobalto $Co_xSi_yO_z$ que aquí se discute, lo que confirma que la formación de enlaces Co-O-Si estabiliza la presencia de especies Co^{2+} (31).

La estrategia de análisis comparativo frente a muestras de referencia utilizada para estudiar el sistema $Co_xSi_yO_z$, no se puede aplicar de forma directa a otros sistemas de óxidos mixtos $M_xSi_yO_z$, siendo necesario realizar cálculos teóricos para obtener información fiable sobre el entorno de los cationes metálicos. Así, para el análisis de las muestras de la serie $Mo_xSi_yO_z$, se han requerido cálculos *ab initio* para obtener información estructural del sistema. Los espectros experimentales del umbral de absorción K del Mo (XANES) y la zona EXAFS de las muestras estudiadas, junto con los obtenidos para las referencias $H_3Mo_{12}O_{40}P$ y MoO_3, se encuentran recogidos en las Figuras 2.6 y 2.7. Los espectros XANES de la serie de óxidos mixtos de $Mo_xSi_yO_z$ presentan diferencias significativas tanto en su forma como en la posición del umbral de absorción, ambos íntimamente dependientes de la estructura local del átomo absorbente y de las distancias interatómicas Mo-O (22). El hecho de que el umbral de absorción en el espectro XANES de la muestra Mo3-0.05 se desplace a menores energías con respecto a las muestras Mo3-0.1 y Mo3-1.0 indica un aumento de las distancias interatómicas Mo-O. Esta es la tendencia que cabría esperar si, como ha sugerido el análisis de los espectros de FTIR de la Figura 2.4 (b), la presencia de enlaces Mo=O es significativa en las muestras preparadas con relaciones Φ_{O2}/Φ_{Ar} mayores. Para verificar este punto se realizaron una serie de cálculos *ab initio*. En primer lugar se comprobó la autoconsistencia del método de cálculo tomando como sistema de referencia el MoO_3. En este óxido el catión Mo absorbente está

rodeado de 6 átomos de oxígeno formando un octaedro distorsionado con distancias interatómicas que oscilan entre 1.88 y 2.32 Å.

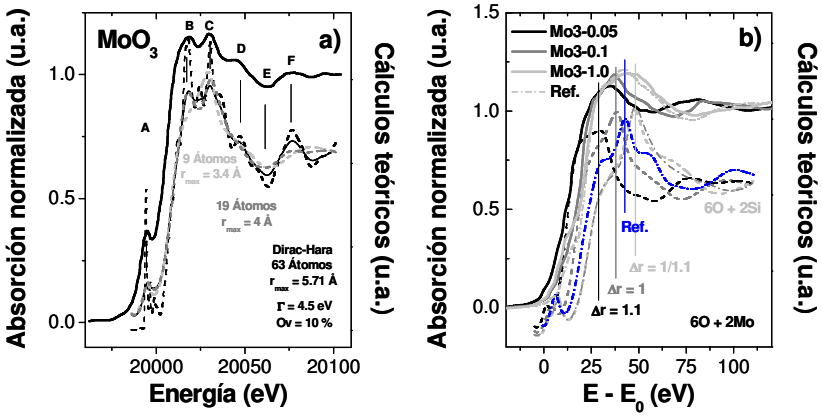


Figura 2.6 a) b). *Espectros XANES experimentales (línea continua) y teóricos (línea discontinua) del umbral K del Mo. (a) Simulación ab-initio del espectro del MoO_3 para agregados de diferente tamaño con el objeto de reproducir los picos característicos A-F del espectro experimental. (b) Espectros experimentales de las muestras de láminas delgadas de óxidos mixtos de $Mo_xSi_yO_z$ y del compuesto de referencia ($H_3Mo_{12}O_{40}P$), considerando un entorno local compuesto exclusivamente por (2Mo + 6O) átomos separados por diferentes distancias atómicas, para reproducir la posición del borde de absorción y el máximo principal (indicado por líneas discontinuas). Se incluye también el análisis teórico de la muestra Mo3-1.0 considerando un entorno local formado por (2Si + 6O) átomos.*

Tal como se puede observar en la Figura 2.6 (a), el espectro XANES del MoO_3 se reproduce de forma correcta utilizando un *cluster* de 63 átomos, es decir, incluyendo las contribuciones de la dispersión de la onda electrónica por parte de todos los átomos localizados dentro de los primeros 6 Å en torno al átomo absorbente de Mo. Cabe señalar también que cálculos equivalentes llevados a cabo para un agregado consistente en las dos primeras esferas de coordinación (6O + 2Mo), también reproducen de forma satisfactoria el espectro experimental XANES de la muestra Mo3-0.1. Así, se ha estudiado como método guía de análisis el efecto de la variación de las distancias

interatómicas en el desplazamiento del umbral de absorción, aumentando o disminuyendo las distancias interatómicas del *cluster* por un factor de 1.1. Como se muestra en la Figura 2.6 (b), la modificación de las distancias interatómicas en este rango reproduce el desplazamiento del umbral de absorción observado experimentalmente en los espectros XANES correspondientes a las muestras Mo3-0.05 y Mo3-1.0, con respecto a la posición de referencia propuesta para muestra Mo3-0.1. Es conveniente indicar que, de acuerdo con la modificación de distancias propuesta, el espectro XANES de la muestra Mo3-1.0 es muy parecido al compuesto de referencia de Mo^{6+} $H_3Mo_{12}O_{40}P$. Por último, se ha realizado el mismo tipo cálculos pero sustituyendo los átomos de Mo de la segunda esfera de coordinación por átomos de Si. A pesar de esta modificación, no se generan cambios significativos en el umbral de absorción, pero sí mejora la concordancia a altas energías entre el espectro simulado y el experimental (Figura 2.6 (b)). Este resultado revela que, por una parte, los espectros experimentales de las muestras de $Mo_xSi_yO_z$ son compatibles con un entorno local Mo-O-Si y, por otra, que el desplazamiento del umbral de absorción observado debe atribuirse a cambios en la distribución de estados de oxidación (n) del Mo^{n+} de acuerdo con la tendencia: n(Mo3-0.05) < n(Mo3-0.1) < n(Mo3-1.0). En este sentido, las simulaciones mostraron que el promedio de distancias atómicas disminuye con la variación esperada de los tamaños de los cationes Mo^{n+} según su estado de oxidación, siendo también coherente con la formación de dobles enlaces, más cortos, Mo=O en la muestra Mo3-1.0. Es importante mencionar que esta tendencia debe ser considerada sólo como una descripción cualitativa, tanto del entorno local como del estado de oxidación de las muestras estudiadas. Una de las características de estos óxidos es su complejidad estructural y su carácter amorfo, lo que puede tener como consecuencia variaciones importantes en el entorno local. Este hecho se pone claramente de manifiesto en la Figura 2.6 (c) en la que puede observarse que es posible obtener mediante combinación de dos espectros simulados una reproducción razonablemente buena de los

espectros experimentales, y no sólo del umbral de absorción o de las posiciones de los máximos.

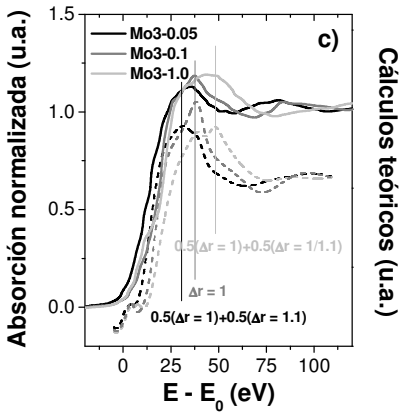


Figura 2.6 c). *Espectros XANES experimentales y simulados del umbral de absorción K del Mo de láminas delgadas $Mo_xSi_yO_z$. Los espectros simulados asociados a las muestras Mo3-0.05 y Mo3-1.0 se han obtenido mediante combinaciones lineales de los espectros teóricos calculados con las distancias interatómicas indicadas.*

Una confirmación de los resultados y tendencias anteriormente expuestos se encuentra en el análisis de los espectros EXAFS para un rango de análisis limitado a 8 $Å^{-1}$. De acuerdo con el teorema de muestreo de Nyquist únicamente se pueden determinar $2\Delta k\Delta r/\pi$ parámetros independientes de los datos (32), hecho que impide un análisis EXAFS estándar. Por este motivo, se ha restringido el análisis EXAFS a una comparación cualitativa de espectros experimentales y teóricos calculados mediante FEFF a partir de la referencia de MoO_3. Como puede verse en la Figura 2.7, se consigue una reproducción satisfactoria de los picos característicos del espectro y de la evolución de los mismos de una muestra a otra, asumiendo un cambio en las distancias de enlace similar al utilizado para reproducir los espectros XANES. El conjunto de resultados anteriores junto con el análisis combinado XANES/EXAFS proporciona información relevante sobre el orden local a corto alcance del Mo, así como sobre la modificación de sus estados de oxidación. Se ha probado que el máximo estado de oxidación (Mo^{6+})

corresponde a la muestra Mo3-1.0, decreciendo de forma gradual para las muestras Mo3-0.1 Mo3-0.05. Por otra parte, las simulaciones teóricas desarrolladas para reproducir los espectros experimentales dieron resultados equivalentes, aunque para algunas regiones del espectro mejoraron al sustituir Si por Mo en la segunda esfera de coordinación. Este hecho apoya la existencia de estructuras Mo-O-Si, particularmente en aquellas situaciones en las que la relación Mo/(Mo+Si) es baja.

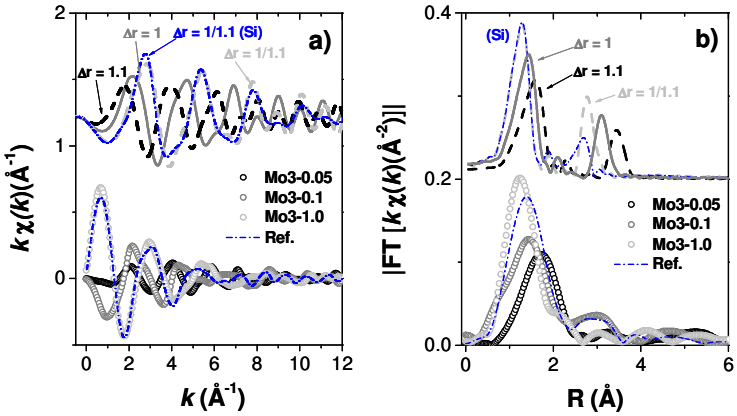


Figura 2.7. *Espectros EXAFS (a) y transformada de Fourier (FT) (b), experimentales (puntos huecos) y teóricos (líneas discontinuas), del umbral de absorción K del Mo de muestras de láminas delgadas de óxidos mixtos de $Mo_xSi_yO_z$.*

Se ha llevado a cabo un análisis similar de los espectros XANES/EXAFS para muestras de óxidos mixtos $Ni_xSi_yO_z$. En ninguno de los casos estudiados se observó desplazamiento del umbral absorción, por lo que se puede inferir que no hay variación aparente de los estados de oxidación del níquel, encontrándose siempre en forma de Ni^{2+}. La Figura 2.8 recoge los espectros XANES (a) y EXAFS (b) de dos muestras seleccionadas de láminas delgadas de óxidos mixtos $Ni_xSi_yO_z$ y del óxido NiO que se tomó como referencia. Como resumen, podemos resaltar que el análisis XANES-EXAFS mostró que en la muestra Ni1-1.0 los cationes de Ni se encuentran muy diluidos en una matriz de óxido de silicio, mientras que, en la muestra Ni3-1.0 (con una

mayor concentración de níquel) la presencia de níquel como segundo vecino se hace más importante por lo que, como consecuencia, el perfil de su espectro se asemeja más al del NiO de referencia.

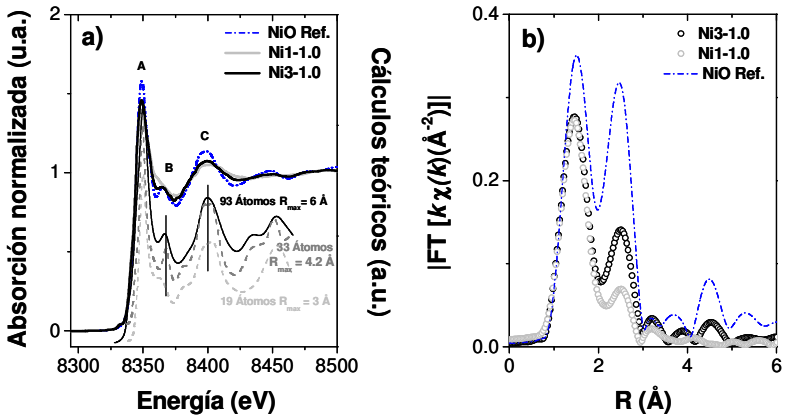


Figura 2.8. *Espectros XANES experimentales y simulados en el umbral de absorción K del Ni (a) y transformada de Fourier de los espectros EXAFS (b) para muestras seleccionadas de láminas delgadas de óxidos mixtos $Ni_xSi_yO_z$ y NiO como referencia.*

2.3.4. Estado de oxidación: análisis por XPS

A partir de los principios básicos de la química de coordinación y de la fabricación de vidrio, se conoce que tanto el entorno de coordinación del catión metálico como su estado de oxidación son factores críticos para el control del color (4). Además de las conclusiones ya expuestas sobre el estado químico del catión metálico a partir del análisis de los espectros XAS, es posible obtener información complementaría sobre estos sistemas mediante su análisis por XPS. El análisis del pico de fotoemisión correspondiente al Si 2p indicó que, en todas las muestras estudiadas, el Si se encuentra en forma de Si^{4+}. La Figura 2.9 contiene una serie de señales de fotoemisión correspondientes a orbitales del catión metálico M^{n+} de una selección de muestras de óxidos mixtos $M_xSi_yO_z$. Para el sistema $Co_xSi_yO_z$ la forma del espectro correspondiente al Co 2p revela una evolución de la muestra Co3-0.05, caracterizada por la presencia de especies de Co^{2+} (31, 34), a la muestra

Co6-0.1 donde las especies de Co^{3+} son mayoritarias (35). Esta evolución está de acuerdo con las conclusiones del estudio de los espectros XANES recogidos en la Figura 2.5, lo que indica también que la composición y estequiometría de los recubrimientos estudiados es homogénea tanto en superficie como en volumen. La distribución de estados de oxidación del Cu^{n+} en el sistema $Cu_xSi_yO_z$ se puede deducir también a partir del análisis del pico de fotoemisión Cu 2p (36). Para la muestra Cu3-0.1 la forma del espectro y, en concreto, la baja intensidad del pico satélite adyacente al pico principal evidencia la existencia de especies de Cu^{+}. En cambio, la intensidad relativamente alta del pico satélite en la muestra Cu1-1.0 indica que, en este caso, las especies de Cu^{2+} son las mayoritarias. Para las muestras Cu2-1.0 y Cu3-1.0 se puede deducir la existencia de situaciones intermedias formadas por mezcla de especies de Cu^{2+} y Cu^{+}.

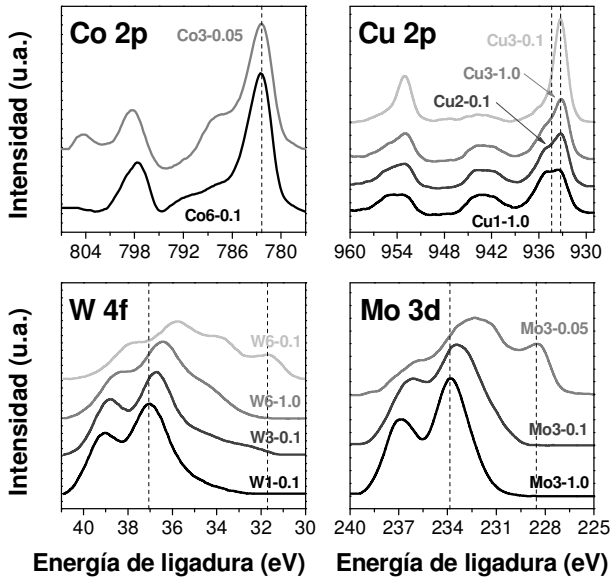


Figura 2.9. *Espectros de fotoemisión de los niveles Co 2p, Cu 2p W 4f y Mo 3d de las muestras de óxidos mixtos $M_xSi_yO_z$ seleccionadas.*

Para los sistemas $Mo_xSi_yO_z$ y $W_xSi_yO_z$ es posible observar como, a medida que la relación M/(M+Si) aumenta y la cantidad de oxígeno en el gas de plasma disminuye (por ejemplo desde las muestras W1-0.1 a W6-0.1, o bien, de Mo3-1.0 a Mo3-0.05), hay una tendencia común de aumento de la intensidad de la señal en la región espectral de menores energías de ligadura. La aparición de contribuciones a la señal de fotoemisión en esta región del espectro indica la formación de estados W^{n+} y Mo^{n+} (n<6) junto con especies de W^{6+} y Mo^{6+} (18, 37-39). La distribución de estados de oxidación para las diferentes muestras puede obtenerse mediante el ajuste de bandas de estos espectros. Un ejemplo de este análisis se recoge en la Figura 2.10 para el pico de fotoemisión Mo 3d. En esta figura se muestran el espectro experimental y las bandas atribuidas a especies de Mo^{6+} (BE 233.8 eV y 232.5 eV), Mo^{5+} (BE 230.9 eV) y Mo^{4+} (BE 228.6 eV). Basándonos en la caracterización FTIR y XAS realizada hasta el momento, es posible proponer la existencia de dos especies de Mo^{6+} diferentes, asignadas a este catión unido al oxígeno mediante enlaces simples o dobles. Las imágenes insertadas en la Figura 2.10 contienen fotografías de las muestras estudiadas depositadas sobre vidrio, y evidencian que la aparición de color está ligada al desarrollo de especies de Mo^{n+} donde n<6. La proporción relativa de las diferentes especies de Mo^{n+} para la serie de óxidos mixtos $Mo_xSi_yO_z$ estudiadas se recoge en la Tabla 2.2. Se han obtenido resultados similares a partir del análisis de los espectros de láminas delgadas de óxidos mixtos $W_xSi_yO_z$ (17), que se discutirán con más detalle en el Capítulo 4.

Por otra parte, las muestras de los sistemas $Ni_xSi_yO_z$ y $Fe_xSi_yO_z$ se caracterizaron por mostrar, en todas las condiciones de preparación, espectros de fotoemisión de forma y posición de los picos similares para los niveles Ni 2p y Fe 2p (40, 41). Este resultado permite afirmar que la composición superficial de estas muestras se corresponde con la de especies de Ni^{2+} y Fe^{3+}, respectivamente.

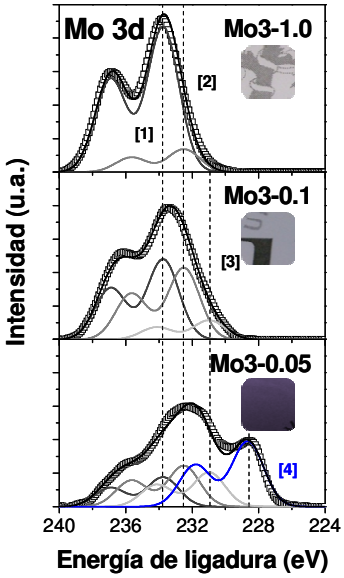


Figura 2.10. *Ajuste de los espectros de fotoemisión del nivel Mo 3d de muestras de óxidos mixtos de $Mo_xSi_yO_z$. Las líneas verticales indican la posición de las diferentes especies de Mo^{n+}. Las fotografías insertadas ilustran el cambio de color producido por la presencia de especies de Mo^{n+} (n<6).*

Tabla 2.2. *Evolución de la distribución de los estados de oxidación del Mo^{n+} para los óxidos mixtos $Mo_xSi_yO_z$ analizados. Para obtener la serie se ha modificado la relación Φ_{O2}/Φ_{Ar} en el gas de descarga del plasma.*

	[1] O=Mo^{6+}-O	[2] O-Mo^{6+}-O	[3] Mo^{5+}-O-	[4] Mo^{4+}-O-
BE (eV)	233.8	232.5	230.9	228.6
Mo3-1.0	0.86	0.14	-	-
Mo3-0.1	0.47	0.42	0.11	-
Mo3-0.05	0.17	0.24	0.20	0.39

Otro efecto interesante que podemos observar cuando se modifica la relación M/(M+Si) del óxido mixto, se refiere a parámetro Auger del Si (α_{Si}) (42). Este parámetro se define como la suma de la energía de ligadura del pico de fotoemisión del Si 2p y la energía cinética de la señal de emisión Auger del pico Si KLL. Para un estado de oxidación fijo, las variaciones del parámetro

Auger son proporcionales a las diferencias en la energía de relajación extra atómica producidas por el foto-hueco en el entorno local del átomo foto-emisor correspondiente (en este caso Si) (43). La Figura 2.11 recoge los valores del parámetro Auger (α_{Si}) obtenidos para muestras de láminas delgadas de los diversos óxidos mixtos $M_xSi_yO_z$ estudiados en función de su relación M/(M+Si). Es interesante señalar que todos los puntos caen dentro de una banda de valores común, con una tendencia creciente para α_{Si} a medida que el contenido de M en la capa de $M_xSi_yO_z$ aumenta. Ello indica que la energía de relajación de los foto-huecos aumenta de manera uniforme conforme lo hace el contenido en M de la muestra (44). Esta tendencia concuerda con la variación esperada para la energía de polarización de las diferentes matrices de óxidos mixtos que, de acuerdo con la relación de Clausius-Mossoti (45), aumenta con la polarizabilidad de los elementos constituyentes de la matriz dieléctrica. De igual forma, la tendencia observada es consistente con la hipótesis propuesta de que los óxidos mixtos estudiados son disoluciones sólidas de dos cationes en el seno de una matriz de oxígeno común.

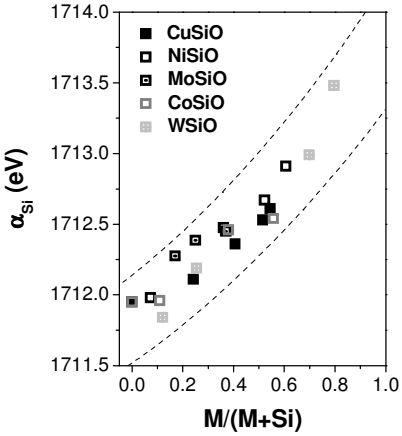


Figura 2.11. *Evolución de parámetro Auger α_{Si} de láminas delgadas de óxidos mixtos $M_xSi_yO_z$ (para M = Cu, Ni, Mo, Co y W) en función de su relación M/(M+Si). En todos los casos el catión Si se encuentra en forma de Si^{4+}.*

2.3.5. Propiedades ópticas

Como ya se ha comentado, las propiedades ópticas de los sistemas de óxidos mixtos en forma de lámina delgada $M_xSi_yO_z$ se ven afectadas de forma drástica por la cantidad relativa y distribución de estados de oxidación del catión M^{n+} presente en la capa. Un ejemplo de esta relación se pone en evidencia en las imágenes insertadas en la Figura 2.12, correspondientes a láminas delgadas de $Ni_xSi_yO_z$ depositadas sobre vidrio. La espectroscopía UV-vis en los modos de transmitancia y reflectancia proporciona una evaluación cuantitativa del cambio en las propiedades ópticas. La Figura 2.12 recoge los espectros de transmitancia de una serie de muestras del sistema $Ni_xSi_yO_z$, así como los índices de refracción y los coeficientes de absorción derivados del análisis y simulación de los espectros de reflectancia. Los espectros de reflectancia correspondientes a la serie de muestras depositadas con un blanco compuesto por tres tiras de Ni y proporción O_2/Ar variable se recogen, a modo de ejemplo, en la Figura 2.13. Los espectros de transmitancia se caracterizan por una extensa banda de absorción, que abarca la práctica totalidad de la zona visible del espectro y muestran con claridad que la absorción aumenta conforme lo hace la cantidad de Ni en el recubrimiento o la relación Φ_{O2}/Φ_{Ar} en el gas de plasma. La evolución de los índices de refracción y coeficientes de extinción extraídos de estos espectros indica que ambos parámetros aumentan con la relación Ni/(Ni+Si) de los recubrimientos (y, por tanto, con número de laminas de Ni que constituyen el blanco de *sputtering* compuesto) y, para un misma relación Si/Ni en el blanco, aumentan conforme lo hace la relación Φ_{O2}/Φ_{Ar} en la descarga de plasma. Este último efecto puede estar relacionado con una cierta desviación de la estequiometría, que ya ha sido reportada para óxidos simples de níquel, y que, a su vez, puede producir un aumento de la absorción como consecuencia de la formación de estados $NiO_{(1+x)}$ (46).

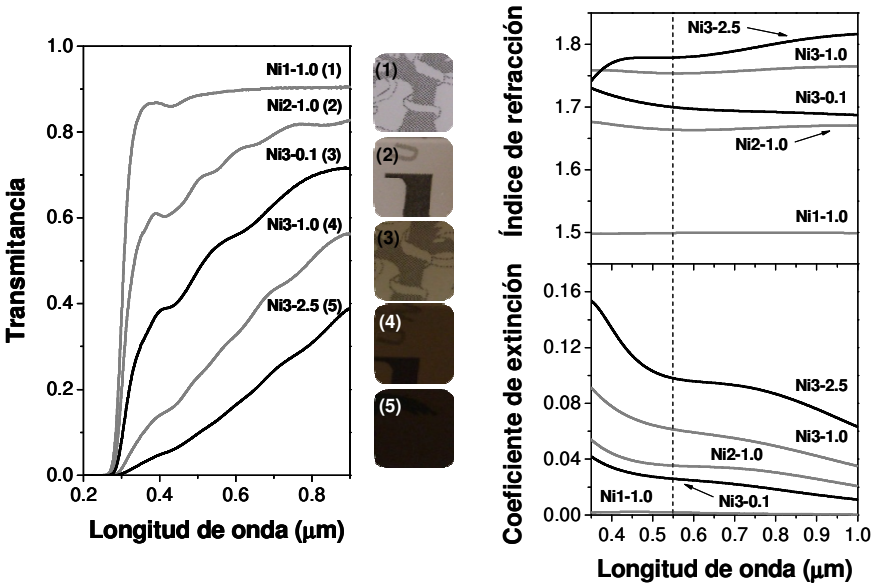


Figura 2.12. *Propiedades ópticas de láminas delgadas de óxidos mixtos $Ni_xSi_yO_z$. (Izquierda) Espectros UV-Vis de transmitancia e imágenes reales de los recubrimientos depositados sobre vidrio. (Derecha) Índices de refracción (abajo) y coeficientes de extinción (arriba) derivados de los espectros de reflectancia.*

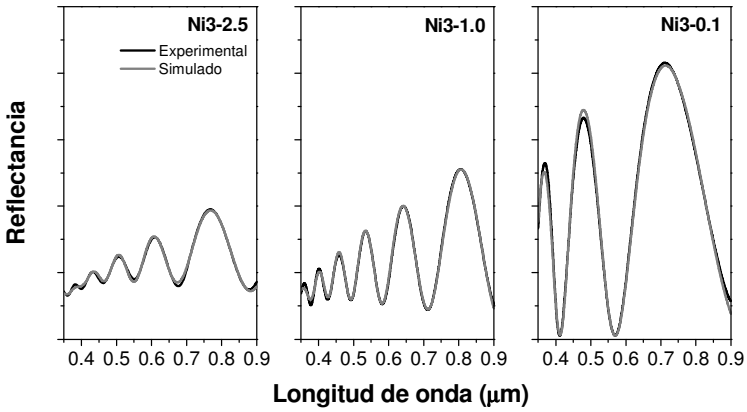


Figura 2.13. *Espectros de reflectancia UV-vis experimentales y simulados de muestras seleccionadas de láminas delgadas de óxidos mixtos $Ni_xSi_yO_z$, depositados sobre oblea de silicio pulido Si(100).*

Las propiedades ópticas de otros óxidos mixtos $M_xSi_yO_z$ pueden experimentar tendencias diferentes a las explicadas, dependiendo de su estequiometría y, fundamentalmente, de la distribución de estados de oxidación del catión M^{n+}. Como resumen, la Figura 2.14 muestra los coeficientes de extinción obtenidos para una selección representativa de láminas delgadas de óxidos mixtos $M_xSi_yO_z$ (donde M = Fe, Ni, Co, Cu, Mo, W) preparados bajo condiciones específicas (composición de blanco mixto y del gas de plasma). Las diferentes formas de las curvas y las imágenes de las muestras depositadas sobre vidrio indican claramente que, modificando la composición del blanco y otras condiciones de proceso, es posible obtener una amplia variedad de láminas delgadas coloreadas y semi-transparentes de óxidos mixtos $M_xSi_yO_z$ depositados mediante *magnetron sputtering* reactivo a temperatura ambiente.

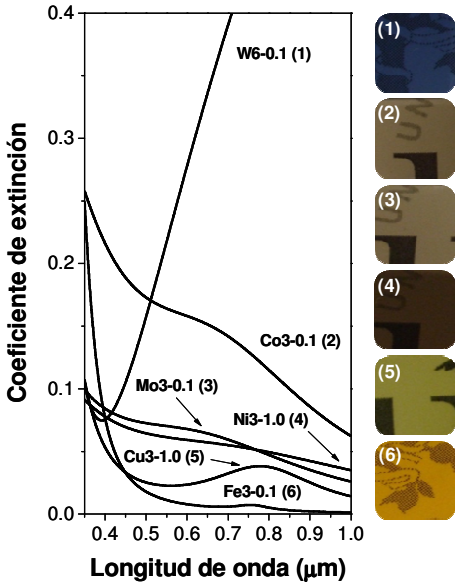


Figura 2.14. *Coeficientes de extinción y fotografías de muestras seleccionadas depositadas sobre vidrio, de láminas delgadas de óxidos mixtos $M_xSi_yO_z$. (1) W6-0.1, (2) Co3-0.1, (3) Mo3-0.1, (4) Ni3-1.0, (5) Cu3-1.0 y (6) Fe3-0.1.*

Para ilustrar la versatilidad y las posibilidades de este proceso de preparación, la Figura 2.15 muestra una serie de láminas delgadas de óxidos mixtos $M_xSi_yO_z$ depositadas sobre sustratos cerámicos y lentes oftálmicas poliméricas. Estas muestras presentan diferente coloración dependiendo de la composición del recubrimiento. Es interesante indicar que mediante esta técnica se pueden colorear tanto sustratos transparentes como sustratos blancos. Para una mejor evaluación de los colores obtenidos, la Figura 2.15 incluye un diagrama cromático donde se han situado de forma aproximada, las zonas de color que abarcan cada uno de los sistemas estudiados.

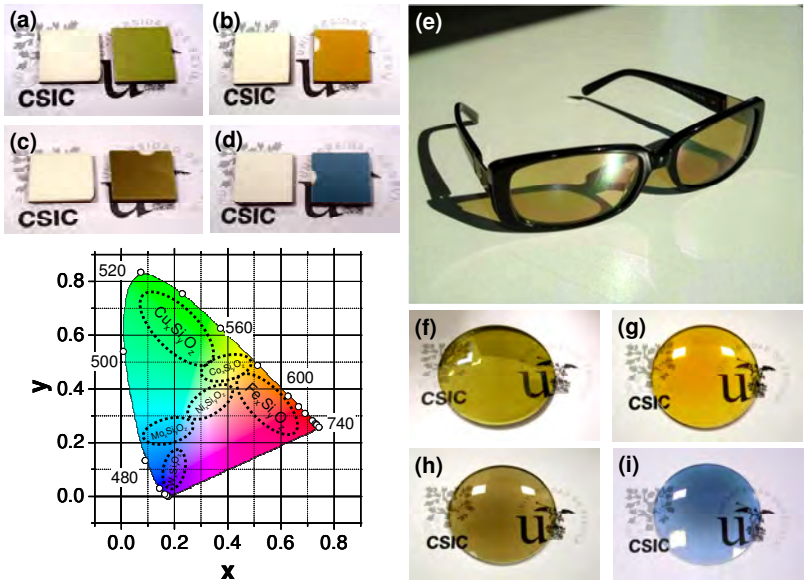


Figura 2.15. *(Izquierda-arriba) Fotografías de sustratos cerámicos blancos (a-d) y (derecha) lentes oftálmicas poliméricas (e-i) recubiertas con distintas laminas delgadas coloreadas: a,e,f) $Cu_xSi_yO_z$ b,g) $Fe_xSi_yO_z$ c,h) $Co_xSi_yO_z$ d,i) $W_xSi_yO_z$. (Izquierda-abajo) Diagrama de coordenadas de color con indicaciones aproximadas de la zona del espacio cubierta por cada uno de los sistemas de óxidos mixtos estudiados.*

2.4. Resumen y consideraciones finales

Los resultados presentados en este capítulo han mostrado que es posible preparar una gran variedad de láminas delgadas de óxidos mixtos $M_xSi_yO_z$ coloreados transparentes a partir de procesos de *magnetron sputtering* reactivo con blancos compuestos Si-M. La aproximación experimental seguida no es directamente aplicable a nivel industrial, sin embargo, nos ha permitido explorar de forma económica y eficiente las posibilidades del método. El escalado industrial del proceso se puede realizar mediante blancos mixtos de composición conocida (mezclas sinterizadas o aleaciones), o bien, mediante procesos de *co-sputtering* que son habituales en sectores como los recubrimientos ópticos o el del vidrio laminado. Una de las principales ventajas del método es la posibilidad de aplicar este tipo de recubrimientos sobre una amplísima variedad de sustratos incluyendo metales, vidrio, cerámica, plásticos y materiales térmicamente sensibles. El desarrollo de sistemas electrocrómicos (que analizaremos en los capítulos 4 y 5) o la posibilidad de controlar el índice de refracción, el coeficiente de absorción o el color de estos recubrimientos en forma de lámina delgada, son ventajas adicionales del método. Para los materiales descritos en este trabajo, en particular para relaciones M/(M+Si) bajas, el índice de refracción es relativamente pequeño por el uso de SiO_2 como matriz. Otras matrices alternativas como TiO_2 o ZrO_2 podrían permitir recubrimientos con mayores índices de refracción y nuevas posibilidades de control del color y otros parámetros ópticos. En cualquier caso, en comparación con los pigmentos orgánicos convencionales, el carácter inorgánico del recubrimiento le confiere una estabilidad frente a la radiación UV significativamente mayor, lo que hace de esta técnica una opción interesante para la aplicación recubrimientos coloreados de altas prestaciones y larga durabilidad.

El color de estos recubrimientos se puede ajustar en la zona visible del espectro cambiando el catión absorbente, su concentración relativa, su entorno local y distribución de estados de oxidación, en definitiva, los mismos

parámetros que los artesanos de la edad antigua y media modificaron de forma empírica para controlar la coloración de sus vidrios. Otra opción interesante que ofrece este método, es la posibilidad de utilizar mezclas complejas de diferentes cationes absorbentes, o bien, sistemas multicapas de óxidos mixtos que permitan un control preciso del color y brillo de los recubrimientos resultantes. En comparación con el vidrio coloreado, los recubrimientos en lámina delgada presentan una coloración menos intensa, ya que el espesor del material absorbente es de unos cientos de nanómetros frente a algunos milímetros en el caso de los vidrios (3 órdenes de magnitud). Así, después de varios siglos y de la contribución de un gran número de sofisticadas técnicas de fabricación y caracterización hemos sido capaces de obtener resultados semejantes a los de aquellos artesanos del vidrio, aunque en forma de lámina delgada y mediante un procedimiento compatible con modernos procesos industriales. Sin embargo, creemos que a pesar del progreso que suponen las nuevas tecnologías de producción, la poesía, la belleza y el misterio que motivaba y estaban presentes en el trabajo de los antiguos artesanos del vidrio continúa de forma permanente en nuestra conciencia cultural.

2.5. Bibliografía

(1) Brown, S. *Stained Glass, an Illustrated History 2 ed.*; Brachen Books: London, **1995**.

(2) Morris, E. *Stained and Decorative Glass*; Grange Books Ltd.: UK, **1995**.

(3) Theophilus; Hawthorne, J. G.; Smith, C. S. *On Divers Arts*; Dover Publications: Mineola, **1979**.

(4) Bach, H.; Neuroth, N. The *Properties of Optical Glass 2 ed.*; Springer: New York, **1995**.

(5) Fernández-Navarro J. M. *El Vidrio 2 ed.*; CSIC, **1991**.

(6) Niyomsoan, S.; Grant, W.; Olson, D. L.; Mishra, B. *Thin Sol. Films* **2002**, *415*, 187-194.

(7) Zhu, D.; Zhao, S. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2010**, *94*, 1630-1635.

(8) Boudaden, J.; Oelhafen, P.; Schüler, A.; Roecker, C.; Scartezzini J. L. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2005**, *89*, 209-218.

(9) Wu, Z.; Lee, D.; Rubner, M. F.; Cohen, R. E. *Small* **2007**, *3*, 1445-1451.

(10) Eiamchai, P.; Horprathum, M.; Patthanasettakul,V.; Limnonthakul, P.; Nuntawong, N.; Limsuwan, P.; Chindaudom, P. *Mater. Design* **2010**, *31*, 3151-3158.

(11) Torrell, M.; Machado, P.; Cunha, L.; Figueiredo, N. M.; Oliveira, J. C.; Louro, C.; Vaz, F. *Surf. Coat. Tech.* **2010**, *204*, 1569-1575.

(12) Ung, T.; Liz-Marzan, L. M.; Mulvaney, P. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 3441-3452.

(13) Sangpour, P.; Akhavan, O.; Moshfegh A. Z. *J. Alloy. Compd.* **2009**, *486*, 22-28.

(14) Saulou, C.; Despax, B.; Raynaud, P.; Zanna, S.; Marcus, P.; Mercier-Bonin, M. *Appl. Surf. Sci.* **2009**, *256*, S35-S39.

(15) Fernández-Serrano, R.; Vilajoana-Mas, A.; Dürsteler-López, J. C.; Gil-Rostra, J.; Yubero-Valencia, F.; González-Elipe, A. R. *Polymer lens comprising a hardening layer, and absorbent layer, and an interferential multilayer and corresponding method*, WO **2010**/106200.

(16) Gil-Rostra, J.; Yubero, F.; Fernández, R.; Vilajoana, A.; Artús, P.; Dürsteler, J. C.; Cotrino, J.; Ortega, I.; González-Elipe, A. R. *Opt. Mater. Express* **2011**, *1*, 1100-1112.

(17) Gil-Rostra, J.; Cano, M.; Pedrosa, J. M.; Ferrer, F. J.; García-García, F.; Yubero, F.; González-Elipe, A. R. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2012**, *4*, 628-638.

(18) Łączka, M.; Cholewa, K. *J. Alloy. Compd.* **1995**, *218*, 77-85.

(19) Mayer, M. *SIMNRA user's guide*, Tech. Rep. IPP 9/113, Max-Plank-IPP, **1997**.

(20) Ravel, B.; Newville, M. *J. Synchroton Radiat.* **2005**, *12*, 537-541.

(21) Chaboy, J.; Quartieri, S. *Phys. Rev. B* **1995**, *52*, 6349-6357.

(22) Chaboy, J. *Synchrotron Radiat.* **2009**, *16*, 533-544.

(23) Forohui, A. R.; Bloomer, I. *Phys. Rev. B* **1986**, *34*, 7018-7026.

(24) Gracia, F.; Yubero, F.; Holgado, J. P.; Espinós, J. P.; González-Elipe, A. R.; Girardeau, T. *Thin Sol. Films* **2006**, *500*, 19-26.

(25) Ferrer, F. J.; Frutos, F.; García-López, F. J.; González-Elipe, A. R; Yubero, F. *Thin Sol. Films* **2007**, *516*, 481-485.

(26) Han, S. M.; Aydil, E. S. *Appl. Phys. Lett.* **1997**, *70*, 3269-3271.

(27) Puskas, I.; Fleisch, T. H.; Full, P. R.; Kaduk, J. A.; Marshall, C. L.; Meyers, B. L. *Appl. Cat. A: General* **2006**, *311*, 146-154.

(28) Miao, Y.; Lu, G.; Liu, X.; Guo, Y.; Wang, Y.; Guo, Y. *J. Ind. Eng. Chem.* **2010**, *16*, 45-50.

(29) Welzel, T.; Naumov, S.; Ellmer, K. *J. Appl. Phys.* **2011**, *109*, 073302-073312.

(30) Zakharova, G. S.; Tischner, C.; Volkov, V. L.; Hellmann, I.; Klingeler, R.; Leonhardt, A.; Biichner, B. *Solid State Sci.* **2007**, *9*, 1028-1032.

(31) Jiménez, V. M.; Espinós, J. P.; González-Elipe, A. R. *Surf. Interf. Anal.* **1998**, *26*, 62-71.

(32) Stern, E. A. *Phys. Rev. B* **1993**, *48*, 9825-9827.

(33) Corrias, A.; Mountjoy, G.; Piccaluga, G.; Solinas, S. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 10081-10086.

(34) Jiménez, V. M.; Fernández, A.; Espinós, J. P.; González-Elipe, A. R. J. *Electron Spectros. Rel. Phenom.* **1995**, *71*, 61-71.

(35) Soriano, L.; Abbate, M.; Fernández, A.; González-Elipe, A. R.; Sirotti, F.; Sanz J. M. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 6676-6679.

(36) Espinós, J. P.; Morales, J.; Barranco, A.; Caballero, A.; Holgado, J. P.; González-Elipe, A. R. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 6921-6929.

(37) Leftheriotis, G.; Papaefthimiou, S.; Yianoulis, P.; Siokou, A. *Thin Sol. Films* **2001**, *384*, 298-306.

(38) Sian, T. S.; Reddy G. B. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2004**, *82*, 375-386.

(39) López-Carreño, D. L.; Benítez, G.; Viscido, L.; Heras, J. M.; Yubero, F.; Espinós, J. P.; González-Elipe, A. R. *Surf. Sci.* **1998**, *402-404*, 174-177.

(40) González-Elipe, A. R.; Holgado, J. P.; Álvarez, R.; Munuera, G. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 3080-3086.

(41) Liu, H.; Zheng, W.; Yan, X.; Feng, B. *J. Alloy. Compd.* **2008**, *462*, 356-361.

(42) Reiche, R.; Yubero, F.; Espinós, J. P.; González-Elipe, A. R. *Surf. Sci.* **2000**, *457*, 199-210.

(43) Wagner, C. D. *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **1975**, *60*, 291-300.

(44) Moretti, G. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.***1998**, *95*, 95-144.

(45) Ozerov, R. P.; Vorobyev A. A. *Physics for Chemists*; Elsevier B.V.: Amsterdam, **2007**.

(46) Mihelčiča, M.; Jermana, F.; Šveglb, I.; Šurca-Vuka, A.; Slemenik-Peršea, L.; Kovačc, J.; Orela, B.; Possetd, U. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2012**, *107*, 175-187.

2.6. Anexo

Tabla A 2.3. *Relación M/(M+Si), índice de refracción y coeficiente de absorción (a 550 nm) de las series completas de óxidos mixtos estudiadas en este capítulo.*

Muestra	M	Si	M/(M+Si)	n(@550 nm)	k(@550 nm)
Cu1-1.0	0.09	0.27	0.24	1.54	0.001
Cu2-1.0	0.16	0.23	0.41	1.59	0.002
Cu3-1.0	0.22	0.21	0.52	1.76	0.022
Cu5-1.0	0.37	0.18	0.67	2.11	0.142
Cu3-0.1	0.24	0.20	0.55	1.91	0.100
Cu3-0.5	0.23	0.21	0.52	1.79	0.039
Cu3-2.5	0.17	0.23	0.49	1.75	0.015

Muestra	M	Si	M/(M+Si)	n(@550 nm)	k(@550 nm)
Ni1-1.0	0.02	0.31	0.07	1.49	0.002
Ni2-1.0	0.10	0.25	0.33	1.67	0.041
Ni3-1.0	0.22	0.20	0.52	1.76	0.071
Ni3-0.1	0.28	0.18	0.61	1.71	0.029
Ni3-2.5	0.22	0.18	0.55	1.79	0.116

Muestra	M	Si	M/(M+Si)	n(@550 nm)	k(@550 nm)
Fe3-1.0	0.11	0.24	0.30	1.61	0.008
Fe5-1.0	0.21	0.20	0.51	1.87	0.026
Fe3-0.1	0.12	0.23	0.35	1.62	0.011
Fe5-0.1	0.29	0.11	0.73	2.31	0.073

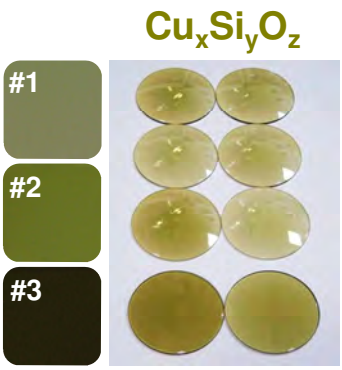
Muestra	M	Si	M/(M+Si)	n(@550 nm)	k(@550 nm)
Co1-0.1	0.05	0.19	0.20	1.52	0.013
Co3-0.1	0.15	0.11	0.59	1.76	0.164
Co6-0.1	0.29	0.03	0.92	2.35	0.140
Co3-0.05	0.17	0.08	0.68	1.95	0.233
Co3-1.0	-	-	-	1.55	0.082

Muestra	M	Si	M/(M+Si)	n(@550 nm)	k(@550 nm)
Mo1-0.05[1]	0.08	0.21	0.27	1.56	0.001
Mo3-0.05[1]	0.11	0.19	0.37	1.71	0.019
Mo6-0.05[1]	0.21	0.13	0.62	2.12	0.294
Mo3-0.05[2]	0.06	0.29	0.17	1.93	0.171
Mo3-0.1[2]	0.08	0.24	0.25	1.77	0.083
Mo3-1.0[2]	0.11	0.20	0.36	1.60	0.006

(1) P = 9.0 10^{-3} mbar (2) P = 5.0 10^{-3} mbar

Muestra	M	Si	M/(M+Si)	n(@550 nm)	k(@550 nm)
W1-0.1	0.04	0.21	0.12	1.51	0.007
W3-0.1	0.07	0.17	0.25	1.60	0.007
W6-0.1	0.18	0.06	0.74	1.93	0.217
W6-1.0	0.17	0.05	0.77	1.81	0.006
W6-2.5	0.16	0.05	0.76	1.74	0.002

Capítulo 3.- Óxidos mixtos coloreados $Cu_xSi_yO_z$ en forma de lámina delgada preparados por *magnetron sputtering*



En este capítulo se describe el método de preparación de láminas delgadas de óxidos mixtos coloreados y semitransparentes de $Cu_xSi_yO_z$, mediante magnetron sputtering reactivo a partir de un único cátodo compuesto por silicio y cobre. Se han obtenido láminas delgadas de diferente composición y respuesta óptica mediante la modificación de parámetros de proceso, como la proporción relativa de Si-Cu en el blanco o la relación O_2/Ar en la mezcla de gases del plasma. Gracias al análisis mediante espectroscopía de emisión óptica de la descarga de plasma, se han correlacionado los parámetros de proceso utilizados para la preparación de las láminas con sus propiedades ópticas (índice de refracción, coeficientes de absorción y color), así como con su estequiometría, propiedades químicas, estructura y entorno local. Este estudio comparativo ha permitido relacionar las características de los recubrimientos con las propiedades del plasma, abriendo así la posibilidad de extrapolar los límites de nuestro diseño experimental a otras condiciones de proceso.

3.1. Introducción

Los métodos basados en tecnologías de vacío más utilizados a nivel industrial para la preparación de láminas delgadas coloreadas se basan, entre otros, en procedimientos generales como la deposición física en fase vapor (PVD), la deposición química en fase vapor (CVD) y la deposición química en fase vapor asistida por plasma (PE-CVD) (1-7). En muchos casos, la lámina resultante no sólo muestra coloración sino que, además, puede presentar brillo por el alto carácter reflectante de su superficie. En estos casos, también es posible que el recubrimiento, debido a su carácter semi-metálico, pueda tener buena conductividad eléctrica. Dentro de este tipo de materiales destacan los nitruros, oxinitruros, carburos y oxicarburos de los elementos de la primera serie de transición (8). Tal como se ha puesto de manifiesto en el capítulo anterior, en comparación con el gran número de publicaciones que

sobre este tema hay disponibles en la literatura, prácticamente no existen trabajos sobre la preparación de óxidos coloreados en forma de lámina delgada que muestren absorción localizada en la zona visible del espectro electromagnético. A pesar de ello, y como se ha demostrado en el Capítulo 2, estos materiales podrían tener importantes aplicaciones en sectores industriales relacionados con los recubrimientos decorativos o la industria óptica gracias a sus propiedades estéticas y funcionales (3, 4, 9-12).

El control del comportamiento óptico (índice de refracción, absorción y color) de láminas delgadas presenta importantes dificultades relacionadas con el ajuste de la concentración y el entorno químico del elemento absorbente cuando el proceso de deposición se realiza mediante técnicas de vacío, a temperatura ambiente o cuando no es posible aplicar tratamientos térmicos posteriores por la limitada estabilidad térmica del sustrato. Atendiendo a las dificultades del procesado de láminas delgadas de óxidos mixtos $M_xSi_yO_z$, el trabajo de deposición mediante *magnetron sputtering* desarrollado en esta tesis puso de manifiesto desde un principio, la necesidad de proceder a un control muy estricto de las condiciones experimentales. Dada la dependencia de las condiciones de proceso con las características concretas de cada reactor (geometría, tamaño, tipo de fuente, etc.) hemos considerado necesario también sentar las bases que permitan relacionar las propiedades de las láminas delgadas preparadas con las características del plasma formado en la cámara durante la deposición. Este análisis permitirá extrapolar las condiciones de proceso de una manera general, posibilitando su transposición a reactores y protocolos de trabajo diferentes a los utilizados en esta memoria. Para propiciar una posible transferencia de esta tecnología a otro tipo de cámaras y condiciones, se ha procedido a controlar *in situ* el proceso de deposición. Para ello, se ha caracterizado la descarga de plasma empleado en el proceso, mediante técnicas de espectroscopía de emisión óptica (*Optical Emission Spectroscopy* OES), dedicando un esfuerzo especial a intentar correlacionar las características del mismo con las propiedades finales del recubrimiento.

Con este propósito, se han estudiado con gran detalle la preparación y caracterización de recubrimientos basados en óxidos mixtos de $Cu_xSi_yO_z$, donde el cobre es el catión que proporciona color y el silicio (en forma de Si^{4+}) el que define la matriz anfitriona transparente. La incorporación de cobre en vidrios de silicato con el objeto de proporcionar color es un procedimiento bien conocido. Por ejemplo, es posible obtener el característico color rojo rubí mediante la incorporación de partículas coloidales metálicas de cobre en matrices de sílica o silicato sódico (9, 10). Es también conocido, que pueden obtenerse vidrios con color rojo por la incorporación de iones Cu^{2+} y conglomerados de CuO en el seno de este tipo de matrices transparentes (3, 4, 9, 12). Por este motivo, y avanzando con respecto al capítulo anterior, se ha profundizado en el estudio de estos sistemas ampliando el rango de condiciones experimentales abarcadas, así como en la caracterización óptica y electrónica de las láminas $Cu_xSi_yO_z$ preparadas, con el objetivo de elucidar si los cationes integrados en las mismas se encuentran homogéneamente distribuidos en forma de una fase mixta (disolución sólida), o bien, en fases segregadas, y hasta qué punto, la estructura y el entorno local depende de la naturaleza de la mezcla.

3.2. Experimental

3.2.1. Preparación de muestras

Se ha preparado una serie amplia de láminas delgadas de óxidos $Cu_xSi_yO_z$ mediante técnicas de *magnetron sputtering* reactivo con blancos compuestos Si-Cu. Se han usado discos de silicio (Testbourne Ltd. Si-p 99.999%) de 5 cm de diámetro. Sobre este disco se dispusieron tiras de cobre de 0.25 mm de espesor y 1.5 mm de anchura (Goodfellow 99.9%), tal como se muestra en la Figura 2.1 del Capítulo 2. Se han preparado muestras con 1, 2, 3 y 5 tiras de cobre. La relación de áreas de las tiras de cobre con respecto al área total fue, en cada caso, de aproximadamente el 3, 6, 9 y 15%. Se realizaron depósitos con relaciones de flujo (Φ_{O2}/Φ_{Ar}) del gas de descarga con

valores comprendidos entre 0.1 y 2.5. Se han usado frecuencias de pulso de 80 KHz, con un ciclo de trabajo del 40% y una potencia aplicada en un rango comprendido entre 100 y 300W. Dependiendo del sustrato y de las condiciones de deposición, la distancia muestra-blanco se ha variado entre 5 y 10 cm. En estas condiciones la temperatura del porta-sustratos durante el crecimiento del recubrimiento no superó los 373 K.

Las muestras se nombrarán a lo largo del capítulo con el mismo criterio descrito en el Capítulo 2, sección 2.2.1.

3.2.2. Caracterización del plasma

La caracterización del plasma desarrollado durante la deposición de los recubrimientos se realizó mediante espectroscopía de emisión óptica (*Optical Emission Spectroscopy* OES). El espectro de emisión se registró mediante un monocromador CVI Digikrom DK480 (CVI Laser Corporation) con dos redes de 1200 líneas/mm. En este equipo es posible también utilizar filtros selectivos de determinadas longitudes de onda para eliminar armónicos o radiación no deseada. La resolución espectral fue de 0.2 nm en el rango de 200 a 900 nm (fototubo Hamamatsu R928). La luz se colectó desde el interior de la cámara de deposición mediante un sistema de pasamuros de ultra-alto vacío y fibra óptica, de forma que la lente de colimación se situó en la zona intermedia entre el portamuestras y el blanco de *sputtering*.

3.2.3. Caracterización de las láminas delgadas

La caracterización de la microestructura, distribución elemental en profundidad, estructura de enlace y características químicas y electrónicas superficiales se llevó a cabo mediante técnicas SEM, RBS, FTIR y XPS con los equipos y condiciones de medida ya descritos en la sección 2.2.2 del Capítulo 2.

La caracterización óptica de los recubrimientos se realizó mediante espectroscopía UV-vis según las condiciones y criterios que se recogen en el

capítulo anterior. El estudio colorimétrico y los valores de las coordenadas de color se obtuvieron de acuerdo con la teoría estándar (14).

3.3. Resultados

3.3.1. Control del proceso de deposición mediante OES

El registro de los espectros OES de la descarga de plasma se llevó a cabo *in situ* durante el crecimiento de los recubrimientos, en función de los diferentes parámetros de proceso descritos en la parte experimental. Como comportamiento general, se observó que todas las líneas de emisión aumentan de intensidad y, de manera proporcional, conforme se aumenta la potencia aplicada. La Figura 3.1 muestra una serie de espectros OES registrados en el rango de 315-415 nm en condiciones de proceso estándar (potencia 100 W, presión total 5.0 10^{-3} mbar, distancia blanco-portamuestras 10 cm, 3 tiras de Cu y diferentes proporciones Φ_{O2}/Φ_{Ar}).

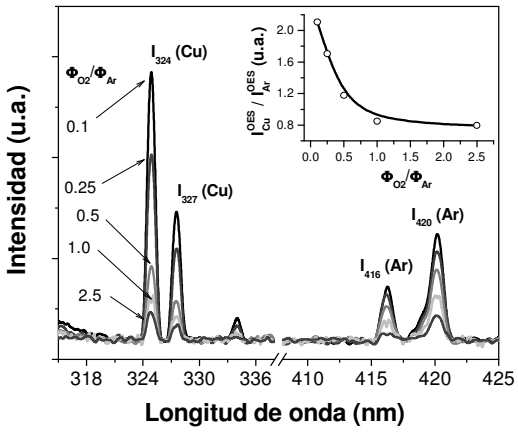


Figura 3.1. *Espectros OES registrados a varias proporciones Φ_{O2}/Φ_{Ar} del gas de plasma. Las líneas de emisión se han asignado a diferentes transiciones de acuerdo con la referencia (15). La curva insertada en la figura muestra la relación de intensidades de las principales líneas de emisión de Cu ($I_{Cu} = I_{324} + I_{327}$) y Ar ($I_{Ar} = I_{426} + I_{420}$) en función de la relación Φ_{O2}/Φ_{Ar} del gas de proceso.*

En este rango de longitud de onda, las líneas más intensas del espectro se asignan a las emisiones Cu-I (I_{324}, I_{327}) y Ar-I (I_{416}, I_{420}) (15). Se puede observar que, para una potencia y presión constantes, la intensidad de la emisión de estas líneas aumenta conforme lo hace la cantidad de Ar en el gas de descarga. En el gráfico insertado en la Figura 3.1 se muestra la relación de intensidades entre estas líneas de emisión asociadas al Cu y al Ar. Cuando $\Phi_{O2}/\Phi_{Ar} > 1$ la relación entre las emisiones asociadas al Cu y al Ar, I_{Cu}/I_{Ar} ($I_{Cu} = I_{324} + I_{327}$; $I_{Ar} = I_{426} + I_{420}$), permanece constante, sin embargo, aumenta hasta un factor dos para $\Phi_{O2}/\Phi_{Ar} = 0.1$.

Con respecto a los otros parámetros de proceso se ha observado que la velocidad de deposición (d_r) disminuye conforme aumenta la distancia muestra-blanco (en el rango 5-10 cm) y que se produce un incremento de d_r a medida que aumenta la potencia aplicada a los cabezales o la proporción Cu-Si del blanco. Por ejemplo, para una potencia de 100 W, distancia muestra-blanco de 10 cm y $\Phi_{O2}/\Phi_{Ar} = 1.0$, d_r aumenta de 3.2 nm/min para un blanco de silicio a 5.2 nm/min para un blanco mixto de silicio con 5 tiras de Cu (Cu5-1.0). Así mismo d_r también se ve afectada por la relación de flujos Φ_{O2}/Φ_{Ar} empleada durante el proceso de deposición. Así, para una potencia de 100 W, distancia muestra-blanco de 10 cm y una blanco mixto de silicio con 3 láminas de Cu, d_r aumenta de 3.8 a 9.8 nm min cuando Φ_{O2}/Φ_{Ar} disminuye de 2.5 a 0.1 (Cu3-2.5, Cu3-0.1). La Tabla 3.1 recoge una serie representativa de condiciones de deposición y su relación con este parámetro de proceso.

3.3.2. Composición elemental y distribución en profundidad

La composición en profundidad de los recubrimientos se ha estudiado mediante RBS. La Figura 3.2 muestra tres perfiles de composición de láminas delgadas $Cu_xSi_yO_z$ obtenidos en diferentes condiciones de proceso (Cu1-1.0, Cu2-1.0 y Cu3-1.0) y su ajuste mediante el *software* SIMNRA. El análisis de estos espectros demuestra que, en todos los casos, el cobre se distribuye de forma uniforme en profundidad y que la cantidad de cobre depende de las condiciones de deposición. Por otra parte, no se observa segregación

superficial de ninguno de los constituyentes. La Tabla 3.1 recoge los valores de la relación Cu/(Cu+Si) obtenidos para diferentes condiciones de preparación. Los datos indican que la relación Cu/(Cu+Si) en las muestras depende del número de tiras de Cu con las que se ha fabricado el blanco correspondiente, variando desde 0.23, 0.53 y 0.67 para 1, 3 y 5 tiras de cobre, respectivamente (muestras Cu1-1.0, Cu3-1.0 y Cu5-1.0). Por otra parte se observa que la relación Cu/(Cu+Si) no se ve afectada de forma significativa por la composición Φ_{O2}/Φ_{Ar} del gas de proceso.

Tabla 3.1. *Resumen de las condiciones experimentales, estequiometría y propiedades ópticas de óxidos mixtos $Cu_xSi_yO_z$ en forma de lámina delgada obtenidos mediante magnetron sputtering reactivo.*

Muestra	**d_r** *(nm/min)*	**Cu/(Cu+Si)**	**$Cu^+/(Cu^++Cu^{2+})$**	**n(@550nm)**	**k(@550nm)**
SiO_2	3.2	-	-	1.46	<0.001
Cu1-1.0	3.4	0.23	0	1.54	0.001
Cu2-1.0	3.6	0.42	0.20	1.59	0.002
Cu3-1.0	4.0	0.53	0.35	1.76	0.022
Cu5-1.0	5.2	0.67	0.48	2.11	0.142
Cu3-0.1	9.8	0.55	1	1.91	0.100
Cu3-2.5	3.8	0.49	-	1.75	0.015

La composición superficial de las muestras se analizó mediante técnicas de XPS estándar. Los espectros generales de XPS mostraron que todos los recubrimientos estaban compuestos por Cu, Si y O, junto a una pequeña cantidad de C (por debajo del 2%), probablemente debida a contaminación ambiental. La relación Cu/(Cu+Si) determinada por técnicas de XPS y RBS presenta una buena concordancia (5%), indicando que no existe una segregación superficial significativa de ningún constituyente (Cu y Si).

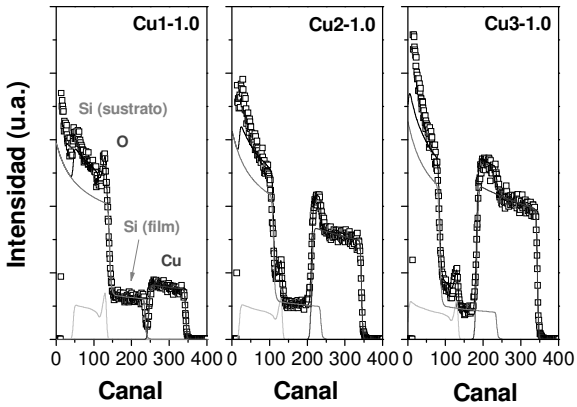


Figura 3.2. *Espectros de RBS experimentales y ajustes mediante código SIMRNA de tres muestras representativas de láminas delgadas $Cu_xSi_yO_z$. El espectro demuestra la homogeneidad de la distribución en profundidad de los átomos de Cu y Si.*

3.3.3. Microestructura y estructura de enlace

La Figura 3.3 muestra una imagen SEM de corte transversal de una lámina delgada de un óxido mixto $Cu_xSi_yO_z$. El recubrimiento es plano, homogéneo, compacto y no se aprecia estructura de grano. La estructura de los recubrimientos ha sido también analizada mediante análisis estándar de rayos X (en configuración Bragg-Brentano), no observándose picos de difracción, lo que confirma el carácter amorfo de la estructura de estos óxidos mixtos obtenidos por técnicas de *magnetron sputtering* a temperatura ambiente.

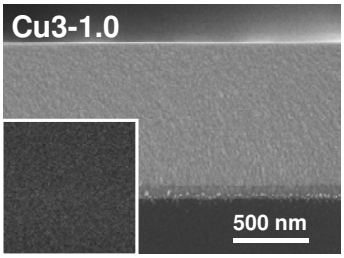


Figura 3.3. *Microfotografías SEM en sección transversal y superficie (insertado) de una lámina $Cu_xSi_yO_z$ (Cu3-1.0) representativa tomada como ejemplo de este tipo de materiales.*

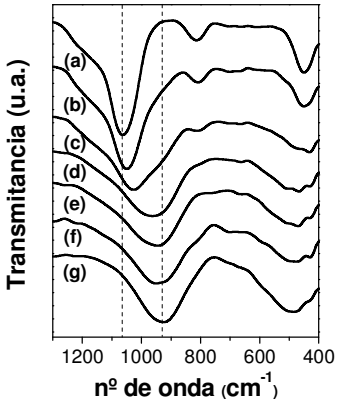


Figura 3.4. *Espectros FTIR de una serie de láminas delgadas de óxidos mixtos $Cu_xSi_yO_z$. (a) SiO_2 (Ref.), (b) Cu1-1.0, (c) Cu2-1.0, (d) Cu3-1.0, (e) Cu 3-0.5, (f) Cu3-0.1 y (g) Cu5-1.0.*

La estructura local alrededor de los cationes Cu y Si se analizó mediante espectroscopía FTIR. La Figura 3.4 recoge una serie de espectros FTIR de muestras representativas de óxidos mixtos $Cu_xSi_yO_z$. Podemos observar que la vibración tipo *stretching* asociada a los enlaces Si-O-Si, y que aparece en torno a 1070 cm^{-1} para el SiO_2 puro, se desplaza a números de onda menores conforme la cantidad de Cu en el material aumenta. De igual forma, se puede apreciar el desarrollo de una nueva banda de absorción en torno a ~925 cm^{-1} que se corresponde con la formación de enlaces Si-O-Cu (16). La baja intensidad de la banda asociada a los enlaces Si-O-Si para láminas con una proporción Cu/(Cu+Si) en torno a 0.5 indica con claridad la ausencia de agregados de SiO_2 puro. Es interesante resaltar que, a medida que aumenta la cantidad de Cu en el recubrimiento, se desarrolla una nueva banda muy ancha en torno a 450-650 cm^{-1}. Sin embargo, las típicas bandas de los modos de vibración *stretching* del enlace Cu-O-Cu en Cu_2O (615 cm^{-1}) o CuO (480 y 529 cm^{-1}) no se observan en el espectro experimental (17, 18). Podemos concluir que las tendencias detectadas por FTIR confirman la ausencia de segregación de fases en estos óxidos mixtos, por lo que el recubrimiento

puede ser considerado como una disolución sólida de óxidos de silicio y cobre. Estos resultados coinciden con las conclusiones derivadas del estudio de otros óxidos mixtos descritos en esta memoria.

3.3.4. Estado químico y estructura electrónica local

La Figura 3.5 muestra una serie de espectros de XPS correspondientes al espectro general y a la señal del Cu 2p de láminas de óxidos mixtos $Cu_xSi_yO_z$. En el espectro general se han marcado los picos de fotoemisión asociados a los elementos presentes en las muestras: Cu, Si y O (se detectan también trazas de C como contaminación superficial), así como las señales correspondientes a la banda de valencia (VB) y los picos Auger O KLL y Cu LMM.

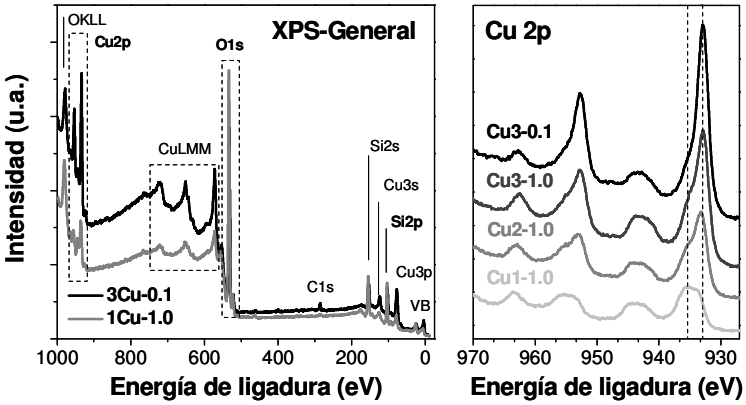


Figura 3.5. *Espectros de XPS general (izquierda) y correspondientes al nivel Cu 2p (derecha) de láminas delgadas de óxidos mixtos $Cu_xSi_yO_z$.*

La evolución de la forma de la señal Cu 2p se puede explicar por un cambio progresivo en el contenido de especies de cobre en estados de oxidación Cu^+ o Cu^{2+} (19, 20). En el caso de la muestra Cu1-1.0 la mayor parte del cobre se encuentra en forma de Cu^{2+}, evolucionando a la muestra Cu3-0.1 donde la especie mayoritaria es Cu^+. La distribución de estos dos estados de oxidación para las situaciones intermedias se puede determinar

mediante combinaciones lineales de los espectros correspondientes a las especies de Cu^+ y Cu^{2+} puras. La relación de estados $Cu^+/(Cu^+ + Cu^{2+})$ para las diferentes condiciones de preparación utilizadas se recoge en la Tabla 3.1. Los datos de la tabla ponen de manifiesto que, para una misma cantidad de cobre en el blanco compuesto, la cantidad de átomos en forma de Cu^+ que se incorporan a la lámina de óxido mixto $Cu_xSi_yO_z$ aumenta conforme disminuye el valor de la relación Φ_{O2}/Φ_{Ar} (condiciones reductoras) en el gas de plasma.

Otra fuente de información complementaria sobre la estructura electrónica local de los cationes constituyentes de los óxidos mixtos, es el análisis del parámetro Auger (21-23). El parámetro Auger puede ser considerado como una sonda local que correlaciona cambios en la naturaleza química del átomo emisor y la variación de la energía de relajación extra-atómica cuando, para un determinado estado de oxidación, el entorno del catión cambia. En este capítulo se llevará a cabo un análisis complementario del parámetro Auger del Si [3.1] y del Cu [3.2]. En comparación con el análisis realizado de este parámetro en el capítulo anterior, se verá que los parámetros del Si y del metal M (en este caso Cu) tienen comportamientos complementarios.

Los parámetros Auger del silicio y del cobre (α_{Si} y α_{Cu}) se obtuvieron según el procedimiento habitual (21, 22):

$$\alpha_{Si} = BE(Si\ 2p) + KE(Si\ KLL) \qquad \textbf{[3.1]}$$

$$\alpha_{Cu} = BE(Cu\ 2p_{3/2}) + KE(Cu\ L_3VV) \qquad \textbf{[3.2]}$$

donde BE(Si 2p) y BE(Cu $2p_{3/2}$) son la energías de ligadura de las señales de XPS para el Si 2p y Cu $2p_{3/2}$ y KE(Si KLL) y KE(Cu L_3VV) la energía cinética de las emisiones Auger Si KLL y Cu L_3VV, respectivamente.

En la Figura 3.6 (izquierda) se puede observar como α_{Si} varía de forma lineal entre 1712.2 y 1712.6 eV, a medida que aumenta el porcentaje de Cu en la capa. El incremento del α_{Si} registrado indica que los foto-huecos creados en

el entorno del silicio se relajan con más facilidad como consecuencia de la formación progresiva y homogénea de estructuras de enlace del tipo Si-O-Cu. Este resultado, a su vez, concuerda con la ausencia de segregación de fases ya propuesta que, en este caso, se manifiesta en forma de una evolución continua del parámetro Auger de las especies de Si^{4+} desde SiO_2 puro hasta óxidos mixtos compuestos, donde el Si y el Cu están uniformemente distribuidos dentro de un entorno formado por estructuras Si-O-Si(Cu), Si-O-Cu, o bien Cu-O-Cu(Si) dependiendo del valor de la relación Cu/(Cu+Si).

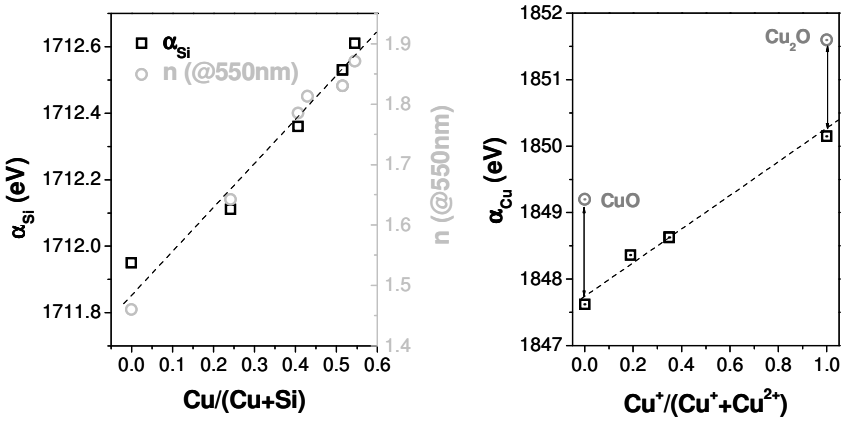


Figura 3.6. *Evolución del parámetro Auger del silicio α_{Si} (izquierda) y del cobre α_{Cu} (derecha) en función de la composición de las láminas delgadas analizadas (estequiometría y distribución de estados de oxidación).*

Para el α_{Cu} observamos un comportamiento diferente al descrito para α_{Si}. La interpretación de la evolución del parámetro Auger del Cu con la composición de los recubrimientos no es directa ya que, en este caso, el estado de oxidación (Cu^+, Cu^{2+}) y los efectos de polarización varían simultáneamente. La Figura 3.6 (derecha) muestra la evolución de α_{Cu} con la cantidad relativa de especies Cu^+ (determinada por XPS) presente en el óxido mixto. Los valores reportados para el parámetro Auger de especies de Cu^+ en Cu_2O es 1849.2 eV y de especies de Cu^{2+}, en CuO, es de 1851.6 eV, por lo que es probable que los cambios en el parámetro Auger observados en la serie

de muestras sean debidos a la presencia de varios estados de oxidación y a la influencia de la diferente polarizabilidad del entorno.

3.3.5. Propiedades ópticas

La Figura 3.7 recoge los espectros de transmisión UV-vis registrados sobre sustratos de vidrio correspondientes a una serie de muestras depositadas a una potencia constante de 100 W. Dentro del conjunto de muestras pueden diferenciarse dos series, una preparada modificando el número de tiras de Cu que componen el blanco Si-Cu (manteniendo una relación Φ_{O2}/Φ_{Ar} constante (Cu1-1.0 hasta Cu-5-1.0)), y otra preparada variando la composición del gas de proceso (con una composición de blanco constante (Cu3-0.1 hasta Cu3-2.5)). Para realizar este estudio el espesor de las muestras fue, en todos los casos, de aproximadamente 200 nm.

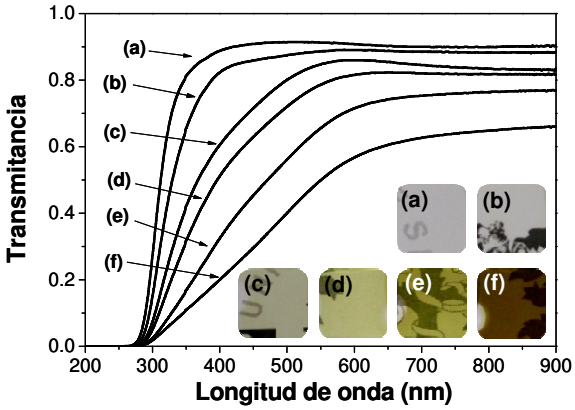


Figura 3.7. *Espectros de transmitancia UV-vis para una serie de muestras de óxidos mixtos* $Cu_xSi_yO_z$ *preparados en las siguientes condiciones de proceso: (a) Cu1-1.0, (b) Cu2-1.0, (c) Cu3-1.0, (d) Cu3-0.5, (e) Cu3-0.1 y (f) Cu5-1.0. Las imágenes insertadas en la figura corresponden a fotografías de las muestras depositadas sobre vidrio.*

Es evidente que la absorción de los recubrimientos aumenta con el porcentaje de Cu (ver Tabla 3.1). Se puede observar una banda de absorción

de intensidad creciente centrada entre 350-400 nm, junto con una más débil y extensa localizada en torno a 800 nm. El umbral de absorción que se aprecia en torno a 300 nm corresponde al *gap* del vidrio empleado como sustrato.

El índice de refracción y los coeficientes de extinción de los materiales estudiados se evaluaron mediante la simulación y ajuste de los espectros UV-vis, en los modos de transmisión y reflexión, suponiendo una capa homogénea y un modelo para la parte compleja del índice de refracción según el formalismo establecido por Forouhi-Bloomer (24). Los resultados de estos análisis se recogen en la Figura 3.8 y en la Tabla 3.1, en este caso como valores puntuales (n(@550 nm) y k(@550 nm)).

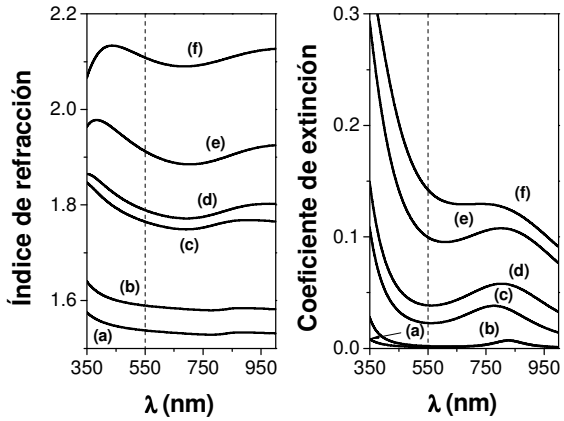


Figura 3.8. *Índice de refracción (izquierda) y coeficiente de extinción (derecha) obtenidos para la serie de óxidos mixtos $Cu_xSi_yO_z$ preparados según diferentes condiciones de proceso: (a) Cu1-1.0, (b) Cu2-1.0, (c) Cu3-1.0, (d) Cu 3-0.5, (e) Cu3-0.1 y (f) Cu5-1.0.*

Se ha encontrado que, para una relación Φ_{O2}/Φ_{Ar} constante, el índice de refracción y el coeficiente de extinción aumentan conforme lo hace el número de tiras de Cu que componen el blanco Si-Cu (de Cu1-1.0 hasta Cu-5-1.0) y, como consecuencia, con la relación Cu/(Cu+Si) en las capas. En cambio, para una estequiometría fija el índice de refracción aumenta a medida que disminuye la proporción Φ_{O2}/Φ_{Ar} en el gas de descarga. De acuerdo con la

cuantificación de la distribución de estados de oxidación determinada por XPS, podemos concluir que el aumento del índice de refracción y la absorción están también relacionados con el incremento de especies de Cu^+ en el material.

Es bien conocido que el índice de refracción del SiO_2 (como material compacto) es de aproximadamente 1.45. En la literatura se han reportado los índices de refracción de láminas delgadas de óxido cuproso (6, 17, 18, 25-27), óxido cúprico (17, 18, 27) y sus mezclas (28, 29). A pesar de la amplia dispersión de datos aportados, se puede dar un valor razonable para el índice de refracción del óxido cuproso de aproximadamente 2.6, mientras que se puede asumir un valor ligeramente inferior para el óxido cúprico. Estos datos son consistentes con los valores obtenidos en este estudio, en el que se alcanzan índices de refracción de 2.11 para láminas delgadas de óxidos mixtos $Cu_xSi_yO_z$ con elevadas relaciones Cu/(Cu+Si) = 0.68 (Cu5-1.0).

Por otro lado, los coeficientes de extinción aumentan conforme lo hace el contenido en Cu de las láminas delgadas. Es interesante indicar que, para obtener un ajuste satisfactorio de los espectros, además de aumentar la intensidad de la banda de absorción principal y desplazar su máximo a longitudes de onda mayores (entre 350 y 400 nm) es necesario incluir una débil y extensa banda de absorción centrada en torno a 750-800 nm.

3.3.6. Color

La evaluación del color es un aspecto fundamental en la caracterización de los recubrimientos $Cu_xSi_yO_z$. El color se puede cuantificar según procedimientos estándar mediante análisis colorimétrico para un iluminante dado (14). La Figura 3.9 muestra el diagrama cromático CIE 1931, incluyendo las coordenadas de color (x,y) de las láminas delgadas de óxidos mixtos $Cu_xSi_yO_z$ estudiados en este capítulo. Las coordenadas de color se han evaluado en modo de transmisión para láminas delgadas depositadas sobre vidrio, considerando el iluminante D65 (luz día) y un observador a 2º con respecto a la normal del campo de visión. Se ha encontrado que, un aumento

en el contenido de Cu o en el espesor de los recubrimientos genera un desplazamiento de sus coordenadas de color desde la zona acromática hacia la zona verde-amarilla del espacio de cromático (~570-580 nm).

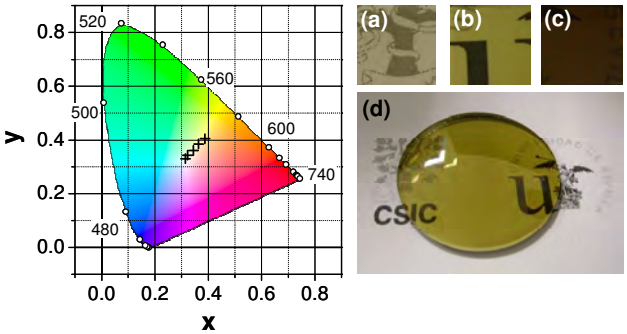


Figura 3.9. *(Izquierda) Coordenadas de color (x,y) evaluadas para láminas de óxidos mixtos $Cu_xSi_yO_z$ descritas en este capítulo representadas en el diagrama de cromaticidad CIE 1931. (Derecha) Fotografías de los recubrimientos (~ 900 nm) depositados sobre vidrio correspondientes a las condiciones de preparación: (a) Cu1-1.0, (b) Cu2-1.0 y (c) Cu3-1.0.*

La Figura 3.10 muestra una representación alternativa de las características colorimétricas de las láminas delgadas de óxidos mixtos $Cu_xSi_yO_z$ aquí estudiadas. En este caso, se reportan las coordenadas de color L*, a* y b* según el espacio de color CIELab. El uso de coordenadas según el espacio CIELab es adecuado para definir y analizar de forma comparativa especificaciones de color (dos objetos cuyo color sea similar a un observador humano han de encontrarse próximos entre sí en el espacio L*a*b*). En este espacio, las diferencias de color pueden ser fácilmente cuantificadas como distancias Euclideanas. La figura incluye la evolución de la coordenada L* (luminosidad) y las coordenadas de color a* y b* en función del espesor para tres condiciones de preparación (Cu3-1.0, Cu3-0.1 y Cu5-1.0). Como era de esperar, L* disminuye conforme mayor es el espesor de la lámina delgada. Por otra parte, el parámetro a* varía ± 3 unidades en torno al valor a* = 0 (un fenómeno que se debe a efectos de interferencia óptica) mientras que el

parámetro b* aumenta de forma constante a medida que lo hace el espesor de las láminas. El comportamiento general de los recubrimientos está asociado a colores con un matiz (definido como la arctg (b*/a*)) aproximadamente constante, con un incremento del *chroma* (módulo del vector (a*, b*)) vinculado al aumento de la cantidad de cobre o el espesor de lámina delgada. Otras condiciones de proceso evaluadas han mostrado un efecto muy débil en la variación del color. Cabe mencionar que la banda de absorción que aparece en torno a 750-800 nm no afecta al color del depósito. A efectos visuales, el color está modulado fundamentalmente por la intensa banda de absorción localizada en 350-400 nm del espectro visible y con el aumento del índice de refracción asociado con el contenido en cobre de los recubrimientos. Debido al estricto control de las propiedades ópticas de las láminas delgadas que es posible alcanzar con nuestro método, éste se ha propuesto como técnica escalable a nivel industrial para la obtención de recubrimientos ópticos coloreados sobre lentes oftálmicas poliméricas (30).

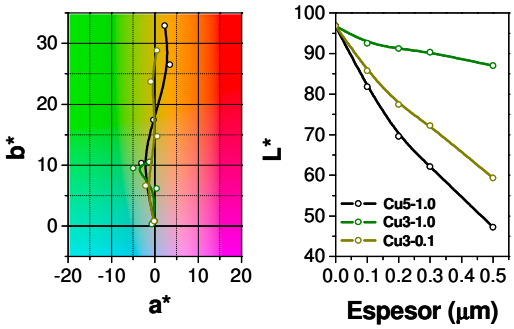


Figura 3.10. *Coordenadas L*a*b* en el espacio de color CIELab en función del espesor para muestras seleccionadas de láminas delgadas de óxidos mixtos* $Cu_xSi_yO_z$ *estudiadas en este capítulo Cu5-1.0, Cu3-1.0 y Cu3-0.1.*

3.4. Discusión

Se ha demostrado que el uso de blancos metálicos compuestos Si-Cu en procesos de *magnetron sputtering* reactivo, es un buen método para la obtención de láminas delgadas de óxidos mixtos de $Cu_xSi_yO_z$ con estequiometría variable y controlada. En nuestro sistema experimental, la huella de desbaste originada por el proceso de *sputtering* en el blanco se manifiesta en forma de una corona circular de aproximadamente 20 ± 2.5 mm de diámetro. Teniendo en cuenta la estequiometría resultante de los óxidos mixtos $Cu_xSi_yO_z$ preparados y que cada lámina de cobre cubre aproximadamente 3 mm de esta zona, se puede estimar que la eficiencia de *sputtering* de las láminas de Cu es 6 veces superior a la del soporte de silicio (ver Tabla 3.1), lo cual está de acuerdo con los valores de rendimiento de *sputtering* reportados para Cu y Si (13). El mayor rendimiento de *sputtering* del Cu también explica el incremento de la velocidad de deposición (d_r) observada conforme se aumenta el número de tiras de Cu que constituyen el blanco (ver Tabla 3.1).

La evolución de la intensidad de las líneas de emisión OES se puede correlacionar con la velocidad de deposición, haciendo de este dato experimental un parámetro óptimo de control de cualquier tipo de reactor de *sputtering*. Se ha observado que un aumento en la relación de intensidades de emisión I_{Cu}/I_{Ar} tiene como consecuencia un incremento significativo de la velocidad de deposición (comparar Figura 3.2 y datos de la Tabla 3.1). Es posible relacionar también la naturaleza química de las especies de Cu presentes en el recubrimiento con las características del plasma verificándose que, si $I_{Cu}/I_{Ar} >> 0.8$, la especie mayoritaria que se incorpora al recubrimiento es Cu^+, mientras que si $I_{Cu}/I_{Ar} \sim 0.8$, son entonces las especies de Cu^{2+} las más abundantes. De esta manera, la relación I_{Cu}/I_{Ar} puede utilizarse como un parámetro de control *in situ* del proceso de deposición.

Los resultados aquí presentados sobre láminas delgadas de óxidos mixtos coloreados $Cu_xSi_yO_z$, obtenidos por *magnetron sputtering* reactivo a partir de

blancos metálicos compuestos, son fácilmente extrapolables a otros sistemas en los que el análisis de plasma mediante OES podría ser una buena herramienta de diagnosis del proceso de crecimiento.

El control estricto de las condiciones de deposición y, como consecuencia, de las características de las láminas delgadas depositadas, ha permitido modular las propiedades ópticas de éstas y, en concreto, ajustar el color en un cierto rango de variación. Así, se ha puesto de manifiesto que, para una relación Cu/(Cu+Si) dada, un incremento en la concentración de especies de Cu^{2+} desplaza ligeramente la coloración del recubrimiento del amarillo a la zona verde-amarillo del diagrama de color. Estos cambios están ligados a un descenso en la absorción en el rango de los 600-700 nm. Por lo tanto, se puede concluir que el espectro de absorción y, en consecuencia, la coloración característica de los óxidos mixtos $Cu_xSi_yO_z$, están condicionadas por la cantidad de Cu y por la relación de especies $Cu^+/(Cu^++Cu^{2+})$ presentes en la muestra.

Es posible también establecer relaciones entre la coloración y los efectos asociados con la modificación del entorno local de los cationes constituyentes del óxido mixto. Esta relación se manifiesta en variaciones del parámetro Auger y en cambios de parámetros macroscópicos como el índice de refracción. La teoría clásica de materiales dieléctricos nos proporciona la manera de correlacionar las propiedades dieléctricas locales y extensas de un material dado. En concreto, la polarizabilidad electrónica (α_e) mide la habilidad de las nubes electrónicas para responder al efecto de un campo eléctrico local. En la aproximación de Lorentz-Lorenz, α_e se considera proporcional a la función $(n^2-1)/(n^2+2)$ (donde n = índice de refracción). La contribución principal a α_e en sistemas de óxidos mixtos proviene de los iones oxígeno de la estructura, por lo que, los cambios en la energía de relajación extra-atómica de un catión en un óxido (ha de tenerse en cuenta que los átomos de oxígeno son siempre los primeros vecinos) se manifiesta en variaciones del parámetro Auger. De hecho, el mecanismo principal de apantallamiento de los foto-huecos en el estado final es la formación de

dipolos locales en el entorno del catión. Así, es de esperar una correlación entre la variación del parámetro Auger y la función $(n^2-1)/(n^2+2)$. Este es el caso para otros sistemas de óxidos mixtos ($Si_xTi_yO_z$, $Si_xZr_yO_z$, $Si_xAl_yO_z$) ya reportados previamente (31, 32). El análisis realizado para este nuevo sistema $Cu_xSi_yO_z$ apoya la hipótesis de esta correlación y prueba su validez para ser aplicada a materiales dieléctricos débilmente absorbentes.

3.5. Conclusiones finales

Se han preparado una serie de láminas delgadas de óxidos mixtos $Cu_xSi_yO_z$ mediante *magnetron sputtering* reactivo a partir de blancos compuestos Si-Cu y diferentes mezclas O_2/Ar en el gas de descarga. El plasma se ha caracterizado mediante técnicas OES con el objetivo de correlacionar parámetros generales de proceso con las propiedades de las láminas obtenidas. Tal como se ha sugerido por el análisis conjunto mediante técnicas FTIR y XPS, el recubrimiento se puede considerar como una disolución sólida de dos cationes en una red de oxígeno común. Se han reportado y estudiado sus propiedades ópticas (índices de refracción, coeficientes de absorción y color). El rango de tonalidades conseguido varía dentro de una línea constante de matiz a lo largo de la zona verde-amarillo del diagrama de color. Esta variación se ha relacionado con el espesor, la proporción relativa Cu/(Cu+Si) y la distribución de estados de oxidación de Cu en el recubrimiento. El método utilizado para la fabricación de láminas delgadas puede considerarse, cambiando el tipo y naturaleza del catión y la matriz, como un método general para la preparación de recubrimientos de óxidos mixtos de diferentes colores y funcionalidades.

3.6. Bibliografía

(1) Arbab, M.; Finley, J. *Inter. J. Appl. Glass Sci.* **2010**, *1*, 118-129.

(2) Parler, C. M.; Ritter, J. A.; Amiridis, D. M. *J. Non-Cryst. Solids* **2001**, *279*, 119-125.

(3) Córdoba, C.; Arroyo, R.; Fierro, J. L.; Viniegra, M. *J. Solid. State Chem*. **1996**, *123*, 93-99.

(4) Ferreira da Silva, M. G.; Fernández-Navarro, J. M. *J. Non-Cryst. Solids* **1988**, *100*, 447-452.

(5) Balamurugan, B.; Mehta, B. R. *Thin Sol. Films* **2001**, *396*, 90-96.

(6) Sivasankar Reddy, A.; Venkata Rao, G.; Uthanna, S.; Sreedhara Reddy, P. *Mater. Lett.* **2006**, *60*, 1617-1621.

(7) Drobny, V. F.; Pulfrey, D. L. *Thin Sol. Films* **1979**, *61*, 89-98.

(8) Carvalho, P.; Chappé, J. M.; Cunha, L.; Lanceros-Méndez, S.; Alpuim, P.; Vaz, F.; Alves, E.; Rousselot, C.; Espinós, J. P.; González-Elipe, A. R. *J. Appl. Phys.* **2008**, *103*, 104-107.

(9) Smith, H. L.; Cohen, A. *Phys. Chem. Glasses* **1963**, *4*, 173-187.

(10) Nakai, I.; Numako, C.; Hosono, H.; Yamasaki, K. *J. Am. Ceram. Soc.* **1999**, *82*, 689-695.

(11) Akai, T.; Yamakana, H.; Wakabayashi, H. *J. Am. Ceram. Soc.* **1996**, *79*, 859-864.

(12) Bamford, C. R. *Phys. Chem. Glasses* **1962**, *3*, 189-202.

(13) Ziegler, J. F.; Biersack, J. P.; Littmark, U. *The Stopping and Range of Ions in Solids - Vol. 1*; Pergamon Press: New York, **1985**.

(14) Schanda, J. *Colorimetry. Understanding of the CIE system*; John Wiley & Sons: Hoboken-New Jersey, **2007**.

(15) Liu, F.; Ren, C. S.; Wang, Y. N.; Qi, X. L.; Ma, T. C. *Vacuum* **2006**, *81*, 221-225.

(16) Gracia, F.; Yubero, F.; Holgado, J. P.; Espinós, J. P.; González-Elipe, A. R.; Girardeau, T. *Thin Sol. Films* **2006**, *500*, 19-26.

(17) Papadimitropoulos, G.; Vourdas, N.; Vamvakas, V. E.; Davazoglou, D. *Thin Sol. Films* **2006**, *515*, 2428-2432.

(18) Lefez, B.; Souchet, R.; Kartouni, K.; Lenglet, M. *Thin Sol. Films* **1995**, *268*, 45-48.

(19) Scrocco, M. *Chem. Phys. Lett.* **1979**, *63*, 52-56.

(20) Espinós, J. P.; Morales, J.; Barranco, A.; Caballero, A.; Holgado, J. P.; González-Elipe, A. R. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 6921-6929.

(21) Wagner, C. D. *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **1975**, *60*, 291-300.

(22) Moretti, G. J. *Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1998**, *95*, 95-144.

(23) Morales, J.; Espinós, J. P.; Caballero, A.; González-Elipe, A. R.; Mejías, J. A. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 7758-7765.

(24) Forohui, A. R.; Bloomer, I. *Phys. Rev. B* **1986**, *34*, 7018-7026.

(25) Rakhshani, A. E. *J. Appl. Phys.* **1987**, *62*, 1528-1529.

(26) Mahalingam, T.; Chitra, J. S. P.; Rajendran, S.; Jayachandran, M.; Chockalingam, M. J. *J. Cryst. Growth* **2000**, *216*, 304-310.

(27) Parreta, A.; Jayaraj, M. K.; Nocera, A. D.; Loreti, S.; Quercia, L.; Agati, A. *Phys. Stat. Sol. A* **1996**, *155*, 399-404.

(28) Pierson, J.; Duverger, E.; Banakh, G. *J. Sol. State Chem.* **2007**, *180*, 968-973.

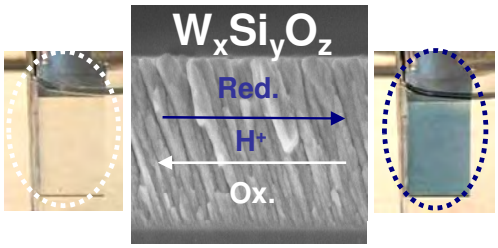
(29) Bamford, C.R. *Phys. Chem. Glasses* **1962**, *3*, 189-202.

(30) Fernández-Serrano, R.; Vilajoana-Mas, A.; Dürsteler-López, J. C.; Gil-Rostra, J.; Yubero-Valencia, F.; González-Elipe, A. R. *Polymer lens comprising a hardening layer, and absorbent layer, and an interferential multilayer and corresponding method*, WO **2010**/106200.

(31) Ferrer, F. J.; Yubero, F.; Mejías, J. A.; García-López, F. J.; González-Elipe, A. R. *J. Appl. Phys.* **2007**, *102*, 084112.

(32) Yubero, F.; Stabel, A.; González-Elipe, A. R. *J. Vac. Sci. Technol. A* **1998**, *16*, 3477-3482.

Capítulo 4.- Comportamiento electrocrómico de láminas delgadas de $W_xSi_yO_z$ preparadas por *magnetron sputtering* en ángulos normal y rasante



En este capítulo se describe el método de preparación de láminas delgadas transparentes y coloreadas de óxidos mixtos $W_xSi_yO_z$, mediante magnetron sputtering (MS) reactivo, a partir de un único cátodo compuesto de Si-W, en geometrías normal y rasante. Los recubrimientos se han caracterizado por una gran variedad de técnicas, entre las que cabe destacar, la espectroscopía de fotoemisión de electrones, espectrometría de retrodispersión Rutherford, espectroscopía infrarroja, Raman y UV-vis. Se ha observado que la cantidad relativa Si-W en el blanco y la relación O_2/Ar en el plasma, son parámetros de proceso determinantes en el control de la coloración de los recubrimientos. La estabilidad a largo plazo del color, atribuida a una concentración significativa de especies W^{5+} y W^{4+}, se ha relacionado con la formación de enlaces W-O-Si en un entorno amorfo. En las condiciones en las que el proceso de deposición se realiza en geometría normal la microestructura de los recubrimientos es compacta, mientras que, cuando se realiza en geometría rasante, las capas presentan una microestructura columnar y porosa, con un contenido menor en wolframio. En este último caso, el material en forma de lámina delgada exhibe un comportamiento electrocrómico destacable, caracterizado por una respuesta rápida, intensa coloración, completa reversibilidad e índices de refracción relativamente bajos en el estado incoloro.

4.1. Introducción

Aunque los óxidos electrocrómicos de wolframio se han utilizado desde hace más de treinta años (1-4), el creciente desarrollo de las tecnologías a las que están asociados, hacen necesarios nuevos avances para mejorar el comportamiento de este material cuando forma parte de ventanas inteligentes, pantallas, dispositivos electrónicos y otras aplicaciones (5-9). Son necesarias, por ejemplo, mejoras en la microestructura del material con el objeto de aumentar su capacidad de coloración y disminuir sus tiempos de respuesta (10-13), mejoras en los procesos de deposición sobre sustratos plásticos que

posibiliten el diseño de dispositivos flexibles (14-16) o, por último, mejoras en el control de sus propiedades ópticas (17-19). Para cumplir con estas expectativas, se han propuesto nuevas microestructuras y procesos de fabricación que mejoren las prestaciones del material y simplifiquen los protocolos de proceso, haciendo posible el diseño de dispositivos más avanzados. En este sentido, una de las características de los materiales electrocrómicos comúnmente admitida como necesaria, es que posean una porción significativa y accesible de poros, que posteriormente puedan ser ocupados de forma efectiva por un electrolito que permita procesos de intercambio de carga e incorporación de cationes.

Un dispositivo electrocrómico basado en láminas delgadas de óxido de wolframio consiste, en su diseño más elemental, en un sustrato conductor (metal, óxido de indio-estaño (ITO), óxido de zinc-aluminio (ZAO), etc.), sobre el que se ha depositado WO_3 y un electrolito que contiene un catión M^+ que se incorpora al material electrocrómico durante el proceso redox. Generalmente este catión es Li^+ o H^+, aunque pueden usarse, con más o menos éxito, otros cationes de la serie de los metales alcalinos (24, 25). Para un funcionamiento adecuado del dispositivo es necesario que la incorporación del catión M^+ durante el proceso electroquímico de reducción se realice de forma rápida y reversible ($WO_x + e^- + M^+ \rightarrow WO_x(M)$). La optimización del comportamiento electrocrómico implicará, por tanto, el aumento de la capacidad de incorporación y la velocidad de difusión del catión M^+ en el interior del recubrimiento.

En comparación con las técnicas de sol-gel u otras basadas en el uso de disoluciones, la técnica de *magnetron sputtering* proporciona en un único paso el material final, y tienen como ventaja no producir subproductos o residuos de fabricación. Además, la posibilidad de un fácil escalado industrial con bajas temperaturas de proceso hace de esta técnica una opción interesante para la fabricación de dispositivos electrocrómicos sobre sustratos termosensibles. Sin embargo, uno de los inconvenientes asociados a la técnica de *magnetron sputtering* es que, por lo general, da lugar a recubrimientos

densos, compactos y de baja superficie específica. Este tipo de microestructuras dificultan el acceso del electrolito al seno del material electrocrómico, lo que se traduce en velocidades de difusión y tiempos de respuesta que son, en ocasiones, inaceptables (26-28). Por este motivo, una alternativa al procesado convencional de láminas delgadas de WO_x, es la deposición en geometría de ángulo rasante (Glancing Angle Deposition GLAD) (29, 30). Las láminas delgadas GLAD preparadas mediante técnicas de evaporación física en fase vapor (PVD) o, más en concreto, por MS se caracterizan por presentar una microestructura columnar, con una elevada porosidad consistente en mesoporos que se extienden desde la superficie del material hasta la interfase con el sustrato (31, 32). En 1995 Granqvist *et al.* (33) reportaron la preparación de láminas delgadas de WO_3 mediante MS en configuración GLAD. Sin embargo, a pesar de que la estructura altamente porosa generada era muy prometedora para ser implementada en dispositivos electrocrómicos, no se han descrito posteriormente en la literatura otros intentos de fabricación de láminas delgadas electrocrómicas de óxido de wolframio mediante técnicas GLAD. Así mismo, aunque se han propuesto en la literatura óxidos mixtos de wolframio con otros cationes con el propósito de modular sus propiedades ópticas y sus características como sensor de gases (17, 34, 35), sólo unos pocos trabajos tratan del uso de estos materiales en aplicaciones electrocrómicas (36, 37). En este sentido, merece la pena destacar algunos resultados recientes con láminas delgadas de $W_xTa_yO_z$ (38), donde se describe una rápida respuesta de cambio de color asociada a la distorsión estructural del entorno local del W, inducida por la presencia de átomos de Ta cercanos. Cabe, así mismo, mencionar que, la síntesis y caracterización óptica de láminas delgadas compactas de óxidos mixtos de $W_xSi_yO_z$ mediante técnicas sol-gel también se ha reportado en la literatura (39).

En el presente capítulo se describe el método de preparación, la caracterización química y estructural mediante diversas técnicas y el análisis de las propiedades ópticas y electrocrómicas, de láminas delgadas de óxidos

mixtos $W_xSi_yO_z$ sintetizados mediante *magnetron sputtering* reactivo en geometrías normal y rasante. En la primera parte de este capítulo, y de manera más pormenorizada a la descripción realizada en el Capítulo 2, se describirá la preparación mediante MS reactivo de láminas delgadas compactas de $W_xSi_yO_z$ con aplicaciones ópticas y decorativas. Para este tipo de aplicaciones se requiere una alta transparencia en las zonas no absorbentes del espectro visible, así como índices de refracción controlados y bien definidos. En la segunda parte del trabajo, se describen las condiciones de preparación y la caracterización de láminas delgadas de óxidos mixtos $W_xSi_yO_z$ con microestructura columnar. Estas capas presentan un buen comportamiento electrocrómico en términos de reversibilidad y eficiencia de coloración, así como propiedades antirreflectantes en el estado no coloreado. Para abordar la síntesis de estas capas se han empleado técnicas de deposición mediante MS en configuración GLAD. En estas condiciones es posible depositar láminas delgadas con microestructura porosa que se ajustan en su diseño a los requerimientos descritos previamente para materiales electrocrómicos. Para ambas geometrías se ha demostrado que la estequiometría, el color y las propiedades ópticas de los recubrimientos pueden ajustarse controlando la composición del gas del plasma y la proporción Si-W del blanco. En este capítulo se describe también como, para una estequiometría determinada, las láminas obtenidas en configuración GLAD presentan buenas propiedades electrocrómicas en entornos acuosos consistentes en disoluciones ácidas (usando, por lo tanto, H^+ como catión de intercambio). El buen comportamiento electrocrómico de estos óxidos mixtos $W_xSi_yO_z$ en forma de láminas delgada se ha relacionado con la naturaleza porosa de su microestructura columnar y con la estabilidad de los estados reducidos de wolframio en un entorno amorfo W-O-Si.

4.2. Experimental

4.2.1. Preparación de láminas delgadas

Las láminas delgadas de $W_xSi_yO_z$ se han preparado mediante técnicas de *magnetron sputtering* reactivo utilizando un disco de silicio (Testbourne Ltd. Si-p 99.999%) de 50 mm de diámetro, sobre el que se dispuso axialmente un número variable de tiras de wolframio (GoodFellow 99.95%). La anchura de las tiras fue de 1.5 mm. Las muestras se prepararon a partir de blancos compuestos Si-W con 1, 3 y 6 tiras de W, por lo que el porcentaje del área de *sputtering* cubierta por láminas de wolframio fue de aproximadamente el 3.2, 9.5 y 19.1 %, respectivamente.

La potencia se suministró al cabezal de *sputtering* (Gencoa Ltd. blanco 5 cm) mediante una fuente DC pulsada (AE Pinnacle Plus). Se aplicó una potencia de 100 W con voltajes comprendidos entre 400-550 V (frecuencia de 80 KHz con un ciclo de trabajo del 40%). La presión durante la deposición se mantuvo constante en 5.0 10^{-3} mbar. El gas de proceso consistió en mezclas O_2/Ar con relaciones de flujo Φ_{O2}/Φ_{Ar} de 0.1, 1.0 y 2.5. La distancia entre el blanco y el portamuestras fue de 10 cm. Los recubrimientos se depositaron a temperatura ambiente sobre sustratos de vidrio, cuarzo, silicio e ITO. El crecimiento de las láminas delgadas se desarrolló en configuración normal, es decir situando los sustratos paralelos al blanco, o bien, en geometría rasante (GLAD), con un ángulo de 80º entre las normales del blanco y el sustrato.

Las muestras se nombrarán a lo largo del capítulo con la notación indicada en el Capítulo 2, sección 2.2.1. Las muestras preparadas en configuración GLAD se designarán de acuerdo con la notación Wn-Φ_{O2}/Φ_{Ar} GLAD.

4.2.2. Caracterización de láminas delgadas

La caracterización de la microestructura, distribución elemental en profundidad, estructura de enlace, características químicas y electrónicas superficiales y propiedades ópticas se llevó a cabo mediante SEM, RBS,

FTIR, XPS y UV-vis con los equipos y condiciones de medida ya descritos en la sección 2.2.2, del Capítulo 2.

Los espectros Raman se registraron en un equipo LabRAM HR High Resolution Confocal Raman Microscope. Para las medidas se utilizó un láser verde (He-Ne 532.14 nm), una red de 600 líneas /nm, objetivo x100, 20 mW y orificio de 0.1 mm.

4.2.3. Ensayos electrocrómicos

Las medidas electroquímicas se realizaron a temperatura ambiente en una celda de tres electrodos equipada con ventanas de cuarzo. Como electrodo de trabajo se utilizaron láminas delgadas de $W_xSi_yO_z$ depositadas sobre ITO. Los potenciales aplicados se midieron tomando como referencia un electrodo saturado de calomelanos (Ag/AgCl/KCl) y como contra-electrodo una lámina de platino. El potenciostato empleado fue un Autolab PGSTAT30. Las medidas simultáneas de transmitancia UV-vis se realizaron mediante un espectrofotómetro de alta resolución Ocean Optics QE65 Pro, una fuente de luz Ocean Optics DH-2000 y un sistema de fibra óptica. En todos los experimentos el electrolito fue una disolución (recientemente purgada mediante N_2) de $HClO_4$ 0.1 M (Meck p.a.) en agua ultra pura (Millipore Direct-Q sistem, > 18 MΩ cm).

4.3. Resultados

4.3.1. Composición, entorno y estado químico de laminas delgadas $W_xSi_yO_z$

Los espectros de RBS de las muestras W1-0.1, W3-0.1 y W6-0.1 recogidos en la Figura 4.1, muestran claramente que la cantidad de wolframio incorporado en el recubrimiento aumenta conforme lo hace el número de tiras metálicas de wolframio que conforman el blanco compuesto. Los espectros experimentales y simulados (mediante el *software* SIMNRA (41)), indican que la distribución de Si y W es homogénea a lo largo del espesor de todas las muestras.

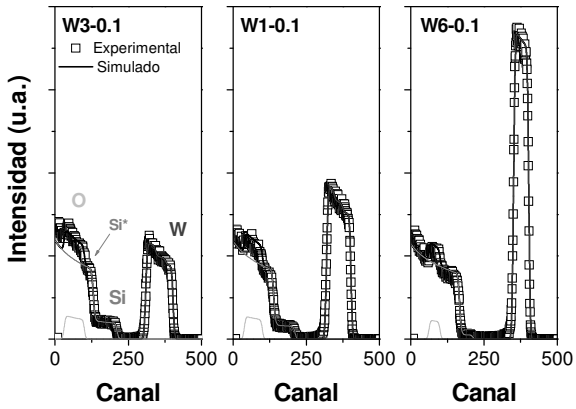


Figura 4.1. *Espectros RBS experimentales (cuadrados huecos) y simulados (línea continua) de láminas delgadas de óxidos mixtos $W_xSi_yO_z$ correspondientes a las muestras W1-0.1, W3-0.1 y W6-0.1.*

Las relaciones atómicas W/(W+Si) calculadas a partir de los espectros de RBS y recogidas en la Tabla 4.1, indican que es posible obtener relaciones W/(W+Si) desde 0.15 para la muestra W1-0.1, a 0.77 para la muestra W6-1.0. Tal como se puede ver en la Tabla 4.1, la cuantificación elemental obtenida por RBS es similar a la obtenida mediante el análisis en superficie por XPS, confirmando que tanto el Si como el W se distribuyen de forma uniforme a lo largo del espesor de las muestras sin efectos significativos de segregación superficial. Por otra parte, estos datos muestran que es posible lograr un control preciso de la composición de láminas delgadas $W_xSi_yO_z$ mediante el uso de blancos compuestos Si-W.

La densidad de los recubrimientos se ha calculado a través del análisis conjunto de espesor másico estimado por RBS y el determinado a partir de imágenes SEM en sección transversal. Los valores de densidad se recogen en la Tabla 4.1 y se han representado en la Figura 4.10 frente a la relación W/(W+Si) calculada por RBS. Para completar la serie y definir tendencias se han incluido los datos de densidad para el SiO_2 y WO_3 puros preparados bajo las mismas condiciones experimentales. La densidad de las muestras W1-0.1 a

W6-0.1, aumenta a medida que lo hace su contenido en wolframio, alcanzando valores similares a las densidades teóricas límite (que oscilan entre 2.6 y 5.9 g/cm^3) para láminas compactas de composición equivalente.

Tabla 4.1. *Composición (en porcentaje atómico) determinada por RBS-XPS y densidad (análisis combinado RBS-SEM) de láminas delgadas de óxidos mixtos $W_xSi_yO_z$.*

Muestra		W	Si	O	W/(W+Si)	Densidad (g/cm^3)
W1-0.1	**RBS**	0.04	0.21	-	0.15	2.71
	XPS	0.04	0.27	0.69	0.12	
W3-0.1	**RBS**	0.07	0.17	-	0.28	3.38
	XPS	0.07	0.22	0.71	0.25	
W6-0.1	**RBS**	0.18	0.06	-	0.74	5.51
	XPS	0.20	0.09	0.71	0.70	
W6-1.0	**RBS**	0.17	0.05	-	0.77	5.29
	XPS	0.20	0.05	0.75	0.79	
W6-2.5	**RBS**	0.16	0.05	-	0.76	5.28
	XPS	0.18	0.05	0.77	0.78	
W3-0.1	**RBS**	0.04	0.25	-	0.14	1.95
GLAD	**XPS**	0.04	0.26	0.70	0.13	
W6-0.1	**RBS**	0.13	0.14	-	0.48	2.99
GLAD	**XPS**	0.14	0.14	0.72	0.50	

Siguiendo la misma estrategia empleada para otros óxidos mixtos $M_xSi_yO_z$, es posible extraer información estructural a partir de su análisis por FTIR y, en este caso particular, también mediante su espectroscopía Raman. La Figura 4.2 (a) muestra una serie de espectros de FTIR de muestras preparadas bajo diferentes condiciones experimentales. En comparación con el espectro de SiO_2 puro, los óxidos mixtos de $W_xSi_yO_z$ preparados con blancos con 1, 3 y 6 tiras de wolframio presentan una progresiva disminución de la intensidad del pico a 1070 cm^{-1} atribuido a la vibración *stretching* Si-O-Si en la red de SiO_2 (42). Este descenso no se ve acompañado por una disminución equivalente en la intensidad de la banda a 950 cm^{-1} que, de acuerdo con la literatura, se atribuye a vibraciones asociadas a dobles enlaces

W=O (21, 24, 42). Este comportamiento puede relacionarse con el progresivo aumento del contenido en wolframio de la muestra W1-0.1 a la W6-1.0 (ver Tabla 4.1). Por otra parte, los dos pequeños picos en torno a 700 y 800 cm^{-1} característicos de estas muestras, se han atribuido previamente (21, 24, 42, 44) a vibraciones W-O en una red ligeramente distorsionada formada por estructuras octaédricas wolframio-oxígeno (44) de tipo poli-wolframato. Bandas similares se han reportado para estructuras de Kegging embebidas tras una reacción parcial con una matriz huésped de SiO_2 (37).

Los espectros Raman de esta serie de muestras se recogen en la Figura 4.2 (b) y confirman una clara evolución estructural de las muestras W1-0.1, W3-0.1, W6-2.5 a las W6-0.1 y W6-1.0. En el primer conjunto de muestras el pico que aparece a 950 cm^{-1}, atribuido a la formación de dobles enlaces W=O terminales (1, 15, 28, 45), y el de 1090 cm^{-1}, asociado a vibraciones Si-O-Si, sufren una evolución similar a la ya descrita para los espectros de FTIR. Así, la banda a 1090 cm^{-1} desaparece de los espectros de las muestras W6-0.1 y W6-1.0, confirmando que estas láminas están constituidas por estructuras octaédricas W-O-W(Si) bien interconectadas. La pequeña proporción de Si en estas muestras parece decisiva para permitir y favorecer la conectividad de las estructuras octaédricas W-O. El pico más característico de las muestras W6-0.1 y W6-1.0 es una intensa y extensa banda centrada en 780 cm^{-1}, que se asocia a modos de vibración *stretching* W-O. Una banda extensa similar se ha reportado para especies amorfas de óxido de wolframio parcialmente reducido (1, 28, 45, 46), mientras que los dos picos bien resueltos en torno a la misma posición se han descrito en láminas delgadas de WO_3 bien cristalizadas (15, 47, 48). En la muestra W6-0.1 el pico relativamente intenso en torno a 260 cm^{-1} y el hombro a 330 cm^{-1} pueden atribuirse a vibraciones *bending* O-W (15, 47) y/o a vibraciones W-O asociadas a especies de W^{5+}.

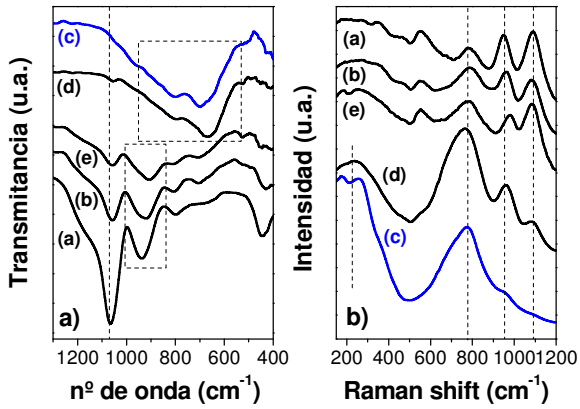


Figura 4.2. *Espectros normalizados de FTIR (a) y Raman (b) de muestras de óxidos mixtos $W_xSi_yO_z$: (a), (b), (c) serie W1-0.1, W3-0.1 y W6-0.1. Las curvas (d) y (e) se corresponden con las muestras W6-1.0 y W6-2.5.*

Las tendencias observadas de forma conjunta mediante las espectroscopías FTIR y Raman pueden racionalizarse asumiendo que las muestras W1-0.1, W3-0.1 y W6-2.5 presentan una estructura de óxido mixto $W_xSi_yO_z$ tipo poli-wolframato, donde algunos octaedros WO_6 no están enlazados a través de todas sus aristas a otras unidades estructurales. En estas muestras sería posible el desarrollo de enlaces terminales W=O. Por otra parte, la mejor interconexión de estructuras SiO_4-WO_6 en las muestras W6-0.1 y W6-1.0 limitaría la formación de estos enlaces terminales. Como se verá más adelante, se ha determinado mediante XPS que la muestra W6-0.1 presenta en su estructura una cierta deficiencia en oxígeno, aspecto que se ha corroborado por la detección mediante esta misma técnica de especies de W^{5+} y W^{4+}. De esta manera, podemos inferir que el reordenamiento y total entrecruzamiento observado para la red amorfa de estas muestras, puede asociarse a los altos contenidos en wolframio y al carácter sub-estequiométrico del mismo.

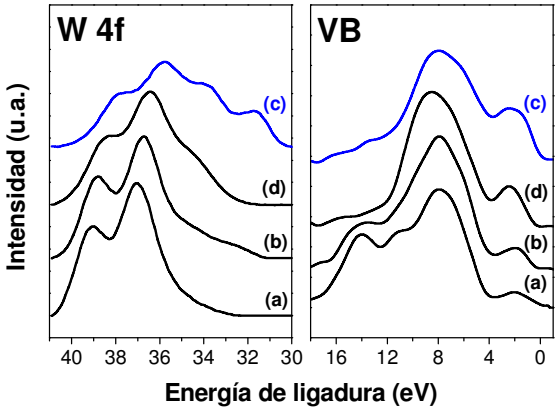


Figura 4.3. *Espectros de fotoemisión normalizados de la banda de valencia (VB) y del nivel W 4f, de láminas delgadas de óxidos mixtos $W_xSi_yO_z$: (a) W1-0.1, (b) W3-0.1, (c) W6-0.1 y (d) W6-1.0 (para mayor claridad los espectros están desplazados verticalmente).*

Como ya hemos avanzado, mediante la metodología de deposición utilizada, podemos obtener láminas delgadas con diferentes proporciones W/(W+Si) variando el número de tiras de wolframio que componen el blanco compuesto Si-W. A continuación analizaremos cómo el control de la relación Φ_{O2}/Φ_{Ar} en el gas de plasma es otra variable de proceso que permite modificar la distribución de estados de oxidación del wolframio en los recubrimientos sintetizados. La Figura 4.3 muestra los espectros de XPS de la banda de valencia (VB) y del nivel W 4f para una serie de láminas delgadas $W_xSi_yO_z$. Se puede apreciar como el centroide del espectro de fotoemisión del W 4f se desplaza hacia menores energías de ligadura, conforme avanzamos de la muestra W1-0.1 a W6-0.1. De igual forma, en el espectro correspondiente a la banda de valencia (VB) se observa el desarrollo de una nueva señal centrada en 2 eV, con su borde aproximadamente en el cero de energía de ligadura del espectro. Este pico se atribuye a la existencia de estados electrónicos próximos al nivel de Fermi del óxido de wolframio. Su máxima intensidad corresponde a la muestra W6-0.1, hecho que debe ser consecuencia de la alta

concentración de especies W^{5+} y W^{4+} detectadas en estas condiciones de deposición. Estos resultados muestran que, para una relación Φ_{O2}/Φ_{Ar} constante, se produce un aumento progresivo de la concentración de especies reducidas de wolframio a medida que aumentamos la proporción W/Si en el blanco compuesto (24, 49-53). Así mismo, para un número constante de tiras de W en el blanco, la disminución de la relación Φ_{O2}/Φ_{Ar} en el gas de plasma se traduce también en una mayor presencia de especies reducidas de W^{5+} y W^{4+} en el recubrimiento.

Tal como se puede apreciar en la Figura 4.4, para esta serie de muestras también se producen cambios apreciables en la forma y posición del pico de fotoemisión del O 1s, el cual experimenta un desplazamiento desde energías de ligadura de 532.6 eV para la muestra W1-0.1, a 531.0 eV para la W6-0.1. Esta evolución indica claramente una transición de un entorno O-Si a otro O-W (53).

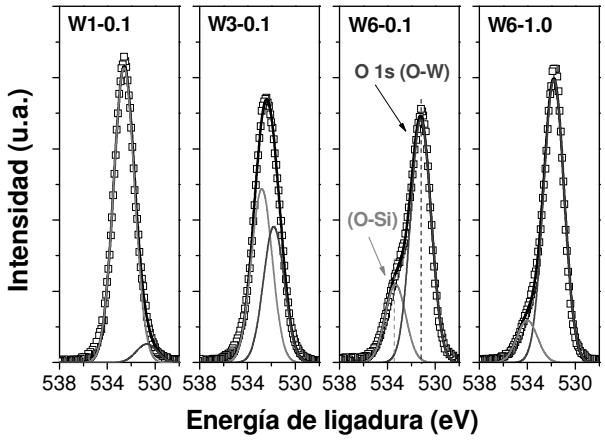


Figura 4.4. *Modificación de la forma y posición de los picos de XPS para el nivel O 1s correspondiente a muestras de láminas delgadas de óxidos mixtos $W_xSi_yO_z$ preparadas en diferentes condiciones experimentales.*

Como hemos visto en capítulos anteriores, el parámetro Auger puede proporcionarnos información complementaria sobre el entorno local del

átomo de silicio (53, 54). Comparando las muestras W1-0.1 y W6-0.1 podemos observar una variación progresiva del parámetro Auger (α_{Si}) de 2 eV para los valores extremos de la serie estudiada (ver la Figura 2.11, en la sección 2.3.4, del Capítulo 2). La variación de este parámetro con el contenido en W de la muestra se debe a un aumento de la polarizabilidad de los elementos constituyentes de la matriz dieléctrica, que puede relacionarse con una modificación del entorno local del átomo de silicio. La variación progresiva del α_{Si} observada confirma, por tanto, la propuesta de que los óxidos mixtos $W_xSi_yO_z$ pueden describirse como una disolución sólida de Si y W en el seno de una red de oxígeno común.

Es posible realizar un estudio más profundo del estado químico del wolframio en la muestras mediante el análisis y ajuste de los espectros de fotoemisión de la señal W 4f. La Figura 4.5 recoge el ajuste de las señales correspondientes al nivel W 4f de una serie de muestras de óxidos mixtos $W_xSi_yO_z$. Los cuatro espectros se pueden ajustar mediante un número mínimo de cuatro dobletes localizados a energías de ligadura para el componente W $4f_{7/2}$ de 37.0, 36.1, 34.4 y 32.3 eV. Estas bandas pueden atribuirse a especies de wolframio con diferentes estados de oxidación y entornos químicos de coordinación, los denominaremos W_i^{n+} en entornos W_i-O-W o W_i-O-Si. En estudios previos sobre óxidos mixtos $M_xSi_yO_z$ formados por mezclas de óxidos de diferente polarizabilidad, se ha encontrado que los cambios en la energía de ligadura y en el parámetro Auger (ΔBE y α_{Si}) del elemento M y el Si con respecto a los óxidos puros de estos mismos elementos, presentan valores similares pero de signo opuesto (55, 56). Esto es debido a que las variaciones en el parámetro Auger del Si y del M tienen su origen en la diferente polarizabilidad de los entornos químicos asociados al óxido puro y al óxido mixto. Para un mismo estado de oxidación, estos efectos de polarizabilidad producen un aumento en la energía de ligadura de aproximadamente 1 eV en el catión M^{n+} y una disminución similar en la BE del Si. Por lo tanto, podemos asumir que, para un estado de oxidación dado W^{n+}, su energía de ligadura pueden diferir en aproximadamente 1 eV si se

encuentra en un entorno químico W_i-O-W, o bien, W_i-O-Si. Tomando en cuenta estas consideraciones y constatando que la contribución de estados reducidos de W es más importante en las muestras con menos Si (W6-0.1 y W6-1.0), podemos atribuir los dobletes ajustados en la Figura 4 a los siguientes entornos y estados de oxidación: W_i^{6+}-O-Si, W_i^{6+}-O-W, W_i^{5+}-O y W_i^{4+}-O.

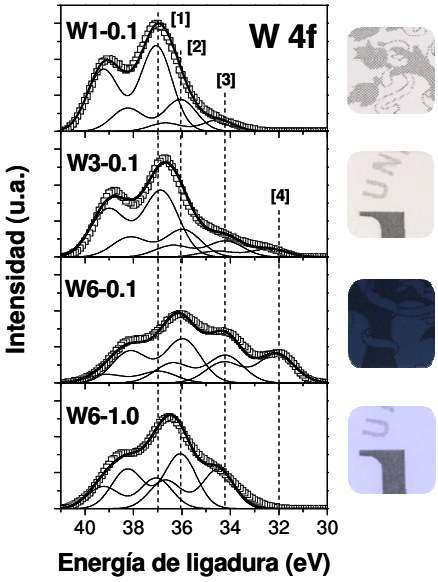


Figura 4.5. *Ajustes de los espectros de fotoemisión de W 4f de los espectros representados en la Figura 4.3. Los números [1], [2], [3] y [4] y las líneas punteadas verticales indican la posición de las diferentes componentes asociadas a estados de oxidación y entornos del wolframio (ver Tabla 4.2). Las fotografías insertadas corresponden a imágenes de los recubrimientos considerados (~ 300 nm) depositados sobre vidrio.*

El ajuste de los espectros de fotoemisión (Figura 4.5), permite obtener el área de cada componente asociada a estas especies y estimar de forma semi-cuantitativa la concentración relativa de los diferentes entornos y estados de oxidación del wolframio en las muestras estudiadas. Los resultados de esta evaluación se muestran en la Tabla 4.2. Se puede observar cómo en la muestra

W1-0.1, debido a su alto contenido en silicio, el componente mayoritario es el asociado al entorno W_i^{6+}-O-Si. Esta componente decrece en intensidad para las muestras W3-0.1 y W6-0.1 donde, a su vez, las componentes asociadas a la presencia de especies W_i^{5+}-O y W_i^{4+}-O adquieren mayor intensidad. En la muestra W6-1.0 la componente W_i^{4+}-O presenta una intensidad prácticamente nula, lo que indica una menor presencia de especies reducidas en comparación con la muestra W6-0.1.

Tabla 4.2. *Energías de ligadura (BE) y porcentajes asociados a los diferentes entornos y estados de oxidación en láminas delgadas de óxidos mixtos $W_xSi_yO_z$.*

	[1]W^{6+}-O-Si	**[2]W^{6+}-O-W**	**[3]W^{5+}-O-**	**[4]W^{4+}-O-**
BE (eV)	37.0	36.1	34.4	32.3
W1-0.1	66	25	9	-
W3-0.1	56	23	14	7
W6-0.1	10	39	25	26
W6-1.0	24	44	32	-
W3-0.1 GLAD	69	25	6	-
W6-0.1 GLAD (I)	44	45	8	3
W6-0.1 GLAD (C)	16	44	23	17

4.3.2. Propiedades ópticas de láminas delgadas $W_xSi_yO_z$

Una de las características más importantes de los recubrimientos preparados con un blanco Si-W compuesto por 6 láminas de wolframio y con una relación O_2/Ar de 0.1 (W6-0.1), es su intensa y permanente coloración azul, incluso después de varios meses de exposición al aire. Hemos atribuido esta prolongada coloración a la gran estabilidad de los estados de oxidación W^{4+} y W^{5+} en entornos mixtos Si-O-W. La Figura 4.6 muestra los espectros de transmisión UV-vis de las series estudiadas, junto con imágenes de estos recubrimientos depositados sobre lentes oftálmicas poliméricas. La imagen y los espectros de transmitancia indican que la muestra W6-0.1 presenta una intensa coloración azul que, sin embargo, mantiene una buena transmisión en otras zonas del espectro. El color azul es consecuencia de la presencia de una

gran concentración de estados de oxidación W^{5+} y W^{4+} (ver Tabla 4.2). Esta intensa coloración contrasta con la ausencia casi total de absorción en todo el espectro visible en el resto de muestras.

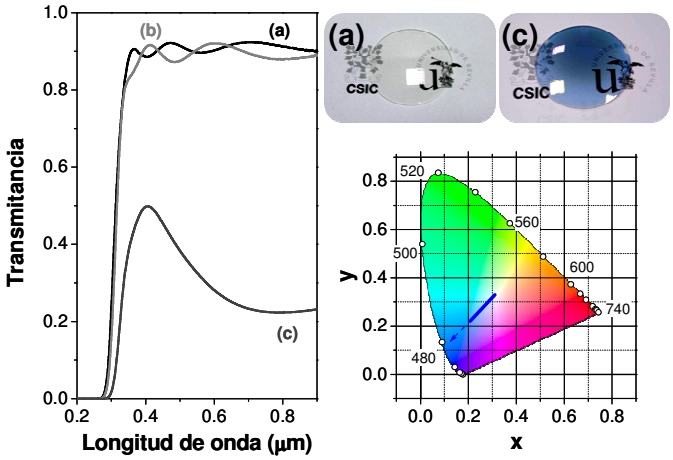


Figura 4.6. *(Izquierda) Espectros de transmisión UV-vis de láminas delgadas de óxidos mixtos $W_xSi_yO_z$ correspondientes a las muestras (a) W1-0.1, (b) W3-0.1 y (c) W6-0.1. (Derecha-arriba) Láminas delgadas $W_xSi_yO_z$ depositadas sobre lentes oftálmicas poliméricas: (a) W1-0.1 y (c) W6-0.1. (Derecha-abajo) Coordenadas de color (x,y) de la muestra W6-0.1 representada en el espacio de color CIE1931 para recubrimientos de diferente espesor (100-800 nm).*

El color de la muestra W6-0.1 se puede describir por la posición de sus coordenadas de color (x,y) en el diagrama de cromaticidad (según CIE1931) representado en la Figura 4.6 (derecha). Las coordenadas obtenidas (0.27, 0.29) corresponden a recubrimientos depositados sobre vidrio, considerando un iluminante estándar D65 y un observador a 2º. La tendencia en el cambio de coloración con respecto al espesor del recubrimiento se indica en la figura mediante una flecha. Esta evolución se debe a una banda de absorción extensa a partir de 450-500 nm cuya intensidad aumenta a mayores longitudes de onda.

Las curvas obtenidas para el índice de refracción n(λ) y el coeficiente de extinción k(λ) se muestran en la Figura 4.7. Se puede observar que el índice

de refracción aumenta a medida que lo hace el contenido relativo en wolframio (W/(W+Si)) en los recubrimientos (curvas (a) a (c)), y conforme aumenta la concentración de especies reducidas de W (curvas (d) a (c)), alcanzando un valor máximo de n(@550 nm) = 1.95 para la muestra W6-0.1. El alto valor del índice de refracción de esta muestra debe atribuirse a su alto contenido en wolframio y al intenso coeficiente de extinción, característicos de los recubrimientos más reducidos. Es interesante resaltar que las muestras preparadas con un blanco Si-W compuesto por 6 tiras de W, pero en condiciones oxidantes (W6-1.0 y W6-2.5), presentan una concentración de W similar (W/(W+Si) ~ 0.75) pero menores índices de refracción y bajos coeficientes de extinción (curva (e) Figura 4.7 abajo).

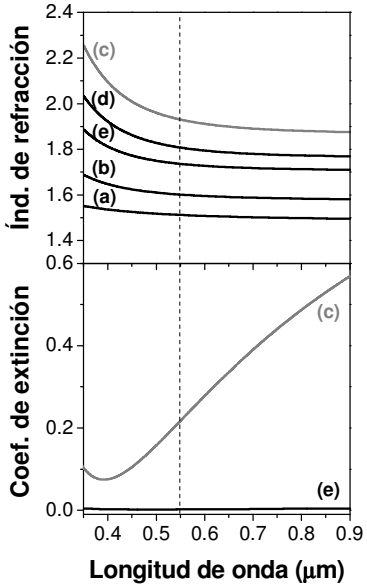


Figura 4.7. *(Arriba) Índices de refracción de láminas delgadas de óxidos mixtos WxSiyOz preparados por magnetron sputtering en geometría normal para las muestras (a) W1-0.1, (b) W3-0.1, (c) W6-0.1, (d) W6-1.0 y (e) W6-2.5. (Abajo) Coeficiente de absorción para las muestras (c) W6-0.1 y (e) W6-2.5.*

La Figura 4.10 recoge la evolución del índice de refracción de estos recubrimientos en función de la cantidad relativa W/(W+Si). La posibilidad

de controlar de modo preciso las propiedades ópticas de estos materiales en forma de lámina delgada, es una de las características clave del proceso que nos ha llevado a proponer su uso para la deposición de recubrimientos ópticos coloreados sobre sustratos poliméricos.

4.3.3. Microestructura, composición y propiedades ópticas de láminas delgadas de óxidos mixtos $W_xSi_yO_z$ preparados en geometría GLAD

Los recubrimientos descritos hasta este momento se han preparado en geometría normal, es decir, con el sustrato enfrentado directamente al blanco compuesto Si-W. De acuerdo con los valores relativamente altos de los índices de refracción y densidad determinados por análisis combinado RBS-SEM, los recubrimientos obtenidos en geometría normal se corresponden con una microestructura compacta y densa, lo que implica la ausencia de porosidad y huecos, tal como se confirma mediante las imágenes de SEM reportadas en la Figura 4.8 (a) y (b). En cambio, es posible generar cambios drásticos en la microestructura, composición y propiedades ópticas de estos materiales cuando la deposición se realiza en geometría rasante.

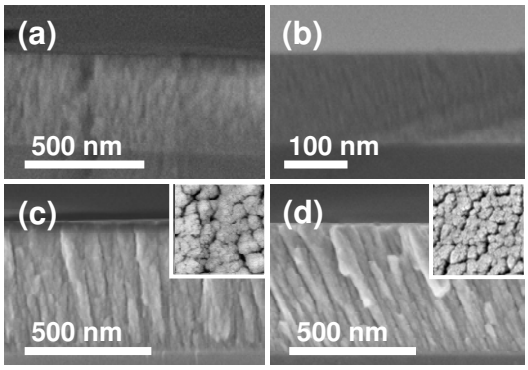


Figura 4.8. *Microfotografías SEM (corte transversal) de láminas delgadas de óxidos mixtos $W_xSi_yO_z$ preparadas en condiciones W3-0.1 (izquierda) y W6-0.1 (derecha). Las muestras (a) y (b) se prepararon en geometría normal, mientras que las muestras (c) y (d) se prepararon con un ángulo de deposición de 80º (GLAD). Las microfotografías insertadas en (c) y (d) corresponden con imágenes de la superficie de las mismas muestras.*

La Figura 4.8 (c) y (d) muestra microfotografías SEM correspondientes a las láminas W3-0.1 GLAD y W6-0.1 GLAD depositadas en un ángulo de 80º. De acuerdo con las microfotografías SEM en corte transversal, los recubrimientos obtenidos se caracterizan por una estructura columnar en la que las nanocolumnas están separadas por huecos y poros extensos, tal y como también se pone en evidencia en las microfotografías de su superficie insertadas en la figura. Un fenómeno interesante que puede observarse en la Figura 4.8 es el diferente ángulo de inclinación de las columnas. Las columnas inclinadas son estructuras características asociadas a láminas delgadas preparadas por técnicas de deposición física en fase vapor en geometría rasante PVD-GLAD (29-33). Una observación más detenida de las microfotografías en corte transversal recogidas en la Figura 4.8 (c) y (d) permite apreciar que el ángulo de inclinación de las columnas es mayor para la muestra W6-0.1 GLAD que para la W3-0.1 GLAD. Aunque un análisis detallado de los mecanismos de deposición queda fuera de los objetivos de este estudio, se puede indicar que el factor principal que contribuye a las diferencias observadas es la concentración relativa de W. Para la capa W6-0.1 GLAD (W/(W+Si) = 0.48) este parámetro es significativamente mayor que en la muestra W3-0.1 GLAD (W/(W+Si) = 0.14). Durante el proceso de deposición por *magnetron sputtering* los átomos de Si y W se proyectan inicialmente con trayectorias lineales desde del blanco hacia el sustrato. Sin embargo, sus trayectorias pierden su linealidad haciéndose cada vez más aleatorias a medida que los átomos desbastados colisionan con los átomos del gas de plasma (Ar y O_2) a lo largo de su camino hacia el sustrato. Debido a la ley de conservación del momento, para un número similar de colisiones las trayectorias de los átomos de wolframio, por ser más pesados, experimentarán menos cambios en sus trayectorias que los átomos de silicio (57). En estas condiciones, y gracias a la mayor proporción de W en el blanco compuesto, la conservación de trayectorias lineales y los efectos de sombra, que son los principales responsables de la formación de microestructuras columnares (29-33), se exaltan en la muestra W6-0.1 GLAD. Como resultado, la

nanoestructura inclinada de los recubrimientos W6-0.1 GLAD se aproxima a la microestructura de láminas delgadas obtenidas mediante evaporación de electrones, u otros procesos en deposición en geometría rasante, en ausencia de moléculas de gas en la cámara de evaporación (58).

Además de los cambios en su microestructura, las láminas delgadas depositadas en configuración GLAD, presentan modificaciones significativas en su composición al compararse con muestras equivalentes preparadas en configuración normal. Las relaciones W/(W+Si) recogidas en la Tabla 4.1, determinadas por análisis RBS y XPS de las muestras W3-0.1 GLAD y W6-0.1 GLAD, evidencian que el contenido en wolframio de estas muestras es menor que el de las láminas W3-0.1 y W6-0.1. Una característica adicional de la muestra W6-0.1 GLAD es que su contenido en oxígeno determinado por XPS fue de 0.72, que es un valor muy próximo al calculado teóricamente de 0.70 para óxidos mixtos totalmente estequiométricos. Como era de esperar, la muestra W6-0.1 GLAD recién preparada no exhibe coloración azul. Para explicar de forma semi-cuantitativa estas tendencias puede argumentarse que, debido a un factor exclusivamente geométrico, mientras que la cantidad de átomos de wolframio que llegan verticalmente del blanco es menor en configuración GLAD, las trayectorias totalmente al azar de los átomos de silicio les permiten llegar en similar proporción en configuraciones normal y rasante. De esta manera, debido a la menor cantidad de wolframio en las muestras GLAD los recubrimientos resultaron incoloros ya que, incluso para relaciones O_2/Ar de 0.1, hay suficiente oxígeno en el plasma reactivo como para oxidar completamente todo el wolframio presente en la capa.

Los cambios en la composición de las muestras depositadas en configuración GLAD, llevan asociadas modificaciones del entorno atómico local, tal como se deduce de los espectros FTIR de las muestras W3-0.1 GLAD y W6-0.1 GLAD mostrados en la Figura 4.9. Comparado con las muestras preparadas en configuración normal (ver Figura 4.3), es evidente que el perfil de los espectros de las muestras GLAD es semejante al de las muestras W1-0.1 y W3-0.1, ya que son de composición similar (ver Tabla

4.1). Por lo tanto, podemos concluir que las dos muestras GLAD presentan una distribución homogénea de estructuras tetraédricas Si-O y octaédricas W-O, donde alguna de las unidades octaédricas WO_6 no tienen sus aristas totalmente entrecruzadas permitiendo el desarrollo de enlaces terminales W=O.

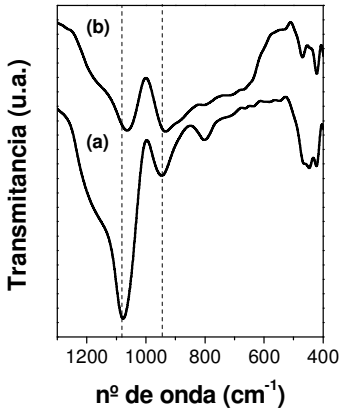


Figura 4.9. *Espectros FTIR normalizados correspondientes a las muestras W3-0.1 GLAD y W6-0.1 GLAD.*

La microestructura abierta de las láminas delgadas GLAD se traduce en importantes cambios en sus propiedades ópticas. Los valores del índice de refracción a 550 nm (n(@550 nm)) y la densidad de las muestras GLAD frente a la concentración relativa W/(W+Si), se comparan en la Figura 4.10 con los valores de estas dos magnitudes obtenidas para las muestras preparadas en configuración normal. De acuerdo con la curva de puntos, la densidad y el índice de refracción de los recubrimientos GLAD son significativamente menores con respecto a los valores esperados para estas magnitudes en recubrimientos de la misma composición (W/(W+Si)) preparados en geometría normal. El cambio en el índice de refracción (Δn(@550 nm)) se puede estimar en 0.15 y 0.18 para las muestras W3-0.1 GLAD y W6-0.1 GLAD, respectivamente.

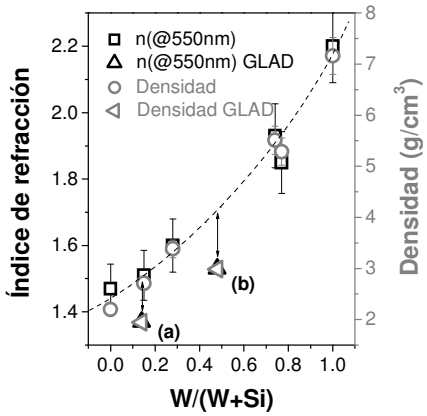


Figura 4.10. *Índice de refracción y densidad de láminas delgadas $W_xSi_yO_z$ en función de la relación W/(W+Si) para muestras preparadas en configuración normal y rasante. La línea punteada se ha dibujado como guía para definir el rango de variación de los parámetros representados para las muestras preparadas en configuración normal. Los puntos (a) y (b) corresponden a las muestras W3-0.1 GLAD y W6-0.1 GLAD, mientras que las flechas verticales indican el rango de variación del índice de refracción y la densidad entre las muestras preparadas en configuración normal y rasante, para una relación W/(W+Si) similar.*

4.3.4. Comportamiento electrocrómico de láminas delgadas $W_xSi_yO_z$ GLAD

Debido a la microestructura porosa de las láminas delgadas $W_xSi_yO_z$ GLAD, es de esperar que puedan presentar cierto comportamiento electrocrómico al someterse a ciclos voltamperométricos en presencia de un electrolito adecuado. Para explorar esta posibilidad, se desarrollaron una serie de ensayos y medidas mediante técnicas espectro-electroquímicas (UV-vis) según el protocolo ya descrito en la parte experimental. Antes de una descripción detallada de los resultados, se debe avanzar que el excelente comportamiento electrocrómico de la muestra W6-0.1 GLAD (reportado más adelante), no se reprodujo en las muestras preparadas en configuración normal o en la muestra W3-0.1 GLAD. Este resultado parece sugerir que, para obtener una respuesta electrocrómica adecuada, es necesario que las muestras

posean de forma simultánea una cierta porosidad y un contenido mínimo de wolframio.

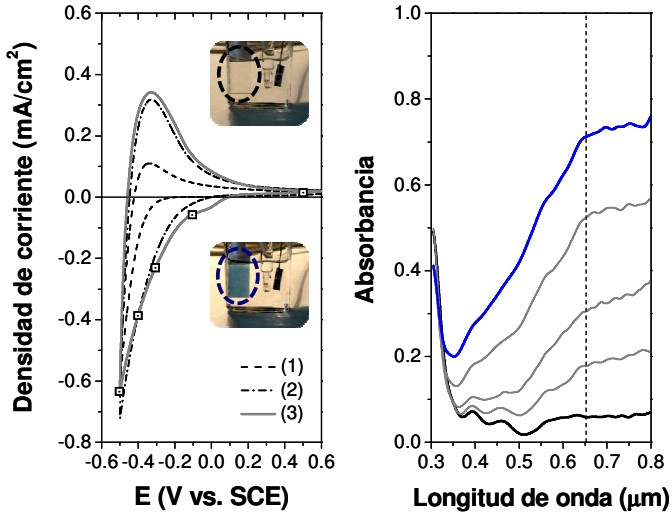


Figura 4.11. *(Izquierda) Serie de voltamperogramas realizados sobre láminas delgadas de óxidos mixtos $W_xSi_yO_z$ preparados según condiciones W6-0.1 GLAD. Las curvas (1) a (3) corresponden a los ciclos de activación necesarios para alcanzar el estado estacionario. Las fotografías insertadas se corresponden con imágenes de las muestras en el interior de la celda electroquímica en el estado transparente y coloreado. (Derecha) Serie de espectros UV-vis tomados en diferentes puntos del ciclo redox (indicados a lo largo del voltamperograma como puntos cuadrados huecos).*

La Figura 4.11 recoge los voltamperogramas registrados para la muestra W6-0.1 GLAD en una disolución acuosa de $HClO_4$ 0.1 M. Se puede apreciar que son necesarios tres ciclos previos de activación para alcanzar el estado estacionario. A partir de este momento el voltamperograma es perfectamente reproducible, incluso después de más de mil ciclos (la curva registrada después de los ensayos cíclicos de larga duración se superpone perfectamente con la curva (3) de la Figura 4.11). El voltamperograma se corresponde de forma clara con un proceso redox totalmente reversible, que podemos asociar

a cambios en el estado de oxidación del wolframio que constituye el óxido mixto. Este hecho se confirma mediante las curvas de absorbancia UV-vis contenidas en la Figura 4.11 (derecha). Después del primer ciclo de oxidación, la muestra desarrolla una absorción intensa a medida que el potencial se desplaza a valores positivos (en torno a 0.6 V). Una vez alcanzado el estado estacionario, el ciclo voltamperométrico se corresponde con cambios reversibles en la coloración del material, desde un azul intenso a un estado totalmente incoloro que es típico y representativo de otros sistemas electrocrómicos basados en óxido de wolframio descritos en la bibliografía (1, 7, 8, 14). Este proceso se realiza en un periodo de tiempo razonablemente corto (5 segundos) y es totalmente reproducible después de ensayos cíclicos de larga duración.

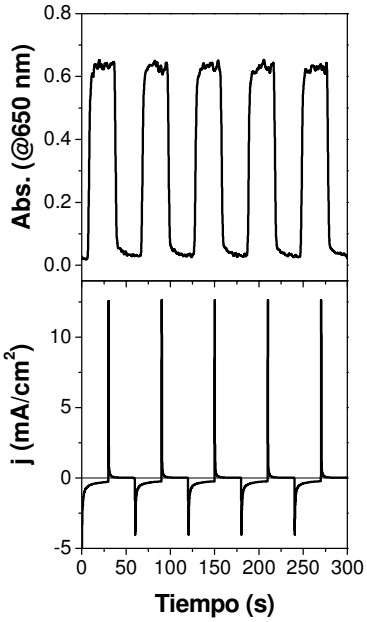


Figura 4.12. *(Arriba) Evolución de la absorción a 650 nm durante 5 ciclos del cronoamperograma (abajo) desarrollado entre +0.8 y -0.6 V* ($HClO_4$ *0.1 M).*

La Figura 4.12 muestra una serie de ciclos cronoamperométricos junto con medidas *in situ* de la absorbancia a longitudes de onda de 650 nm,

registrados de forma simultánea al variar de forma periódica el voltaje aplicado entre valores de -0.8 y +0.6 V. Estas figuras confirman claramente el carácter reversible del proceso. Mediante la ecuación de Randles-Sevcik [4.1] y a partir de los datos experimentales obtenidos, es posible realizar una estimación de los coeficientes de difusión (D) asociados a la inserción del catión:

$$i_p = 2.72\ 10^5\ n^{3/2}\ \mathbf{D}^{1/2}\ C_o \upsilon^{1/2} \qquad \textbf{[4.1]}$$

donde i_p = densidad de corriente (A/cm^2), n = número de electrones implicados en el proceso redox, **D** = coeficiente de difusión (cm^2/s), C_o = concentración del catión en mol/cm^3 y υ = velocidad de barrido (V/s) (21). De la ecuación se obtuvieron valores de D = 1.2 10^{-9} y 16.0 10^{-9} cm^2/s para velocidades de barrido de 2 y 100 mV/s respectivamente, que resultan consistentes con los reportados en la bibliografía para láminas delgadas electrocrómicas basadas en WO_3 (21, 44, 59-61). En esta misma línea, pueden realizarse cálculos de la eficiencia de coloración (CE) de acuerdo con la expresión [4.2]:

$$\mathbf{CE} = \log (T_b/T_c)/q \qquad \textbf{[4.2]}$$

donde T_b y T_c son la transmitancia en el estado incoloro y coloreado, respectivamente, y q = densidad de carga (C/cm^2). La eficiencia de color de los recubrimientos estudiados (CE(@650 nm)) fue de 36.65 cm^2/C. Este valor es comparable a los reportados en la bibliografía para capas amorfas de WO_3 (1, 4, 16, 20, 45, 62, 63).

Con el fin de elucidar los factores químicos y estructurales responsables de los cambios de color que se desarrollan a lo largo del ciclo electrocrómico, se analizaron muestras obtenidas en condiciones W6-0.1 GLAD mediante XPS y Raman inmediatamente después de llevarlas a su estado coloreado e incoloro en una celda electroquímica. El ajuste del pico de fotoemisión W 4f

de la Figura 4.13, y los porcentajes de los diferentes estados de oxidación del wolframio recogidos en la Tabla 4.2, evidencian la presencia de cantidades significativas de W^{5+} y W^{4+} en la muestra en estado coloreado. Es interesante indicar que la concentración relativa de estas especies es similar a la encontrada para las muestras coloreadas W6-0.1, hecho que, a su vez, justifica la semejanza de sus espectros de absorción (comparar espectro (c) de la Figura 4.6 (izquierda) y la Figura 4.11 (derecha)). Por otra parte, los espectros Raman de la muestra W6-0.1 GLAD en estado coloreado presenta una banda intensa en torno a 300 cm^{-1} y otra más ancha en torno a 800 cm^{-1} que, de acuerdo con el espectro Raman de la muestra W6-0.1 (Figura 4.2 (abajo)) y la discusión relacionada, podemos atribuir a procesos de reducción parcial del wolframio.

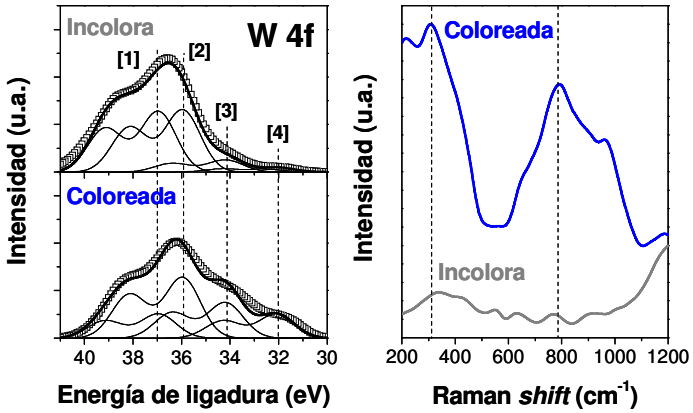


Figura 4.13. *(Izquierda) Espectro de fotoemisión del nivel W 4f y espectros Raman (derecha) de la muestra W6-0.1 GLAD llevada por medio de una celda electroquímica a sus estados incoloro y coloreado.*

4.4. Discusión

4.4.1. Láminas delgadas $W_xSi_yO_z$ coloreadas preparadas por magnetron sputtering

Tal como se ha descrito de forma general en el Capítulo 2 de esta memoria, y de forma más detallada a lo largo del presente capítulo, hemos mostrado que es posible fabricar láminas delgadas $W_xSi_yO_z$, mediante la técnica de MS reactivo con blancos compuestos Si-W. Esta técnica proporciona un buen control de la cantidad relativa de wolframio y sobre la distribución de estados de oxidación, mediante el ajuste de parámetros de proceso como son la composición del blanco y el gas de plasma. Una de las características destacables de los materiales obtenidos es la capacidad para estabilizar especies reducidas de wolframio W^{n+} (n<6), de tal forma que muestras expuestas durante más de un año al aire han mantenido una coloración azul estable después de este periodo. Esta propiedad se ha relacionado con la formación de estructuras mixtas W-O-Si que, además de estabilizar bajos estados de oxidación del wolframio, evitan la difusión de oxígeno y, por lo tanto, el desarrollo de procesos de oxidación en el seno del material, al menos bajo condiciones ambientales normales.

Las tendencias mostradas en la composición y distribución de estados de oxidación de los materiales obtenidos, se pueden explicar asumiendo que, en el plasma, los átomos de Si reaccionan con más avidez que el wolframio con el oxígeno, de tal forma que el silicio siempre aparece en forma de especies de Si^{4+}. En cambio, el wolframio resulta ser más sensible a la concentración de oxígeno en el plasma, de manera que es posible depositar este elemento parcialmente reducido cuando la concentración relativa de oxígeno es baja y/o la cantidad de W en el blanco es elevada (por ejemplo, en la muestra W6-0.1).

4.4.2. Ángulo de deposición y propiedades ópticas

Además de la proporción relativa Si-W en el blanco y la relación de flujo Φ_{O2}/Φ_{Ar} en el gas de plasma, la distancia y ángulo entre el blanco de

sputtering y el sustrato son parámetros experimentales claves durante el proceso de deposición. Se ha encontrado que llevando a cabo la deposición en geometría de ángulo rasante (80º), es posible la síntesis de óxidos mixtos en forma de lámina delgada con una microestructura caracterizada por la formación de nanocolumnas inclinadas con respecto al sustrato, con un ángulo que depende de la relación W/(W+Si) del recubrimiento. El desarrollo de esta estructura porosa implica, en comparación con recubrimientos equivalentes realizados en geometría normal, un descenso en el contenido en wolframio y la completa oxidación del mismo tras el proceso de deposición. En el apartado anterior, hemos indicado la relación existente entre la inclinación de las columnas, la estequiometría del recubrimiento y los fenómenos de colisiones que tienen lugar en la fase de plasma (63). Es importante remarcar que el índice de refracción de los recubrimientos depende de su microestructura y que la variación del índice de refracción, producida por el hecho de preparar las muestras en geometría normal o GLAD, es mayor conforme lo es el contenido en wolframio de las mismas. La teoría de medio efectivo indica que la presencia de poros y espacio vacío en el seno del recubrimiento es un factor determinante que conduce a modificaciones del índice de refracción (64). A través del modelo de Lorentz-Lorenz (64) se ha calculado el porcentaje de espacio hueco de las muestras W3-0.1 GLAD y W6-0.1 GLAD resultando ser del 25 y 30%, respectivamente. Cabe destacar que, a pesar de las simplificaciones realizadas para aplicar este modelo, estos porcentajes están en consonancia con el aumento de la porosidad esperado.

4.4.3. Comportamiento electrocrómico de láminas delgadas de $W_xSi_yO_z$ GLAD

Debido a la alta porosidad de las capas de óxidos mixtos de $W_xSi_yO_z$ preparadas en configuración GLAD cabe esperar que sean buenas candidatas para aplicaciones electrocrómicas (10-13). Se ha demostrado que láminas delgadas de óxidos mixtos $W_xSi_yO_z$ de elevada porosidad y contenido medio de wolframio (condiciones W6-0.1 GLAD), presentan un buen

comportamiento electrocrómico cuando se emplea un electrolito ácido con H^+ como catión de intercambio. De hecho, estos recubrimientos presentan valores de eficiencia de coloración (CE) y coeficientes de difusión que son equivalentes, e incluso mejores, que los reportados para capas nano-estructuradas de WO_3 amorfo preparadas por otros métodos (1). Los recubrimientos aquí descritos presentaron gran estabilidad bajo las condiciones de trabajo utilizadas en los ensayos electroquímicos, de tal forma que sus características ópticas en el estado transparente y coloreado permanecieron inalterables después de ensayos de larga duración. Esta estabilidad contrasta con la degradación parcial descrita para otros recubrimientos amorfos (14). Pensamos que la incorporación de cationes de Si en la red de óxido ayuda a estabilizar la estructura de cationes W^{n+} ($n<6$) generada electroquímicamente durante el ciclo de reducción. Un efecto de estabilización similar, acompañado por un cambio de color ultrarápido, se ha reportado recientemente por Schumuki (38) para láminas delgadas de óxidos mixtos porosos de W-Ta, atribuyéndose esa estabilización a la distorsión de la red en torno al wolframio debido a la presencia de tántalo.

La coloración generada en láminas delgadas de WO_3 electrocrómico se relaciona tradicionalmente con transiciones tipo polarón entre cationes de W^{6+} y W^{5+} (16). Más recientemente se ha vinculado también con transiciones entre especies de W^{5+} y W^{4+} (5, 53, 65). El análisis por XPS de las muestras W6-0.1 y W6-0.1 GLAD (esta última en su estado coloreado, cf. Figuras 4.4 y 4.13), ha mostrado una concentración significativa de especies de W^{5+} y W^{4+} en las mismas. En nuestro sistema $W_xSi_yO_z$, hemos atribuido la estabilidad de estas especies sub-oxidadas a la formación de un entorno favorable W-O-Si. Es probable que este factor de estabilidad estructural favorezca también la formación de especies de W^{5+} y W^{4+} durante el ciclo de reducción electroquímico y que, por lo tanto, contribuya al aumento de la CE de nuestros recubrimientos.

Cuando se ha descrito el comportamiento electroquímico de la muestra W6-0.1 GLAD, hemos observado que se llega a un estado estable y

completamente reversible después de tres ciclos preliminares de oxidación-reducción. Aunque sería necesario realizar trabajos complementarios para clarificar el efecto del protocolo de activación, podemos asumir que estos ciclos iniciales transforman *in situ* las características estructurales de las unidades de óxido de wolframio en óxido de wolframio hidratado. En trabajos previos sobre este tema, llevados a cabo por Marcel *et al.* (25) mediante técnicas de voltamperometría cíclica de óxidos de WO_3 y $WO_3{\cdot}H_2O$, estos autores mostraron que el proceso redox, tanto para el ciclo de oxidación como para el de reducción, es mucho más eficiente para la especie hidratada. De acuerdo con esta hipótesis, proponemos que en nuestro caso es necesario también un proceso similar de activación para obtener la máxima respuesta redox.

4.5. Conclusiones finales

En este capítulo hemos descrito la preparación de láminas delgadas de óxidos mixtos $W_xSi_yO_z$ a temperatura ambiente mediante *magnetron sputtering* reactivo, a partir de un único cátodo compuesto por Si-W. Con el objeto de ajustar la composición de las láminas sintetizadas hemos utilizado diferentes cátodos con proporciones variables Si-W. Existe una correlación directa entre la proporción Si-W en el blanco y la relación W/(W+Si) medida en las muestras. Modificando este parámetro y la proporción relativa O_2/Ar en el gas de plasma es posible sintetizar recubrimientos coloreados con una alta proporción de especies de W^{5+} y W^{4+}, responsables últimas de la intensa coloración azul exhibida por algunas capas. La gran estabilidad en la coloración durante largos periodos de tiempo se ha atribuido a la formación de un entorno químico W-O-Si que parece estabilizar bajos estados de oxidación del wolframio.

Cuando el proceso de deposición se realiza en geometría rasante, la microestructura de las láminas delgadas resultantes es porosa y se presenta en forma de nanocolumnas inclinadas. Se ha encontrado que, para un mismo

ángulo de deposición, el ángulo de inclinación de las nanocolunmas depende de la cantidad relativa de wolframio W/(W+Si) en las capas. Esta característica se puede explicar asumiendo que los átomos de wolframio, debido a su alta masa, sufren menos cambios aleatorios en sus trayectorias que los átomos de Si en el seno del plasma. Debido a la contribución del silicio y a su carácter altamente poroso, las láminas delgadas $W_xSi_yO_z$ GLAD presentan índices de refracción mucho menores que las láminas delgadas de WO_3, e incluso, que sus homólogos en composición depositados en configuración normal.

Las láminas porosas con la mayor concentración de wolframio (W/(W+Si) = 0.48) presentan, a pesar de su carácter amorfo y de la baja concentración relativa de wolframio, un comportamiento electrocrómico relevante. Los valores obtenidos para estos sistemas de eficiencia de coloración CE = 36.65 cm^2/C, coeficientes de difusión en el rango de 1.2-16.0 10^{-9} cm^2/s y su completa reversibilidad a largo plazo, hacen de este material un buen candidato para ser incorporado en dispositivos electrocrómicos. A pesar de que en la literatura se han reportado recubrimientos más eficientes basados en WO_3 (21, 44, 59-61), pensamos que la estabilidad que le confiere al sistema la presencia de estructuras de enlace Si-O y los bajos índices de refracción de estos recubrimientos en el estado incoloro son características que hacen a estos óxidos mixtos muy interesantes para aplicaciones ópticas y electrocrómicas. Además, la compatibilidad de los procesos de *magnetron sputtering* con sustratos flexibles, termosensibles y la posibilidad de ser implementado en procesos en continuo *roll to roll*, hace del proceso descrito un buen candidato para la fabricación industrial de componentes para dispositivos electrocrómicos.

4.6. Bibliografía

(1) Granqvist, C. G. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2000**, *60*, 201-262.

(2) Granqvist, C. G. *Sol. State Ionics* **1994**, *70/71*, 678-685.

(3) Dautremont Smith, W. C. *Displays* **1982**, *3*, 3-21.

(4) Faughnan, B. W.; Crandall, R. S.; Heyman, H. M. *RCA Rev.* **1975**, *36*, 177.

(5) Zhang, J.; Tu, J. P.; Xia, X. I. N.; Qiao, Y.; Lu, Y. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2009**, *93*, 1840-1845.

(6) Shang, H.; White, M. H.; Guarini, K. W.; Solomon, P.; Cartier, E.; McFeely, F. R.; Yurkas, J. J.; Lee, W. C. *Appl. Phys. Letters* **2001**, *78*, 3139.

(7) Granqvist, C. G. *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1789-1803.

(8) Granqvist, C. G. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2007**, *91*, 1529-1598.

(9) Kraft, A.; Rottmann, M. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2009**, *93*, 2088-2092.

(10) Wu, W. T.; Liao, W. P.; Chen, J. S.; Wu, J. J. *Chem. Phys. Chem.* **2010**, *11*, 3306-3312.

(11) Parka, S. Y.; Leeb, J. M.; Noh, C.; Son, S. U. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 7959-7964.

(12) Wang, J.; Khoo, E.; Lee, P. S.; Ma, J. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 9655-9658.

(13) Brezesinski, T.; Fattakhova-Rohlfing, D.; Sallard, S.; Antonietti, M.; Smarsly, B. M. *Small* **2006**, *10*, 1203-1211.

(14) Gillaspie, D. T.; Tenent, R. C.; Dillon, A. C. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 9585-9592.

(15) Hare Krishna, K.; Hussain, O. M.; Julien, C. M. *Appl. Phys. A* **2010**, *99*, 921-929.

(16) Azens, A.; Avendaño, E.; Backholm, J.; Berggren, L.; Gustavsson, G.; Karmhag, R.; Niklasson, G. A.; Roos, A.; Granqvist, C. G. *Mater. Sci. Eng. B* **2005**, *119*, 214-223.

(17) Saygin-Hinczewski, D.; Hinczewski, M.; Sorar, I.; Tepehan, F. Z.; Tepehan, G. G. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2008**, *92*, 821-829.

(18) Valyukh, I.; Green, S.; Arwin, H.; Niklasson, G. A.; Wackelgard, E.; Granqvist, C. G. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2010**, *94*, 724-732.

(19) González-Borrero, P. P.; Sato, F.; Medina, A. N.; Baesso, M. L.; Bento, A. C.; Baldissera, G.; Persson, C.; Niklasson, G. A.; Granqvist, C. G.; Ferreira da Silva, A. *Appl. Phys. Letters* **2010**, *96*, 061909.

(20) Sallard, S.; Brezesinski, T.; Smarsly, B. M. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 7200-7206.

(21) Soliman, H. M. A.; Kashyout, A. B.; El Nouby, M. S.; Abosehly, A. M. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **2010**, *21*, 1313-1321.

(22) Patel, K. J.; Panchal, C. J.; Desai, M. S.; Mehta, P. K. *Mater. Chem. Phys.* **2010**, *124*, 884-890.

(23) Washizu, E.; Yamamoto, A.; Abe, Y.; Kawamura, M.; Sasaki, K. *Sol. State Ionics* **2003**, *165*, 175-180.

(24) Deepa, M.; Srivastava, A. K.; Sharma, S. N.; Govind, H. P.; Shivaprasad, S. M. *Appl. Surf. Sci.* **2008**, *254*, 2342-2352.

(25) Marcel, C.; Tarascon, J. M. *Sol. State Ionics* **2001**, *143*, 89-101.

(26) Liao, C. C.; Chen, F. R.; Kai, J. J. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2007**, *91*, 1282-1288.

(27) Deepa, M.; Srivastava, A. K.; Agnihotry, S. A. *Acta Materalia* **2006**, *54*, 4583-4595.

(28) Lin, Y. S.; Wu, S. S.; Tsai, T. H. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2010**, *94*, 2283-2291.

(29) Deniz, D.; Lad, R. J. *J. Vac. Sci. Technol.* **2011**, *A 29*, 011020-011026.

(30) Deniz, D.; Frankel, D. J.; Lad, R. J. *Thin Sol. Films* **2010**, *518*, 4095-4099.

(31) González-García, L.; Barranco, A.; Muñoz-Páez, A.; González-Elipe, A. R.; García-Gutiérrez, M. C.; Hernández, J. J.; Rueda, D. R.; Ezquerra, T. A.; Babonneau, D. *Chem. Phys. Chem.* **2010**, *11*, 2205-2208.

(32) González-García, L.; Lozano, G.; Barranco, A.; Mínguez, H.; González-Elipe, A. R. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 6408-6412.

(33) Le Bellac, D.; Azens, A.; Granqvist, C. G. *Appl. Phys. Lett.* **1995**, *66*, 1715-1716.

(34) Wang, X.; Sakai, G.; Shimanoe, K.; Miura, N.; Yamazoe, N. *Sensor. Actuator. B-Chem.* **1997**, *45*, 141-146.

(35) Klisch, M. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **1998**, *12*, 21-33.

(36) Dhanasankar, M; Purushothaman, K. K.; Muralidharan, G. *Mater. Res. Bull.* **2010**, *45*, 542-545.

(37) Nah, Y. C.; Ghicov, A.; Kim, D.; Berger, S.; Schmuki, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16154-16155.

(38) Kirchgeorg, R.; Berger, S.; Schmuki, P. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 1000-1002.

(39) Bonnet, J. P.; Onillo, M.; Perrin, J. *Mat. Chem.* **1979**, *4*, 7-16.

(40) Kittel C. *Introduction to Solid State Physics 8 ed.*; John Wiley & Sons: New York, **2004**.

(41) http://max-planck-institut-fuer-plasmaphysik.software.informer.com/

(42) Barranco, A.; Yubero, F.; Cotrino, J.; Espinós, J. P.; Benítez, J.; Rojas, T. C.; Allain, J.; Girardeau, T.; Riviere, J. P.; González-Elipe, A. R. *Thin Sol. Films* **2001**, *296*, 9-15.

(43) Deepa, M.; Singh, P.; Sharma, S. N.; Agnihotry, S. A. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2006**, *90*, 2665-2682.

(44) Ivanova, T.; Gesheva, K. A.; Popkirov, G.; Ganchev, M.; Tzvetkova, E. *Mater. Sci. Eng. B-Solid* **2005**, *119*, 232-239.

(45) Lee, S. H.; Cheong, H. M.; Tracy, C. E.; Mascarenhas, A.; Czanderna, A. W.; Deb, S. K. *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *75*, 1541-1543.

(46) Balaji, S.; Djaoued, Y.; Albert, A. S.; Ferguson, R. Z.; Brüning, R. *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 1381-1389.

(47) Díaz-Reyes, J.; Delgado-Macuil, R. J.; Dorantes-García, V.; Pérez-Benítez, A.; Balderas-López, J. A.; Ariza-Ortega, J. A. *Mater. Sci. Eng. B-Solid* **2010**, *174*, 182-186.

(48) Balaji, S.; Djaoued, Y.; Albert, A. S.; Bruning, R.; Beaudoin, N.; Robichaud, J. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 3940-3948.

(49) Zhang, J.; Tu, J. P.; Xia, X. H.; Qiao, Y.; Lu, Y. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2009**, *93*, 1840-1845.

(50) Charton, P.; Gengembre, L.; Armand, P. *J. Sol. State Chem.* **2002**, *168*, 175-183.

(51) Avendaño, E.; Berggren, L.; Niklasson, G. A.; Granqvist, C. G.; Azens, A. *Thin Sol. Films* **2006**, *496*, 30-36.

(52) Khyzhun, O. Y.; Solonin Y. M.; Dobrovolsky V. D. *J. Alloy. Compd.* **2000**, *305*, 1-6.

(53) Leftheriotis, G.; Papaefthimiou, S.; Yianoulis, P.; Siokou, A. *Thin Sol. Films* **2001**, *384*, 298-306.

(54) Mejías, J. A.; Jiménez, V. M.; Lassaletta, G.; Fernández, A.; Espinós, J. P.; González-Elipe, A. R. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 16255-16262.

(55) Ferrer, J.; Yubero, F.; Mejías, J. A.; García-López, F. J.; González-Elipe, A. R. *J. Appl. Phys.* **2007**, *102*, 084112-08419.

(56) Gracia, F.; Yubero, F.; Holgado, J. P.; Espinós, J. P.; González-Elipe, A. R.; Girardeau, T. *Thin Sol. Films* **2006**, *500*, 19-26.

(57) Berggren, L.; Gunnar A. L. *Sol. State Ionics* **2003**, *165*, 55-58.

(58) Álvarez, R.; Romero-Gómez, P; Gil-Rostra, J.; Cotrino, J.; Yubero, F.; Palmero, A.; González-Elipe, A. R. *J. Applied Phys.* **2010**, *108*, 064316-064327.

(59) Agnihotry, S. A. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2006**, *90*, 15-24.

(60) Avellaneda, C. O.; Bulhoes, L. O. S. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2006**, *90*, 395-401.

(61) Tsirlina, G.A.; Miecznikowski K.; Kulesza P. J.; Borzenko M. I.; Gavrilov A. N.; Plyasova L. M.; Molina I. Y. *Sol. State Ionics* **2005**, *176*, 1681-1686.

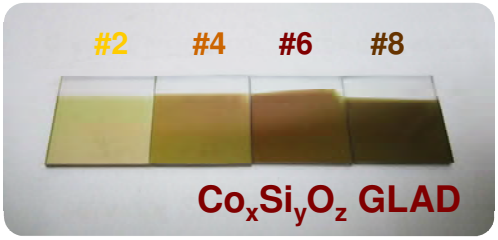
(62) Lee, S. H.; Deshpande, R.; Parilla, P. A.; Jones, K. M.; To, B.; Mahan, A. H; Dillon, A. C. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 763-766.

(63) Brett, M. J.; Hawkeye, M. M. *Science* **2008**, *319*, 1192-1193.

(64) Aspnes, D. E. *Thin Sol. Films* **1982**, *89*, 249-262.

(65) Avendaño, E.; Berggren, L.; Niklasson, G. A.; Granqvist, C. G.; Azens, A. *Thin Sol. Films* **2006**, *496*, 30-36.

Capítulo 5.- Control de las propiedades ópticas y electrocrómicas de láminas delgadas de $Co_xSi_yO_z$ preparadas por *magnetron sputtering* en geometría rasante



En este capítulo se describe la síntesis y caracterización de láminas delgadas amorfas de óxidos mixtos $Co_xSi_yO_z$, depositadas mediante magnetron sputtering a partir de un único cátodo. Mediante el uso de técnicas de deposición en geometría de ángulo rasante (GLAD) se han obtenido recubrimientos porosos con propiedades electrocrómicas singulares. El comportamiento electrocrómico en solución acuosa alcalina de estos óxidos mixtos depende de su contenido en cobalto y se caracteriza por su reversibilidad, alta eficiencia de coloración y bajos tiempos de respuesta. Una característica relevante de estos recubrimientos electrocrómicos es que, para espesores similares, la intensidad y el rango de variación que experimentan en la transmitancia a lo largo del proceso redox puede ajustarse modificando la estequiometría de los mismos. Esta cualidad nos proporciona un método preciso y eficaz para controlar los cambios de coloración y propiedades ópticas de estos sistemas electrocrómicos.

5.1. Introducción

Durante los últimos años, la investigación sobre recubrimientos electrocrómicos ha hecho posible el desarrollo de aplicaciones prácticas como *displays*, ventanas inteligentes o filtros ópticos variables (1, 2). Como ya hemos descrito en el capítulo anterior, probablemente el sistema más popular para la fabricación de dispositivos electrocrómicos sobre sustratos transparentes, con el propósito de controlar su transmitancia y color, consiste en sistemas basados en láminas delgadas de WO_3 como capa activa (transparente-azul) y NiO como contra-electrodo (3). Para otras aplicaciones, y en particular, si es necesaria una amplia paleta de colores, se han estudiado otras alternativas basadas en diversos óxidos de metales de transición (4, 5) y, más recientemente, en compuestos orgánicos (6, 7). Los óxidos de cobalto y su aplicación como sistemas electrocrómicos se han estudiado desde hace más de dos décadas. Así mismo, se han reportado otras aplicaciones relacionadas

con el comportamiento electroquímico de los óxidos de cobalto como super-condensadores o sensores de oxígeno (8-10). Cuando estos óxidos actúan como sistemas electrocrómicos el cambio de color oscila entre tonos amarillo-marrón claro, marrón oscuro y gris (11-13). La variación de color observada se atribuye a procesos redox que pueden describirse esquemáticamente como $CoO_x + OH^- \rightarrow CoO_xOH + e^-$ (1, 14, 15), y que implican la oxidación de los cationes de cobalto junto con la incorporación de grupos OH^- en la estructura del óxido. Un dispositivo electrocrómico basado en óxidos de cobalto consiste, básicamente, en una lámina delgada activa de CoO_x depositada sobre un sustrato conductor (metal, ITO, ZAO, etc.), un contra-electrodo y un electrolito con una concentración relativamente alta de aniones (por lo general OH^-), que se incorporarán de forma reversible a la estructura del óxido durante el ciclo redox. Es evidente que para un comportamiento óptimo del dispositivo, es conveniente que la incorporación del anión a la capa activa se realice de forma rápida y reversible. La optimización del rendimiento de dispositivos electrocrómicos requiere, entre otras condiciones, de modificaciones que conllevan mejoras en la velocidad de respuesta y eficiencia de los mismos, favoreciendo procesos como la difusión iónica en la estructura del recubrimiento. Los sistemas electrocrómicos basados en materiales activos con alta porosidad cumplen con estos requisitos y han propiciado el desarrollo de una gran variedad de óxidos CoO_x nano-estructurados (16-18).

Los óxidos de cobalto en forma de lámina delgada pueden prepararse mediante técnicas químicas por vía húmeda tipo sol-gel o métodos electroquímicos (19-22). Las técnicas PVD, y en concreto *magnetron sputtering*, que se utilizan frecuentemente para el procesado de láminas delgadas de WO_3 (1, 2, 23), también se han empleado con éxito para la obtención de recubrimientos de óxidos CoO_x electrocrómicos (11, 24, 25). Como ya hemos comentado en capítulos anteriores, las técnicas de deposición por MS presentan importantes ventajas para la obtención de este tipo de sistemas. Se trata de un proceso en una sola etapa, no hay subproductos o

residuos de fabricación, es fácilmente escalable a nivel industrial y, por tratarse de un proceso a temperatura ambiente, permite depositar láminas delgadas sobre sustratos poliméricos o termosensibles. En cambio, la limitación principal de la técnica de MS para la obtención de recubrimientos electrocrómicos es la alta compacidad de los materiales depositados. Como ya hemos indicado, esta característica dificulta la difusión del electrolito en el interior del depósito de óxido y, como consecuencia, reduce la velocidad de respuesta del dispositivo electrocrómico (26-28). Al igual que se propuso en el capítulo anterior para los óxidos mixtos $W_xSi_yO_z$, una manera de superar esta limitación es depositar estos materiales en configuración GLAD, es decir, situando los sustratos en ángulo rasante con respecto a la normal del blanco de *sputtering*. Las láminas delgadas preparadas en configuración GLAD se caracterizan por una estructura columnar con una alta porosidad consistente en micro y meso-poros, que se extienden desde la superficie del recubrimiento hasta la interfase con el sustrato (26, 27). Tal como ha quedado demostrado en el Capítulo 4 (28), la microestructura generada mediante técnicas de MS en configuración GLAD, favorece de forma significativa la difusión en el interior del recubrimiento electrocrómico de las especies iónicas del electrolito, mejorando así de forma evidente su eficacia. Al igual que constatamos para el caso de los recubrimientos electrocrómicos basados en óxidos de wolframio o sus derivados, según nuestro conocimiento, esta técnica no ha sido descrita en la literatura como vía alternativa de síntesis y mejora de las propiedades de los recubrimientos electrocrómicos de CoO_x.

En este capítulo describiremos un método de preparación de óxidos mixtos $Co_xSi_yO_z$ mediante *magnetron sputtering* reactivo en configuración normal y rasante (GLAD), profundizando y completando la caracterización química y estructural que ya se ha explicado con cierto detalle, en el Capítulo 2 para recubrimientos compactos de $Co_xSi_yO_z$ (29). Esta caracterización inicial nos servirá de guía para el estudio de una serie de láminas delgadas de óxidos mixtos $Co_xSi_yO_z$ GLAD con diferente estequiometría y microestructura, con el objetivo de establecer correlaciones entre sus

características químicas, estructurales y su comportamiento electrocrómico. Los resultados obtenidos han mostrado que las láminas sintetizadas cumplen con los requerimientos de alta porosidad ya indicados y que son necesarios para una respuesta electrocrómica eficiente. El control de la composición y microestructura de los recubrimientos ha resultado ser una herramienta muy versátil para modificar sus propiedades ópticas (índice de refracción y coeficientes de absorción) lo que ha permitido, a su vez, modular los límites de variación de la transmitancia del sistema electrocrómico sin afectar de forma significativa a su rendimiento.

5.2. Experimental

5.2.1. Preparación de láminas delgadas

Las láminas delgadas de $Co_xSi_yO_z$ se han preparado mediante técnicas de *magnetron sputtering* reactivo utilizando un disco metálico de silicio (Testbourne Ltd. Si-p 99.999%) de 50 mm de diámetro sobre el que se dispuso axialmente un número variable de tiras de cobalto (GoodFellow 99.95%). La anchura de las tiras fue de 1.5 mm. La distancia entre el blanco y el portamuestras fue de 10 cm. El crecimiento de las láminas delgadas se realizó en configuración normal, es decir situando los sustratos paralelos al blanco, o bien en geometría rasante (GLAD) con un ángulo de 80º entre las normales del blanco y el sustrato. Las muestras se prepararon usando blancos compuestos Si-Co con 1, 3 y 6 tiras de cobalto para las muestras en configuración normal y 2, 4, 6 y 8 tiras de cobalto para las muestras en configuración GLAD. La presión de la cámara durante la deposición se mantuvo constante en 5.0 10^{-3} mbar. La potencia aplicada fue, en todos los casos, de 100 W (frecuencia 80 KHz, ciclo de trabajo del 40%). El gas de proceso consistió en mezclas O_2/Ar con diferentes relaciones de flujo. Los recubrimientos se depositaron a temperatura ambiente sobre sustratos de silicio e ITO. Los detalles experimentales relativos a la deposición de óxidos mixtos mediante técnicas de MS reactivo con blancos compuestos Si-M se

encuentran recogidos en el Capítulo 2, sección 2.2.1. Las muestras se nombrarán a lo largo del capítulo con la notación habitual indicada en ese apartado. Las muestras preparadas en configuración GLAD se designarán de acuerdo con la notación Con-Φ_{O2}/Φ_{Ar} GLAD.

5.2.2. Caracterización de láminas delgadas

La caracterización de la microestructura, distribución elemental en profundidad, estructura de enlace, características químicas superficiales y propiedades ópticas se llevó a cabo mediante técnicas SEM, RBS, FTIR, XPS y UV-vis, con los equipos y condiciones de medida ya descritos en la sección 2.2.2 del Capítulo 2.

5.2.3. Ensayos electrocrómicos

Las medidas electroquímicas se realizaron mediante el dispositivo experimental descrito en el Capítulo 4, apartado 4.2.3. En todos los experimentos el electrolito fue una disolución (recientemente preparada y purgada mediante N_2) de KOH 0.1 M (Meck p.a.) en agua ultra pura (Millipore Direct-Q sistem, > 18 MΩ cm).

5.3. Discusión de resultados

5.3.1. Láminas delgadas $Co_xSi_yO_z$ preparadas en configuración normal

Siguiendo la misma tendencia general descrita en capítulos anteriores para sistemas $M_xSi_yO_z$, la relación Co/(Co+Si) de los recubrimientos de óxidos mixtos $Co_xSi_yO_z$ depositados aumenta conforme lo hace el número de tiras de cobalto que conforman el blanco compuesto Si-Co. Los porcentajes de estos elementos, la relación Co/(Co+Si) en la lámina (determinados por técnicas de RBS), así como su índice de refracción (obtenido mediante ajuste y simulación de sus espectros UV-vis según formalismos de Cauchy (30)), se recogen en la Tabla 5.1. Los resultados obtenidos muestran una variación de la relación Co/(Co+Si) desde valores de 0.20 para la muestra Co1-0.1, hasta

0.91 para la muestra Co6-0.1. Estos resultados son similares a los obtenidos por cuantificación elemental en superficie mediante XPS, lo que indica que el cobalto y el silicio se encuentran uniformemente repartidos a lo largo del espesor del recubrimiento, sin fenómenos de segregación superficial significativos. Así mismo, estos datos confirman que es posible tener un buen control de la composición de los recubrimientos de $Co_xSi_yO_z$ mediante el uso de blancos compuestos Si-Co.

Tabla 5.1. *Composición e índice de refracción de las muestras $Co_xSi_yO_z$ depositadas en configuración normal.*

Muestra	Si	Co	Co/(Co+Si)	n(@550nm)
Co1-0.1	0.19	0.05	0.20	1.51
Co3-0.1	0.11	0.16	0.59	1.76
Co3-0.05	0.08	0.17	0.68	1.95
Co6-0.1	0.03	0.29	0.91	2.35

Los cambios en la relación atómica Co/(Co+Si) de los recubrimientos conllevan también modificaciones en el estado de oxidación del cobalto. La Figura 5.1 muestra los espectros normalizados de fotoemisión correspondientes al nivel Co 2p para las muestras Co1-0.1, Co3-0.1 y Co6-0.1. La forma del espectro y la energía de ligadura del pico principal Co $2p_{3/2}$ (783 eV) se corresponden con las esperadas para este elemento en forma de catión Co^{n+} (31, 32). Por otra parte, el descenso de la intensidad del pico satélite observado a 787 eV para las muestras Co1-0.1 y Co3-0.1 y que llega a ser prácticamente inapreciable para la muestra Co6-0.1, indica claramente la presencia de iones Co^{2+} en las dos primeras muestras, mientras que las especies de Co^{3+} son mayoritarias para la muestra Co6-0.1, es decir, para altas concentraciones de Co (31, 32). Como hemos visto en el Capítulo 2, esta evolución también ha sido confirmada por espectroscopía XAS y se ha relacionado con la alta estabilidad de los cationes de Co^{2+} en entornos de óxido de silicio.

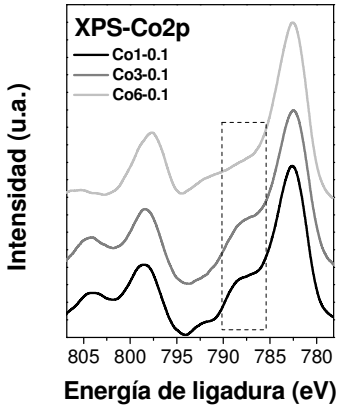


Figura 5.1. *Espectros de XPS normalizados para el nivel Co 2p de una serie de muestras de láminas delgadas de óxidos mixtos $Co_xSi_yO_z$.*

La Figura 5.2 (izquierda) recoge una serie de espectros de FTIR correspondientes a láminas delgadas de $Co_xSi_yO_z$ preparadas en geometría normal bajo diferentes condiciones experimentales. Los espectros de FTIR de la muestra de SiO_2 (incluida como referencia) y de la muestra Co1-0.1 se caracterizan por una intensa banda a 1070 cm^{-1} que se atribuye a la vibración *streching* Si-O-Si de la matriz de SiO_2 (33, 34). A medida que aumenta el contenido en cobalto en las muestras, se produce un ensanchamiento y desplazamiento gradual de este pico hacia números de ondas menores con respecto a la banda principal del SiO_2. La serie evoluciona de forma uniforme hasta la muestra Co3-0.05 caracterizada por una banda extensa, centrada en 940 cm^{-1}, que confirma la formación progresiva de estructuras de enlace Si-O-Si(Co), Si-O-Co y Co-O-Co(Si) conforme aumenta la concentración de Co en la matriz. Esta tendencia es consistente con la observada para otros sistemas de óxidos mixtos $M_xSi_yO_z$. Es interesante indicar que, para la muestra con el mayor contenido en Co (Co6-0.1), es posible observar una serie de bandas situadas entre 500 y 600 cm^{-1} (no mostrada aquí) que, de acuerdo con la bibliografía (35-38), se atribuyen a la formación de la espinela de cobalto Co_3O_4. Esto significa que las muestras descritas con una mayor relación

Co/(Co+Si) son prácticamente equivalentes a óxidos de cobalto amorfos con estructura espinela. Otros autores, han obtenido conclusiones similares con sistemas de óxidos mixtos $Co(Si\text{-}Al)O_x$ preparados mediante rutas químicas por vía húmeda (36).

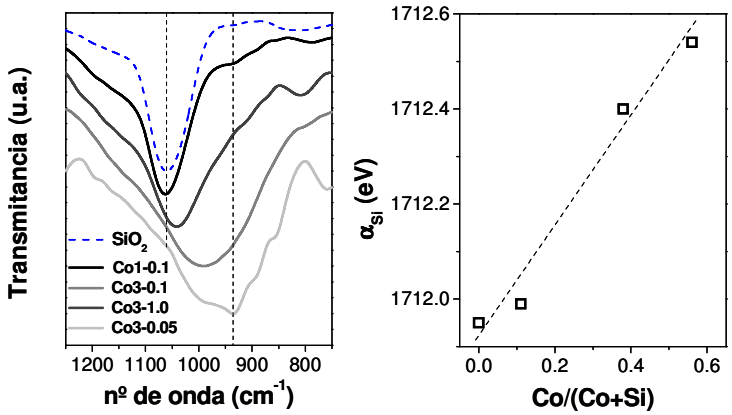


Figura 5.2. *(Izquierda) Espectros FTIR de las muestras de $Co_xSi_yO_z$ indicadas. (Derecha) Parámetro Auger del silicio (α_{Si}) para las muestras $Co_xSi_yO_z$ estudiadas en función de su contenido en Co.*

Como hemos visto en otros capítulos, una herramienta adicional para el estudio de la evolución del entorno local del Si, en función del contenido en cobalto del óxido mixto, es su parámetro Auger (ver Figura 5.2 (derecha)) (39-43). La evolución de este parámetro con el contenido de catión metálico para óxidos mixtos $M_xSi_yO_z$ se ha descrito, de forma general, en el Capítulo 2 de esta memoria. La tendencia concreta observada para los óxidos mixtos de $Co_xSi_yO_z$, indica que el entorno de Si se modifica de forma gradual con el contenido en Co, lo que descarta la presencia de agregados o *clusters* de CoO_x o SiO_2 en los recubrimientos estudiados. De igual forma, el análisis de las propiedades ópticas de las láminas nos muestra un comportamiento similar. Así, el índice de refracción de los óxidos mixtos sintetizados aumenta de forma progresiva conforme lo hace su contenido en cobalto (ver Figura 5.5). Estos resultados, junto con el estudio anterior mediante FTIR, confirman, una

vez más, la naturaleza de disolución sólida de las muestras estudiadas, consistente en una estructura amorfa y homogénea de cationes de Si y Co en un red de oxígeno común.

5.3.2. Láminas delgadas $Co_xSi_yO_z$ preparadas en configuración GLAD

La Tabla 5.2 recoge la cuantificación elemental en profundidad por RBS de los cationes Si y Co, así como la relación Co/(Co+Si) obtenida para muestras de láminas delgadas de óxidos mixtos $Co_xSi_yO_z$ depositados en geometría rasante. Como se puede apreciar, la estequiometría de las muestras obtenidas en configuración GLAD es ligeramente distinta a la recogida en la Tabla 5.1 para muestras depositadas en configuración normal. A pesar de que las series de muestras no están depositadas a partir de blancos con el mismo número de tiras de cobalto, se puede estimar que el contenido en cobalto es ligeramente inferior en geometría rasante. La caracterización química y estructural de estas láminas delgadas (es decir, su caracterización por XPS y FTIR) es similar a la ya reportada para láminas compactas, lo que confirma que, a nivel local y para una misma estequiometría, la distribución de Si y Co es idéntica para las dos geometrías de deposición.

Tabla 5.2. *Composición, índice de refracción y ángulo de inclinación de las columnas (con respecto a la normal del sustrato) de muestras $Co_xSi_yO_z$ depositadas en configuración GLAD.*

Muestra	Si	Co	Co/(Co+Si)	n(@550nm)	Ángulo (º)
Co2-0.1 GLAD	0.16	0.08	0.33	1.54	16
Co4-0.1 GLAD	0.10	0.17	0.62	1.62	21
Co6-0.1 GLAD	0.05	0.24	0.81	1.77	24
Co8-0.1 GLAD	0.03	0.27	0.90	1.96	27

La Figura 5.3 contiene un conjunto de microfotografías SEM correspondientes a muestras depositadas en configuración GLAD con un número creciente de tiras de Co en el blanco compuesto Si-Co. La figura pone en evidencia que esta geometría de deposición genera recubrimientos

estructurados formados por nano-columnas inclinadas. Tal como se puede apreciar en la Tabla 5.2, el ángulo de las columnas con respecto a la normal del sustrato aumenta conforme lo hace el contenido en Co de la lámina delgada. La explicación de este fenómeno, y la causa de las diferencias en la estequiometría observadas para los recubrimientos en función de la geometría de deposición, es la misma que la ya descrita en el Capítulo 4, sección 4.3.3. (28) para láminas delgadas de óxidos mixtos $W_xSi_yO_z$ GLAD.

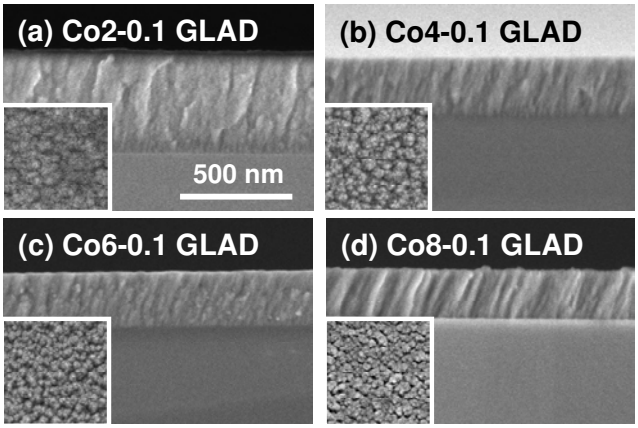


Figura 5.3. *Microfotografías SEM en sección transversal de muestras de óxidos mixtos $Co_xSi_yO_z$ depositados en geometría GLAD. Las imágenes insertadas se corresponden con microfotografías SEM en superficie de las mismas muestras.*

Por simple inspección visual, y tal como ponen de manifiesto los espectros de transmitancia UV-vis recogidos en la Figura 5.4, las muestras sintetizadas presentaron una coloración que se caracteriza por una intensa, extensa y progresiva banda de absorción centrada en torno a longitudes de onda de ~600 nm, y que aumenta de intensidad conforme lo hace el contenido en Co de los recubrimientos (es necesario indicar que las oscilaciones que se aprecian en el espectro se deben a fenómenos de interferencia y no a procesos de absorción localizada).

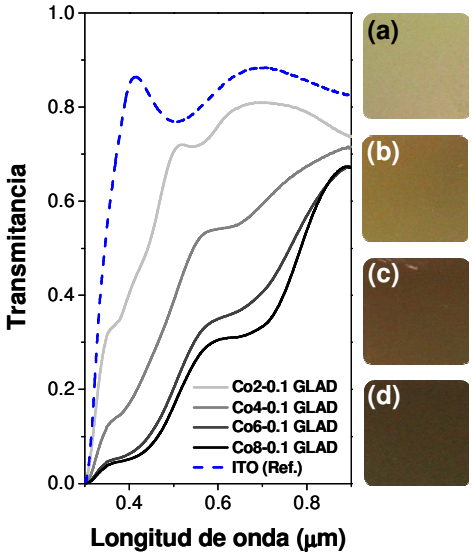


Figura 5.4. *Espectros de transmitancia UV-vis para una serie de muestras de óxidos mixtos $Co_xSi_yO_x$ GLAD. Las imágenes insertadas se corresponden con fotografías de estas láminas delgadas (~250 nm de espesor) depositadas sobre ITO: (a) Co2-0.1 GLAD, (b) Co4-0.1 GLAD, (c) Co6-0.1 GLAD y (d) Co8-0.1 GLAD.*

Las Figuras 5.5 (a) y (b) recogen la dependencia del índice de refracción y el coeficiente de absorción con la longitud de onda de las muestras estudiadas. Al igual que para la serie obtenida en configuración normal, estos valores se han obtenido a partir del análisis y simulación de los espectros UV-vis, en los modos de transmitancia y reflectancia, de las muestras según formalismos de Cauchy (30). Es evidente que, tanto el índice de refracción como el coeficiente de absorción aumentan conforme lo hace la relación Co/(Co+Si) en los recubrimientos. Es muy interesante realizar una comparación de los índices de refracción a 550 nm (n(@550 nm)) de las láminas de óxidos mixtos $Co_xSi_yO_z$ preparadas en configuración normal (Tabla 5.1) y rasante GLAD (Tabla 5.2). La Figura 5.5 (c) contiene una representación de estas dos series de datos. Se puede apreciar cómo los valores del índice de refracción de las muestras preparadas en configuración GLAD son significativamente menores que los de las muestras preparadas en

configuración normal. Este hecho es coherente con la porosidad creciente de las nano-estructuras columnares observadas en las microfotografías SEM de la Figura 5.3.

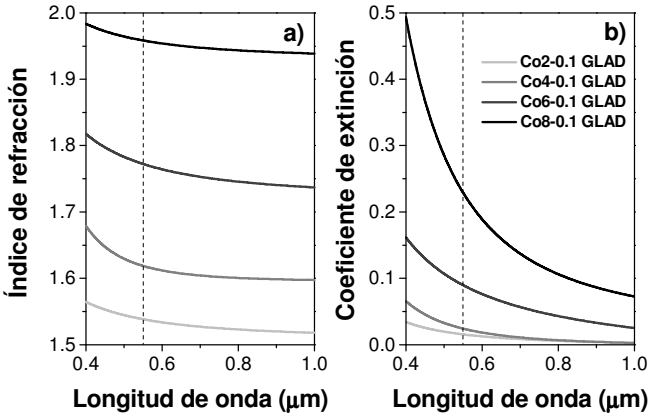


Figura 5.5 a) b). *Caracterización óptica de la serie de láminas delgadas de óxidos mixtos $Co_xSi_yO_z$ GLAD. (a) Índice de refracción frente a la longitud de onda de muestras obtenidas en configuración GLAD, (b) coeficientes de extinción.*

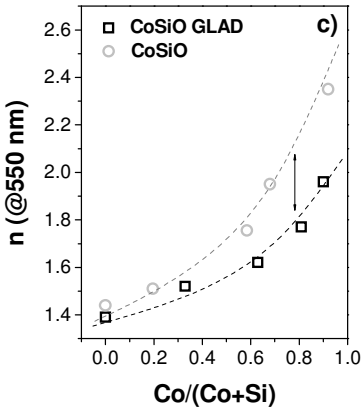


Figura 5.5 c). *Comparación de los índices de refracción n(@550nm) para muestras $Co_xSi_yO_z$ depositadas en configuración normal y GLAD.*

5.3.3. Comportamiento electrocrómico de láminas delgadas $Co_xSi_yO_z$ preparadas en configuración GLAD

La Figura 5.6 muestra un conjunto de resultados relativos a la caracterización del comportamiento electrocrómico de la muestra Co4-0.1 GLAD que, tal como se indica en la Tabla 5.2, presenta una cantidad significativa de Si en su composición (su relación Co/(Co+Si) es de 0.62). Como se ha indicado en la parte experimental, los ensayos electrocrómicos se han realizado utilizando como electrolito una disolución acuosa de KOH al 0.1 M. La Figura 5.6 (a) se corresponde con una serie de voltamperogramas registrados a diferentes velocidades de barrido de potencial (de 25 mV/s a 200 mV/s), en los que es posible apreciar el carácter cíclico del proceso redox asociado al fenómeno electrocrómico. Los espectros de transmitancia UV-vis recogidos en Figura 5.6 (b) se registraron *in situ* durante un ciclo voltamperométrico completo, con velocidades de barrido de 200 mV/s, y evidencian los cambios de transmitancia que experimenta este sistema a lo largo del proceso redox. La variación de la transmitancia entre los estadios extremos de este proceso se puede apreciar visualmente en las fotografías insertadas en la Figura 5.6 (a) tomadas de la muestra polarizada en -0.4 y 0.6 V, respectivamente. Los espectros de XPS del nivel Co 2p de la Figura 5.6 (c) se han registrado *ex situ* sobre muestras tomadas del baño electroquímico en los voltajes extremos del ciclo voltamperométrico. La forma del pico de fotoemisión indica que los cambios de color y transmitancia observados están asociados a cambios en el estado de oxidación de este catión desde Co^{3+}, a potenciales de 0.6 V, a estados reducidos de Co^{2+} para potenciales de -0.4 V (ver la intensidad del pico satélite indicado en la figura). Estas dos situaciones se corresponden con el estado coloreado y parcialmente incoloro del recubrimiento, lo que indica que el desarrollo del color y la variación observada en la transmitancia se debe a una transformación reversible de estados del par redox Co^{2+}// Co^{3+}.

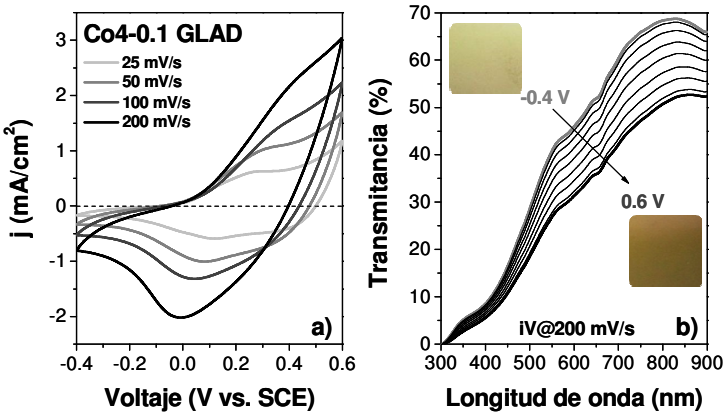


Figura 5.6 a) y b). *Comportamiento electrocrómico de láminas delgadas Co4-0.1 GLAD. (a) Voltamperogramas registrados a diferentes velocidades de barrido. (b) Serie de espectros de transmitancia tomados in situ a diferentes voltajes entre -0.4 y 0.6 V, las fotografías insertadas se corresponden con la muestra ensayada tras aplicar voltajes de -0.4 y 0.6 V respectivamente.*

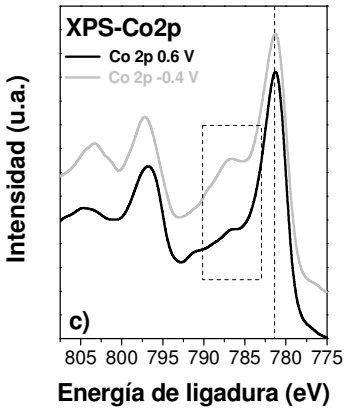


Figura 5.6 c). *Espectros de XPS del nivel Co 2p de la muestra Co4-0.1 GLAD tras polarizar en la celda electroquímica a -0.4 y 0.6 V.*

La reversibilidad del proceso se ha analizado mediante una serie de cronoamperogramas y medidas simultáneas del cambio de la transmitancia de la lámina delgada para longitudes de onda de 650 nm. Los experimentos se desarrollaron durante más de mil ciclos sin cambios apreciables en el color de

las muestras o en la forma de las curvas. Las Figuras 5.7 (a) y (b) recogen 5 ciclos cronoamperométricos y la curva correspondiente al seguimiento *in situ* de la variación de la transmitancia para la muestra Co4-0.1 GLAD.

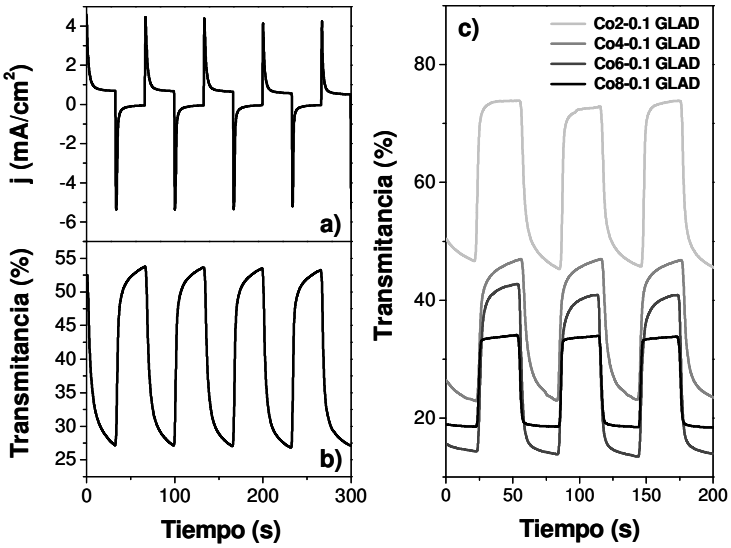


Figura 5.7. *Estudio de la reversibilidad del comportamiento electrocrómico de láminas delgadas de $Co_xSi_yO_z$ GLAD. (a) Conjunto de ciclos cronoamperométricos correspondiente a la muestra Co4-0.1 GLAD, (b) evolución de la transmitancia (en 650 nm) durante estos ciclos. (c) Evolución de la transmitancia (medida en 650 nm) durante tres ciclos cronoamperométricos de los recubrimientos Co2-0.1 GLAD, Co4-0.1 GLAD, Co6-0.1 GLAD y Co8-0.1 GLAD.*

Estos ensayos revelan la rápida velocidad de respuesta electrocrómica de los óxidos mixtos $Co_xSi_yO_z$ GLAD. Para el resto de láminas delgadas ensayadas (ver Figura 5.7 (c)) se puede observar un comportamiento reversible similar que es independiente de su relación Co/(Co+Si). Sin embargo, también se puede observar que la estequiometría del recubrimiento juega un papel fundamental en el intervalo y rango de variación de la transmitancia de las muestras ensayadas a lo largo del ciclo redox. Como se muestra en la Figura 5.7 (c), la transmitancia máxima que proporcionan esta serie de óxidos mixtos $Co_xSi_yO_z$ disminuye conforme aumenta su contenido

en cobalto, siguiendo la misma tendencia que la ya descrita en su caracterización óptica. Podemos indicar que, dado que las muestras son de aproximadamente el mismo espesor (250 nm), esta característica puede ser una vía muy interesante para modular o ajustar el cambio de color y transmitancia de estos sistemas electrocrómicos.

Los parámetros para evaluar la eficiencia de la transformación electrocrómica, es decir, para estimar la movilidad iónica y la intensidad del cambio de color con respecto a la carga intercambiada en el proceso, son el coeficiente de difusión (**D**) y la eficacia de la coloración (**CE**) que, como ya hemos indicado en el capítulo anterior, se definen mediante las ecuaciones **[4.1]** (ecuación de Randles-Sevcik) y **[4.2]** (44, 45):

$$i_p = 2.72\ 10^5\ n^{3/2}\ \mathbf{D}^{1/2}\ C_o \upsilon^{1/2} \qquad \textbf{[4.1]}$$

$$\mathbf{CE} = \log (T_b/T_c)/q \qquad \textbf{[4.2]}$$

donde i_p = densidad de corriente (A/cm^2), n = número de electrones involucrados en el proceso redox, **D** = coeficiente de difusión (cm^2/s), C_o = concentración del catión en mol/cm^3, υ = velocidad de barrido (V/s), T_b y T_c son la transmitancia en el estado incoloro y coloreado respectivamente y q = densidad de carga (C/cm^2).

Los valores calculados de los parámetros D y CE para las láminas delgadas de óxidos mixtos $Co_xSi_yO_z$ GLAD se recogen en la Figura 5.8. El coeficiente de difusión (D) se ha representado en función de la velocidad de barrido (υ). Los valores obtenidos (Figura 5.8 (b)) se encuentran dentro del rango reportado en la literatura para láminas delgadas de CoO_x (45). La figura pone en evidencia que la acción combinada de las altas concentraciones de silicio en la estructura amorfa Co-O-Si, y la menor porosidad de las muestras Co2-0.1 GLAD y Co4-0.1 GLAD afectan a la capacidad de difusión del contra-ión en el seno del recubrimiento.

Los valores de la eficiencia de la coloración (CE) recogidos en la Figura 5.8 (b) son también del orden de los encontrados en la bibliografía para óxidos

CoO_x puros (46) y muestran una disminución significativa de este parámetro para los recubrimientos con mayores relaciones Co/(Co+Si). La Figura 5.8 (b) recoge también el valor de este coeficiente ponderado por la fracción de cobalto presente en la muestra. Ambas series siguen la misma tendencia, mostrando que para menores concentraciones de cobalto la eficiencia de la coloración de los sistemas $Co_xSi_yO_z$ GLAD es mayor. Así, podemos concluir que la dilución de Co en la red amorfa de silicio y oxígeno mejora el comportamiento electrocrómico del conjunto.

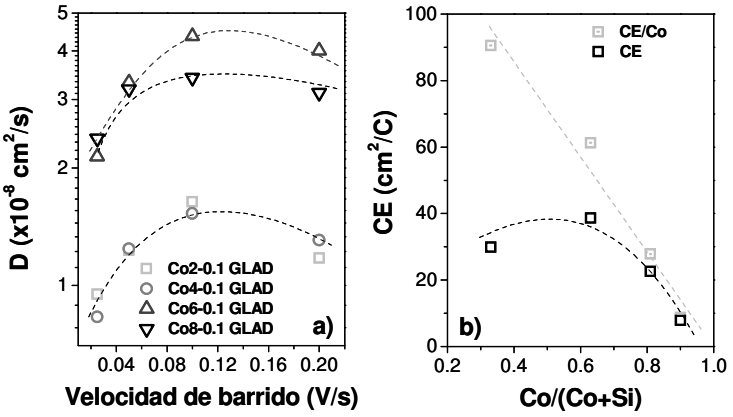


Figura 5.8. *(a) Representación del coeficiente de difusión (D) en función de la velocidad de barrido para las muestras indicadas. (b) Representación de la eficacia de la coloración (CE) y CE/Co en función de la relación Co/(Co+Si) de los recubrimientos ensayados.*

Los resultados anteriores proporcionan algunos indicios sobre la naturaleza de los cambios producidos a lo largo del ciclo electroquímico. En primera aproximación, los mecanismos asociados a la transformación electrocrómica se pueden explicar mediante un proceso redox con cambios en el estado de oxidación del cobalto de Co^{n+} a $Co^{(n+1)+}$ (estado coloreado) y la incorporación de aniones OH^- en la estructura como medio de compensación de carga. Es posible también profundizar un poco más en estos procesos, mediante el análisis de la forma de los voltamperogramas de los sistemas

$Co_xSi_yO_z$ GLAD en función de su relación Co/(Co+Si). La Figura 5.9 muestra los voltamperogramas registrados para las muestras Co2-0.1 GLAD, Co4-0.1 GLAD y Co6-0.1 GLAD a la velocidad de barrido de 25 mV/s. Solamente la forma del voltamperograma de la muestra Co6-0.1 GLAD se asemeja a los descritos en la literatura para láminas delgadas de óxido CoO_x puro (11-13, 45,46).

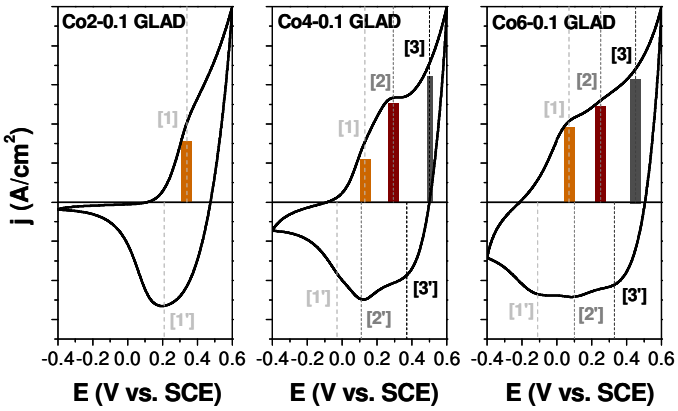


Figura 5.9. *Voltamperogramas cíclicos correspondientes a láminas delgadas de óxidos mixtos $Co_xSi_yO_z$ GLAD con diferentes cantidades relativas de Co, para una velocidad de barrido de 25 mV/s. Las líneas verticales indican la posición de los pares redox recogidos en el texto en las expresiones [5.1], [5.2] y [5.3].*

La primera tendencia observada es que el espectro se ensancha conforme aumenta el contenido en Co de las láminas delgadas. Teniendo en cuenta la evolución del entorno local de estos óxidos mixtos desde estructuras Co-O-Si, para bajas concentraciones de Co, a estructuras Co-O-Co(Si) para las láminas delgadas con contenidos en Co máximos (ver sección 5.3.1), así como la estabilización preferencial de los estados de oxidación Co^{2+} atribuida a las primeras estructuras (entorno O-Si), podemos proponer el siguiente conjunto de reacciones para explicar los procesos redox observados en los voltamperogramas de la Figura 5.9 (todos estos procesos están acompañados por la incorporación reversible de aniones OH^- a los centros redox):

$$\mathbf{Co^{2+}}\text{-O-Si} \rightarrow \mathbf{Co^{3+}}\text{-O-Si(OH}^-\text{)} + e^- \qquad \mathbf{[5.1]}$$

$$\mathbf{Co^{2+}}\text{-O-Co}^{3+}\text{(Si)} \rightarrow \mathbf{Co^{3+}}\text{-O-Co}^{3+}\text{(Si)(OH}^-\text{)} + e^- \qquad \mathbf{[5.2]}$$

$$\mathbf{Co^{3+}}\text{-O-Co}^{3+}\text{(Si)} \rightarrow \mathbf{Co^{4+}}\text{-O-Co}^{3+}\text{(Si)(OH}^-\text{)} + e^- \qquad \mathbf{[5.3]}$$

De acuerdo con esta propuesta, el proceso [5.1] es el predominante para la muestra Co2-0.1 GLAD e implica la oxidación de Co^{2+} a Co^{3+}, permaneciendo las dos especies embebidas en la matriz Si-O (Si-O-Si(Co)). Podemos asumir que, debido al contenido relativamente alto de silicio de las muestras, este proceso redox tendrá lugar a potenciales significativamente mayores que los reportados para óxidos de cobalto puros, y será el proceso predominante debido a la estabilización de estados de Co^{2+} en entornos ricos en Si ya descrita anteriormente. El proceso [5.2] describe la transformación de Co^{2+} a Co^{3+} para la situación en la que la presencia de cobalto en la segunda esfera de coordinación es relevante (estructuras Si-O-Co). Este proceso es el predominante en la muestra Co4-0.1 GLAD. El par redox [5.3] tiene cierta relevancia a potenciales elevados (próximos a la evolución de oxígeno) y para muestras con altos contenidos de cobalto como la muestra Co6-0.1 GLAD. De acuerdo con la literatura sobre sistemas CoO_x (11-15, 45, 46), podemos atribuir estos estados, denominados formalmente como Co^{4+}, a la producción de huecos en la matriz de óxido de cobalto similares a los que se proponen para la estructura de espinela.

5.4. Conclusiones

En este capítulo hemos demostrado que la técnica de *magnetron sputtering* reactivo con blancos compuestos en geometría rasante es adecuada para fabricación de láminas delgadas porosas de óxidos mixtos $Co_xSi_yO_z$ con interesantes propiedades electrocrómicas. Así, se ha explorado el efecto de la estequiometría o la relación Co/(Co+Si) en el rendimiento de los recubrimientos, concluyéndose que éste no se ve afectado, de forma

significativa, por la presencia de silicio. La caracterización mediante FTIR, XAS y XPS (29) de las láminas delgadas demuestra que están compuestas por una solución sólida de cationes Co y Si en una red común de oxígeno y que el cambio de color observado durante el proceso electroquímico se puede atribuir a cambios en el estado de oxidación del cobalto de especies de Co^{n+} a $Co^{(n+1)+}$. Se ha descrito también que los coeficientes de difusión (D) determinados experimentalmente para el anión OH^- son del orden de los reportados para óxidos puros CoO_x, siendo menor para los sistemas con menor concentración de Co, quizás debido a su menor porosidad. En cambio, la eficiencia de la coloración (CE) es mayor conforme lo es el grado de dilución del Co en la matriz de óxido de silicio. La capacidad de sintetizar series de óxidos mixtos de $Co_xSi_yO_z$ GLAD de diferente estequiometría, abre la posibilidad de disponer de recubrimientos electrocrómicos eficaces de transmitancia y respuesta controlada mediante el ajuste de su contenido de Co. Mediante el control de este parámetro y del espesor de las láminas delgadas será posible diseñar sistemas electrocrómicos complejos con cambios de color desde tonos prácticamente incoloros a intensas coloraciones en el estado oxidado. Esta característica, junto con el control del índice de refracción, por el efecto combinado de la presencia de Co y la porosidad de los recubrimientos, abre el camino para el diseño y fabricación “a la carta” de recubrimientos de transmitancia variable para su integración en ventanas inteligentes y otros dispositivos electrocrómicos.

5.5. Bibliografía

(1) Granqvist, C. G. *Adv. Mater*. **2003**, *15*, 1789-1803.

(2) Kraft, A.; Rottmann, M. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2009**, *93*, 2088-2092.

(3) Granqvist, C. G. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2000**, *60*, 201-262.

(4) Gillaspie, D. T.; Tenent, R. C.; Dillon, A. C. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20,* 9585-9592.

(5) Liu, J.; Coleman, J. P. *Mater. Sci. Eng.* **2000**, *A286*, 144-148.

(6) Mortimer, R. J. *Electrochim. Acta* **1999**, *44*, 2971-2981.

(7) Żmija, J.; Małachowski, M. J. *J. Achievement. Mater. Manufac. Eng.* **2011**, *48/1*, 14-23.

(8) Liu, C.; Ritter, J. A.; Popov, B. N. *J. Electrochem. Soc.* **1998**, *145*, 4097-4103.

(9) Liu, H. C.; Yen, S. K. *J. Power Sources* **2007**, *166*, 478-484.

(10) Hamdani, M.; Singh, R. N.; Chartier, P. *Int. J. Electrochem. Sci.* **2010**, *5*, 556-577.

(11) Estrada, W.; Fantini, M. C. A.; de Castro, S. C.; Polo da Fonseca, N. C.; Gorenstein, A. *J. Appl. Phys.* **1993**, *74*, 5835-5842.

(12) Vittal, R.; Gomathi, H.; Prabhakara Rao, G. *J. Electroanal. Chem.* **2001**, *497*, 47-54.

(13) Spataru, N.; Terashima, C.; Tokuhiro, K.; Sutanto, I.; Tryk, D. A.; Park, S. M.; Fujishima, A. *J. Electrochem. Soc.* **2003**, *150*, E337-E341.

(14) Polo da Fonseca, C. N.; De Paoli, M. A.; Gorenstein, A. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **1994**, *33*, 73-81.

(15) Kessler, T.; Visintin, A.; de Chialvo, M. R.; Triaca, W. E.; Arvia, A. J. *J. Electroanal. Chem.* **1989**, *261*, 315-329.

(16) Xia, X. H.; Tu, J. P.; Zhang, J.; Xiang, J. Y.; Wang, X. L.; Zhao, X. B. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2010**, *94*, 386-389.

(17) Xia, X. H.; Tu, J.P.; Zhang, J.; Huang, X. H.; Wang, X. L.; Zhao, X. B. *Electrochim. Acta* **2010**, *55*, 989-994.

(18) Yuan, Y. F.; Xia, X. H.; Wu, J. B.; Gui, J. S.; Chen, Y. B.; Guo, S. Y. *J. Membrane Sci.* **2010**, *364*, 298-303.

(19) Subramanian, M.; Vijayalakshmi, S.; Venkataraj, S.; Jayavel, R. *Thin Sol. Films* **2008**, *516*, 3776-3782.

(20) Shim, H. S.; Shinde, V. R.; Kim, H. J.; Sung, Y. E.; Kim, W. B. *Thin Sol. Films* **2008**, *516*, 8573-8578.

(21) Ozer, N.; Chen, D. G.; Buyuklimanli, T. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **1998**, *52*, 223-230.

(22) Gallant, D.; Pezolet, M.; Simard, S. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 6871-6880.

(23) Marszalek, K. *Thin Sol. Films* **1989**, *175*, 227-233.

(24) Yamamoto, H.; Naito, T.; Terao, M.; Shintani, T. *Thin Sol. Films* **2002**, *411*, 289-297.

(25) Liao, C. L.; Lee, Y. H.; Chang, S. T.; Fung, K. Z. *J. Power Sources* **2006**, *158*, 1379-1385.

(26) González-García, L.; Parra-Barranco, J.; Sánchez-Valencia, J. R.; Barranco, A.; Borrás, A.; González-Elipe, A. R.; García-Gutiérrez, M. C.; Hernández, J. J.; Rueda, D. R.; Ezquerra, T. A. *Nanotechnology* **2012**, *23*, 205701-205711.

(27) González-García, L.; González-Valls, I.; Lira-Cantu, M.; Barranco, A.; Gonzalez-Elipe, A. R. *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 3426-3435.

(28) Gil-Rostra, J.; Cano, M.; Pedrosa, J. M.; Ferrer, F. J.; García-García, F.; Yubero, F.; González-Elipe, A. R. *ACS Appl. Mater. Interf.* **2012**, *22*, 628-638.

(29) Gil-Rostra, J.; Chaboy, J.; Yubero, F.; Vilajoana, A.; González-Elipe, A. R. *ACS Appl. Mater. Interf.* **2013**, *5*, 1967-1976.

(30) Kittel C. *Introduction to Solid State Physics 8 ed.*; John Wiley & Sons: New York, **2004**

(31) Jiménez, V. M.; Fernández, A.; Espinós, J. P.; González-Elipe A. R. *J. Electron Spectros. Rel. Phenom.***1995**, *71*, 61-71.

(32) Jiménez, V. M.; Espinós, J. P.; González-Elipe A. R. *Surf. Interf. Anal.* **1998**, *26*, 62-71.

(33) Barranco, A.; Yubero, F.; Cotrino, J.; Espinós, J. P.; Benítez, J.; Rojas, T. C.; Allain, J.; Girardeau, T.; Riviere, J. P.; González-Elipe, A. R. *Thin Sol. Films* **2001**, *296*, 9-15.

(34) Gracia, F.; Yubero, F.; Holgado, J. P.; Espinós, J. P.; González-Elipe, A. R.; Girardeau, T. *Thin Sol. Films* **2006**, *500*, 19-26.

(35) Bahlawane, N.; Premkumar, P. A.; Feldmann, J.; Kohse-Hoinghaus, K. *Chem. Vapor Deposition* **2007**, *13*, 118-122.

(36) Svegl, F.; Orel, B.; Bukovec, P.; Kalcher, K.; Hutchins, M. G. *J. Electroanal. Chem.* **1996**, *418*, 53-66.

(37) Esposito, S.; Turco, M.; Ramis, G.; Bagnasco, G.; Pernice, P.; Pagliuca, M.; Bevilacqua, C.; Aronne, A. *J. Sol. State Chem.* **2007**, *180*, 3341-3350.

(38) Orgaz, F.; Rawson, H. *J. Non-Cryst. Sol.* **1986**, *82*, 378-390.

(39) Reiche, R.; Yubero, F.; Espinós, J. P.; González-Elipe, A. R. *Surf. Sci.* **2000**, *457*, 199-210.

(40) Wagner, C. D. *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **1975**, *60*, 291-300.

(41) Moretti, G. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1998**, *95*, 95-144.

(42) Jiménez, V. M.; Fernández, A.; Espinós, J. P.; González-Elipe, A. R. *Surf. Sci.* **1996**, *350*, 113-126.

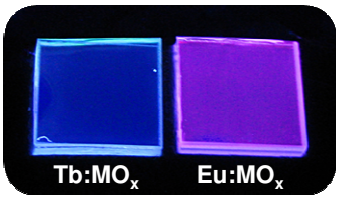
(43) Ferrer, J.; Yubero, F.; Mejías, J. A.; García-López, F. J.; González-Elipe, A. R. *J. Appl. Phys.* **2007**, *102*, 084112-084119.

(44) Soliman, H. M. A.; Kashyout, A. B.; El Nouby, M. S.; Abosehly, A. M. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **2010**, *21*, 1313-1321.

(45) Granqvist, C. G. *Handbook of Inorganic Electrochromic Materials*; Elsevier Science: Amsterdam, **2002**.

(46) Monk, P. M. S.; Mortimer, R. J.; Rosseinsky, D. R. *Electrochromism and Electrochromic Devices*; Cambridge University Press: Cambridge, **2007**.

Capítulo 6.- Técnicas combinadas de *magnetron sputtering* reactivo y descomposición mediante plasma de precursores no volátiles para el crecimiento de láminas delgadas luminiscentes



En este capítulo se describe un nuevo método de preparación de óxidos mixtos en forma de lámina delgada, que combina técnicas tradicionales de magnetron sputtering reactivo con la descomposición activada por plasma de precursores no volátiles sublimados mediante una célula de efusión (R-MS + PD). Como ejemplo de una de las posibles aplicaciones de esta técnica de preparación, se describe la síntesis de láminas delgadas luminiscentes compuestas por un catión de una tierra rara (Tb^{3+}, Eu^{3+}) incorporado en una matriz de un óxido (TiO_2 o SiO_2). La matriz se sintetizó mediante magnetron sputtering reactivo a partir de blancos metálicos de titanio o silicio, mientras que, simultáneamente, la tierra rara se dosificó mediante sublimación de complejos de acetilacetonato del catión correspondiente. El óxido mixto obtenido se ha caracterizado mediante diferentes técnicas, entre las que podemos destacar el estudio de sus propiedades ópticas y fotoluminiscencia en función del tipo de matriz y la concentración de tierra rara en el recubrimiento. Las ventajas de esta nueva técnica de síntesis se ponen de manifiesto en su versatilidad como método de fabricación a medida de materiales luminiscentes complejos.

6.1. Introducción

Muchos de los dispositivos luminiscentes basados en láminas delgadas de óxidos mixtos de tierras raras (RE) se preparan mediante técnicas sol-gel y otras rutas de síntesis que requieren procesos a altas temperaturas que impiden su integración sobre sustratos térmicamente sensibles (1-3). La fabricación de dispositivos que contienen recubrimientos luminiscentes en forma de lámina delgada requiere un estricto control de sus propiedades eléctricas y ópticas, así como de estabilidad química y estequiométrica de los materiales depositados. Este control es especialmente necesario si se pretende la incorporación de dos o más cationes de RE. Mientras que este ajuste es relativamente sencillo cuando se siguen rutas químicas de síntesis, entraña serias dificultades cuando se utilizan métodos de evaporación o técnicas de plasma basadas en

tecnologías de vacío. Así, por ejemplo, la evaporación térmica a partir de óxidos mixtos produce, por lo general, procesos no deseados de evaporación preferencial, que implican variaciones en la velocidad de deposición del componente de menor temperatura de sublimación. El control de la composición de láminas delgadas obtenidas mediante procesos de *magnetron sputtering* (MS) a partir de blancos compuestos, puede estar afectado por la deposición preferente de uno de los componentes. Otra consideración experimental importante, es que, en el caso de que se necesiten fabricar materiales con diferentes relaciones RE/(RE+M), será necesario contar con blancos de varias composiciones. Por último, una restricción adicional asociada la técnica de MS es la inestabilidad química en la atmósfera de algunos blancos de determinadas tierras raras en forma metálica o sus óxidos.

Para hacer frente a estos problemas, se ha desarrollado un nuevo método de síntesis de óxidos mixtos basado en técnicas de *magnetron sputtering* reactivo, mediante el cual se deposita un óxido que actúa como matriz y, de forma simultánea, se lleva a cabo la incorporación controlada en esta matriz de cationes de tierras raras (RE). Para esto último, se induce la descomposición de compuestos metal-orgánicos sublimados en el seno del plasma generado por el propio proceso de MS. El método es compatible con sustratos termosensibles y se puede adaptar a la tecnología e instalaciones ya existentes de MS reactivo convencional, utilizando precursores químicamente estables que subliman a temperaturas moderadas. El control de la estequiometría de los óxidos mixtos obtenidos se logra ajustando la relación entre la velocidad de deposición de la matriz (potencia aplicada por la fuente de MS) y la velocidad de evaporación del precursor metal-orgánico (temperatura de la celda de efusión), así como mediante el control de otros parámetros de proceso como son la proporción de los gases de la descarga de plasma (O_2/Ar), presión, distancia del portamuestras y la geometría-distribución de las fuentes. Es importante resaltar que, a diferencia de los metales puros y algunos óxidos de tierras raras, los acetilacetonatos empleados son estables al aire. Estos compuestos son sólidos, seguros de

manejar, no volátiles a temperatura ambiente y se caracterizan por tener temperaturas de sublimación moderadas. A diferencia de los precursores líquidos o sólidos de alta tensión de vapor utilizados en técnicas que combinan procesos de MS y plasma CVD (4), el uso de compuestos no volátiles a temperatura ambiente minimiza problemas de contaminación, ya que el material evaporado se dirige de forma preferencial hacia el portasustratos de forma que el resto de la cámara, incluyendo el cabezal de *magnetron,* permanece libre de depósitos no deseados.

Las posibles aplicaciones de esta nueva técnica de *magnetron sputtering* reactivo en combinación con procesos de descomposición mediante plasma (R-MS + PD), se ponen de manifiesto a través de la síntesis y caracterización de una serie de láminas delgadas consistentes en óxidos mixtos de estequiometría variable del tipo Eu:SiO$_x$, Tb:SiO$_x$, Eu:TiO$_x$ y Tb:TiO$_x$. La síntesis de este tipo de materiales en forma de lámina delgada se ha abordado previamente mediante rutas químicas (5, 6) o mediante *co-sputtering* a partir de dos fuentes de MS (7). En este capítulo se exploran las posibilidades de la técnica de R-MS + PD como vía de preparación de óxidos mixtos luminiscentes con una proporción variable de Eu y Tb que, a pesar de ser en algunas muestras muy superior a la típica para estas aplicaciones, permiten probar la potencialidad del método para la fabricación de este u otros tipos de recubrimientos funcionales. La descripción de esta nueva técnica se completa con la caracterización micro-estructural, química y óptica de los materiales sintetizados que se correlaciona con un primer análisis de sus propiedades foto-luminiscentes.

6.2. Experimental

La preparación de las láminas delgadas de RE:MO$_x$ (donde RE = Eu, Tb; M = Si o Ti) se realizó en el equipo experimental esquematizado en la Figura 6.1. El mismo consistió en una cámara de vacío dotada con un cabezal de *magnetron sputtering* (MS), una celda de efusión (EC), un monitor de cristal

de cuarzo (QC), un porta-sustratos rotatorio (SH), controladores de flujo másico (MFC), así como los equipos de bombeo y medida de presión correspondientes.

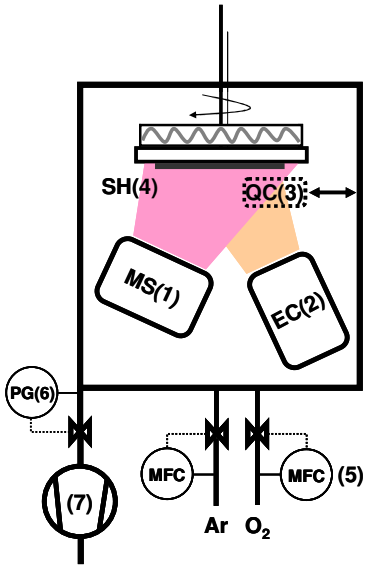


Figura 6.1. *Esquema del dispositivo experimental utilizado para la preparación mediante R-MS + PD de láminas delgadas luminiscentes de óxidos mixtos RE:MO$_x$. (1) Fuente de magnetron sputtering (MS), (2) celda de efusión (EC), (3) monitor de cristal de cuarzo (QC), (4) porta-muestras giratorio (SH), (5) controladores de flujo másico (MFC), (6) medidor de presión y (7) sistema de bombeo.*

La deposición de la matriz de SiO_2 o TiO_2 se realizó mediante *magnetron sputtering* reactivo a partir de blancos metálicos de silicio o titanio de 50 mm de diámetro (Testbourne Ltd. 99.9%). La potencia fue suministrada al cabezal (AJA International Inc.) mediante una fuente DC pulsada (AE Pinnacle Plus+), con una potencia aplicada comprendida entre 50 y 300W (frecuencia 80 KHz, ciclo de trabajo 40%). La distancia entre el blanco y el portasustratos fue de aproximadamente 15 cm. El gas de proceso consistió en una mezcla de Ar (10 sccm) y O_2 (10 sccm) a una presión de 5.0 10^{-3} mbar.

Las tierras raras se sublimaron en la región del plasma a partir de compuestos metal-orgánicos con ligandos del tipo acetilacetonato (tris(2,2-6,6-tetrametil-3,5-heptadionato) de europio (III) y tris(2,2-6,6-tetrametil-3,5-

heptadionato) de terbio (III), (Strem Chemichal Inc.)). Para ello se utilizó una celda de efusión, de diseño y fabricación propios, calentada de forma resistiva y enfrentada a la superficie del porta-sustratos a una distancia de 10 cm. Los puntos de fusión de los acetilacetonatos de Eu y Tb empleados son 188ºC y 155ºC, respectivamente. El control de la velocidad de deposición de cada componente del óxido mixto (matriz MO_2 y óxido RE) se realizó mediante una balanza de cuarzo situada estratégicamente en un lateral de la zona de deposición. En este trabajo se recogen ejemplos de láminas delgadas sintetizadas con varias relaciones RE/(RE+M), obtenidas variando la velocidad de dosificación de precursor metal-orgánico de RE y manteniendo constante los parámetros de deposición por MS de la matriz. Con estas condiciones de trabajo se han alcanzado velocidades de deposición de 2-10 nm/min. El espesor de las láminas delgadas estuvo comprendido de entre 350-500 nm.

Las muestras se han designado indicando la tierra rara RE, la matriz MO_x y la relación elemental RE/(RE+M) entre ambas determinada mediante espectrometría de retrodispersión Rutherford (RBS). Así, por ejemplo, la denominación Tb:TiO-10.0% describe una lámina delgada consistente en una matriz de TiO_2 con una cantidad relativa de Tb del 10.0% (Tb/(Tb+Ti) = 0.10, donde Tb y Ti son los porcentajes atómicos de cada elemento en el recubrimiento).

Con el objeto de determinar de forma sistemática la micro-estructura, entorno de coordinación, estequiometría, así como las propiedades ópticas y de luminiscencia de los materiales sintetizados, se depositaron varias series de muestras con diferentes composiciones y estequiometría RE/(RE+M), sobre sustratos de cuarzo y obleas pulidas de Si(100) dopado e intrínseco.

La composición de las láminas delgadas y su distribución elemental en profundidad se determinó por espectrometría de retrodispersión Rutherford (RBS) y análisis de reacciones nucleares (NRA), en el acelerador tipo tándem del Centro Nacional de Aceleradores (CNA, Sevilla). La relación RE/(RE+M) se ha obtenido por caracterización RBS usando un haz de partículas alfa de

2.0 MeV, con un detector situado a 165º. La cantidad de carbono en las muestras se determinó mediante NRA usando la reacción $^{12}C(d,p)^{13}C$ a 990 KeV con un detector situado a 150º. Frente al detector se dispuso una lámina de 15 μm de mylar para frenar los deuterones retrodispersados. Los espectros de RBS/NRA se analizaron mediante el *software* SIMNRA (8).

La caracterización de la microestructura, estructura de enlace, características químicas superficiales y propiedades ópticas de las capas se llevó a cabo mediante las técnicas de SEM, FTIR, XPS y UV-vis, con los equipos y condiciones de medida ya descritos en la sección 2.2.2 del Capítulo 2.

La emisión luminiscente de las láminas RE:MO_x se caracterizó mediante un espectrofluorímetro Jobin-Yvon Fluorolog3, en modo *front-face*, con rendijas de 10 y 3 nm para la excitación y emisión, respectivamente. Para evitar la presencia de los armónicos de la fuente de excitación se utilizaron filtros de corte a 475 nm (serie Tb:SiO_x) y 400 nm (serie Eu:TiO_x).

6.3. Resultados y discusión

6.3.1. Distribución elemental en profundidad y composición química

La distribución elemental en profundidad y la relación RE/(RE+M) de las láminas sintetizadas se determinó mediante técnicas de RBS. La Figura 6.2 muestra dos espectros experimentales de RBS junto con los perfiles de concentración individuales de los elementos que lo componen simulados mediante el *software* SIMNRA. La extensa zona plana de la contribución de la tierra rara al espectro RBS y el buen ajuste de la simulación del espectro completo, indican que la distribución en profundidad del elemento de la tierra rara en la matriz de TiO_2 (izquierda) y SiO_2 (derecha) es homogénea. Las Tablas 6.1 y 6.2 recogen los porcentaje atómicos y la relación RE/(RE+M) de las muestras de óxidos mixtos RE:MO_x descritas en este capítulo. En primera aproximación, a partir del análisis de los datos de RBS podemos concluir que

la relación atómica RE/(RE+M) de las muestras estudiadas oscila entre valores de 0.1 a 0.5.

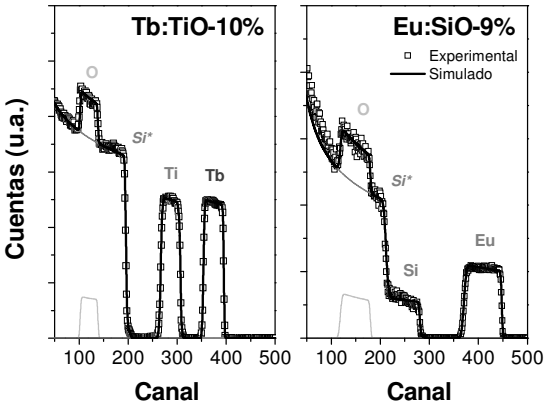


Figura 6.2. *Espectros RBS experimentales y simulados (SIMNRA) correspondientes a muestras seleccionadas de láminas delgadas Tb:TiO$_x$ (izquierda) y Eu:SiO$_x$ (derecha).*

Las Tablas 6.1 y 6.2 recogen también la cantidad relativa de C incorporada en las muestras obtenida a partir del análisis combinado de NRA/RBS. El carbono detectado puede atribuirse a restos carbonaceos asociados a la descomposición incompleta del precursor metal-orgánico, así como a contaminación ambiental. Para bajas concentraciones de RE la cantidad de C determinada es prácticamente despreciable (por debajo del 1%), y es similar a la encontrada para óxidos simples obtenidos por técnicas de MS. En cambio, para los óxidos mixtos con concentraciones mayores de RE, se obtuvieron relaciones C/(RE+C) de 0.5. Es importante indicar que, incluso en esta última situación, el plasma reactivo utilizado en el proceso de *sputtering* para inducir la descomposición del precursor metal-orgánico, fue muy efectivo para eliminar la práctica totalidad del carbono del sistema de reacción (la relación atómica RE/C en el complejo acetilacetonato utilizado como precursor es de 1/33). Veremos más adelante cómo la presencia de esta

pequeña cantidad de carbono no afecta de forma significativa a las propiedades ópticas de los recubrimientos.

Tabla 6.1. *Concentraciones relativas de RE y C, índice de refracción a 550 nm y parámetro Auger (α_{Si}) de muestras RE:SiO$_x$ preparadas mediante R-MS+PD.*

Muestra	RE/(RE+Si)	C/(C+RE)	n(@550nm)	α_{Si} (eV)
Tb:SiO-15%	0.15	0.09	1.48	1712.66
Tb:SiO-26%	0.26	0.26	1.52	1712.85
Tb:SiO-44%	0.44	0.50	1.56	1713.02
Eu:SiO-9%	0.09	0.06	1.50	1712.68
Eu:SiO-23%	0.23	0.17	1.53	1712.81
Eu:SiO-35%	0.35	0.27	1.60	1712.89

Tabla 6.2. *Concentraciones relativas de RE y C, índice de refracción a 550 nm y gap óptico de muestras RE:TiO$_x$ preparadas mediante R-MS+PD.*

Muestra	RE/(RE+Ti)	C/(C+RE)	n(@550nm)	Opt. Gap (eV)
Tb:TiO-10%	0.10	0.03	2.34	3.35
Tb:TiO-25%	0.25	0.07	2.22	3.48
Tb:TiO-51%	0.51	0.46	1.89	3.70
Eu:TiO-19%	0.19	0.07	2.33	3.49
Eu:TiO-27%	0.27	0.08	2.19	3.59
Eu:TiO-48%	0.48	0.32	2.01	3.78

Las muestras fabricadas no mostraron absorción apreciable en el visible, por lo que podemos inferir que, para todas las condiciones de deposición utilizadas, el estado de oxidación de los cationes que forman la matriz (Si y Ti) fue de (4+) (los óxidos sub-estequiométricos de titanio y silicio presentan coloración azulada o marrón, respectivamente). El análisis superficial mediante XPS proporciona más información sobre el entorno químico y la asignación de estados de oxidación de los materiales sintetizados. Tras la sustracción del fondo, el área de los diferentes picos, corregidos por los factores de sensibilidad reportados en la literatura (9), se puede relacionar con la concentración superficial del elemento correspondiente. Las

concentraciones obtenidas fueron, en todos los casos, muy similares a las obtenidas por técnicas de RBS (Tablas 6.1 y 6.2). En el espectro de XPS general recogido en la Figura 6.3, correspondiente a muestras de óxidos mixtos Eu:TiO$_x$, se identifica claramente la presencia de átomos de Eu, Ti, O y C en la superficie de las láminas delgadas analizadas. Las otras señales que componen el espectro (picos Auger y banda de valencia) se indican en la figura. Los picos de fotoemisión registrados a 1135.0 eV y 136 eV se han asignado a los orbitales Eu 3d y Eu 4d, respectivamente (10, 11).

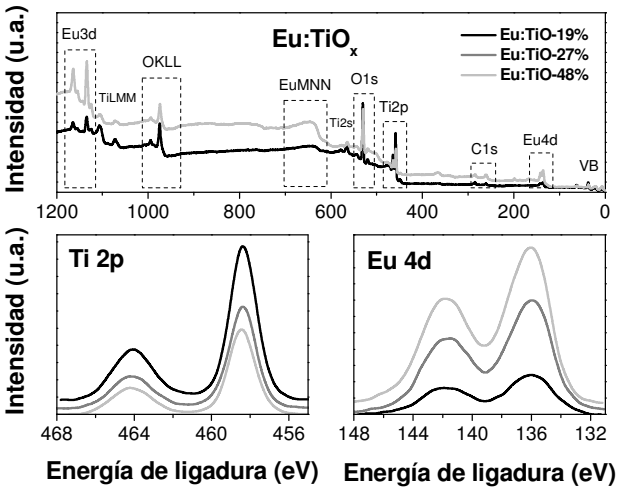


Figura 6.3. *Espectros de XPS general (arriba), Ti 2p (abajo-izquierda) y Eu 4d (abajo-derecha) de muestras seleccionadas de óxidos mixtos Eu:TiO$_x$ con diferentes relaciones Eu/(Eu+Ti).*

El análisis detallado de los picos de fotoemisión asociados al Ti 2p y Eu 3d revela algunas tendencias generales que merecen ser comentadas con detenimiento. En primer lugar, la forma invariable del espectro del Ti 2p y la posición fija del pico Ti 2p$_{3/2}$ a BE de 458.5 eV, confirman que este elemento se encuentra, en todos los casos, en forma de Ti^{4+} (estado totalmente oxidado). Todas las muestras del sistema Tb:TiO$_x$ mostraron espectros de fotoemisión similares para este elemento. Las señales de los picos Eu 3d$_{5/2}$ y Eu 4d$_{5/2}$

aparecen a energías de 1135.0 y 136 eV, respectivamente, lo que indica que este elemento se encuentra en forma de cationes Eu^{3+} (9). De igual forma, para la serie de muestras del sistema Eu:SiO$_x$ se obtuvieron picos de fotoemisión con perfiles y energías de ligadura similares a las ya descritas. La presencia de cationes de Tb^{3+} en las muestras de los sistemas de óxidos mixtos Tb:TiO$_x$ y Tb:SiO$_x$, se puso en evidencia mediante el análisis de los picos de fotoemisión registrados caracterizados por energías de ligadura (BE) de 1242.0 y 150.0 eV, y atribuidos a los niveles Tb $3d_{5/2}$ y Tb $4d_{5/2}$, respectivamente.

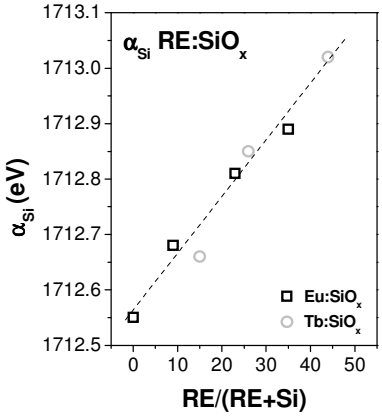


Figura 6.4. *Representación del parámetro Auger del silicio (α_{Si}) en función del contenido en tierra rara (RE/(RE+Si)) para las series de óxidos mixtos RE:SiO$_x$.*

La variación del entorno local de los átomos de Si^{4+} a medida que aumenta la cantidad relativa de tierra rara puede estudiarse a partir del análisis de la evolución del parámetro Auger (α_{Si}) (11, 12). Al igual que en capítulos anteriores, podemos relacionar la variación del parámetro Auger con la relación RE/(RE+Si) por la existencia de cambios en la polarizabilidad del sistema debidos a la presencia de RE en el entorno local del Si (13-15). La Figura 6.4 muestra la variación de α_{Si} para concentraciones crecientes de RE en los recubrimientos de la serie RE:SiO$_x$. Es necesario indicar que la variación de las posiciones de los picos Si 2p y Si KLL se realiza sin cambios

significativos de su forma, por lo que podemos concluir que el entorno local del Si^{4+} varía de forma continua conforme aumenta el contenido en Eu o Tb. Esta tendencia es, a su vez, consistente con la formación de una disolución sólida de estos cationes en un entrono Si-O-RE. Veremos más adelante que los índices de refracción de las láminas delgadas sintetizadas de los sistemas RE:SiO$_x$ siguen la misma tendencia.

6.3.2. Estructura y microestructura de los recubrimientos

Los materiales sintetizados se mostraron como amorfos cuando se analizaron mediante difracción de rayos-X. A pesar de ello, y tal y como se ha hecho para otro tipo de láminas delgadas M:SiO$_x$, es posible extraer cierta información estructural a partir del análisis de los espectros de FTIR. La Figura 6.5 muestra, a modo de ejemplo, un conjunto de espectros de FTIR registrados para la serie de muestras del sistema Tb:SiO$_x$.

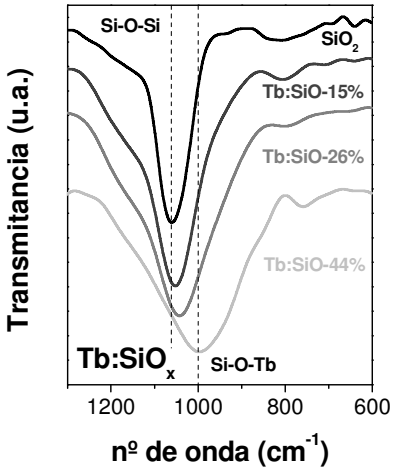


Figura 6.5. *Espectros de FTIR para una serie de muestras del sistema de óxidos mixtos Tb:SiO$_x$. Se incluye, como referencia, el espectro del SiO$_2$.*

Los espectros de FTIR del sistema RE:SiO$_x$ se caracterizan por una banda bien definida a 1070 cm^{-1} que se asocia a la vibración *stretching* de los enlaces Si-O-Si en la matriz de SiO$_2$. Esta banda se ensancha y desplaza a

menores números de onda a medida que la concentración de Tb en el material aumenta. Esta tendencia es consistente con el carácter de disolución sólida atribuido a las muestras de los sistemas RE:SiO_x deducido, a su vez, a partir del análisis del parámetro Auger. También es consistente con el comportamiento observado en capítulos anteriores para sistemas de óxidos mixtos $M_xSi_yO_z$ (donde M es un metal de transición) obtenidos mediante técnicas de *magnetron sputtering* reactivo con blancos compuestos (16, 17). De igual forma, el ensanchamiento de esta banda y su desplazamiento hacia números de onda menores (~950 cm^{-1}) se atribuye a la formación progresiva y homogéneamente distribuida de enlaces Si-O-RE, que generan una estructura amorfa con naturaleza de disolución sólida. Las bandas equivalentes correspondientes a enlaces Ti-O-RE observadas en los espectros FTIR del sistema Tb:TiO_x (no mostrados aquí) son mucho más anchas y aparecen a números de onda por debajo de 600 cm^{-1}. En los espectros de FTIR registrados pueden identificarse, además de las bandas asociadas a las vibraciones de la red de óxido, otras señales que varían con el contenido en RE y C de los recubrimientos. Estas bandas aparecen a ~3400 cm^{-1} y ~1700 cm^{-1} y pueden atribuirse a la formación de grupos -OH y -CO, respectivamente. El aumento de intensidad de estas bandas está relacionado con la detección de carbono mediante técnicas NRA/RBS, por lo que podemos asociar la presencia de estos grupos funcionales a la existencia de restos parcialmente descompuestos de precursor metal-orgánico.

La microestructura de los recubrimientos se estudió mediante microscopía SEM. La Figura 6.6 muestra una serie de microfotografías de dos láminas delgadas con una relación Tb/(M+Tb) relativamente alta (25-26%). Las imágenes revelan que los recubrimientos presentan una microestructura columnar similar a la descrita para el SiO_2 y TiO_2 preparados bajo condiciones experimentales equivalentes (18, 19). Este resultado indica que, para el rango de concentraciones en los que el precursor metal-orgánico se descompone de forma eficiente, la presencia de RE en la matriz no conlleva cambios significativos en la microestructura de la lámina delgada.

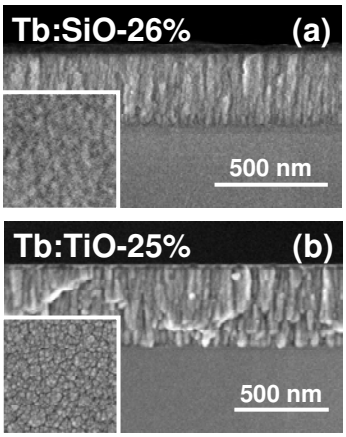


Figura 6.6. *Microfotografías SEM en sección transversal y vista en superficie (insertado) de láminas delgadas Tb:SiO-26% (a) y Tb:TiO-25% (b).*

6.3.3. Propiedades ópticas

El estudio de las propiedades ópticas de este tipo de láminas delgadas es particularmente importante si se tiene como objetivo su integración en dispositivos luminiscentes o electroluminiscentes (20, 21). Con este propósito se ha llevado a cabo una caracterización óptica exhaustiva de los recubrimientos de óxidos mixtos RE:MO$_x$ preparados mediante técnicas de R-MS + PD. Las Figuras 6.7 (a) y 6.7 (b) muestran los espectros de transmitancia UV-vis de un conjunto de láminas delgadas Tb:TiO$_x$ y Eu:SiO$_x$. Tras un primer análisis, se puede afirmar que todas las muestras son incoloras, transparentes y no dispersan la luz de forma apreciable.

La evolución de la amplitud de las oscilaciones características del patrón de interferencia de estas capas, indica que la incorporación de Eu a la matriz de SiO_2 supone un aumento de su índice de refracción (la amplitud de las oscilaciones de interferencia aumenta conforme lo hace la cantidad de RE). En cambio, para el conjunto de muestras Tb:TiO$_x$ el índice de refracción sigue un comportamiento opuesto. La Figura 6.7 (d) muestra la evolución del índice de refracción a 550 nm del conjunto de las muestras estudiadas frente a la relación RE/(RE+M). Puede observarse como n(@550 nm) aumenta conforme lo hace la relación RE/(RE+M) en el caso del sistema RE:SiO$_x$, y

disminuye para la serie de muestras RE:TiO$_x$. Como ya se ha indicado, este resultado es coherente con la propuesta de un entorno amorfo de coordinación consistente en una disolución sólida homogénea de cationes M^{4+} y RE^{3+} en una red de oxígeno común. Los índices de refracción descritos siguen una evolución lineal con valores intermedios a los reportados para los óxidos de tierras raras puros (Eu_2O_3 (1.985) y Tb_2O_3 (1.978)) (22), y las matrices correspondientes (SiO_2 (1.45) y TiO_2 (2.40)) preparadas por MS reactivo bajo condiciones similares.

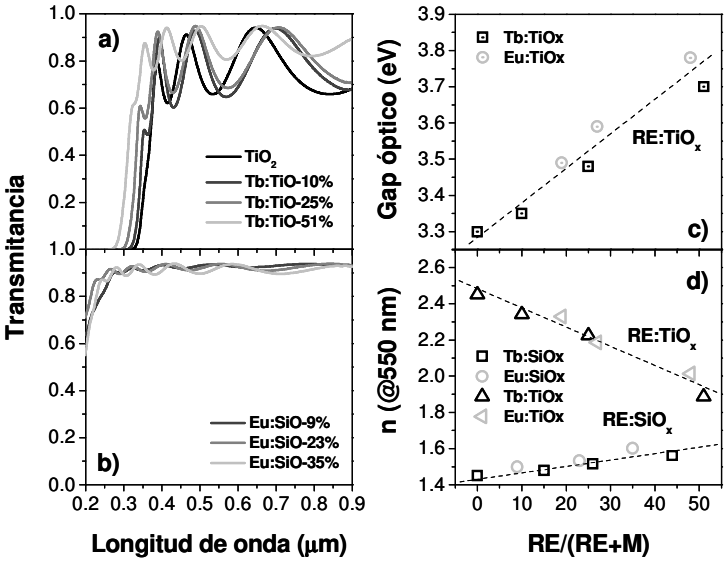


Figura 6.7. *Espectros de transmitancia UV-vis de las series Tb:TiO$_x$ (a) y Eu:SiO$_x$ (b). "Gap" óptico vs. RE/(RE+Ti) para las muestras RE:TiO$_x$ (c) e índice de refracción vs. RE/(RE+M) (d) para las series de láminas delgadas RE:SiO$_x$ y RE:TiO$_x$.*

Los valores del *"gap"* óptico para la serie de muestras RE:TiO$_x$ se han obtenido a partir de la extrapolación a cero de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ frente a la energía (considerando gap indirecto) (23). Los valores se recogen en la Figura 6.7 (c) y en la Tabla 6.2. La tendencia observada para los sistemas RE:TiO$_x$ indica que el valor de este parámetro disminuye como consecuencia de la

incorporación de tierras raras en la estructura de la matriz. Se han descrito comportamientos similares para láminas delgadas de $Ti_xSi_yO_z$ y otros óxidos mixtos semejantes (14, 15).

6.3.4. Emisión luminiscente

Una de las características más relevantes de las láminas delgadas RE:MO$_x$ es su capacidad para emitir luz al ser excitadas mediante radiación ultravioleta (UV) (1-7). Por este motivo, un aspecto fundamental para evaluar la calidad y futuras aplicaciones de las capas de óxidos mixtos RE:SiO$_x$ y RE:TiO$_x$ sintetizadas mediante el procedimiento de R-MS + PD, es analizar como varía su comportamiento como material foto-luminiscente (FL).

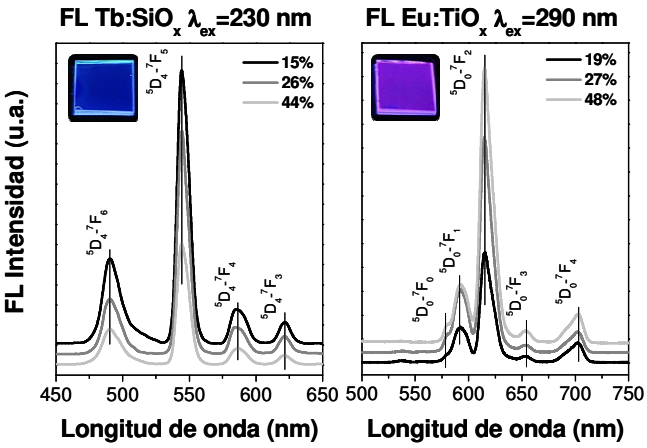


Figura 6.8. *Espectros de foto-luminiscencia (FL) para las series de muestras Tb:SiO$_x$ (izquierda) y Eu:TiO$_x$ (derecha) preparadas por R-MS + PD. Las imágenes corresponden a muestras de Tb:MO$_x$ y Eu:MO$_x$ depositadas sobre cuarzo e iluminadas con una lámpara UV (235 nm) de baja potencia.*

La Figura 6.8 recoge los espectros de fotoluminiscencia de una serie de muestras Tb:SiO$_x$ y Eu:TiO$_x$, excitadas con luz UV de 230 y 290 nm, respectivamente. Los espectros corresponden a muestras de aproximadamente el mismo espesor y están normalizados al flujo de fotones usado para la excitación. Se han obtenido espectros similares para los conjuntos de muestras

Tb:TiO$_x$ y Eu:SiO$_x$. En todos los casos, la forma del espectro de emisión es muy similar a la descrita para óxidos mixtos dopados con Eu^{3+} y Tb^{3+} preparados por otros métodos (1-7). En la figura se indica la asignación de las bandas de emisión según la literatura general existente para sistemas de óxidos dopados con estos cationes (24). Las dos imágenes insertadas en la Figura 6.8 confirman la intensa fotoluminiscencia que experimentan estas láminas cuando se iluminan mediante una lámpara UV (235 nm) de baja potencia.

El análisis de los espectros recogidos en la Figura 6.8 muestra que la evolución de la intensidad de la fotoluminiscencia con la relación RE/(RE+M) sigue tendencias opuestas cuando se comparan las series de muestras Tb:SiO$_x$ y Eu:TiO$_x$. La intensidad de la fotoluminiscencia de la serie RE:SiO$_x$ disminuye a medida que aumenta la concentración de RE en la matriz, mientras que, para el caso de la serie RE:TiO$_x$, aumenta. A pesar de que una interpretación profunda del comportamiento luminiscente de estos materiales está fuera de los objetivos de esta tesis, podemos proponer una explicación cualitativa de las tendencias observadas en la Figura 6.8 (25). Una hipótesis razonable es que, para la serie RE:SiO$_x$ la matriz SiO_2 es prácticamente transparente a la luz UV (230 nm) empleada para la excitación. En estas condiciones es muy probable que los cationes RE^{3+} participen directamente en los procesos responsables de la absorción de luz. De esta manera, la disminución de la luminiscencia con la relación RE/(RE+Si) debe estar motivada por fenómenos de *quenching*, que se hacen más importantes a medida que aumenta la concentración de RE en las muestras. Este fenómeno está ampliamente descrito para sistemas similares con concentraciones de RE superiores al 10% (25). En cambio, para las series RE:TiO$_x$, el proceso de absorción más relevante debe implicar a la matriz de TiO_2 (ver Figura 6.7), por lo que la transferencia de la energía absorbida desde la matriz de óxido de titanio al catión RE^{3+}, debe de ser un mecanismo relevante para explicar las tendencias observadas y que podría incluso compensar los efectos de *quenching* presentes en este sistema.

6.4. Conclusiones

En este capítulo se ha descrito un nuevo procedimiento de síntesis de láminas delgadas basado en el uso conjunto de técnicas de *magnetron sputtering* reactivo y descomposición mediante plasma de precursores metal-orgánicos no volátiles (R-MS + PD). Las posibilidades de la técnica se han ilustrado mediante la síntesis de una serie de láminas delgadas de óxidos mixtos luminiscentes (Eu:SiO_x, Tb:SiO_x, Eu:TiO_x y Tb:TiO_x). Los recubrimientos obtenidos son amorfos, compactos y su microestructura presenta un cierto carácter columnar. Los átomos de titanio y silicio que componen la matriz de estos materiales se encontraron, en todos los casos, en el estado de oxidación (4+), mientras que, tanto el europio como el terbio aparecieron como cationes (3+). Este hecho supone la completa oxidación de la matriz y de los iones que constituyen el recubrimiento. Todas las láminas delgadas sintetizadas presentan buena calidad óptica (son transparentes, incoloras y no dispersan la luz) independientemente de su contenido en RE (hasta un valor del 50%). Mediante técnicas de FTIR y XPS se ha probado que la tierra rara y la matriz se encuentran íntimamente mezcladas, en forma de una autentica disolución sólida con una red de oxígeno común. El índice de refracción del sistema RE:SiO_x aumenta con su contenido en RE mientras que, para el sistema RE:TiO_x, la tendencia es la contraria. Al ser iluminados con luz UV los recubrimientos exhiben la luminiscencia típica de la RE incorporada en la matriz de sílica o titania correspondiente, lo que hace de esta nueva técnica una buena opción para el desarrollo y fabricación de dispositivos luminiscentes.

6.5. Bibliografía

(1) Palomino-Merino, T. R.; Conde-Gallardo, A.; García-Rocha, M.; Hernández-Calderón, I.; Castaño, V.; Rodríguez, R. *Thin Sol. Films* **2001**, *401*, 118-123.

(2) Pivin, J. C.; Gaponenko, N. V.; Molchan, I.; Kudrawiec, R.; Misiewicz, J.; Bryja, L.; Thompson, G. E.; Skeldon, P. *J. Alloy. Compd.* **2002**, *341*, 272-274.

(3) Potdevin, A.; Lechevallier, S.; Chadeyron, G.; Caperaa, N.; Boyer, D.; Mahiou, R. *Thin Sol. Films* **2009**, *517*, 4610-4614.

(4) Frach, P.; Gloess, D.; Bartzsch, H.; Taeschner, K.; Liebig, J.; Schultheiss, E. *Thin Sol. Films* **2010**, *518*, 3105-3108.

(5) Reisfeld, R.; Zelner, M.; Patra, A. *J. Alloy. Compd.* **2000**, *300-301*, 147-151.

(6) Frindell, K. L.; Bartl, M. H.; Robinson, M. R.; Bazan, G. C.; Popitsch, A.; Stucky, G. D. *J. Sol. State Chem.* **2003**, *172*, 81-88.

(7) Prociow, E. L.; Domaradzki, J.; Podhorodecki, A.; Borkowska, A.; Kaczmarek, D.; Misiewicz, J. *Thin Sol. Films* **2007**, *515*, 6344-6346.

(8) Mayer, M. *SIMNRA user's guide, Tech. Rep. IPP 9/113*, Max-Plank-IPP, Garching, Germany, **1997**.

(9) (a) Yeh, J. J.; Lindau, I. *Atomic and Subshell Photoionization Cross Sections and Asymmetry Parameters, Atomic Data and Nuclear Data Tables* **1985**, *32*, 1-155. (b) Wanger, C. D.; Riggs, W. M.; Davis, L. E.; Moulder J. F.; Muilenberg, G. E. *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*; Physical Electronics Division Perkin-Elmer Corporation: Eden Prairie, Minnesota-USA, **1979**.

(10) Mercier, F.; Alliot, C.; Bion, L.; Thromat, N.; Toulhoat, P. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **2006**, *150*, 21-26.

(11) Yang, L.; Tang, Y.; Hu, A.; Chen, X.; Liang, K.; Zhang, L. *Physica B: Cond. Matter* **2008**, *403*, 2230-2234.

(12) Moretti, G. J. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1998**, *95*, 95-144.

(13) Reiche, R.; Yubero, F.; Espinós, J. P.; González-Elipe, A. R. *Surf. Sci.* **2000**, *457*, 199-2010.

(14) Ferrer, F. J.; Frutos, F.; García-López, F. J.; González-Elipe, A. R.; Yubero, F. *Thin Sol. Films* **2007**, *516*, 481-485.

(15) Gracia, F.; Yubero, F.; Holgado, J. P.; Espinós, J. P.; González-Elipe, A. R.; Girardeau, T. *Thin Sol. Films* **2006**, *500*, 19-26.

(16) Gil-Rostra, J.; Yubero, F.; Fernández, R.; Vilajoana, T.; Artús, P.; Dürsteler, J. C.; Cotrino, J.; Ortega, I.; González-Elipe, A. R. *Opt. Mater. Express* **2011**, *1*, 1100-1112.

(17) Gil-Rostra, J.; Cano, M.; Pedrosa, J. M.; Ferrer, F. J.; García-García, F. J.; Yubero, F.; González-Elipe, A. R. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2012**, *4*, 628-638.

(18) Macías-Montero, M.; García-García, F. J.; Álvarez, R.; Gil-Rostra, J.; González, J. C.; Cotrino, J.; González-Elipe, A. R.; Palmero, A. *J. Appl. Phys.* **2012**, *111*, 054312-054318.

(19) Meng, L.; dos Santos, M. P. *Thin Sol. Films* **1993**, *226*, 22-29.

(20) Ronda, C. *Encyclopaedia of Materials: Science and Technology, Rare Earth Phosphors: Fundamentals and Applications*; Elsevier B. V.: Amsterdam, **2001**.

(20) Rack, P. D.; Holloway, P. H. *Mater. Sci. Eng.: R-Reports* **1998**, *21*, 171-219.

(22) Zhao, X.; Wang, X.; Lin, H.; Wang, Z. *Physica B: Cond. Matter* **2007**, *392*, 132-136.

(23) Kittel, C. *Introduction to Solid State Physics 8 ed.*; John Wiley & Sons: New York, **2004**.

(24) Ronda, C. *Luminescence, from Theory to Applications*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, **2008**.

(25) Ropp, R. C. *Luminescence and the Solid State*; Elsevier BV: Amsterdam, **2004**.

Capítulo 7.- Conclusiones generales

Las conclusiones generales y los logros alcanzados más relevantes, fruto del trabajo realizado a lo largo de la elaboración de esta tesis doctoral se pueden resumir en los siguientes puntos:

1.- Durante la realización de esta tesis, y como consecuencia de la participación de nuestro grupo de investigación en proyectos de colaboración industrial, se han diseñado, instalado y puesto a punto dos nuevos equipos de deposición de láminas delgadas por *magnetron sputtering*. Los equipos se diseñaron con el objetivo inicial de estudiar procesos de deposición de láminas delgadas de interés científico e industrial, basados en técnicas de *magnetron sputtering* reactivo con blancos metálicos sencillos, compuestos y co-deposición, así como, su integración con otras técnicas de deposición en fase vapor (físicas y químicas) como la evaporación térmica, deposición asistida por plasma, haces de iones, interacción con láser, etc.

2.- Se ha estudiado la deposición de láminas delgadas de óxidos mixtos $M_xSi_yO_z$ mediante técnicas de *magnetron sputtering* reactivo a partir de un único blanco compuesto Si-M. Mediante esta técnica se han fabricado, de forma controlada y a escala de laboratorio, amplias series de óxidos mixtos de composición y estequiometría variable y, como consecuencia, con características finales que abarcan un amplio abanico de coloraciones y propiedades ópticas.

3.- Modificando la geometría de deposición del sistema anterior, se han obtenido láminas delgadas de óxidos mixtos $M_xSi_yO_z$ con microestructura porosa y columnar.

4.- Se ha desarrollado un nuevo método de deposición de láminas delgadas que combina técnicas de *magnetron sputtering* reactivo y descomposición mediante plasma de precursores metal-orgánicos (R-MS + PD), que ha hecho posible la síntesis de óxidos mixtos $RE:MO_x$ (donde RE = Eu y Tb, y M = Si y Ti).

5.- Se ha puesto a punto una sistemática de caracterización de láminas delgadas de óxidos mixtos amorfos que incluye técnicas de RBS, SEM, FTIR, XAS, XPS y UV-vis, que nos ha permitido conocer en profundidad la estequiometría, microestructura, entorno local, naturaleza de enlace, distribución de estados de oxidación y propiedades ópticas (índice de refracción, coeficiente de absorción y color) de los recubrimientos depositados. Mediante la completa caracterización de los materiales y gracias a técnicas de diagnosis de plasma *in situ*, se han establecido correlaciones generales entre los parámetros de proceso y las propiedades del recubrimiento final.

6.- Se ha demostrado la viabilidad industrial del uso de láminas delgadas coloreadas de óxidos mixtos $M_xSi_yO_z$ como filtros ópticos sobre lentes oftálmicas, así como su uso como recubrimientos decorativos sobre sustratos cerámicos, metálicos y poliméricos.

7.- Se han realizado estudios espectro-electroquímicos sobre láminas delgadas de óxidos mixtos porosos de $W_xSi_yO_z$ y $Co_xSi_yO_z$, depositados en configuración GLAD mediante *magnetron sputtering* reactivo a partir un blanco compuesto Si-M. Los recubrimientos obtenidos presentaron un comportamiento electrocrómico muy interesante, reversible, modulado por la estequiometría y microestructura del material, con buenas velocidades de respuesta y con eficiencias de coloración del orden e, incluso, superiores a las reportadas para los óxidos puros.

8.- Las caracterización química y estructural de las láminas delgadas RE:MO_x obtenidas mediante *magnetron sputtering* y descomposición por plasma de precursores metal-orgánicos (R-MS + PD), ha puesto en evidencia la adecuación de esta técnica para la fabricación de una gran variedad de óxidos mixtos. La calidad óptica de estos materiales y la capacidad de control de la cantidad de tierra rara en un amplio rango de concentraciones, hacen que estos recubrimientos sean

buenos candidatos para su integración en dispositivos ópticos luminiscentes.

En los últimos años se han producido importantes avances en la obtención de materiales en forma de lámina delgada con aplicaciones en campos tan diversos como la óptica, fotónica, micro-electrónica, energías renovables, biotecnología o los recubrimientos protectores y funcionales. En este contexto, esta tesis recoge diferentes aproximaciones experimentales para la síntesis de láminas delgadas de óxidos mixtos mediante técnicas de *magnetron sputtering* reactivo, su caracterización y ejemplos representativos de sus potenciales aplicaciones como recubrimientos ópticos, electrocrómicos y luminiscentes.

"Nanotechnology on Surfaces" - www.sincaf-icmse.es

Fotos de portada CC Creativity103.com