



Centro de Investigación en Materiales Avanzados S.C.

División de Estudios de Postgrado

**“Caracterización de películas delgadas de Fe_2O_3
dopadas con Ti, mediante Espectroscopía de
Pérdida de Energía de Electrones (EELS)”**

TESIS

QUE COMO REQUISITO PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRA EN CIENCIAS DE MATERIALES

PRESENTA:

Verónica Gallegos Orozco

DIRECTORES DE TESIS

DR. FRANCISCO ESPINOSA MAGAÑA

DR. FRANCISCO PARAGUAY DELGADO

Chihuahua, Chih., Junio 2004

“Caracterización de películas delgadas de Fe_2O_3 dopadas con Ti, mediante Espectroscopía de Pérdida de Energía de Electrones (EELS)”

CONTENIDO

	PAGINA
INTRODUCCIÓN	4
1 TEORIA	6
1.1 Películas delgadas	6
1.1.1 Vías de procesamiento de las películas	6
1.1.2 Aplicaciones tecnológicas	7
1.2 Técnica de Aspersión Piroclítica	7
1.2.1 Factores importantes de la Aspersión Piroclítica	8
1.3 Oxidos semiconductores	8
1.4 Características del óxido de hierro	9
1.5 Espectroscopía de electrones	10
1.6 Espectroscopía de Pérdida de Energía de Electrones	11
1.6.1 Teoría de Bethe	12
1.6.2 Formulación dieléctrica	13
1.6.3 Espectro de bajas energías	16
1.6.4 Plasmón	17
1.6.5 Transición inter e intra banda	17
1.6.6 Determinación de la constante dieléctrica	17
1.6.7 Espectro de altas energías	18
1.6.8 Líneas blancas	19
2 DESARROLLO EXPERIMENTAL	20
2.1 Técnica de la Aspersión Piroclítica	20
2.2 Preparación de las películas delgadas de Fe_2O_3 : Ti	21
2.3 Descripción de las técnica y equipo utilizados para la caracterización	24
2.3.1 Espectroscopía UV-visible	24
2.3.2 Microscopía electrónica	27
2.3.2.1 Microscopía electrónica de barrido	27
2.3.2.2 Microscopía electrónica de transmisión	28

2.3.2.2.1 Descripción del equipo PEELS	29
2.3.2.2.2 Espectros EELS	31
2.4 Preparación de muestras	32
2.5 Adquisición de espectros	32
2.6 Cuantificación en EELS	33
2.7 Cálculo de líneas bancas	35
3. ANALISIS Y DISCUSION DE RESULTADOS	37
3.1 Composición elemental (EDS y EELS)	37
3.2 Morfología Superficial obtenida por MEB	39
3.3 Morfología obtenida por MET	40
3.4 Difractogramas	41
3.5 Espesor e índice de refracción	43
3.6 Región de bajas energías	44
3.5 Líneas blancas	62
4 CONCLUSIONES	68
Referencias Bibliográficas	69

INTRODUCCION

Desde la revolución industrial se han estado viviendo cambios continuos en el mundo, así también una serie de problemas relacionado con el desarrollo tecnológico. Hoy en día surgen dos factores adicionales definiendo el desarrollo tecnológico como: Salud y Medio Ambiente.

La contaminación excesiva en las ciudades y centros industriales, tiene efectos adversos en la salud, lo que ha hecho necesario el constante monitoreo y control de contaminación en el ambiente de fábricas, hospitales, laboratorios, etc. Para este monitoreo, se han incorporado nuevas tecnologías para contribuir a salvaguardar la salud y el ambiente.

Como resultado de nuevas y poderosas áreas de investigación, ha surgido un área de investigación y desarrollo de Sensores de gases de estado sólido. Sus inicios fueron en 1950, pero en los años 60's floreció en el campo de la investigación internacional multidisciplinaria.

El campo de los sensores químicos continúa siendo un tópico de interés en Estados Unidos, Canadá (Zemel, 1987), en Japón (Yamazoe, 1987) y en Europa (Jones, 1987) [1].

En años recientes, algunos tipos de gases han sido usados en diferentes áreas. De hecho, en muchas industrias los gases han tenido aumentos importantes como materia prima. Por esta razón y entre otras, ha llegado a ser muy importante el desarrollo de la alta sensibilidad de detectores de gases para prevenir accidentes debido a fugas, salvando así vidas y equipo. Los requerimientos para que un detector químico sea ideal son los siguientes: selectividad química, reversible, rápido, alta sensibilidad, durable, no contaminante, de simple operación, tamaño pequeño, fabricación simple y de bajo costo.

En la tecnología de sensores existen dos tipos de materiales catalíticos principalmente usados: metales y óxidos metálicos semiconductores (Gentry and Jones, 1986).

Hoy en día, en el desarrollo de sensores de gases se utilizan óxidos semiconductores, los cuales se preparan y procesan en forma de películas delgadas (William 1987) y la atención se ha concentrado en un intervalo limitado de materiales [2]. Los sensores basados en óxidos semiconductores pueden ser usados para detectar combustible y gases tóxicos en el aire, como el alcohol, hidrocarburos, CO y NO₂ [3]. Algunos semiconductores de gases utilizan el dióxido de Titanio como el

elemento reactivo, el cual es extremadamente sensible a pequeñas concentraciones de gases tóxicos en el aire y es ampliamente utilizado por su gran selectividad.

Entre todas las técnicas de procesamiento de películas delgadas, una de las más utilizadas es la técnica de Aspersión Piroítica. La Aspersión Piroítica es utilizada por su bajo costo de fabricación y alta calidad de la película.

El objetivo de este trabajo es la caracterización en la estructura electrónica de las películas delgadas de óxido de Hierro dopadas con Ti. El óxido de Hierro es un material poco estudiado y tiene la característica de tener buena sensibilidad al CO_2 y CH_4 . La concentración de Ti tiene un efecto muy marcado en la detección de gases y eso se ve reflejado en la estructura electrónica. La estructura electrónica es un parámetro importante para la fabricación de películas delgadas sensoras de gas.

Existen varias técnicas para la caracterización de películas delgadas, una muy eficaz es la técnica de Espectroscopía de Pérdida de Energía de Electrones (EELS). Esta técnica es ampliamente utilizada por su versatilidad y gran resolución espacial a nivel nanométrico.

A través de la experimentación se determinaron los cambios de la estructura electrónica en las diferentes concentraciones de dopaje en la película delgada de Fe_2O_3 .

1 TEORIA

1.1 Películas delgadas.

La tecnología de películas delgadas es simultáneamente una de las artes más viejas y una de las nuevas ciencias. Considerando la destreza antigua del pegado del oro, el cual ha sido practicado continuamente desde hace por lo menos 4 milenios. El oro tiene gran maleabilidad que permite que sea martillado en forma de hoja, con espesores extraordinariamente delgados, mientras que es resistente a la degradación química. Los egipcios son los pioneros de este arte habiendo logrado espesores de 0.3 micras.

En el siglo XIX se practicaba el dorado en fuego, que consistía en cobre disuelto en mercurio, formando una película muy delgada y se colocaba como un adhesivo en las hojas de oro, el exceso de mercurio se evaporaba y dejaba sólo una película de oro [4].

Típicamente las películas delgadas son usadas ampliamente con un intervalo de 1 nm hasta 100 μm (del grueso del cabello humano).

Las aplicaciones tecnológicas y las necesidades de crear nuevos materiales, han creado industrias en las áreas de microelectrónica y optoelectrónica de películas delgadas, las cuales están entre los manejadores tecnológicos más fuertes de nuestra economía, debido al crecimiento explosivo en las comunicaciones y procesamiento de información. Los frutos de estas tecnologías han impulsado el uso de películas delgadas en diversas áreas, por ejemplo, recubrimiento de todo tipo (óptico, decorativo, ambiental), biotecnológicos, generación y conservación de energía.

1.1.1 Diferentes vías de procesamiento de las películas

Existen muchas técnicas para la producción de películas delgadas más relevantes son: Pulverización vía láser pulsado (PLD), Pulverización catódica reactiva (Sputtering), Deposición química en fase de vapor (CVD), Fase Líquida Epitaxial (LPE), Fase de Vapor Epitaxial (VPE), oxidación térmica o Sol-Gel. La selección de la técnica depende de los objetivos tecnológicos o científicos. En la Figura 1.1 vemos las diferentes técnicas de deposición de películas delgadas.

Por otro lado, la técnica de Aspersión Piroclítica es usada para la producción de películas delgadas de óxidos simples, óxidos mixtos, óxidos metálicos tipo espínela, grupos I-IV, II-VI, III-VI, V-VI, VIII-VI.

Recientemente la técnica de aspersion Piroítica se ha usado en la fabricación de películas de óxidos superconductores [5].



Figura 1.1 Resumen de las técnicas de procesamiento para obtener película delgada.

1.1.2 Aplicaciones Tecnológicas

La principal ventaja al usar la técnica de aspersion Piroítica es su bajo costo en el proceso de manufactura. Las películas delgadas han sido usadas en varios dispositivos, especialmente en celdas solares, electrodos de celdas fotoquímicas, sensores de gases, recubrimientos antirreflejantes, recubrimientos térmicos, fotocatalíticos, antibacteriales, etc [6].

El uso de recubrimientos conductores eléctricos transparentes ha sido desarrollado desde el inicio del siglo pasado. El hecho de que la alta conductividad eléctrica y transparencia puedan ser obtenidas en algunos materiales, ha logrado la utilización de electrodos transparentes en una gran variedad de aplicaciones como fotodetectores, electrodos en dispositivos electro-luminescentes, pantallas de cristal líquido, etc.

Otra de las aplicaciones tecnológicas de las películas delgadas son los sensores de gases basados en óxidos metálicos semiconductores, los cuales experimentan un cambio en su conductividad eléctrica cuando gases como el monóxido de carbono, alcoholes, e hidrocarburos, etc. son adsorbidos a altas temperaturas.

1.2 Técnica de Aspersión Pirofítica (AP)

La Aspersión Pirofítica (spray pyrolysis) es una técnica química económica y sencilla y no requiere de una infraestructura sofisticada para implementarla. La Aspersión Pirofítica es un proceso de deposición tradicional capaz de preparar películas delgadas de alta calidad [7].

Un número grande de técnicas han sido examinadas para encontrar cuál de ellas es más fiable y barata en la producción de películas delgadas, éstas incluyen oxidación de películas de metal evaporado, reactiva o no reactiva en las técnicas de chisporroteo, deposición de vapor químico, etc. y un gran número de métodos que involucran el crecimiento de soluciones químicas, llamadas técnicas químicas.

Por su simplicidad y bajo costo, las técnicas químicas han sido exhaustivamente estudiadas para la preparación de películas delgadas.

La Aspersión Pirofítica ofrece un camino "extremadamente" fácil para obtener películas dopadas con un amplio número de elementos en cualquier proporción. Nada parecido a métodos deposición de vapor cerrado. La Aspersión Pirofítica no requiere de alta calidad del sustrato ni vacío, lo cual es un gran avance si la técnica es usada para aplicaciones industriales. La velocidad de deposición y el espesor de las películas pueden ser fácilmente controladas sobre un amplio intervalo por cambios de parámetros de aspersión y las temperaturas de operación varían entre 100-500 °C.

La técnica de aspersión Pirofítica produce películas compactas, uniformes, sin defectos en los lados del sustrato y son consideradas de buena calidad.

1.2.1 Parámetros importantes de la aspersión

Todo proceso tiene variables significativas y para la técnica de AP la calidad de deposición de la película en el sustrato depende de variables como la temperatura del sustrato, tiempo de deposición, flujo de aire, distancia entre la tobera y el sustrato, tamaño de gotas y la concentración de solución.

- La temperatura del sustrato es un factor crítico en la AP, de la cual depende la morfología y tipo de estructura de la película.

- El tiempo de deposición determina el tamaño de grano y crecimiento de la película.
- El flujo de aire para la aspersión, un flujo de aire rápido, puede introducir defectos, como dislocaciones, vacancias y reducción del tamaño de grano.
- La concentración de la solución se encuentra entre los rangos de 0.1 a 0.001 M, para optimizar la producción del aerosol [8].
- La distancia entre tobera y el sustrato nos determina el espesor de la película

1.3 Óxidos semiconductores

Los óxidos metálicos semiconductores con un gap de energía ancho pueden ser preparados con facilidad y en forma de películas altamente conductoras [9]. Los óxidos semiconductores están formados generalmente por enlaces iónicos y tienen propiedades eléctricas intermedias entre los conductores y los aislantes eléctricos. Las características eléctricas de los semiconductores son extremadamente sensibles a la presencia de diminutas concentraciones de impurezas [10]. Estas concentraciones se deben controlar en regiones espaciales muy pequeñas.

Los óxidos metálicos semiconductores contienen defectos debido al exceso o déficit de oxígeno en la red. La asociación de los electrones con estos defectos seguida de la quimisorción permite un cambio de carga de la conductividad eléctrica del óxido (keramati and Zemel, 1978). Los cambios en la conductancia del material semiconductor son causados por cambios de concentración de electrones en la banda de conducción (o de huecos en la banda de valencia). Estos cambios en la concentración son provocados por el intercambio de carga en la reacción [11].

El campo de los sensores de gases de estado sólido basados en dispositivos semiconductores abarca la unión de estructuras como metal-semiconductor como diodo Schottky, metal.-aislante-semiconductor como capacitor, metal-óxido-semiconductor como el transistor de Efecto de Campo (MOSFETs) y películas gruesas/delgadas en dispositivos de óxidos semiconductores.

1.4 Características del Óxido de hierro Fe_2O_3

La Hematita (Fe_2O_3) forma parte de un sistema Fe-O, donde existen tres formas polimórficas: FeO , Fe_2O_3 y Fe_3O_4 . También el Fe_2O_3 (Hematita) tiene dos tipos de Fases $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [12].

Un sistema FeO no es posible encontrar en la naturaleza, debido a las propiedades multivalentes del hierro [13]. Algunos iones de Fe^{3+} siempre están presentes, dando como resultado un compuesto no estequiométrico Fe_{1-x} , en cual x es ~ 0.05 . Como se muestra en la Figura 1.2, se requiere de una vacante en un sitio de Fe^{2+} para compensar la presencia de cada dos iones de Fe^{3+} y para mantener la neutralidad de la carga. Se puede decir que las vacantes son defectos de los sólidos y la ausencia de átomos es conocida como un defecto puntual.

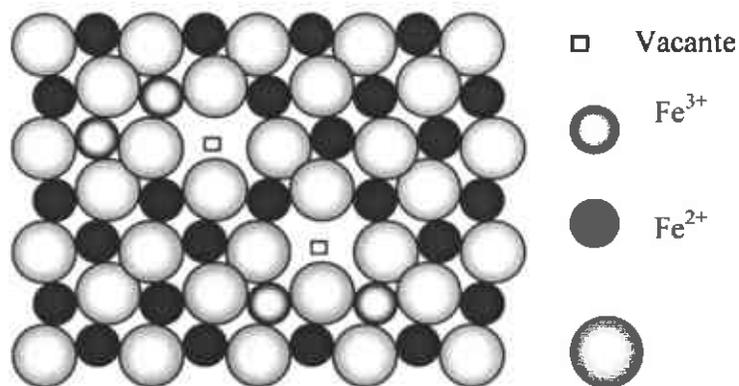


Figura 1.2 Óxido de hierro, Fe_{1-x}O con ~ 0.05 es un compuesto no estequiométrico. Los iones de Fe^{2+} y de Fe^{3+} ocupan los sitios del catión con una vacante de Fe^{2+} presentándose cada dos iones de Fe^{3+} .

La Hematita pura ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) como se muestra en la Figura 1.3 es un óxido muy estable y tiene una estructura corundum con un gap de energía del orden de 2.2 eV [14] y es un semiconductor tipo n [15]. La celda unitaria es hexagonal con $a = b = 0.5034$ nm y $c = 1.3752$ nm. Cada celda unitaria contiene seis átomos, cada átomo situado en los 12 vértices superiores e inferiores. La Hematita tiene capas de iones de oxígeno apiladas a lo largo de la dirección [001]. Los aniones se apilan paralelo a estas capas con un modelo regular de dos sitios llenos de Hierro (III) seguido por un tercer sitio vacío.



Figura 1.3 Celda unitaria de la hematita en 3-D
· <http://www.geo.utexas.edu/crystal/>

Este material es generalmente considerado con poca sensibilidad para la detección de gases, sin embargo, se ha reportado que la sensibilidad del $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ aumenta con pequeñas cantidades de iones SO_4^{2-} o metales cuadrivalentes incorporados como titanio o zirconio.

Recientemente se han encontrado películas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ con alta sensibilidad debido a cristalitas finos y a la baja cristalinidad para la detección CO_2 y CH_4 [16].

1.5 Espectroscopía de electrones

En la actualidad las técnicas espectroscópicas son ampliamente utilizadas en la caracterización y estudio de las propiedades electrónicas de los materiales, por su versatilidad, resolución y la enorme variedad que existe de estas técnicas. En la aplicación de cualquier espectroscopía se envía un haz (luz, rayos X, electrones, etc.), llamado sonda primaria a la muestra y se analiza el resultado que produce la interacción con el material (luz, rayos X, electrones, etc.), que sería la sonda secundaria. De acuerdo al objetivo tecnológico o científico, se utiliza la técnica más apropiada para el estudio y caracterización de los materiales.

A continuación se mencionan algunos de los procesos de la Espectroscopía de Electrones, obtenida al hacer incidir un haz de electrones con la muestra. Cuando un haz de electrones incide con el material, se obtienen diferentes señales, como son: electrones retrodispersados, electrones Auger, rayos X, electrones secundarios, electrones dispersados inelásticamente, electrones dispersados elásticamente, etc. Los electrones dispersados pueden ser agrupados en electrones dispersados elásticamente e inelásticamente.

La dispersión elástica involucra la interacción Coulombiana con el núcleo del átomo. Cada núcleo representa una alta concentración de carga concentrada en una región muy pequeña del espacio, el campo eléctrico de los núcleos es tan intenso que el electrón incidente es deflectado a través de ángulos relativamente grandes. Su distribución angular es la obtenida a través de la fórmula obtenida por Rutherford para la dispersión de las partículas alfa. La mayoría de los electrones viajan a través del centro del átomo, donde el campo nuclear es débil y el núcleo es parcialmente apantallado por los electrones. La dispersión elástica es entonces referida como difracción [17].

La dispersión inelástica ocurre como resultado de la interacción Coulombiana entre el haz de electrones incidente y los electrones del átomo. Si la muestra se encuentra en estado gaseoso, los procesos pueden ser descritos en términos de la excitación que sufre un electrón al pasar de una órbita a otra de mayor energía, de acuerdo al modelo de Bohr, pero si el blanco es un sólido, la descripción más adecuada es en términos de la teoría de bandas de los sólidos considerando, sin embargo, que los electrones interiores se encuentran en niveles de energía bien definidos, como en el modelo de Bohr, pero los electrones de valencia se encuentran en las bandas de valencia y de conducción, como se muestra en la Figura 1.4

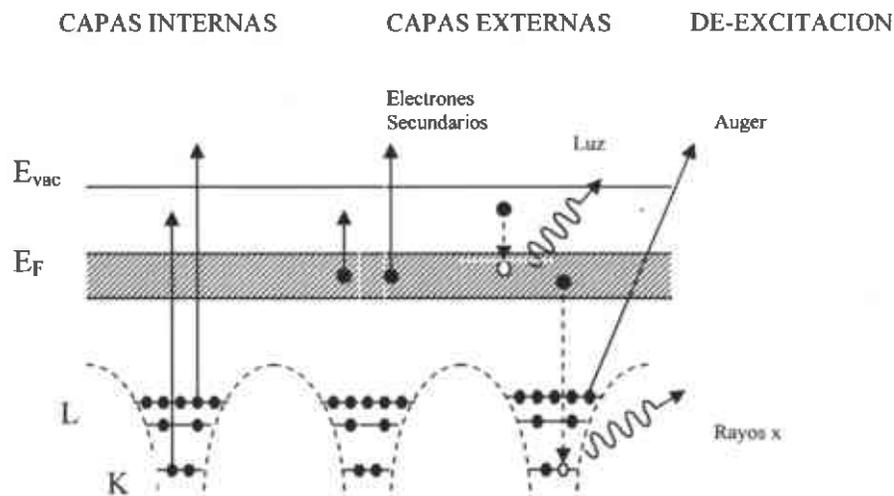


Figura 1.4. Diagrama de Nivel de Energía de un sólido que incluye los niveles de las capas K, L y la banda de valencia de estados deslocalizados.

Durante el proceso de dispersión inelástica, los electrones incidentes pierden energía y son dispersados a través de ángulos pequeños, típicamente del orden de 10 mrad para un voltaje de aceleración de 200 kV. En particular, tanto la sonda primaria como la secundaria son electrones y la variable que se detecta es la energía con la que emergen los electrones incidentes después de sufrir dispersiones inelásticas dentro de la muestra, ya sea por la interacción del haz incidente con electrones de capas internas o externas de los átomos, a la técnica se le conoce como Espectroscopía de Pérdida de Energía de Electrones, EELS, por sus siglas en inglés (Electron Energy Loss Spectroscopy).

Para describir los procesos de dispersión, es conveniente hacerlo en términos de la Sección Diferencial de Dispersión ($d^2\sigma/dE d\Omega$), que nos da la probabilidad de que en un evento, un electrón incidente sea dispersado en un ángulo sólido Ω , habiendo perdido una energía E .

En la siguiente Figura 1.5 vemos electrones que son dispersados a través de un semi-ángulo θ y el ángulo sólido de dispersión que es Ω . Se observa que si hay un incremento en ángulo de dispersión $d\theta$ se obtendrá un incremento en ángulo sólido $d\Omega$.

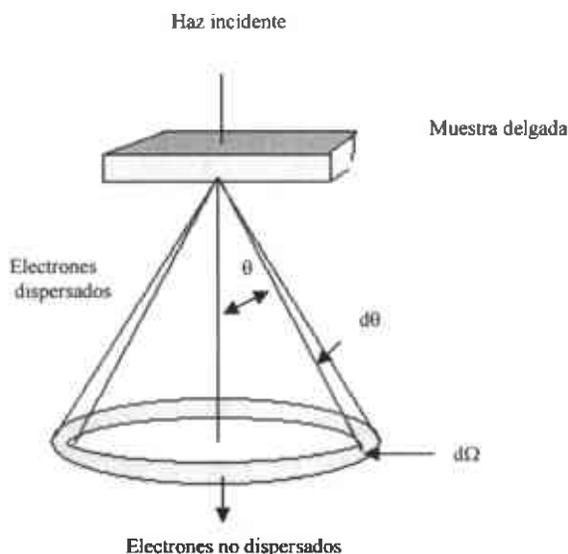


Figura 1.5 Esquema que ilustra el haz incidente sobre algún material mostrando los electrones dispersados.

1.6 Espectroscopía de pérdida de energía de electrones

El término de espectroscopía de pérdida de energía implica que estamos interesados en dispersiones inelásticas a través de interacciones con electrones de las capas externas o internas de los átomos. Para su estudio se acostumbra y es conveniente, dividir el intervalo de pérdida de energía en dos regiones: altas energías (≥ 50 eV) y bajas energía (< 50 eV). En la región de altas energías la descripción teórica se basa en la Formulación de Bethe y en la región de bajas energías lo más usual es utilizar la Formulación Dieléctrica, en la cual podemos utilizar, en primera aproximación, un modelo clásico, lo cual simplifica enormemente los cálculos y la interpretación de los datos experimentales.

1.6.1 Teoría de Bethe

Para describir con mayor precisión la dispersión inelástica de los electrones por un átomo, el comportamiento de cada electrón atómico debe ser especificado en términos de transición de un estado inicial con una función de onda ψ_0 a un estado final con una función de onda ψ_n . Utilizando la primera aproximación de Bohr, la sección diferencial de dispersión (Inokuti, 1971) que se obtiene es

$$\frac{d\sigma_n}{d\Omega} = \left(\frac{m_0}{2\pi\hbar^2} \right)^2 \frac{k_1}{k_0} \left| \int V(\mathbf{r}) \psi_0 \psi_n^* \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) d\tau \right|^2 \quad (1.1)$$

donde \mathbf{k}_0 y \mathbf{k}_1 son vectores de onda del electrón incidente antes y después de la dispersión, $\hbar\mathbf{q} = \hbar(\mathbf{\kappa}_0 - \mathbf{\kappa}_1)$ es el momento transferido al átomo, \mathbf{r} representa la coordenada del electrón incidente y $V(\mathbf{r})$ es el potencial de interacción y el asterisco denota el complejo conjugado de la función de onda; la integral es sobre todo el volumen de elementos $d\tau$ en el átomo. El potencial de interacción se puede escribir de la forma

$$V(\mathbf{r}) = \frac{Ze_2}{4\pi\epsilon_0 r} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j=1}^Z \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_j|} \quad (1.2)$$

El primer término en la Ecuación (1.1) representa la atracción Coulombiana del núcleo; el segundo término representa la contribución repulsiva de los electrones atómicos. Al calcular la probabilidad de las transiciones electrónicas de un estado inicial al final, los elementos de

matriz que involucran la atracción Coulombiana de los núcleos se hace cero, lo que demuestra que la dispersión inelástica involucra únicamente la interacción de los electrones incidentes con los electrones atómicos. Combinando las ecuaciones (1.1) y (1.2), la sección diferencial de dispersión se puede escribir en la forma:

$$\frac{d\sigma_n}{d\Omega} = \left(\frac{4\gamma^2}{a_0^2 q^4} \right) \frac{k_1}{k_0} |\varepsilon_n(q)|^2 \quad (1.3)$$

Donde el primer término en paréntesis es la sección diferencial de Rutherford, el factor (k_1/k_0) es muy cercano a la unidad, si la pérdida de energía es mucho menor que la energía de los electrones incidentes. El factor $|\varepsilon_n(q)|^2$ representa el cuadrado de los elementos de la matriz de transición. La ecuación (1.3) es conocida como el factor de forma inelástico o factor estructura dinámico, es.

1.6.2 Formulación Dieléctrica

Esta formulación es ampliamente utilizada para describir las interacciones del haz incidente con los electrones de las capas externas. Estrictamente, habría que hacer un tratamiento cuántico lo cual se vería complicado por el hecho de que las funciones de onda de los electrones de valencia se ven modificadas por enlaces químicos, además hay efectos colectivos que involucran muchos átomos. Un acercamiento alternativo es describir la interacción del electrón con el sólido en términos de una *función de respuesta dieléctrica* $\varepsilon(\mathbf{q}, \omega)$ y la ventaja de esta formulación es que nos permite compara los resultados obtenidos de un experimento de pérdida de energía con datos de experimentos ópticos.

La función dieléctrica del material representa la respuesta de éste al campo eléctrico producido por los electrones incidentes, y como el poder de frenado del material es igual a la fuerza sobre el electrón en la dirección del movimiento, que es a su vez igual a la carga electrónica, multiplicada por el gradiente del potencial en la dirección del haz, se puede demostrar que (Ritchie ,1957)

$$\frac{dE}{dz} = \frac{2\hbar^2}{\pi a_0 m_0 v^2} \iint \frac{q_y \omega \text{Im} \left[-\frac{1}{\varepsilon(\mathbf{q}, \omega)} \right]}{q_y^2 + (\omega/v)^2} \quad (1.4)$$

donde la frecuencia angular $\omega = E/\hbar$ y q_y es la componente del vector de dispersión en una dirección perpendicular a \mathbf{v} . La parte imaginaria de $[-1/\epsilon(q, \omega)]$ es una cantidad muy importante y se conoce como Función de Pérdida de Energía y contiene información de la respuesta del medio a través del cuál se esta moviendo el haz de electrones. El poder de frenado se puede escribir

$$S = \frac{dE}{dz} = n_a \bar{E} \sigma, \quad (1.5)$$

El poder de frenado puede ser relacionado con la doble diferencial de la sección eficaz (por átomo) de la dispersión inelástica y se puede escribir así

$$\frac{dE}{dz} = \iint n_a E \frac{d^2 \sigma}{dE d\Omega} d\Omega dE \quad (1.6)$$

donde n_a es el número de átomos por unidad de volumen del medio. De las ecuaciones (1.4) y (1.7) obtenemos

$$\frac{d^2 \sigma}{d\Omega dE} = \frac{\text{Im}[-1/\epsilon(q, E)]}{\pi^2 a_0 m_0 v^2 n_a} \left(\frac{1}{\theta^2 + \theta_E^2} \right) \quad (1.7)$$

donde se usó $dq_y = K_0 \theta$, $d\Omega = 2\pi \theta d\theta$ y $\theta_E = E/(\gamma m_0 v^2)$. Sustituyendo esta expresión en la siguiente ecuación (1.9)

$$I = I_0 n_a t \frac{d^2 \sigma}{dE d\Omega} \quad (1.8)$$

obtenemos

$$I = \frac{I_0 t}{\pi^2 a_0 m_0 v^2} \text{Im} \left[-\frac{1}{\epsilon(q, \omega)} \right] \ln \left[1 + \left(\beta / \theta_E \right)^2 \right] \quad (1.9)$$

Con está expresión podemos calcular la función de pérdida de energía $\text{Im}(-1/\epsilon)$, pues I e I_0 son cantidades accesibles del experimento. Sin embargo, en un experimento real de pérdida de energía no es fácil hacer un barrido en ángulos y en su lugar se mantiene fijo el detector en algún punto, colectando los electrones dispersados bajo cierto ángulo sólido.

Entonces, integrando la ecuación (1.7) sobre la variable angular se obtiene

$$\frac{d\sigma}{dE} = \frac{2}{\pi a_0 m_0 v^2 n_a} \text{Im} \left[-\frac{1}{\varepsilon(q, E)} \right] \ln(\beta / \theta_E) \quad (1.10)$$

y finalmente tenemos

$$I = \frac{2I_0 t}{\pi a_0 m_0 v^2} \text{Im} \left[-\frac{1}{\varepsilon(q, E)} \right] \ln(1 + (\beta / \theta_E)^2) \quad (1.11)$$

Partiendo de esta expresión podemos calcular la función de Pérdida de Energía, siempre que podamos determinar el espesor de la muestra t , y una vez que tengamos $\text{Im}(-1/\varepsilon)$, determinamos $\text{Re}(1/\varepsilon)$, utilizando las relaciones de Kramers-Kroning (Kittel 1976)

$$\text{Re} \left[\frac{1}{\varepsilon(q, E)} \right] = 1 - \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \text{Im} \left[-\frac{1}{\varepsilon(q, E')} \right] \frac{dE'}{E'^2 - E^2} \quad (1.12)$$

donde P denota la parte principal de la integral. Por otro lado, la función dieléctrica se puede escribir como

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 \quad (1.13)$$

de donde se obtiene

$$\text{Im} \left[-\frac{1}{\varepsilon} \right] = \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} \quad (1.14)$$

$$\text{Re} \left[\frac{1}{\varepsilon} \right] = \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} \quad (1.15)$$

despejando ε_1 y ε_2 obtenemos

$$\varepsilon_1 = \frac{\operatorname{Re}\left[\frac{1}{\varepsilon}\right]}{\left[\operatorname{Re}\left(\frac{1}{\varepsilon}\right)\right]^2 + \left[\operatorname{Im}\left(\frac{1}{\varepsilon}\right)\right]^2} \quad (1.16)$$

Se puede obtener también el Índice de Refracción Complejo del material (Raether 1980) a través de la siguiente relación

$$N = \sqrt{\varepsilon} = n + ik \quad (1.17)$$

donde n es el índice de refracción y K el coeficiente de extinción. Estos parámetros están relacionados con las partes real e imaginaria de la función dieléctrica (Daniels 1992) a través de las siguientes expresiones

$$n = \sqrt{\frac{1}{2}(\varepsilon_1 + \sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2})} \quad (1.18)$$

$$k = \sqrt{\frac{1}{2}(\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} - \varepsilon_1)} \quad (1.19)$$

También podemos expresar las partes real e imaginaria de la función dieléctrica en términos de n y k como sigue

$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2 \quad (1.20)$$

$$\varepsilon_2 = 2nk \quad (1.21)$$

Determinando la función $\operatorname{Im}(-1/\varepsilon)$ directamente del espectro de pérdida de energía, podemos calcular las propiedades ópticas de interés.

1.6.3 Espectro de bajas energías

La región de bajas energías se extiende hasta aproximadamente 50 eV. La señal más prominente en esta región se debe al pico elástico, ya que la mayoría de los electrones del haz incidente atraviesan la muestra sin sufrir dispersión. En segundo lugar en intensidad un máximo asociado al plasmón. El plasmón es el resultado de excitaciones colectivas de los electrones de valencia y de conducción y de aquí podemos obtener información acerca de la función dieléctrica, densidad de electrones de

valencia. Superpuestas al plasmón, se encuentran señales provenientes de transiciones interbanda.

1.6.4 Plasmón

Los plasmones son ondas longitudinales como oscilaciones de enlace débil de electrones. Las oscilaciones son rápidamente amortiguadas, y tienen un tiempo de vida cerca de los 10^{-15} s. El pico del plasmón es la segunda característica más dominante del espectro de pérdidas de energía después del pico elástico

La pérdida de energía E_p por el haz de electrones cuando se genera un plasmón de frecuencias ω_p está dado por:

$$E_p = \hbar/2\pi (\omega_p) = \frac{h}{2\pi} \left(\frac{ne^2}{\epsilon_0 m} \right)^{1/2} \quad (1.22)$$

h = constante de Plancks

e = carga del electrón

m = masa del electrón

ϵ_0 = permitividad del espacio libre

n = densidad de electrones libres.

La región de pérdida de energía alrededor de E_p también contiene información química, porque la composición de la muestra puede afectar la densidad de electrones libres (n), lo que a su vez cambia la posición del pico de energía del plasmón.

1.6.5 Transiciones inter e intra banda

En la región de bajas energías podemos encontrar transiciones inter bandas, las cuales reflejan transiciones de electrones de las bandas de valencia y de conducción a estados desocupados en la banda de conducción. Las transiciones intrabanda, por otro lado, reflejan las transiciones que ocurren dentro de una banda. Estas involucran energías muy pequeñas y no son detectables con los espectrómetros de EELS asociados a los microscopios electrónicos de transmisión, pues la resolución en energía de éstos es del orden de 1 eV, mientras que las transiciones intrabanda ocurren para energías de 0.1 eV o menores.

1.6.6 Determinación de la constante dieléctrica

Se puede pensar al proceso de pérdida de energía como una respuesta dieléctrica de la muestra al campo eléctrico del haz de electrones incidentes. El espectro de pérdida de energía contiene información acerca de la función dieléctrica o permitividad relativa (ϵ). La intensidad de dispersión simple $I(l)$ está relacionado con ϵ a través de la expresión (Egerton 1996)

$$I(l) = I_0 \frac{t}{k} \operatorname{Im} \left(\frac{-1}{\epsilon} \right) \ln \left[1 + \left(\frac{\beta}{\theta_E} \right)^2 \right] \quad (1.23)$$

donde I_0 es la intensidad del pico elástico, t es el espesor de la muestra, k es la constante incorporado al momento del electrón y el radio de Bohr. Usando las relaciones de Kramers-Kroning para analizar el espectro de pérdida de energía, se puede extraer la parte real de la constante dieléctrica de la parte imaginaria de la ecuación anterior. Se necesita primero tener un espectro de dispersión simple, lo cual implica eliminar el pico elástico (dispersión cero) y la dispersión múltiple, lo cual se logra con un proceso de deconvolución.

1.6.7 Espectro de altas Energía

La región de altas energías, arriba de 50 eV, contiene información de interacciones inelásticas del haz incidente con los electrones de las capas internas.

Cuando el haz de electrones incidente transfiere suficiente energía a los electrones que se encuentran en las capas K, L, M, etc. los envía a estados desocupados en la banda de conducción, por arriba del nivel de Fermi. La energía mínima requerida por los electrones atómicos para ser promovidos, genera una señal en el espectro de pérdida de energía conocida como *Borde de Ionización*. Esta energía depende de la capa de donde salió el electrón, dando lugar a la notación K, L₁, L₂, L₃, M₁, M₂, M₃, M₄, M₅, etc. Este borde de ionización depende obviamente del átomo de que se trate y es sensible, además, al entorno en el cual se encuentra el átomo, es decir, los bordes de ionización de un elemento particular varían dependiendo del compuesto del que forma parte, permitiendo usar la posición de los bordes como huellas digitales [19]. Además, midiendo la intensidad relativa de cada borde en un compuesto, nos proporciona información sobre la fracción del elemento presente, permitiendo así llevar a cabo un análisis elemental cuantitativo.

La excitación de los electrones de las capas internas, que caen en la llamada región de altas energías, proporciona un método para el estudio de los estados de conducción desocupados en un sólido. Estos procesos generados en niveles internos son más sensibles a la estructura de los estados finales. Además del borde de ionización, existe una estructura fina superpuesta al borde que se extiende cerca de 50 eV a partir del inicio del borde. Esta estructura está asociada a la densidad de estados desocupados en la banda de conducción y se le conoce como ELNES (Energy Loss Near Edge Structure), por sus siglas en inglés.

En resumen, nos da información elemental cualitativa y cuantitativa. Los bordes de ionización presentan pequeñas fluctuaciones de intensidad sobre el borde, esto es lo que se definió anteriormente como ELNES y tiene una extensión de alrededor de 50 eV desde el inicio del borde. ELNES muestra directamente la densidad de los estados desocupados reflejando así el ambiente que rodea al átomo excitado y puede proporcionar información como de coordinación, valencia y tipo de enlace. Últimamente se ha utilizado esta técnica para estudiar las propiedades de materiales y así dar soluciones a algunos problemas difíciles, particularmente donde los cambios en enlace ocurren a escalas muy pequeñas [20].

1.6.8 Líneas Blancas

Algunas de las características más distintivas observadas en los Espectro de pérdida de energía de electrones en los metales de transición son los picos conocidos como "líneas blancas", que se encuentran montados al inicio del borde de ionización. Para los metales 3d, por ejemplo, las líneas blancas hacen que los bordes de ionización L_2 y L_3 se vean fuertemente resaltados. Estos picos son bastantes intensos para los primeros elementos de cada serie de los metales de transición. La presencia de estas líneas blancas es debida a la excitación de electrones de orbitales **2p** en un átomo hacia estados desocupados **d** cerca del nivel de Fermi. Los picos han sido llamados líneas blancas porque éstos fueron observados originalmente como regiones sobreexpuestas en películas fotográficas usada para grabar los espectros de absorción de rayos X [21].

La excitación de capas internas por electrones altamente energéticos provee un método de estudio para estados de conducción desocupados en un sólido. Estos procesos de niveles internos son más sensibles a los estados finales y tienen un estrecho ancho de energía. Debido a que predominan las transiciones de dipolo eléctrico, las excitaciones de electrones **2p** para metales del primer periodo de transición pueden dar información acerca de estados desocupados **3d**.

2 DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1 Técnica de la Aspersión Piroclítica

La técnica química de aspersión Piroclítica para la síntesis de materiales se ha usado durante las ultimas tres décadas, debido a que puede ser usada para la obtención de una gran variedad de materiales en forma de películas delgadas. Podemos obtener películas de óxidos metálicos, óxidos metálicos en forma de espínela, binario, ternarios y cuaternarios y también óxidos superconductores.

La Aspersión Piroclítica (spray pyrolysis) es un proceso en el cual una película delgada es depositada por un rociador en una solución sobre una superficie caliente, donde los componentes reaccionan para formar un compuesto químico. Los reactantes químicos se seleccionan de manera que los productos del compuesto deseado sean volátiles a la temperatura de deposición.

El proceso consiste en la generación de gotas del material precursor en solución, éstas son finamente pulverizadas y

transportadas por aire hasta la superficie del sustrato donde se producen diferentes procesos termodinámicos, tales como: evaporación del solvente, fusión o eventual sublimación de la sal precursora, evaporación o descomposición química de la sal para que finalmente se produzca la reacción Piroclítica en el sustrato. Estos procesos se muestran en la Figura 2.1

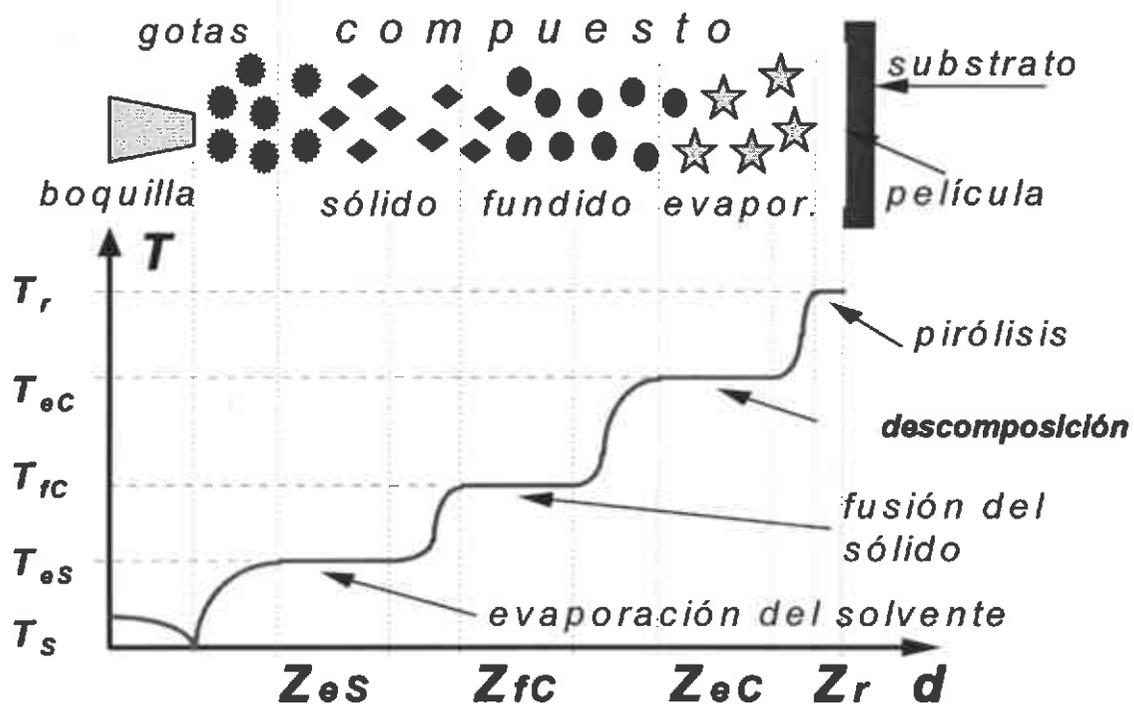


Figura 2.1 Proceso Termodinámico de las películas delgadas, a partir de las gotas [22]

En la Figura 2.2 se muestra el sistema de la Aspersión Piroclítica, usado para la síntesis de los materiales estudiados en este trabajo.

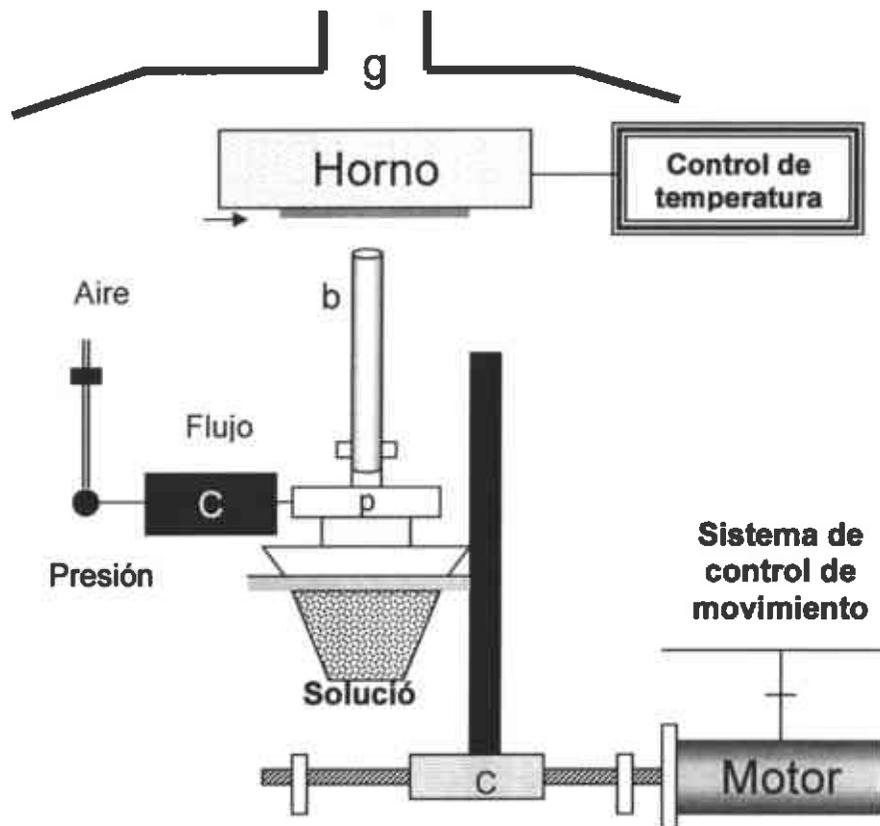


Figura 2.2 Sistema de Aspersión Pirolítica

El sistema de aspersión pirolítica consta principalmente de una tobera de aspersión (b), solución precursora (p), sistema de control de movimiento(c), un horno tipo plancha de 2 kW(f), un controlador de flujo de aire (d) y un controlador de temperatura Omega CN400 que cuenta con un termopar tipo k. Todo el sistema se encuentra dentro de una campana extractora (g) para transportar los gases producidos durante la reacción pirolítica [22].

2.2 Preparación de las películas delgadas de $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{Ti}$

El procedimiento para la elaboración de las películas delgadas es el siguiente: en la preparación de películas delgadas de óxido de Hierro dopado con Titanio, se utilizó una solución mayoritaria de acetyl acetato de hierro (Acros Organics) con una concentración 0.05 M disuelta en etanol, y un solución dopante de acetyl acetato de Titanio (Acros Organics) con una concentración 0.1 M disuelta en etanol. La temperatura del horno se mantuvo a $500^\circ\text{C} \pm 10^\circ\text{C}$ (Figura 2.2), se puso la solución precursora en el pulverizador y se agregó el dopante

(ver Tabla 2.2) de acuerdo al porcentaje atómico en solución previamente calculado para ello se utilizó una micro pipeta, luego se ensambló la boquilla al pulverizador. El flujo de aire se mantuvo en 5 lts/min y la distancia entre la boquilla superior de la tobera y el substrato se mantuvo en 20 mm, estos valores se mantuvieron constantes para el conjunto de materiales sintetizados. Se ubica el substrato de vidrio en la superficie de horno y finalmente se inicia la aspersión controlando el tiempo de deposición y midiendo la solución sobrante.

Los parámetros específicos y sus respectivos valores se encuentran en la tabla 2.1

Tabla 2.1 Parámetros usados para la obtención de películas delgadas de Fe₂O₃: Ti

Parámetros	Tipo	Valor específicos para obtener Fe ₂ O ₃ :Ti
Temperatura del Substrato	I	500°C±10°C
Flujo del aire	I,p	5 l/min
Distancia entre boquilla superior de la tobera y substrato	I,p	20 mm
Concentración de dopaje Ti/Fe	p	0.3,1.7,2.2,2.5,3.7,4.1,10.44
Concentración de la solución	p	0.05 M
Acidez de la solución	p	3.5- 4
Tipo de Solvente	p	etanol

I parámetros inherentes a la técnica

P parámetros que son optimizados para la obtención de películas dependiente de sus características deseadas.

La preparación de las películas se realizó en dos series. Para la serie No.1 se utilizó 2.648 gr. de acetyl acetato para la solución mayoritaria de hierro disuelto en 150 ml de etanol, con una concentración de 0.05. En la tabla 2.2 se presentan los valores utilizados para diferentes porcentajes atómicos en solución con dopajes de Ti.

Tabla 2.2 Serie No.1 de volúmenes de dopaje

Dopaje Ti/Fe atómico	Volumen solución dopante ml	Concentración Final mol dm ⁻³
0.01	0.1	0.0502
0.03	0.3	0.0507
0.05	0.5	0.0512
0.065	0.7	0.0517
0.09	1	0.0524
0.13	2	0.0545
0.23	3	0.0565
0.28	4	0.0583
0.33	5	0.06

Para la serie No.2 se utilizaron 6.17gr de Acetil acetato de Hierro disueltos en 350 ml de etanol con una molaridad de 0.05 M. En la tabla 2.3 se muestran los valores específicos, los cuales fueron determinados por el procedimiento de la Figura 2.3.

Tabla 2.3 Serie No.2 Volúmenes de dopaje de Ti

Dopaje Ti/Fe atómico	Volumen solución dopante ml	Concentración Final mol dm ⁻³
0.003	0.0225	0.05007
0.006	0.045	0.05014
0.01	0.075	0.05024
0.02	0.15	0.05040
0.03	0.225	0.05073
0.04	0.3	0.05098
0.045	0.375	0.05121
0.065	0.525	0.05169
0.909	0.75	0.05238
0.13	1.125	0.05348
0.16	1.5	0.0545
0.2	1.875	0.0555
0.23	2.25	0.0565
0.25	2.625	0.0574
0.28	3	0.0583
0.33	3.750	0.0600
0.37	4.500	0.0615
0.41	5.250	0.0630
0.44	6.000	0.0643
0.47	6.750	0.0655
0.5	7.500	0.0667

Diagrama de flujo para obtener la solución dopada

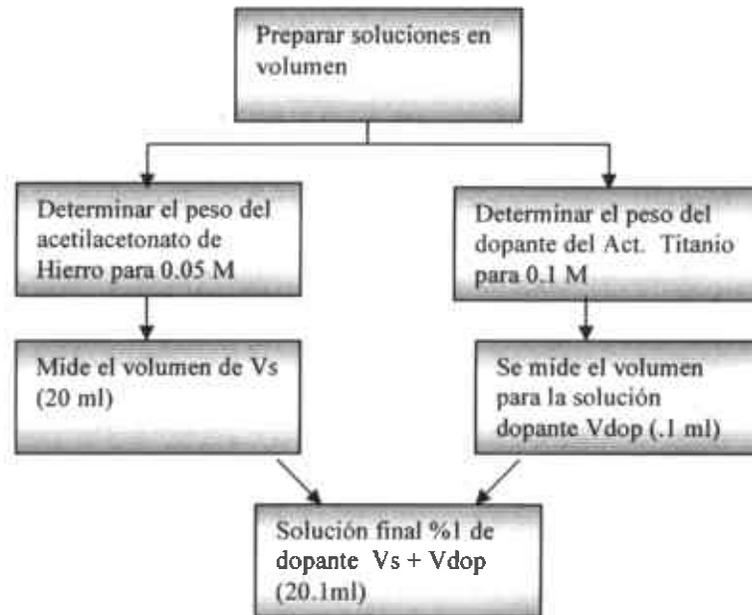


Figura 2.3 Diagrama de flujo para obtener solución dopada

2.3 Descripción de las técnicas y equipo utilizados para la caracterización

2.3.1 Espectroscopía UV- visible.

La técnica de espectroscopía UV-visible se puede usar en los modos de transmisión y reflexión, para esto se hacen incidir fotones con longitud de onda 250 nm hasta 800nm sobre la muestra, la intensidad se mide con los fotones transmitidos y reflejados respectivamente.

Utilizamos el modo de reflectancia con el modelo Filmetrics F20, el cual está diseñado para determinar espesores y propiedades ópticas (n y k) de películas capas delgadas transparentes y semi-transparentes. Este equipo está diseñado para medir espesores de materiales en forma de películas delgadas de semiconductores, nitruros y poli-silicón, usadas en recubrimientos ópticos. En las Figuras 2.4 y 2.5 vemos el equipo y el esquema de medición para películas delgadas respectivamente.

Para determinar el espesor y las constantes ópticas de las películas delgadas se requieren de dos tareas como se muestran en la Figura 2.26: a) adquisición del espectro experimental y b) ajuste por cálculo del espectro de reflectancia con una buena convergencia utilizando el software FILMeasure.

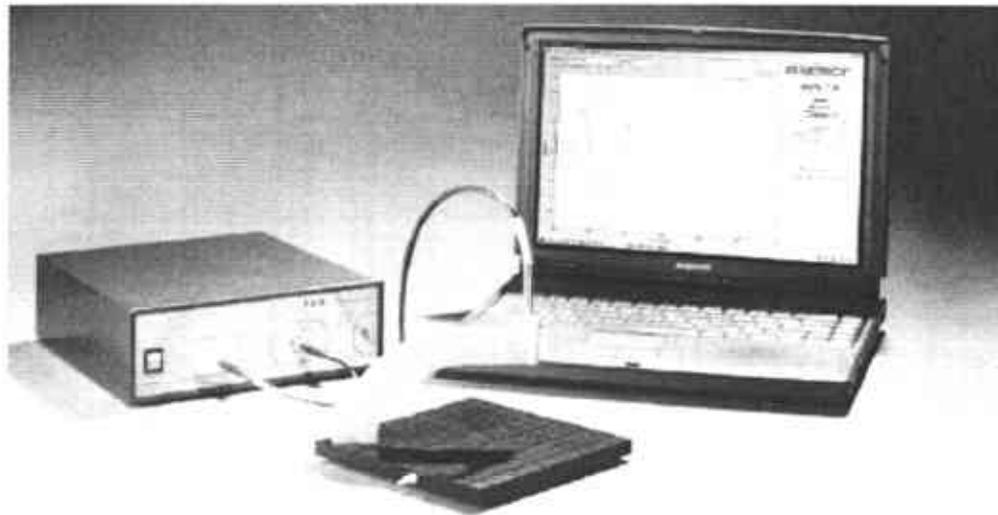


Figura 2.4 Dispositivo para medir la intensidad de la Reflectancia Filmetrics F20

Para obtener las constantes ópticas (índice de refracción y coeficiente de extinción, n y k respectivamente) es ajustar y optimizar el espectro simulado para n y k con el espectro medido. Las constantes ópticas n y k no son independientes, pues están relacionados a través de las ecuaciones de Kramers-Kronig. Esto es, si n es conocida en todo el intervalo de longitud de onda, k debería solamente calcularse de n [23].

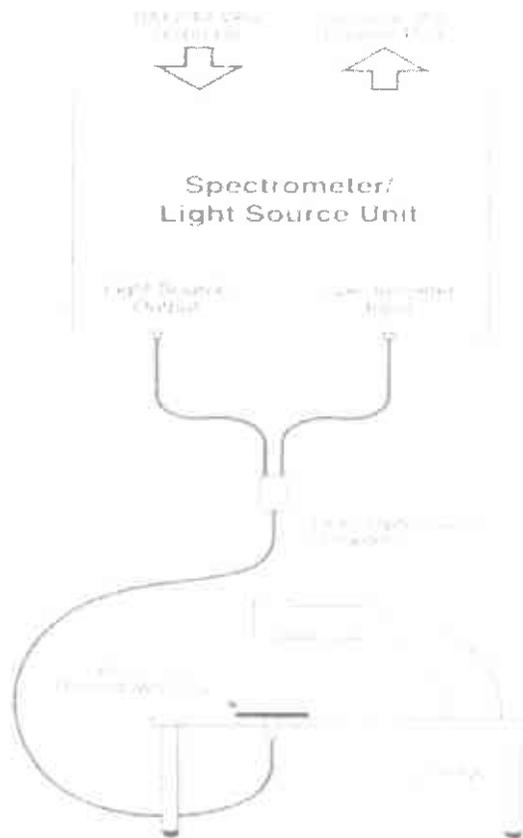
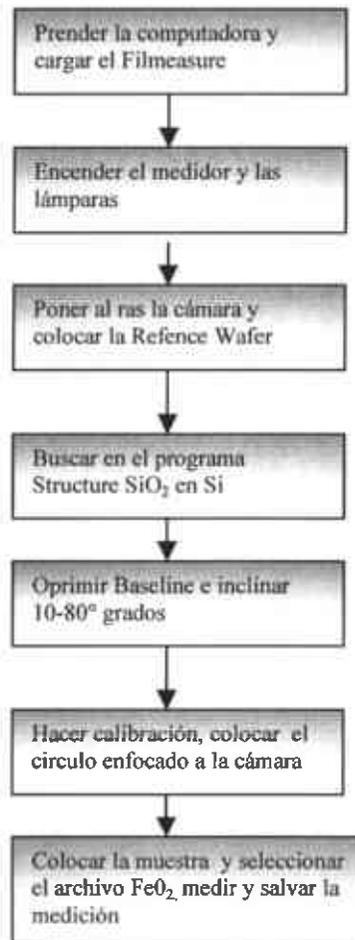
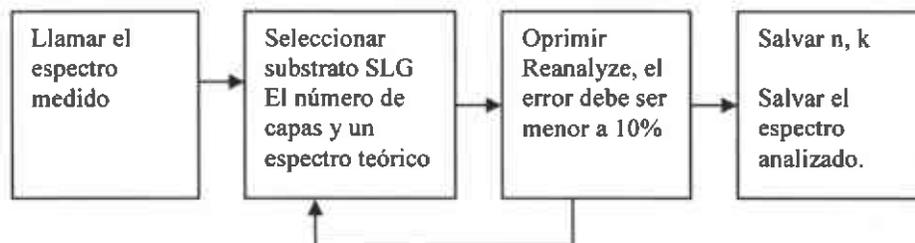


Figura 2.5 Esquema de la medición experimental de la reflectancia de la película delgada [23]



a) Diagrama de flujo para la medición de Reflectancia de las películas Fe_2O_3



b) Diagrama de flujo para ajustar el espectro experimental con el teórico.

Figura 3.26 Procedimiento para medir espesores y propiedades ópticas

2.3.2 Microscopía electrónica

A continuación mencionares algunas características de los microscopios con los que trabajamos para la caracterización de las películas delgadas Fe_2O_3 : Ti.

2.3.2.1 Microscopia electrónica de barrido

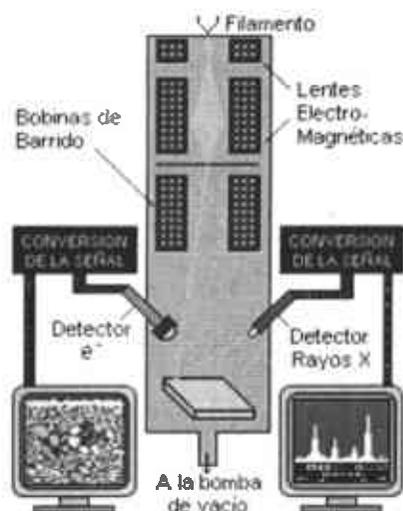


Figura 2.6 Diagrama esquemático de los detectores del microscopio de barrido

El microscopio electrónico de barrido JEOL- JSM 500 LV, podemos obtener información morfológica y análisis semi-cuantitativo y cualitativo. Con el análisis cualitativo, es posible detectar elementos desde Boro hasta Uranio y es un método no destructivo.

Los parámetros con los que se trabajó en el microscopio electrónico de barrido fue con un voltaje de aceleración 15 KV y la muestra fue ubicada a una distancia de trabajo de 10 mm.

2.3.2.2 Microscopia electrónica de Transmisión

En la experimentación se utilizó el microscopio electrónico de Transmisión que trabaja con voltajes de aceleración de 100- 200Kv marca Philips modelo CM-200, equipado con un espectrómetro de detección de electrones en paralelo (PEELS) marca GATAN modelo 766 acoplado a una computadora personal Macintosh y también cuenta con un detector EDAX. En la Figura 2.7 se muestra la fotografía del microscopio electrónico de Transmisión.

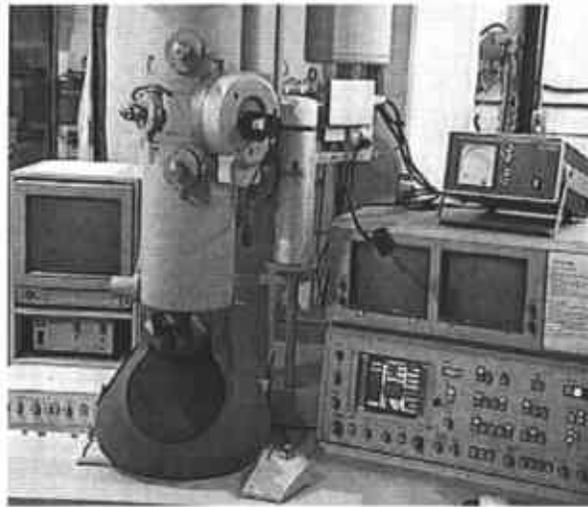


Figura 2.7 Microscopio electrónico de Transmisión Marca Philips modelo CM-200, que se encuentra en el centro de investigación (CIMAV)

2.3.4 Espectrómetro PEELS

El microscopio electrónico de transmisión tiene acoplado un espectrómetro para medir pérdidas de energías de electrones en paralelo (PEELS). Consta de un prisma magnético, el cual funciona igual que un prisma de vidrio que al incidir luz blanca se descompone en colores y tiene una resolución suficiente para distinguir las pérdidas de energías por ionización o transición para casi todos los elementos de la tabla periódica.

El PEELS se compone del centellador YAG acoplado a través de fibra óptica a un arreglo de fotodiodos semiconductores en el plano de dispersión del espectrómetro, como se muestra en la Figura 2.8. El arreglo consiste en 1024 diodos de silicio enfriados termo eléctricamente y aislados eléctricamente cada uno con un ancho de 25 μm .

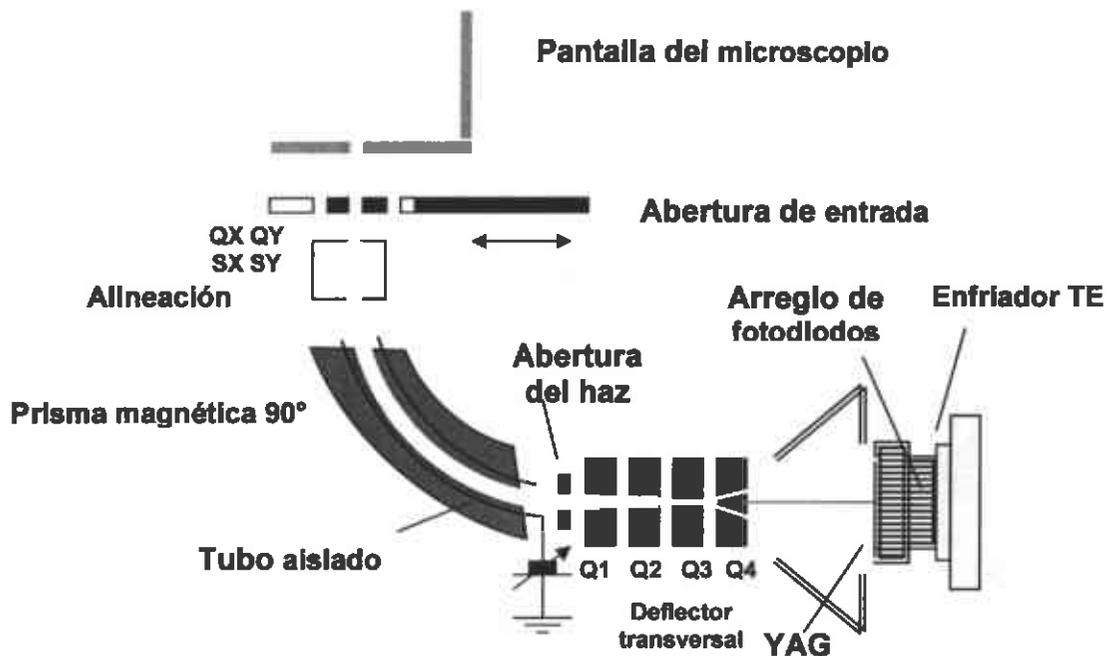


Figura 2.8 Esquema del espectrómetro DigiPEEIS modelo 766 (Gatan 1996)

Se puede seleccionar la apertura de entrada a los electrones con los siguientes diámetros 1, 2, 3, 4 o 5 mm. Los electrones viajan a través del tubo de conducción y son deflektados a ángulos mayores de 90° por el campo magnético circundante. Los electrones que han sufrido la misma pérdida de energía no viajan por el eje, son enfocados por un campo compensatorio que los enfoca en el plano de dispersión del espectrómetro. El espectrómetro toma electrones que emanan desde un punto en el plano objeto y los envía a un punto en el plano imagen. Debido a que el espectrómetro es una lente asimétrica, se debe fijar la misma distancia objeto y la distancia imagen si se quiere mantener el espectrómetro enfocado.

Si los bordes característicos de la muestra analizada corresponden al comparar con ATLAS de EELS, se dice que el espectrómetro está calibrado. El espectrómetro es muy fácil de operar, ya que cuenta con un mecanismo digitalizado de operación.

Hay dos maneras de adquirir los espectros, esto puede hacer la adquisición de un canal a un tiempo que se conoce como adquisición en serie SEELS, o adquiriendo todos los canales simultáneamente en

paralelo, al cual se le conoce como PEELS. En PEELS se obtiene el espectro completo simultáneamente y es más eficiente que SEELS.

Un parámetro fundamental para la cuantificación es el semiángulo de colección (β) del espectrómetro, β es el ángulo que se forma entre la apertura y un punto por debajo de la muestra como se muestra en la Figura 2.9.

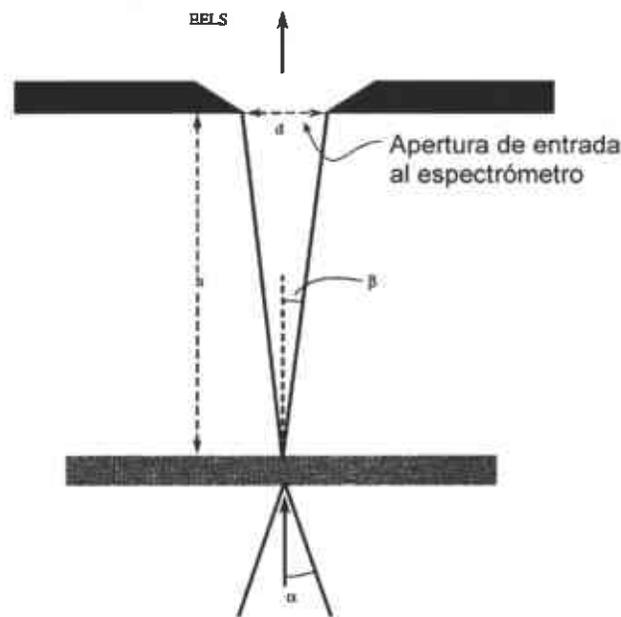


Figura 2.9 Diagrama esquemático mostrando la definición de β en TEM, donde no hay lentes entre la muestra y la apertura de la entrada al espectrómetro (Williams 1996)

2.3.5 Espectros de EELS

En un espectro de pérdida de energía se pueden distinguir tres regiones principales (ver Figura 2.10).

- El pico elástico (ZLP), consiste principalmente de dispersiones elásticas y de interacciones cuasielásticas (principalmente fonones). Su ancho depende principalmente de la dispersión de energía y estabilidad del haz de electrones. Resulta muy útil para calibrar el espectro y determina la resolución óptima para poder obtener en los bordes de ionización.
- La región de bajas energías se define entre los primeros 50 eV del espectro. Es un área dominada principalmente por el plasmón y por transiciones interbanda. También nos proporcionan información acerca de la función dieléctrica, densidad de

electrones de valencia y en algunos casos las fases presentes en aleaciones. También están ubicados algunos bordes provenientes de transiciones de electrones de capas externas.

- La región de altas energías > 50 eV, proveniente de los electrones incidentes que interactúan con los electrones de las capas internas de los átomos. Los bordes de ionización usualmente toman la forma de un escalón caracterizado por un incremento continuo repentino en intensidad, la cual disminuye cuando se incrementa la pérdida de energía. Este aumento repentino en intensidad representa el umbral de ionización. La energía que corresponde aproximadamente a la energía de enlace en las capas internas y entonces es característico del elemento. Al inicio del borde se encuentran las transiciones de electrones internos, las cuales están gobernadas por las reglas de selección de dipolo eléctrico, $\Delta l = \pm 1$, $\Delta j = 0, \pm 1$, donde l y j son el número cuántico orbital y momento angular total de los orbitales inicial y final que participan en la transición.

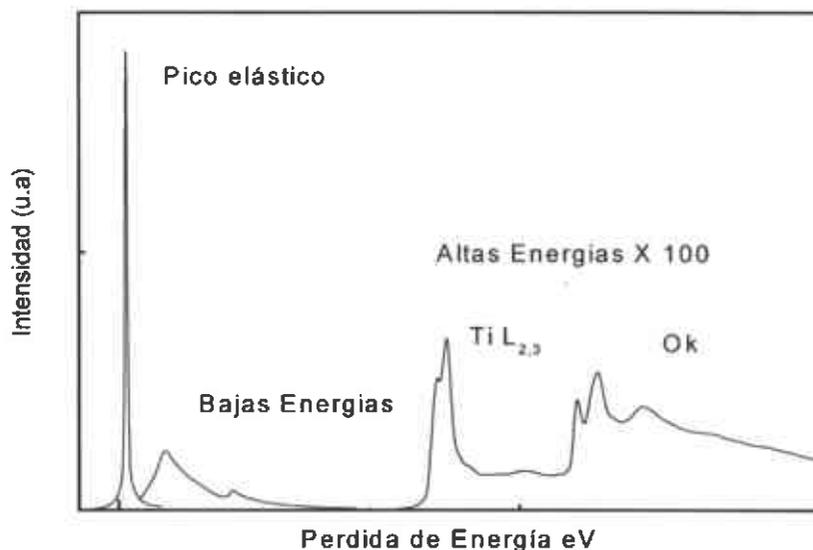


Figura 2.10. Muestra un espectro de pérdida de Energía con sus tres zonas (Pico elástico , zona de bajas energías y altas energías)

2.3.3.3 Preparación de muestras para TEM

Se seleccionaron 8 muestras de bajos dopajes para el análisis de los espectros de EELS. Las películas delgadas se encuentran adheridas al sustrato, para prepararlas para TEM se tuvieron que despegar de la siguiente manera: se coloca 2.5 ml de ácido fluorhídrico en un vaso de precipitados y se agrega 5 ml de agua tridestilada, se coloca la película seleccionado la parte más delgada por unos 5 segundos y luego se pasa a un vaso de agua tridestilada, por tensión superficial se desprende la película, se atrapa con una rejilla de carbón y se pone a secar.

2.3.6 Adquisición de Espectros

El espectro de pérdida de energía fue obtenido de la siguiente manera: se cargan los programas PEELS Settings y PEELS Control en la computadora Macintosh. En el programa de PEELS Control se selecciona **Detector Cooler** y se deja enfriar el detector por lo menos 10 min, luego se elige un valor para la dispersión de energía (en este caso fue de 0.3 eV/canal) y se fija la apertura de entrada al espectrómetro (3mm en este caso). Enseguida se calibra el PEELS, se selecciona en el menú **CALIBRATE/Detector/ Background Both**, se calibran las cuentas claras como las cuentas oscuras. A continuación se procede a la adquisición del espectro, se selecciona un área delgada en la muestra, se pone en el modo de difracción, se selecciona la opción del PEELS en el Microscopio y se levanta la pantalla del microscopio.

Las condiciones que utilizamos para obtener el espectro de pérdida de energía fueron las siguientes.

Tabla 2.4 Condiciones para los espectros de bajas y altas energías

Voltaje de aceleración	200 KV
Modo de operación	Modo de difracción
Apertura de la Condensadora	3mm
Semiángulo de colección	~6 mrad
Dispersión	0.3 eV
Resolución	~1.5 eV
Longitud de cámara (bajas)	700 mm
Longitud de cámara (altas)	170 mm

2.3.7 Cuantificación en EELS

Para la cuantificación de espectro, se realizó utilizando el programa de PEELS Settings. Los espectros de altas energías se colocaron en una ventana como se muestra en la Figura 2.11 utilizando la instrucción de SPLICE SPECTRA, enseguida se calibro la energía de borde del Ti y Fe en el espectro, después se selecciona la instrucción QUANTIFY SPECTRUM lo que hace es lo siguiente: extrae la intensidad de los bordes de ionización removiendo el fondo de la dispersión plural e integrando la intensidad (I) en el borde (ver figura 2.12). Entonces determina el factor de sensibilidad, que se necesita para determinar el número de átomos N responsable de la Intensidad (I). Este factor de sensibilidad es llamado "sección eficaz de ionización parcial".

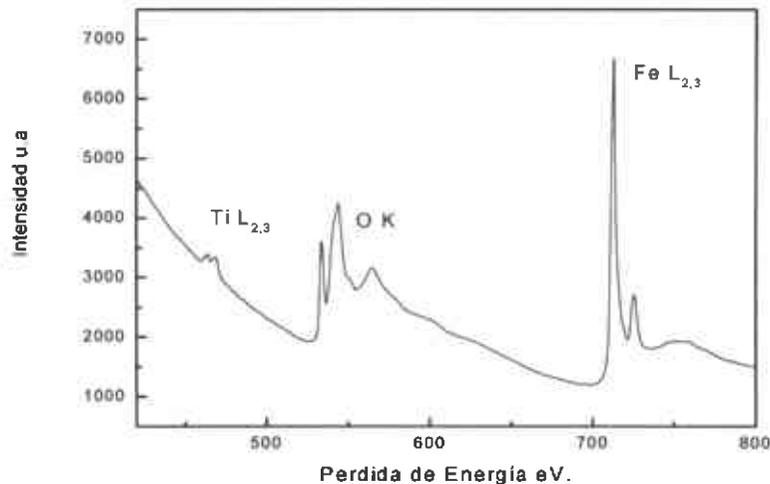


Figura 2.11 Espectro de la región de Altas pérdidas Energía con el fondo

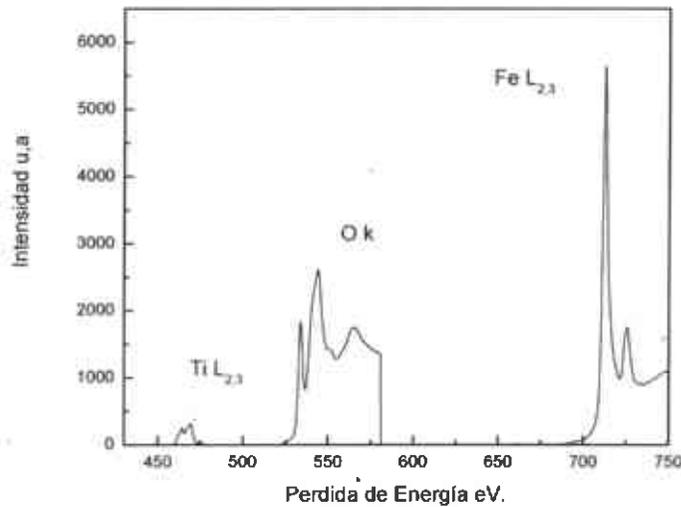


Figura 2.12 Espectro de la región de altas energías sin fondo y sin dispersión plural

Las ecuaciones usadas para la cuantificación del análisis han sido derivadas, refinadas y aplicadas por Egerton y sus colaboradores.

Asumiendo que se está cuantificado un borde K (aunque el método básico puede usarse para todos los bordes), la intensidad de la capa K, I_k está relacionada con la probabilidad de ionización P_k , y la intensidad total transmitida I_T .

$$I_k = P_k I_T \quad (2.1)$$

Si suponemos que los electrones que contribuyen al borde sólo han sufrido un evento de ionización simple, entonces obtenemos una expresión P_k

$$P_k = N \sigma_k \exp\left(-\frac{t}{\lambda_k}\right) \quad (2.2)$$

tomos por unidad de área de la muestra que contribuyen al borde K, t es el espesor, σ_k es la sección eficaz y λ_k es el camino libre medio para las ionizaciones. Si la muestra es delgada, entonces la exponencial toma valores muy cercanos a la unidad y por lo tanto

$$I_k = N \sigma_k I_T \quad (2.3)$$

entonces

$$N = \frac{I_k}{\sigma_k I_T} \quad (2.4)$$

Así que se puede medir el número absoluto de átomos por unidad de área de la muestra simplemente midiendo la intensidad sobre el fondo en el borde K y dividiendo este por la intensidad total en el espectro y sección eficaz de ionización. Si en el espectro contamos con 2 bordes de los elementos A y B, la expresión quedaría de la siguiente manera

$$\frac{N_A}{N_B} = \frac{I_K^A \sigma_k^A}{I_k^B \sigma_k^B} \quad (2.5)$$

Estas expresiones se aplican a los bordes L, M etc.

2.3.3.6 Cálculo de líneas Blancas

Antes de analizar un espectro, se requiere llevar a cabo un proceso de deconvolución, ya que el espectro obtenido es el resultado de la convolución del espectro de dispersión simple con las funciones de respuesta y fluctuaciones de ganancia del detector del arreglo de fotodiodos. La deconvolución se hace por el método de Fourier-Ratio, para remover la dispersión múltiple del espectro. Previamente se removió el fondo sobre el que se encuentra montado el borde de ionización, proveniente de la cola del plasmón o de otros bordes de ionización. Esto se hace ajustando la señal previa al borde a una función potencial.

Método de Pearson.

Para el caso de los metales de transición **3d**, las líneas blancas se aíslan del resto del borde modelando una función de doble escalón como se muestra en la Figura 2.13.

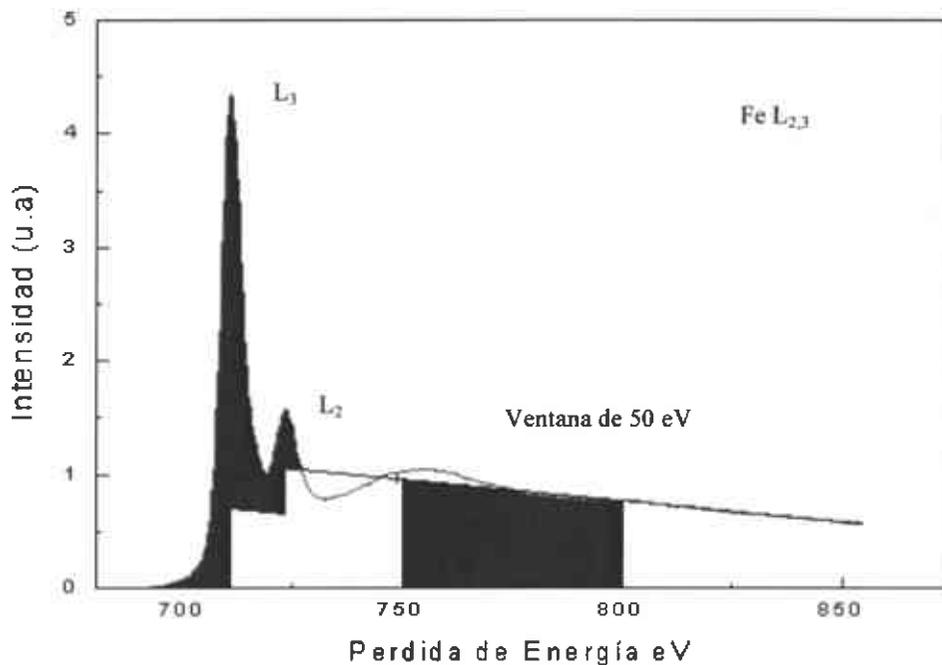


Figura 2.13. Espectro del borde Fe L₂, L₃ muestra el método para aislar y normalizar la intensidad de líneas de los metales de transición **3d**.

Una línea recta se coloca en el fondo inmediatamente después la línea blanca L₂ sobre una región aproximadamente 50eV y se extrapola en el umbral de la región. Esta línea blanca es entonces modificada a un doble escalón de la misma pendiente hasta la línea blanca máxima L₃. El radio del escalón fue escogido 2:1 en acuerdo con la multiplicidad de estados iniciales (4 electrones para 2p_{3/2} y 2 electrones para 2p_{1/2}). Se resta la función del doble escalón a las líneas blancas y obtenemos la intensidad. La intensidad de las líneas blancas L_{2,3} fue dividida por el área de la ventana de normalización de 50 eV, esta ventana de normalización empieza 50eV después de L₃. La Intensidad de líneas blancas normalizada para metales de transición de 3d fue dividida por el factor de corrección de elementos matriz, calculado para cada muestra elemental, con una correlación lineal con la ocupación de 3d obtenido por

$$I'_{3d} = 10.8(1 - 0.1n_{3d}) \quad (2.6)$$

donde I'_{3d} es la intensidad de líneas blancas normalizada fue dividida propiamente por el factor de corrección de elementos de matriz y n_{3d} es

la ocupación 3d en electrón/átomo. La correlación entre la intensidad de líneas blancas normalizada y la ocupación de 3d (electrón/átomo) es usada para determinar los cambios en el estado de ocupación de 3d en aleaciones y transformaciones de fase de estado sólido sí los cambios correspondientes en la intensidad de líneas blancas normalizadas son observados [24].

3 ANALISIS Y DISCUSION DE RESULTADOS

3.1 Composición elemental por medio de EELS

La composición atómica de las películas de Fe₂O₃:Ti se obtuvieron por la técnica de EELS, esta técnica es capaz de detectar concentraciones muy pequeñas de elementos aún de bajo número atómico. La señal de la intensidad en EELS depende de los efectos físicos de las excitaciones y es independiente del espectrómetro.

La cuantificación en EELS no necesita de muestra estándar, la intensidad medida de pérdidas de niveles internos puede ser convertida a una razón elemental (ejemplo Fe/O) usando la sección eficaz, calculada para el ángulo de colección, rango de pérdida energía y haz incidente de electrones involucrado en el análisis.

En la tabla 3.1 muestra algunos factores más relevantes de la técnica de EELS.

Tabla 3.1 Ventajas y desventajas de EELS

Ventajas del EELS	Desventajas del EELS
Alta señal de pérdida internas	Nivel de fondo muy alto
Alta resolución espacial	Se requieren muestras muy delgadas
No requiere muestra estándar para la cuantificación	Posible error de cuantificación en cristales
Información estructural	Mayor operador intensivo

La ventaja principal que ofrece la técnica de EELS en comparación con EDS es que no requiere muestra estándar. Dado que no se cuenta con muestra de calibración para EDS, se utilizó la cuantificación de EELS.

Tabla 3.2 Cuantificación en EELS

En solución	En película					
Ti/Fe	Fe/O	Ti/O	% at O	%at Fe	% at Ti	%at Ti/Fe
3%	0.65 ± 0.10	0.042 ± 0.0047	59.102	38.42	2.48	6.46
4.45%	0.61± 0.097	0.037± 0.006	60.716	37.04	2.25	6.06
6.65%	0.58± 0.087	0.027± 0.004	62.228	36.09	1.68	4.65
9%	0.58± 0.090	0.005± 0.0004	63.07	36.56	0.3	0.579
13%	0.59± 0.089	0.062± 0.0094	60.533	35.71	3.75	10.50
16.60%	0.59± 0.088	0.068± 0.0097	60.314	35.59	4.10	11.52
23.20%	0.55± 0.082	0.18± 0.028	57.803	31.79	10.40	32.72

Tabla 3.3 Cuantificación de Espectroscopía de Rayos X en SEM

Solución	En película		
Ti/Fe	%At Ti	%At Fe	% Ti/Fe
3%	7.36	92.64	7.94
4.45%	6.86	93.14	7.37
6.65%	4.4	95.6	4.60
9%	2.93	97.07	3.02
13%	7.22	92.78	7.78
16.60%	8.15	91.8	8.88
23.20%	33.48	66.52	50.33

Tabla 3.4 Cuantificación de Espectroscopía de Rayos X en TEM

Solución	En película			
Ti/Fe	%At Ti	%At Fe	% O	% Ti/Fe
3%	1.5	47.3	51	3.17
4.45%	6.4	16.1	77.1	4
6.65%	1.9	35.4	62.8	5.37
9%	1	40.1	58.9	2.49
13%	3.3	37.6	59.1	8.78
16.60%	3.7	37.6	60.3	9.84
23.20%	8.1	33.1	58.7	24.47

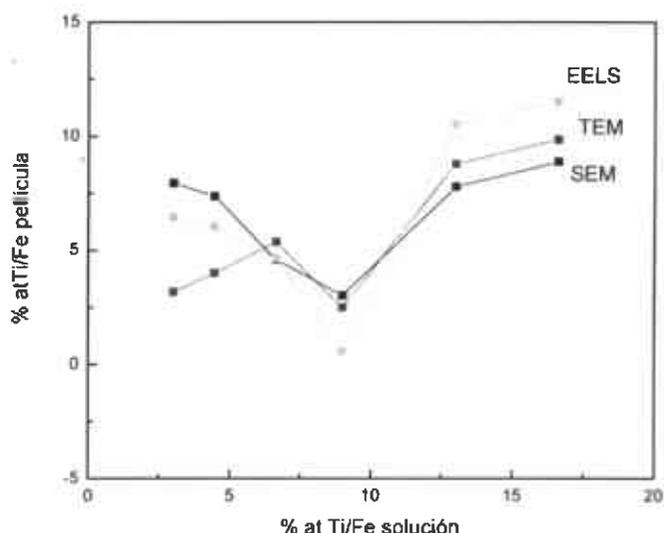


Figura 3.1 Porcentaje de concentración del dopante Ti/Fe en las películas de Fe_2O_3 , como función del contenido de dopaje en solución.

La Figura 3.1 muestra la relación % at Ti/Fe en película vs % at Ti/Fe en solución en donde se observa las diferencias entre los valores obtenidos por EELS y los obtenidos por EDS (SEM Y TEM).

La cuantificación por EDS (MEB y MET) tiene la misma tendencia que la cuantificación en EELS como se muestra en la Figura 3.1.

3.2 Morfología superficial obtenida por MEB

Para el estudio de la microestructura de material de películas depositadas en vidrios de portaobjetos, las cuales fueron analizadas por MEB. En las Figuras 3.2 y 3.3 se muestran las morfologías de Fe_2O_3 : Ti con diferentes dopajes. Aquí se observa que la microestructura del material está constituida con aglomerados esféricos para bajos contenidos de Ti y conforme se aumenta el dopaje se hacen más finos los aglomerados y tienden a ser más compactos. Para altos contenido de Ti de alrededor de 4.1% se observa que estos aglomerados tienden agruparse y formar poros.

Para contenidos de 1.7 % at Ti se observan poros finos que pueden deberse a la rugosidad sustrato donde se aplicó la película.

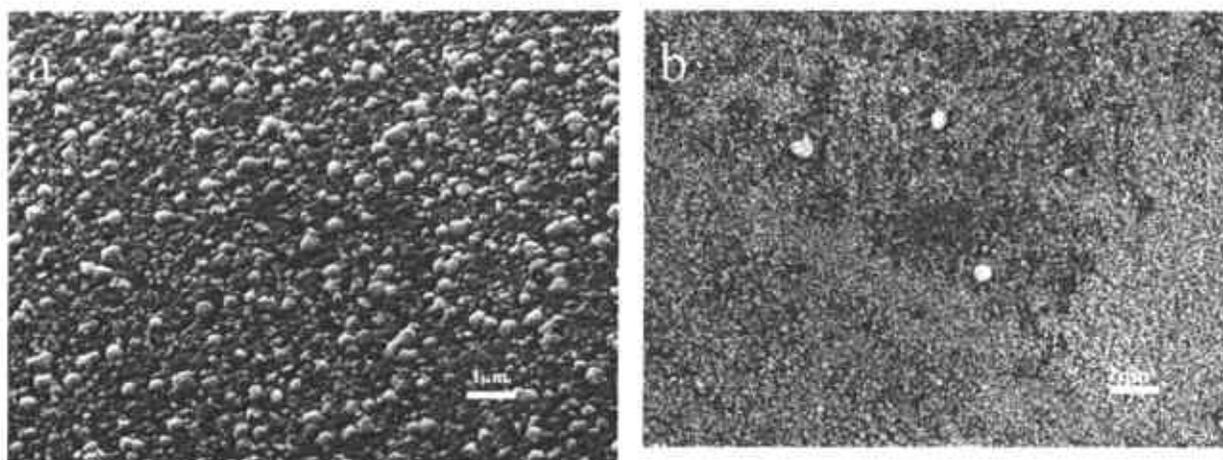
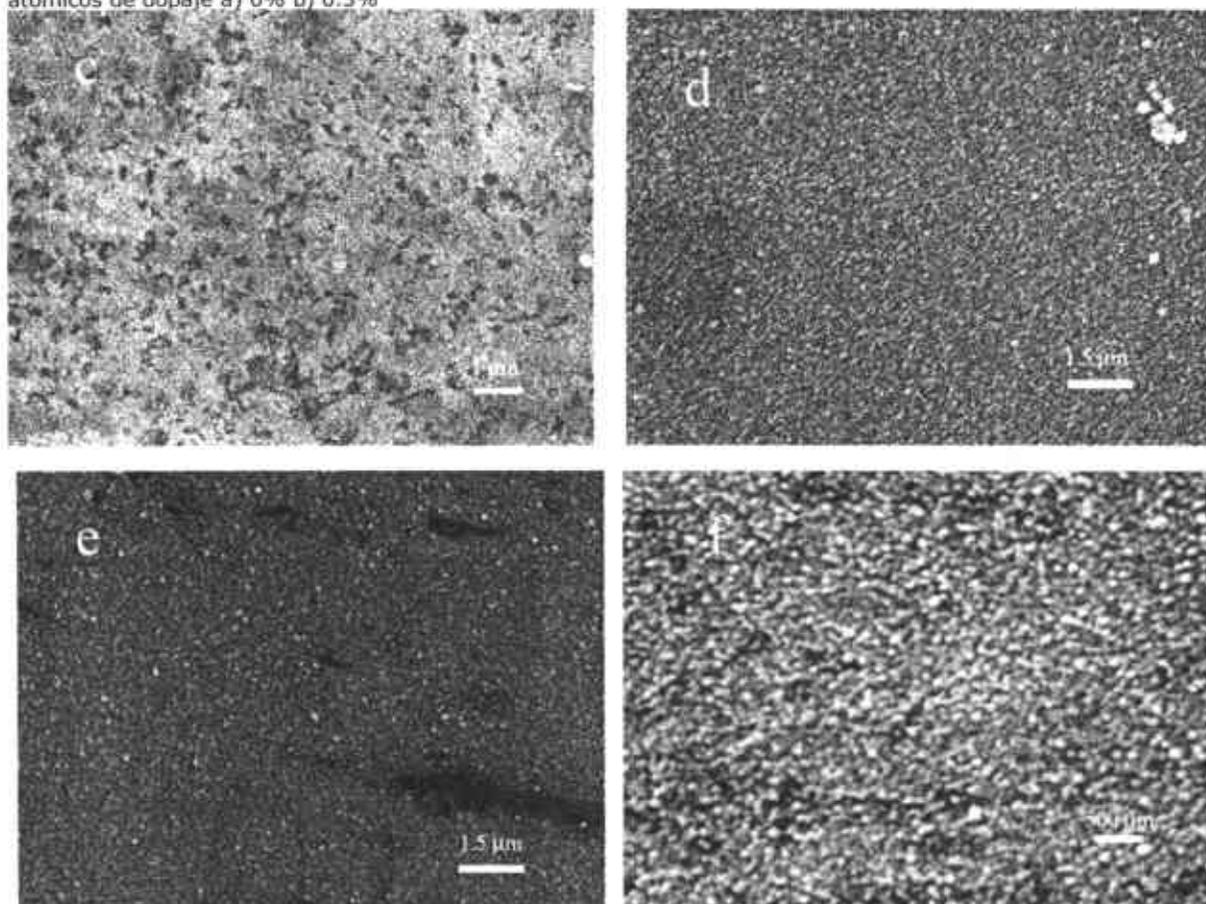


Figura 3.3 Películas obtenidas a 500 °C, sobre substratos de vidrio Corning con diferentes porcentajes atómicos de dopaje a) 0% b) 0.3%



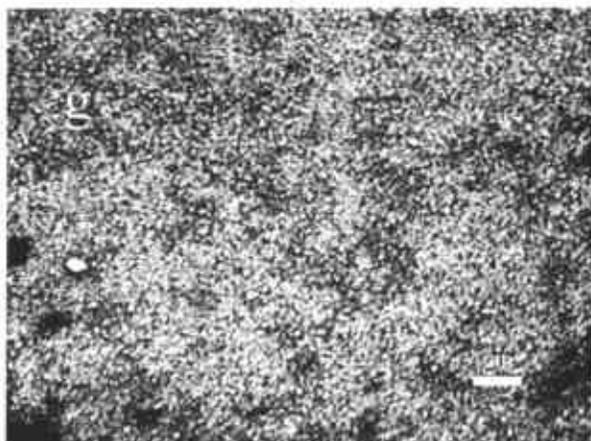
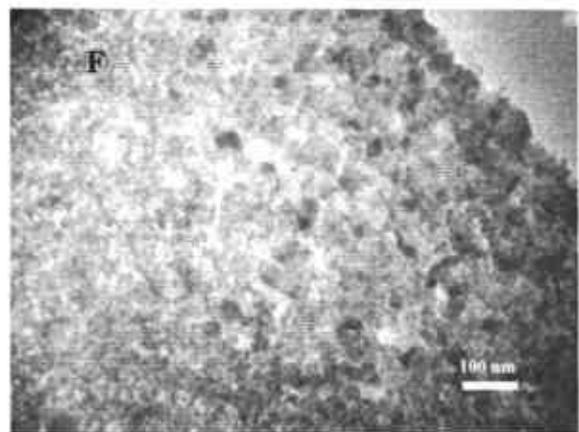
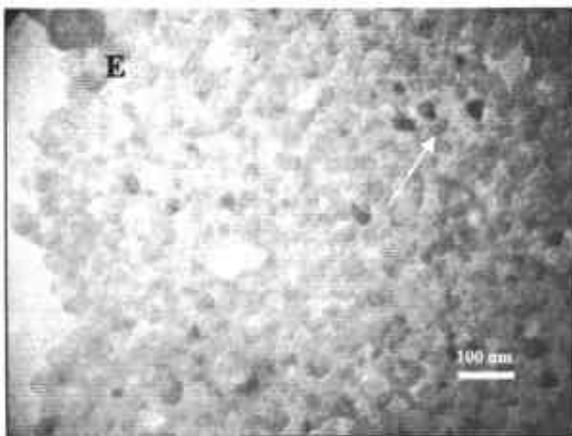
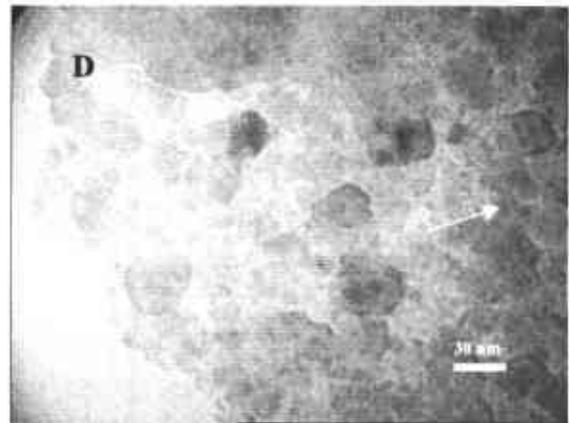
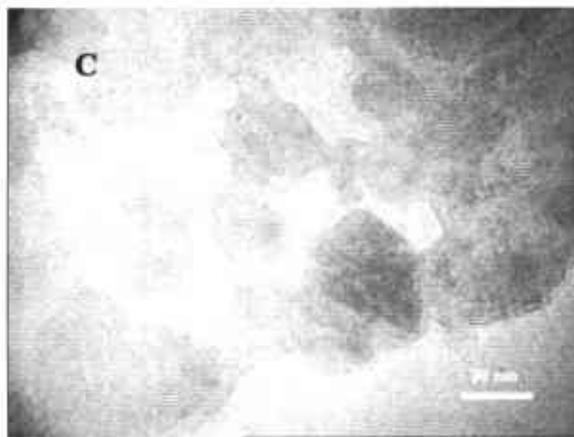
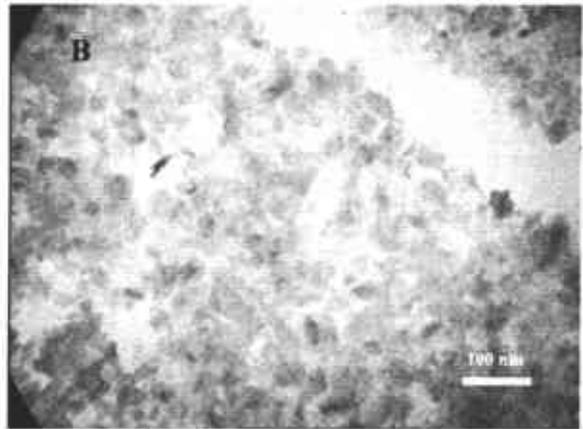
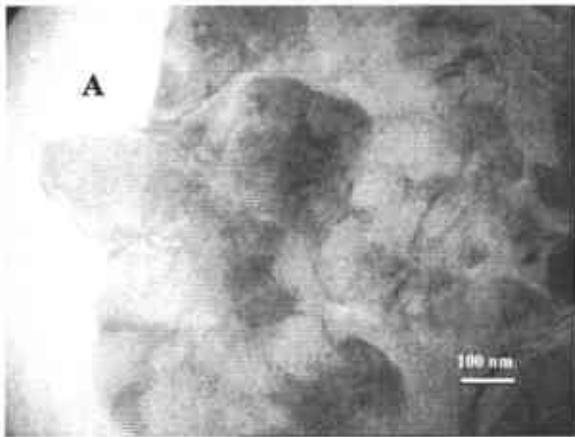


Figura 3.3 Películas obtenidas a 500 °C, sobre substratos de vidrio Corning con diferentes porcentajes atómicos de dopaje c) 1.7% d) 2.2% e) 2.5% f) 3.7% g) 4.1%

3.3 Morfología obtenida por MET

Para el estudio de la microestructura de las películas $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{Ti}$ se desprendió la película delgada y se colocó en una rejilla portamuestra para ser observada en el TEM. En la Figura 3.3 se muestran las películas de $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{Ti}$ para diferentes porcentajes de Ti.

En la micrografía **A** de campo claro podemos observar que el tamaño de grano es superior a los 100 nm, mientras que en la micrografía **B** y subsecuentes se observa que, conforme aumenta el dopaje el tamaño de grano empieza a disminuir. La morfología de estos granos es de forma poliédrica. La disminución del tamaño de grano se puede deber a la presencia de partículas de TiO que sirven como sitios de nucleación donde crecen los granos de FeO, esto lleva a la formación de materiales nanocristalinos. Para dopajes arriba del 2.2 % at Ti, se observan partículas en la matriz de Fe_2O_3 , esta nueva fase puede deberse a la formación de compuestos de Ti-Fe, conforme aumenta el contenido de Ti.



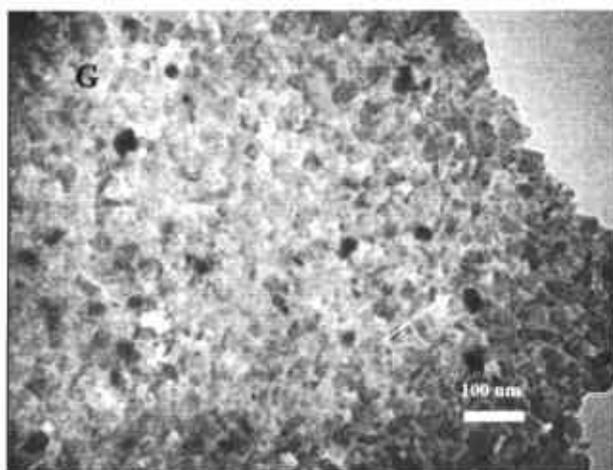


Figura 3.3 Micrografías del TEM de películas Fe_2O_3 obtenidas a $500\text{ }^\circ\text{C}$, sobre substratos de vidrio de portaobjetos con diferentes porcentajes atómicos de dopaje a) 0% b) 0.3% c) 1.7% d) 2.2% e) 2.5% f) 3.7% g) 4.1%

3.4 Difractogramas

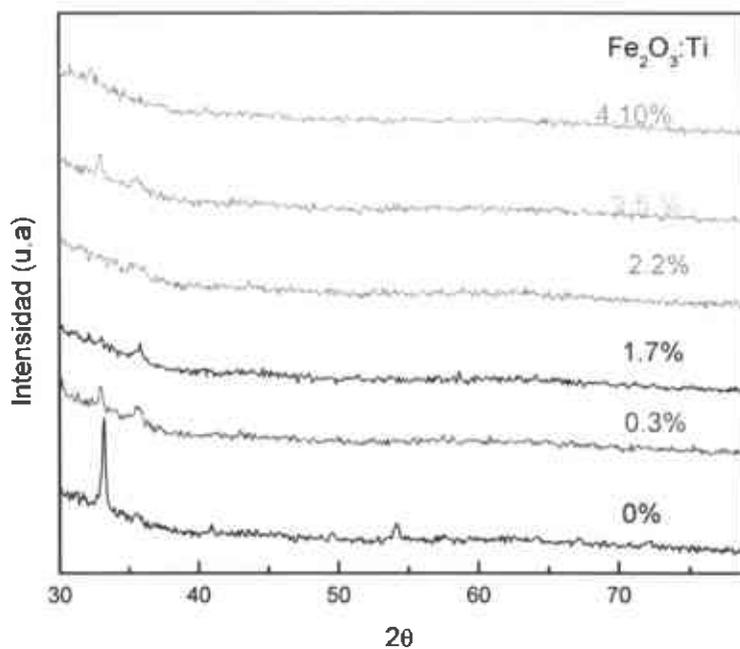


Figura 3.4 Difractogramas de Rayos X de Fe_2O_3 a diferentes porcentajes atómicos

Los difractogramas de la Figura 3.4 muestran que las películas pierden cristalinidad conforme crece el contenido de Ti. El Titanio tiene un gran efecto sobre la microestructura del material en el cual se induce la formación de cristalitas muy finos según lo reportado por Nakatani [25]. Además, la cristalinidad es fuertemente influenciada por el sustrato, en un sustrato cristalino se tienen muchos sitios de nucleación mientras que en una superficie amorfa (como el vidrio) se tienen pocos sitios de nucleación [26] favoreciendo la pérdida de cristalinidad.

3.5 Espesor e índice de refracción

El espesor de las películas se encuentra entre 100 –150 nm, como se muestra en la Figura 3.5. Estos se determinaron a partir de los espectros de reflectancia utilizando el equipo de Filmetrics..

En la tabla 3.5 se muestran los espesores de las películas Fe_2O_3 a diferentes concentraciones de Ti. Los espesores están alrededor de 100-150 nm, para dopajes debajo de 2.2% at Ti y al aumentar la cantidad de Ti se aprecia un aumento en el espesor.

En la Figura 3.6 se observa que para dopajes 0 a 2.2% at Ti hay un decremento en el índice de refracción.

Tabla 3.5 Velocidad de Crecimiento de películas y índice de refracción

%at. Ti	Espesor nm	Velocidad de Crecimiento	Error de la reflectancia	$n(\lambda=670\text{nm})$
0	104.8	20.9	1%	3.2
0.3	121	20.7	7%	3.0
1.7	123	20.7	10%	2.9
2.2	135	20.5	7%	2.7
2.5	128	19.2	7%	2.8
3.7	117	20.5	8%	2.9
4.1	140	21.5	9%	2.8

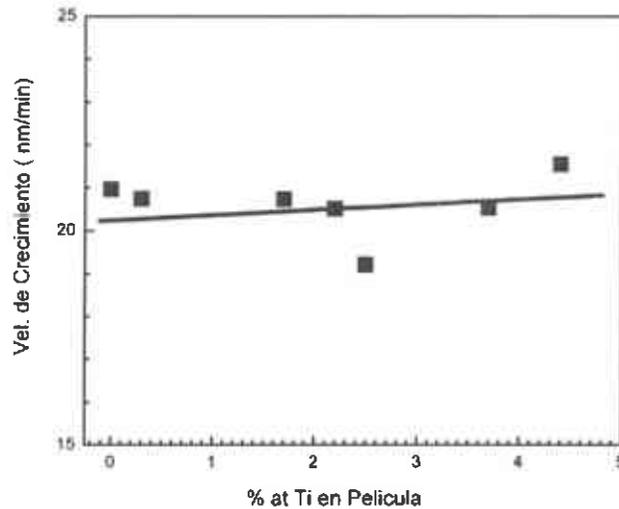


Figura 3.5 Grafica Velocidad de crecimiento vs % at Ti real calculados en el Filmetrics

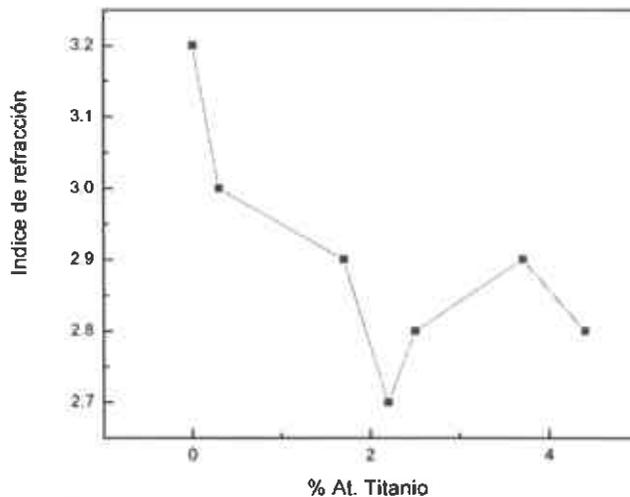


Figura 3.6 Índice de Refracción determinado con el Filmetrics

3.6 Región de bajas Energías

Para el análisis de la Región de Bajas energías se eliminó previamente el pico elástico y la dispersión múltiple mediante un proceso de deconvolución con el método de Fourier-Log.

En todas los espectros de $\text{Im}(-1/\epsilon)$ se observa claramente un pico dominante que corresponde al plasmón. El plasmón muestra un corrimiento hacia la derecha y esto es consecuencia del aumento de número de electrones que participan en las oscilaciones colectivas. El

plasmón proviene de las excitaciones colectivas de los electrones que se encontraban inicialmente en la banda de valencia del material y fueron promovidos a la banda de conducción. En las Figuras 3.7 a 3.30 se muestran las partes real e imaginaria de la función dieléctrica y del índice de refracción y la densidad conjunta de estados ópticas de la Hematita para diferentes concentraciones de Ti. En la Tabla 3.13 se muestran los datos obtenidos de las gráficas anteriores.

Para los semiconductores, prácticamente todos los electrones están en la banda de valencia y al ser promovidos a la banda de conducción son puestos a oscilar en forma colectiva, como sí fueran electrones libres. Además, como se mencionó en la introducción, sobre el plasmón se encuentran superpuestas varias señales provenientes de las transiciones interbanda, producto de las transiciones entre las diferentes bandas de conducción. Para cada serie de graficas de acuerdo con las concentraciones de Ti, se encuentra una tabla de transiciones interbandas. Estas pueden ser interpretadas en términos de cálculos existentes de bandas de energía [27].

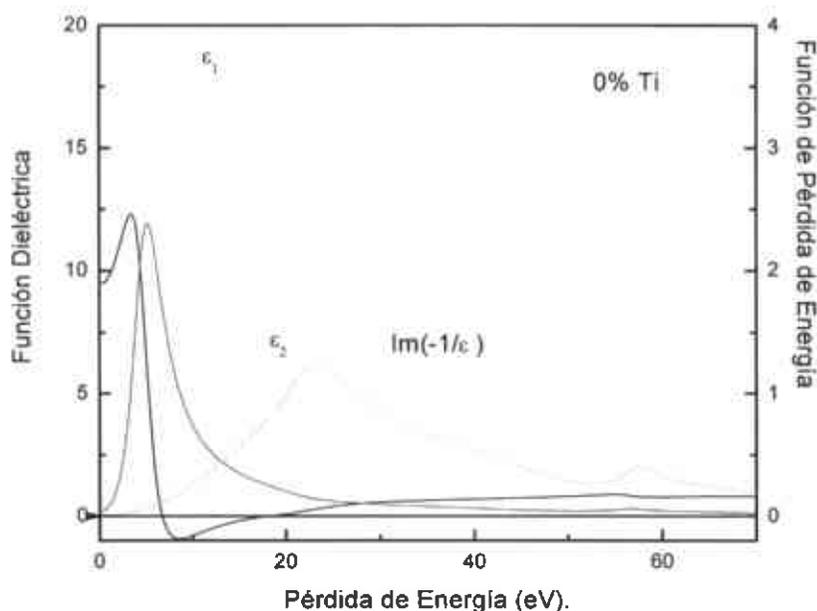


Figura 3.7 Gráfico que presenta la parte real (ϵ_1), imaginaria (ϵ_2) e $\text{Im}(-1/\epsilon)$ de la función dieléctrica de la Hematita 0% de Ti, derivadas a partir de la función de pérdida de energía mediante un análisis de Kramers-Kronig.

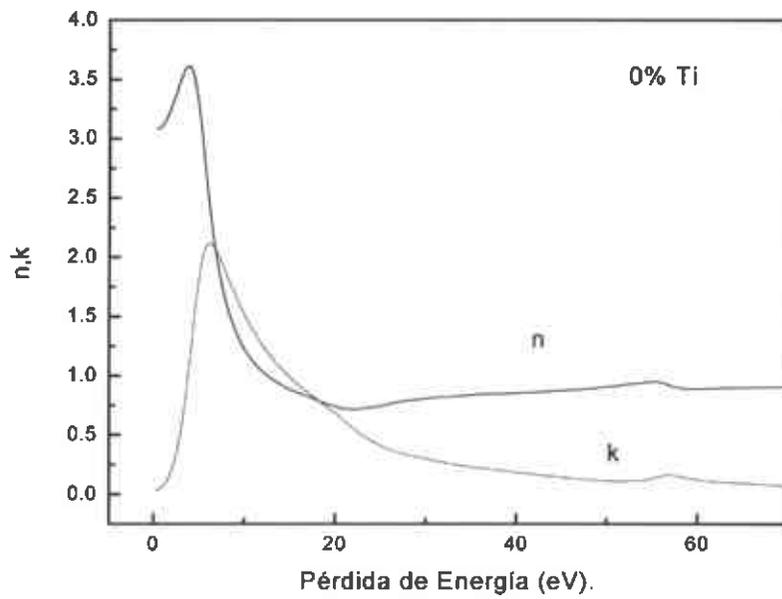


Figura 3.8 Índice de Refracción para la Fe_2O_3 , especificando sus componentes reales e imaginarias.

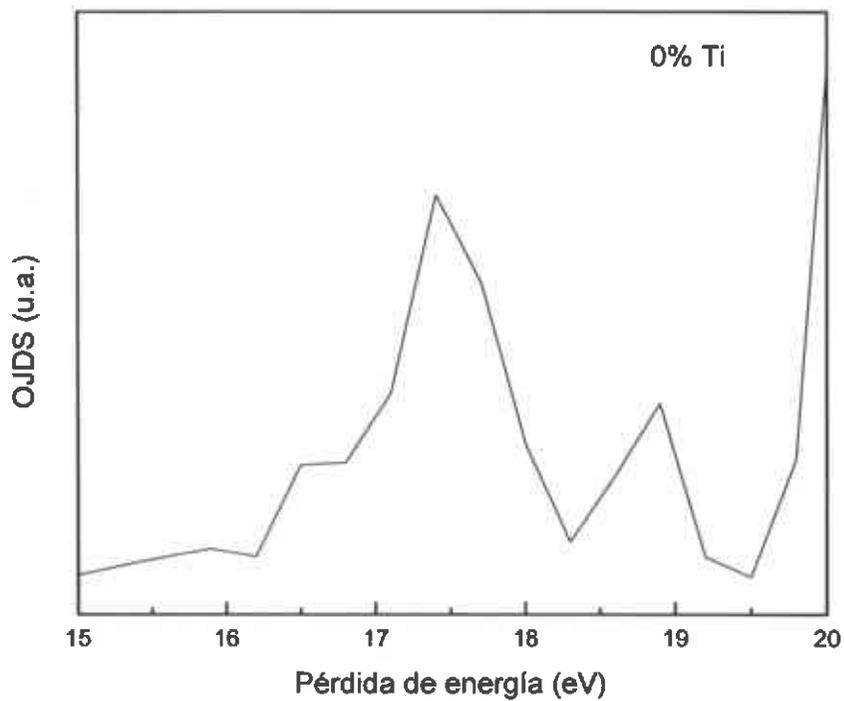


Figura 3.9 Densidad conjunta de estados óptica deriva de Kramers-Kroning

Tabla 3.6

Dopaje	Transiciones interbandas (eV)		
0%	16.72	17.44	18.9

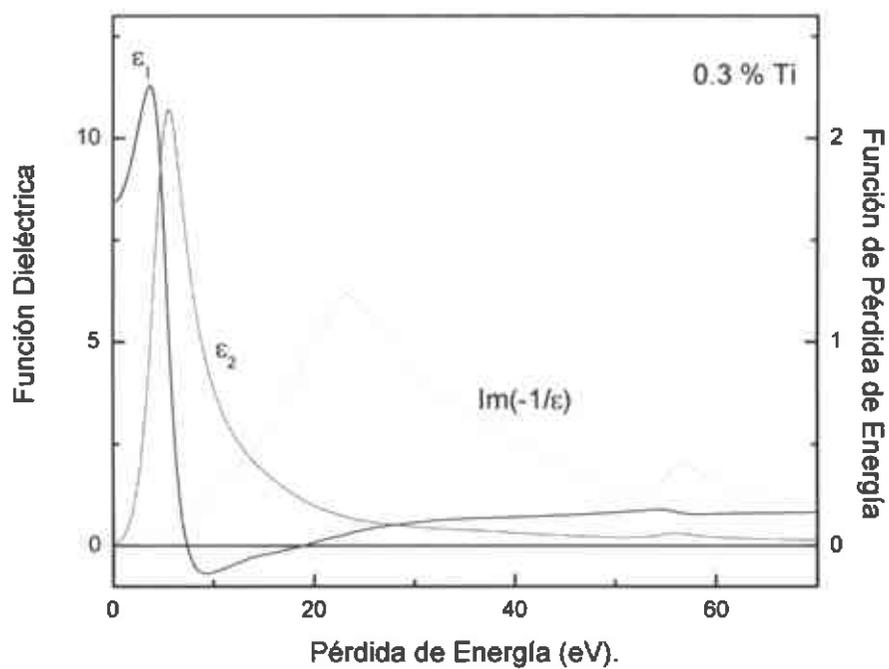


Figura 3.10. Función dieléctrica de $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{Ti}$ para un dopaje 0.3% at Ti

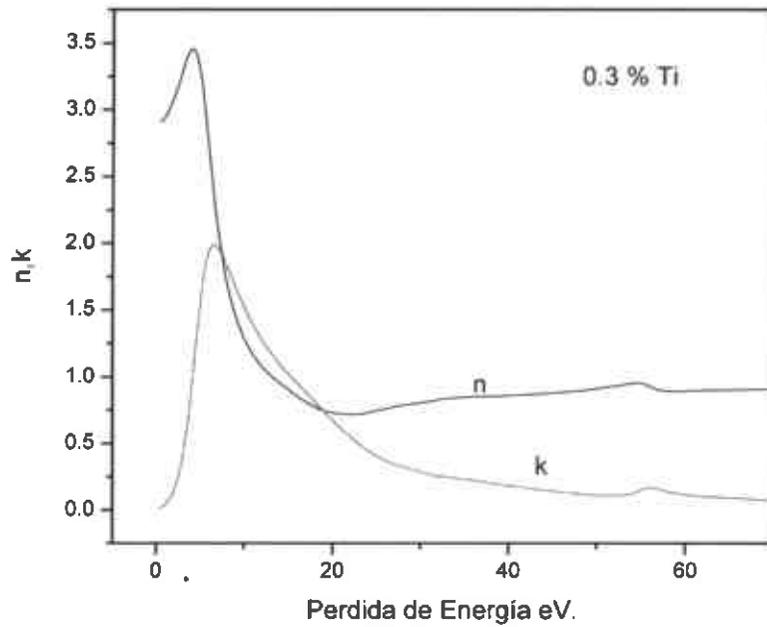


Figura 3.11 Índice de refracción para Fe₂O₃: Ti para un dopaje 0.3% at Ti

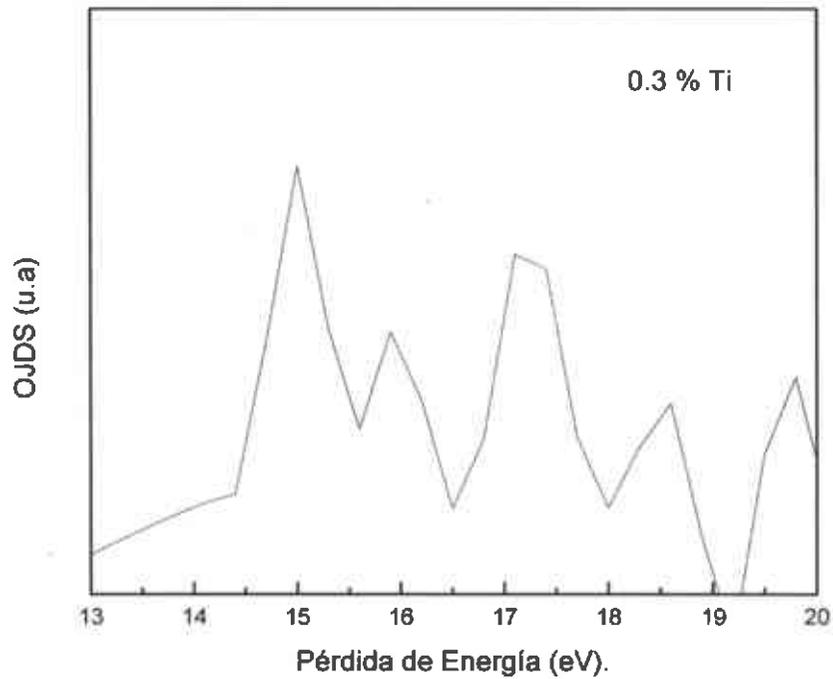


Figura 3.12 Densidad conjunta de estados óptica deriva de Kramers-Kroning

Tabla 3.7

Dopaje	Transiciones interbandas (eV)		
0.3%	15.01	16.	17.1

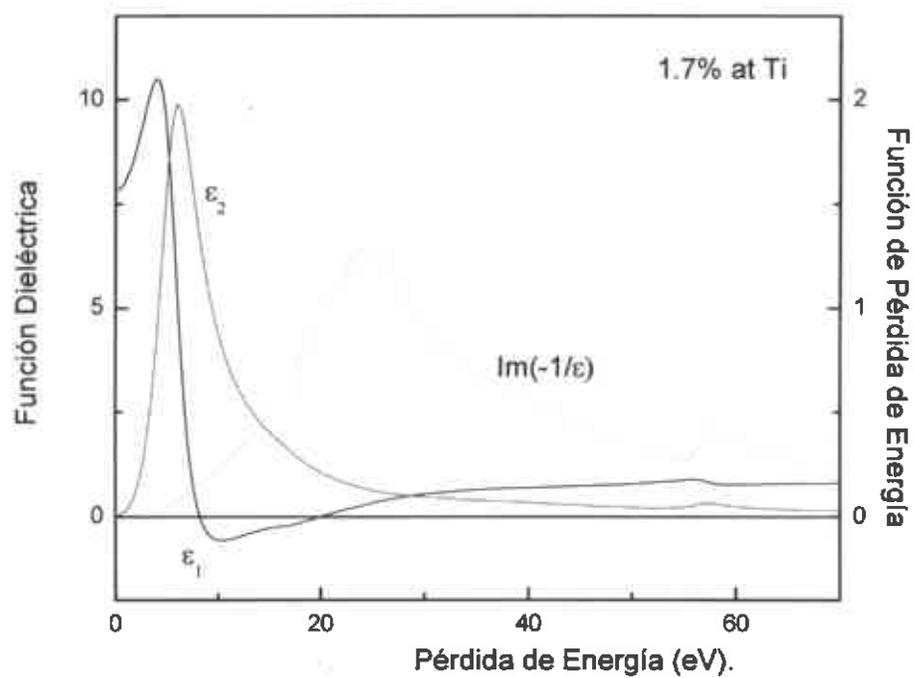


Figura 3.13 Función dieléctrica de Fe₂O₃: Ti para un dopaje 1.7% at Ti

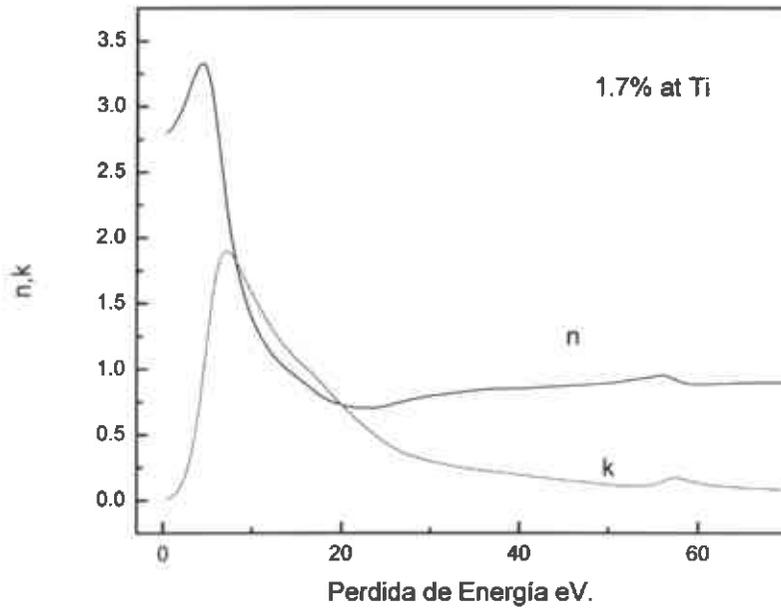


Figura 3.14 Índice de Refracción, con sus componentes real e imaginaria de Fe_2O_3 : Ti para un dopaje 1.7% at Ti

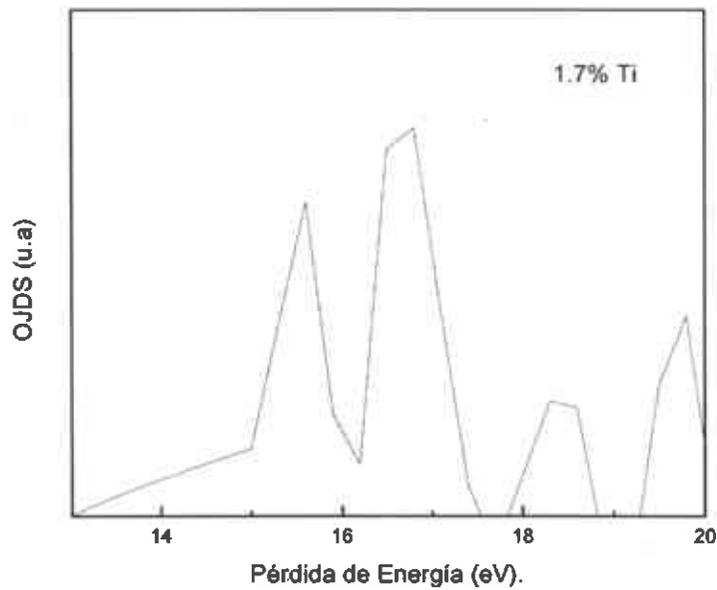


Figura 3.15 Densidad conjunta de estados óptica deriva de Kramers-Kroning

Tabla 3.8

Dopaje	Transiciones Interbandas (eV)		
1.7%	16.8	17.1	18.6

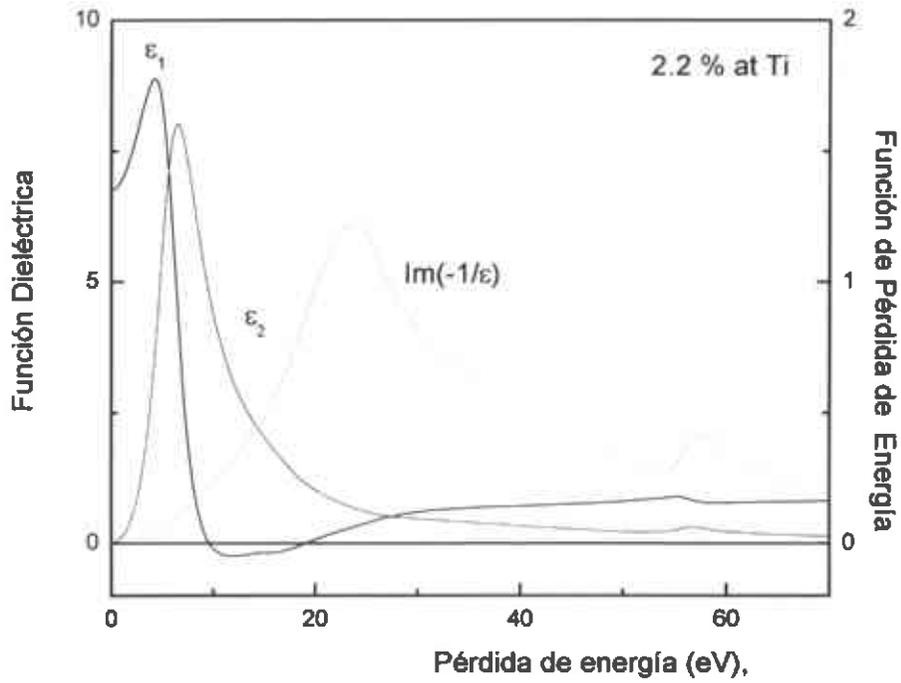


Figura 3.16 Kramers-Kroning de Fe₂O₃: Ti para un dopaje 2.2% at Ti

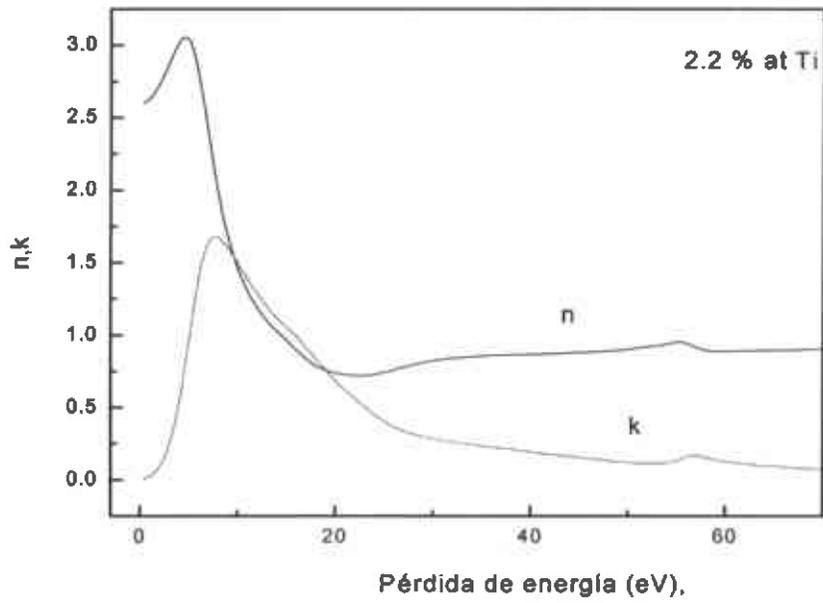


Figura 3.17 Índice de refracción para $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{Ti}$ para un dopaje 2.2% at Ti, donde se grafican las partes real e imaginaria

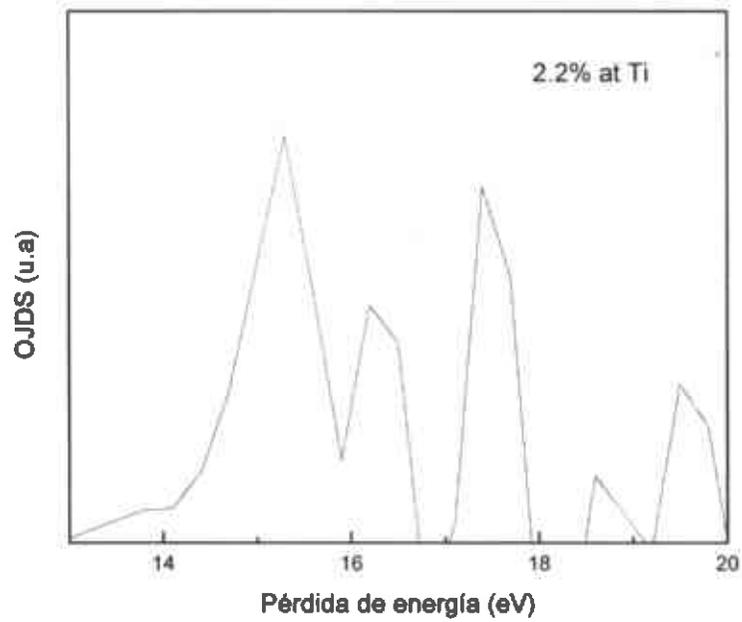


Figura 3.18 Densidad conjunta de estados óptica deriva de Kramers-Kronig

Tabla 3.9

Dopaje	Transiciones interbandas (eV)			
2.20%	15.3	16.2	17.4	18.6

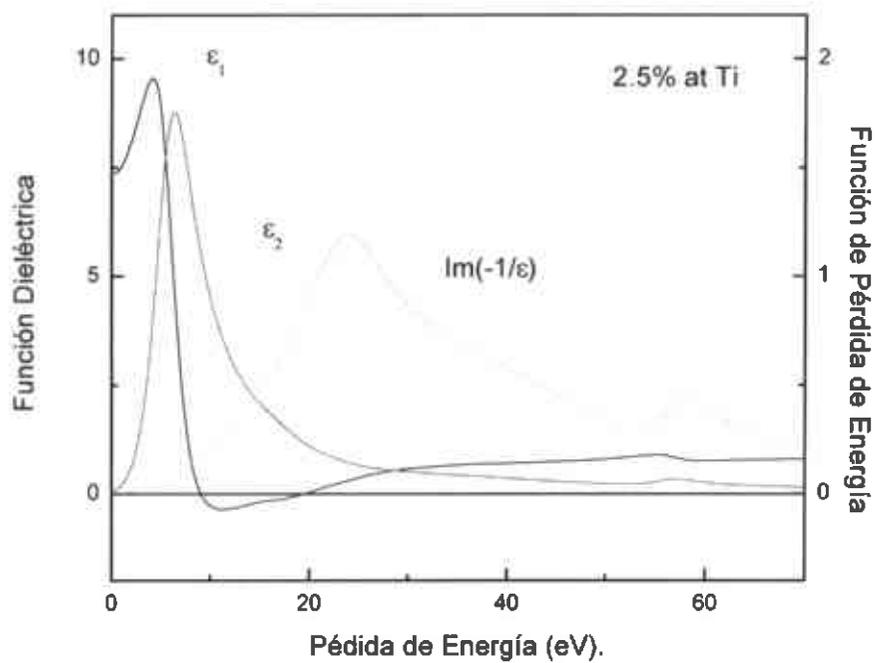


Figura 3.19 Función dieléctrica para $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{Ti}$ para un dopaje 2.5% at Ti

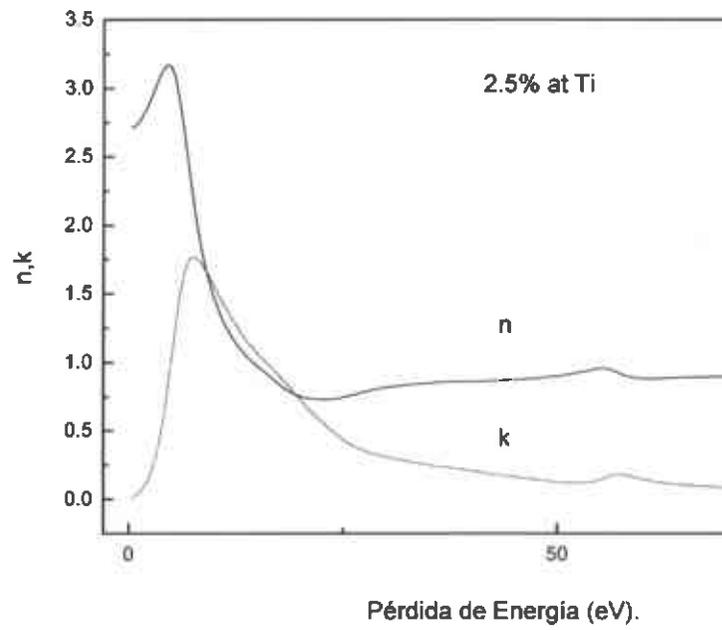


Figura 3.20 Índice de refracción para $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{Ti}$ para un dopaje 2.5% at Ti

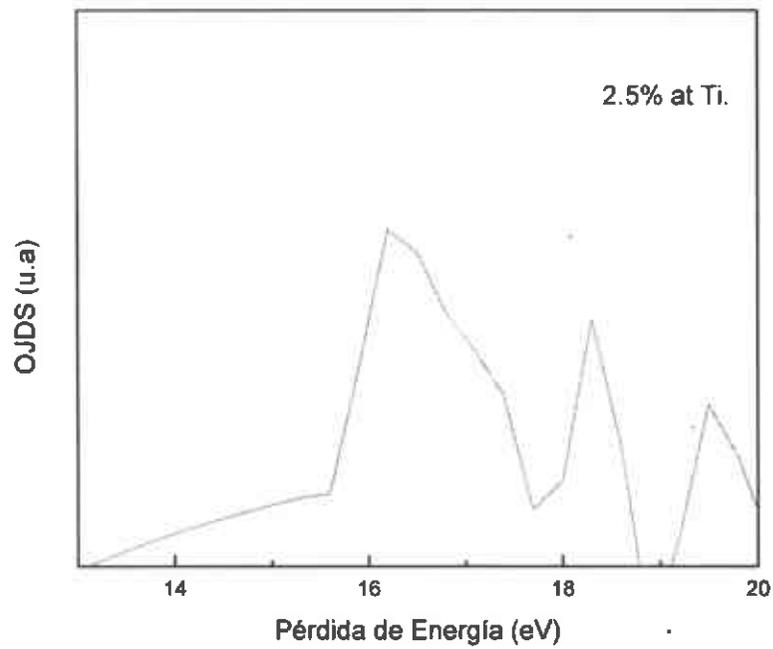


Figura 3.21 Densidad conjunta de estados óptica deriva de Kramers-Kroning

Tabla 3.10

Dopaje	Transiciones interbandas (eV)		
2.5%	16.2	18.3	19.5

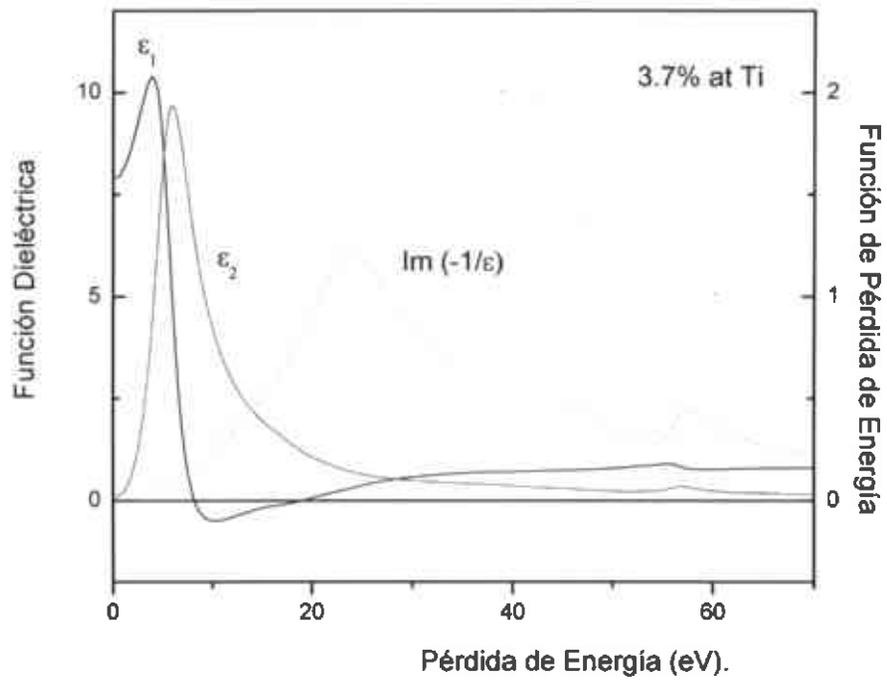


Figura 3.22 Kramers-Kronig de $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{Ti}$ para un dopaje 3.7% at Ti

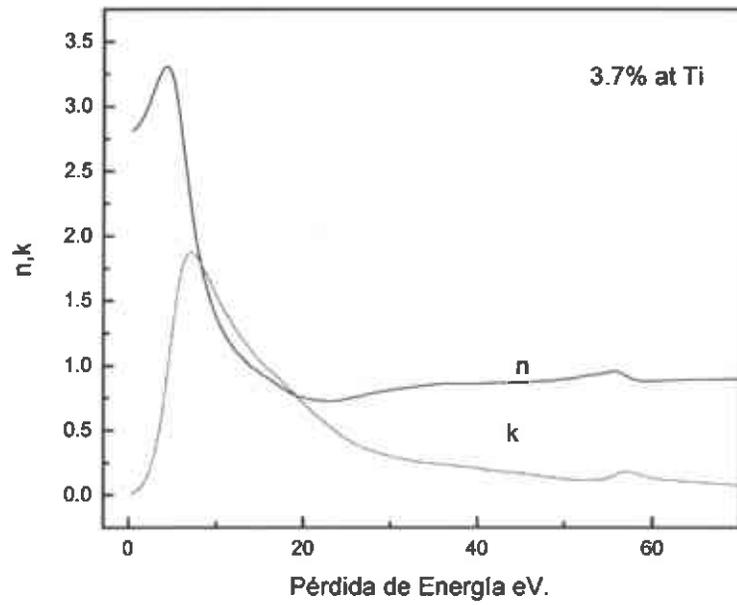


Figura 3.23 Índice de refracción para $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{Ti}$ para un dopaje 3.7% at Ti

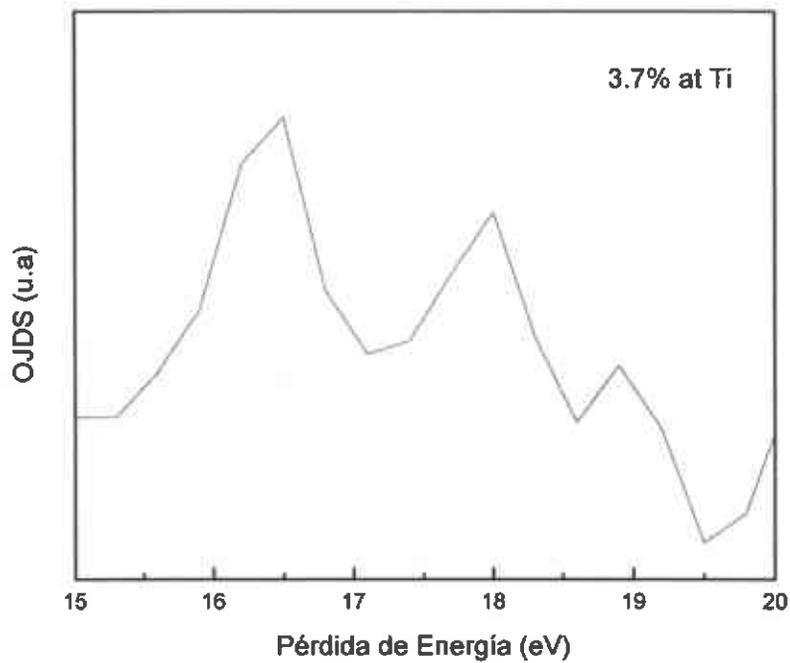


Figura 3.24 Densidad conjunta de estados óptica deriva de Kramers-Kroning

Tabla 3.11

Dopaje	Transiciones Interbandas (eV)		
3.7%	16.5	18	18.9

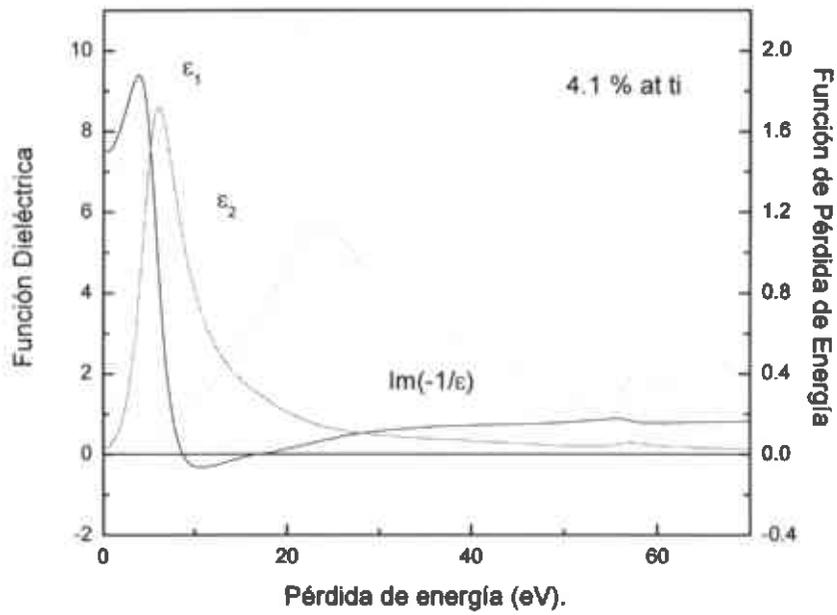


Figura 3.25 Función dieléctrica de Fe₂O₃: Ti para un dopaje 4.1% at Ti

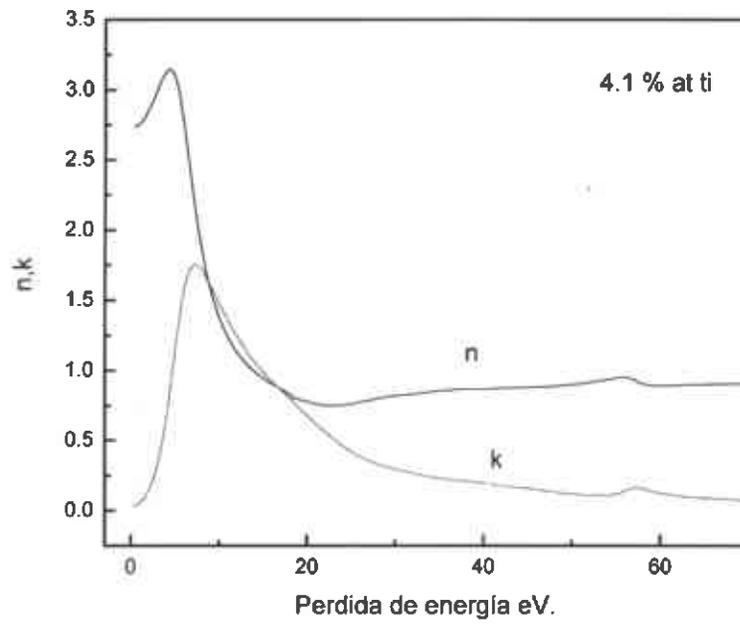


Figura 3.26 Componentes real e imaginaria del índice de refracción para $\text{Fe}_2\text{O}_3: \text{Ti}$ para un dopaje 4.1% at Ti

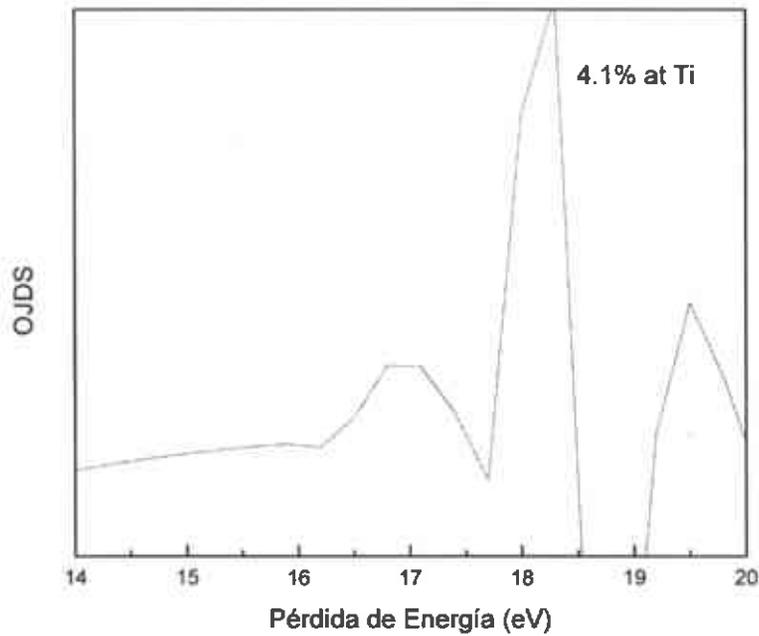


Figura 3.27 Densidad conjunta de estados óptica deriva de Kramers-Kroning

Tabla 3.12

Dopaje	Transiciones interbandas (eV)	
4.1%	16.8	18.27

3.6.1 Resumen de la Región de Bajas Energías

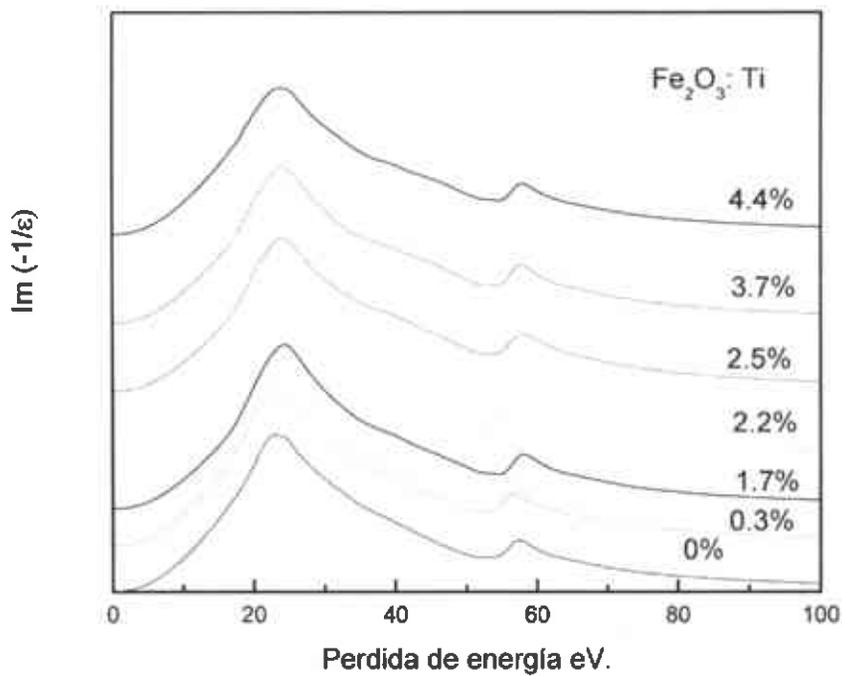


Figura 3.28 Im (-1/ε) de la función dieléctrica de la Hematita para diferentes porcentajes de dopaje atómico de Ti.

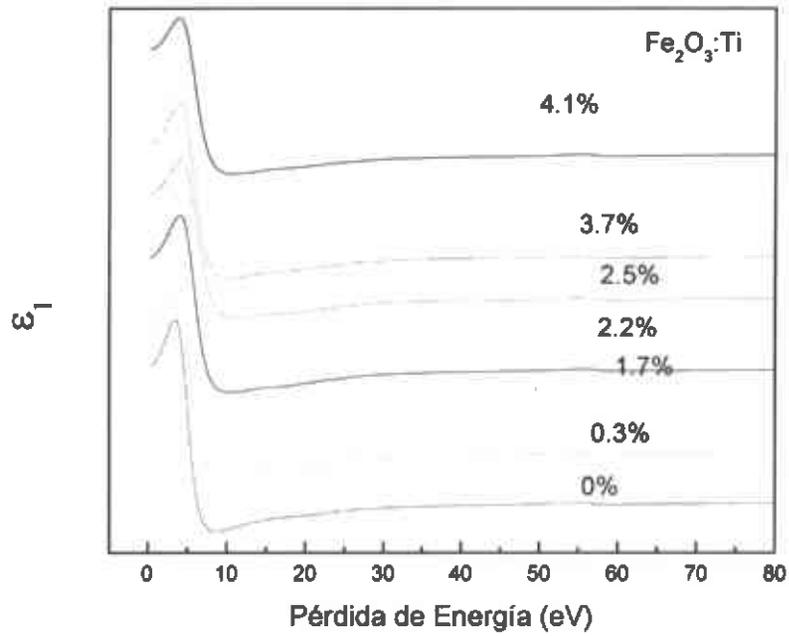


Figura 3.29 Componentes real de la función dieléctrica de la Hematita para diferentes concentraciones de Ti.

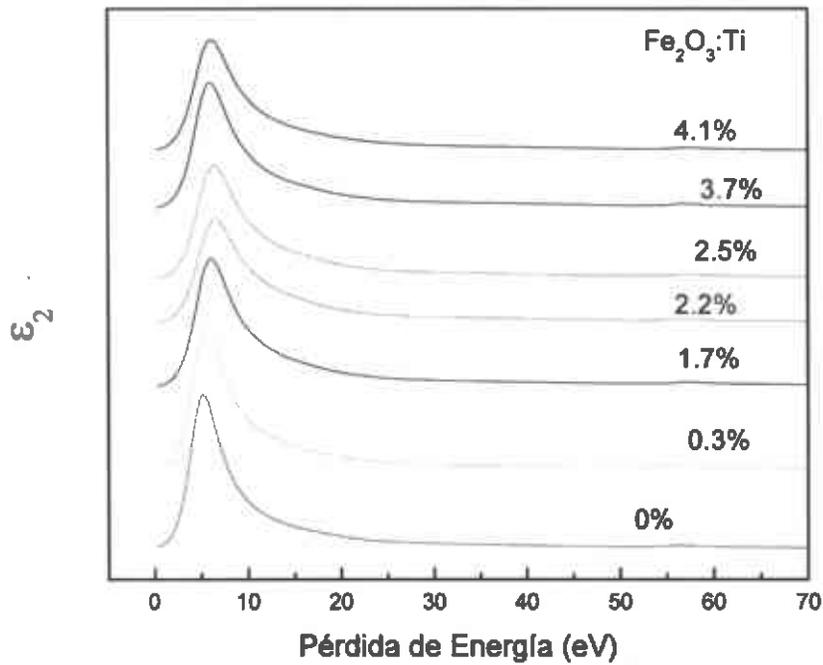


Figura 3.30 Componentes imaginaria de la función dieléctrica de la Hematita para diferentes concentraciones de Ti.

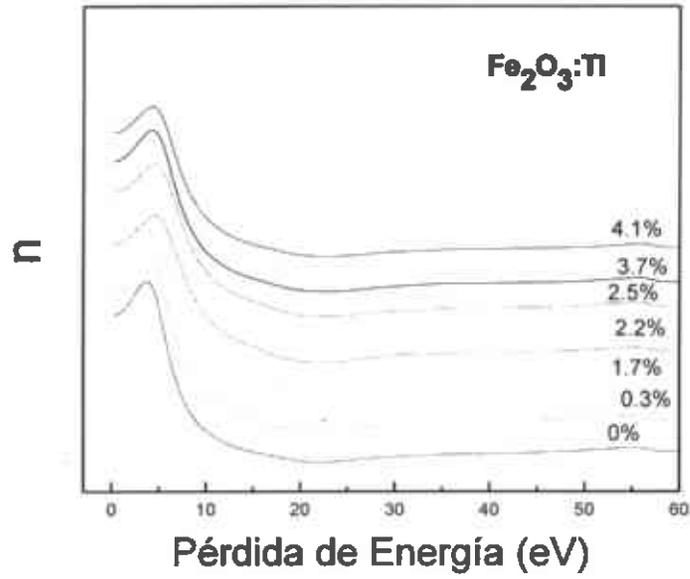


Figura 3.31 Índice de refracción

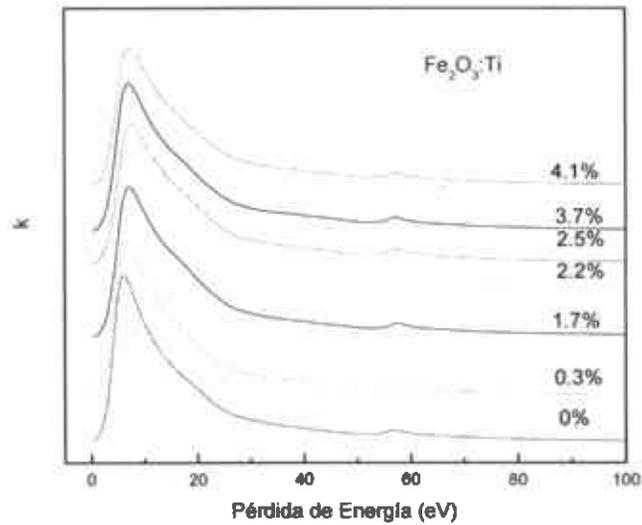


Figura 3.32. Componente Imaginaria del Índice de refracción para $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{Ti}$ para diferentes concentraciones de Ti.

Tabla 3.13 Resumen de resultados obtenidos

Dopaje % at Ti	E_{max} (eV)	$\square E_p$ (eV)	E_p (eV)	n (electrones/m ³ x10 ²⁹)
0	22.8	21.6	25.22	4.60
0.3	23.4	21	25.64	4.75
1.7	24.6	19.5	26.46	5.06
2.2	23.7	19.8	25.68	4.77
2.5	24.3	22.8	26.84	5.21
3.7	24	22.2	26.44	5.10
4.1	23.7	23.1	26.36	5.02

En la tabla 3.13 observamos que conforme se aumenta el dopaje, la E_{max} se desplaza hacia la derecha como resultado de un aumento en la densidad electrónica, esto puede deberse a que el dopaje de Ti está desplazando al Fe y se está enlazando con el oxígeno. Para el dopaje 2.2% hay una disminución en la densidad electrónica, lo cual probablemente se deba a una saturación de dopaje en la matriz de Fe_2O_3 y probablemente la formación de compuestos de Ti-Fe.

3.7 Líneas Blancas

Para el análisis de los espectros de pérdida de energía L_{23} de los metales de transición $3d$ primero se le restó el fondo y se eliminó la dispersión múltiple con el proceso de deconvolución como se muestran en las Figuras 3.31 y 3.32 para Fe y Ti respectivamente. Para relacionar cuantitativamente la intensidad de Líneas Blancas y el número de huecos en la banda d , se utilizó en el método de Pearson como ya lo habíamos mencionado.

En la Figura 3.31 observamos los cambios que se muestran en la intensidad de Líneas Blancas del Fe L_{23} , se observa que conforme aumenta el dopaje las líneas blancas se van haciendo más angostas hasta 1.7 % at Ti probablemente esto se debe a que el Ti está sustituyendo al Fe en la matriz Fe_2O_3 . En 2.2% at Ti vemos hay un ensanchamiento probablemente, exista una saturación del Ti en la matriz. Para dopajes arriba de 2.2% at Ti los cambios en las áreas no marcan una tendencia con las líneas blancas del Ti, esto puede deberse porque a dopajes altos el Ti no se encuentra homogéneamente en la película Fe_2O_3 .

En las líneas blancas de Ti como se muestran en la Figura 3.33 y en la tabla 3.15, conforme aumenta el dopaje el intensidad de Líneas blancas normalizada L_{23} disminuye, esto es, para valores de concentración de Ti abajo de 2.5%. Otro factor que se aprecia a simple vista es el cambio en la estructura Fina (ELNES) para los porcentajes de 1.7 y 2.2% at Ti, esto refleja cambios en el entorno electrónico del átomo excitado.

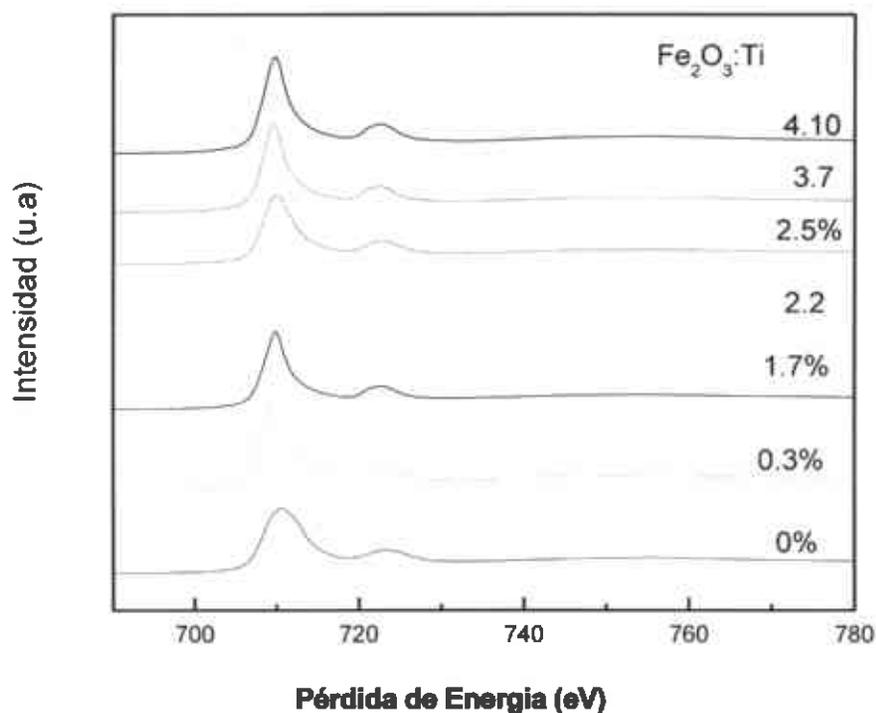


Figura 3.32 Espectros de los bordes $L_{2,3}$ del Fe para diferentes concentraciones de Ti

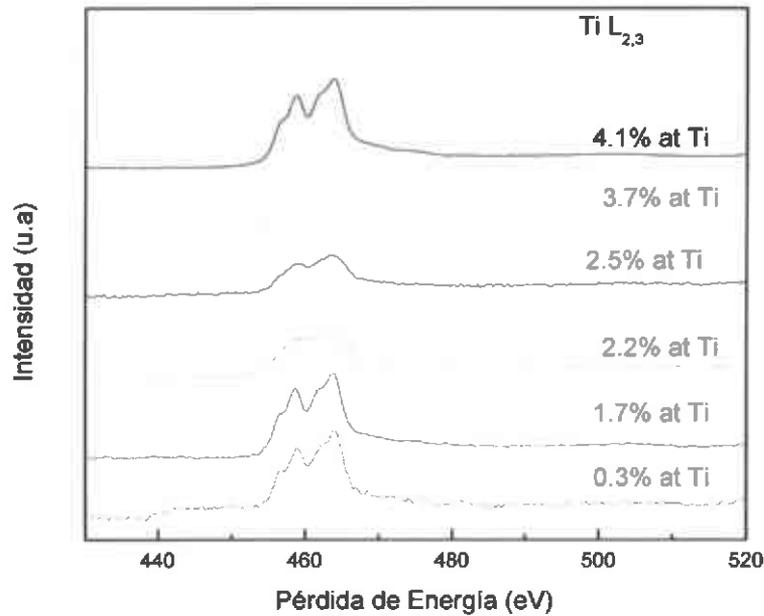


Figura 3.33 Espectros del borde $L_{2,3}$ de Ti donde muestra cambio de intensidad de Líneas Blancas

En la Figura 3.4 observa el borde K de ionización del oxígeno para diferentes concentraciones de Ti. Conforme el dopaje aumento se observa un cambio en su estructura fina.

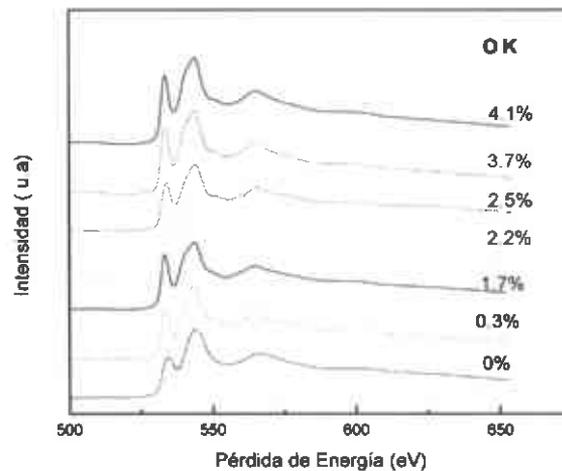


Figura 3.34 Espectros de borde K Oxígeno para diferentes concentraciones de Ti

En las Tablas 3.14 y 3.15 muestran los resultados obtenidos por Pearson para calcular la intensidad de Líneas blanca. La intensidad de líneas Blanca normalizada es L_{23} se obtiene dividiendo el Área/Ventana. El Área es la intensidad de líneas blancas que se restó de la función de doble escalón y la Ventana fue seleccionada después 50 eV de L_3 con una ventana de normalización de 50 eV.

En las intensidades de L_3 y L_2 son las áreas obtenidas donde se restó la función de doble escalón. El radio L_3/L_2 muestra cambios conforme el dopaje aumenta para dopaje 0-1.7% hay un aumento pero para dopajes de 2.2% no muestra tendencia definida. Todavía la razón elemental de L_3/L_2 es un área que se encuentra en investigación.

Tabla 3.14 Intensidad de Líneas Blancas y radio de líneas blancas L_3/L_2 para el Fe

Dopaje Ti	Ventana	Área	L_{23}	L_3	L_2	L_3/L_2
0%	42.73	29.29	0.68	25.47	3.82	6.6
0,3%	43.29	33.31	0.76	28.31	4	7
1,7%	43.73	26.37	0.77	23.21	3.16	7.3
2,2%	45.15	34.77	0.77	29.18	5.59	5.2
2,5%	44.75	28.96	0.64	24.9	4.06	6.1
3,7%	42.79	30.38	0.70	26.58	3.8	6.9
4.1%	44.92	35.58	0.79	30.04	5.54	5.4

Tabla 3.15 Intensidad de Líneas Blancas y radio de líneas blancas L_3/L_2 para el Ti

Dopaje Ti	Ventana	Área	L_{23}	L_3	L_2	L_3/L_2
0,3%	51.2	66.67	1.30	22.2	29	0.76
1,7%	51.2	53.36	1.04	19.8	29	0.68
2,2%	51.2	53.36	0.66	18	21	0.87
2,5%	51.2	66.67	0.51	10.25	10.64	0.64
3,7%	53.2	64.25	1.2	27.7	37	0.75
4.1%	53.2	64.25	0.8	24.2	37	0.65

Utilizando la intensidad de líneas blancas normalizadas L_{23} se puede hacer una relación lineal con el número de ocupación de 3d derivada del Método de Pearson. La intensidad de líneas Blancas normalizadas L_{23} se divide por el factor de elemento matriz 0.143 y 0.0921 para Fe y Ti respectivamente. En las Tablas 3.17 y 3.18 muestra la transferencia electrónica conforme el dopaje aumenta.

Tabla 3.16 Relación lineal entre la Intensidad de Líneas Blancas normalizadas con el número de ocupación de 3d para Fe.

Dopaje TI	Fe L ₂₃	I' _{3d}	n _{3d} electrón/átomo
0%	0.68	4.755	5.59
0,3%	0.76	5.314	5.07
1,7%	0.77	4.195	6.11
2,2%	0.77	5.384	5.01
2,5%	0.64	4.475	5.85
3,7%	0.7	4.895	5.46
4.10%	0.79	5.524	4.88

Comparación de Espectros de Líneas Blancas

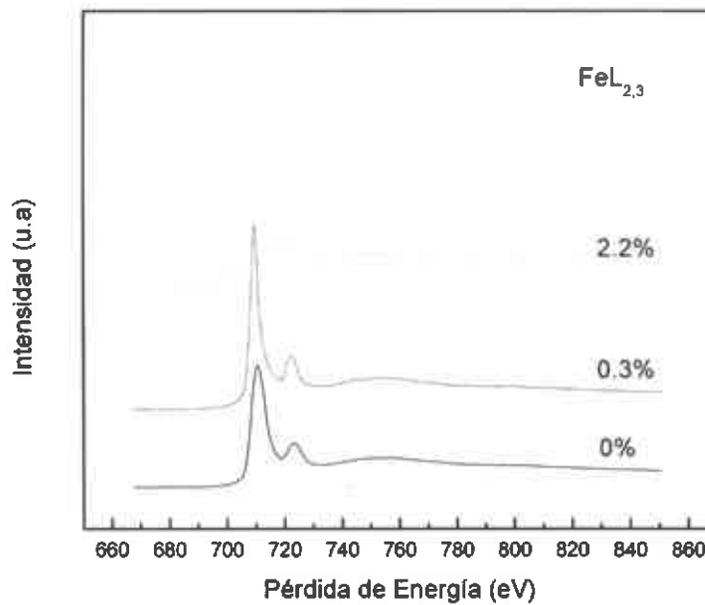


Figura 3.35 Líneas Blancas de borde L₂₃ del Fe

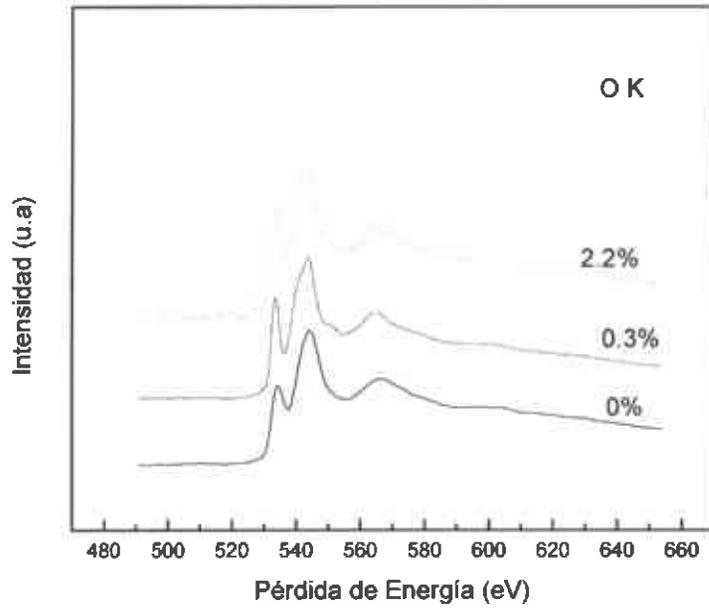


Figura 3.36 Borde K del Oxígeno donde se observa el cambio en su estructura fina

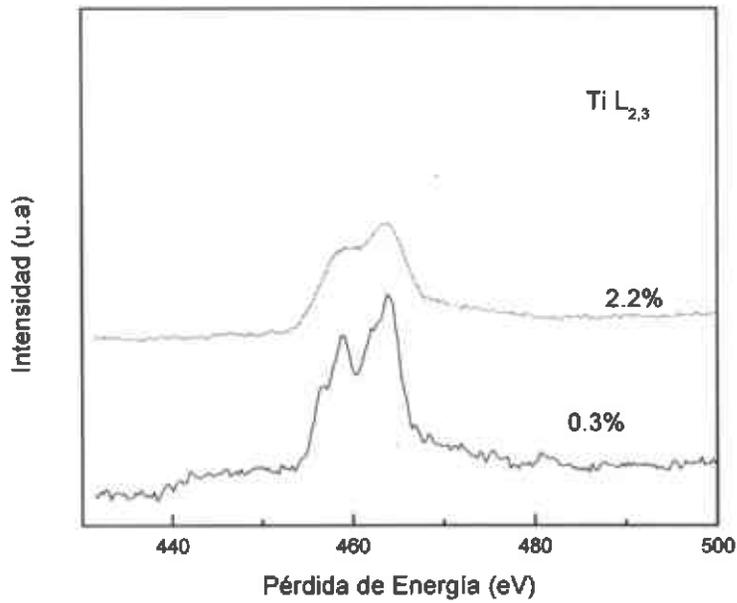


Figura 3.37 Intensidad de Líneas Blancas del borde L_{2,3} del Ti.

Tabla 3.17 Resumen de resultados

Dopaje at Ti	E _{max} (eV)	E _p (eV)	n. (x10 ²⁹)	Fe		Ti	
				L ₂₃	L ₃ /L ₂	L ₂₃	L ₃ /L ₂
0%	22.8	25.22	4.6	0.68	6.6	-	-
0.3%	23.4	25.64	4.75	0.76	7	1.3	0.76
1.7%	24.6	25.68	5.06	0.77	7.3	1.04	0.68
2.2%	23.7	25.68	4.77	0.77	5.4	0.66	0.87

Para las intensidades L₂₃ de líneas blancas de Fe de la Tabla 3.17 tenemos un incremento de área conforme el dopaje de Ti aumenta, esto puede deberse a que algunos electrones dejaron de la banda 3d durante el proceso. Sin embargo las intensidades L₂₃ de líneas blancas del Ti disminuyen denotando que el titanio está sustituyendo al Fe. En los espectros de la grafica 3.37 se ve claramente el cambio de estructura fina (ELNES) entre el 0.3 y 2.2% at Ti. Para contenido de Ti 2.2% at probablemente se este formando un compuesto Ti-Fe mientras que para porcentajes debajo de 2.2% at de Ti, el Titanio este probablemente desplazando al Fe y formando enlaces con el oxígeno.

4. CONCLUSIONES

- En la caracterización de las películas delgadas de Hematita (Fe_2O_3) dopadas con Ti se encontró que el Ti induce de granos muy finos. Esto puede deberse a la formación de partículas de TiO que operan como sitios de nucleación heterogénea.
- De los resultados del análisis de bajas energías se observa un incremento en la densidad electrónica para bajas concentraciones de titanio (0-1.7%) y conforme aumenta la concentración este valor no presenta una tendencia definida. Esto parece indicar que existe una saturación en el dopaje dando lugar, probablemente, a la formación de compuesto Ti-Fe.
- Estas conclusiones se ven reforzadas mediante el análisis de los bordes de energía del Fe, donde se observa que L_3 se vuelve más agudo de 0-1.7% del dopante y de 2.2% en adelante se pierde esta tendencia.
- Para concentraciones mayores a 2.2% de Ti la Hematita muestra una microestructura inhomogénea, indicando un cambio en la forma en que el Ti se incorpora en la película.
- Como es sabido, las propiedades sensoras de las películas de óxidos metálicos dependen de la estructura electrónica, la cual se ve modificada por la concentración del dopante y aunque en este trabajo no se determinaron estas propiedades sensoras, esperamos que trabajos posteriores permitan correlacionar el nivel de ocupación de las bandas 3d con la sensibilidad de las películas.
- La aspersión Pirolítica (AP) es excelente técnica para la preparación de películas delgadas de óxidos metálicos a bajo costo. Una de sus ventajas es la obtención de espesores muy delgados (menores de 100 nm) que son ideales para la caracterización por la técnica de EELS.
- EELS ha demostrado ser una excelente técnica para el análisis elemental cuantitativo y cualitativo. Una de sus principales ventajas es la cuantificación elemental sin la necesidad de muestra estándar.

Referencia Bibliografica

- [1] **Andreas Mandelis and Constantinos Christofides;** Physics, chemistry and Technology of Solid State Gas Sensor Devices
- [2] **PT Moseley, J. Norris, and D. Williams;** "Techniques and Mechanisms in gas Sensor", IOP Publishing Ttd, 1991
- [3] **Tong Maosong, Dai Guorui, Gao Dingsan;** "Surface modification of oxide thin film and its gas-sensing properties", ELSEVIER, APPLIED Surface Science 171 (2001) 226-230.
- [4] **Milton Ohring ;** "Materials science of Thin Films", Academic Press, Florida, 2002
- [5] **Pramond S. Patil,** "Versatility of chemical spray pyrolysis technique", ELSEVIER, Materiales Chemistry and Physics 59 (1999) 185-198
- [6] **M.s. tomar and F. J. Garcia;** "Spray pyrolysis in solar cells and Gas Sensor", Pergamon Prees, Great Britain, 1981 , pp.221-249
- [7] **Xie Yi, Wang Wenzhong, Qian Yitai, Yang Li;** Deposition and microstructural characterization of NiO thin films by a spray pyrolysis method, ELSEVIER, Journal of crsital Growth 167(1996) 656-659.
- [8] **John B. Mooney and Shirley B. Radding;** "Spray pyrolysis processing", ELSEVIER, Materials Chemistry and Physics 59 (199) 185-198.
- [9] **K.L. Chopra, K.C. Bobb, M.H. Francombe, J.** Appl. Phys. 34, 1699, (1963)
- [10] **William D. Callister, Jr.;** "Introducción a la ciencia e Ingeniería de los Materiales", Editorial Reverté, España (1995)
- [11] **M.S. Tong, G.R. Dai, D.S. Gao,** " Gas sensing properties of PDO modified SnO₂-Fe₂O₃ double layer thin film sensor prepared by PECVD technique", PERGAMON, Vacuum 59 (2000) 877-884.
- [12] **J. S. Smart,** Magnetism, Academic Press, New York, 1963
- [13] **James F. Shackelford;** "Ciencia de Materiales para Ingenieros"
- [14] **k. Nomura and Y. Ujira;** "Conversion electron Mössbauer Study of thin film iron oxide photo electrodes"
- [15] **E.Comini, V Guidi, C. Frigeri, I. Riccò, G. Sbervegleri;** "CO sensing properties of titanium and iron oxide nanosized thin films", ELSEVIER, Sensor and Actuator B77 (2001) 16-21.
- [16] **Y. Nakatani M. Sakai and M. Matsuoka,** Proc. Int. Meet. On chemical Sensors, Fukuoka, Kodansha, Tokyo, 1983, p.147
- [17] **R. F. EGERTON,** Electron Energy loss Spectroscopy in the Microscope, Plenum Press, New York, 1996
- [18] **David B. Williams and Barry Carter,** "Transmission Electron Microscopy Spectrometry IV", Plenum Press, New York 1996

- [19] **Potapov**, Structural and chemical effects on EELS $L_{3,2}$ ionization edges in Ni-based intermetallic compounds, *Phys. Rev. B*, 64, 184110 (2001)
- [20] **A. Fernandez, J.C. Sanchez, A. Caballero**, Characterization of nanophase Al-oxide – Al powder by electron energy loss spectroscopy. 1998 *The Royal Microscopical Society Journal Microscopy*.
- [21] **D. H. Pearson, C.C. Ahn and B. Fultz**; "While lines and d -electron occupancies for 3d and 4d transition metals.1993 *Physical Review B*, Volume 47, number 14.
- [22] **F. Paraguay D.**; "Estudios de películas delgadas en base a óxidos de Zinc y Estaño y su respuesta a diferentes ambientes gaseosos"; Tesis Doctoral, Cimav , México 2003
- [23] Operations Manual for the Filmetrics F20, Thin-Film Measurement System
- [24] **M.T. Ochoa, J.H. Hernández, F. Espinosa-Magaña, H. Flores-Zúñiga, D. Ríos-Jara. Determination of Cu 3d states changes associated with a martensitic transformation in a Cu-Al-Be alloy by EELS**
- [25] **Yoshiniko Nakatan, Masayuki Sakai**, "Enhancement of Gas sensitivity by controlling Microstructure of α -Fe₂O₃ ceramics", *Japanese Journal of Applied physics*, Vol. 22 No.6, June, 1983 pp.912-916.
- [26] **John B. Mooney and Shirley B. Radding**, "Spray pyrolysis processing", *SRI Internacional, Annual Reviews*, pp. 81-99.
- [27] **F. Espinosa-Magaña, A. Duarte-Moller, R. Martínez-Sanchez, M.Miki-Yoshida**, "Electron Energy loss spectroscopy of TiC, ZrC and HfC", *ELSEVIER, Journal of Electron spectroscopy and Related Phenomena* 125 (2002) 119-125.