



Tesis Doctoral

MODIFICACIÓN DE LA RESPUESTA FOTOCATALÍTICA Y BACTERICIDA DE RECUBRIMIENTOS PVD DE ÓXIDO DE TITANIO MEDIANTE TRATAMIENTOS DE IMPLANTACIÓN IÓNICA DE NITRÓGENO POR INMERSIÓN EN PLASMA (PIII)

Dirigida por:

Dr. José Antonio García Lorente

Dr. Rafael Rodríguez Trías

Presentada por:

Joseba Esparza Gorraiz

Pamplona, mayo de 2017

AGRADECIMIENTOS

Me gustaría aprovechar este apartado para agradecer el apoyo y la colaboración de todas aquellas personas que han hecho posible que se lleve a cabo esta tesis doctoral.

En primer lugar quisiera agradecer de forma especial a las dos personas que han dirigido mi tesis, por haberme brindado su apoyo y haber compartido conmigo su experiencia a lo largo de este proceso, los Doctores Rafael Rodríguez Trias y José Antonio García Lorente, ya que sin su apoyo habría resultado imposible alcanzar los objetivos establecidos al inicio de la tesis. También quisiera hacer extensivo mi agradecimiento a la Universidad Pública de Navarra en su conjunto, y al departamento de Ingeniería Mecánica, Energética y de Materiales (IMEM-GIMF) por haberme dado la oportunidad de trabajar utilizando sus recursos e instalaciones y aprender de la experiencia de sus miembros, gracias a lo cual he podido llevar a cabo con éxito la presente tesis.

Asimismo me gustaría agradecer al Centro de Ingeniería Avanzada de Superficies de AIN, y especialmente a su director el doctor Gonzalo García Fuentes y la coordinadora de proyectos industriales del área de superficies Rebeca Bueno López, por su inestimable ayuda durante la realización de este trabajo, especialmente a la hora de permitirme la utilización de los recursos disponibles en la citada empresa. Agradecer también a todos los socios participantes en los proyectos en los que he participado como investigador de AIN, especialmente aquellos relacionados con la temática sobre la que trata la tesis, como son: CENIT ART-DECO (CEN-20072014) “Avances en recubrimientos tecnológicos para aplicaciones decorativas”; NANOMAT (IDI-2011-568-569-570-571-572) “Materiales híbridos y recubrimientos basados en nanopartículas”; PROFILTER (IDI-2013-718) “Filtros dotados con funcionalidad antibacteriana y autolimpiable”; ACTIONIC (IDI-2014-230-231) “Nuevos recubrimientos de TiO₂ activados mediante implantación iónica”; CONSOLIDER FUN-COAT (CSD00023) “funcionalización superficial de materiales para aplicaciones avanzadas” y DECOBAC (PC-001-Gobierno de Navarra) “Recubrimientos antibacterianos y decorativo-

funcionales”; hago extensivo también mi agradecimiento a las entidades y gobiernos regionales y nacional que han dado soporte y viabilidad y a estos proyectos.

No quisiera olvidarme tampoco del apoyo recibido por parte del resto de compañeros del Centro de Ingeniería Avanzada de Superficies de AIN, haciendo especial mención a aquellos que me han ayudado a aplicar y a interpretar las diferentes tecnologías de tratamiento y métodos de caracterización utilizados en la realización de esta tesis. Cristina y Ángel por su ayuda a la hora de trabajar con los equipos de implantación iónica, también Miguel por aportarme grandes conocimientos en PVD y finalmente José y Agurtzane por su inestimable apoyo en la parte de caracterización e interpretación de resultados, sin olvidarme del resto de compañeros que me han apoyado en la elaboración de este trabajo directa o indirectamente: Jonathan, Eluxka, Javier Osés, Bea, Adrián, Idoya, Paco, María, Silvia, Álex, Javier Martínez de Bujanda, Joaquín, Paola, Julián, Jon, Satish, Ana, Mariaje, Ruth, Marta, Alessandra, etcétera.

También quisiera agradecer a los colaboradores que han participado de forma directa en esta tesis: Ana Isabel Vitas del Departamento de Microbiología y parasitología de la Universidad de Navarra por su colaboración en la parte de caracterización de la eficacia antibacteriana de las superficies desarrolladas; y Agustín Rodríguez González-Elipe y Victor Rico de la Universidad de Sevilla (ICMSE) por su inestimable ayuda en la parte de caracterización e interpretación de resultados de espectroscopía XPS.

Asimismo quisiera incluir a mi familia en este apartado de agradecimientos, no solamente por su comprensión y apoyo durante estos meses de intenso trabajo, sino por los valores que me han transmitido a lo largo de la vida y que me han permitido alcanzar diferentes metas, entre ellas la más importante, ser feliz. Eskerrik asko aita, ama, Xabi, Saio eta Frida, también por supuesto a mis abuelos, tías, tíos, primos y resto de la familia. Y como no a Virginia por apoyarme cada día en éste y el resto de proyectos que compartimos en la vida, también a sus padres, hermanos, sobrinos y resto de familiares que me han acompañado a lo largo de estos años haciéndome sentir uno más de la familia.

Y por último no quisiera olvidarme de mis amigos, por su apoyo incondicional a lo largo de la etapa de elaboración de esta tesis, especialmente a Gorka, Eneko y Fermín. Mila esker lagunak.

¡Muchas gracias!

Eskerrik asko!

ÍNDICE

PARTE I: INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS	11
CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN Y ESTADO DEL ARTE	13
1.1.- MOTIVACIÓN DEL TRABAJO	13
1.2.- LOS ÓXIDOS DE TITANIO	16
1.2.1.- Estructura y fases cristalinas de los óxidos de titanio	17
1.2.2.- Propiedades ópticas de los recubrimientos de TiO ₂	23
1.2.3.- Color en capas delgadas de TiO ₂	24
1.3.- EFECTO FOTOCATALÍTICO Y ELIMINACIÓN DE BACTERIAS	28
1.3.1.- Fotocatálisis	28
1.3.2.- Etapas de la fotocatálisis.....	29
1.3.3.- Eliminación de bacterias mediante efecto fotocatalítico	33
1.4.- AMPLIACIÓN DE LA RESPUESTA FOTOCATALÍTICA DEL TIO ₂	36
1.4.1.- TiO ₂ dopado con metales.....	36
1.4.2.- TiO ₂ dopado con átomos no metálicos (nitrógeno).....	37
1.4.3.- Vacantes de oxígeno	41
1.4.4.- Implantación iónica.....	43
CAPÍTULO 2: OBJETIVOS DE LA TESIS	45
2.1.- OBJETIVOS.....	45
2.2.- ORGANIZACIÓN DEL TRABAJO	46
2.2.1.- Diseño de técnicas PVD.....	46
2.2.2.- Implantación iónica.....	47
2.2.3.- Caracterización de las muestras	48
PARTE II: METODOLOGÍA	51
CAPÍTULO 3: TÉCNICAS DE RECUBRIMIENTO (PVD) E IMPLANTACIÓN IÓNICA (PIII)	53
3.1.- DEPOSICIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS MEDIANTE PVD	53
3.1.1.- PVD, descripción del equipamiento utilizado	54
3.1.2.- Descripción del proceso de deposición de TiO ₂	55
3.1.3.- Tratamiento térmico de los recubrimientos.....	58
3.1.4.- Selección y preparación superficial de los sustratos	58

3.2.- IMPLANTACIÓN IÓNICA POR INMERSIÓN EN PLASMA (PIII)	61
3.2.1.- Implantación iónica por inmersión en plasma.....	61
3.2.2.- Descripción del implantador iónico (PIII).....	70
3.2.3.- Simulación de procesos de implantación (SRIM).....	72
3.2.4.- Parámetros del proceso de implantación iónica	75
CAPÍTULO 4: TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	77
4.1.- ESPECTROSCOPÍA DE EMISIÓN ÓPTICA POR DESCARGA LUMINISCENTE.....	77
4.2.- MICROSCOPIA ELECTRÓNICA (FE-SEM)	80
4.3.- DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD)	83
4.4.- ESPECTROSCOPÍA DE FOTO-ELECTRONES GENERADOS POR RAYOS X (XPS).....	88
4.5.- ESPECTROFOTOMETRÍA (UV-VIS).....	91
4.6.- INTERFEROMETRÍA ÓPTICA.....	93
4.7.- ÁNGULO DE CONTACTO.....	95
4.8.- DEGRADACIÓN DE COLORANTES	99
4.9.- EFICACIA ANTIBACTERIANA (JIS Z 2801:2000)	104
PARTE III: PARTE EXPERIMENTAL	107
CAPÍTULO 5: RESULTADOS DE LAS SIMULACIONES SRIM	109
5.1.- SIMULACIÓN DE PROCESOS DE IMPLANTACIÓN IÓNICA.....	115
5.1.1.- Simulaciones de implantación de nitrógeno (10, 20, 30 y 40keV).....	116
5.1.2.- Simulaciones de implantación de argón (10, 20, 30 y 40keV)	122
5.2.- DISCUSIÓN.....	128
CAPÍTULO 6: RESULTADOS	133
6.1.- RECUBRIMIENTOS DE TiO ₂ DEPOSITADOS POR PVD.....	134
6.1.1.- Composición química (GD-OES).....	138
6.1.2.- Difracción de rayos X (XRD)	140
6.1.3.- Propiedades ópticas (UV-VIS)	142
6.1.4.- Rugosidad superficial	144
6.1.5.- Ángulo de contacto	146
6.2.- TRATAMIENTOS PRELIMINARES.....	147
6.2.1.- Parámetros del proceso.....	148
6.2.2.- Composición química (GD-OES).....	150

6.2.3.- Propiedades Ópticas (UV-VIS).....	156
6.2.4.- Rugosidad superficial	161
6.2.5.- Ángulo de contacto	163
6.3.- OPTIMIZACIÓN DE LOS TRATAMIENTOS DE IMPLANTACIÓN IÓNICA	165
6.3.1.- Parámetros del proceso	165
6.3.2.- Microscopía electrónica (FE-SEM)	168
6.3.3.- Composición química (GD-OES).....	185
6.3.4.- Difracción de rayos X (XRD)	187
6.3.5.- Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).....	191
6.3.6.- Propiedades Ópticas (UV-VIS).....	193
6.3.7.- Rugosidad superficial	195
6.3.8.- Ángulo de contacto	197
6.3.9.- Degradación de colorantes	198
6.3.10.- Eficacia antibacteriana (JIS Z 2801:2000).....	201
6.4.- DISCUSIÓN.....	204
PARTE IV: CONCLUSIONES.....	211
7. CONCLUSIONES.....	213
7.1.- SIMULACIÓN DE PROCESOS DE IMPLANTACIÓN IÓNICA.....	213
7.2.- RECUBRIMIENTOS DE TiO ₂ DEPOSITADOS POR PVD.....	214
7.3.- TRATAMIENTOS PRELIMINARES.....	215
7.4.- OPTIMIZACIÓN DE LOS TRATAMIENTOS DE IMPLANTACIÓN IÓNICA	217
7.5.- CONCLUSIÓN FINAL	220
7.6.- ACCIONES FUTURAS.....	223
PARTE V: GLOSARIO Y REFERENCIAS	225
8. GLOSARIO.....	227
9. LISTA DE FIGURAS.....	233
10. LISTA DE TABLAS	237
11. REFERENCIAS	241

PARTE I: INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN Y ESTADO DEL ARTE

1.1.- MOTIVACIÓN DEL TRABAJO

El presente trabajo de tesis tiene por objetivo profundizar en el conocimiento de las propiedades ópticas de los recubrimientos PVD de dióxido de titanio, y específicamente, en tratar de ampliar su respuesta fotocatalítica hacia mayores longitudes de onda, entrando en el espectro visible. Concretamente se ha trabajado en la deposición de recubrimientos de TiO_2 mediante PVD, para a continuación modificar su estructura por medio de procesos de implantación iónica de nitrógeno desarrollados por tecnología de inmersión en plasma, de forma que se logre una superficie fotocatalíticamente activa en condiciones de exposición a la luz visible, en lugar de solamente la luz ultravioleta. La validación de esta ampliación de la respuesta fotocatalítica en el visible se ha complementado mediante la realización de ensayos de eficacia antibacteriana.

Las propiedades antibacterianas del dióxido de titanio fueron demostradas en la década de 1980. Cabe destacar el trabajo realizado por Matsunaga y sus colaboradores [1], en el que se demostró que el efecto fotocatalítico propio de las partículas de TiO_2 puede ser aprovechado para dar lugar a una muy elevada actividad antimicrobiana cuando son expuestas a luz ultravioleta ($\lambda < 387\text{nm}$) durante 2 horas. El efecto fotocatalítico propio del TiO_2 puede ser aprovechado con otros fines además de la eliminación de bacterias, entre los que cabe destacar el campo de la energía solar [2]–[4], el sector bio-médico [5] o el área de la degradación y eliminación de contaminantes [6].

Una vez descubierta la capacidad del óxido de titanio para eliminar bacterias en presencia de luz UV, múltiples estudios científicos se centraron en tratar de trasladar estas propiedades a condiciones de exposición a luz visible. De este modo se abriría la puerta a ampliar la aplicabilidad de estos materiales en ambientes de interior como hogares, entornos industriales, quirófanos, etc. Existen múltiples trabajos en esta línea consistente en tratar de ampliar la respuesta fotocatalítica del óxido de titanio. En la

bibliografía se pueden encontrar distintos estudios en los que se logra ampliar la respuesta fotocatalítica del TiO_2 mediante dopaje, las estrategias iniciales se centraron en la adición al TiO_2 de elementos de distinta naturaleza, aunque principalmente metálicos, mediante diferentes métodos de dopaje incluyendo la implantación iónica con resultados dispares [7]–[15].

Más recientemente, Asahi [16] demostró que el dopado de óxido de titanio con nitrógeno puede mejorar la respuesta fotocatalítica del TiO_2 en el espectro visible. Esta variación de la respuesta fotocatalítica se consigue debido a que la implantación de nitrógeno induce un estrechamiento del *band-gap* propio del óxido de titanio y, como consecuencia, el rango de longitudes de onda de los fotones que son absorbidas de forma efectiva aumenta. Todavía a día de hoy existe cierta controversia a la hora de explicar las causas que permiten modificar la respuesta fotocatalítica del óxido de titanio hacia el espectro visible y cuál es el estado químico del nitrógeno introducido como dopante que favorece en mayor medida este efecto. Sobre esta cuestión en concreto se profundizará en el apartado 1.4. *AMPLIACIÓN DE LA RESPUESTA FOTOCATALÍTICA DEL TiO_2* .

Se han descrito muy diversos métodos para lograr introducir átomos de nitrógeno en la estructura del óxido de titanio. En general, y en función de la técnica de modificación de la estructura del TiO_2 , podemos distinguir dos bloques principales:

- Tratamientos térmicos/termoquímicos: en algunos casos se sintetizan bien las partículas o bien las capas de TiO_2 mediante distintos métodos como el sol-gel [17], mientras que en otros casos se trabaja con partículas de óxido de titanio comerciales para su posterior dopaje. Es posible promover la modificación de la estructura del óxido de titanio durante el propio método de síntesis de los materiales [18], sin embargo en otros estudios las partículas o la superficie desarrollada se expone a diferentes agentes químicos para su modificación mediante la incorporación de nitrógeno a la red cristalina del óxido de titanio. En esta segunda casuística y, por ejemplo, en el caso de que el elemento a implantar sea el nitrógeno, el tratamiento consiste habitualmente en exponer las

nanopartículas a una corriente controlada de gases ricos en nitrógeno a temperaturas en torno a 600 °C -700 °C [19].

- Implantación iónica: en este bloque se sitúan los tratamientos mediante implantación iónica convencional [20]–[23] e implantación por inmersión en plasma [13], [24], de recubrimientos de óxido de titanio.

Las técnicas de incorporación de nitrógeno mediante tratamientos químicos o termoquímicos son las más utilizadas tradicionalmente debido tanto a su sencillez como a su bajo coste de aplicación. Sin embargo, las tecnologías de implantación iónica (II o PIII) han cobrado especial interés en los últimos años por varios motivos. Se trata de procesos que permiten un óptimo control de los parámetros de implantación de forma que podemos controlar mejor la dosis de implantación así como el tipo de interacción de los iones de nitrógeno con los átomos de la red del TiO₂ en función de la energía de implantación. Otra importante ventaja de estas tecnologías consiste en que el propio proceso de implantación de nitrógeno, o de cualquier otro elemento químico, provoca ciertas modificaciones sobre la estructura del óxido de titanio [14] que han demostrado ser efectivos a la hora de aumentar su respuesta fotocatalítica hacia el espectro visible [25]. De este modo, es posible obtener efectos sinérgicos entre la generación de vacantes atómicas y la incorporación del nitrógeno a la estructura del TiO₂. Además, la implantación iónica permite prever los efectos del proceso gracias a la utilización de programas de simulación como el SRIM. Estos programas estiman los diferentes fenómenos físicos que se producen durante el proceso de implantación iónica, como por ejemplo la generación de vacantes atómicas o la distribución de la energía disipada, facilitando así la selección de los parámetros de proceso óptimos.

Para el desarrollo del presente trabajo de tesis se decidió depositar capas de TiO₂ mediante PVD. El dopaje se efectuó con nitrógeno, mediante implantación iónica por inmersión en plasma.

1.2.- LOS ÓXIDOS DE TITANIO

A lo largo de las últimas décadas los óxidos de titanio han suscitado gran interés debido principalmente a sus propiedades ópticas y fotocatalíticas. El óxido de titanio ha sido y es utilizado de formas muy distintas, que van desde su uso como pigmento, dado su color blanco, hasta su aplicación en la producción de hidrógeno asistida por luz [26] gracias a sus propiedades fotoelectroquímicas. Es precisamente la combinación de propiedades tan dispares como las mencionadas lo que convierte el TiO₂ en un material realmente interesante.

Si nos centramos en los principales usos del óxido de titanio a nivel mundial, hay que destacar que se trata del pigmento blanco más importante producido actualmente, con unas ventas anuales de aproximadamente cuatro millones de toneladas, y un consumo mundial que aumenta en torno al 2 % anual [27]. Los principales usuarios se encuentran en el sector de la manufactura de pinturas, papel y plásticos. Por otro lado hay que tener en cuenta que por cada tonelada de óxido de titanio fabricado se producen en torno a 3,8 toneladas de productos derivados. En general, aproximadamente la mitad de estos productos derivados son vendidos, reutilizados o convertidos en otros productos como materia prima en aplicaciones como tratamiento de aguas, prefabricados de yeso, agricultura, cemento y tratamiento de terrenos. Entre las aplicaciones del dióxido de titanio destacan las siguientes [27]:

- Sector de las artes gráficas (impresión): Este sector se caracteriza por operar con recubrimientos de espesores relativamente elevados (<100 μm), a los que se incorporan altas concentraciones de pigmentos de dióxido de titanio de diámetro muy reducido.
- En el sector textil, y más concretamente en el campo de la producción de fibras sintéticas, el óxido de titanio se utiliza para eliminar la apariencia grasosa causada por las propiedades translúcidas de la resina. Los pigmentos de anatasa son preferidos en esta aplicación.
- El dióxido de titanio también se emplea como agente blanqueador y opacador en esmaltes de porcelana, dando un acabado final de gran brillo, dureza y resistencia

al ácido un pigmento blanco permanente que se emplea en pinturas, papel y plásticos, asimismo tiene una amplia gama de aplicaciones en la industria química en general.

- La industria cerámica es otro de los sectores donde se utiliza el óxido de titanio, principalmente en la manufactura de cemento blanco.
- En el sector de la cosmética, los pigmentos de dióxido de titanio se utilizan como absorbentes de radiación ultravioleta en productos para el bronceado. Además del sector de la protección solar, el TiO_2 también se aplica en productos de higiene como el jabón o la pasta de dientes.

Al margen de estos usos más generalizados, el TiO_2 resulta interesante a nivel científico debido a sus propiedades ópticas, fotocatalíticas y como material semiconductor. El presente trabajo se centra en el estudio de las propiedades fotocatalíticas del óxido de titanio, y más concretamente en la modificación de éstas para su aprovechamiento como recubrimiento antibacteriano en condiciones de exposición a luz visible.

1.2.1.- Estructura y fases cristalinas de los óxidos de titanio

El titanio es uno de los metales de transición, su número atómico es el 22 y se caracteriza por el símbolo químico Ti. Su peso atómico es 47,88 g/mol y presenta la siguiente configuración electrónica: $[\text{Ar}] 3d^2 4s^2$, el orbital “d” está incompleto, lo que hace del titanio un elemento muy reactivo en contacto con átomos ligeros como el oxígeno, el nitrógeno o el carbono. El titanio puede adoptar las valencias +2, +3 y +4, además puede formar soluciones sólidas con muchos elementos sustitucionales. El titanio ocupa el noveno lugar entre los elementos más abundantes en la corteza terrestre y el séptimo entre los metales, con una concentración aproximada del 0.8 % en peso del total [28], [29].

El titanio se encuentra muy diseminado en la tierra en forma de óxidos de titanio y diversas clases de titanatos en minerales como la ilmenita, la anosovita, el rutilo y la pseudo-brookita. Las menas que contienen minerales de titanio están ampliamente

distribuidas y son muchos los países que poseen depósitos explotables. Los minerales principales, la ilmenita ($\text{FeO}\cdot\text{TiO}_2$ o TiFeO_3) y el rutilo (TiO_2) se encuentran en rocas y en ciertas arenas de playa [28]. Así, la ilmenita, romboédrica, frecuentemente se encuentra asociada a la magnetita, mientras que el rutilo, tetragonal, aparece en las rocas ígneas, metamórficas y sedimentarias. Aunque es relativamente sencillo encontrar minerales de este tipo, los depósitos de importancia comercial, es decir, con una gran concentración de titanio, son pocos y están limitados a ciertas localidades de Canadá, Estados Unidos, América del Sur, Noruega y principalmente el sur de Australia [28]. La transformación del mineral natural a titanio metálico puro consiste, en esencia, en la cloración de las menas de ilmenita o rutilo para formar tetracloruro de titanio (TiCl_4) y, posteriormente, la reducción de éste mediante magnesio fundido en una atmósfera de argón para evitar la oxidación (método de Kroll) [28]. Debido a las dificultades de extracción y transformación, el titanio metálico resulta caro comparado con otros metales de uso más extendido. Sin embargo, sus excelentes propiedades mecánicas y químicas lo convierten en uno de los metales más atractivos en un gran número de aplicaciones industriales.

Debido a su reactividad, el titanio habitualmente se encuentra en forma de dióxido, óxido de titanio (IV), pudiendo presentarse formando tres estructuras diferentes:

- Rutilo: Estructura tetragonal
- Anatasa: Estructura tetragonal
- Brookita: Estructura ortorrómbica.

El análisis de la estructura de estos compuestos permite observar que tanto la anatasa (tetragonal) como el rutilo (tetragonal) presentan grupos octaédricos en torno a un átomo de titanio. La forma en la que estos átomos se sitúan en el espacio lo que diferencia estas dos formas cristalinas. La **Figura 1** muestra las celdas unidad de cristalización para el rutilo y la anatasa [30]–[33], en blanco se representan los átomos de titanio y en rojo los de oxígeno. Asimismo, se han representado las estructuras Ti_3O (en rojo, en la parte izquierda de la imagen) y TiO_6 (en azul, en la parte derecha de la imagen):

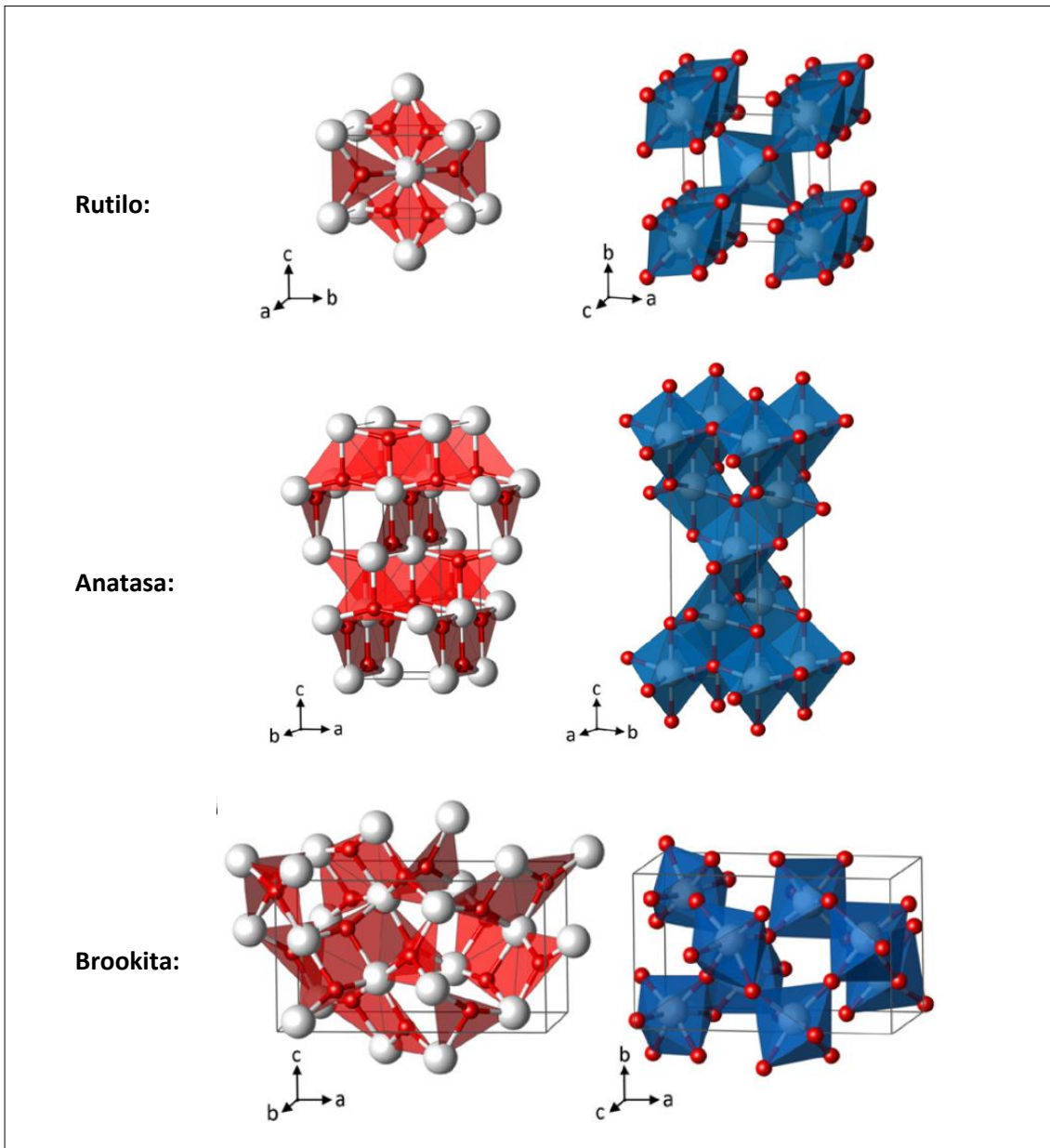


Figura 1: Celdas unidad de cristalización del Rutilo, la Anatasa y la Brookita. Los átomos de titanio se dibujan en color blanco y los de oxígeno en rojo [33].

A continuación en la **Tabla I** se incluye una comparativa entre los principales parámetros de las fases anatasa y rutilo.

Tabla I: Parámetros característicos de las fases anatasa y rutilo del TiO₂ [34].

Propiedad	Fase Cristalina		Referencias
	Anatasa	Rutilo	
Estructura cristalina	Tetragonal	Tetragonal	[35]
Átomos por celda unitaria	4	2	
Parámetros de red (nm)	a = 0,3785 c = 0,9514	a = 0,4594 c = 0,29589	[36]
Volumen de celda unitaria (nm ³)	0,1363	0,0624	
Densidad (kg/m ³)	3894	4250	
Band Gap calculado (eV/nm)	3,23 - 3,59 / 345,4 - 383,9	3,02 - 3,24 / 382,7 - 410,1	[37]
Band Gap experimental (eV/nm)	~3,2 / 387	~3,0 / 413	
Índice de refracción	2,54 - 2,49	2,79 - 2,903	[35]
Solubilidad en H ₂ O	Insoluble	Insoluble	
Solubilidad en HF	Soluble	Insoluble	[38]
Dureza (Mohs)	5,5 - 6	6 - 6,5	[39]
Módulo (GPa)	183	206	

Formación de las fases cristalinas

Las fase rutilo es la única fase estable del óxido de titanio, mientras que las fases anatasa y brookita son meta-estables, esta última además es muy difícil de sintetizar por lo que es la menos estudiada. En la formación de films de TiO₂ por técnicas de vacío como el PVD preferentemente se forma la fase anatasa [40] debido principalmente a que la energía propia de este proceso favorece la obtención de estructuras de alto nivel de ordenación. Por otro lado y desde la perspectiva de la termodinámica, sabemos que la anatasa presenta una menor energía libre de superficie, lo cual favorece la formación de este polimorfo frente al rutilo [41]. En cualquier caso es posible obtener recubrimientos ricos en rutilo en ciertas condiciones, especialmente cuando se trabaja a temperaturas bajas [42].

Transformación de fases

El control de las condiciones que afectan a la cinética de la transformación de fases entre anatasa y rutilo (ART) ha suscitado cierto interés ya que la anatasa es un compuesto meta-estable, siendo su estabilidad dependiente del tiempo y la temperatura del proceso. Además el método y las condiciones de síntesis del óxido de titanio en fase anatasa también pueden afectar a la futura transformación entre fases. Se considera que la anatasa en masa o *bulk*, comienza a transformarse irreversiblemente a rutilo en aire a 600 °C [43] y el tiempo de transformación dependerá de la temperatura. Además, la cinética de transformación entre fases se ve afectada por aquellos parámetros o propiedades que influyan en la forma en la que el calor se transmite a la muestra:

- Volumen de la muestra.
- Atmósfera y soporte de la muestra.
- Fuente de calor.
- Impurezas.
- Técnica de medida.
- En caso de tratarse de partículas, el tamaño y la forma de éstas.

En la **Figura 2** se muestra el diagrama de fases Ti-TiO₂:

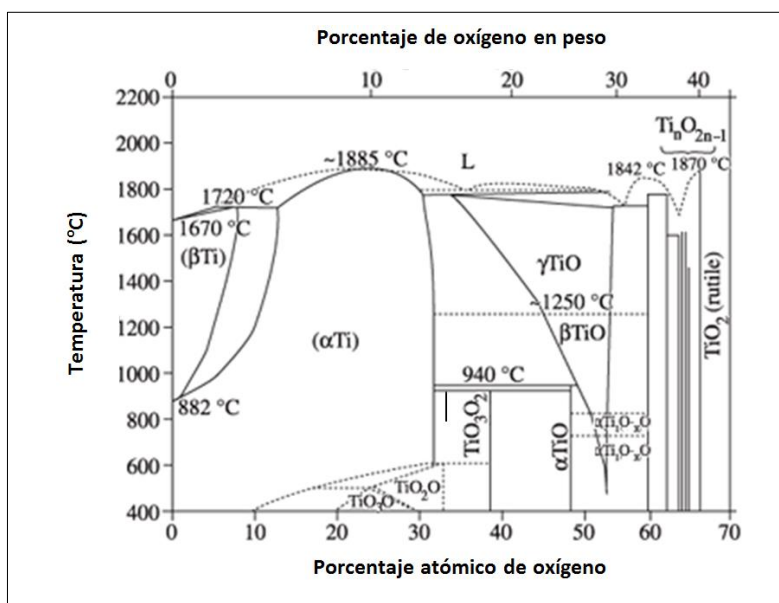


Figura 2: Diagrama de fases del sistema binario Ti-O [44].

Mezcla de fases rutilo-anatasa

Diversos artículos han reportado que los óxidos de titanio compuestos por una combinación de fases formada por rutilo y anatasa presentan mejores propiedades fotocatalíticas en comparación con los materiales monofásicos [38]. Se considera que este efecto se produce porque existe una mayor separación de portadores de carga, de forma que se posibilita que los electrones sean atrapados en el rutilo dando lugar a una reducción del número de recombinaciones electrón-hueco [45].

El método de síntesis del óxido de titanio es muy importante a la hora de obtener una u otra fase. Tal como se muestra en la **Tabla II** en función del método seleccionado se obtendrá preferentemente: óxido de titanio amorfo, en fase anatasa, en fase rutilo o mezclas de ambas fases.

Tabla II: fases en las que se deposita preferentemente el TiO₂ en función de la técnica seleccionada.

Método de síntesis	Mecanismo	Fases formadas				Ref.
		Amorfo	Anatasa	Rutilo	Anatasa+Rutilo	
Hidrólisis del TiCl ₄ a T _{amb.}	Precipitación a partir de soluciones de TiCl ₄	X				[46]
Síntesis SOL GEL a T _{amb.}	Hidrólisis de TiCl ₄ u organometálico	X				[47]
Spray pirolisis de TiCl ₄	Combustión de TiCl ₄ en contacto con O ₂		X		X	[48]
Síntesis hidrotermal	Precipitación a partir de soluciones acuosas u orgánicas a alta temperatura		X	X	X	[49]
CVD	Sprayado de precursores de titanio	X	X	X	X	[50]
PVD	Evaporación de titanio, y deposición tras oxidación / evaporación reactiva	X	X	X	X	[51] [52] [53]

1.2.2.- Propiedades ópticas de los recubrimientos de TiO₂

Las fases anatasa y rutilo del óxido de titanio presentan índices de refracción muy elevados, con valores superiores a 2,4, similares a los del diamante. Este índice de refracción se mantiene incluso pulverizado o mezclado. Consecuentemente, cuando el TiO₂ se encuentra en forma de pequeñas partículas de elevada relación superficie/volumen, se obtiene un alto grado de opacidad y brillo. Esta propiedad convierte al óxido de titanio, en cierta medida, en un protector natural de la luz del sol, ya que refleja o absorbe prácticamente el 100 % de la luz visible y del UV cercano. Hay que mencionar que también es posible obtener TiO₂ muy transparente a la luz visible mediante la deposición de capas finas por métodos como el PVD o CVD [50]–[52]. Estas capas delgadas y transparentes pueden dar lugar a colores interferenciales en función de su espesor, este fenómeno se explica en detallé en el apartado 1.2.3.- *Color en capas delgadas de TiO₂*.

El óxido de titanio es un material semiconductor, cuando es expuesto a una radiación electromagnética determinada, y siempre que la energía de los fotones absorbidos tengan la energía suficiente para superar el *band-gap* del material, se producirá la transición electrónica entre bandas dando pie a las posteriores reacciones fotocatalíticas (ver apartado 1.3.1.- *Fotocatálisis*). El *band-gap* o brecha de bandas es la diferencia de energía entre la parte superior de la banda electrónica de valencia y la parte inferior de la banda electrónica de conducción. Tal como se ha descrito anteriormente, el óxido de titanio se presenta mayoritariamente en dos formas cristalinas, anatasa y rutilo. La fase anatasa presenta un máximo de absorción en torno a $\lambda=384\text{nm}$ dado que su *band gap* es de $\sim 3,2\text{eV}$, mientras que la fase rutilo absorbe en torno a $\lambda=413\text{nm}$ con un *band-gap* de $\sim 3,0\text{eV}$ [34], [37], [51], [54].

La absorción de los fotones en el óxido de titanio es un fenómeno de volumen (*bulk*), ya que se produce mayoritariamente a nivel sub-superficial. Sin embargo, la superficie juega un papel muy importante en la absorción de la luz, por dos motivos. Por un lado, y como consecuencia de defectos en la red, la estructura electrónica de la superficie es diferente a la del volumen (*bulk*), por lo que en superficie se ven favorecidos los fenómenos de excitación que pueden facilitar las transiciones electrónicas entre

bandas. Por otro lado, la absorción de fotones que se produce en la superficie aporta una contribución significativa al total de la capacidad de absorción del material. Este último punto será un factor a tener en cuenta especialmente en el caso de trabajar con nanopartículas (para una partícula con un radio nominal de $\sim 3\text{-}4\text{nm}$, la relación de átomos superficiales respecto a los del *bulk* son del orden de 1 frente a 10). Para la realización de este estudio se ha trabajado con TiO_2 en forma de recubrimiento, donde este efecto superficial es de menor importancia que en el caso de las nanopartículas.

1.2.3.- Color en capas delgadas de TiO_2

Los recubrimientos finos de óxido de titanio presentan distintos colores en función del espesor de capa [45]. Por este motivo, es conveniente describir las diferentes causas que pueden originar el color en los sistemas formados por capas finas. Para comprender mejor las propiedades ópticas de los recubrimientos de óxido de titanio, se considera oportuno describir la forma en que éstos interactúan con una radiación electromagnética dada [45]:

Absorción selectiva

Los materiales en estado sólido poseen una estructura de bandas de energía cuya configuración depende de la composición y de la estructura cristalina. Si se hace incidir sobre ellos radiación electromagnética, aquellos fotones de energía igual o superior al salto de energía (*gap*) serán absorbidos. La radiación reflejada o transmitida tendrá una composición diferente en el espectro electromagnético, por lo que (en el rango visible) generará un color característico. En los metales, la absorción óptica tiene lugar debido a los electrones libres de la banda de conducción que, posteriormente, pierden su estado de excitación mediante colisiones con la red cristalina. En los semiconductores y aislantes, las transiciones tienen lugar entre la banda de valencia y la de conducción, absorbiéndose radiación de una longitud de onda muy específica. Sin embargo, los defectos cristalinos pueden cambiar de forma determinante el espectro de absorción óptica ya que introducen nuevos niveles energéticos o varían la distribución y energía de los orbitales atómicos del material que los contiene. Tales

defectos cristalinos, como son impurezas, vacantes, átomos intersticiales y centros de color (electrones o huecos atrapados en vacantes iónicas), son los máximos responsables del color en una gran cantidad de minerales naturales y materiales sintéticos [57].

Dispersión

El fenómeno de la dispersión consiste en la dependencia del índice de refracción del medio con la longitud de onda de una radiación determinada. Así, la luz incidente sobre un material se refractará en distintas direcciones según su longitud de onda, dando lugar al desdoblamiento del haz transmitido en franjas de color.

La apariencia de un sólido viene a menudo determinada por la reflexión de la luz en su superficie. Si dicha superficie es muy lisa la reflexión es mayoritariamente especular, mientras que si la superficie es rugosa la reflexión es principalmente difusa. En la reflexión especular el haz de luz reflejado presenta el mismo ángulo respecto a la superficie que el haz incidente, sin embargo, en la reflexión difusa el haz incidente es reflejado en todas direcciones. La componente de reflexión difusa aumenta con la rugosidad a expensas de la componente especular que, para un observador, se traduce en una disminución del brillo.

Interferencia óptica

El color en algunos materiales puede ser debido a la interferencia (constructiva o destructiva) producida en la luz incidente por estructuras periódicas en el seno del material cuya ordenación cumpla la ley de *Bragg* para la radiación incidente. Esto ocurre en algunos minerales como por ejemplo en el ópalo, que está formado por pequeños paquetes ordenados de esferas de SiO₂ inmersas en una matriz de silicio amorfo, o en otras estructuras naturales como las alas de las mariposas [57]. En el caso del ópalo la estructura en forma de esferas diminutas difracta la luz blanca, confiriéndole el color lechoso característico de esta gema. Se puede expresar esta misma ley mediante una analogía con un caso más simple (**Figura 3**). Consideremos que los planos cristalográficos son representados por espejos semitransparentes en los que la radiación incidente es re-emitida en parte en cada uno de los planos, por lo que

las interferencias formadas entonces se rigen por la ley de *Bragg*. De manera más estricta hay que tener en cuenta que las ondas son dispersadas por átomos individuales alineados de manera periódica.

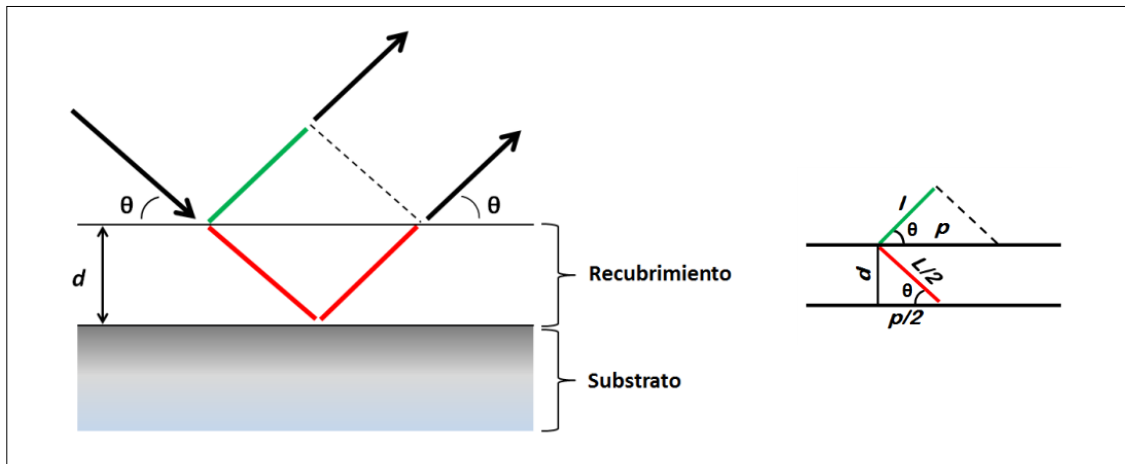


Figura 3: Analogía de la ley de *Bragg*.

La formación de colores en capas finas y transparentes está causada por las interferencias de la luz en su interior, como en el caso de los recubrimientos de óxido de titanio en capas finas [56]. En capas finas y transparentes el color se produce cuando, al incidir radiación sobre una capa, la superposición de las ondas de luz reflejadas en su interior, que presentan un desfase relativo entre sí, originan un aumento o disminución de la intensidad reflejada o transmitida al exterior en función de la longitud de onda, cambiando el espectro de la radiación inicial. El color se producirá por la interferencia entre los haces de luz reflejados en las intercaras que separan los distintos medios.

Cabe destacar que la reflectancia presenta una serie de máximos y mínimos al variar la longitud de onda de la radiación o el espesor de la capa. En concreto, al variar el espesor se origina una variación continua del espectro de reflexión de la lámina que se traduce en una variación del color resultante de la capa. En la **Figura 4** se muestra la representación del coeficiente de reflexión de una capa fina transparente de rutilo sobre un sustrato de titanio, ambos inmersos en aire, frente a la longitud de onda y el espesor de la capa.

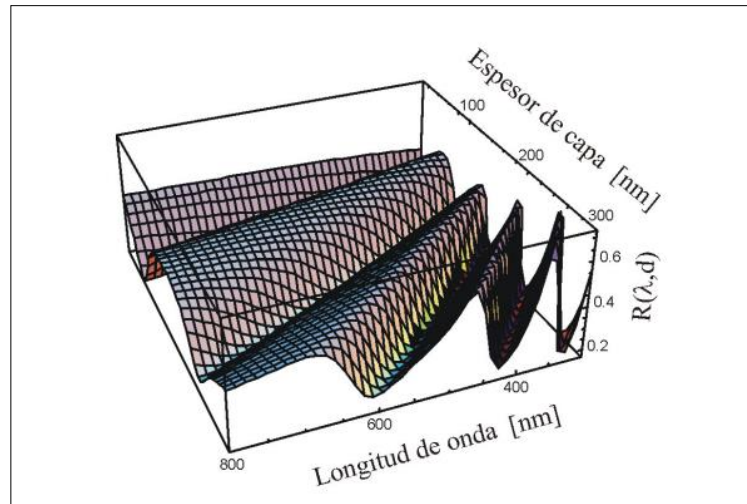


Figura 4: Color en función del espesor de una capa transparente de rutilo.

Para diferenciar estos colores producidos por distintos múltiplos de longitudes de onda, los colores de interferencia se agrupan en órdenes [55] [56]. Por lo tanto, es posible obtener diferentes colores de interferencia variando el espesor de una capa delgada y transparente a la que aplicamos luz de una longitud de onda constante, tal como se muestra en la **Figura 5**. El óxido de titanio depositado por PVD forma capas transparentes cuyo espesor puede variarse en función de los parámetros del proceso y el tiempo de deposición. Para el TiO_2 depositado por PVD los colores sólidos aparecen entre 20 y 200 nm aproximadamente, el control del espesor es relativamente sencillo en sustratos planos (**Figura 5**). Por el contrario, las capas depositadas sobre sustratos con formas geométricas complejas suelen presentar mayor variabilidad, como resultado se pueden producir colores heterogéneos y efectos de irisación.



Figura 5: Colores obtenidos por interferencia óptica mediante la deposición de capas PVD de diferente espesor, sobre sustratos de latón cromado.

1.3.- EFECTO FOTOCATALÍTICO Y ELIMINACIÓN DE BACTERIAS

1.3.1.- Fotocatálisis

La fotocatalisis es una reacción química, inducida por la absorción de fotones por parte de un catalizador, en este caso un semiconductor. Si la energía de los fotones incidentes sobre la superficie del catalizador es superior al umbral de absorción, se induce en el material semiconductor una transición electrónica desde la banda de valencia hasta la banda de conducción que da lugar a un par electrón-hueco. En el caso del TiO₂ esta reacción fotoquímica se produce en el rango del ultravioleta cercano. Los pares electrón-hueco promueven en la superficie del material reacciones de oxidación-reducción con especies donoras (D) oceptoras (A) en contacto con la superficie. Gráficamente se podría representar de la siguiente manera (**Figura 6**):

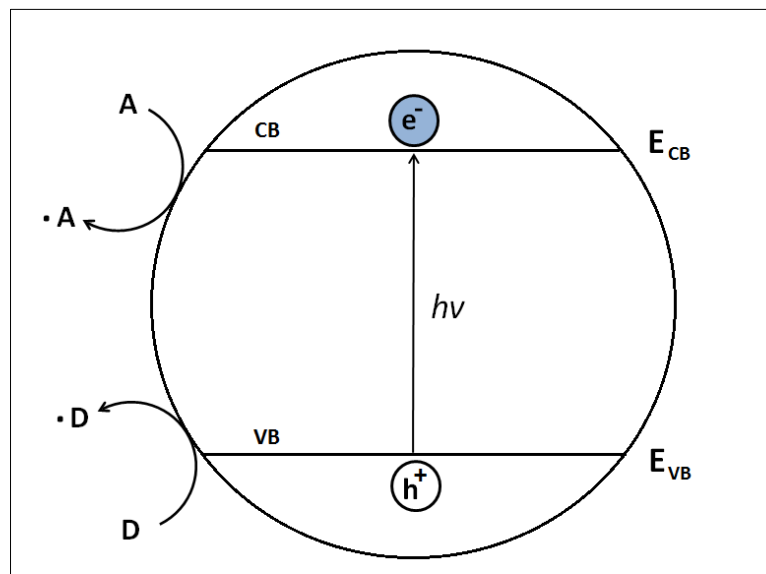


Figura 6: Esquema de producción de hidrógeno asistida por luz UV [34].

En contacto con agua y oxígeno atmosférico, los pares electrón-hueco producen una serie de reacciones químicas que dan lugar a la producción de radicales libres. La elevada reactividad de los radicales libres en contacto con otras especies da lugar a diferentes reacciones químicas que pueden ser aprovechadas para distintas aplicaciones, como por ejemplo la descomposición de la materia orgánica que entre en contacto con la superficie del material, tal como se muestra en la **Figura 7**:

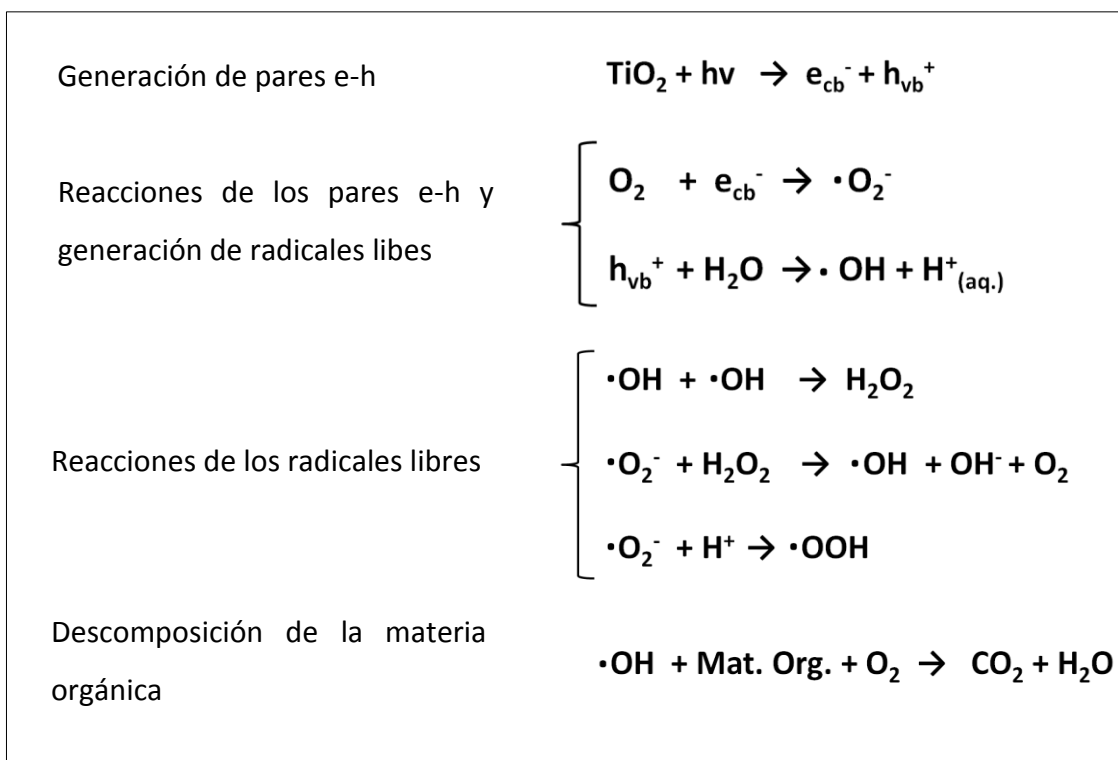


Figura 7: Esquema de las reacciones fotocatalíticas del TiO_2 en presencia de agua y oxígeno para dar lugar a la descomposición de material orgánica [58].

1.3.2.- Etapas de la fotocatalisis

La fotocatalisis es un proceso complejo que se produce de forma secuencial y en el que participan diferentes agentes. Se pueden diferenciar hasta seis etapas que a continuación se describen:

Absorción fotónica

En general se considera que la absorción de fotones es un fenómeno que se produce mayoritariamente en masa (*bulk*), pero cabe mencionar dos casos particulares en los cuales la superficie puede ser relevante:

- En nanopartículas: la superficie específica o la relación entre superficie y volumen total es muy elevada. En estos casos los átomos presentes en la superficie tienen una aportación relevante respecto al total.

- En materiales con defectos superficiales: algunos materiales se caracterizan por presentar un número relevante de defectos en la superficie (átomos con valencias insatisfechas o *dangling bond states*; vacantes atómicas).

La estructura cristalina y la forma del material también son factores que afectan a la absorción fotónica. Por forma, se entienden los diferentes aspectos geométricos que suelen estar relacionados con el método de obtención del material, en el caso de partículas: el tamaño, la rugosidad y la propia forma. En el caso de los recubrimientos el principal factor a tener en cuenta es la rugosidad superficial, así como los parámetros que puedan afectar a la rugosidad: la estructura cristalina, la porosidad, etc.

Transporte de carga

En los materiales semiconductores el transporte de carga se realiza mediante electrones (carga negativa) y huecos (carga positiva). La energía transmitida promueve transiciones de los electrones que se encuentran en la banda de valencia a la banda de conducción. Si el tiempo de decaimiento de este electrón promovido y su hueco generado en la banda de valencia es suficientemente largo, dicho par electrón-hueco tendrá capacidad para producir la reacción fotocatalítica, por lo que resulta oportuno evitar fenómenos de recombinación de carga, y tratar de favorecer su estabilización preferente en la superficie. En este sentido, otro fenómeno a tener en cuenta son las trampas de electrones, algunos defectos del TiO_2 (como es el caso del Ti^{3+}) así como algunos elementos dopantes, tienen la facultad de atrapar electrones. Dependiendo de su situación energética, su posición y su distribución espacial, estas trampas de electrones pueden favorecer o reducir el efecto fotocatalítico final [31].

Transferencia de electrones

La siguiente etapa consiste en la transferencia de electrones desde la superficie del TiO_2 (donor) hacia las diferentes especies (acceptor) presentes en el ambiente [59], [60]. Para que se produzca la transferencia de electrones, el acceptor debe estar en íntimo contacto con la superficie, en estado de quimisorción o fisorción. La transferencia puede darse en las dos direcciones y pueden ser transferidos tanto

electrones como huecos, de tal forma que podemos definir hasta un total de cuatro tipos de transferencias [31]:

- Transferencia tipo 1: un electrón se transfiere desde una especie donora hasta la banda de conducción del TiO_2 .
- Transferencia tipo 2: un hueco es transferido desde la banda de valencia del TiO_2 hacia la especie adsorbida (por ejemplo una especie dona un electrón a la banda de valencia del TiO_2)
- Transferencia tipo 3: un electrón de la banda de conducción del TiO_2 es transferido a una especie aceptora.
- Transferencia tipo 4: consiste en la transferencia de un hueco desde una especie adsorbida hasta la banda de valencia del TiO_2 , este tipo de transferencia no es muy común en el caso del óxido de titanio.

Estos cuatro tipos diferentes de transferencias están relacionados entre sí, ya que la transferencia de un hueco lleva implícita la transferencia de un electrón en la dirección opuesta (**Figura 8**).

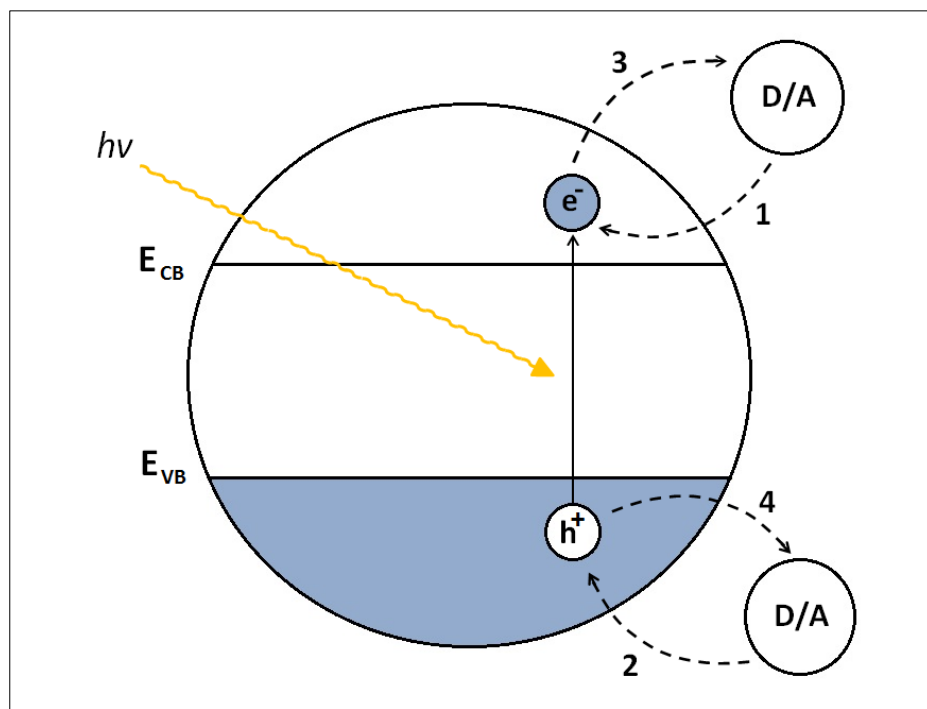


Figura 8: Transferencia de electrones y huecos [31].

Adsorción

La forma en la que las moléculas están unidas a la superficie puede afectar a la transferencia de electrones y huecos, tal como ha sido reportado en diferentes estudios [61], [62]. Las moléculas adsorbidas pueden frenar o acelerar el proceso fotocatalítico en función de su naturaleza. En el caso de recubrimientos de TiO_2 la rugosidad superficial será un importante factor a tener en cuenta porque afecta a la adsorción de moléculas en superficie.

Reacciones químicas

Una vez transferido el electrón, la especie aceptora reaccionará en función de su naturaleza (su estructura molecular, los grupos funcionales, etc.), dando lugar en general a radicales libres. En el caso particular de que las moléculas presentes sean agua y oxígeno, se han descrito las principales reacciones que se producen, tal como hemos visto en el apartado anterior.

Interacciones

Se conoce un gran número de especies o elementos que pueden interactuar en el proceso fotocatalítico. Aquellos elementos cuya incorporación favorece la cadena de reacciones se denominan promotores, mientras que cuando la obstaculizan o ralentizan se denominan venenos (*poisons*). Un ejemplo de incorporación de una especie promotora es el proceso de implantación iónica de nitrógeno en el óxido de titanio. La introducción de átomos de nitrógeno en la red cristalina del TiO_2 es una forma de favorecer la absorción de fotones por parte de óxido de titanio, por lo que el nitrógeno implantado actúa como promotor. En el apartado 1.4.- *AMPLIACIÓN DE LA RESPUESTA FOTOCATALÍTICA DEL TiO_2* se presentan más ejemplos de este tipo de interacciones.

Aparte de la etapa de absorción fotónica, los promotores o venenos pueden afectar al resto de las etapas que estamos describiendo. El agua, por ejemplo, afecta indistintamente en las etapas de adsorción y reacciones químicas [63]. En la etapa de adsorción actúa como veneno, ya que tiende a ser adsorbida, bloqueando el posible contacto de otras especies con la superficie del TiO_2 . Por el contrario, en la

etapa de reacciones químicas el papel del agua es el de promotor, ya que sirve de fuente de producción de radicales libres ($\cdot\text{OH}$).

1.3.3.- Eliminación de bacterias mediante efecto fotocatalítico

Tal como se ha descrito en el punto anterior, el efecto fotocatalítico puede servir para degradar la materia orgánica, pero también puede utilizarse para la eliminación de bacterias, virus, algas e incluso células cancerígenas [1], [5], [64]–[67]. Los primeros trabajos en los que se reporta la eliminación fotocatalítica de bacterias fueron realizados por Matsunaga [1] y datan de 1985. Los radicales libres, y otros componentes reactivos que se producen como consecuencia de las reacciones fotocatalíticas, reaccionan con los diferentes microorganismos dando lugar a su eliminación.

Características de las bacterias

Atendiendo a la estructura de su pared celular, las bacterias pueden clasificarse en dos grupos denominados Gram-negativas y Gram-positivas (**Figura 9**). La pared celular es la capa externa que rodea a la membrana plasmática y presenta diferencias estructurales en ambos grupos de bacterias. En el caso de las Gram-positivas está formada por una gruesa capa de peptidoglicano, mientras que en las Gram negativas se observa una capa mucho más delgada rodeada de una membrana externa. Esto hace que las células reaccionen de diferente modo ante el método de tinción desarrollado por Christian Gram en el siglo XIX y que nos permite una rápida identificación de ambos grupos de bacterias simplemente por la tonalidad que finalmente adquieren (Gram-positivas color azul oscuro; Gram-negativas, color rosa-rojo pálido).

La mayoría de los estudios para evaluar la actividad del TiO_2 han utilizado bacterias Gram-negativas, probablemente debido a que son más sensibles al efecto fotocatalítico que las Gram-positivas. La bacteria *Escherichia coli* destaca claramente como la más utilizada [69]–[71], aunque también existen múltiples publicaciones de trabajos realizados con otras bacterias Gram-negativas [72], [73]. En cuanto a las

bacterias Gram-positivas, en general resultan más resistentes frente a la eliminación fotocatalítica [74]–[77], tal como se ha mencionado previamente.

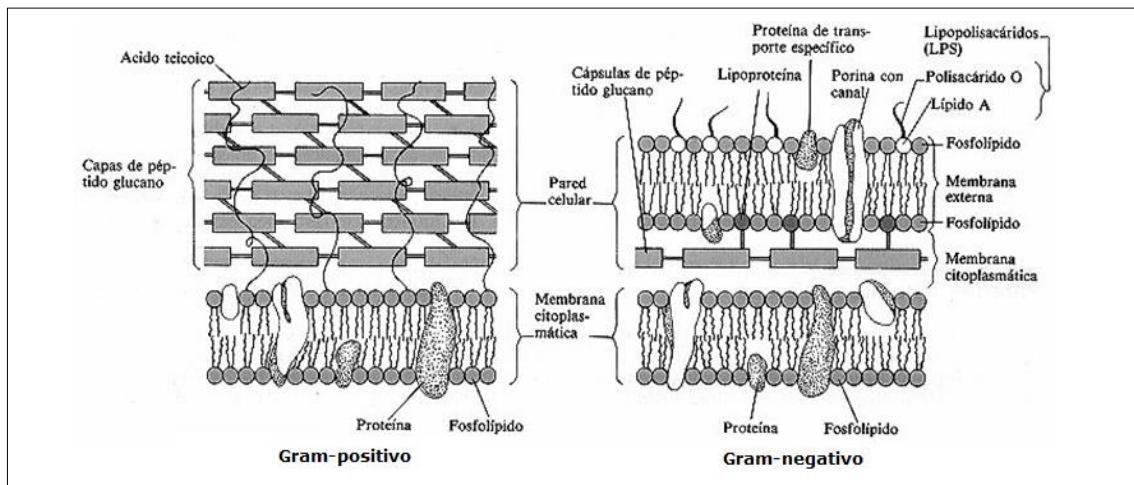


Figura 9: Comparativa entre las paredes celulares de las bacterias.

Además del efecto bactericida, Sunada *et al.* [79] observaron que las superficies de TiO₂ tienen la capacidad de descomponer los componentes tóxicos producidos por éstas. También se ha demostrado que, en algunos casos, tanto bacterias como virus y hongos pueden ser completamente descompuestos y eliminados en forma de CO₂ y H₂O [67], siempre que el tiempo de contacto entre microorganismos y el óxido de titanio sea suficiente. Esta es una propiedad única del mecanismo de esterilización fotocatalíticos en comparación con otros agentes biocidas.

Eliminación de bacterias

Según han descrito diversos autores, los mecanismos mediante los cuales las bacterias son eliminadas pueden dividirse en tres etapas [67]:

- Etapa 1: La pared celular externa de las bacterias es atacada por radicales libres y otras moléculas reactivas producidas durante las reacciones del TiO₂ en contacto con el agua y el oxígeno del entorno. Se produce una descomposición parcial de la membrana lo cual aumenta su permeabilidad, aunque la célula es viable la membrana interna ha quedado expuesta.
- Etapa 2: Descomposición de la membrana citoplasmática (membrana interna) lo cual produce la muerte de la bacteria.

- Etapa 3: Descomposición de la célula muerta. En algunos casos, si la iluminación se mantiene el tiempo suficiente, la célula se elimina totalmente en forma de CO₂ y H₂O [67]–[69].

Incorporación de metales al TiO₂

Se ha demostrado que algunos metales con propiedades antibacterianas intrínsecas, cuando están en contacto con el óxido de titanio dan lugar a sinergias que favorecen el efecto fotocatalítico y consecuentemente la eliminación de las. Según observaron algunos autores [80]–[82], la presencia de cobre metálico en el recubrimiento de TiO₂ da lugar a su disolución en el agua formando Cu²⁺ y Cu⁺, las cuales favorecen la producción de H₂O₂ y radicales libres respectivamente. Como hemos indicado en el apartado 1.3.1.- *Fotocatálisis*, estas especies reactivas son las causantes de la eliminación de las bacterias. En el caso del cobre, se produce una reacción tipo *Fenton* (**Figura 10**). Estas reacciones consisten en una oxidación avanzada en presencia peróxido de hidrógeno (H₂O₂) y catalizada por un metal de transición, en la que se generan radicales altamente reactivos.

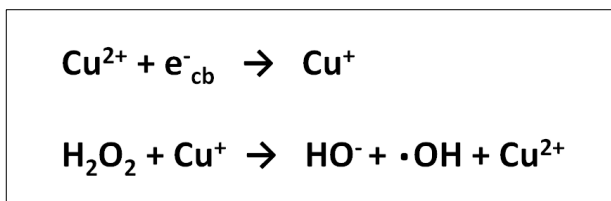


Figura 10: Reacciones del cobre en contacto con el TiO₂.

La plata es otro metal que muestra un comportamiento similar al del cobre. En este caso la plata en contacto con el TiO₂ favorece la separación de cargas en la superficie de éste [83], [84], tal como se muestra en la **Figura 11**.

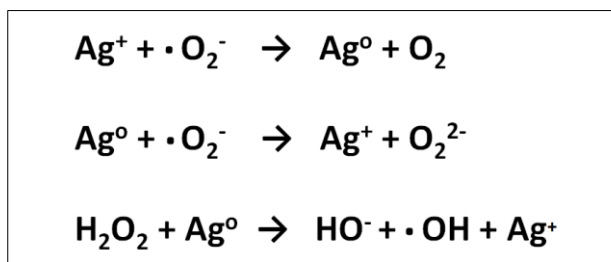


Figura 11: Reacciones de la plata en contacto con TiO₂.

Las reacciones que se producen dan lugar a la generación de radicales libres, además de Ag^+ que tiene efecto antibacteriano intrínseco que se añade al efecto antibacteriano de las otras especies producidas:

Aplicaciones

Estos resultados abren la posibilidad a múltiples usos de los óxidos de titanio en sectores como la medicina o el medio ambiente. Si nos centramos en la eliminación de bacterias, podemos destacar distintos campos de aplicación como por ejemplo en elementos constructivos y decorativos utilizados en ámbitos hospitalarios, guarderías, colegios, asilos, cocinas industriales u hogares particulares. Los materiales fotocatalíticos podrían aplicarse en forma de recubrimiento sobre elementos como baldosas, superficies metálicas decorativas, encimeras etcétera. Otro campo de aplicación de estos materiales es el sector bio-médico.

1.4.- AMPLIACIÓN DE LA RESPUESTA FOTOCATALÍTICA DEL TiO_2

El TiO_2 absorbe fotones correspondientes al rango de longitudes de onda del ultravioleta cercano (UVA), concretamente en torno a 380-420nm. Aproximadamente un 5 % de la luz solar es luz ultravioleta, lo cual resulta suficiente para activar el efecto fotocatalítico del TiO_2 . El problema viene con la luz artificial utilizada en ambientes interiores, la cual no emite radiación ultravioleta. Para intentar solventar esta limitación se han realizado numerosos estudios que persiguen el objetivo de ampliar el rango de absorción del TiO_2 al espectro visible, mediante diferentes estrategias que a continuación describimos:

1.4.1.- TiO_2 dopado con metales

La introducción de átomos metálicos en la red cristalina del óxido de titanio, ha demostrado su capacidad para ampliar el rango de longitudes de onda que dan lugar a reacciones fotocatalíticas de estos materiales. Algunos metales permiten introducir

niveles energéticos intermedios en el *band-gap* propio del óxido de titanio. Estos nuevos niveles energéticos facilitan que algunos electrones propios de los átomos metálicos pasen a la banda de conducción, gracias a absorber fotones con la energía correspondiente, en la **Figura 12** esta diferencia de energía viene representada como hv_2 . Cuando la energía de estos fotones se encuentra en el espectro visible, significa que se ha logrado ampliar la efectividad del efecto fotocatalítico.

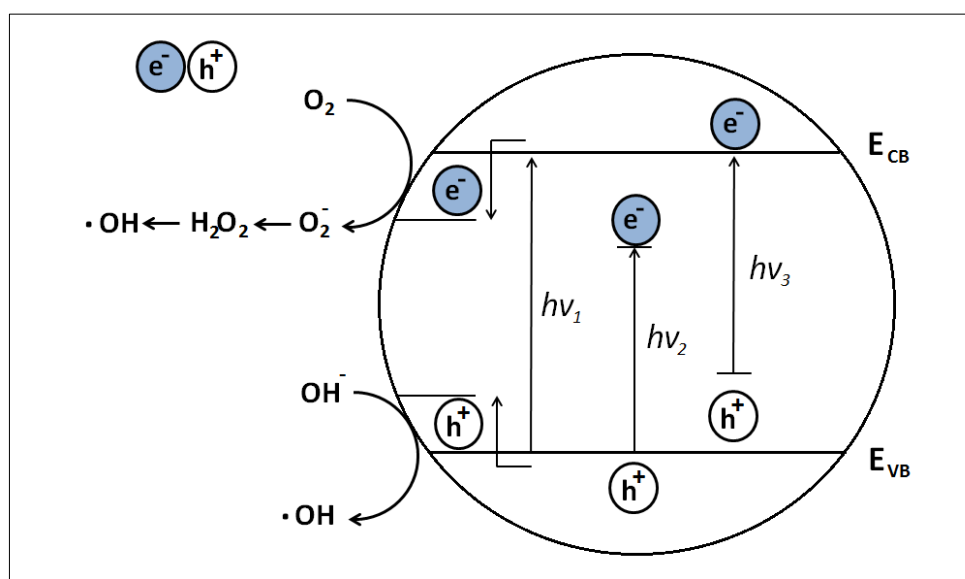


Figura 12: hv_1 *band-gap* del TiO₂, hv_2 corresponde a un TiO₂ dopado con metal y hv_3 TiO₂ dopado con un no metal [85].

Además, el dopado con metales tiene otra ventaja, ya que actúan como trampas de electrones, evitando que los estos últimos inhiban los mecanismos de recombinación electrón-hueco. Se han desarrollado varias estrategias de adición de metales de transición mediante diferentes técnicas como es el caso de la incorporación de plata (Ag) y vanadio (V) mediante sol gel [86], [87], hierro (Fe) por *magnetron sputtering* [88], o platino (Pt), por vías químicas [89].

1.4.2.- TiO₂ dopado con átomos no metálicos (nitrógeno)

Los elementos ligeros son los más frecuentemente utilizados como dopantes para ampliar la respuesta fotocatalítica del óxido de titanio. El papel que juegan es similar

al de los metales ya que, al igual que éstos, introducen un nivel de energía intermedio entre la banda de valencia y la banda de conducción ($h\nu_3$), tal como puede observarse en la **Figura 12**. En bibliografía es posible encontrar numerosos ejemplos de dopados del óxido de titanio con elementos no metálicos, principalmente nitrógeno (N), carbono (C) y azufre (S):

Tabla III: Recopilación de trabajos realizados con elementos no metálicos [85].

Elemento dopante	Método de síntesis	Aplicación potencial	Referencia
N	Implantación iónica	Degradación de materia orgánica, superficies antibacterianas	[20], [22], [23], [90]–[92]
	Tratamiento de partículas de TiO ₂ en atmósfera rica en NH ₃ a 600 °C	Foto-oxidación de acetaldehído (gas)	[16]
	Oxidación de TiN a 450-550 °C durante 2 horas	Foto-oxidación de compuestos aromáticos	[93]
N, Ar	Implantación iónica	Degradación de materia orgánica, superficies antibacterianas	[21]
N, O, He	Implantación iónica (PIII)	Degradación de materia orgánica, superficies antibacterianas	[24], [94]
S	Oxidación de TiS ₂ a 300-600 °C	Eliminación de contaminantes en disolución	[95]
N, S	Hidrólisis de Ti(SO) ₄ en una solución acuosa de NH ₃ .	Fotooxidación de compuestos volátiles (acetona y formaldehído)	[96]
C	Hidrólisis de TBOT en presencia de etanol, agua y ácido nítrico (sol-gel), y posterior secado y calcinado del precipitado que se obtiene.	Degradación de NO _x Eliminación de contaminantes en disolución	[97]
	Catálisis ácida a partir del precursor alcoídico.	Foto-oxidación de fenol en fase acuosa.	[98]
B	Molienda de TiO ₂ junto con borato de trietilo y posterior calcinación a 450 °C.	Foto-oxidación de fenol en fase acuosa.	[99]
P	Hidrólisis del precursor TIP en presencia de isopropanol y agua y posterior calcinación a 300 °C.	Foto-oxidación de fenol en fase acuosa.	[100]

Entre los átomos no metálicos hay que destacar el nitrógeno, ya que es el elemento con el que mejores resultados se han observado. La primera referencia de dopaje de

TiO₂ con nitrógeno para mejora de las propiedades fotocatalíticas de este material, data de 1986. En dicho estudio, Sato *et al.* [101] obtuvieron partículas de óxido de titanio con nitrógeno mediante la calcinación de hidróxido de titanio, estas partículas mostraron actividad fotocatalítica en condiciones de irradiación con luz visible. Ya en 2001, Asahi, *et al.* [16] presentaron su trabajo pionero sobre el sinterizado de recubrimientos de TiO₂ dopados con nitrógeno mediante *sputtering*. En este trabajo, además de demostrar la actividad de los nuevos materiales en el espectro visible, se comprobó que la causa de esta mejora se debía a la reducción del *band-gap*. Este estudio supuso un gran avance, por lo que a partir de entonces la mayoría de los estudios se centraron en dopaje de TiO₂ con átomos ligeros, especialmente con nitrógeno. Podemos destacar diferentes trabajos en función de las tecnologías de deposición y tratamientos de incorporación del elemento dopante utilizados, incluyendo: sol-gel [17], [102]–[104], *sputtering* [105], [106], PE-CVD [107] e implantación iónica [20]–[24], [90]–[92], [94], [108]–[111]. Es importante prestar atención a la forma mediante la cual los átomos no metálicos en general y los de nitrógeno en particular se incorporan a la red cristalina del TiO₂. En el caso particular del nitrógeno y si atendemos a la interacción entre el elemento implantado y los átomos de óxido de titanio (**Figura 13**), se pueden describir tres situaciones diferentes que a continuación describimos:

Nitrógeno sustitucional, (Ti-N)

La sustitución de átomos de oxígeno de la red del óxido de titanio por átomos de nitrógeno da lugar a nuevos niveles de energía, que se sitúan entre la banda de valencia y la banda de conducción del óxido de titanio, favoreciendo así las transiciones de electrones hacia la banda de conducción por medio de fotones de luz visible [85].

Nitrógeno intersticial (Ti-ON)

La incorporación de átomos no metálicos de forma intersticial a la estructura del TiO₂ en las condiciones adecuadas promueve la hibridación de los estados O2p y N2p, cuyas

energías son muy similares, dando lugar a una reducción del *band-gap* del TiO₂ dopado con nitrógeno [16].

Nitrógeno substitucional-intersticial (Ti-NO)

Algunos autores, como Romero-Gómez *et al.* [112]–[116], han descrito una tercera posibilidad en la que el nitrógeno se coloca en la posición de un átomo de oxígeno al igual que en el caso del nitrógeno substitucional (Ti-N). La diferencia es que en este caso el oxígeno desplazado ocupa una posición intersticial. Este mecanismo se podría considerar como un caso particular del Ti-N pero, según se ha reportado, tiene una gran importancia en la modificación de las propiedades fotocatalíticas del TiO₂.

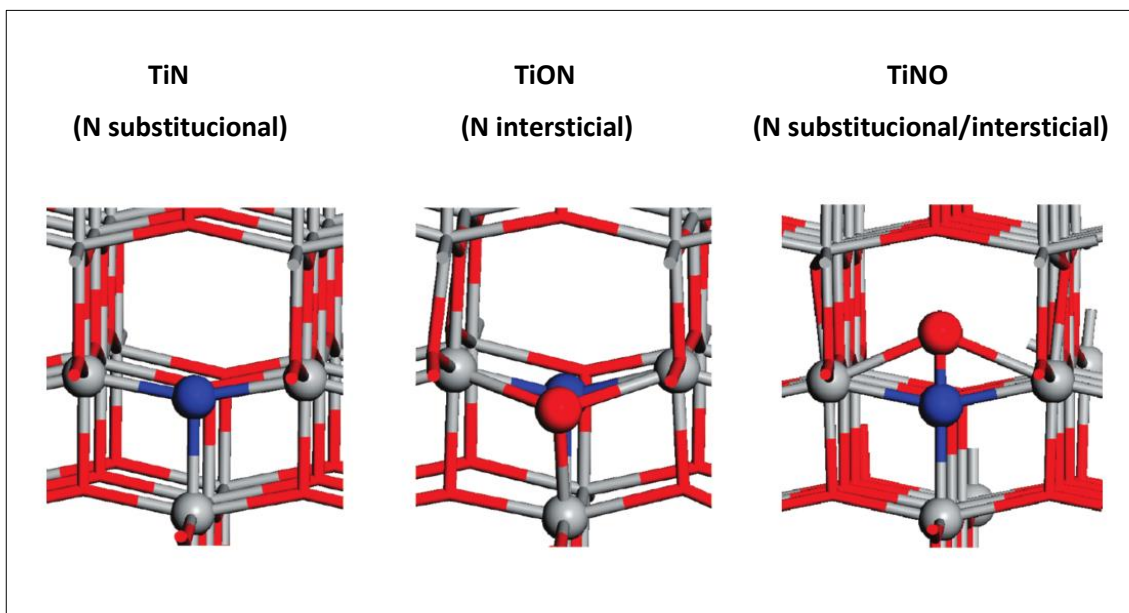


Figura 13: Posiciones del nitrógeno en la red cristalina del TiO₂, los átomos de nitrógeno viene representado en azul, los de oxígeno en rojo y los de titanio en gris [112]–[116].

Existe un amplio debate acerca del efecto que cada una de las diferentes posiciones del nitrógeno ejercen sobre la respuesta fotocatalítica final del TiO₂ dopado, [102], [117]–[119].

Los estudios realizados por Romero-Gómez *et al.* [112]–[116] demostraron que cuando la incorporación del nitrógeno es mayoritariamente del tipo substitucional (Ti-N), se observa un cierto desplazamiento del borde de la banda de valencia hacia energías

mayores lo cual provoca cierto desplazamiento de la absorción fotocatalítica hacia el espectro visible. En cualquier caso, experimentalmente no se pudo observar que estos cambios tengan una respuesta efectiva en las propiedades fotocatalíticas del material. Por su parte las muestras con mayor concentración de nitrógeno del tipo Ti-NO sí presentan experimentalmente una respuesta cuantificable.

Si nos centramos en la implantación iónica, hay que destacar que se ha observado que mediante procesos realizados a baja energía (~1keV) es posible dopar el óxido de titanio, tanto en fase anatasa como en fase rutilo, logrando concentraciones en torno al 3-5 % de nitrógeno, como concluyeron entre otros Batzill *et al.* [90]. En estos estudios el nitrógeno implantado presentaba una energía de enlace electrónico (*electron binding energy*) de 396 eV mayoritariamente, lo cual se corresponde con el tipo de nitrógeno sustitucional. Este mismo estudio indica que en este caso particular no se observa estrechamiento del *band-gap*, sino que se genera un nuevo estado de energía justo por encima de la banda de valencia del TiO₂.

Hay que destacar en cualquier caso, que existe una gran controversia sobre este tema, ya que hay diferentes teorías sobre cuál es el tipo de interacción del nitrógeno con el TiO₂ que resulta más adecuado a la hora de mejorar la respuesta fotocatalítica en el visible.

1.4.3.- Vacantes de oxígeno

Al margen de las diferentes formas de incorporación del nitrógeno, las vacantes de oxígeno son otro factor que afecta a las propiedades fotocatalíticas del óxido de titanio. Una vacante de oxígeno es un defecto de la red cristalina del TiO₂, concretamente se trata de posiciones donde teóricamente debería aparecer un átomo de oxígeno y en su lugar queda un vacío. Las vacantes de oxígeno afectan a las propiedades ópticas finales del óxido de titanio. Se ha hallado abundante bibliografía acerca de ampliación de las propiedades fotocatalíticas del TiO₂ promovida por las vacantes de oxígeno, a continuación se incluyen algunas referencias interesantes al respecto:

- Nakamura *et al.* [25] observaron que las vacantes de oxígeno inhiben los mecanismos de recombinación electrón-hueco que se producen durante la irradiación. El aumento de actividad en el visible se demostró mediante la degradación de NO_x , se observó que el efecto era proporcional al número de recombinaciones inhibidas.
- Chen *et al.* [120] observaron que la presencia de vacantes de oxígeno junto con nitrógeno sustitucional, provocaban la aceleración del proceso de degradación del benceno en condiciones de exposición a luz visible. Los autores demostraron la existencia de un efecto sinérgico entre las vacantes de oxígeno y el nitrógeno sustitucional.
- En uno de sus estudios Ihara *et al.* [121] demostraron que además de la concentración, la posición de las vacantes de oxígeno en ocasiones juega un papel importante. En su estudio concluyeron que las vacantes de oxígeno presentes en los bordes de grano son especialmente importantes para promover la actividad en el visible.

Tal como se ha mencionado, las vacantes de oxígeno son defectos de la red del TiO_2 , existe una amplia gama de métodos que permiten provocar un aumento del número de vacantes, que van desde la utilización de ultrasonidos durante la síntesis del óxido de titanio [122], hasta la simple alteración de las condiciones de deposición por vías termoquímicas [123], pasando por calcinación de TiO_2 en presencia de NH_3 [124], [125]. Las diferentes técnicas de implantación iónica también se caracterizan por ser un método óptimo para generar vacantes de oxígeno. La concentración de vacantes dependerá de distintos parámetros del proceso de implantación iónica. De forma general podemos decir que cuanto mayor sea el daño producido por el tratamiento de implantación iónica sobre la red cristalina del óxido de titanio, mayor será el número de vacantes de oxígeno generado [14]. Por lo tanto, factores como el tamaño del ion implantado, la energía aplicada a los iones y la dosis de implantación, influirán de manera positiva a la generación de vacantes.

1.4.4.- Implantación iónica

De todas las tecnologías que permiten dopar el TiO_2 , en esta tesis se ha optado por trabajar con implantación iónica, y más concretamente con tecnología de implantación iónica por inmersión en plasma (PIII). Tal como se ha indicado, la implantación iónica es una técnica especialmente adecuada para lograr modificar las propiedades ópticas del TiO_2 debido a dos factores: por un lado permite introducir de forma controlada átomos de nitrógeno en la estructura del óxido de titanio, de forma sustitucional e intersticial. Por otro lado las características propias del proceso de implantación permiten generar vacantes de oxígeno, que es una de las vías que ha demostrado su efectividad a la hora de modificar la respuesta fotocatalítica del óxido de titanio [16], [85], [112]–[116].

La tecnología PIII data de la década de los 80, ya en 1980 Adler *et al.* desarrollaron un primer implantador de iones metálicos que generaba un plasma ionizado mediante arco eléctrico pulsado [126]. La tecnología fue perfeccionándose y se comenzó a extender la tendencia a trabajar con iones de elementos ligeros. Destacan los trabajos de implantación de nitrógeno realizados sobre sustratos de acero inoxidable y otros metales como el aluminio [127]. En estos estudios se observó que la incorporación de nitrógeno da lugar a una mejora en las propiedades mecánicas y la resistencia a la corrosión de los metales. En la última década, se ha trabajado intensamente en la búsqueda de nuevas aplicaciones como por ejemplo en el sector biomédico [128], o en el dopado de semiconductores para el desarrollo de nuevas células en el sector de la energía fotovoltaica [129]. Paralelamente, en la actualidad se trabaja en lograr avances en la tecnología PIII que permitan industrializar la técnica. En esta línea, los esfuerzos se centran en tratar de lograr estabilizar el proceso a mayor escala, permitiendo el tratamiento de piezas de mayores dimensiones.

CAPÍTULO 2: OBJETIVOS DE LA TESIS

2.1.- OBJETIVOS

El objetivo principal de la presente tesis consiste en la deposición de recubrimientos de óxido de titanio (TiO_2) mediante PVD, y su posterior dopaje mediante implantación iónica por inmersión en plasma de nitrógeno para tratar de mejorar las propiedades fotocatalíticas de éstos, ampliando su efectividad hacia el espectro visible. La consecución de este objetivo principal lleva asociada la ejecución de una serie de objetivos secundarios que son descritos a continuación:

Recubrimientos PVD

El objetivo de esta línea de trabajo consiste en la obtención de los recubrimientos PVD de óxido de titanio que servirán como soporte para la posterior implantación iónica mediante PIII. Por lo tanto, los recubrimientos de TiO_2 deberán estar optimizados en cuanto a estequiometría y cristalinidad para garantizar la homogeneidad de la referencia así como sus propiedades de partida.

Simulación de procesos de implantación iónica

La realización de simulaciones informáticas mediante SRIM, tiene por objetivo la definición y optimización de las condiciones y parámetros de control de los procesos de implantación iónica.

Procesos PIII

Los tratamientos de implantación iónica de nitrógeno se deberán optimizar con el objetivo de lograr las propiedades finales deseadas.

Técnicas de caracterización

La caracterización de las muestras es de vital importancia para el correcto análisis y estudio de los recubrimientos en cuanto a composición química, estructura cristalina y propiedades ópticas y superficiales.

Validación de los nuevos materiales

La validación de los tratamientos se llevará a cabo mediante dos técnicas: ensayo de degradación de colorantes en disolución (ISO 10678) y estudio de la respuesta antibacteriana de los nuevos materiales, norma JIS Z 2801:2010 [130]. Estos ensayos servirán para comprobar si las modificaciones provocadas en el óxido de titanio por medio de la implantación iónica de nitrógeno, se traducen en una respuesta de reducción cuantificable de la concentración del azul de metileno y de colonias bacterianas.

2.2.- ORGANIZACIÓN DEL TRABAJO

El trabajo realizado en la tesis se ha repartido en distintas actividades, cada una de las cuales a su vez se divide en diferentes tareas técnicas concretas tal como se describe a continuación:

2.2.1.- Diseño de técnicas PVD

Esta actividad consiste en la obtención de recubrimientos de óxido de titanio, la actividad se ha dividido en dos etapas o tareas:

Optimización de los parámetros de deposición mediante PVD para la obtención de capas homogéneas de óxido de titanio con la estequiometría deseada (TiO_2)

Los recubrimientos se han depositado mediante tecnología de evaporación por arco catódico. Los principales parámetros de control del equipo PVD utilizado son los siguientes:

- Voltaje (BIAS) aplicado a la pieza.
- Tiempo de deposición.
- Caudal de los gases de proceso.
- Potencial aplicado al target (titanio).

Optimización de la fase cristalina del óxido de titanio

Debido a sus propiedades fotocatalíticas, se decidió trabajar con óxidos de titanio en fase anatasa. Por ello se han llevado a cabo tratamientos térmicos de las piezas con el objetivo de obtener la estructura cristalina deseada.

2.2.2.- Implantación iónica

Simulación de procesos de implantación iónica

Se ha utilizado el programa SRIM, que permite realizar simulaciones informáticas de tratamientos de implantación iónica. Introduciendo varios parámetros del proceso (tipo de ion, energía de los iones, dosis de implantación) el programa ofrece una simulación en la que se puede predecir los principales fenómenos causados por la implantación:

- Interacción de los iones con los átomos del sustrato implantado (Iones retrodispersados, iones transmitidos, vacantes atómicas producidas.
- Distribución de los iones implantados (profundidad alcanzada, concentración, etc)
- Mecanismos de disipación de la energía de los iones implantados, incluyendo el estudio de diferentes fenómenos: fonones, generación de vacantes atómicas, fenómenos de ionización.

Procesos PIII

Aplicado los parámetros de implantación seleccionados a partir de los resultados obtenidos en el estudio de simulación SRIM, se procedió a la realización de los procesos de implantación iónica mediante inmersión en plasma. Inicialmente se llevó a cabo una serie preliminar de tratamientos de implantación iónica, denominada ***Tratamientos Preliminares***. La caracterización de esta serie de tratamientos sirvió para definir las condiciones de la serie final de tratamientos: ***Optimización de tratamientos de implantación iónica***. La caracterización de todas las muestras producidas en estos procesos de implantación se describe en el siguiente apartado.

2.2.3.- Caracterización de las muestras

La caracterización de las muestras se divide en cuatro bloques, composición química y estructura cristalina; propiedades ópticas; propiedades superficiales y validación del efecto fotocatalítico. A continuación se detallan las técnicas de caracterización utilizadas en cada uno de los bloques:

Tabla IV: Relación de técnicas de caracterización utilizadas.

CARACTERIZACIÓN	
COMPOSICIÓN QUÍMICA Y ESTRUCTURA CRISTALINA	
GD-OES	Composición química
XRD (difracción de rayos X)	Análisis de la estructura cristalina
XPS (espectroscopía fotoelectrónica de rayos X)	Composición química superficial, enlaces químicos
FE-SEM (Microscopía electrónica, incluyendo SE, BSE y EDX)	Composición química (EDX) y estructura de las capas (SE)
PROPIEDADES ÓPTICAS	
UV-VIS (espectrofotometría)	Estudio de la reflectancia de los recubrimientos
PROPIEDADES SUPERFICIALES	
Interferometría óptica	Topografía y parámetros de rugosidad superficial
Ángulo de contacto	Medición del ángulo de contacto del agua con las superficies desarrolladas
EFECTO FOTOCATALÍTICO	
Degradación de colorantes (ISO 10678)	<i>Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics) – Determination of photocatalytic activity of surfaces in an aqueous médium by degradation of methylene blue [131]</i>
Eficacia antibacteriana (JIS Z 2801:2000)	Ensayo adaptado a condiciones de exposición a luz UV, y realizado utilizando 1 microorganismo (<i>E. coli</i>) [130]

La caracterización juega un papel fundamental en el presente trabajo, en la parte inicial de la tesis ha servido para optimizar los procesos de deposición de los recubrimientos de óxido de titanio, dando pie a la obtención de la composición química y la fase cristalina más activa en cuanto a propiedades fotocatalíticas. La caracterización también ha jugado un papel determinante a la hora de poder optimizar los parámetros del proceso PIII. Asimismo, mediante diferentes ensayos se ha podido

comprobar la validez de los procesos de implantación iónica que se han ido realizado en un proceso iterativo. Esta distribución de tareas de caracterización se puede resumir en forma de diagrama de flujo, **Figura 14**.

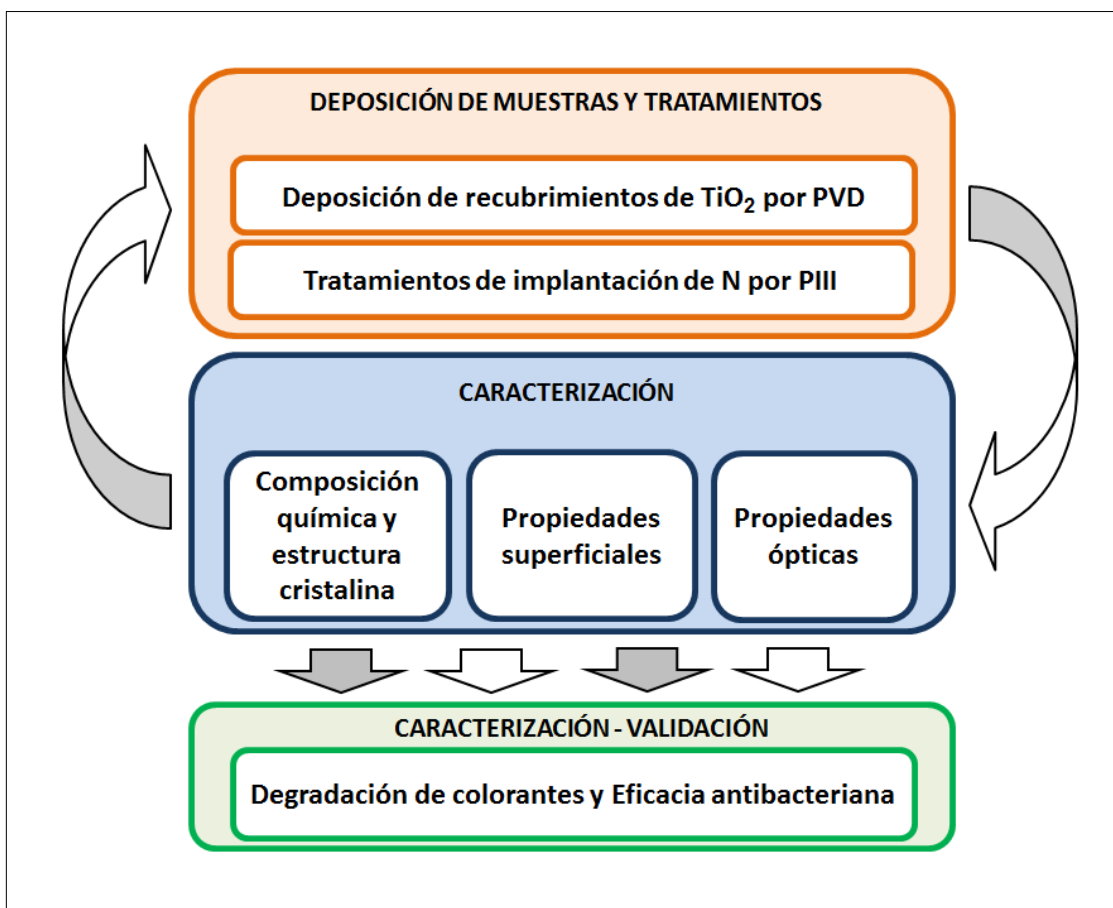


Figura 14: Diagrama de flujo de las líneas de investigación y tareas de la tesis.

El proceso iterativo descrito, ha permitido optimizar los tratamientos PIII hasta lograr los resultados deseados y pasar entonces a la fase final de validación mediante ensayos de medición indirecta del efecto fotocatalítico, más concretamente ensayos de eficacia antibacteriana y ensayos de degradación de colorantes, ambos ensayos se realizaron en condiciones de exposición a luz visible.

PARTE II: METODOLOGÍA

CAPÍTULO 3: TÉCNICAS DE RECUBRIMIENTO (PVD) E IMPLANTACIÓN IÓNICA (PIII)

3.1.- DEPOSICIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS MEDIANTE PVD

La deposición de recubrimientos de óxido de titanio para su posterior modificación mediante implantación iónica se puede llevar a cabo utilizando diferentes técnicas entre las que destacan la deposición sol-gel [132], la deposición química en fase vapor (CVD) [133]–[135] y la deposición física en fase vapor (PVD) [40], [136]–[138] entre otras. Para la realización del presente trabajo de tesis se seleccionó la tecnología PVD por diversos motivos que a continuación se detallan. A nivel industrial y teniendo en cuenta el método de evaporación utilizado, la deposición física en fase vapor o PVD se puede dividir en dos familias principales: evaporación por arco catódico y *magnetron sputtering*. Los recubrimientos depositados por este método presentan una rugosidad muy baja en comparación con otras técnicas como sol-gel, plasma spray o CVD, siendo ligeramente menor en el caso del *magnetron sputtering* [138]. Por su parte, y pese a no presentar una rugosidad tan baja, el arco catódico es una de las técnicas PVD más utilizadas, ya que en comparación con el *sputtering* da lugar a recubrimientos con excelentes propiedades mecánicas, buena adherencia y una mayor velocidad de deposición [53]. Además de la baja rugosidad superficial, la tecnología PVD permite un óptimo control del espesor de las capas depositadas, especialmente en el caso de trabajar con sustratos planos o geometrías sencillas. Este factor resulta de especial utilidad en el caso de depositar óxido de titanio en aplicaciones en las que el aspecto decorativo resulta relevante, ya que el color obtenido depende del espesor de la capa depositada, tal como se detalla en el apartado 1.2.3.- *Color en capas delgadas de TiO₂*.

En este contexto y para el presente trabajo se decidió depositar los óxidos de titanio mediante PVD, y más concretamente se llevaron a cabo procesos de evaporación catódica de titanio en una atmósfera de oxígeno (O₂) y argón (Ar), en un proceso reactivo.

3.1.1.- PVD, descripción del equipamiento utilizado

La deposición de los recubrimientos de óxido de titanio se ha llevado a cabo en un equipo (PVD) METAPLAS IONON MZR 323. El equipo dispone de la posibilidad de trabajar con tecnología de evaporación por arco catódico y también magnetron sputtering. En el caso de la evaporación catódica, el equipo cuenta con seis arcos circulares con sus correspondientes fuentes de corriente DC. Los blancos están dispuestos en dos paneles enfrentados entre sí y situados a ambos lados de la cámara, tal como se muestra en la **Figura 15**. En cuanto a la tecnología de *magnetron sputtering*, el equipo dispone de la posibilidad de trabajar con dos magnetrones desbalanceados o con dos magnetrones tipo *V-tech*. El volumen útil de la cámara es de 400x400x500mm³ aproximadamente. A continuación mostramos una fotografía del equipo y un esquema del interior de la cámara en el que se indica la posición de los blancos de evaporación por arco catódico. Las muestras a recubrir se colocan en un eje central dotado con giro planetario que permite el movimiento de éstas en la cámara, lo cual da lugar a recubrimientos más homogéneos.

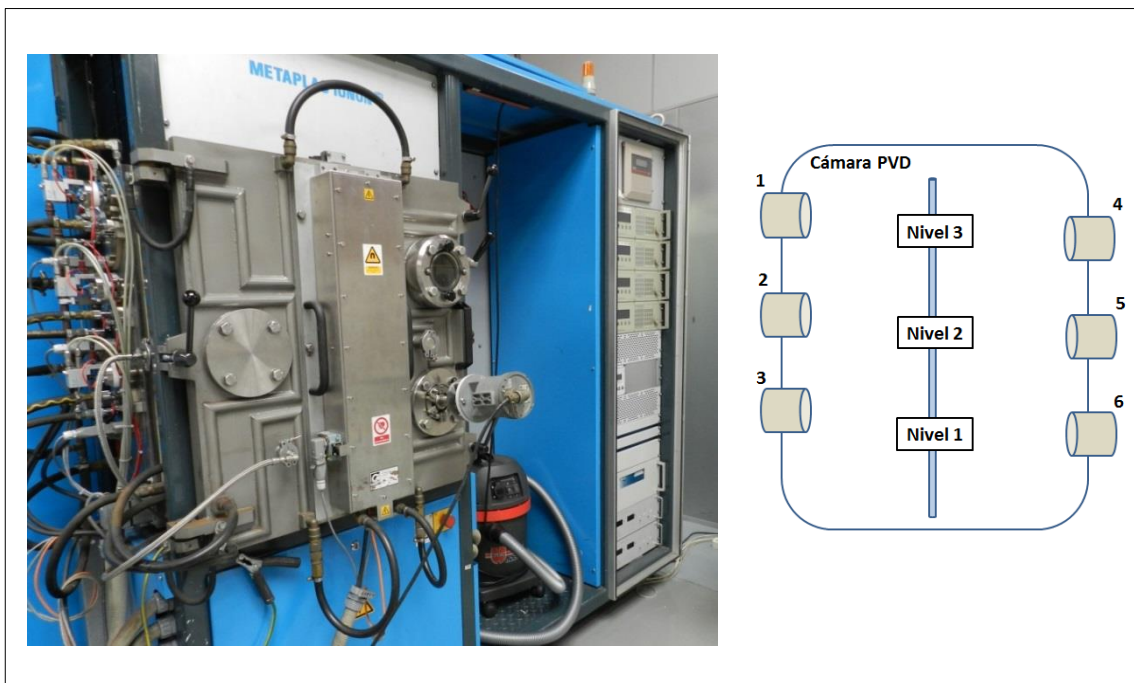


Figura 15: Equipo PVD utilizado para la realización de los recubrimientos (izquierda) y esquema de la cámara (derecha).

3.1.2.- Descripción del proceso de deposición de TiO_2

Considerando un proceso PVD de forma genérica, se pueden diferenciar tres etapas: etapa de limpieza superficial mediante bombardeo iónico, etapa de evaporación de los blancos y por último la etapa de formación del recubrimiento a partir del vapor proyectado. A continuación se explican las características de cada una de estas tres etapas del proceso de deposición de óxido de titanio llevado a cabo en el presente trabajo:

Etapa 1: limpieza iónica

Inicialmente, y antes de proceder a la fase de deposición propiamente dicha, se realiza un pretratamiento de limpieza por bombardeo iónico de la superficie de los materiales, en este caso acero inoxidable, silicio y latón cromado (*ver apartado 3.1.4.- Selección y preparación superficial de los substratos*). El pretratamiento tiene por objetivo mejorar la limpieza de la superficie mediante procesos de *sputtering*, facilitando la eliminación de óxidos nativos u otras moléculas contaminantes que puedan estar presentes en la superficie de la muestra, con el fin de maximizar la adherencia de las capas.

Partiendo de condiciones de alto vacío ($\sim 5 \times 10^{-5}$ mbar) se introduce argón en la cámara, lo cual aumenta la presión hasta un nivel de vacío de 8×10^{-3} mbar. A continuación se procede a la ionización de este gas sometiéndolo a una descarga eléctrica mediante la aplicación de una diferencia de potencial entre un ánodo y un cátodo (uno de los blancos de titanio). El arco eléctrico generado ioniza el argón, en ese momento se procede a aumentar la intensidad de forma progresiva, este proceso es conocido como AEGD (*Arc Enhanced Glow Discharge*). Durante el AEGD el titanio evaporado no llega a depositarse sobre las muestras ya que frente al blanco se coloca una pantalla o *shutter* que funciona como barrera. Los iones de argón son acelerados hacia la superficie de las muestras con gran energía, para ello se aplica un elevado potencial negativo a los substratos de manera progresiva y secuencial a través del porta-muestras o *holder*. La energía de los iones de argón es tan elevada que al colisionar contra la superficie de las muestras provoca la eyección de algunos de los átomos a través de fenómenos de

sputtering. De esta forma es posible eliminar por ejemplo finas capas de óxidos nativos de algunos metales como el acero inoxidable o contaminación a nivel atómico (moléculas adsorbidas en superficie). Al mismo tiempo se aplica temperatura a las muestras a través de resistencias, siendo la temperatura máxima de proceso seleccionada en función del sustrato a recubrir. Por ejemplo y cuando se trabaja con sustratos de acero con tratamientos térmicos de temple y revenido, se evita trabajar a temperaturas superiores a la de revenido, logrando que las propiedades mecánicas del acero no se vean afectadas. En el equipo utilizado, la temperatura se controla mediante una sonda de infrarrojos.

Etapas 2: plasma

Tras la etapa de limpieza por bombardeo iónico se procede a la evaporación del titanio. La evaporación se lleva a cabo aplicando una diferencia de potencial a los blancos de titanio, como consecuencia se produce un arco eléctrico que al chocar con la superficie del cátodo provoca su evaporación. En esta fase es necesario retirar el *shutter* que se encuentra en frente de los cátodos para evitar que apantalle el titanio evaporado. Durante la primera parte del proceso de deposición el titanio se evapora en presencia de argón que es el gas que estabiliza el plasma. A continuación y además del argón se introduce en la cámara el gas reactivo, en este caso oxígeno. Al ser inerte, el argón no reacciona con el resto de especies presentes en el plasma, por su parte el oxígeno reacciona con el titanio dando lugar al recubrimiento de óxido de titanio.

Etapas 3: deposición de recubrimientos

El vapor de titanio generado es proyectado hacia la muestra con una energía cinética que depende del proceso de evaporación. Como el metal evaporado está ionizado positivamente, y para facilitar su transporte, se aplica un potencial negativo (BIAS) a los sustratos que se desea recubrir, de forma se consigue aumentar la fuerza de atracción de los iones de titanio. El BIAS aplicado a las muestras debe ser optimizado con el fin de maximizar la adherencia y controlar la microestructura de la capa. No obstante, voltajes excesivos podrían provocar fenómenos de *sputtering* no deseados.

El espesor de la capa depende principalmente del flujo de vapor y del tiempo de proceso, pero también de las distancias entre muestras y blancos de evaporación o el BIAS (potencial aplicado a la muestra). La etapa de deposición puede constar de distintas fases en función de la morfología y el diseño del conjunto de capas a depositar. En este caso, inicialmente se ha depositado una capa de titanio de bajo espesor que hace la función de anclaje para la capa principal de óxido de titanio. La deposición de esta primera capa se ha llevado a cabo de forma continua, evitando un cambio abrupto de los parámetros de control del proceso, con el objetivo de lograr la adecuada compatibilidad entre capas. En la transición el único parámetro que se modifica es el flujo de gases. Durante la deposición de titanio, el gas presente en la cámara es únicamente argón, que ejerce las funciones de estabilizador del plasma. La transición entre el titanio y el óxido de titanio se realiza mediante la introducción de oxígeno en la cámara junto al argón. El oxígeno reacciona con el titanio evaporado dando lugar a la deposición del óxido de titanio. En la **Figura 16** se muestran los substratos el interior de la cámara PVD antes y después de la deposición de los recubrimientos PVD.

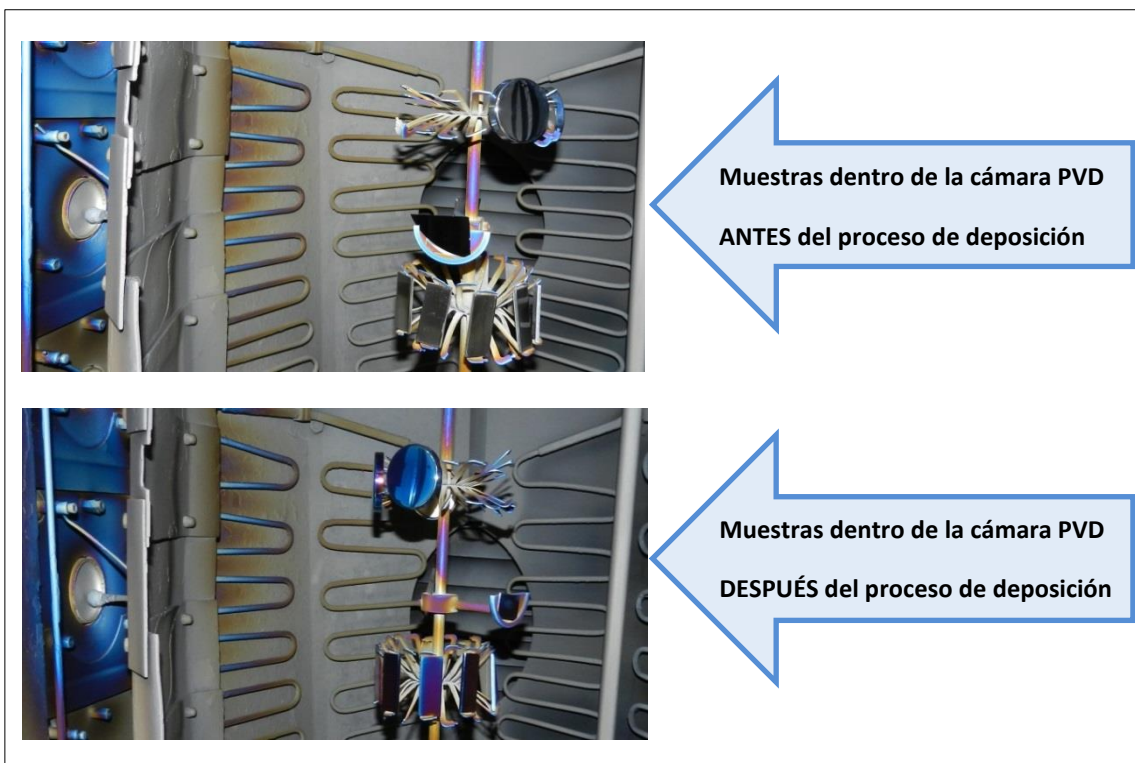


Figura 16: Muestras en el interior de la cámara PVD antes y después de ser recubiertas con TiO_2 .

3.1.3.- Tratamiento térmico de los recubrimientos

Dado que el trabajo desarrollado se centra en el estudio de las propiedades fotocatalíticas del óxido de titanio, se consideró de especial importancia trabajar con la fase cristalina más activa del óxido de titanio en cuanto a propiedades ópticas. Según lo observado en bibliografía la fase más activa es la anatasa o, en su defecto, fases cristalinas combinadas anatasa/rutilo ricas en anatasa [45]. Se aplicó a las muestras un tratamiento térmico de $400\text{ }^\circ\text{C}$ durante tres horas [30], debido a que este proceso ha demostrado mejorar la cristalinidad de recubrimientos de óxido de titanio depositados por PVD [40]. Los tratamientos térmicos se aplicaron en una mufla THERMOLYNE 48.000 a continuación del proceso PVD (**Figura 17**).

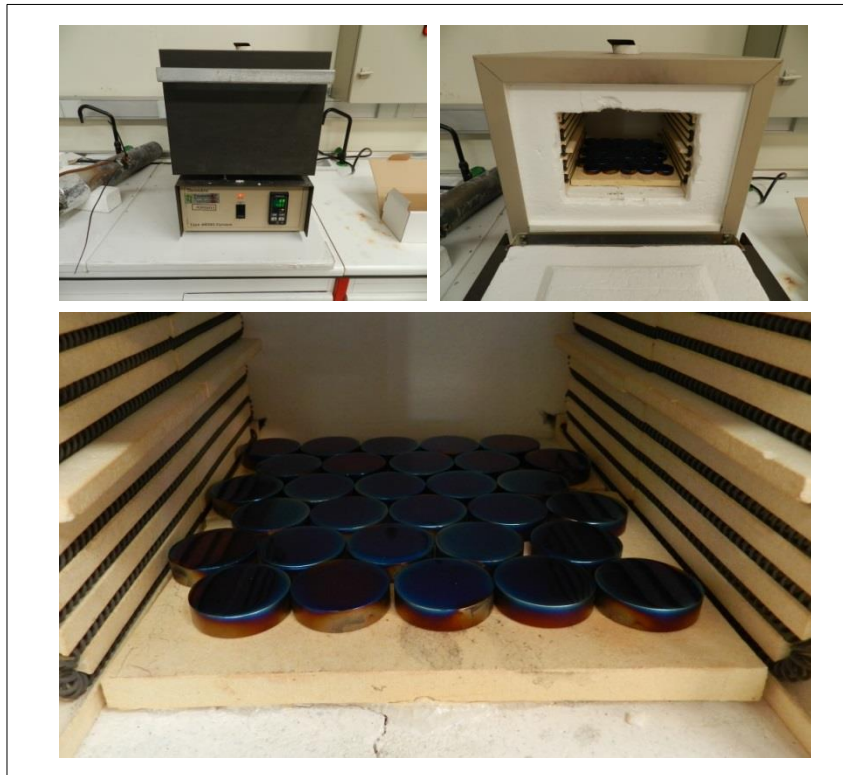


Figura 17: Muestras de acero con recubrimiento TiO_2 (PVD) en la mufla (tratamiento térmico).

3.1.4.- Selección y preparación superficial de los sustratos

Los sustratos utilizados como soporte para las capas de TiO_2 se seleccionaron en función de dos criterios: el tipo de caracterización a realizar y una potencial aplicación

industrial de los recubrimientos. El primero de los criterios va ligado a los requerimientos marcados por los diferentes tipos de caracterización que se ha llevado a cabo, tal como se describe en la **Tabla V**. Cada una de los ensayos realizados presenta distintos requisitos en cuanto a geometría y calidad superficial. A modo de ejemplo, la caracterización XRD y XPS se ha utilizado para analizar la composición química y de la estructura cristalina de las capas de TiO₂, son técnicas que requieren una elevada calidad superficial, lo cual nos obliga a utilizar obleas de silicio o materiales de similares características. Las obleas de silicio también son muy útiles a la hora de observar la sección transversal de las capas depositadas, gracias a su facilidad para ser fracturadas. Por el contrario otros ensayos de caracterización no precisan este tipo de sustratos, permitiéndonos trabajar con materiales menos nobles.

Tabla V: Sustratos seleccionados en función del tipo de caracterización.

SUBSTRATO	FOTOGRAFÍA	GEOMETRÍA	CARACTERIZACIÓN
Acero Inoxidable (304)		Diámetro: 30mm Área: 707 mm ²	GD-OES Ángulo de contacto Degradación de colorantes
		50 mm x 20 mm Área: 1.000 mm ²	Eficacia antibacteriana (JIS Z 2801:2000)
Silicio (Obleas)		Geometría irregular ya que se trata de secciones extraídas de obleas Área: ~ 650 mm ²	XRD FE-SEM XPS
Latón cromado		Diámetro: 50 mm Área: 1.963 mm ²	UV-VIS Rugosidad Ángulo de contacto

El segundo de los criterios que se ha tenido en cuenta a la hora de seleccionar los sustratos a tratar ha sido la posibilidad de que los tratamientos que se desarrollen puedan ser utilizados en ciertas aplicaciones industriales. Durante la fase de elaboración del estado del arte de la tesis, se detectó el interés de varias empresas del sector de la construcción por la posibilidad de aplicar sobre sus productos recubrimientos antibacterianos con las características generales que otorgan los recubrimientos PVD. En concreto cabe mencionar una empresa multinacional dedicada a la fabricación de manillas de puertas. Esta empresa mostró interés por el desarrollo que se plantea en el presente trabajo de tesis, concretamente estaría interesado en aplicar recubrimientos de óxido de titanio con propiedades antibacterianas que fueran activados en el espectro visible, y pudieran ser depositados sobre las manillas que fabrican. Estas nuevas manillas podrían ser instaladas en edificios donde el control de la proliferación de bacterias se considera de especial importancia, como es el caso de hospitales, ambulatorios o colegios. Dos de los materiales más utilizados en el sector de la fabricación de manillas son: acero inoxidable y aleaciones ligeras tipo zamak, aluminio y latón protegidas mediante la aplicación de recubrimientos electrolíticos (cromo y níquel habitualmente). Debido a todo ello, el latón cromado y el acero inoxidable fueron los sustratos seleccionados.

Preparación superficial de los sustratos

Previamente a la introducción de las muestras en la cámara PVD, resulta necesario proceder a su limpieza superficial. En el caso de las obleas de silicio no se requiere ningún tipo de limpieza superficial. La limpieza de las muestras de acero y las de latón cromado fue más rigurosa, debido a que presentan posibles contaminantes del proceso de mecanizado y pulido. Por ello se llevó a cabo un escrupuloso proceso de limpieza y desengrase sistemático de estos sustratos. Hay que tener en cuenta que cualquier resto o impureza presente en la superficie de dichos sustratos puede interferir entre el sustrato y la capa depositada, impidiendo así su adhesión. El proceso de limpieza que se ha seleccionado para los tratamientos de TiO₂ consta de las siguientes fases:

- Desengrase alcalino: Esta primera fase sirve para eliminar la mayor parte de los restos orgánicos contenidos en la superficie de los sustratos. Se estima una eliminación del 80 % de estos elementos. Se trata de un baño alcalino, al que se aplican ultrasonidos para favorecer el arrastre de la mayor parte de los residuos que se quieren eliminar. El desengrase alcalino se realizó en una cuba industrial BRANSON Series 8500.
- Enjuague: Consiste en un baño para la eliminación de restos de la limpieza previa anterior, que se realiza con agua desionizada.
- Secado: Eliminación de restos de agua evitando su acumulación. Si no se elimina adecuadamente, el agua acumulada en la superficie de las muestras puede dejar restos de suciedad al secarse.

3.2.- IMPLANTACIÓN IÓNICA POR INMERSIÓN EN PLASMA (PIII)

3.2.1.- Implantación iónica por inmersión en plasma

La técnica seleccionada para dopar el TiO_2 con nitrógeno se denomina implantación iónica por inmersión en plasma, también es conocida por sus siglas en inglés PIII o PI^3 (*Plasma Immersion Ion Implantation*). Los tratamientos se realizaron en un equipo IOT (Figura 18).



Figura 18: Implantador iónico utilizado.

La diferencia principal del PIII con la implantación iónica convencional (II) consiste en la direccionalidad mediante la que los iones son implantados en la muestra. En los procesos convencionales los iones son implantados en forma de haz lineal con el que se realizan barridos superficiales de la muestra a tratar. El proceso de implantación iónica mediante inmersión en plasma consiste en la aplicación de alto voltaje pulsado a la pieza de trabajo, que se encuentra inmersa en un plasma formado a partir del gas que queremos implantar que en este caso es nitrógeno. Cuando la pieza es polarizada con el pulso de alto voltaje negativo, los iones positivos del plasma son acelerados desde todas direcciones e implantados dentro de ésta. La aplicación de ésta técnica en la superficie del material modifica sus características fisicoquímicas dependiendo del elemento implantado en ellas, sin modificar sus dimensiones ni afectar a las propiedades del núcleo. Los parámetros principales del proceso, denominados parámetros de control, son tres:

- Temperatura, T (°C).
- Voltaje, V (keV).
- Dosis, D (iones/cm²). La dosis de implantación depende del *Duty Cycle*, que a su vez es la relación entre el periodo y el tiempo de pulso aplicado.

Además de los parámetros de control, se definen otros parámetros secundarios, como son:

- Presión (mbar): presión en la cámara durante la implantación.
- Potencia (W): la potencia aplicada a la fuente.
- Frecuencia (Hz): se corresponde con la inversa del periodo.
- Pulso (µs): es el tiempo que dura el pulso negativo aplicado para regenerar el plasma.
- Tiempo: duración total del proceso (s).

Etapas del proceso de implantación

Los procesos de implantación realizados pueden dividirse en cuatro etapas, que se describen a continuación:

- Etapa 1: Condiciones iniciales

La primera etapa consiste en generar el plasma en las condiciones óptimas para, a continuación, proceder a las etapas de implantación iónica. Inicialmente hay que evacuar el aire de la cámara hasta alcanzar un nivel de vacío necesario para el proceso PIII (entre 10^{-6} - 10^{-7} mbar). El sistema de vacío consta de una combinación de bomba rotatoria que apoya a una bomba turbomolecular. El siguiente paso consiste en introducir el gas deseado en la cámara y encender la fuente de radiofrecuencia (RF), de tal manera que el gas se ioniza formando un plasma. En esta fase la presión se establece en torno a 10^{-3} mbar. Para ello, el equipo dispone de una válvula de mariposa que se puede abrir a demanda. En los procesos realizados en esta tesis, el gas introducido en esta etapa es argón (Ar).

- Etapa 2: Calentamiento de las muestras

Para alcanzar la temperatura deseada en cada proceso, la muestra es bombardeada con iones de argón. La temperatura alcanzada aumentará de forma proporcional al tiempo de proceso, ya que el resto de parámetros del proceso de bombardeo iónico se mantienen constantes en los diferentes tratamientos realizados. El proceso se activa mediante la conexión el generador que nos permite aplicar a la muestra un potencial negativo pulsado. Manualmente se controla tanto la frecuencia como el pulso de la corriente aplicada con el objetivo de lograr calentar la muestra tratando de minimizar los fenómenos de *sputtering* no deseados. La medida de la temperatura en la superficie de la muestra se lleva a cabo mediante un pirómetro de infrarrojos.

- Etapa 3: Cambio de gases

Antes de proceder a la etapa de implantación propiamente dicha, es necesario sustituir el argón de la cámara por nitrógeno. Para ello se procede al apagado tanto del generador como de la fuente y a continuación se cierra la válvula que controla el suministro de gas argón. Una vez evacuado el argón, se introduce el nitrógeno en la cámara y se procede al encendido de la fuente y del generador.

Este proceso se debe realizar rápidamente para evitar que la temperatura de las muestras disminuya.

- Etapa 4: Implantación iónica

La etapa de implantación iónica es similar a la de calentamiento (etapa 2), con la diferencia de que en este caso el plasma está formado por un gas que no es inerte. En los experimentos llevados a cabo se ha trabajado con nitrógeno. En esta fase se han modulado los parámetros de control del proceso con el fin de observar el efecto que tiene la energía de implantación sobre las propiedades finales del TiO_2 implantado. Concretamente se ha analizado el efecto de la temperatura de proceso y del voltaje aplicado a las muestras durante el proceso de implantación.

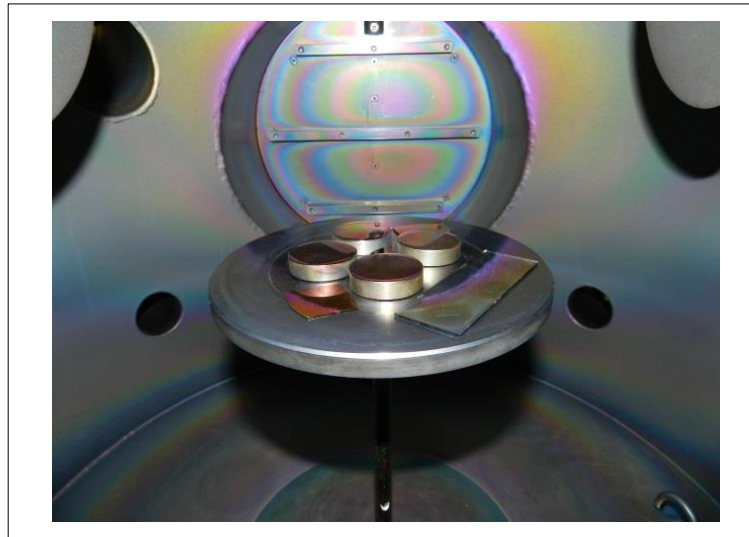


Figura 19: Muestras implantadas en el interior la cámara PIII después de uno de los procesos.

Por otro lado, los procesos de implantación iónica por inmersión en plasma se caracterizan por una serie de fenómenos y parámetros que se considera importante definir:

Plasma sheath

Se denomina *plasma sheath* a la región de caída de potencial entre el potencial del plasma y el de la muestra. Esta zona del plasma incumple la neutralidad de carga

debido al empobrecimiento de la densidad electrónica. El *plasma sheath* se caracteriza por ser la zona de aceleración de los iones del plasma hacia la muestra, y por tanto la zona de mayor intercambio energético [139]. Es conveniente trabajar con potenciales pulsados para estabilizar y regenerar el *plasma sheath* durante el proceso de implantación iónica [140], logrando a su vez una mayor eficiencia del proceso [139], [141]. Las dimensiones del *plasma sheath* se ven alteradas en función de los parámetros del proceso de implantación. El espesor de esta zona viene dado por la inversa de la raíz cuadrada de la densidad del plasma, consecuentemente, un aumento de la densidad del plasma da lugar a la reducción del espesor del *plasma sheath* (Figura 20).

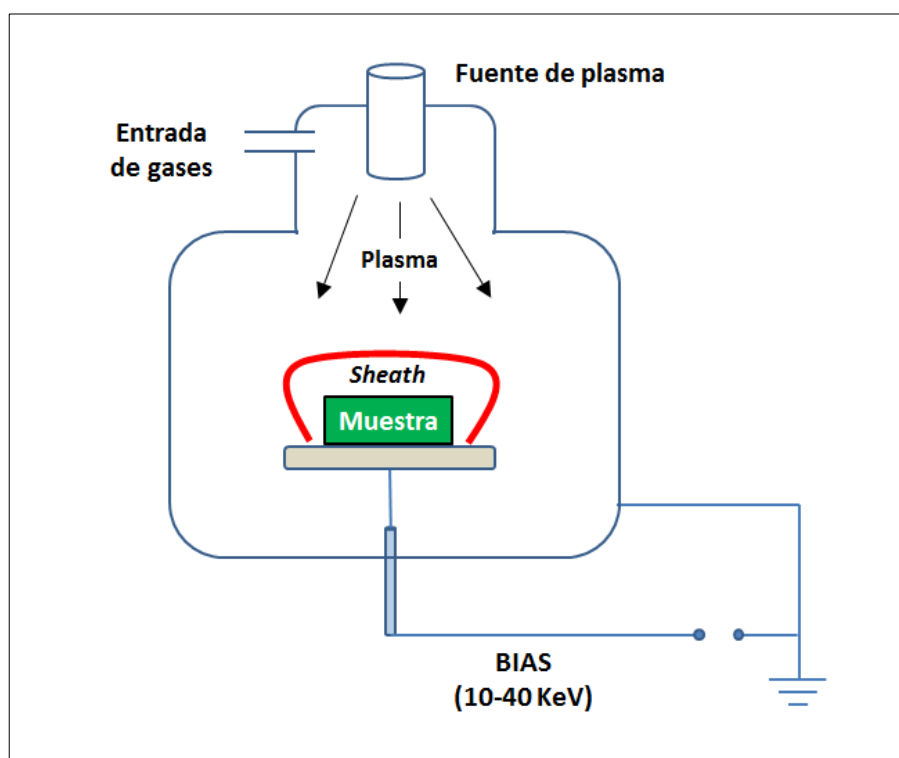


Figura 20: *plasma sheath* durante el proceso de implantación.

Corrientes pulsadas

Tal como se ha indicado previamente, para regenerar el *plasma sheath* y lograr procesos de implantación más estables y con mayor corriente de iones es necesario trabajar con corrientes pulsadas [126]. Todos los tratamientos realizados han utilizado

un pulso negativo de 15µs. El periodo de cada proceso, sin embargo, es variable ya que ha resultado necesario modificar la frecuencia para alcanzar diferentes temperaturas con un mismo voltaje. Teniendo en cuenta esto, y para mantener la dosis de implantación constante, se ha modificado el tiempo total del proceso de implantación iónica.

Cálculo teórico de la dosis

El equipo con el que se ha trabajado no dispone de una sonda *Langmuir*, que permitiría calcular la dosis de implantación, por lo que se tuvo que realizar un cálculo teórico de la dosis a partir de los parámetros del proceso. Hay que recalcar que se trata de un cálculo aproximado, ya que ha sido necesario realizar una serie de suposiciones. En la **Tabla VI** se presenta un ejemplo de cálculo de dosis de implantación de los procesos de implantación llevados a cabo:

Tabla VI: ejemplo de parámetros de proceso.

Parámetros	Valor (ejemplo)
Intensidad de corriente	0,05 A
Tiempo de proceso	15 minutos = 900 s
Área*	314,2 cm ²
Frecuencia	600 Hz
Pulso	15 µs

*Trabajando con un *holder* de 10 cm de radio, y suponiendo que toda la superficie de éste recibe la implantación iónica repartida de forma homogénea.

Los parámetros que se presentan en la **Tabla VI** no corresponden a ningún proceso realizado, sino que se muestran a modo de ejemplo:

- La **intensidad de corriente (I)** aplicada nos da el número de cargas equivalentes por unidad de tiempo. Si multiplicamos las cargas por el tiempo del proceso y por el área de implantación lograremos la dosis total implantada:

$$I = \frac{Q}{t} \quad \text{(Ecuación 1)}$$

Para 1 amperio (1A), la relación carga/tiempo es: $\left(\frac{6,24 \times 10^{18} (q_{e-})}{s}\right)$

Por lo tanto para 0.05A: $\left(\frac{3,12 \times 10^{17} (q_{e-})}{s}\right)$

Suponiendo que toda la corriente aplicada se traduce en la generación de iones de N^+ que terminan siendo implantados, y que no se producen pérdidas de carga en el sistema (cable, *holder*, etc.)

$$\left(\frac{3,12 \times 10^{17} (N^+)}{s}\right)$$

- Para obtener la **dosis** debemos dividir el número de iones por el área y multiplicar por el tiempo de proceso:

$$Dosis \left(\frac{\text{iones}}{cm^2}\right) = \left(\frac{3,12 \times 10^{17} (N^+)}{314,2 s}\right) = \frac{9,92 \times 10^{14} (N^+)}{s cm^2} \times 900s \quad \text{(Ecuación 2)}$$

$$Dosis \left(\frac{\text{iones}}{cm^2}\right) = 8,93 \times 10^{17}$$

- El **periodo (T)** es la inversa de la frecuencia. Además la duración del pulso aplicado es conocida.

$$T(s) = \frac{1}{F(Hz)} = \frac{1}{600 Hz} = 1,67 \times 10^{-3} \quad \text{(Ecuación 3)}$$

- Al tratarse de un proceso pulsado, la implantación iónica no se produce de forma lineal a lo largo de todo el proceso, por lo que hay que realizar la corrección correspondiente. El **Duty Cycle (D.C.)** es la relación entre el pulso aplicado y el periodo total del pulso (en este proceso el pulso positivo se aplica para regenerar el plasma, el proceso de implantación se produce durante el pulso negativo).

$$D.C. = \frac{\text{pulso (s)}}{T (s)} = \frac{1,5 \times 10^{-5} \text{s}}{1,67 \times 10^{-3} \text{s}} = 0,0094 \quad (\text{Ecuación 4})$$

$$\text{Dosis} \left(\frac{\text{iones}}{\text{cm}^2} \right) \times D.C. = 8,93 \times 10^{17} \times 0,0094$$

$$\text{Dosis} = 8,39 \times 10^{15} \left(\frac{\text{iones}}{\text{cm}^2} \right)$$

La dosis real implantada será mucho menor que la calculada de forma teórica, debido a que en el sistema real hay una serie de pérdidas de carga que no han podido ser cuantificadas. Además, existen otros factores que afectan a la dosis de implantación, como es el caso del tamaño y la geometría de la muestra implantada, así como los parámetros de implantación: voltaje aplicado, temperatura y frecuencia de implantación.

- Geometría de la muestra:

Se ha demostrado experimentalmente que la geometría de la muestra puede afectar a la dosis de implantación final tal como se muestra en la **Figura 21**:

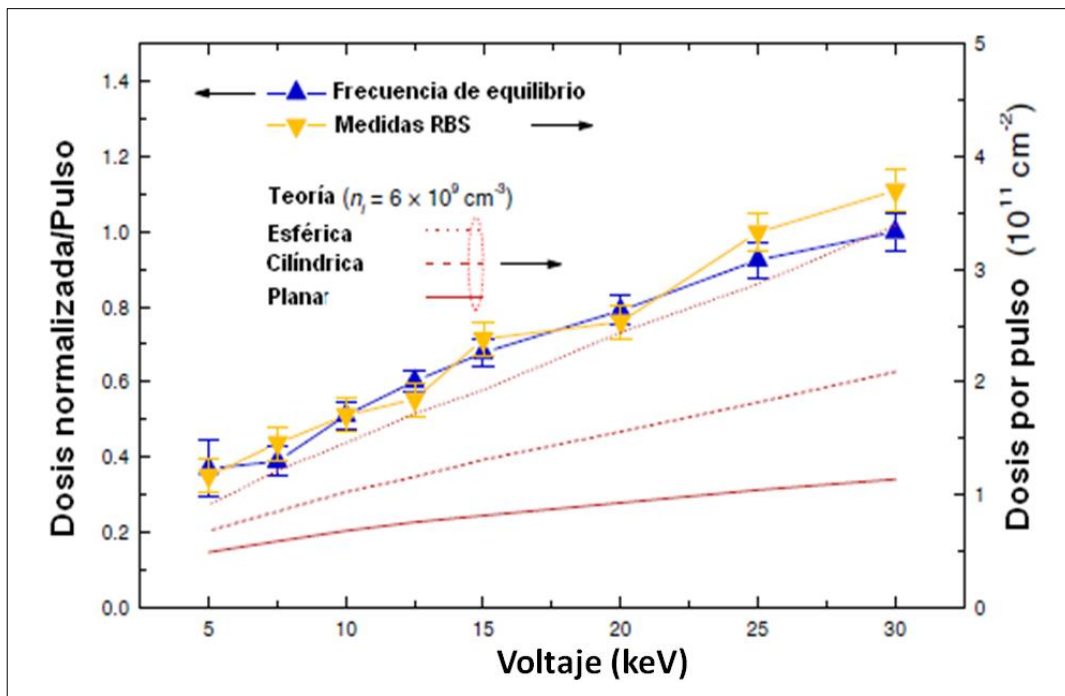


Figura 21: Comparación de la dosis estimada mediante medidas de RBS y simulaciones [142].

- Tamaño de la muestra:

Además de la forma del sustrato, su tamaño también influye en la dosis por pulso aplicada durante el proceso. En la **Figura 22** se presenta un ejemplo de cómo el tamaño de muestra afecta a la dosis de implantación.

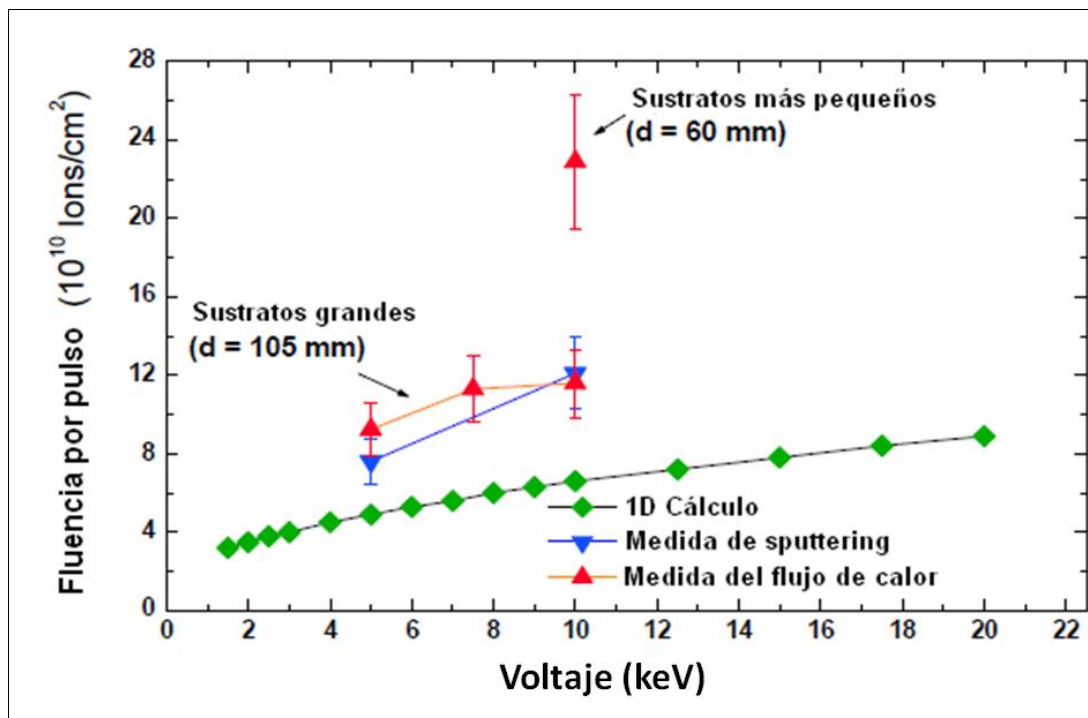


Figura 22: Relación entre el voltaje aplicado, la fluencia por pulso y el tamaño de muestra [143].

- Voltaje/Frecuencia/Temperatura:

El aumento de cualquiera de estos tres parámetros provoca un incremento de la dosis de implantación. El voltaje aplicado es proporcional a la energía de los iones, por lo que al aumentar su energía la implantación se ve favorecida y, como consecuencia, la dosis implantada se ve incrementada, en el caso de la frecuencia sucede lo mismo. Siendo la frecuencia el número de repeticiones o pulsos de corriente por unidad de tiempo, es lógico pensar que a mayor frecuencia mayor será la dosis de implantación. El aumento de la temperatura proporciona a los iones y a la muestra a implantar un aporte de energía adicional, de forma que los fenómenos de implantación se ven favorecidos. Finalmente, es importante recalcar que estos tres parámetros se encuentran relacionados entre sí.

- Presión:

En general, el aumento de la presión del plasma tiende a favorecer la implantación, ya que a mayor presión mayor es el número de iones disponibles. Esto sucede hasta ciertos niveles de presión, ya que si aumentamos demasiado la presión, también aumenta el número de átomos neutros, los cuales tienden a obstaculizar la implantación de los iones.

Por un lado existe una relación lineal entre el voltaje por pulso y la dosis implantada en el sustrato. Por su parte, la relación entre la temperatura y la frecuencia al aplicar un voltaje determinado no es lineal, tal como se muestra en la **Figura 23**:

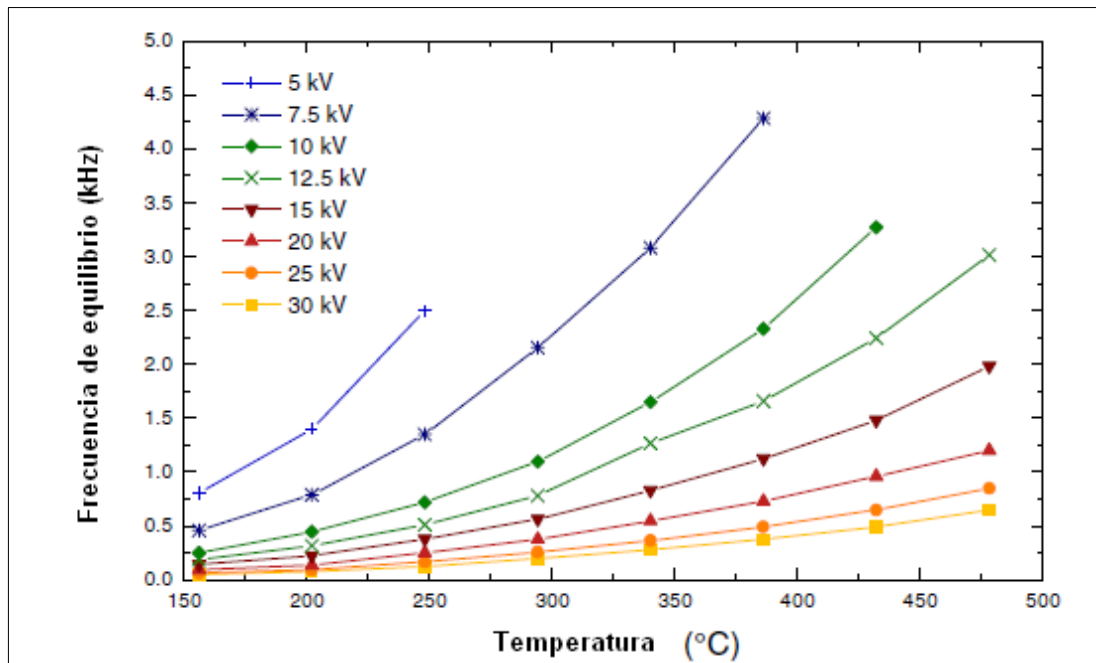


Figura 23: Relación no lineal entre los parámetros de temperatura y frecuencia de proceso según el voltaje de pulso aplicado al sustrato a implantar [142].

3.2.2.- Descripción del implantador iónico (PIII)

Todos los procesos de implantación iónica que se han realizado en el presente trabajo de tesis se han llevado a cabo en un equipo diseñado por IOT (*Innovative Oberflächtechnologien GmbH*) y AIN (Asociación de la Industria Navarra) y cuyas características principales son:

- Pulso de voltaje hasta 40keV.

- Frecuencia máxima 3 kHz.
- Densidad de flujo media del orden de 10^{18} at/cm².
- Rango de temperaturas de operación: entre temperatura ambiente (Ta) y 650 °C.
- Vacío máximo alcanzable 1×10^{-8} mbar.
- Tamaño máximo de piezas a tratar: $\varnothing:15$ cm ó 12×12 cm².

En la **Figura 24**, se presenta un esquema del equipo utilizado en el que se representa el interior de la cámara de implantación y algunos de los principales sistemas auxiliares del proceso:

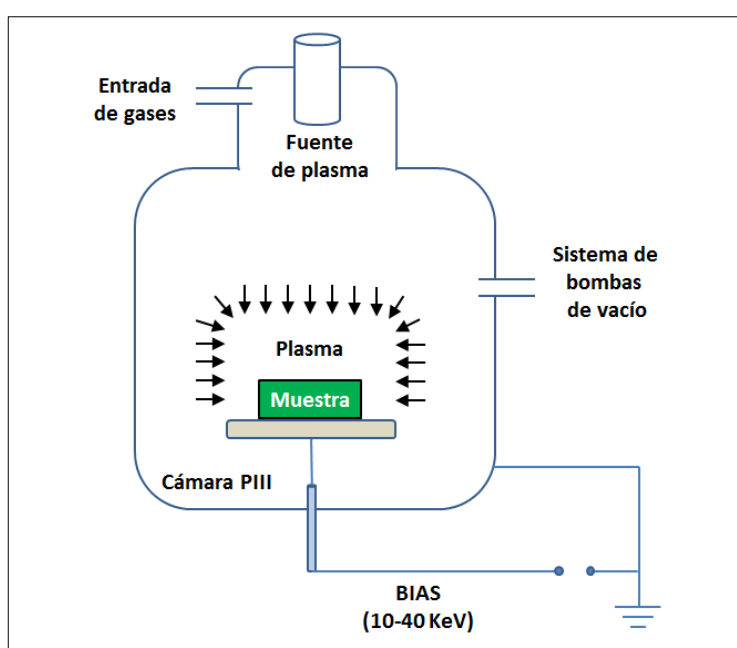


Figura 24: esquema de la cámara de implantación.

A continuación se enumeran los principales elementos que componen el equipo de implantación iónica con el que se ha trabajado:

- Cámara de vacío de acero inoxidable.
- Sistema de vacío compuesto por dos bombas, una rotatoria o primaria ($\sim 10^{-3}$ mbar) y otra turbomolecular ($\sim 10^{-7}$ mbar), y los sensores de vacío correspondientes.
- Fuente de plasma de microondas (hasta 400 W).
- Generador de alto voltaje (HV) y modulador de potencia (10-40 keV).

- Entrada de gases. El equipo dispone de cuatro entradas de gases, de forma que se pueden realizar tratamientos de co-implantación introduciendo dos o más gases simultáneamente.
- Pirómetro de infrarrojos para el control de la temperatura de proceso.

3.2.3.- Simulación de procesos de implantación (SRIM)

SRIM (*Stopping and Range of Ions in Matter*) es un programa informático capaz de calcular la posición final y la distribución de iones implantados en la materia utilizando energías de hasta 2GeV/u. El programa es el resultado de una combinación de los estudios realizados por J. P. Biersack [144] y el trabajo desarrollado por J. F. Ziegler [145]. SRIM fue creado en 1983 como un programa DOS y posteriormente fue convertido a Windows en 1989.

El programa realiza estimaciones muy precisas gracias a la utilización de algoritmos estadísticos que permiten prever colisiones y diferentes tipos de interacciones entre iones implantados y los átomos del material objeto de implantación. Además el programa muestra la trayectoria de los iones implantados a tiempo real, así como las posiciones finales de los mismos. SRIM tiene en cuenta que durante la implantación se producen múltiples interacciones entre iones y átomos. Como consecuencia de estas interacciones se pueden generar distintos fenómenos como electrones excitados y también vacantes, plasmones o fonones en el sustrato implantado. Para ello, el programa incorpora una descripción de las estructuras electrónicas de muy diversos materiales. Como *out-put* el programa ofrece varios gráficos en los que se muestra la distribución espacial de diferentes elementos, como las vacantes atómicas o la ionización, entre otros. El estudio de los resultados de las simulaciones nos permite seleccionar las condiciones de proceso idóneas para lograr los objetivos establecidos.

Todos los cálculos realizados para el presente trabajo de tesis se han llevado a cabo utilizando la versión de SRIM de 2008. El funcionamiento del programa es sencillo. Hay que alimentar el sistema con información sobre el proceso de implantación que deseamos simular:

- Ion a implantar.
- Características del sustrato sobre el que se desea realizar la implantación: densidad, composición química, estructura (mono-capa, multicapa, etc.).
- Energía de los iones a implantar.
- Dosis de implantación.

Una vez introducidos los diferentes *inputs* que el programa requiere, se procede a realizar la simulación, durante la cual se pueden observar las trayectorias de los iones implantados entre otros parámetros de implantación. Al finalizar la simulación el sistema ofrece una gran cantidad de datos que deben ser analizados minuciosamente para entender y predecir las características del proceso de implantación. Estos mismos datos y gráficos también se pueden estudiar de forma dinámica durante el proceso de simulación:

Interacción de los iones con los átomos del sustrato implantado

Considerando el proceso de implantación únicamente como un proceso balístico, entre los iones implantados y los átomos que conforman el sustrato tratado se producen una serie de interacciones que el programa tiene en cuenta. Concretamente se trata de tres fenómenos:

- Iones retrodispersados.
- Iones transmitidos.
- Vacantes atómicas producidas.

SRIM no solamente permite cuantificar estos fenómenos, sino que también ofrece una distribución espacial de los mismos en la muestra implantada.

Distribución estadística de los iones implantados

El programa produce gráficas con la posición espacial (longitudinal, lateral y radial) de los iones en el sustrato. Para el cálculo de la posición radial el modelo supone que la distribución de los iones implantados tiene una simetría cilíndrica, perpendicular al punto de impacto de los iones en la superficie del sustrato. Las coordenadas radiales se refieren a esta simetría cilíndrica. Para el cálculo de la posición longitudinal y lateral

el sistema realiza proyecciones de las posiciones de los iones implantados en los planos XY e YZ, siendo X el eje que define la profundidad en el sustrato.

Fenómenos de disipación de la energía de los iones implantados

En el proceso de implantación, la energía de los iones implantados se disipa mediante dos fenómenos: ionización (interacción entre electrones) y fonones (interacción entre núcleos) estas interacciones pueden subdividirse en dos categorías en función de sus consecuencias tal como explicamos a continuación:

- Fenómenos de ionización, interacción entre nubes electrónicas.
- Hace referencia a la energía que los iones transfieren a los electrones del sustrato produciendo la ionización de los átomos del sustrato. Esta energía es posteriormente liberada en forma de calor en los metales y en forma de fonones en los materiales aislantes.

- Fonones:

Los fonones son modos de vibración de las estructuras cristalinas. Estos modos de vibración están cuantizados y acumulan cierta cantidad de energía que pueden liberar en forma de calor. La interacción entre núcleos atómicos puede ceder energía vía fonones mediante los mecanismos A y B que a continuación se describen:

- A. Cuando un ion o un *recoil* (átomo desplazado) colisiona contra un átomo de la red atómica con una energía inferior a la de unión de éste a la red atómica ($E_{binding}$). No se produce el desplazamiento de este segundo átomo.
- B. Cuando un ion o un *recoil* colisiona contra un átomo de la red atómica con una energía superior a la de éste en la red ($E_{binding}$). Como consecuencia se produce una vacante, con la excepción del caso de sustitución por colisión (*replacement collision*) en el que el átomo incidente ocupa el lugar del desplazado. En cualquier caso, en los procesos de desplazamiento la energía de unión $E_{binding}$ es cedida a los fonones. Cabe destacar que esta es la mayor fuente de fonones y se produce mayoritariamente por colisión de *recoils*.

3.2.4.- Parámetros del proceso de implantación iónica

A continuación se presentan los principales parámetros de los procesos de implantación iónica por inmersión en plasma:

- Voltaje (keV): se ha trabajado con voltajes de entre 10 y 20 keV.
- Temperatura (°C): las temperaturas de los procesos llevados a cabo se encuentran entre 200 y 350 °C.
- Frecuencia (Hz): la frecuencia es la magnitud que mide el número de repeticiones por unidad de tiempo del pulso aplicado a la muestra de forma periódica. En los procesos de implantación llevados a cabo, la frecuencia se ha modulado para lograr una temperatura constante.
- Presión (mbar): las presiones de trabajo utilizadas han sido de $\sim 8 \times 10^{-3}$ mbar.
- Pulso (μs): en los procesos realizados se ha trabajado con pulsos de 15 μs .
- Tiempo de proceso: la dosis de implantación y la profundidad del tratamiento aumentan con el tiempo del proceso hasta alcanzar el punto de saturación del material para un ion y unas condiciones de implantación determinadas. A modo de ejemplo, en procesos de nitruración de metales mediante PIII la evolución temporal del espesor de capa implantada L , está relacionado mediante la siguiente fórmula [128]:

$$L \propto t^{1/2} \quad (\text{Ecuación 5})$$

Estos parámetros de proceso están íntimamente relacionados entre sí. Por ello, a la hora de definir las condiciones en las que se va a realizar un tratamiento determinado, hay que fijar aquellos parámetros que nos interesa modular y aquellos que deseamos mantener constantes. En la presente tesis se desea conocer el efecto que ejercen la temperatura y el voltaje del proceso de implantación de nitrógeno sobre las propiedades fotocatalíticas del TiO_2 . Por lo tanto, para poder realizar dos procesos a diferente temperatura y un mismo voltaje, debemos variar la frecuencia del pulso, ya que es la energía del bombardeo iónico (combinación de voltaje y frecuencia de pulso) lo que permite obtener una temperatura determinada. También se ha decidido tratar

de mantener la dosis lo más constante posible en todos los procesos, lo cual trae como consecuencia que el tiempo de proceso será variable.

CAPÍTULO 4: TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

4.1.- ESPECTROSCOPIA DE EMISIÓN ÓPTICA POR DESCARGA LUMINISCENTE

La espectroscopía de emisión óptica por descarga luminiscente, también conocida por sus siglas en inglés GD-OES (*Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy*), es una técnica especialmente apropiada para analizar la composición química de materiales modificados mediante implantación iónica, ya que nos permite obtener perfiles de composición química en función de la profundidad. Los perfiles obtenidos aportan información muy valiosa acerca de la profundidad de la implantación, el máximo de concentración del ion implantado, etc.

La técnica GD-OES permite identificar los elementos presentes en una superficie a través de su espectro de emisión en el rango de longitudes de onda visible. El proceso consiste en provocar un proceso de *sputtering* sobre el material objeto de estudio, para lo cual se promueve el bombardeo de la superficie utilizando iones de gas argón. El material de la superficie es arrancado capa a capa y pasa a formar un plasma. Este plasma emite energía en forma de luz a causa de fenómenos de excitación y relajación de los átomos/iones que lo componen. Los fotones emitidos por cada elemento tienen distinta energía debido a que la configuración electrónica es diferente en cada uno de ellos. Como resultado, la luz emitida por cada elemento químico tendrá una longitud de onda propia, el GD-OES analiza la luz emitida por el plasma de forma dinámica, pudiendo así obtener la composición química en función de la profundidad de arranque. A diferencia de otras técnicas de espectroscopía, no existen limitaciones a la hora de detectar elementos, siempre y cuando haya un canal abierto para el elemento en cuestión. Además, esta técnica permite cuantificar cada elemento al relacionar las intensidades de las diferentes longitudes de onda detectadas con la cantidad de material presente en la zona analizada después de realizar una curva de calibración con los patrones adecuados. La resolución del equipo depende en gran medida de la

curva de calibración y ésta de la calidad de los patrones, aunque de manera general se puede estimar la concentración con una precisión de partes por millón (ppm).

Es importante remarcar que se trata de una técnica destructiva, al bombardear la superficie de la muestra se eliminan capas de material. Como resultado de este arranque de material se produce cráter de 4mm de diámetro y de una profundidad que puede ir desde los pocos nanómetros hasta un centenar de micras, dependiendo del tiempo de análisis y del material bombardeado.

En esta tesis, todos los ensayos se realizaron utilizando un equipo GD-OES Horiba Jobin-Yvon RF10000, cuyas características indicamos a continuación:

- Policromador con 48 canales de medida (elementos predefinidos).
- Modos de detección en volumen (*bulk*) y en función de la profundidad (*Surface profile*).
- Fuente de radiofrecuencia (RF).
- Resolución en profundidad (~ 1 nm).
- Profundidad máxima (~100 µm).
- Posibilidad de cuantificación tras calibración con patrones adecuados.



Figura 25: GD-OES Horiba Jobin-Yvon RF10000.

El equipo cuenta con una fuente de radiofrecuencia para producir la descarga, de manera que es capaz de analizar tanto muestras conductoras como no conductoras. El

sistema utilizado consta de dos partes principales, la cámara de descarga y el sistema óptico, que a continuación se describen.

- La cámara de descarga:

La cámara de descarga está formada por un ánodo tubular de cobre con un diámetro de 4mm rodeado de una cerámica aislante y todo ello montado en un bloque de acero inoxidable. La propia muestra a analizar es la que cierra la cámara de descarga, colocándose enfrentada al ánodo a una distancia de 0,1mm de éste y cerrándose el espacio a través de una junta tórica. Una vez evacuado el aire de la cámara mediante un sistema de vacío formado por dos bombas de vacío rotatorias, se procede a introducir el argón, que será ionizado y utilizado para provocar el *sputtering* de la muestra objeto de análisis. Como consecuencia de este proceso de arranque y evaporación de material la muestra se calienta, por lo que es necesario trabajar con un sistema de refrigeración que consta de un bloque de bronce a través del cual circula una corriente de agua con etanol a 13 °C y que va acoplado a la parte trasera de la muestra. Este mismo bloque sirve para aplicar la radiofrecuencia a la muestra. Al fondo de la cámara de descarga se encuentra una lente de fluoruro de magnesio (MgF_2) encargada de recoger la luz proveniente de los procesos de pérdida de excitación del material arrancado y llevarla a la parte óptica del equipo.

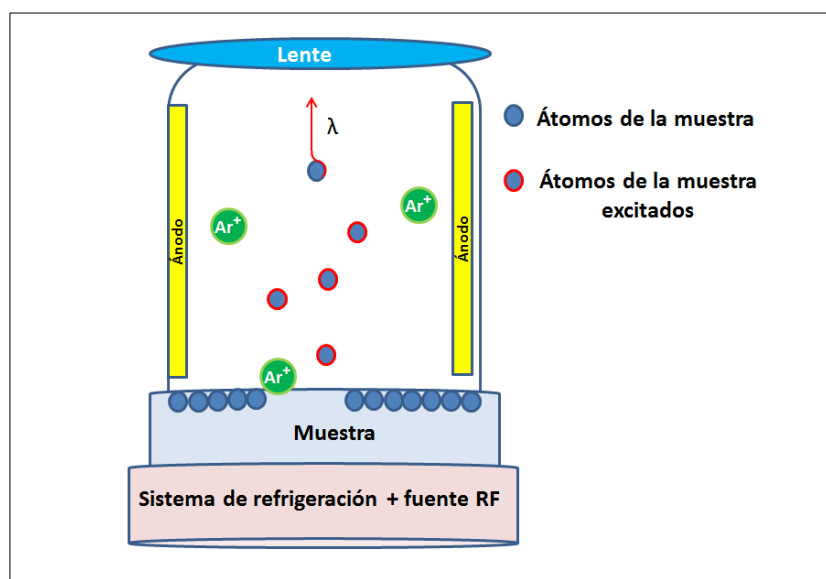


Figura 26: Esquema de la cámara de descarga del GD-OES.

- Sistema óptico:

El sistema óptico dispone de dos espectrómetros, un policromador y un monocromador. La luz que atraviesa la lente de entrada se separa en dos haces, que pasan al policromador y al monocromador respectivamente. El policromador del equipo muestra una configuración tipo *Paschen-Runge* de un metro de distancia focal. La luz entra en el policromador a través de una rendija de entrada de 20 μm que dirige la luz a una red de difracción cóncava de 2.400 líneas/mm que separa la luz en las diferentes longitudes de onda que la componen y que son detectadas en fotomultiplicadores en posiciones fijas que corresponden cada uno a la detección de un elemento. El equipo utilizado en los ensayos cuenta además con un policromador adicional dentro de la carcasa del policromador principal, es del tipo denominado *flat field*, que permite extender el rango espectral del instrumento de los 500nm a los 800nm, utilizando una red de difracción holográfica de 1.200líneas/mm. Este segundo policromador permite la determinación de elementos alcalinos como Li, F y K. De esta manera el equipo cuenta con fotomultiplicadores fijos para la detección de hasta 48 elementos simultáneamente, con un rango espectral entre los 110 y los 800nm. El monocromador es del tipo *Czerny-Turner* y cuenta con una red holgráfica plana de 2.400líneas/mm. Este monocromador puede configurarse para detectar la longitud de onda deseada, si bien no ha sido utilizado para la realización de los perfiles de composición presentados en este trabajo.

4.2.- MICROSCOPIA ELECTRÓNICA (FE-SEM)

La microscopía electrónica es una técnica de análisis que consiste en hacer incidir un haz de electrones en forma de sucesivos barridos sobre una muestra. En el rango de energías de estos electrones es amplio (entre 0.5 y 50keV) [146]. Cuando el haz alcanza la superficie de la muestra se generan diferentes señales que a continuación describimos:

- SE - *Secondary Electrons* (electrones secundarios): el haz incidente provoca la emisión de electrones de baja energía (decenas de eV) pertenecientes a la parte más superficial del material objeto de estudio, permitiendo obtener información topográfica de la muestra.
- BSE - *Back Scattered Electrons* (electrones retrodispersados): son electrones del propio haz incidente que tras incidir en la superficie de la muestra, resultan reflejados a causa de choques elásticos contra las nubes electrónicas de los átomos de ésta. La energía de estos electrones retrodispersados es mayor en comparación con los secundarios, por lo que provienen de capas más internas y permiten obtener información sobre la composición química del material. Aquellas zonas con elementos de mayor peso atómico reflejarán mayor número de electrones, por lo que la señal resultante será más brillante que las zonas con elementos ligeros.
- EDX - *Energy Dispersive X-Ray Analysis* (análisis de energía dispersiva de rayos X): los electrones incidentes excitan átomos de niveles profundos de la muestra y provocan la emisión de rayos X cuya longitud de onda es característica de los elementos presentes en la muestra, y cuya intensidad es proporcional a la concentración relativa de cada uno de ellos. De esta forma mediante la microsonda EDX podemos conocer y cuantificar la composición química de nuestras muestras.
- EBSD - *Electron Back Scattered Diffraction* (difracción de electrones retrodispersados): técnica de análisis que explota el hecho de que los electrones producen diferentes patrones de difracción al interactuar con la estructura cristalina del material de la muestra. La técnica EBSD permite identificar con gran precisión: fases, tamaño y distribución de granos y textura.

Cada una de estas señales emitidas son recogidas por medio de detectores y posteriormente son amplificadas. Existen diferentes variantes de la técnica en función de la forma en la que se produce el haz de electrones. En los microscopios más convencionales el haz se produce mediante el efecto termoiónico de un filamento caliente, normalmente tungsteno. Estos equipos pueden proporcionar hasta 200.000

aumentos con una resolución que puede alcanzar entre 5-10nm. Una variante del filamento de tungsteno, es la denominada fuente de emisión de campo. Este tipo de fuente consiste en un alambre de tungsteno que finaliza en una punta muy aguda (<100nm) y que va soldada sobre un filamento de tungsteno en forma de V. Se aplica a la punta un potencial de entre 3 y 5keV de forma que el campo eléctrico resultante puede superar 10⁷V/cm. En esta situación, la barrera de potencial que deben de superar los electrones para escapar de la punta se estrecha tanto que pueden atravesarla sin necesidad de aportar energía térmica adicional. Se diferencian hasta tres tipos de fuentes de emisión de campo: de cátodo frío, de cátodo caliente y de efecto *Schottky*. Existen también fuentes de electrones de hexaboruro de lantano, que permiten obtener mayores brillos.

Para el presente trabajo se ha utilizado un microscopio electrónico con fuente de emisión de campo y cátodo frío. Entre las ventajas de este tipo de fuente cabe destacar que, debido a su pequeño tamaño, se obtienen haces de 1-2nm y además con una dispersión de energías muy pequeña, lo cual permite trabajar adecuadamente a bajos potenciales. Por el contrario tiene el inconveniente de necesitar un vacío superior a 10⁻⁸Pa para conseguir una emisión estable y además resulta necesario calentar regularmente la punta para eliminar las partículas de gas adsorbidas. El microscopio FE-SEM HITACHI S4800 con el que se ha realizado el estudio tiene las características que se indican a continuación:

- Tensiones de aceleración de los electrones: 1-30kV.
- Función de deceleración para muestras susceptibles de cargarse (E_f = 100eV).
- Resolución: ~1.5nm (en modo SE a 1 kV).
- Equipado con sonda de microanálisis por energía dispersiva (EDX) Oxford.
- Equipado con módulo de análisis de patrones de difracción de electrones retrodispersados (EBSD) de marca HKL.

El estudio realizado incluye además del análisis de la topografía y estructura de las muestras en sección transversal, el estudio de la composición química mediante sonda de detección de electrones retrodispersados y EDX. Los recubrimientos y tratamientos desarrollados en la tesis se han estudiado a fractura, para lo cual como sustrato se

han utilizado obleas de silicio, que por su fragilidad facilitan la obtención de fracturas limpias que permiten un adecuado estudio mediante FE-SEM.



Figura 27: Microscopio electrónico HITACHI S4800 utilizado en la tesis.

4.3.- DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD)

La difracción de rayos X, también denominada XRD por sus siglas en inglés (*X Ray Diffraction*) es una técnica que saca provecho de la capacidad que poseen las estructuras cristalinas de difractar los rayos X que incide sobre ellas, siempre y cuando la emisión sea de longitud de onda comparable a la distancia interatómica de la red cristalina ($d_{\text{red}} \sim \lambda_{\text{X-ray}}$) [147]. La técnica de difracción de rayos X es una técnica especialmente potente para el estudio de aquellos fenómenos que dependen de la estructura cristalina, como la texturización, tensiones residuales y microtensiones, estudio de diferentes fases cristalinas de un mismo material y/o tamaño de grano.

Los patrones de difracción que se producen contienen información sobre la distribución de los átomos dentro del cristal. Estos patrones de difracción permiten conocer las distancias interplanares de los átomos que conforman el cristal, teniendo en cuenta la Ley de *Bragg*:

$$n \times \lambda = 2 \times d \times \sin \theta \quad (\text{Ecuación 6})$$

Donde λ corresponde a la longitud de onda de la radiación incidente, d es el espaciado interplanar y θ es el ángulo de Bragg, siendo 2θ el ángulo formado por el haz incidente y el reflejado.

Un equipo de difracción de rayos X consta de dos partes principales, la fuente de rayos X, también denominada tubo y el brazo detector:

- Tubo de rayos X: es el dispositivo donde se produce el haz de rayos X, consiste en una ampolla de vidrio dentro de la cual se encuentra un filamento metálico (normalmente de wolframio) y un ánodo en condiciones de vacío ($\sim 10^{-7}$ mbar). Se aplica un potencial a este sistema para producir un haz de electrones, que se hace incidir sobre el ánodo metálico. Como resultado de la colisión de los electrones sobre el metal (cobre o cromo habitualmente) los rayos X característicos del metal son emitidos en todas las direcciones. El sistema incorpora una carcasa con una serie de ventanas en las posiciones adecuadas para que los rayos X salgan del tubo en la dirección deseada.
- Detector: El detector es el sistema encargado de recoger los rayos X difractados tras interactuar con la materia. Para ello el detector va montado sobre un brazo dotado de un sistema de rotación muy preciso, para poder cuantificar y discernir entre las posiciones angulares donde se producen los diferentes máximos de difracción y así obtener los patrones de difracción.

Atendiendo a la forma en la que se realiza el análisis, así como el movimiento relativo del tubo de rayos X y el detector, se pueden definir dos configuraciones:

- *Bragg-Brentano*: la fuente de rayos X y el detector se colocan a igual distancia y ángulo de la superficie de la muestra y el ángulo 2θ se varía de forma continua. Existen dos variantes, una en la que la muestra se hace girar con una velocidad angular constante y el detector con una velocidad doble de la de la muestra, de manera que siempre se mantiene el mismo ángulo fuente-muestra y muestra detector, (**Figura 28A**) y otra en la que la muestra está fija y tanto el tubo de rayos X como el detector son los que rotan en direcciones opuestas, (**Figura 28B**). Esta

segunda opción es la que se ha seleccionado para realizar los análisis de las capas de TiO_2 dopadas con nitrógeno.

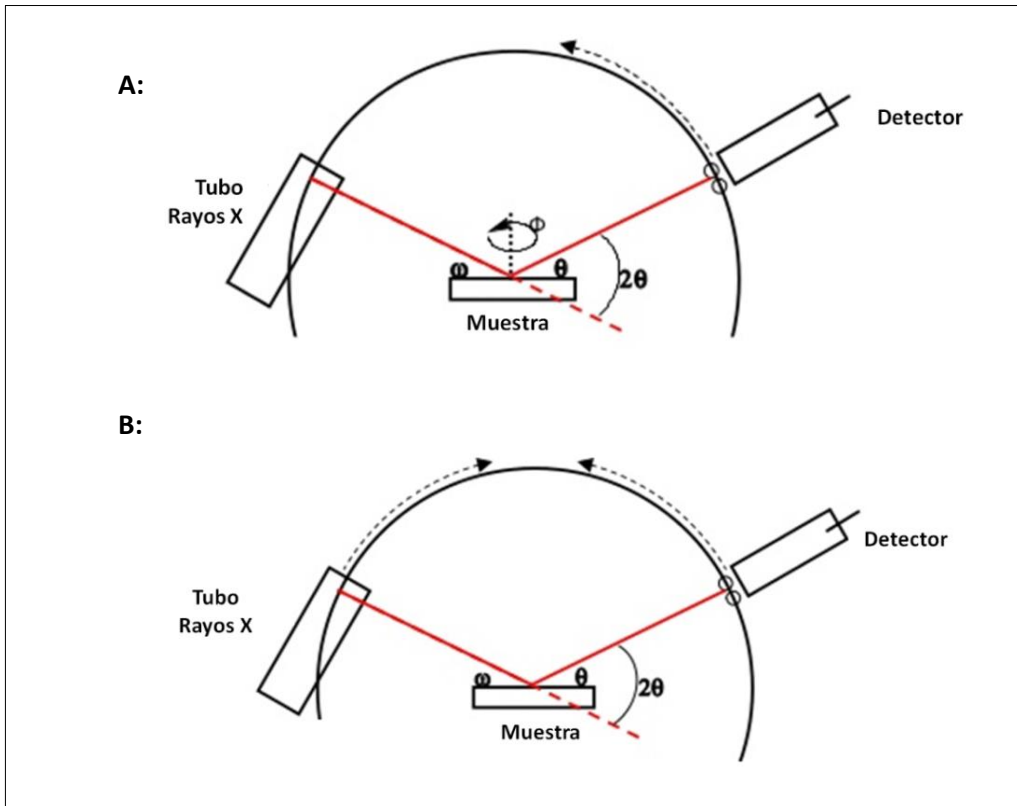


Figura 28: Configuración *Bragg Brentano*, con giro de muestra (A) o con muestra fija (B).

- Incidencia rasante: en esta configuración se trabaja con el tubo emisor de rayos X colocado en un ángulo fijo entre la fuente y la muestra que se mantiene en posición fija, siendo el detector el que realiza el barrido en ángulos:

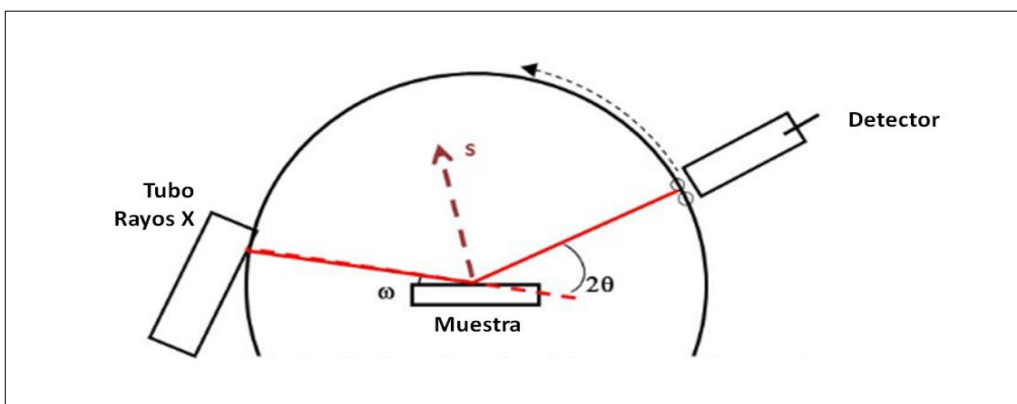


Figura 29: Configuración en incidencia rasante (IR).

Se denomina de incidencia rasante porque el ángulo al que se coloca la fuente de rayos X (ω) es muy bajo (entre 0,2-5°). La configuración de ángulo rasante es la adecuada en los casos en los que el análisis se desea realizar en las capas más superficiales del material objeto de estudio, ya que de esta forma se logra minimizar la penetración de los rayos X en el volumen de la muestra. Está configuración es especialmente útil cuando se trabaja con recubrimientos delgados o tratamientos superficiales de bajo espesor, como es el caso de el presente trabajo de tesis.

Los análisis de XRD se han realizado utilizando un equipo XRD BRUKER D8 DISCOVER cuyas principales características describimos a continuación:

- Fuentes de Rayos X: Cr, Co y Cu con haz lineal o puntual.
- Porta muestras (*stage*): fijo, motorizado X,Y,Z y cuna de Euler.
- Difracción de polvos o policristales (*Bragg-Brentano*).
- Incidencia rasante (GI-XRD).
- Aplicaciones: Estudio de texturas de policristales, estudio de fases cristalinas, evaluación de microtensiones en cristales o recubrimiento.

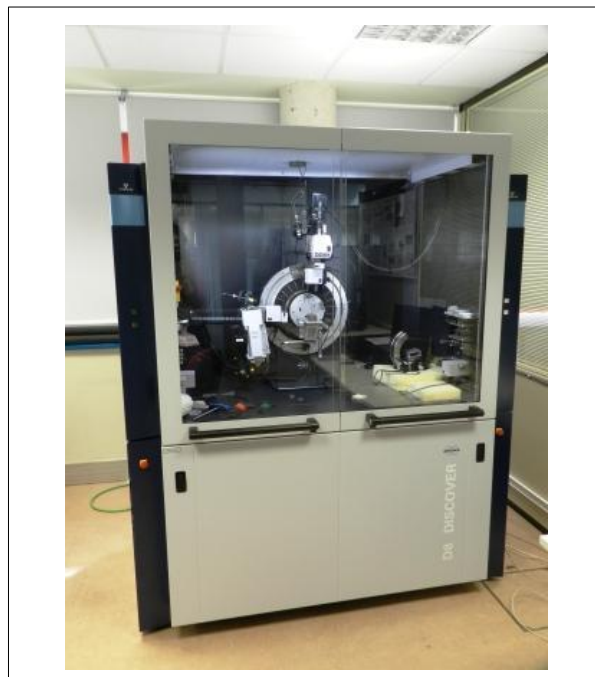


Figura 30: Equipo XRD utilizado.

La técnica XRD se consideró de especial importancia a la hora de caracterizar los tratamientos que se han desarrollado en el presente trabajo por varias razones. Por una parte, la difracción de rayos X permite determinar la fase cristalina predominante en las capas de óxido de titanio depositadas por PVD. Por otra parte potencialmente se podrá analizar la forma en la que la implantación iónica afecta a la cristalinidad de los recubrimientos de TiO₂, e identificar nuevas fases cristalinas que se puedan formar en superficie. Teniendo en cuenta el carácter superficial de los tratamientos de implantación iónica, la caracterización XRD se ha realizado en el modo de incidencia rasante, lo cual permite estudiar la estructura cristalina de un recubrimiento sin recibir la información del sustrato.

Las medidas se han llevado a cabo en las condiciones que se recogen en la **Tabla VII**:

Tabla VII: Parámetros de análisis XRD.

Configuración	Corriente aplicada	Fuente	Parámetros del barrido del ángulo de difracción (2θ)		
			Rango 2θ (°)	Paso	Tiempo por paso (s)
Incidencia rasante (0,5°)	40kV/40mA	Cu (Kα) λ=1,54056Å	20-90	0,02	2

Se han incluido una serie de sistemas de filtrado y colimado del haz de rayos X, situados entre el brazo tubo y el detector de la forma que se describe en la **Tabla VIII**:

Tabla VIII: Filtros de rayos X utilizados.

Tubo de rayos X		Detector	
Polycap (haz puntual)	Soller (2,5°)	Filtro Ni (K _β)	Soller

4.4.- ESPECTROSCOPIA DE FOTO-ELECTRONES GENERADOS POR RAYOS X (XPS)

La espectroscopía de foto-electrones generados por rayos X ó XPS (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*), también conocida como ESCA (*Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*), es una técnica que permite obtener información sobre la composición y el estado químico de las superficies analizadas. Se considera una técnica de análisis superficial, ya que la profundidad de análisis que se alcanza es de en torno a 5nm. Algunos equipos XPS disponen de la posibilidad de obtener perfiles de composición ya que cuentan con sistemas de *ion milling (sputtering)* capaces de ir profundizando en el material. La técnica se fundamenta en provocar la excitación de la superficie de la muestra con rayos X de una energía determinada y, como consecuencia, los átomos de la superficie emiten fotoelectrones que proporcionan información sobre la energía de los niveles del átomo emisor que sirven para identificarlo. Los rayos X se obtienen de la irradiación mediante haz electrones de un blanco, habitualmente aluminio o magnesio. El haz de rayos X emitido correspondiente a la transición K α , se focaliza mediante un espejo de cuarzo y una vez colimado, se hace incidir sobre la muestra objeto de análisis, tal como se muestra en la **Figura 31**:

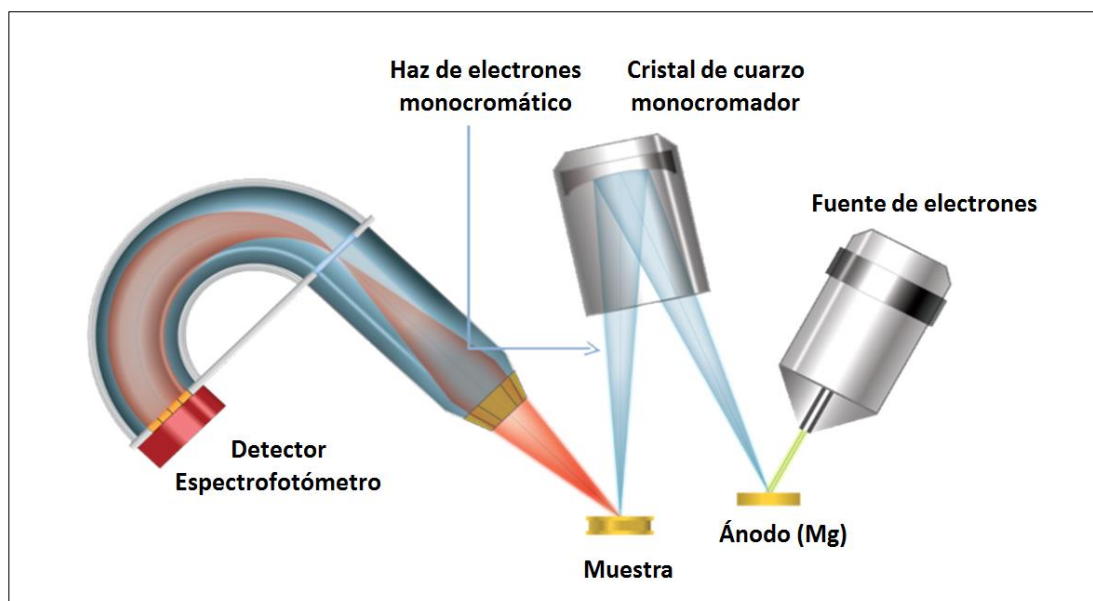


Figura 31: Esquema de funcionamiento del sistema XPS.

Si el fotoelectrón sale con una energía cinética (EK), la diferencia entre EK y la energía del fotón incidente ($h\nu$), nos proporcionará la energía de enlace o *Binding Energy* (BE) del átomo en particular, característica de cada elemento:

$$BE = h\nu - EK - \phi \quad (\text{Ecuación 7})$$

Donde ϕ es la función del trabajo de trabajo del detector, y se aplica como corrección de la medida experimental de la energía cinética de los electrones.

El espectrómetro se encarga de medir la energía de los electrones emitidos. Para ello, es necesario trabajar en condiciones de Ultra Alto Vacío (UHV) y así minimizar la probabilidad de que se produzcan choques entre los fotoelectrones y átomos de gas presentes en la cámara, evitando que se altere su energía cinética. Para alcanzar estas condiciones se utilizan sofisticados sistemas de vacío que habitualmente están formados por bombas turbo-moleculares y/o bombas iónicas apoyadas por bombas rotatorias.

Los fotoelectrones detectados por el espectrómetro aportan información acerca de la composición y el estado químico de los elementos presentes en la superficie de la muestra de una forma cualitativa y cuantitativa. A diferencia del GD-OES, la técnica XPS permite determinar el estado químico de los elementos, ya que el entorno químico de cada átomo provoca ligeras alteraciones en la energía de enlace de los electrones situados en niveles profundos (*core-levels*) que dan lugar a cambios en la energía cinética del electrón emitido. La técnica XPS es capaz de medir estas diferencias de energía para niveles hasta 1.400eV, lo cual permite determinar el estado químico de los átomos presentes en la superficie de la muestra analizada.

La tecnología XPS se utiliza en múltiples aplicaciones, especialmente en campos relacionados con la investigación en los que la composición química de las superficies juega un papel importante, como es el caso de los recubrimientos fotocatalíticos, los nanomateriales [16], [110], en micro-electrónica, catálisis, etc. El estudio de XPS se ha llevado a cabo con un espectrómetro Leybol-Heraeus LHS-10/20 utilizando la fuente de magnesio ($Mg-K\alpha$). El cálculo de la energía de enlace (BE) se realizó utilizando como referencia la señal del carbono $C1s$ (284,6 eV).

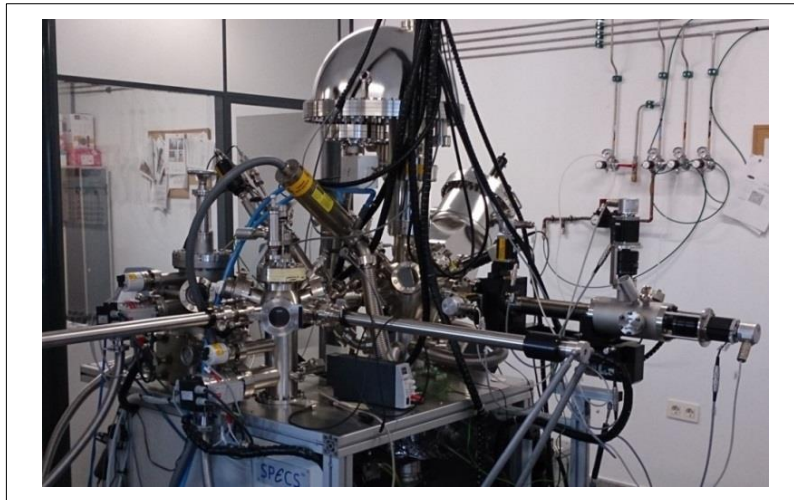


Figura 32: Equipo utilizado en el estudio (pertenece al ICMSE-CSIC).

El equipo utilizado en la tesis está equipado con:

- Analizador multicanal EA200 que permite el registro de espectros con una alta sensibilidad y resolución con dispositivos para análisis de áreas pequeñas, que permite seleccionar una zona superficial a analizar ($\sim 100\mu\text{m}^2$).
- Sistema digital de Control del registro de los espectros. Las ventajas de este procedimiento permiten mejorar la relación señal/ruido para la detección de componentes minoritarios y para el posterior tratamiento matemático de las señales (detección: 1 %).
- Pre-cámara de tratamientos: permite someter a las muestras a tratamientos térmicos (-70 a $+1.000$ °C), bajo diversas atmósferas (vacío, H₂, O₂, CO, C₂H₄, etc.) y en condiciones controladas evitando el contacto con el aire.
- Espectrómetro de Masas incorporado: permite controlar los gases desorbidos de las muestras desde -70 a 600 °C dentro de la propia cámara de análisis.
- Cañón de iones: este sistema permite realizar un desbastado superficial de la muestra de forma controlada, permitiendo llevar a cabo análisis de perfiles de composición en profundidad de las muestras (rango de energías: 0,5-10 KV).

4.5.- ESPECTROFOTOMETRÍA (UV-VIS)

La espectrofotometría UV-VIS es una técnica que se centra en el estudio de la interacción de la luz y la materia. Más concretamente, la espectrofotometría analiza los fenómenos de absorción/transmisión/reflexión de la radiación electromagnética al interaccionar con distintos materiales. El equipo utilizado para el presente estudio es un espectrofotómetro PERKIN ELMER LAMBDA 950, que dispone de la posibilidad de trabajar en un amplio rango de longitudes de onda, de forma que abarca desde el ultravioleta cercano (~175-400nm), el visible (~400-800nm) y el infrarrojo cercano (~800-3300nm).

A continuación se presentan las características principales del equipo:

- Doble monocromador y dos compartimentos de muestra.
- Resolución UV/Vis <0,05nm.
- Resolución NIR<0,2nm.
- Esfera integradora de 150mm para medidas de reflectancia total hemisférica, reflectancia difusa y transmitancia difusa.
- Módulo URA (Reflectancia Especular Absoluta con ángulo entre 8° y 70°).

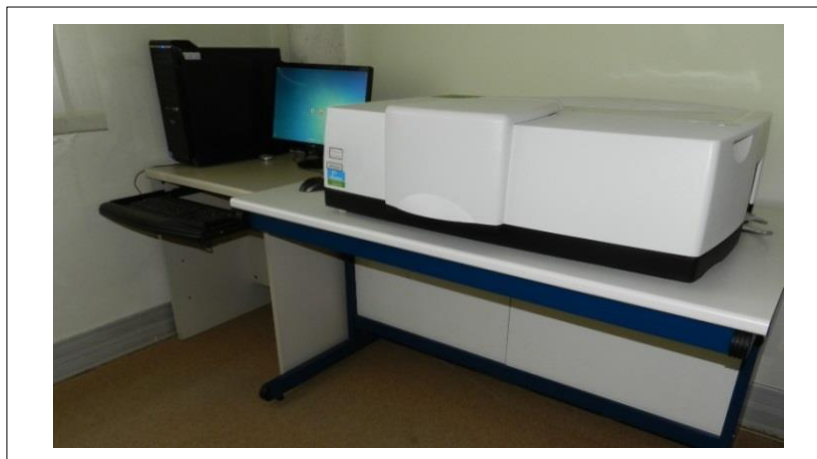


Figura 33: espectrofotómetro UV-VIS.

El equipo ofrece la posibilidad de trabajar a reflexión o a transmisión. En este caso y debido a las características de las muestras objeto de estudio, se ha trabajado en

modo de reflectancia o fracción de luz reflejada por una muestra. En esta forma de análisis se distinguen dos componentes, la reflectancia difusa y la especular. La componente difusa se mide poniendo una “trampa de luz” en un ángulo determinado con respecto a la normal de la muestra (8° en el caso del equipo utilizado). A través de esta trampa se elimina la luz reflejada especularmente, con lo cual la luz medida será achacable únicamente a la componente difusa. La componente especular se halla al cerrar la puerta de dicha trampa y calculando la luz total que incide sobre el detector principal. La diferencia entre una y otra da como resultante la componente especular. El equipo cuenta con un segundo dispositivo acoplable al módulo principal, el accesorio de reflectancia especular absoluta con ángulo variable (URA), que permite hacer medidas de reflectancia absoluta, cambiando el ángulo entre 8° y 70° de forma automática, con variaciones de al menos $0,5^\circ$ en el rango de longitudes de onda desde 190nm a 3.200nm.

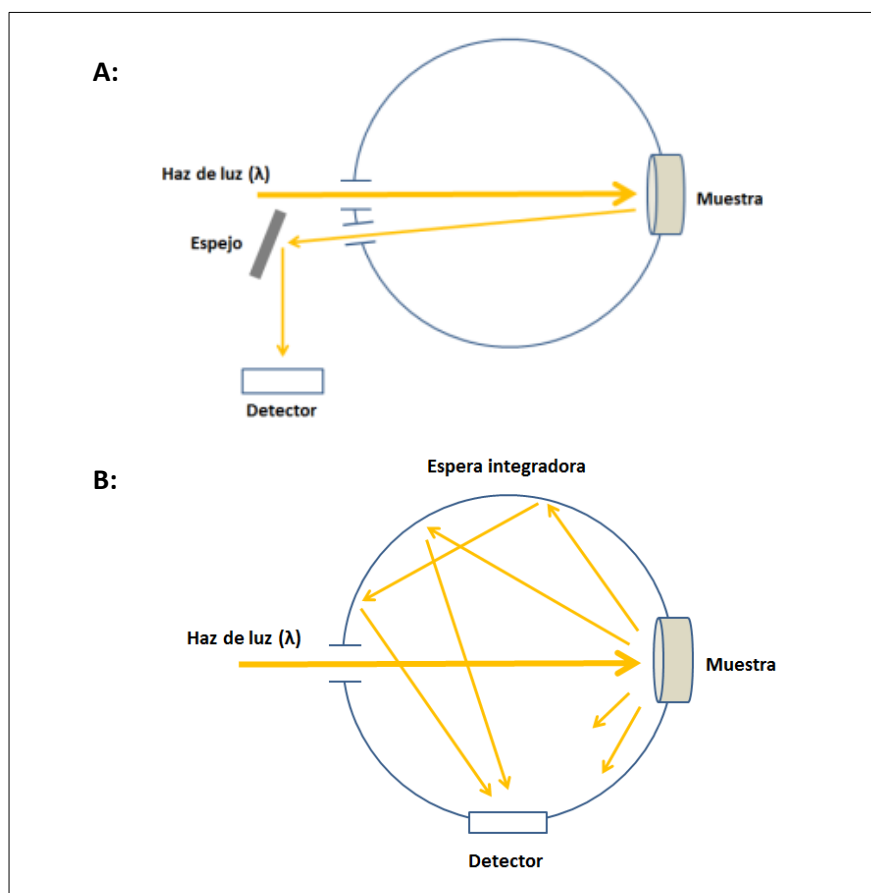


Figura 34: Medida de reflectancia especular (A) y reflectancia difusa mediante esfera integradora (B).

La espectrofotometría es una técnica que se aplica en múltiples campos como por ejemplo el desarrollo de recubrimientos decorativos, superficies anti-reflejantes o altamente reflectantes, el estudio de recubrimientos de corrección del color, control solar, térmico, filtros UV, etc. En nuestro caso, se ha utilizado esta técnica ya que nos permite por un lado obtener la reflectancia en el espectro visible de modo que podemos caracterizar los cambios en el color de la muestra, por otro lado la reflectancia en el UV cercano nos ofrece información en el rango de longitudes de onda en el que el óxido de titanio presenta absorción fotocatalítica.

4.6.- INTERFEROMETRÍA ÓPTICA

La interferometría óptica se fundamenta en la detección y el análisis de las interferencias de la luz reflejada por una superficie y su utilización para levantar perfiles topográficos mediante la realización de barridos de la posición del detector respecto a la superficie. Como resultado se obtiene una imagen en tres dimensiones de una determinada área de la superficie estudiada, estas imágenes permiten extraer fácilmente información sobre el estado superficial y cuantificarlo por medio de parámetros como la rugosidad o la ondulación.

El estudio de la rugosidad de los tratamientos de deposición de TiO_2 y de implantación iónica se han realizado utilizando un perfilómetro interferométrico WYCO RST 500 TM, con las siguientes características:

- Tipo: microscopio interferométrico con técnicas VSI y PSI.
- Rugosidad: cálculo de múltiples parámetros de rugosidad, ondulación y otros aspectos relevantes para el estudio de la topografía superficial.
- Rango de medición vertical: desde 0,1nm hasta 500nm.
- Resolución vertical: 3nm en VSI y 3 Å en PSI con respecto a R_q .
- Objetivos: 2,5x, 10x y 50x.
- Trabajo: programa específico para el cálculo del volumen perdido en ensayos de desgaste.



Figura 35: Perfilómetro interferométrico.

El equipo permite la evaluación de más de 50 parámetros relacionados con la topografía superficial. Los parámetros estudiados en este trabajo son los más utilizados a la hora de caracterizar la topografía superficial, R_a , R_q , R_z y R_t :

- Rugosidad media (R_a): corresponde a la media aritmética de los valores absolutos desde la superficie media dentro del área bajo estudio.
- Rugosidad cuadrática media (R_q): este parámetro corresponde al valor medio de la raíz cuadrada de la diferencia entre el perfil de la muestra y la línea media. La diferencia de este parámetro con R_a es que se ve más afectado si existen grandes desviaciones con respecto a esa línea media, obteniéndose mayores valores de R_q cuanto mayor número de puntos tengan grandes diferencias con la línea media.
- Altura máxima media del perfil (R_z): se define como la media de las máximas distancias entre picos y valles a lo largo de la longitud o área de evaluación.
- Altura máxima del perfil (R_t): se corresponde con la máxima distancia de pico a valle a lo largo de la longitud o área de evaluación.

Las medidas de rugosidad superficial se realizaron con los parámetros que se recogen en la **Tabla IX**:

Tabla IX: Condiciones de medida de la rugosidad superficial.

Objetivo	10x
Magnificación efectiva	5,25x
Dimensiones del área de medida	0,9 x 1,2mm

El equipo utilizado dispone de dos modos para la medida de la rugosidad, por un lado el modo PSI, *Phase Shifting Interferometry* para muestras de muy baja rugosidad y por otro el modo VSI, *Vertical Shift Interferometry* para muestras con mayor rugosidad. El primero es adecuado para superficies en donde no haya diferencias de altura de más de 160 nm, con una resolución de hasta 3 Å, mientras que el segundo se utiliza cuando los detalles a medir tengan diferencias de hasta 500 µm, y la resolución en este caso será de unos 3 nm. En el presente estudio se ha trabajado en el modo VSI.

Tabla X: Rango y resolución vertical de cada modo de operación.

Modo	Rango en Z	Resolución vertical
VSI	160 nm	3 nm
PSI	500 µm	3 Å

La topografía superficial de una pieza es un factor clave que influirá decisivamente en su comportamiento óptico, ya que afecta a la forma en la que la luz interactúa con la superficie de la muestra. En este caso se ha controlado la rugosidad de las muestras de partida así como la rugosidad de los recubrimientos de óxido de titanio antes y después de los tratamientos de implantación iónica.

4.7.- ÁNGULO DE CONTACTO

La mojabilidad es la capacidad que tiene un líquido de extenderse sobre un sólido, esta propiedad es dependiente de las interacciones entre los átomos superficiales de ambas sustancias. La mojabilidad es un concepto que ha suscitado gran interés tanto a nivel de investigación como por parte de la industria, debido a que juega un papel muy

importante en campos como la lubricación, la aplicación de recubrimientos líquidos como pinturas, imprimación, la aplicación de adhesivos, etc. Otro de los campos en los que la mojabilidad toma especial protagonismo es el desarrollo de superficies autolimpiables [148], [149]. Entre los factores que afectan a la mojabilidad cabe destacar además de la propia composición del material y su energía superficial, el papel que juega la rugosidad superficial [150].

La mojabilidad es una propiedad que se puede determinar a partir del ángulo que el líquido forma en la superficie de contacto con el sólido, denominado ángulo de contacto; a menor ángulo de contacto, mayor mojabilidad.

- La mayoría de las técnicas para la medición de este fenómeno se pueden clasificar en dos grupos: Métodos directos: Consisten en la deposición de una gota de un líquido sobre una superficie sólida y la medida directa del ángulo que forma con éste, en general mediante medios ópticos.
- Métodos indirectos: Como por ejemplo la capilaridad o lo que es lo mismo, la capacidad de un líquido de subir o bajar por un tubo capilar. La capilaridad es una propiedad de los líquidos que es dependiente de la tensión superficial de éstos.

Ecuación de Young

El ángulo de contacto y la energía superficial son dos parámetros que están interrelacionados mediante la ecuación de Young. Supongamos que disponemos de un sistema formado por una gota de una sustancia líquida en reposo sobre una superficie sólida, **Figura 36**. El ángulo de contacto (θ) se define como el ángulo formado por las interfaces entre fases sólida y gaseosa por un lado, y la fase gaseosa y líquida (geoméricamente se toma la tangente del arco formado por la gota del líquido en el punto de contacto entre líquido y sólido).

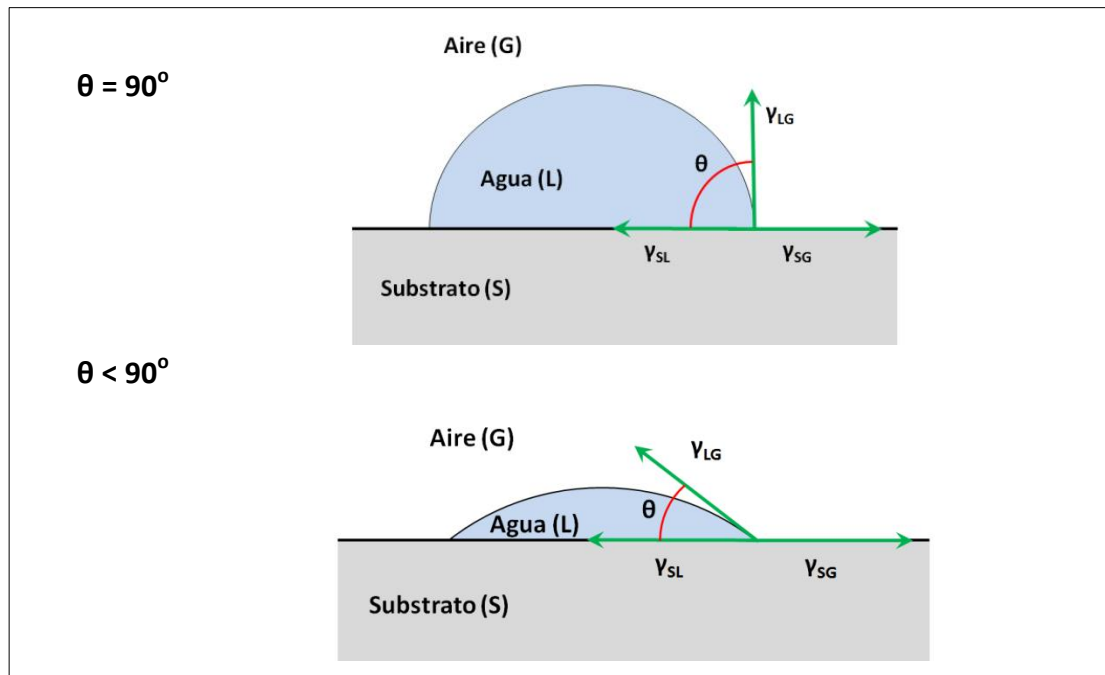


Figura 36: Ejemplos de ángulos de contacto formado por una gota inmóvil depositada sobre una superficie sólida y homogénea ($\theta = 90^\circ$ y $\theta < 90^\circ$).

La forma de la gota, y por tanto el ángulo θ , depende de tres factores: la energía superficial de la interfaz líquido-gas (γ_{LG}), la de la interfaz sólido-gas (γ_{SG}), y finalmente la correspondiente a la interfaz sólido-líquido (γ_{SL}). La relación entre estos tres factores viene dada por la relación de Young:

$$\gamma_{SL} = \gamma_{SG} + \gamma_{LG} \cos \theta \quad (\text{Ecuación 8})$$

Teniendo en cuenta esta ecuación y con ayuda de varios materiales patrón del que se conocen los diferentes parámetros, además de la densidad del líquido, es posible calcular la energía superficial de la superficie sólida.

En general, un ángulo de contacto inferior a 90° indica que la superficie estudiada tiene cierto carácter hidrofílico o lo que es lo mismo buena mojabilidad, por el contrario ángulos de contacto superiores a 90° son indicativos de superficies hidrofóbicas o con baja mojabilidad. Ángulos de contacto muy bajos o muy elevados se corresponden con valores de mojabilidad extremos, dando lugar a los casos particulares: Materiales con carácter superhidrofílico y materiales con carácter superhidrofóbico.

Materiales superhidrofílicos

Este caso se produce cuando el ángulo de contacto entre la gota de agua y la superficie estudiada es mínimo ($\theta \sim 0$), este extremo se produce en materiales superhidrofílicos en los que la mojabilidad se considera perfecta. Este efecto ha sido ampliamente estudiado para el caso concreto del dióxido de titanio en condiciones de exposición a luz solar (UV) [151].

Materiales superhidrofóbicos

Se considera que una superficie tiene carácter superhidrofóbico cuando el ángulo de contacto θ con la gota de agua es superior a 150° , de forma que el área de contacto entre el líquido y el sólido es mínima. Este fenómeno también es conocido como el efecto flor de loto (*lotus effect*), ya que las hojas de esta planta presentan carácter superhidrofóbico.

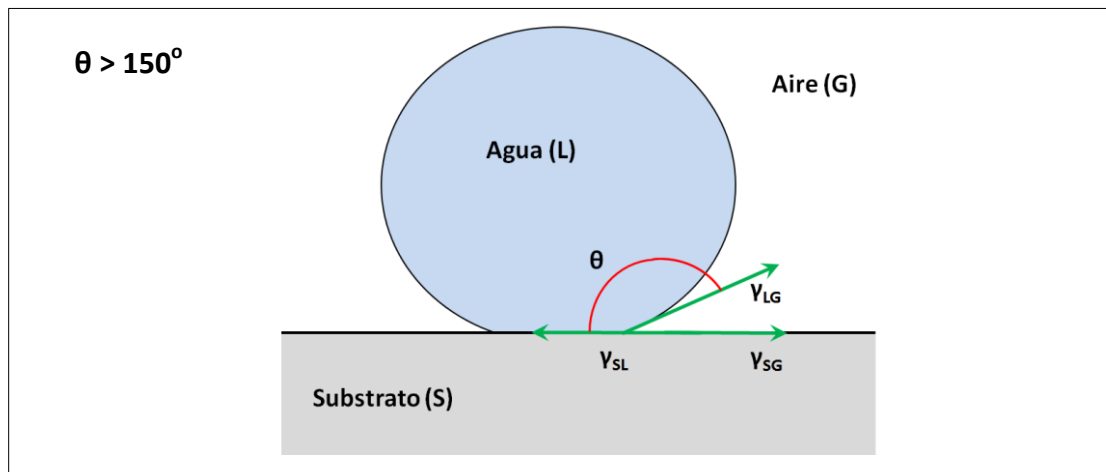


Figura 37: Ejemplo de ángulo de contacto en superficie superhidrofóbica.

Equipo utilizado

Las medidas que se presentan en este trabajo de tesis se han realizado con un equipo KRUSS FM41 EASY DROP. El sistema dispone de una cámara de alta resolución y un software que detecta la gota una vez depositada sobre la superficie y parametriza su forma y calcula el ángulo de contacto, todo el proceso se realiza de forma rápida y sencilla. Estas son algunas de las características del equipo:

- Ángulo de contacto entre líquidos y sólidos con resolución de 0.1° .
- Tensión superficial: 0,01-1.000mN/m.



Figura 38: Equipo utilizado para la medición del ángulo de contacto.

4.8.- DEGRADACIÓN DE COLORANTES

Los ensayos de degradación de colorantes se han llevado a cabo tomando como referencia la norma ISO 10678: *Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics) – Determination of photocatalytic activity of surfaces in an aqueous médium by degradation of methylene blue* [131]. El ensayo consiste en el estudio mediante espectrofotometría de la variación del color de una disolución de azul de metileno que se encuentra en contacto con la superficie de las muestras objeto de estudio, en condiciones de exposición a una determinada luz.

El procedimiento de ensayo es muy similar el establecido por la norma y consta de tres fases que a continuación describimos:

- Fase de acondicionamiento:
El acondicionamiento de las muestras tiene dos etapas. La primera fase consiste en iluminar las muestras durante 24 horas con la misma luz con la que se realizará el ensayo. La segunda etapa requiere la preparación de una

disolución de azul de metileno que se mantiene en contacto con la muestra y sin ningún tipo de iluminación durante al menos 12 horas. La concentración de esta muestra es mayor (el doble) en comparación con la disolución que se utilizará posteriormente en la fase de ensayo. Mediante espectrofotometría se comprueba que el máximo de absorción de esta disolución (la señal será proporcional a su concentración) no varía tras el periodo de acondicionamiento.

- Fase de ensayo:

El ensayo realizado ha consistido en iluminar la superficie de las muestras que está en contacto con la disolución de azul de metileno durante dos horas y media. Cada media hora se extraen muestras (3 ml) de la disolución para controlar su color, para ello las muestras extraídas se colocan en cubetas y se procede a su medición mediante espectrofotometría.

- Análisis de los resultados:

Cada una de las medidas de espectrofotometría da lugar a un máximo de absorbancia (A %) que aparece en torno a λ : 660nm. Este máximo es proporcional a la concentración del colorante, por ello el estudio de la variación del máximo de absorbancia nos permite conocer en qué medida se ha reducido la concentración total de azul de metileno. Las características del espectrofotómetro se han descrito en el apartado 4.5.- *ESPECTROFOTOMETRÍA (UV-VIS)*.



Figura 39: Celda con la disolución de azul de metileno colocada en el espectrofotómetro UV-VIS.

Para el correcto desarrollo de estas fases, es preciso definir una serie de elementos, como son, el montaje de las muestras para lograr que estén en contacto con la disolución, la concentración y el volumen de la disolución y las características de la lámpara utilizada.

Montaje de las muestras

La norma ISO:10678 define varios montajes diferentes, entre los cuales y dado que las muestras están recubiertas solamente por una de las caras, se ha seleccionado el montaje con cilindros. Este montaje consiste en el pegado de un cilindro de metacrilato sobre cada una de las muestras, de tal forma que una vez secado el adhesivo, es posible rellenar el cilindro con la disolución, quedando ésta en contacto con la superficie objeto de estudio, tal como se muestra en la siguiente figura:

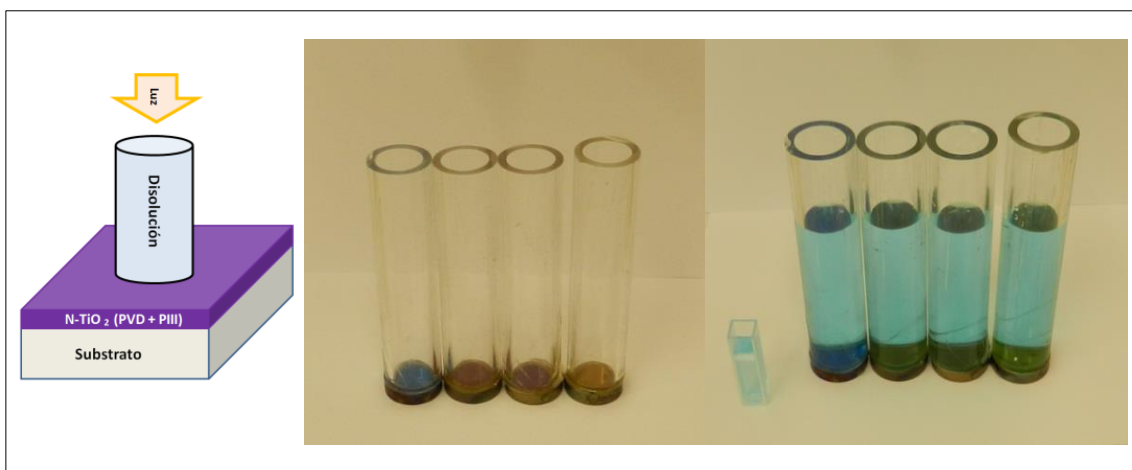


Figura 40: Montaje de los cilindros para el estudio de degradación de azul de metileno.

Disolución de azul de metileno

El ensayo se ha realizado con una disolución de azul de metileno de concentración $12,5\mu\text{mol/l}$, similar a lo establecido por la norma ($10 \pm 0,5\mu\text{mol/l}$). Previamente a la realización del ensayo, las muestras deben acondicionarse para lo cual se debe preparar una disolución cuya concentración deberá ser el doble de la que se utiliza en el ensayo, en nuestro caso ($25\mu\text{mol/l}$). En cuanto al volumen de disolución con el que

se debe trabajar, la norma establece dos pautas que se aplican en el caso del montaje con cilindros:

- El volumen con el que se trabaje debe ser al menos 10 veces superior al del volumen necesario para realizar las medidas de espectrofotometría.
- La altura de la disolución por encima de la muestra debe situarse entre 20 y 50mm.

En nuestro caso el volumen mínimo para la realización de los ensayos de espectrofotometría es de 3ml, viene limitado por el tamaño de las celdas. Consecuentemente el volumen mínimo con el que se puede trabajar es de 30ml. Por otro lado el diámetro de las muestras es de 30 mm lo cual limita el diámetro de cilindro que se puede pegar sobre la muestra, en este caso se han utilizado cilindros de 22 mm de diámetro interior, de tal forma que la superficie expuesta en el ensayo es de 380 mm² (la norma establece un rango de áreas que puede variar entre 100 y 1.500 mm²). Teniendo en cuenta todos estos aspectos, volumen mínimo 30ml y diámetro máximo del cilindro 22mm, la altura que se alcanza en el cilindro es de 78mm, ligeramente por encima de lo establecido por la norma (entre 20 y 50mm).

Lámpara utilizada

Se ha trabajado con una lámpara (OSRAM-ULTRAVITALUX 300 W 230 V E27) que imita el espectro solar, el rango en el que emite abarca desde el UVB, UVA y visible hasta el infrarrojo cercano). La potencia nominal total de la lámpara es de 300W, en el rango del ultravioleta la potencia de la lámpara es la siguiente:

- En el ultravioleta cercano UVA (λ :315-400nm): 13,6W
- En el ultravioleta medio UVB (λ :280-315nm): 3,0W

A continuación mostramos una representación gráfica del flujo espectral radiante de la lámpara frente a la longitud de onda.

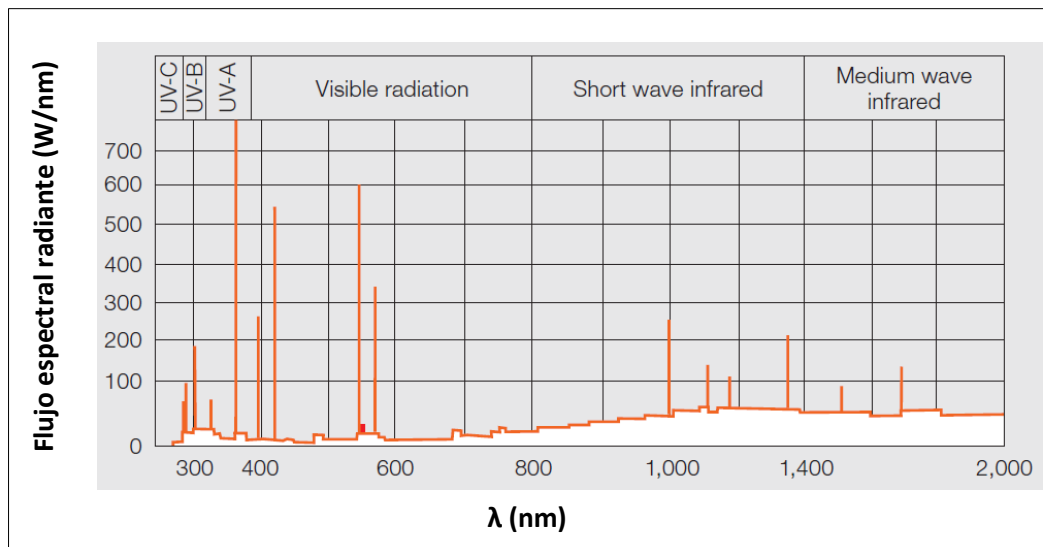


Figura 41: Flujo espectral radiante frente a longitud de onda de la lámpara utilizada.

Los ensayos se realizaron colocando la lámpara a una distancia de 30cm de la superficie de la muestra, lo cual da lugar a un área de iluminación de aproximadamente $1,13\text{m}^2$, por lo tanto la potencia de emisión de la lámpara en el UVA es de $12,0\text{W}/\text{m}^2$ ligeramente superior a lo establecido por la norma ($10 \pm 0,5\text{W}/\text{m}^2$). Se decidió trabajar con potencias algo mayores a las que marca la norma para tratar de compensar dos elementos que están algo descompensados respecto a la norma: por un lado y tal como se ha explicado, las dimensiones de la muestra y el cilindro dan como resultado una altura de disolución algo elevada (para el volumen mínimo de 30ml), y por otro lado el área activa de la muestra es algo baja.



Figura 42: Lámpara utilizada en los ensayos.

La selección de una lámpara que emite tanto en el espectro visible como en el ultravioleta responde a que el objetivo de este ensayo en concreto consiste en tratar de observar si se produce una ampliación de la respuesta fotocatalítica global del óxido de titanio, al ser iluminada con luz similar a la del espectro solar. Una vez realizado en ensayo y tras analizar los resultados de este ensayo, se procedió a la realización del estudio de eficacia antibacteriana en el que solamente se irradió la muestra con luz visible.

4.9.- EFICACIA ANTIBACTERIANA (JIS Z 2801:2000)

La eficacia antibacteriana de los recubrimientos se ha medido tomando como referencia los protocolos descritos en la norma japonesa JIS Z 2801:2000 [130]. Se trata de una norma muy extendida a nivel mundial para el cálculo de la eficacia antibacteriana de superficies de distinta índole, tal como se ha comprobado a nivel bibliográfico [152], [153]. El fundamento de la norma es sencillo, consiste en la cuantificación de una serie de inóculos bacterianos colocados sobre las superficies objeto de estudio y una muestra de referencia. En nuestro caso las superficies a estudiar serían las capas de TiO₂ implantadas con nitrógeno mientras que los recubrimientos de óxido de titanio sin implantar se han considerado las muestras de referencia. La norma JIS tomada como referencia, no está originalmente pensada para muestras fotocatalíticas, por lo que no contempla la exposición de las muestras a ninguna fuente de luz. En nuestro caso tuvimos que adaptar la norma ya que resulta necesario activar el efecto fotocatalítico de las muestras.

La norma indica que deben utilizarse dos tipos de bacterias de las dos principales familias que existen, *Escherichia coli* (gram negativo) y *Staphylococcus Aureus* (gram positivo). Los ensayos realizados para este trabajo de tesis se han llevado a cabo con *E. coli*. El cultivo bacteriano se inocular sobre la superficie objeto de estudio en las condiciones que a continuación se describen:

- Cepa bacteriana (*Escherichia coli* ATCC 8739).

- Medio de cultivo: Agar PCA.
- Diluyente : TSB (caldo triptona soja).
- Volumen inoculado 0,05ml.
- Superficie ensayada 4cm².
- Film utilizado sobre el inóculo: parafilm "M" (4,0 x 1,0cm); <0,5mm de grosor).
- Método de limpieza tras el ensayo: alcohol 96°.

La incubación se llevó a cabo según establece la norma, a 37 °C ± 1 °C durante 24 horas. Teniendo en cuenta que nos interesa conocer la eficacia de las capas en presencia de luz visible, los ensayos se realizaron en una estufa que lleva incorporada una fuente de luz artificial (no UV). La inoculación de las bacterias se realizó en tres muestras control (recubrimiento de TiO₂) y en 3 muestras de la superficie objeto de estudio en cada caso (TiO₂ implantado). Según establece la norma se inocula una cantidad específica de bacterias, concretamente entre 6,2 x 10³ y 2.5 x 10⁴. Transcurridas 24 horas a una temperatura controlada de 37 °C ± 1 °C se toma el inóculo y se lleva a cabo un nuevo conteo de las bacterias.

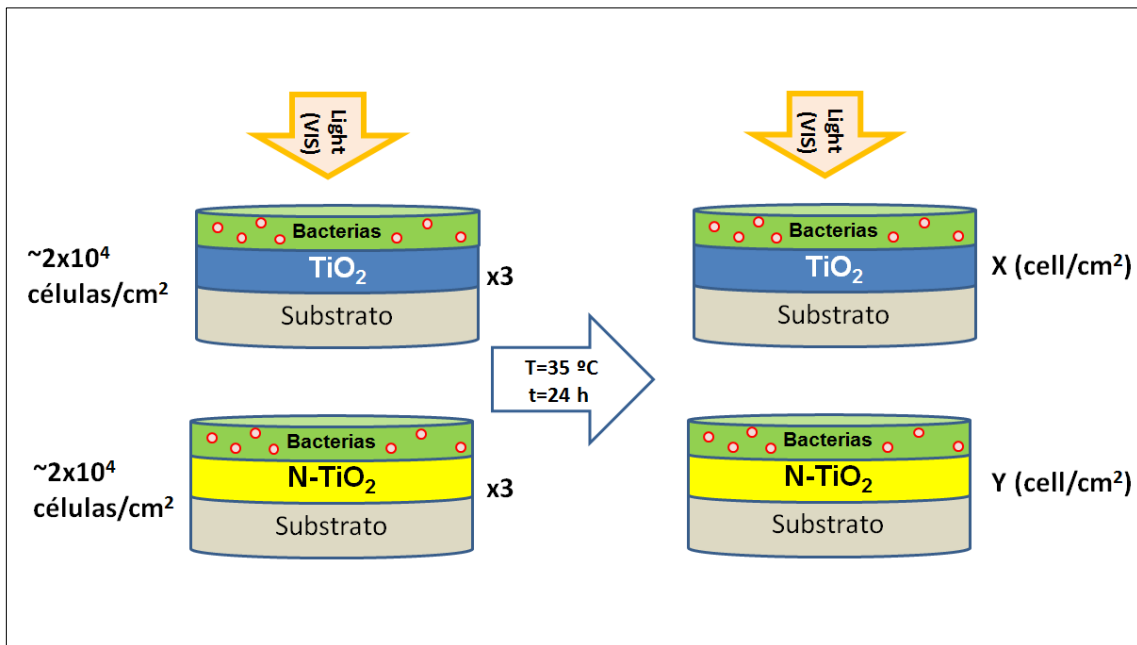


Figura 43: Metodología que se ha seguido para la medida de la eficacia antibacteriana.

La reducción del número de bacterias se puede expresar de dos formas diferentes, mediante valores logarítmicos o de forma porcentual:

- Escala logarítmica: El valor de la eficacia antibacteriana se denomina “R”, y se calcula a partir de los valores logarítmicos que a continuación describimos:

$$R = (U_t - U_0) - (A_t - U_0) = U_t - A_t \quad (\text{Ecuación 9})$$

Donde: U_0 : Log del valor medio del número de células viables en placas control a $t=0$

U_t : Log del valor medio del número de células viables en placas control a $t=24h$

A_t : Log del valor medio del número de células viables en placas tratadas a $t=24h$

- Valor porcentual: El valor porcentual se calcula de forma sencilla, mediante la siguiente fórmula:

$$R(\%) : \left[\frac{\text{Control}\left(\frac{UFC}{cm^2}\right) - \text{Tratado}\left(\frac{UFC}{cm^2}\right)}{\text{Control}\left(\frac{UFC}{cm^2}\right)} \right] \times 100 \quad (\text{Ecuación 10})$$

La norma establece que una superficie antibacteriana debe presentar valores de R superiores a 2, lo cual significa que la reducción de las bacterias inoculadas inicialmente es superior al 99 %.

PARTE III: PARTE EXPERIMENTAL

CAPÍTULO 5: RESULTADOS DE LAS SIMULACIONES SRIM

Se han realizado simulaciones de procesos de implantación iónica de nitrógeno y argón mediante SRIM variando la energía de implantación aplicada (10, 20, 30 y 40keV). Además del nitrógeno, se ha considerado interesante realizar simulaciones con argón, ya que el calentamiento de las muestras previo a la implantación se realizará mediante bombardeo iónico con este gas. Los resultados de SRIM se presentan en dos bloques el primero de ellos en forma gráfica y el segundo forma de datos tabulados, tal como a continuación describimos:

GRÁFICOS DE RESULTADOS:

El programa SRIM permite obtener distintas representaciones gráficas que aportan información sobre la simulación de un proceso de implantación determinado. De entre las diferentes opciones se han seleccionado seis gráficas:

Distribución de iones implantados (Ion ranges)

Se representa la distribución espacial de los iones en el eje Z (en un perfil de profundidad), así como los diferentes parámetros característicos de la distribución (*Skewness*, *Straggle*, *Kurtosis*). Esta gráfica permite determinar la profundidad a la que se obtiene el máximo de iones implantados, y también calcular la profundidad total de implantación.

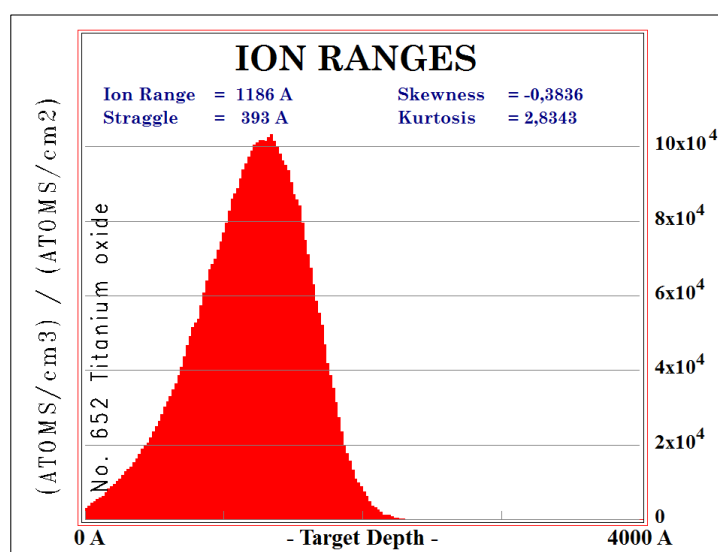


Figura 44: Gráfica de distribución de iones (*Ion Ranges*).

Distribución atómica

En esta gráfica se representan las posiciones finales de los recoils. Los recoils son átomos que conforman el sustrato objeto de implantación y que han sido desplazados de su posición original en la red tras la colisión con los iones implantados o de otros recoils. En nuestro caso los recoils son átomos de oxígeno o titanio que han sido desplazados de la red de TiO₂. En este gráfico también se muestra la distribución de los iones implantados.

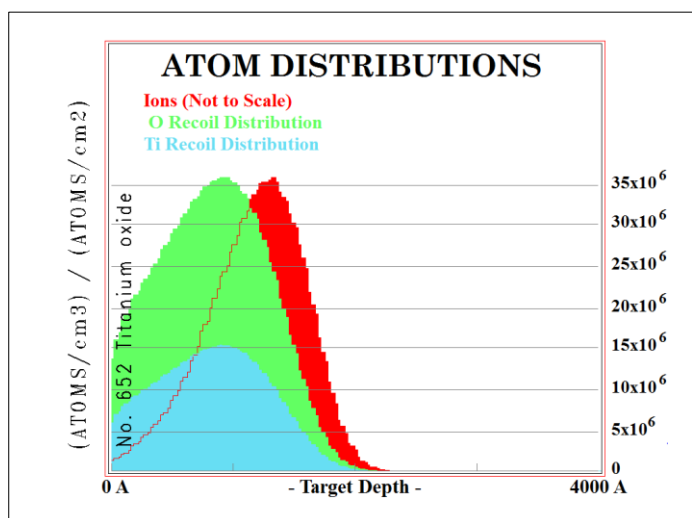


Figura 45: Distribución atómica final.

Energía disipada por los recoils

La gráfica representa la disipación de la energía por unidad de longitud de los iones implantados distribuida en función de la naturaleza de los recoils (oxígeno y titanio).

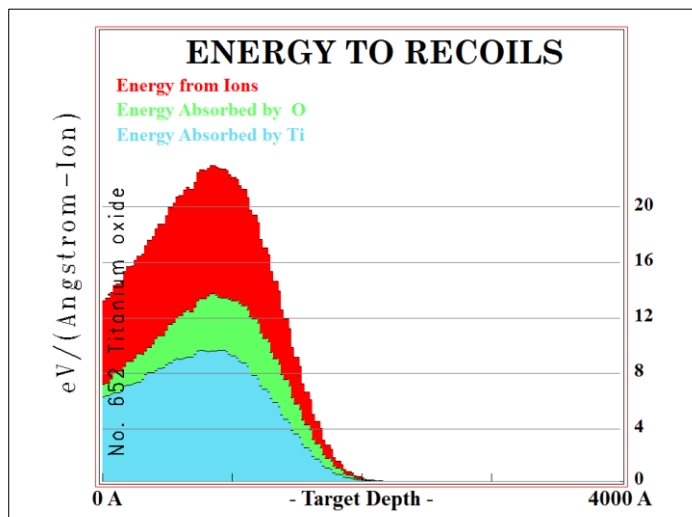


Figura 46: Energía disipada por los recoils.

Ionización

Se representa la pérdida de energía por unidad de longitud de los iones implantados y de los átomos desplazados o *recoils*, a causa de fenómenos de ionización (interacciones entre nubes electrónicas).

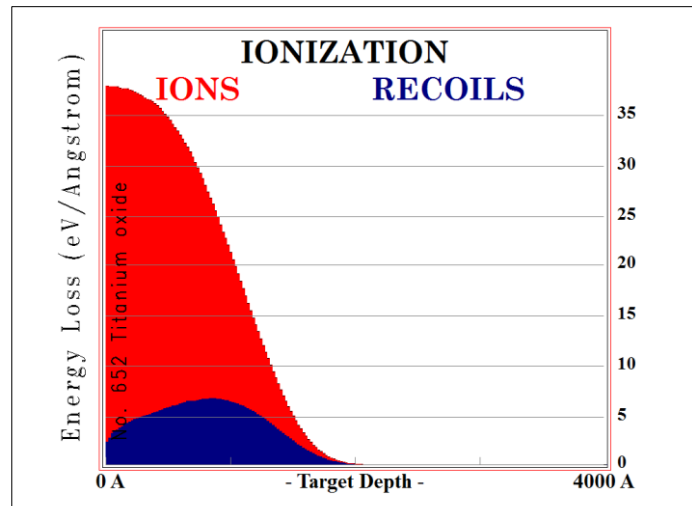


Figura 47: Distribución de energía (ionización).

Fonones

Los fonones son otro de los modos de pérdida de la energía de los iones implantados y de los *recoils*. La gráfica que se muestra en la **Figura 48** representa la distribución de la energía (eV) disipada por los iones y *recoils*, en función de la profundidad.

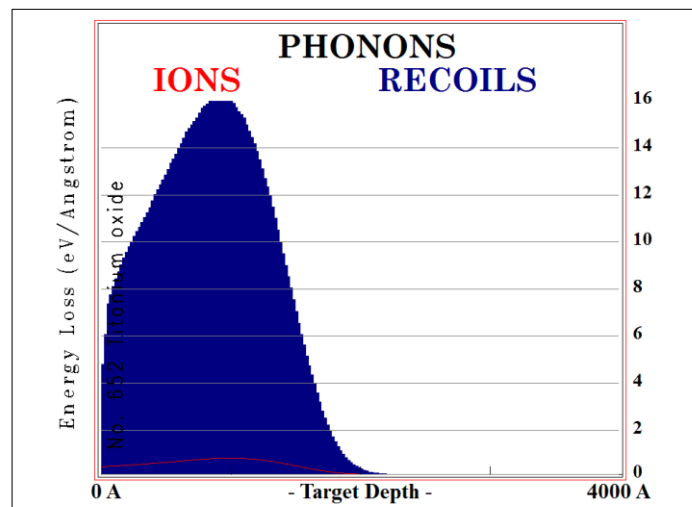


Figura 48: Distribución de energía (fonones).

Colisiones entre átomos

La colisión de iones contra átomos de la muestra puede dar lugar a diferentes efectos, como la producción de vacantes atómicas o la sustitución de posiciones atómicas. En la **Figura 49** se puede observar la distribución de estos fenómenos en función de la longitud o profundidad:

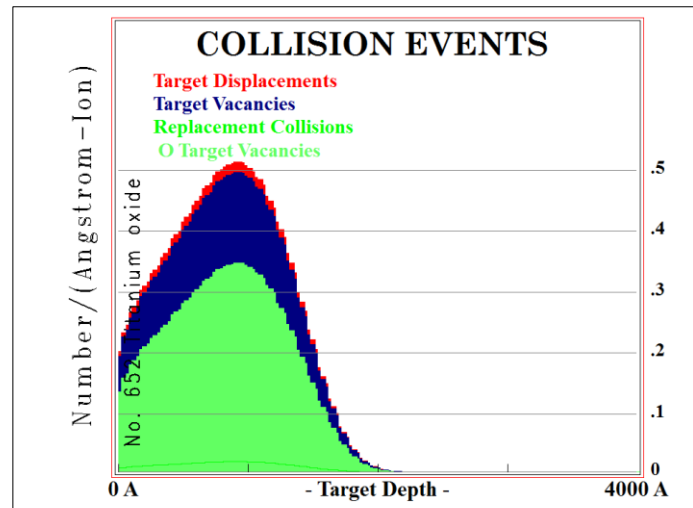


Figura 49: Representación de las colisiones entre átomos.

TABLAS DE RESULTADOS:

Además de los gráficos, el programa SRIM también ofrece una serie de datos que resultan de gran interés a la hora de interpretar las interacciones que se producen entre los iones implantados y los átomos del material objeto de la implantación. Los datos se han recopilado en tres tablas que a continuación se describen.

Parámetros de implantación y distribución de iones

La tabla está dividida en dos apartados. El primero de ellos describe los parámetros generales del proceso de implantación (número de iones retrodispersados, transmitidos y número de vacantes creadas por cada ion), mientras que en el segundo se ofrecen los datos de la distribución estadística de los iones incluyendo la posición (longitudinal, lateral y radial) de los iones en el sustrato:

- Longitudinal y lateral: son proyecciones de las posiciones de los iones implantados en los planos XY e YZ, siendo X el eje que define la profundidad en el sustrato.
- Posición radial: el modelo supone que la distribución de los iones implantados tiene una simetría cilíndrica, perpendicular al punto de impacto de los iones en la superficie del sustrato. Las coordenadas radiales se refieren a esta simetría cilíndrica.

Tabla XI: Parámetros de implantación y distribución de iones (ejemplo: implantación de N (30keV).

keV	Parámetros generales			Distribución estadística iones					
	Iones Retrodispersados	Iones Transmitidos	Vacantes / Ion	Longitudinal (Å)		Lateral (Å)		Radial (Å)	
				Range	Straggle	Range	Straggle	Range	Straggle
30	1716	0	360	544	222	188	235	294	153

En el apartado de “parámetros generales”, tanto los iones retrodispersados como los transmitidos se corresponden al proceso de simulación realizado con un total de 100.000 iones. En cuanto a los datos del apartado “distribución estadística de iones”, los valores *Range* se refieren a la distribución media de los iones (máximo). Los valores denominados *Straggle* se refieren al segundo momento de la distribución (anchura del pico). Además de estos valores el modelo define otros momentos (*skewness* y *kurtosis*) que permiten tener una idea más completa del sesgo y planitud de la distribución de los iones implantados. Estos parámetros no se han incluido en la tabla, sin embargo pueden consultarse en cada una de las gráficas denominadas “Distribución de iones implantados, *Ion ranges*”.

Disipación de la energía

La segunda de las tablas recopila los datos sobre la forma en la que se disipa la energía de los iones implantados. Tal como se detalla en el apartado 3.2.3. *Simulación de procesos de implantación (SRIM)*, se definen dos mecanismos principales de disipación

de la energía: ionización (interacción entre electrones) y fonones (interacción entre núcleos). La disipación por fonones puede subdividirse a su vez en dos categorías en función de que se produzcan vacantes atómicas o no. El porcentaje de energía disipada (se diferencia entre iones y recoils) se presenta en la siguiente tabla en función de los mecanismos de disipación de energía descritos:

Tabla XII: Disipación de la energía (ejemplo: implantación de N (30keV).

keV	% Disipación de energía					
	Ionización		Vacantes		Fonones	
	iones	Recoils	iones	Recoils	iones	Recoils
30	41,19	14,42	0,46	3,1	1,94	38,9

Sputtering

En la **Tabla XIII** se presenta la información sobre los fenómenos de *sputtering* producidos en el proceso de implantación:

Tabla XIII: Fenómenos de *sputtering* (ejemplo: implantación de N (30keV).

keV	Sputtering Yield		
	Átomo	Átomos/Ion	eV/Átomo
30	O	0,9	75,15
	Ti	0,26	238,79
	TOTAL	1,16	

*Todas las simulaciones se han realizado utilizando la versión SRIM-2008, el modelo de cálculo denominado *Full damage cascades* y un número total de 100.000 iones.

5.1.- SIMULACIÓN DE PROCESOS DE IMPLANTACIÓN IÓNICA

La bibliografía recoge un amplio rango de energías con las que se implanta nitrógeno con el objetivo de modificar las propiedades fotocatalíticas del óxido de titanio. Existen trabajos realizados a bajas energías de implantación de nitrógeno ($< 15\text{keV}$) [22], [90], [92], a energías elevadas ($> 60\text{keV}$) [23], [116] y a energías intermedias [20], [21], [24], [94]. Por otro lado hay que tener en cuenta que el implantador iónico con el que se han realizado todos los tratamientos de implantación para la realización del presente estudio tiene un rango de energías de trabajo de entre 0 y 40keV , lo cual limita la posibilidad de trabajar a energías elevadas. Por todo ello, finalmente se decidió realizar una serie de cuatro pruebas de simulación de implantación de nitrógeno a energías de 10, 20, 30 y 40keV .

Por otro lado, es importante mencionar que el equipo con el que se han llevado a cabo las implantaciones no dispone de un sistema de calentamiento dentro de la cámara, por lo que la temperatura se alcanza mediante bombardeo iónico de las muestras. Durante el proceso de implantación iónica es el propio nitrógeno el que mantiene la temperatura en los valores deseados gracias al bombardeo contra la superficie implantada, pero previamente hay que llevar a cabo una fase de calentamiento consistente en el bombardeo de la superficie de la muestra con argón ionizado. Este proceso es muy similar al propio proceso de implantación, aunque cambiando el gas utilizado. El argón es inerte, por lo que no reaccionará con los átomos de la capa de TiO_2 , pero puede producir daños como por ejemplo *sputtering* o vacantes atómicas que hay que tener en cuenta. Además, en comparación con el nitrógeno los iones de argón tienen un diámetro atómico y un peso atómico más elevado, por lo que previsiblemente tendrán una menor tendencia a ser implantados en el óxido de titanio. Teniendo en cuenta estos factores, se decidió llevar a cabo procesos de simulación del proceso de bombardeo iónicos con argón, para predecir qué fenómenos de los mencionados serán predominantes. Al igual que en el caso del nitrógeno, se realizaron simulaciones de implantación de argón a 10, 20, 30 y 40keV .

5.1.1.- Simulaciones de implantación de nitrógeno (10, 20, 30 y 40keV)

Nitrógeno (N) - 10keV:

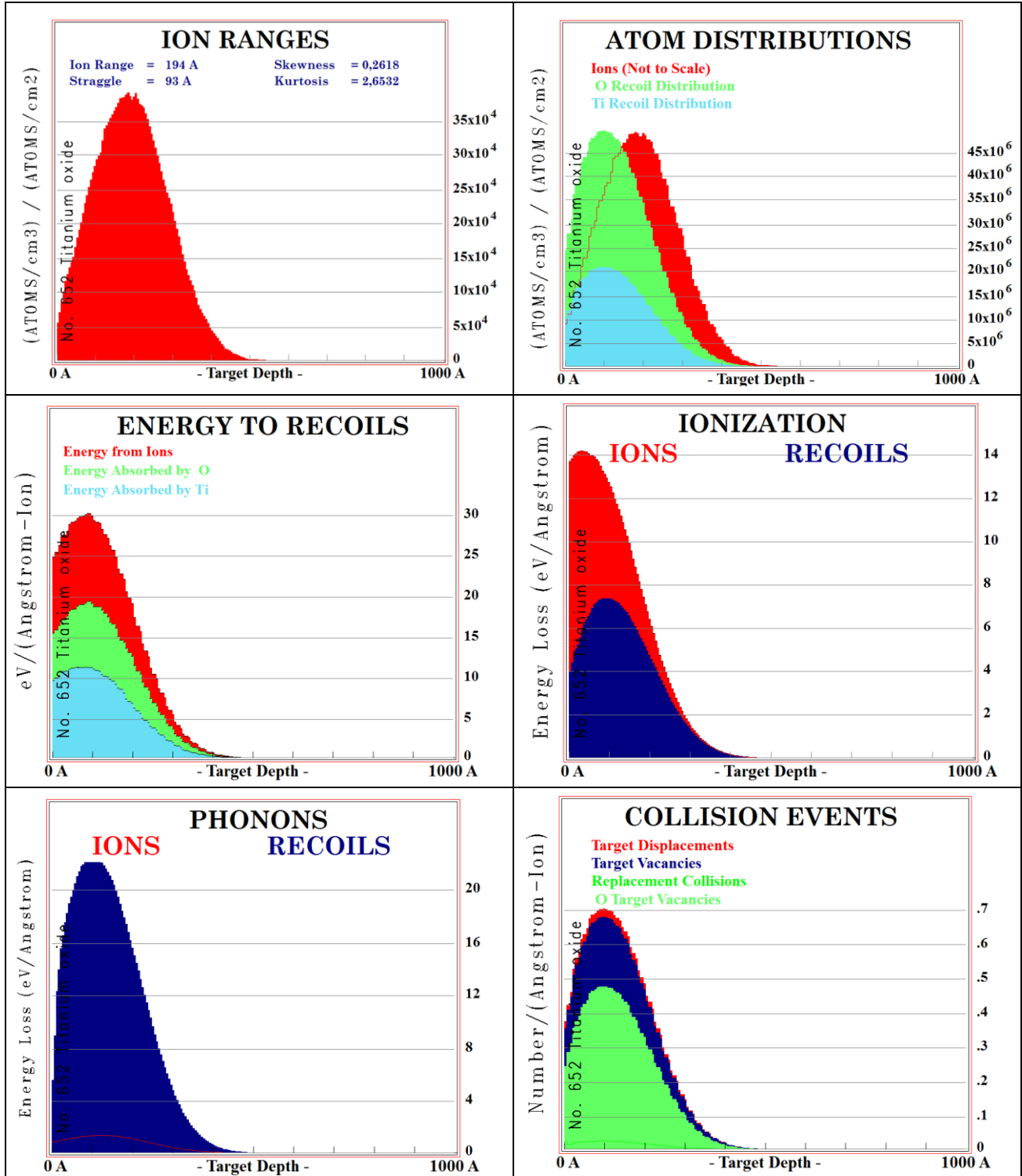


Figura 50: Resultados SRIM, 10keV.

Nitrógeno (N) - 20keV:

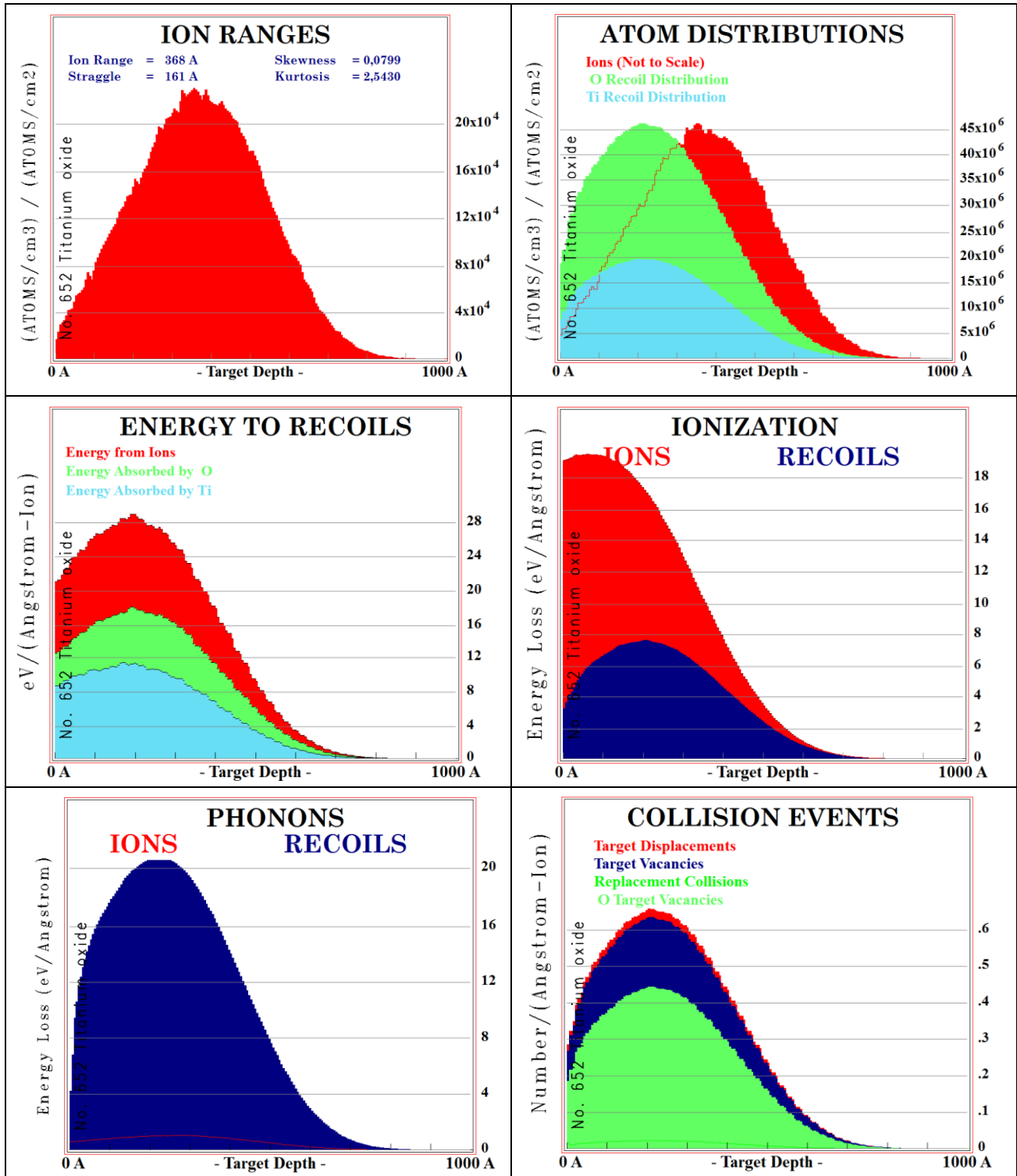


Figura 51: Resultados SRIM, 20keV.

Nitrógeno (N) - 30keV:

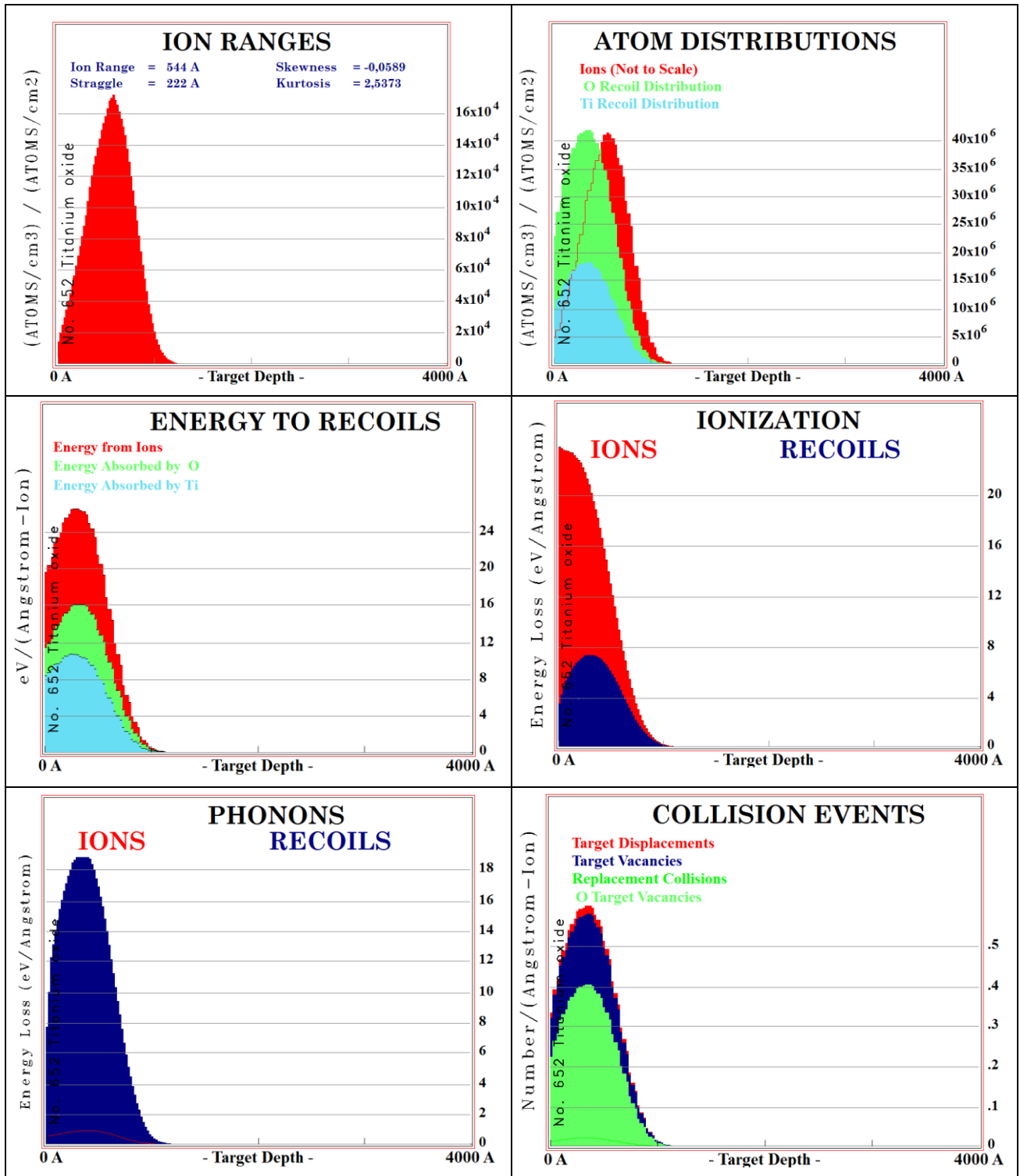


Figura 52: Resultados SRIM, 30keV.

Nitrógeno (N) - 40keV:

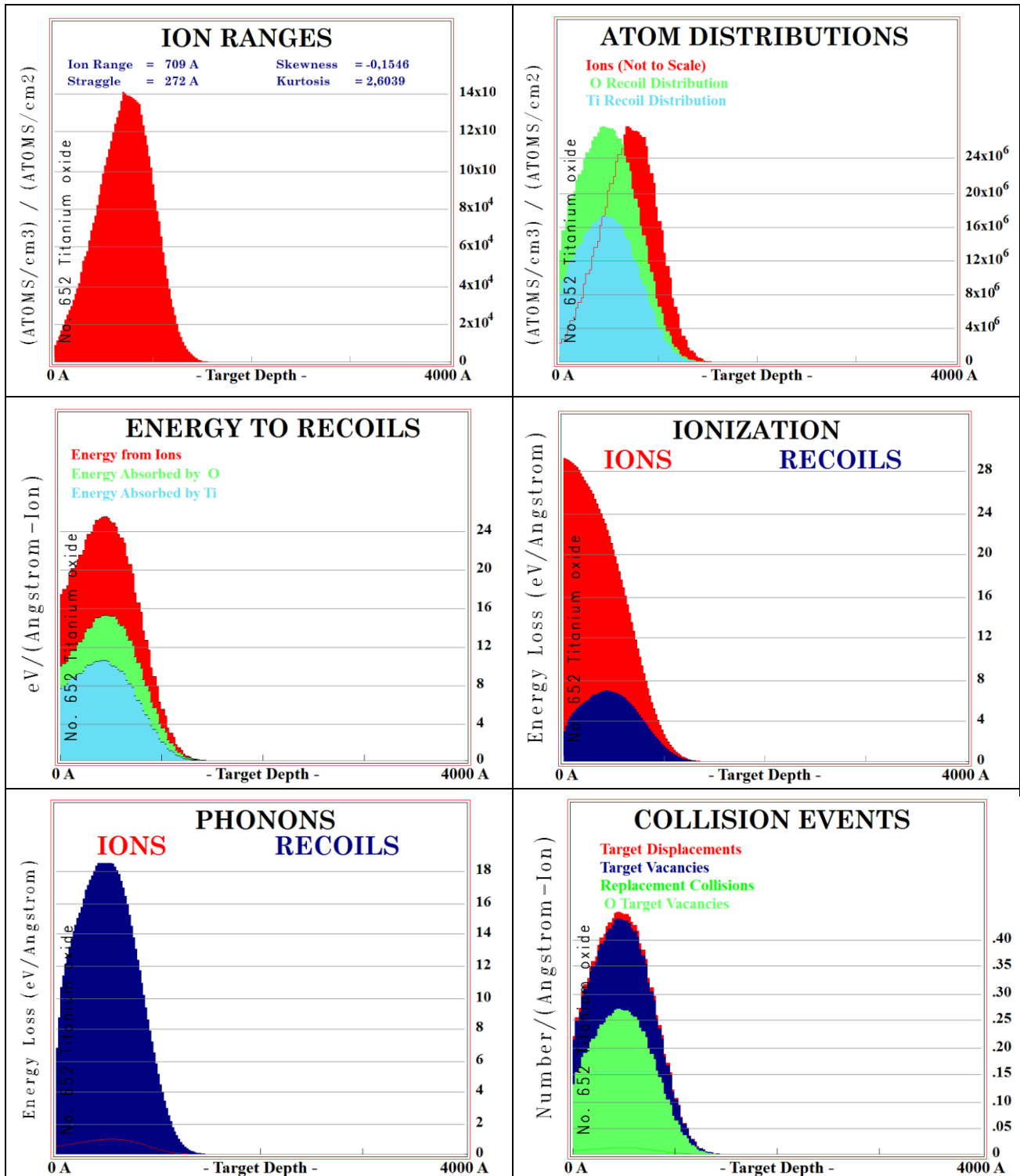


Figura 53: Resultados SRIM, 40keV.

Las tres tablas que se presentan a continuación recopilan datos relevantes acerca del proceso de cada uno de las simulaciones de implantación de nitrógeno realizadas a diferente energía:

Tabla XIV: Parámetros de implantación y distribución de iones de N; 40, 30, 20 y 10keV.

keV	Parámetros generales			Distribución estadística iones					
	Iones Retrodispersados	Iones Transmitidos	Vacantes / Ion	Longitudinal (Å)		Lateral (Å)		Radial (Å)	
				Range	Straggle	Range	Straggle	Range	Straggle
40	1381	0	341	709	272	235	294	369	190
30	1716	0	283	544	222	188	235	294	153
20	2310	0	267	368	161	134	169	210	112
10	3126	0	154	194	93	75	95	118	65

Al aumentar la energía aplicada al proceso se produce un mayor número de vacantes por ion implantado, tal como se puede observar en la **Tabla XIV**. Asimismo, a energías elevadas también se observa que el número de iones retrodispersados es menor, lo cual es indicativo de que se obtendrá una mayor dosis de implantación. La **Tabla XV** nos ofrece un reparto porcentual de la forma en la que la energía de los iones es disipada durante el proceso de implantación iónica, mediante fenómenos de ionización, generación de vacantes atómicas o mediante fonones. Cuando la energía aplicada es baja (10 keV), la energía tiende a dispersarse mayoritariamente en forma de fonones, hasta un 52 %, seguida de un 43 % en ionización. Esta relación se invierte cuando la energía de los iones es mayor (40 keV). En este caso la disipación de energía por fenómenos de ionización alcanza el 59 %, y la disipación por fonones se queda en un 38 %. En cuanto a la energía disipada en la generación de vacantes, se observa que conforme aumenta la energía de los iones, se reduce el porcentaje de energía utilizada en estos procesos.

Tabla XV: Disipación de energía en el proceso de implantación de N; 40, 30, 20 y 10keV.

keV	% Disipación de energía					
	Ionización		Vacantes		Fonones	
	Iones	Recoils	Iones	Recoils	Iones	Recoils
40	46,19	12,88	0,35	2,17	1,99	36,41
30	41,19	14,42	0,41	2,38	1,94	38,9
20	35,29	15,21	0,55	3,4	2,34	43,2
10	27,3	15,8	0,76	3,78	3,24	49,12

La **Tabla XVI** recopila aquellos datos relacionados con los fenómenos de *sputtering*. En la tabla se puede observar la forma en la que las energías bajas favorecen el *sputtering*.

Tabla XVI: Parámetros de *sputtering*.

keV	Sputtering Yield		
	Átomo	Átomos/Ion	eV/Átomo
40	O	0,77	91,66
	Ti	0,23	320,85
	TOTAL	1	
30	O	0,9	75,15
	Ti	0,26	238,79
	TOTAL	1,16	
20	O	1,12	56,11
	Ti	0,33	182,68
	TOTAL	1,45	
10	O	1,42	38,76
	Ti	0,41	116,54
	TOTAL	1,83	

*Modelo utilizado para el cálculo: *Full damage cascades method*.

Programa: SRIM - Versión 2008.

5.1.2.- Simulaciones de implantación de argón (10, 20, 30 y 40keV)

Argón (Ar) - 10keV:

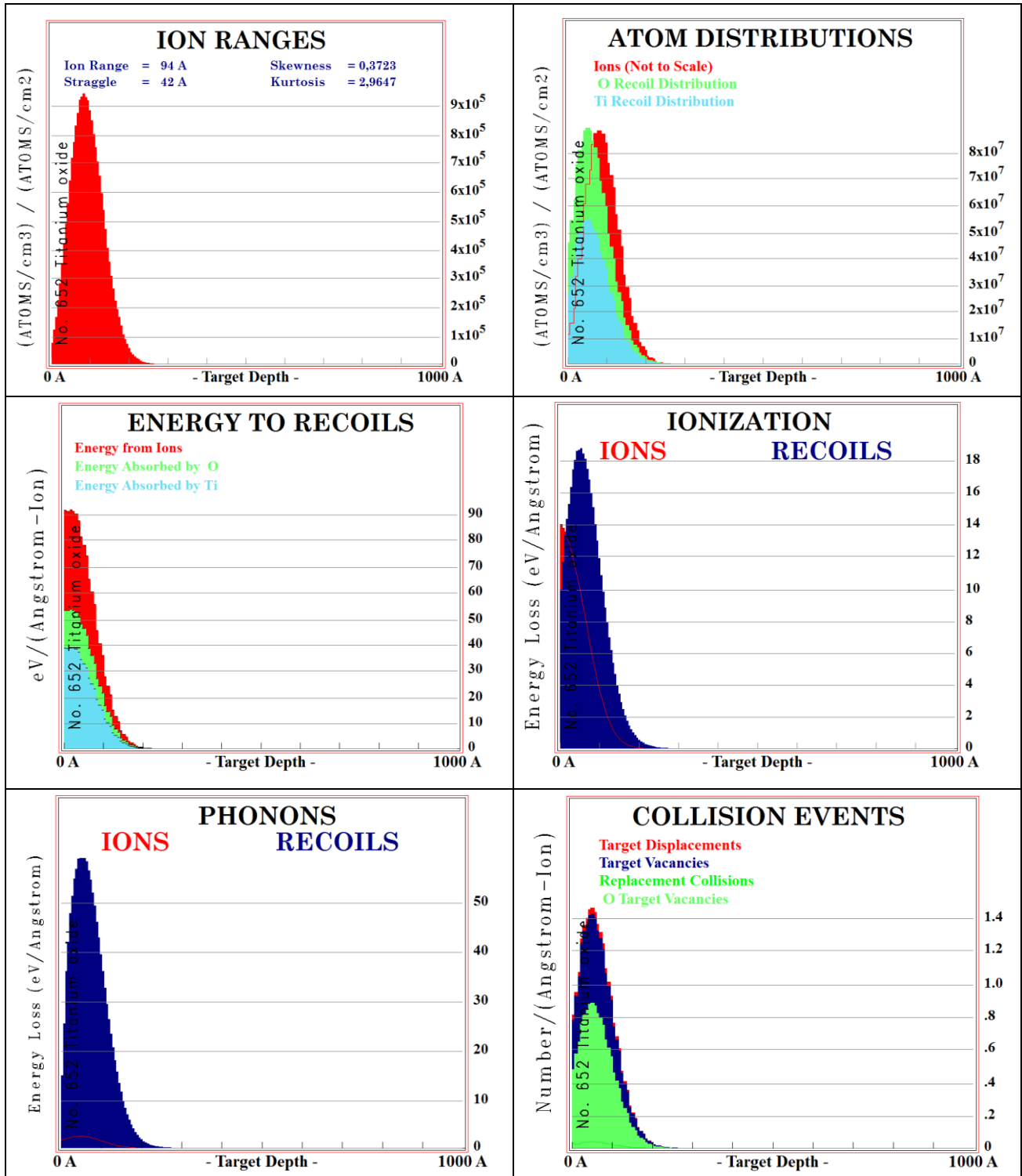


Figura 54: Resultados SRIM, 10keV.

Argón (Ar) - 20KeV:

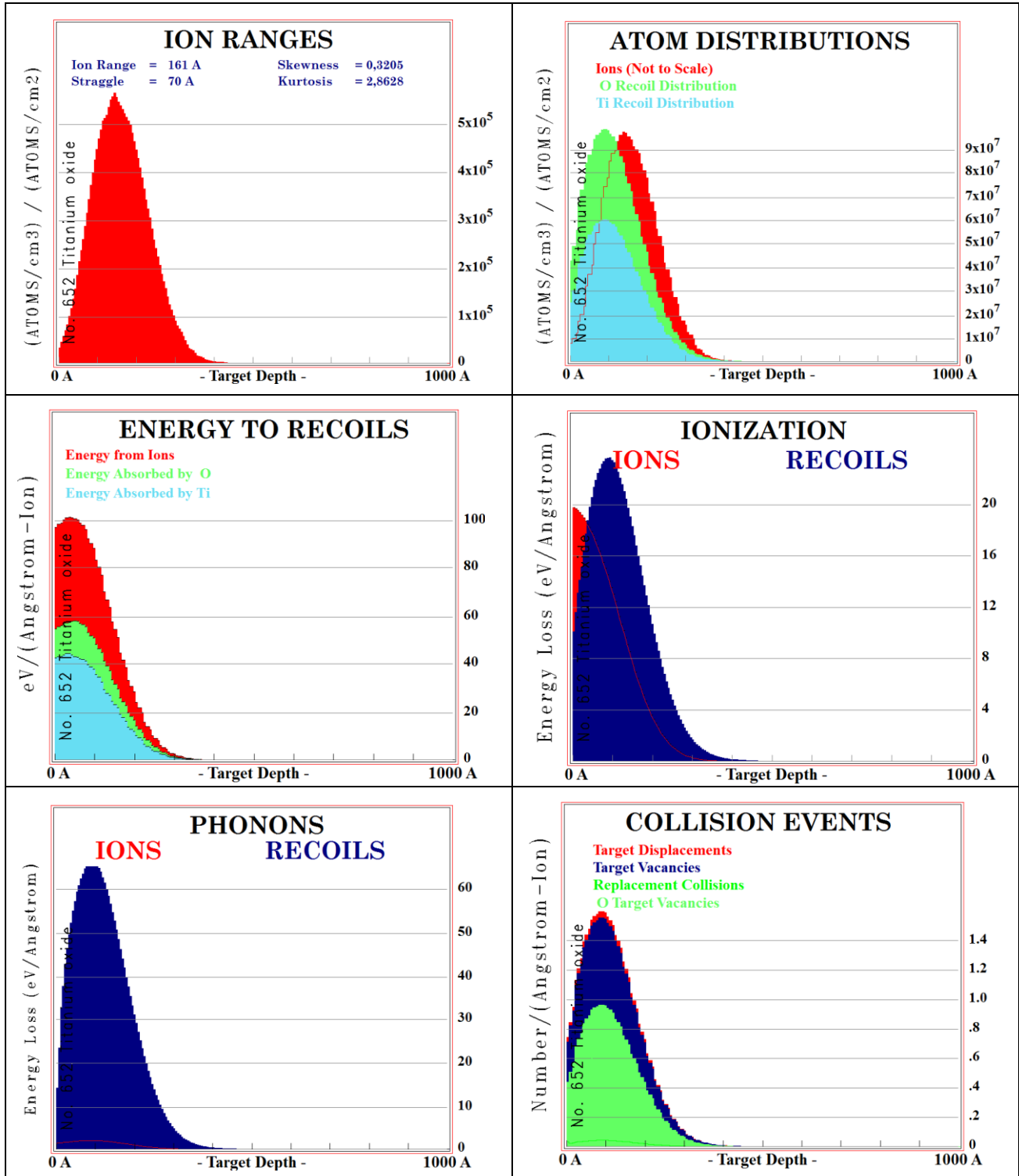


Figura 55: Resultados SRIM, 20keV.

Argón (Ar) - 30keV:

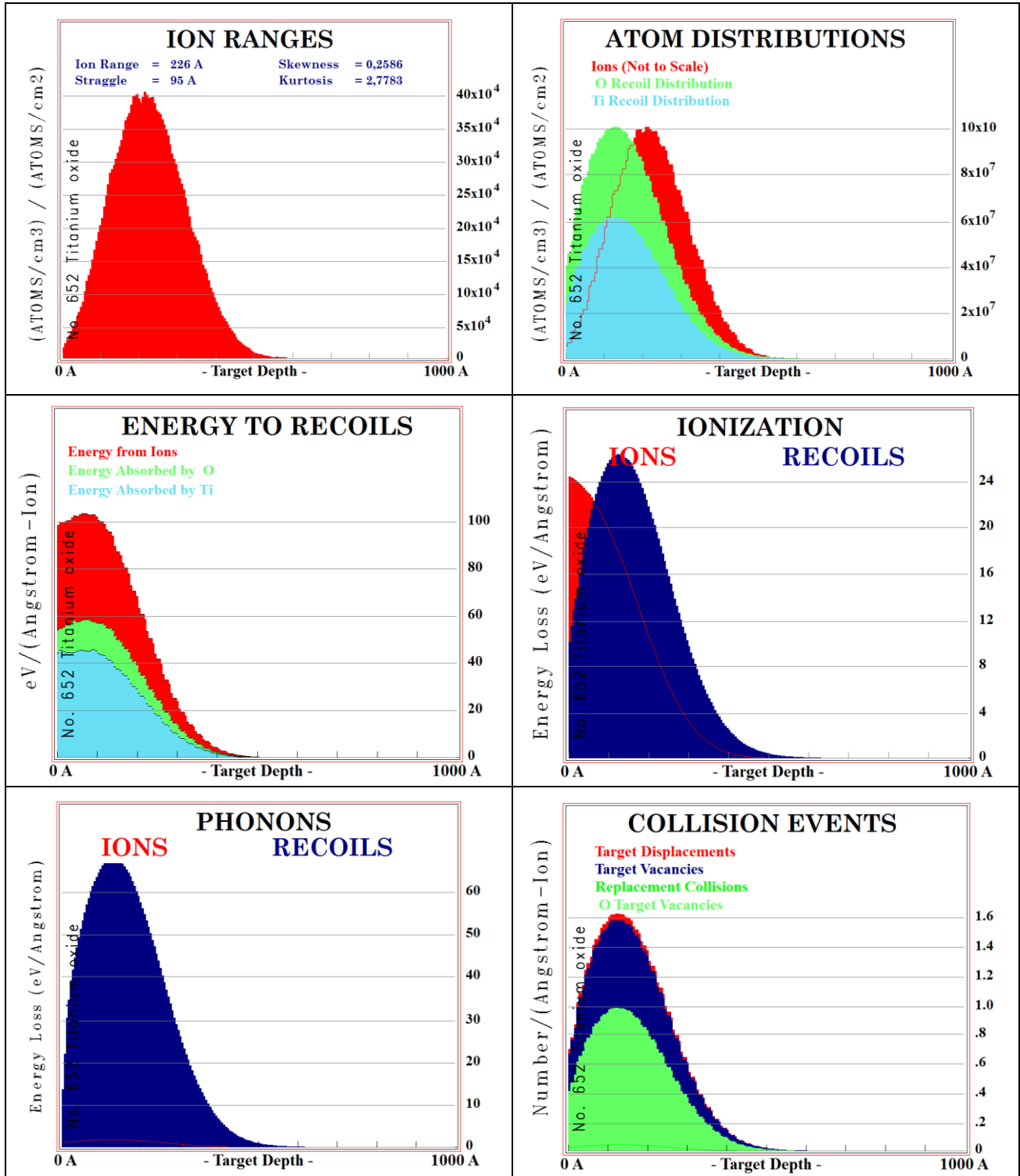


Figura 56: Resultados SRIM, 30keV.

Argón (Ar) - 40keV:

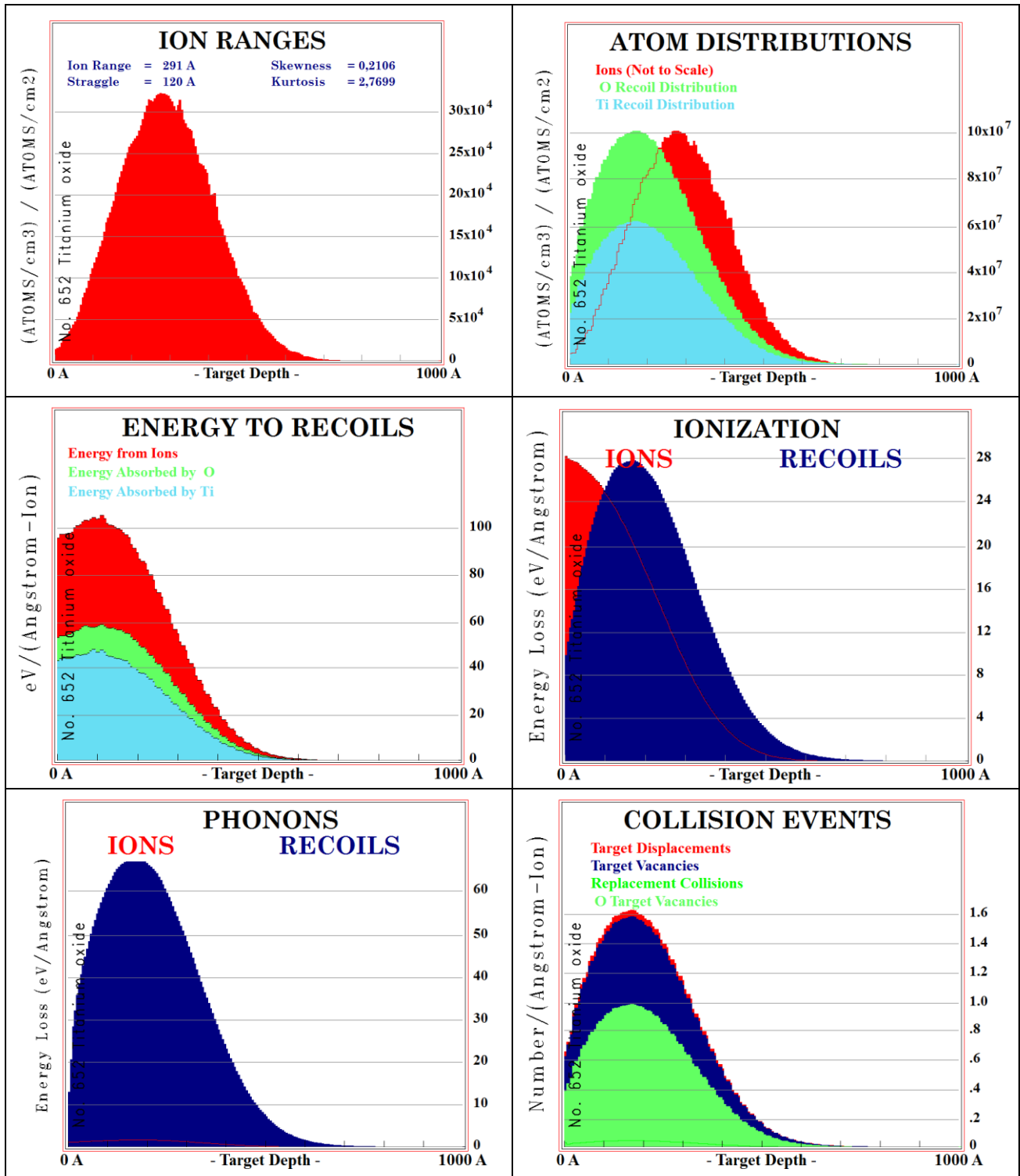


Figura 57: Resultados SRIM, 40keV.

Al igual que sucedía con el nitrógeno, en el caso del argón las energías elevadas favorecen el número de vacantes por ion implantado, mientras que a energías bajas

(10-20 keV) el número de vacantes es similar al calculado para el nitrógeno. Asimismo, al aumentar la energía también observamos que se reduce el número de iones retrodispersados, lo cual nos indica que se obtendrá una mayor dosis de implantación.

Tabla XVII: Parámetros de implantación y distribución de iones de Ar; 40, 30, 20 y 10 keV.

keV	Parámetros generales			Distribución estadística iones					
	Iones Retrodispersados	Iones Transmitidos	Vacantes / Ion	Longitudinal (Å)		Lateral (Å)		Radial (Å)	
				Range	Straggle	Range	Straggle	Range	Straggle
40	197	0	518	291	120	79	101	124	71
30	250	0	404	226	95	63	80	98	56
20	329	0	283	161	70	46	59	72	42
10	431	0	152	94	42	28	36	44	25

Tabla XVIII: Disipación de energía en los procesos de implantación de Ar; 40, 30, 20 y 10 keV.

keV	% Disipación de energía					
	Ionización		Vacantes		Fonones	
	Iones	Recoils	Iones	Recoils	Iones	Recoils
40	17,32	22,4	0,34	3,51	1,43	54,99
30	15,5	21,99	0,39	3,62	1,61	56,88
20	13,49	21,25	0,47	3,74	1,93	59,12
10	11,01	19,87	0,65	3,86	2,69	61,93

Al comparar los resultados de la disipación de energía obtenidos para el nitrógeno (**Tabla XV**) frente a los correspondientes al argón (**Tabla XVIII**) se puede apreciar que,

en general, la energía disipada en la generación de vacantes es mayor para el argón, especialmente a energías elevadas.

Tabla XIX: Parámetros de *sputtering*.

keV	Sputtering Yield		
	Átomo	Átomos/Ion	eV/Átomo
40	O	3,1	44,29
	Ti	0,9	211,45
	TOTAL	4	
30	O	3,19	38,2
	Ti	0,93	171,19
	TOTAL	4,12	
20	O	3,24	30,38
	Ti	0,93	132,26
	TOTAL	4,18	
10	O	3,17	21,58
	Ti	0,88	85,35
	TOTAL	4,05	

*Modelo utilizado para el cálculo: *Full damage cascades method*.

*Programa: SRIM - Versión 2008.

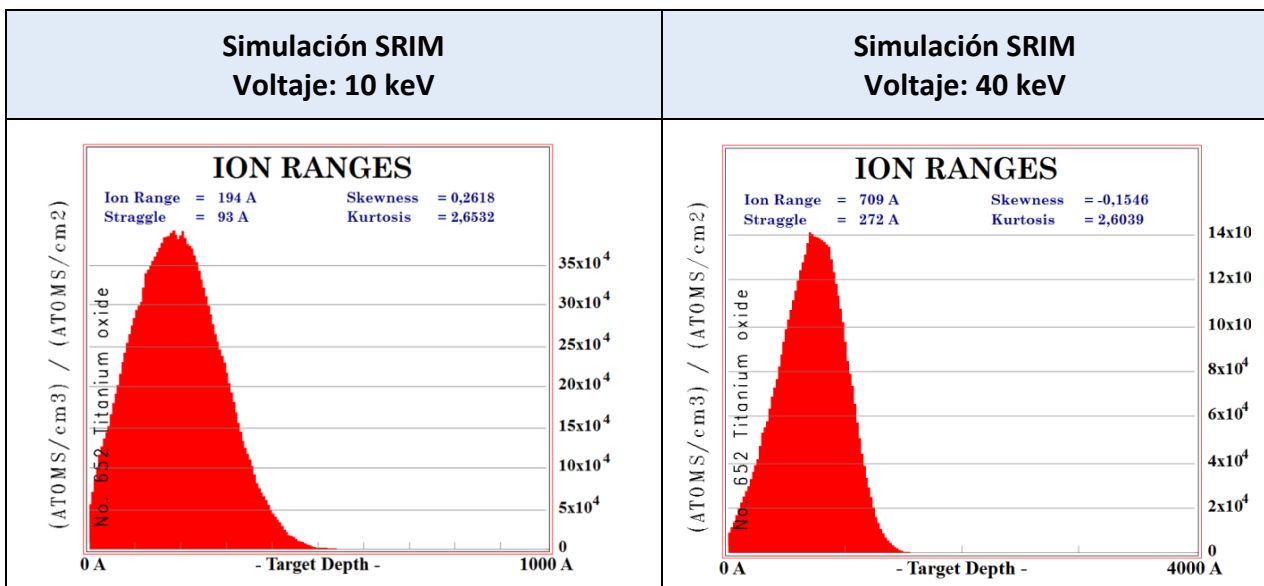
La última de las tablas recopila los datos relacionados con los fenómenos de *sputtering*. Tal como cabría esperar, el argón provoca un mayor ratio de *sputtering* por ion en comparación con el nitrógeno, debido a su mayor diámetro y peso atómico. El ratio de *sputtering* es entre 2 y 4 veces mayor que en el nitrógeno. Las mayores diferencias se producen a energías elevadas (40 keV).

5.2.- DISCUSIÓN

Los resultados de las simulaciones SRIM realizadas, junto con el estudio bibliográfico llevado a cabo, han permitido llegar a una serie de conclusiones en cuanto a los parámetros del proceso de implantación iónica de nitrógeno:

- En el caso de la simulación realizada a la energía más elevada (40 keV), las gráficas donde se muestran los efectos de la implantación (distribución de iones, ionización, fonones, etc.), presentan los máximos valores a profundidades de 70 nm aproximadamente. Conforme disminuye la energía, el máximo también se reduce, por ejemplo en la simulación realizada a la menor energía (10 keV), hasta 20 nm aproximadamente. Se considera interesante que estas modificaciones del sustrato se produzcan lo más cerca posible de la superficie, por lo que interesa utilizar energías no demasiado elevadas (< 20keV) [22], [90], [92].

Tabla XX: Comparativa SRIM, implantación a 14 y 40keV.



- La generación de vacantes de oxígeno en la fase de implantación es otro parámetro a tener en cuenta. Tal como se ha visto en el estudio sobre el estado del arte, la presencia de vacantes de oxígeno da lugar a una ampliación de la respuesta fotocatalítica del TiO₂ en el espectro visible. En la **Tabla XXI** se ofrece el dato del porcentaje de energía que se consume en la producción de vacantes

atómicas. A partir de este dato es posible calcular la energía total consumida en cada uno de los procesos para producir dichas vacantes atómicas. Por ejemplo, en el caso del proceso simulado aplicando la energía total más elevadas (40 keV), el porcentaje de energía disipada en la producción de vacantes alcanza el 2,52 %, mientras que en el proceso simulado a menor energía (10 keV), alcanza un 4,54 %. Hay que recalcar que se trata de valores porcentuales, por lo que el cálculo debe realizarse respecto a la energía total en cada uno de los procesos simulados:

Tabla XXI: Energía disipada en la producción de vacantes (implantación de nitrógeno).

Energía de proceso (keV)	Porcentaje de energía consumido en la producción de vacantes (%)	Energía consumida en la producción de vacantes (keV)
40	2,52	1,01
30	2,79	0,84
20	3,95	0,79
10	4,54	0,45

A la vista de estos resultados y según la premisa de que a mayor número de vacantes de oxígeno mejor resultado en cuanto a ampliación de las propiedades fotocatalíticas, se considera más interesante trabajar a energías elevadas, aunque las diferencias entre 20, 30 y 40 keV tampoco son demasiado grandes.

Por lo tanto existe cierta discrepancia entre ambos efectos ya que nos interesa trabajar a energías elevadas para lograr un mayor número de vacantes de oxígeno. Sin embargo si aumentamos la energía, a profundidades bajas la concentración de las vacantes y del propio nitrógeno implantado disminuirá. Ésta parece una explicación plausible al hecho de que se hayan reportado resultados positivos en cuanto a la ampliación del efecto fotocatalítico mediante la implantación de nitrógeno a energías bajas (< 15 keV) [22], [90], [92], a energías intermedias [20], [21], [24], [94] y también a energías elevadas (> 60 keV) [23], [116].

La fase de calentamiento de las muestras se realiza mediante bombardeo iónico con argón, a continuación presentamos las principales conclusiones del estudio de simulación realizado por SRIM:

- Los principales efectos del bombardeo con argón se concentran a profundidades menores en comparación con el nitrógeno. Para 10 keV por ejemplo, el valor máximo de distribución de los iones implantados se sitúa en torno a 10 nm.
- De los resultados de la **Tabla XVIII** presentada en el apartado anterior, es posible calcular la cantidad de energía del proceso de bombardeo con argón que se invertirá en la generación de vacantes, tal como se muestra en la tabla que presentamos a continuación:

Tabla XXIII: Energía disipada en la producción de vacantes (implantación de argón).

Energía de proceso (keV)	Porcentaje de energía consumido en la producción de vacantes (%)	Energía consumida en la producción de vacantes (keV)
40	3,85	1,54
30	4,01	1,20
20	4,21	0,84
10	4,51	0,45

- En lo que a las vacantes respecta, los resultados son similares a lo observado en el caso del nitrógeno. Los procesos realizados a energías bajas son más eficaces a la hora de producir vacantes, ya que el porcentaje de energía destinado a la producción de vacantes es más elevado que al aplicar energías altas. A pesar de ello, cuanto mayor es la energía de implantación mayor será la energía total disipada en la generación de vacantes. También hay que tener en cuenta que a mayor energía de proceso, mayor será la profundidad alcanzada por las vacantes.
- Por otro lado hay que remarcar que el proceso de bombardeo con argón presenta un ratio de *sputtering* (átomos/ion) entre 2 y 4 veces mayor que el del nitrógeno. Estos valores tan elevados pueden dar lugar a una reducción del espesor inicial de la capa de óxido de titanio que habrá que tener en cuenta.

Como conclusión general se ha considerado que a la hora de implantar nitrógeno es más interesante seleccionar tres energías relativamente bajas: 10, 15 y 20 keV. Estas energías nos aseguran que las modificaciones provocadas por la implantación iónica se concentrarán a profundidades cercanas a la superficie. Otro factor importante es la temperatura de aplicación de los tratamientos por lo que se propone trabajar a tres

temperaturas distintas: 200, 250 y 300 °C. Hay que tener en cuenta que la temperatura del proceso depende del bombardeo iónico realizado con argón. Las temperaturas más elevadas requieren un mayor tiempo de implantación con Ar, lo cual implicará un mayor número de vacantes generadas y valores más elevados de *sputtering*.

CAPÍTULO 6: RESULTADOS

Tal como se ha descrito en el apartado 2.2.- *Organización del trabajo*, se han llevado a cabo tres series de tratamientos, consistentes en:

Recubrimientos de TiO₂

Antes de proceder a las sucesivas series de implantación iónica, es importante optimizar el proceso de deposición del óxido de titanio así como su posterior tratamiento térmico. En esta etapa la caracterización se centró principalmente en identificar la fase cristalina obtenida en los recubrimientos depositados, para lo cual se han llevado a cabo análisis de difracción de rayos X (XRD).

Tratamientos preliminares de implantación iónica

La primera de las series de tratamientos PIII se realizó con el objetivo de optimizar los parámetros de implantación. Concretamente se pretende estudiar el efecto que ejercen la temperatura y el voltaje aplicado sobre las propiedades ópticas del óxido de titanio, y determinar cuáles son las condiciones en las que se logra modificar las propiedades ópticas del TiO₂ obteniendo un desplazamiento de la absorción hacia las longitudes de onda del visible. Teniendo en cuenta las simulaciones de SRIM se decidió trabajar a 10, 15 y 20 keV. En cuanto al efecto de la temperatura, se realizaron pruebas a 200, 250 y 300 °C, para un total de 9 tratamientos designados con las letras A-I.

Tabla XXIII: Tratamientos A-I.

	A	B	C	D	E	F	G	H	I
E (keV)	10	10	10	15	15	15	20	20	20
T (°C)	200	250	300	200	250	300	200	250	300

El estudio de los resultados de caracterización de esta serie preliminar de muestras nos permitirá seleccionar las condiciones óptimas para proceder a la realización de una serie final de tratamientos de implantación iónica.

Tratamientos finales

A la vista de los resultados de la serie inicial, se decidió realizar una nueva serie de tratamientos todos ellos a 20 keV y temperaturas de 250, 300 y 350 °C. A diferencia de la serie preliminar, en estos tratamientos se trabajó con recubrimientos de óxido de titanio de dos espesores diferentes, y un mayor número de muestras con el objetivo de realizar una caracterización mucho más amplia, incluyendo la validación de la respuesta fotocatalítica.

Tabla XXIV: Tratamientos J-K-L.

	J	K	L
E (keV)	20	20	20
T (°C)	250	300	350

6.1.- RECUBRIMIENTOS DE TiO₂ DEPOSITADOS POR PVD

El control de las características y propiedades de los recubrimientos de óxido de titanio es fundamental en el desarrollo del presente trabajo, principalmente debido a que la composición química y la estructura cristalina las capas de TiO₂ son las propiedades que determinan la actividad fotocatalítica de referencia de nuestras superficies. La optimización de estos recubrimientos incluye la aplicación del tratamiento térmico adecuado que garantice que la estructura cristalina es la deseada. Una vez controladas y optimizadas las características físicas y químicas de los recubrimientos de óxido de titanio, se procederá a la implantación iónica de nitrógeno.

Considerando un proceso PVD de forma genérica, se pueden diferenciar tres etapas: limpieza superficial mediante bombardeo iónico, etapa de evaporación de los blancos y por último la etapa de formación del recubrimiento a partir del plasma. Los principales parámetros de control de cada una de estas fases, vienen descritos en las **Tablas XXV y XXVI:**

Etapa 1: limpieza iónica

Tabla XXV: Parámetros de control de la etapa de limpieza iónica.

Presión (mbar)		AEGD (A)	Potencial (-V)
P _{INICIAL}	P _{IONIZACIÓN}		
$< 5 \times 10^{-5}$	8×10^{-3}	20/40/60/80	50/100/150/200/250/300

Etapas 2 y 3: formación del plasma y deposición de recubrimientos

Tabla XXVI: Parámetros de control de las etapas 2 y 3 del proceso de deposición PVD.

Presión (mbar)	Intensidad (A)	Potencial (-V)	T (°C)	Gases por fase de deposición (sccm)	
				Deposición Ti	Deposición TiO ₂
2×10^{-2}	60	100	400	400 (Ar)	200/200 (Ar/O)

La evaporación se llevó a cabo a partir de dos blancos de titanio, blancos número 1 y 2 en la **Figura 58**, mientras que el blanco número 3 se utilizó para ionizar el argón en el proceso de bombardeo iónico de limpieza superficial.

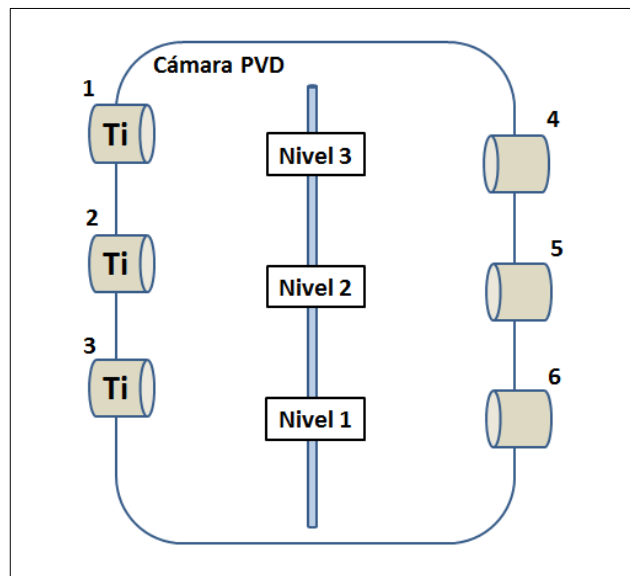


Figura 58: Configuración cámara PVD.

Las muestras a recubrir se colocaron en los niveles 2 y 3 del porta-muestras, justo enfrente de los blancos de evaporación. Con el objetivo de mejorar la homogeneidad de los recubrimientos se aplicó al porta-muestras una velocidad de giro de 5 ciclos por minuto.

La selección de los sustratos para la deposición de los recubrimientos de referencia se llevó a cabo en función de varios criterios:




- Caracterización:

Ciertas técnicas de análisis de materiales limitan las características de los sustratos a utilizar, ver **Tabla XXVII**. En esta fase de deposición del TiO_2 la caracterización incluye ensayos de GD-OES, XRD, espectrofotometría UV-VIS, rugosidad superficial y ángulo de contacto. Por ejemplo la técnica de difracción de rayos X (XRD) y especialmente al trabajar a ángulos de incidencia rasante como es el caso, requiere la utilización de sustratos con un acabado superficial óptimo y una muy baja rugosidad. Por ello se ha trabajado con obleas de silicio como sustrato sobre el que depositar los recubrimientos de óxido de titanio. Otras técnicas de análisis como el GD-OES no requieren el mismo acabado superficial, por lo que es posible trabajar con otros sustratos (acero inoxidable), además en el caso del GD-OES conviene trabajar con muestras con elevada conductividad eléctrica.

- Campo de aplicación:

Otro criterio importante es la potencial aplicación futura de los tratamientos. A la vista del interés que el estudio ha despertado en empresas de este sector, se ha pensado en su aplicación en el sector industrial y más concretamente como recubrimiento de manillas de puertas en hospitales, colegios, etc. Por ello se decidió incluir algún material propio de este campo, finalmente se seleccionaron dos sustratos: latón cromado y acero inoxidable, por tratarse de dos materiales de uso muy habitual en manillas y de coste reducido.

Tabla XXVII: Substratos utilizados.

SUBSTRATO	FOTOGRAFÍA	GEOMETRÍA	CARACTERIZACIÓN
Acero inoxidable (304)		Diámetro: 30mm Área: 707 mm ²	GD-OES Ángulo de contacto (10 muestras: 5 para referencia TiO ₂ y 5 para su caracterización)
Silicio (Obleas)		Geometría irregular ya que se trata de secciones extraídas de obleas Área: ~650mm ²	XRD (5 muestras)
Latón cromado		Diámetro: 50mm Área: 1963mm ²	UV-VIS Rugosidad (5 muestras)

Especialmente en el caso de la caracterización óptica de los recubrimientos, resulta muy importante controlar el espesor del recubrimiento. El objetivo es tratar de obtener capas homogéneas que den como resultado colores también homogéneos, evitando las interferencias que se producen en caso de heterogeneidad en el espesor (ver **Figura 59**). El control del espesor en los recubrimientos de TiO₂ se realizó de forma visual a través de una ventana disponible en la cámara de PVD. Tal como se ha descrito en el apartado 1.2.3.- *Color en capas delgadas de TiO₂*, el color dependerá del espesor del recubrimiento, que a su vez depende de varios factores:

- Velocidad de evaporación de titanio: es proporcional a la intensidad de la corriente aplicada a los blancos (A).
- Tiempo total del proceso de deposición.

Por lo tanto, el tiempo de deposición se puede presentar de forma indirecta en Ah (amperios x hora).

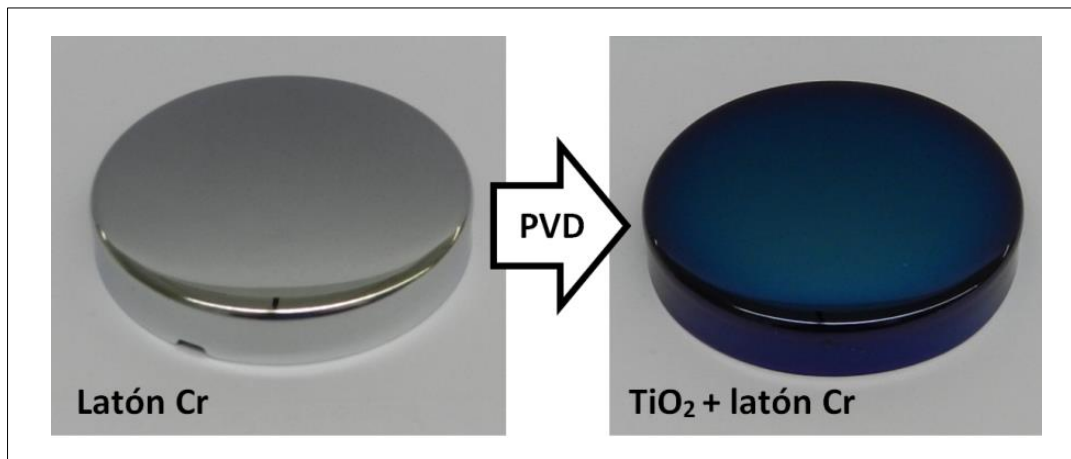


Figura 59: Muestra de referencia antes y después de la deposición de TiO_2 .

6.1.1.- Composición química (GD-OES)

La técnica GD-OES se utilizó para observar los perfiles de composición química obtenidos tras la deposición PVD y el tratamiento térmico de estabilización llevados a cabo. Inicialmente se analizaron las capas de óxido de titanio depositadas sobre sustratos de latón cromado, en las que optimizó el espesor para el posterior estudio de sus propiedades ópticas mediante espectrofotometría UV-VIS:

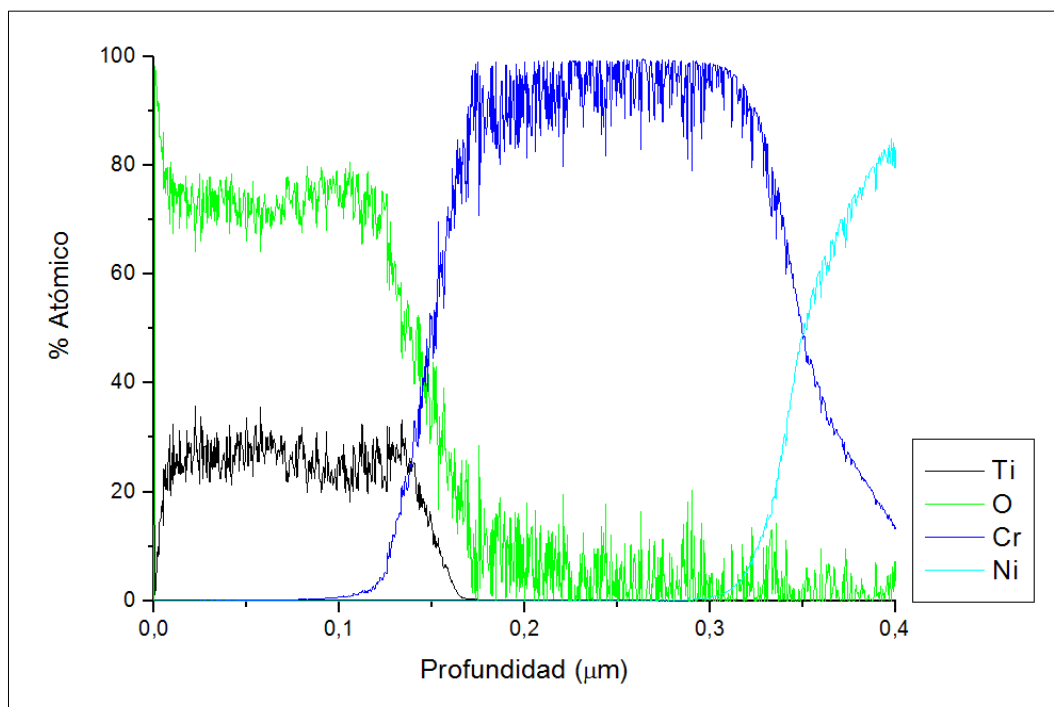


Figura 60: Perfil GD-OES de la muestra de referencia con capa de TiO_2 .

El perfil GD-OES presentado en la **Figura 60** muestra claramente una capa formada por oxígeno (~70 %) y titanio (~30 %) la cual se corresponde con el recubrimiento PVD de óxido de titanio, el espesor de esta capa es de aproximadamente 130-150 nm. Si se continúa profundizando en la muestra, se observa la presencia de una capa de cromo (Cr) con un espesor de 200 nm aproximadamente, se ha observado que el espesor de esta capa puede variar de unas muestras a otras. A continuación del cromo aparece otra capa de níquel, cuyo espesor total no se alcanza a medir en las condiciones de ensayo aplicadas. Habitualmente estos recubrimientos electrolíticos están formados por una de níquel de decenas de micras sobre las que se deposita otra capa de cromo. Ambas capas presentan una resistencia a la corrosión muy elevada, el recubrimiento de cromo además aporta a la pieza un acabado estético óptimo.

También se han realizado pruebas de deposición de capas de óxido de titanio de mayor espesor (entre 0,5 μm y 1 μm), para su utilización en aquellos estudios en los que el color de la muestra y sus propiedades ópticas en general no son parámetros relevantes. Los recubrimientos de TiO_2 de mayor espesor se depositaron sobre sustratos de acero inoxidable. En la **Figura 61**, se presenta a modo de ejemplo uno de los perfiles de composición química obtenidos mediante GD-OES: La imagen permite observar tanto la forma del perfil de composición química como los espesores que se alcanzan: 600-800 nm para la capa de óxido de titanio y alrededor de 150-250 nm en el caso de la capa de anclaje de titanio.

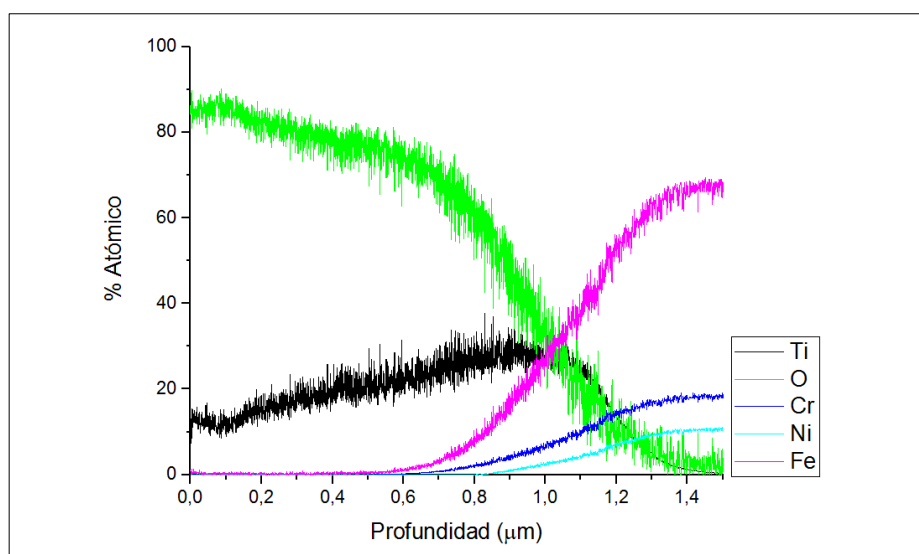


Figura 61: Perfil GD-OES de la muestra de referencia con capa de TiO_2 de mayor espesor.

6.1.2.- Difracción de rayos X (XRD)

El análisis de los recubrimientos de óxido de titanio mediante difracción de rayos X es fundamental a la hora de determinar las fases cristalinas presentes en la muestras de TiO_2 . Mediante XRD se analizó la estructura cristalina de las capas PVD antes y después de la aplicación del tratamiento térmico. Las medidas se realizaron utilizando la configuración de ángulo rasante (*Grazing Incidence Angle*) con un ángulo de incidencia de $\theta=1^\circ$, estas condiciones permiten maximizar la señal propia del TiO_2 así como reducir en gran medida el solapamiento de la señal de del sustrato.

Recubrimientos TiO_2 (PVD)

El estudio XRD de las capas de TiO_2 realizado antes del tratamiento térmico muestra que el óxido de titanio depositado por PVD se encuentra mayoritariamente en estado amorfo, aunque también se aprecia un ligero aumento de la intensidad de la señal en las posiciones de los picos predominantes de anatasa ($\theta=25,2^\circ$) y rutilo ($\theta=27,2^\circ$). Por otro lado, estos mismos resultados muestran la presencia de una serie de picos cuyas posiciones e intensidades se corresponden con el titanio. Este titanio puede proceder de microgotas de titanio que no han reaccionado en su totalidad con el oxígeno durante el proceso PVD [154].

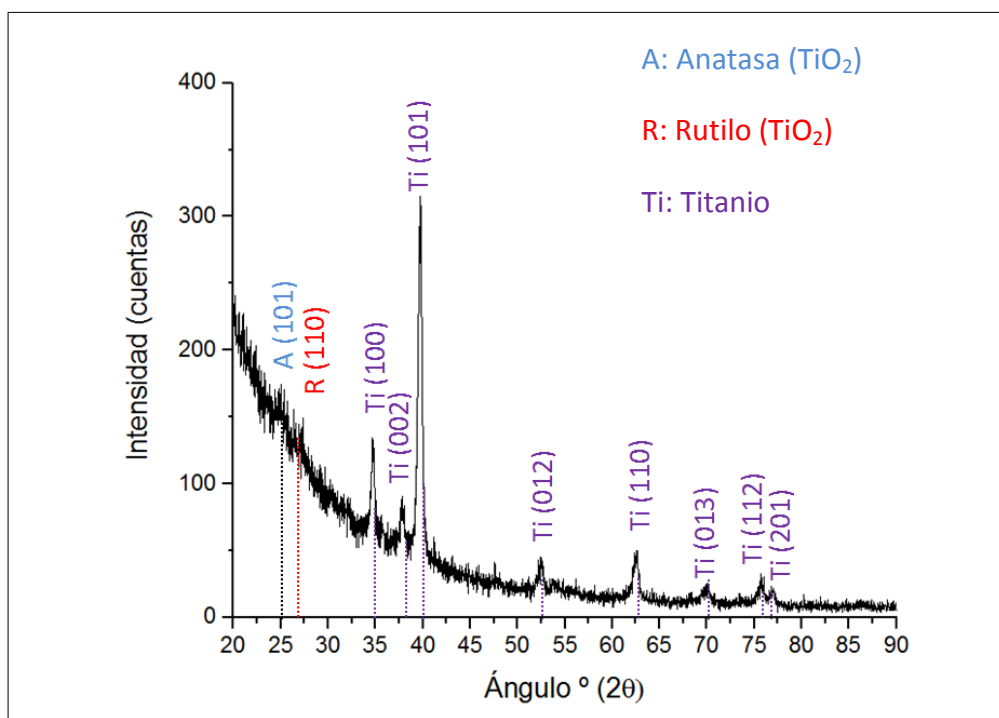


Figura 62: Patrón de difracción de rayos X de una muestra de TiO_2 (PVD) de referencia (GI-XRD).

Recubrimientos TiO_2 (PVD) + Tratamiento Térmico (400 °C – 3 horas)

A continuación, las muestras de óxido de titanio de referencia fueron tratadas térmicamente a 400 °C durante tres horas y se volvieron a analizar mediante de difracción de rayos X. En este caso y tal como se observa en la **Figura 63** los picos de la anatasa y del rutilo presentaron un aumento en intensidad, por lo que es posible inferir que el tratamiento térmico ha favorecido la cristalización del óxido de titanio. La intensidad relativa entre picos (anatasa y rutilo), es indicativa de que la fase cristalina predominante es la anatasa.

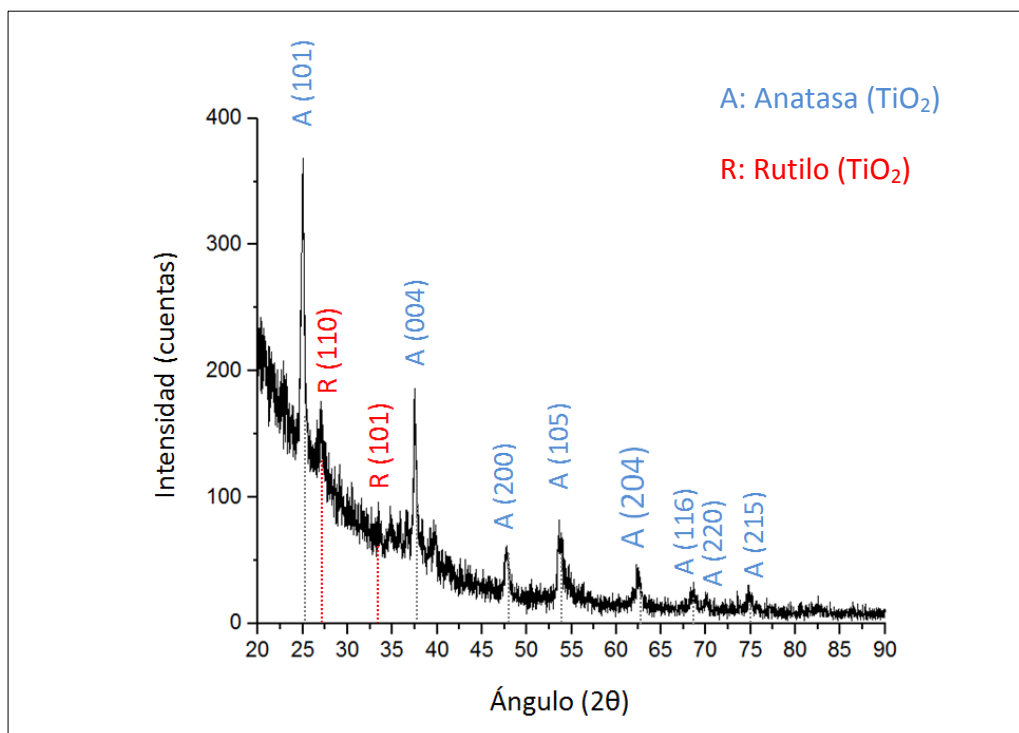


Figura 63: Patrón de difracción de rayos X de una muestra de TiO_2 (PVD) de referencia (GI-XRD), después de la aplicación del tratamiento térmico.

Por otro lado, los picos del titanio apenas son perceptibles, solamente se aprecia una pequeña señal en torno a $\theta=40,1^\circ$ coincidiendo con el pico de mayor intensidad del titanio. La desaparición de los picos de titanio puede atribuirse a la oxidación de las microgotas de titanio durante el tratamiento térmico.

En las muestras de óxido de titanio de referencia, la fase predominante es la anatasa, el rutilo aparece pero en menor concentración. Estos resultados demuestran que las

condiciones de deposición y el tratamiento térmico realizado permiten obtener recubrimientos de óxido de titanio de alta cristalinidad y ricos en fase anatasa que es la fase con mayor actividad fotocatalítica.

6.1.3.- Propiedades ópticas (UV-VIS)

La caracterización de las propiedades ópticas de los recubrimientos de óxido de titanio de referencia se realizó mediante espectrofotometría UV-VIS, en un rango de longitudes de onda que abarca desde el ultravioleta hasta el visible ($\lambda=200-800$ nm). El estudio de la reflectancia (R %) realizado permite también calcular de forma aproximada la absorbancia (A %). En el modelo utilizado se realiza la suposición de que no hay pérdidas de energía causadas por otros fenómenos distintos a la absorción. Por lo tanto, la luz que incide sobre la superficie de la capas de óxido de titanio es en parte reflejada, mientras que otra parte se transmite a través del recubrimiento PVD. Esta luz transmitida alcanzará la superficie de la capa de anclaje de titanio, donde una pequeña parte será absorbida y el resto se verá reflejada para continuar su camino a través de la capa de TiO_2 hasta alcanzar su límite exterior. La reflectancia será (R %) será la suma de la luz reflejada inicialmente por la superficie de la capa de óxido de titanio, y la luz transmitida a través de esta misma capa tras reflejarse en la capa de anclaje de titanio, tal como se ha ilustrado en la **Figura 64**.

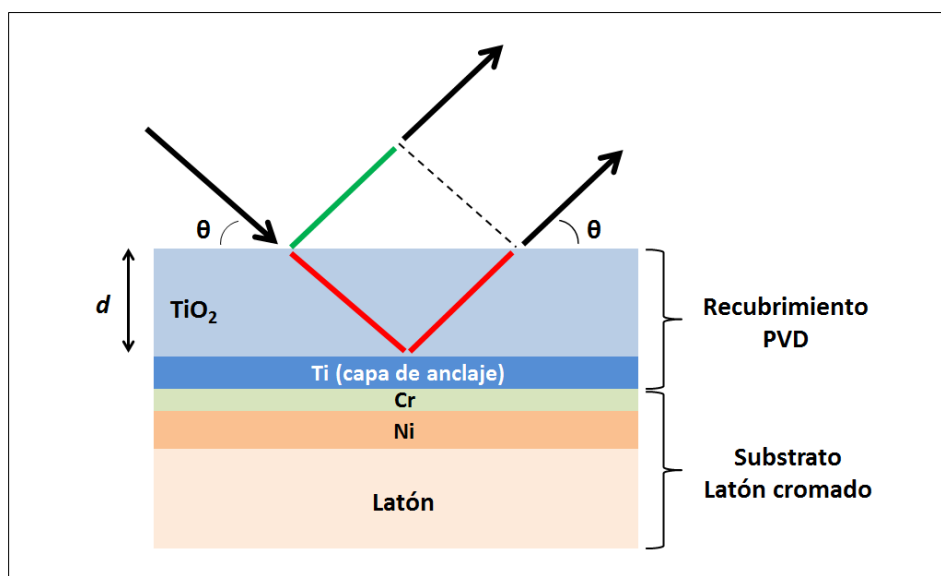


Figura 64: Incidencia de la luz sobre el conjunto recubrimiento-substrato.

Teniendo en cuenta este mecanismo de interacción de la luz con las muestras objeto de estudio, y que el recubrimiento está formado por una capa principal de TiO_2 y una capa de anclaje de titanio; se puede concluir que la composición química del sustrato (latón cromado, acero inoxidable o silicio) no tendrá influencia sobre la reflectancia de la luz en el conjunto recubrimiento-sustrato. Por el contrario, la rugosidad del sustrato sí será un factor a tener en cuenta, ya que si la rugosidad es elevada, esta puede replicarse en el recubrimiento bicapa (Ti-TiO_2) depositado sobre el sustrato, y afectar así a la reflectancia de la luz sobre el conjunto.

Las medidas de espectrofotometría realizadas sobre las muestras de referencia de óxido de titanio ofrecen dos patrones: el de reflectancia (R %) y su inverso, el patrón de absorbancia (A %).

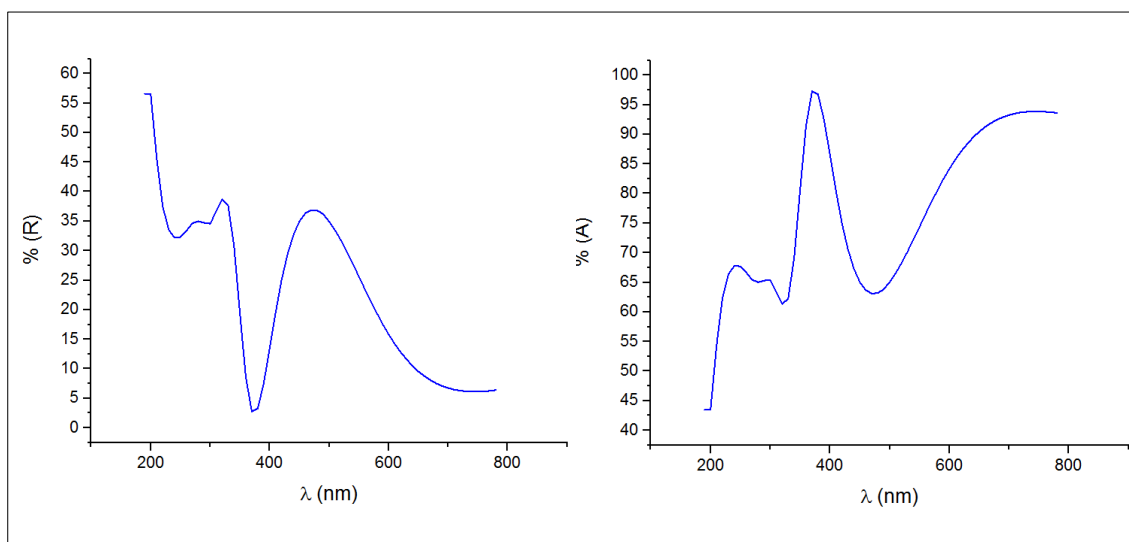


Figura 65: Curva de reflectancia R % (izquierda) y absorbancia A % (derecha) obtenidos para las muestras de TiO_2 de referencia.

Prestando atención al patrón de absorbancia, se puede observar que para las longitudes de onda del ultravioleta (< 400 nm) destaca la presencia de un pico de absorción que alcanza valores muy elevados. Este pico presenta un máximo en torno de 380 nm, lo cual se corresponde perfectamente con lo esperado para un óxido de titanio cristalino. Analizando estos mismos resultados pero a longitudes de onda mayores, entrando ya en el espectro visible, se observa un patrón de reflectancia (R %) que coincide con lo esperado para una muestra de color azul como la que se está

analizando. Se obtienen una reflectancia predominante en las longitudes de onda bajas ($\lambda=400-500$ nm), características de colores azules y morados, mientras que las longitudes de onda más elevadas ($\lambda=650-800$ nm) se registran valores inferiores en reflectancia (amarillo-rojo).

6.1.4.- Rugosidad superficial

El estudio realizado incluye la medición de la rugosidad de los substratos de latón cromado antes y después de la deposición de los recubrimientos de óxido de titanio sobre los mismos. Se pretende así conocer la contribución de cada una de las partes, substrato y recubrimiento PVD, a la rugosidad final del conjunto. Se realizaron un total de cinco medidas en diferentes zonas de la superficie de las muestras. A continuación se presenta una tabla que recopila los principales parámetros de rugosidad obtenidos (Ra, Rq, Rz y Rt) así como imágenes de la superficie de la muestra recogidas por el equipo de perfilometría interferométrica durante el análisis.

Tabla XXVIII: Rugosidad de substratos de latón antes y después de la deposición del recubrimiento PVD.

	Ra (nm)	Rq (nm)	Rz (μm)	Rt (μm)
Latón/Cr	30 \pm 6	54 \pm 20	1,029 \pm 0,115	2,142 \pm 0,355
Latón/Cr + TiO₂	34 \pm 6	67 \pm 21	1,741 \pm 0,188	3,079 \pm 0,412

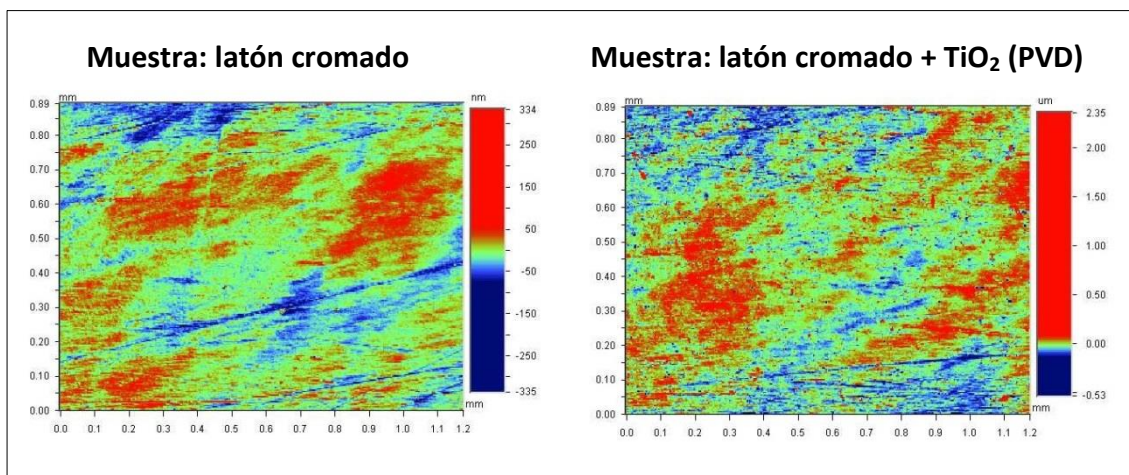


Figura 66: Topografía de la rugosidad de las muestras analizadas.

De los datos recopilados en la **Tabla XXVIII** se puede extraer que la deposición del recubrimiento parece aumentar ligeramente la rugosidad propia del sustrato de partida. Este cambio es especialmente visible en los parámetros Rz y Rt, lo cual es indicativo de la probable existencia de defectos puntuales. Los recubrimientos PVD depositados por arco catódico, a diferencia de los depositados por *magnetron sputtering*, habitualmente presentan defectos en forma de microgotas que pueden ser las causantes de este ligero aumento de la rugosidad superficial [154].

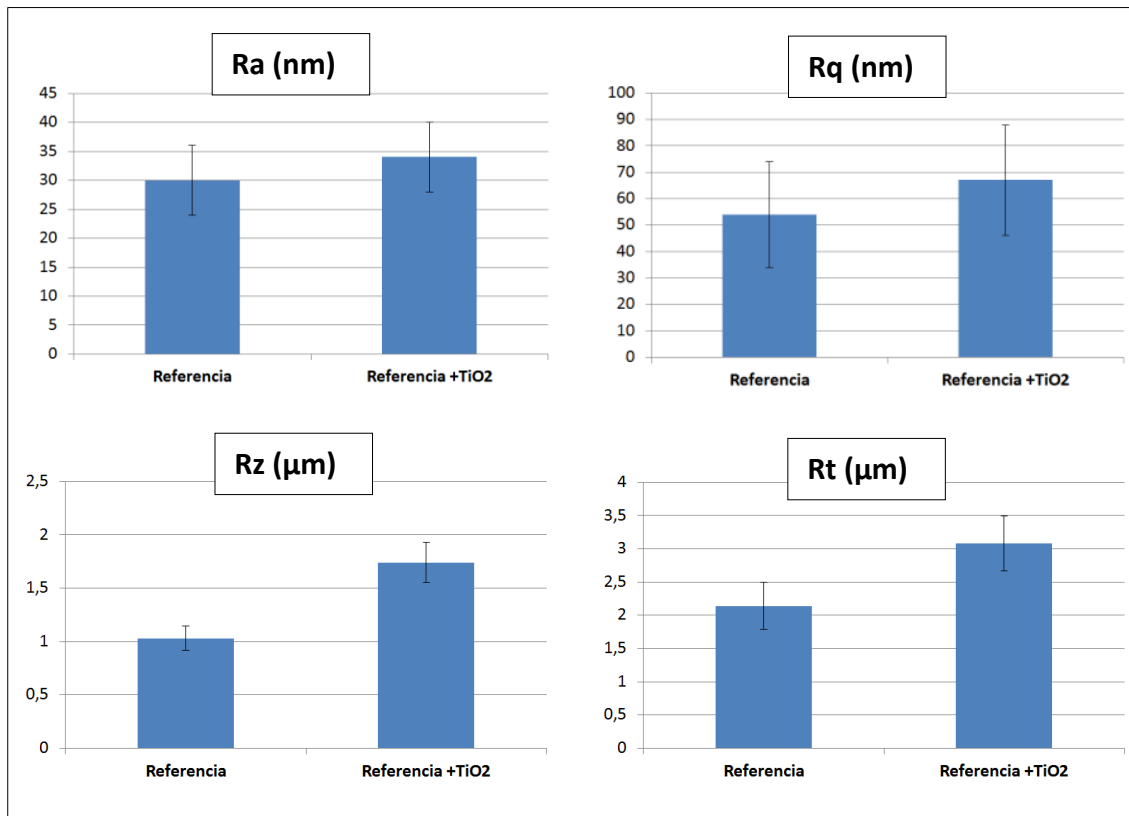


Figura 67: Comparativa de los parámetros de rugosidad.

Hay que destacar que los resultados obtenidos presentan grandes valores de desviación estándar, es indicativo de la existencia de cierta heterogeneidad en la rugosidad de las muestras. Este efecto se observa ya en las muestras de referencia (sustratos de latón cromado), por lo que parece evidente que los recubrimientos de PVD depositados, de alguna forma, están copiando la rugosidad del sustrato.

6.1.5.- Ángulo de contacto

Se midió el ángulo de contacto de la superficie de los substratos de referencia de latón cromado sin recubrir, y posteriormente se realizó una nueva medida sobre estas mismas muestras recubiertas con las capas de referencia de TiO₂. Los resultados obtenidos se presentan a continuación:

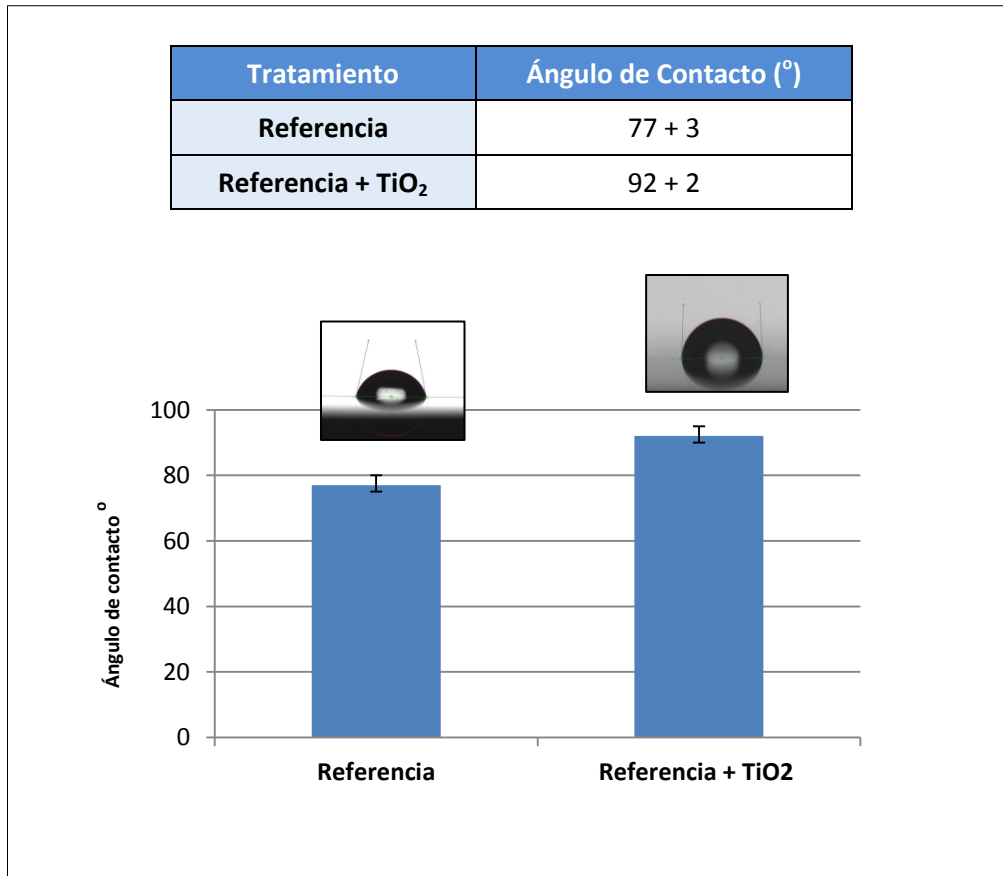


Figura 68: Variación del ángulo de contacto.

El ángulo de contacto del óxido de titanio depositado por PVD presenta valores ligeramente superiores a los del latón cromado de referencia.

6.2.- TRATAMIENTOS PRELIMINARES

Inmediatamente después de completar la caracterización de las capas de óxido de titanio de referencia se procedió a realizar los primeros tratamientos de implantación iónica de nitrógeno, siguiendo la secuencia que se muestra en la **Figura 69**.

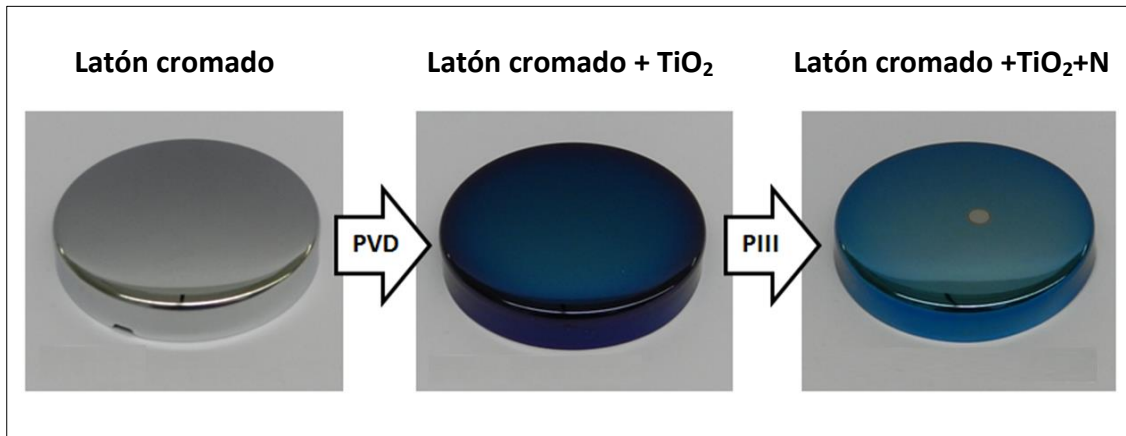


Figura 69: Secuencia de tratamientos llevada a cabo.

Mediante esta primera serie de tratamientos de implantación iónica de nitrógeno se pretende estudiar el efecto de dos de los principales parámetros de control del proceso, concretamente la temperatura y la energía de los iones (el voltaje), sobre las propiedades finales de las superficies implantadas. La caracterización de las muestras incluye ensayos de diferente naturaleza, que se pueden enmarcar en tres estudios diferentes:

- Estudio de la composición química: mediante GD-OES se estudiaron los perfiles la composición química de las muestras antes y después de realizar los procesos de implantación iónica de nitrógeno mediante PIII, realizándose una comparativa entre los perfiles obtenidos.
- Estudio de las propiedades ópticas del TiO₂ de partida: se realizó un estudio de la reflectancia de las muestras mediante espectrofotometría UV-VIS ($\lambda=200-800$ nm).
- Estudio de las propiedades superficiales del TiO₂: se ha estudiado la forma en la que la implantación iónica afecta a la rugosidad y al ángulo de contacto de las superficies de óxido de titanio, ya que éstos pueden afectar tanto a las

propiedades fotocatalíticas finales del material como al efecto antibacteriano de éste [155], [156].

6.2.1.- Parámetros del proceso

Se pretende por lo tanto optimizar dos de los parámetros de control (temperatura y voltaje) del proceso de implantación iónica manteniendo la dosis lo más constante posible. Teniendo en cuenta el rango de energías en el que el implantador utilizado permite trabajar (10-40 keV) y los resultados de las simulaciones de SRIM realizadas, se decidió comenzar a trabajar a voltajes de 10, 15 y 20 keV. En esta misma serie también se estudió el efecto de la temperatura, para lo cual se realizaron pruebas a 200 °C, 250 °C y 300 °C, para un total de 9 tratamientos (A-I).

Tabla XXIX: Tratamientos A-I.

	A	B	C	D	E	F	G	H	I
V (keV)	10	10	10	15	15	15	20	20	20
T (°C)	200	250	300	200	250	300	200	250	300

Los parámetros de cada uno de estos procesos de implantación se han recopilado en sendas tablas (**Tablas XXX y XXXI**). Cada uno de los procesos de implantación iónica por inmersión en plasma llevados a cabo consta de dos fases: la fase de calentamiento (bombardeo con iones de argón), y la fase de implantación iónica de nitrógeno. En el caso de la fase de calentamiento, se definen solamente tres procesos diferentes, ya que se ha trabajado a tres temperaturas: 200 °C (procesos A, D, G); 250 °C (B, E, H) y 300 °C (C, F, I).

Tabla XXX: Parámetros de la fase de calentamiento realizada con argón.

Proceso	Parámetros de control			Parámetros secundarios					
	T (°C)	Voltaje (kV)	Dosis estimada (ion/cm ²)	Fuente de RF				Tiempo (s)	Presión (mbar)
Potencia (W)	Pulso (μs)	F _{promedio} (Hz)	D.C.						
A, D, G	200	20	2,0 x 10 ¹⁶	250	15	800	0,988	720	~8x10 ⁻³
B, E, H	250	20	2,7 x 10 ¹⁶	250	15	800	0,988	840	~8x10 ⁻³
C, F, I	300	20	3,8 x 10 ¹⁶	250	15	800	0,988	1080	~8x10 ⁻³

Tabla XXXI: Parámetros de la fase de implantación iónica de nitrógeno.

Proceso	Parámetros de control			Parámetros secundarios					
	T (°C)	Voltaje (kV)	Dosis estimada (ion/cm ²)	Fuente de RF				Tiempo (s)	Presión (mbar)
Potencia (W)	Pulso (μs)	F _{promedio} (Hz)	D.C.						
A	200	10	2,3 x 10 ¹⁶	250	15	610	0,991	1572	~8 x 10 ⁻³
B	250	10	2,9 x 10 ¹⁶	250	15	960	0,986	1002	~8 x 10 ⁻³
C	300	10	4,9 x 10 ¹⁶	250	15	1600	0,976	600	~8 x 10 ⁻³
D	200	15	1,1 x 10 ¹⁶	250	15	225	0,997	4266	~8 x 10 ⁻³
E	250	15	2,6 x 10 ¹⁶	250	15	540	0,992	1776	~8 x 10 ⁻³
F	300	15	3,6 x 10 ¹⁶	250	15	775	0,988	1236	~8 x 10 ⁻³
G	200	20	1,0 x 10 ¹⁶	250	15	145	0,998	6618	~8 x 10 ⁻³
H	250	20	1,9 x 10 ¹⁶	250	15	290	0,996	3312	~8 x 10 ⁻³
I	300	20	3,0 x 10 ¹⁶	250	15	420	0,994	2286	~8 x 10 ⁻³

Para cada uno de los procesos descritos (A-I), los tratamientos de implantación se realizaron utilizando un porta-muestras o *holder* de (\varnothing : 9cm), sobre el que se colocaron los substratos que se describen en la **Tabla XXXII**.

Tabla XXXII: Substratos seleccionados para el estudio de optimización de tratamientos PIII.

SUBSTRATO	FOTOGRAFÍA	GEOMETRÍA	CARACTERIZACIÓN
Acero inoxidable (304)		Diámetro: 30mm Área: 707mm ²	GD-OES Ángulo de contacto (27 muestras: 18 para GD-OES y 9 para ángulo de contacto)
Silicio (Obleas)		Geometría irregular ya que se trata de secciones extraídas de obleas Área: ~650mm ²	XRD (18 muestras)
Latón cromado		Diámetro: 50mm Área: 1963mm ²	UV-VIS Rugosidad (18 muestras)

6.2.2.- Composición química (GD-OES)

Mediante GD-OES se obtuvieron los perfiles de composición química en profundidad de las muestras tras la aplicación de los procesos de implantación iónica de nitrógeno (serie A-I). En todos los casos, y para un mismo voltaje, se observa cierta reducción del espesor del recubrimiento de óxido de titanio conforme se aumenta la temperatura del proceso. La explicación a este fenómeno se encuentra en la fase de calentamiento realizada mediante bombardeo con argón. Tal como se indica en el apartado 5.1.1.- *Simulaciones de implantación de argón (10, 20, 30 y 40 keV)*, el bombardeo con iones de argón acarrea un alto grado de *sputtering*, lo cual provoca una reducción del espesor del recubrimiento de partida. Al disminuir la capa de óxido de titanio, los iones

implantados se toparán con la capa de anclaje de titanio y a continuación con la capa de cromo electrolítico del substrato donde la tendencia a la implantación de nitrógeno se ve frenada a causa de su mayor densidad. Consecuentemente, el espesor máximo de implantación del nitrógeno se ve limitado por el espesor de la capa de óxido de titanio, que a su vez depende del tiempo de bombardeo iónico en la fase de calentamiento (temperaturas elevadas requieren mayores tiempos de bombardeo).

Tratamientos A, B y C

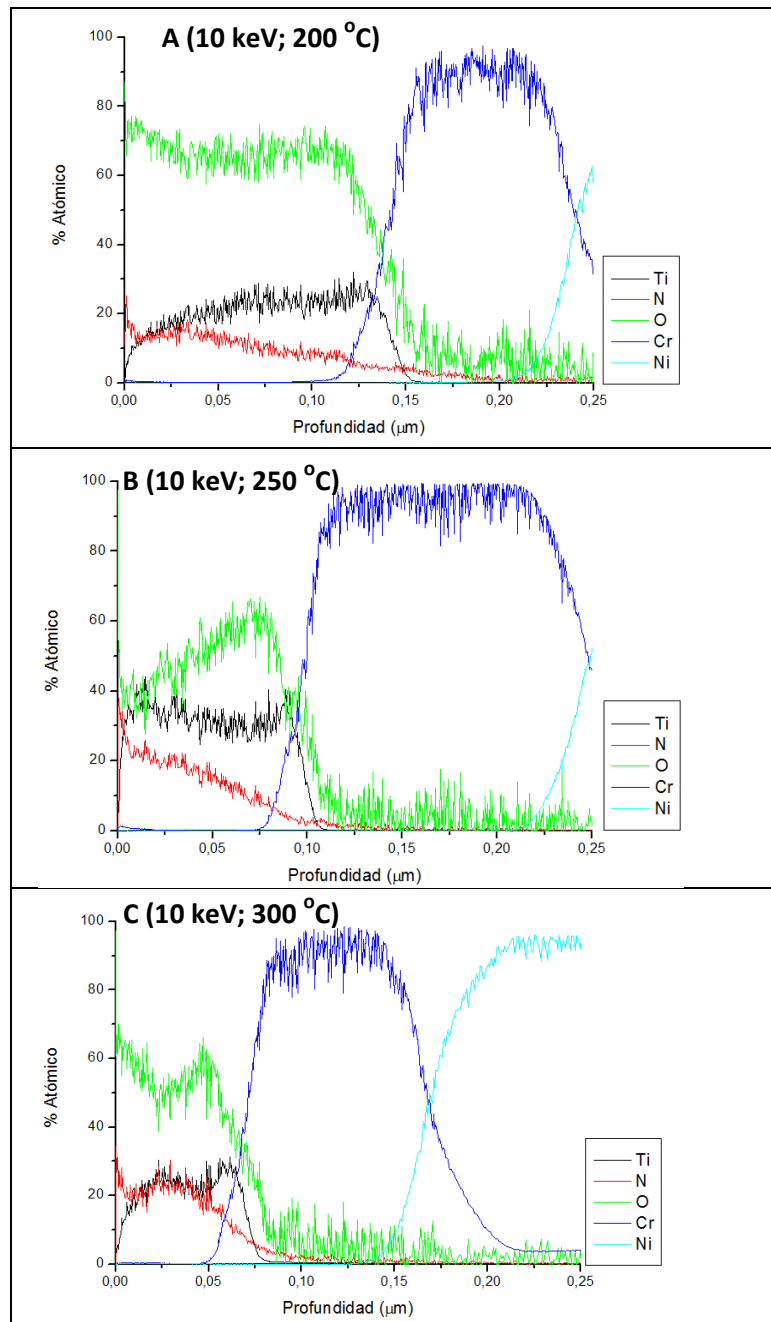


Figura 70: Perfiles de composición GD-OES, muestras A, B y C.

Tratamientos D, E y F

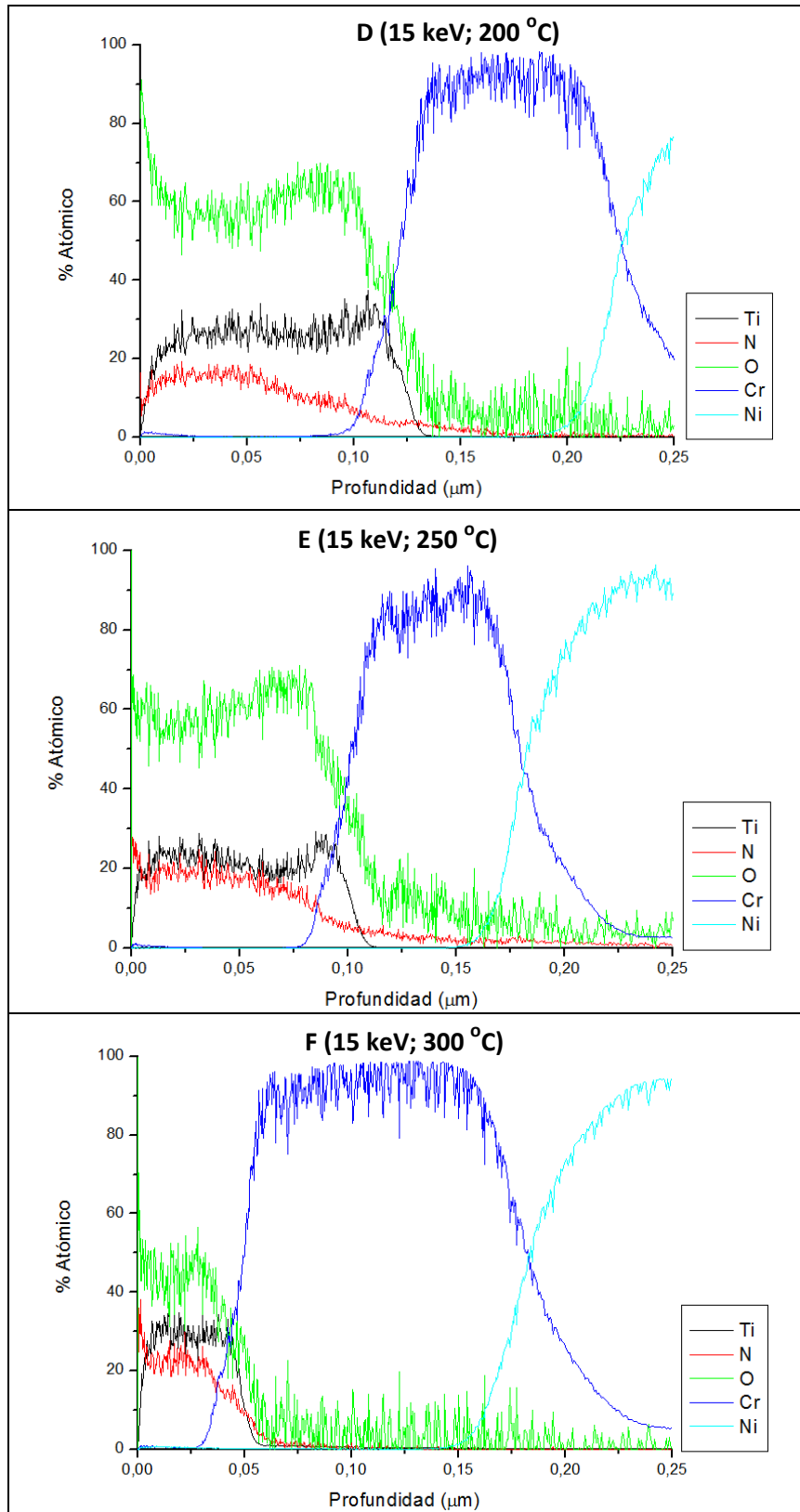


Figura 71: Perfiles de composición GD-OES, muestras D, E y F.

Tratamientos G, H y I

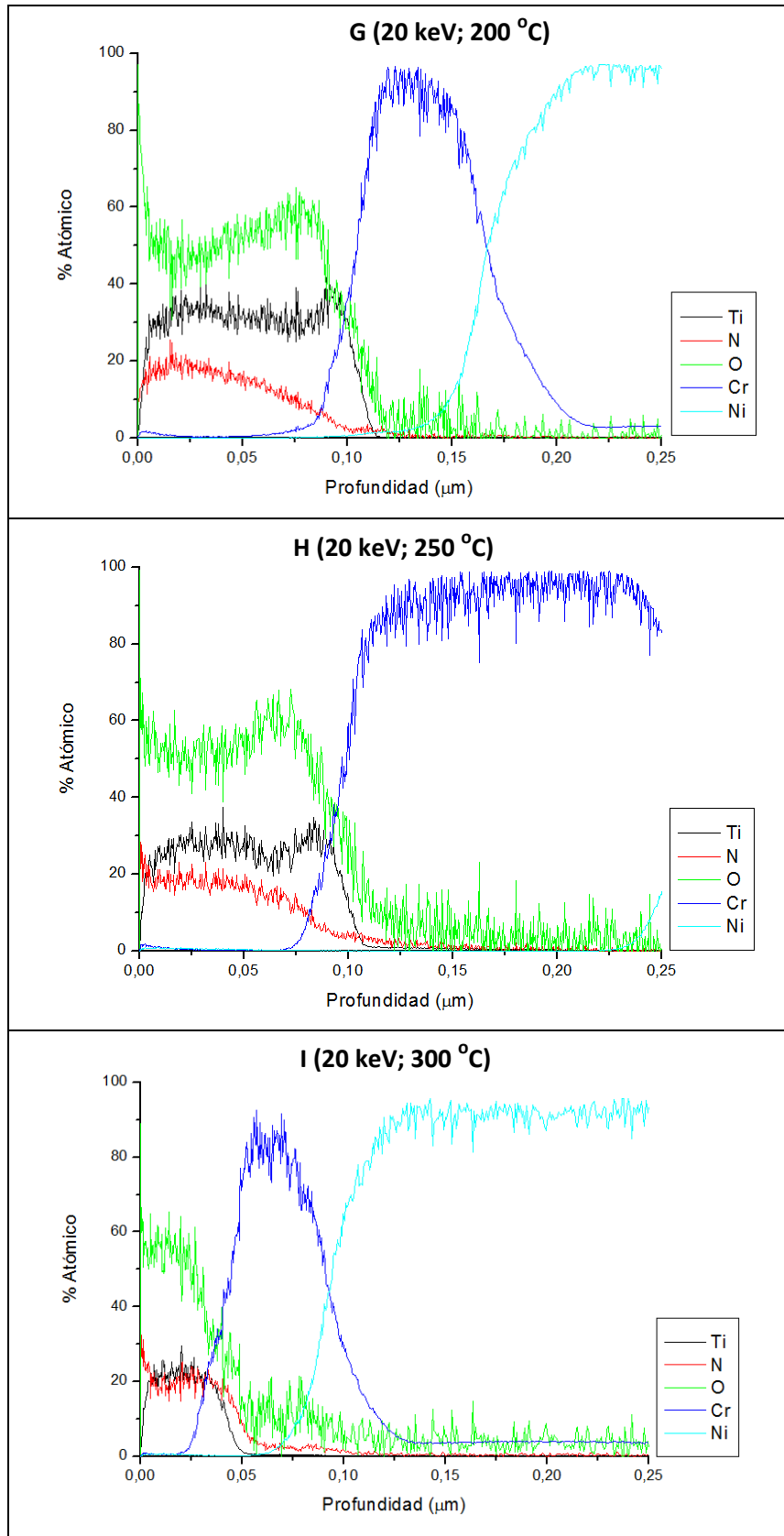
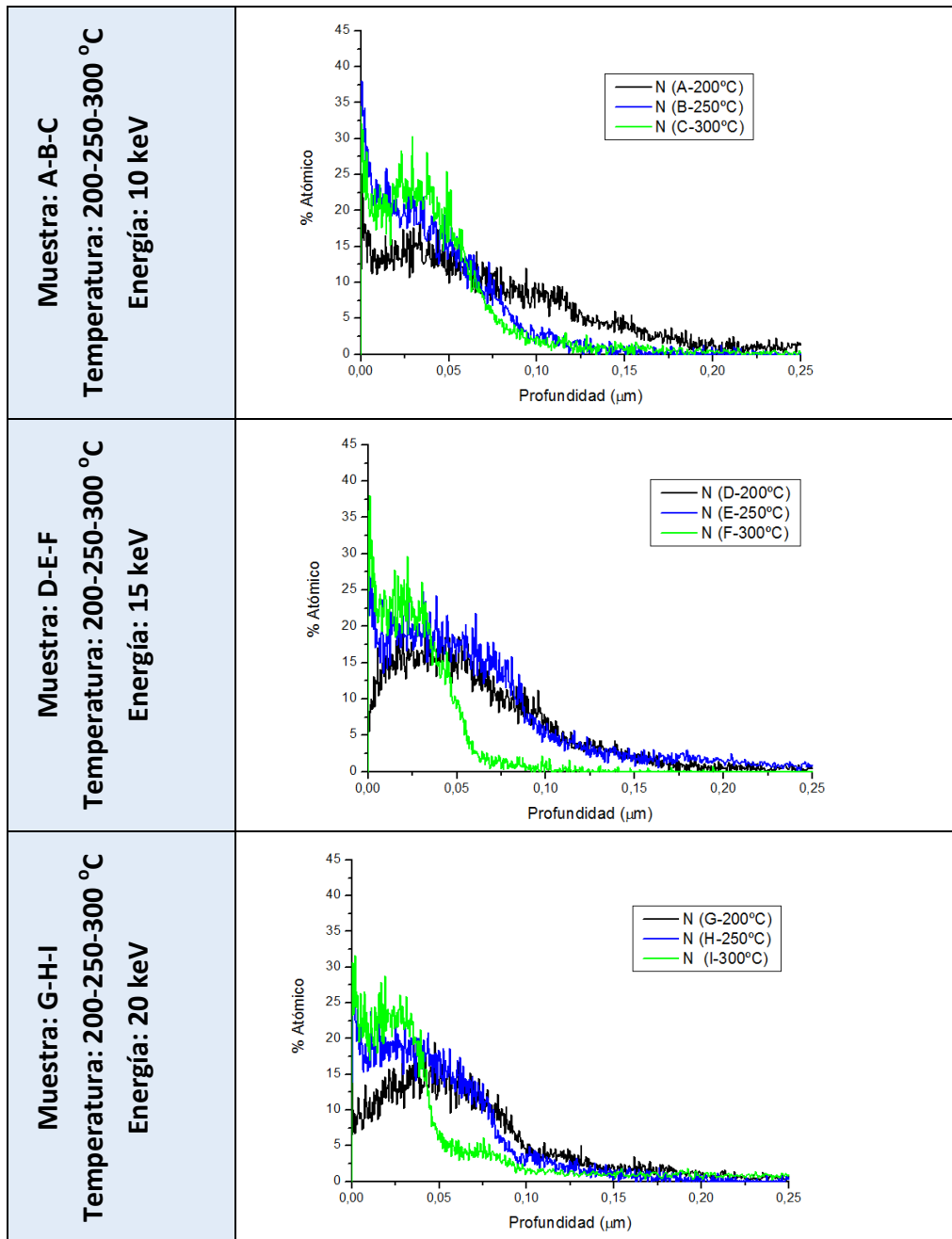


Figura 72: Perfiles de composición GD-OES, muestras G, H e I.

A continuación se han representado por separado los perfiles de nitrógeno en tres bloques, agrupando los tratamientos realizados a una misma energía. De esta forma se puede observar mejor el efecto de reducción del espesor de implantación en función de la temperatura. Tal como se ha explicado, este efecto está causado por la reducción del espesor de la propia capa de TiO₂ debido al *sputtering* de la fase de calentamiento.

Tabla XXXIII: Comparativa de perfiles de implantación de nitrógeno en función de la temperatura.



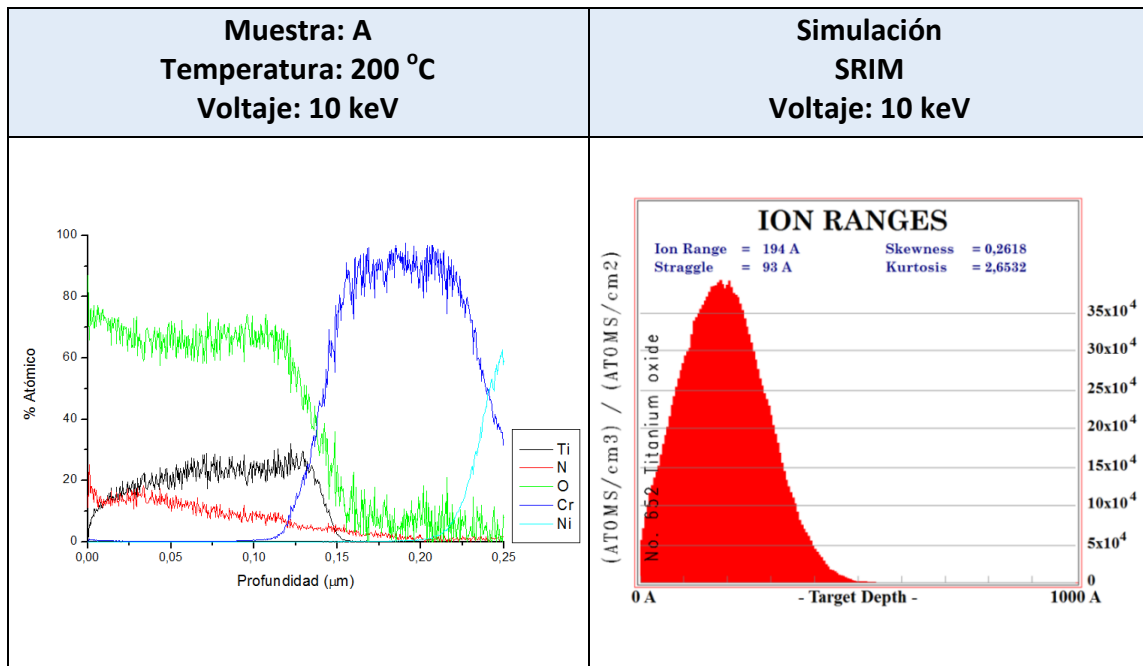
De la misma forma y para observar el efecto del voltaje sobre los perfiles de implantación del nitrógeno, se han representado los resultados obtenidos manteniendo en este caso la temperatura constante:

Tabla XXXIV: Comparativa de perfiles de implantación de nitrógeno en función del voltaje.

<p>Muestra: A-D-G Temperatura: 200 °C Energía: 10-15-20 keV</p>	
<p>Muestra: B-E-H Temperatura: 250 °C Energía: 10-15-20 keV</p>	
<p>Muestra: C-F-I Temperatura: 300 °C Energía: 10-15-20 keV</p>	

En este caso, y tal como se puede observar en la **Tabla XXXIV**, para cada una de las temperaturas estudiadas (200 °C, 250 °C y 300 °C), la modificación de la energía de implantación no parece afectar de forma significativa al perfil de implantación del nitrógeno. Por otro lado, se han comparado los perfiles de implantación de nitrógeno medidos por GD-OES con lo previsto según las simulaciones realizadas, aunque se debe tener en cuenta que las simulaciones SRIM no introducen el factor de la temperatura.

Tabla XXXV: Comparativa entre perfiles GD-OES y simulación SRIM (muestras A-10keV-200 °C).



Los perfiles de implantación obtenidos por GD-OES presentan un máximo que se corresponde con concentraciones de nitrógeno de entre el 18 % y el 25 %. Este valor máximo aparece en los primeros nanómetros de la muestra (en torno a 10-30 nm de profundidad inmediatamente bajo la superficie), lo cual se correlaciona bien con los observado en las simulaciones SRIM.

6.2.3.- Propiedades Ópticas (UV-VIS)

Mediante espectrofotometría UV-VIS se ha comparado la absorbancia (A %) que ofrecen las capas de TiO₂ de referencia con esas mismas capas una vez realizado el

tratamiento de implantación iónica de nitrógeno. A continuación se presentan las gráficas comparativas para cada uno de los tratamientos de implantación A-I:

Tabla XXXVI: curvas de absorbancia UV-VIS de las muestras A-B-C.

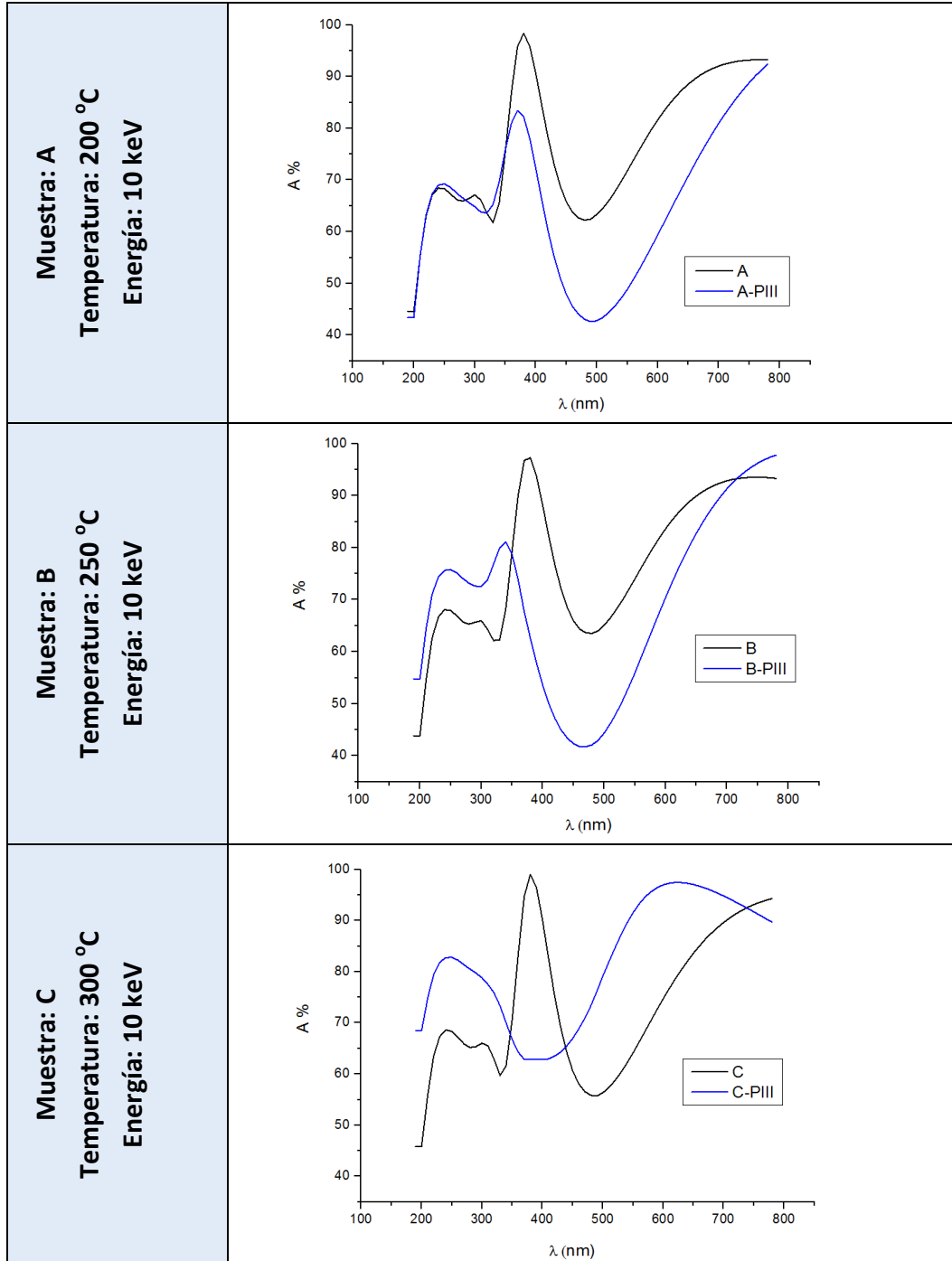


Tabla XXXVII: curvas de absorbancia UV-VIS de las muestras D-E-F.

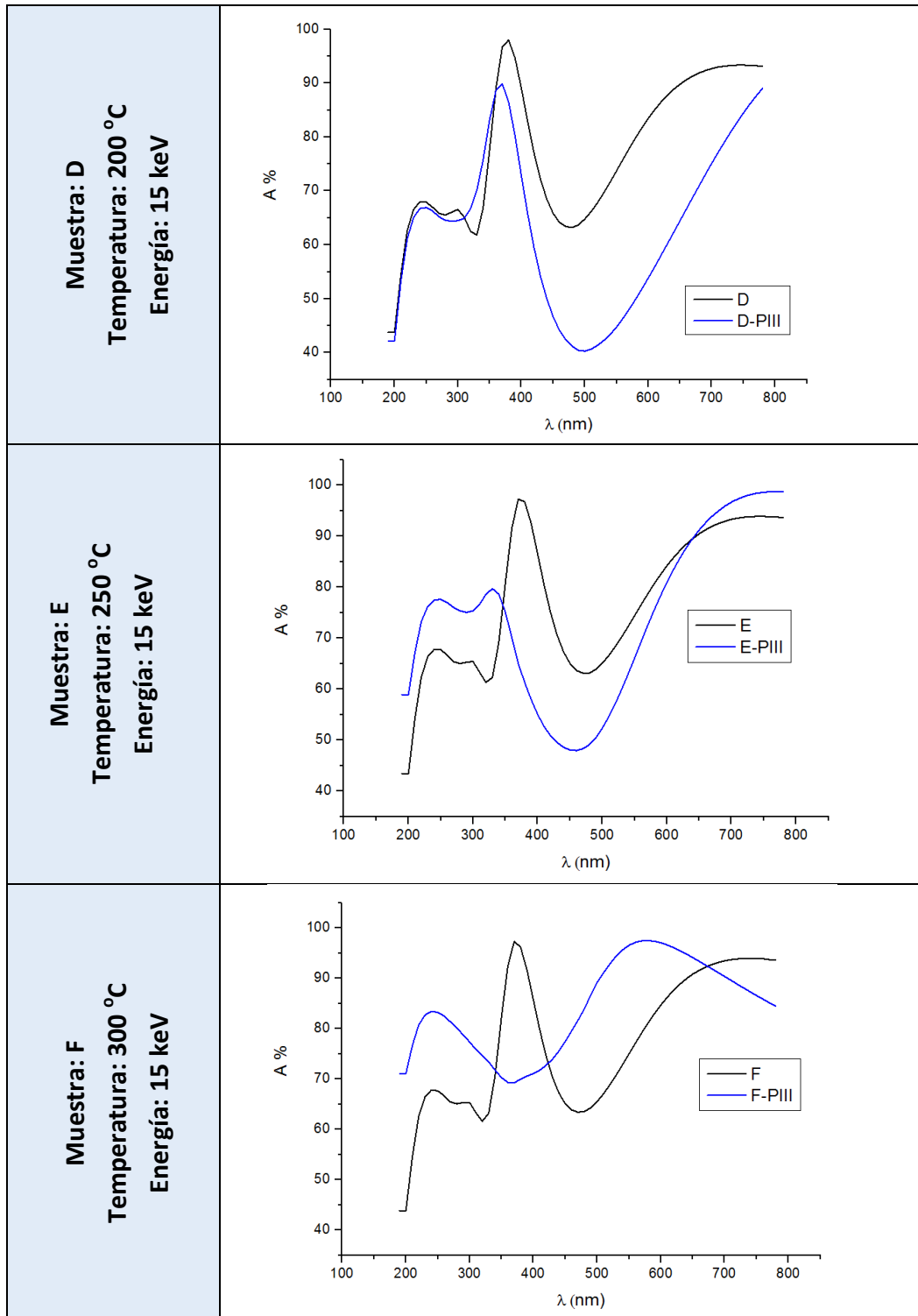
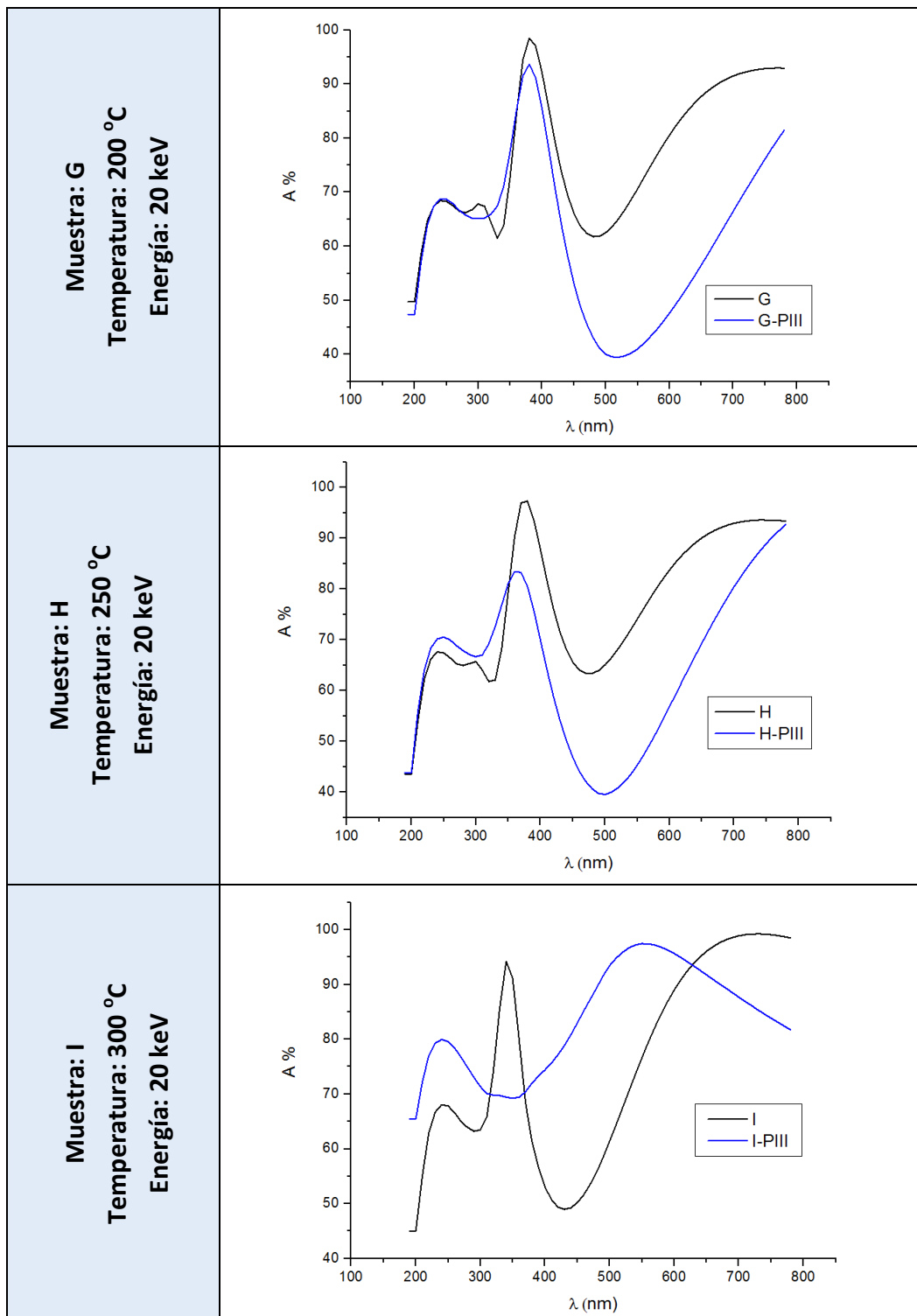


Tabla XXXVIII: curvas de absorbancia UV-VIS de las muestras G-H-I.



Atendiendo al patrón de absorción del óxido de titanio en las diferentes gráficas, se aprecia la presencia de un máximo en torno a $\lambda=350-380$ nm. Éste es el pico que correspondiente a la absorción que da lugar al efecto fotocatalítico en el óxido de titanio, concretamente $\lambda\sim 380$ nm para la anatasa y $\lambda\sim 410$ nm en el caso del rutilo [37], [51], [54]. Si analizamos la zona del espectro visible, entre 400 y 800 nm, estas mismas muestras presentan un patrón de absorción/reflexión que da como resultante el color azul provocado por efecto de interferometría de la luz.

Analizando los resultados de espectrofotometría de las mismas muestras de óxido de titanio tras los procesos de implantación iónica, se observa que la temperatura de tratamiento afecta de forma significativa a las propiedades de reflectancia/absorbancia de la superficie. Al aumentar la temperatura se producen cambios en el pico de absorción del TiO₂, y también en el espectro visible ($\lambda=400-800$ nm). De esta forma, y prestando atención a los resultados obtenidos para la muestra tratada a la mayor de las temperaturas (300 °C), se pueden observar los cambios más significativos en el patrón de absorción:

- La absorbancia de longitudes de onda hasta 320-340 nm aumenta respecto a la muestra sin tratar.
- Desaparece el pico de absorbancia presente en torno a $\lambda=350-380$ nm en la muestra sin tratar.
- Aproximadamente entre $\lambda=400$ y 700 nm la absorbancia vuelve a ser mayor en la muestra tratada por PIII. Este aumento de absorbancia no necesariamente va ligado a una activación del efecto fotocatalítico en el espectro visible, ya que hay que tener en cuenta la probable variación del espesor entre muestras. Pese a que las muestras de referencia tienen espesores idénticos, la fase de calentamiento realizada mediante bombardeo con argón provoca fenómenos de *sputtering* que alteran el espesor de las capas, tal se ha visto en el apartado anterior. Los procesos realizados a temperaturas más elevadas son los que mayor tiempo de calentamiento requieren y, por lo tanto, son los que conllevan un mayor adelgazamiento de capa. Por ello, solamente con esta información no es posible saber si el hecho de que haya aumentado la absorción de luz en la zona visible se

traduce en una ampliación del efecto fotocatalítico o solamente está causada por la pérdida de espesor del recubrimiento.

El voltaje aplicado a la muestra no parece afectar de forma significativa el espectro UV-VIS obtenido, al menos en el rango de valores seleccionado para este estudio

6.2.4.- Rugosidad superficial

Mediante perfilometría interferométrica se estudió la rugosidad de las superficies de los recubrimientos de TiO₂ (muestras A-I), antes y después de llevar a cabo los tratamientos de implantación iónica. El objetivo de la realización de estas medidas es conocer en qué grado afectan los procesos PIII a la rugosidad superficial propia de las capas de óxido de titanio.

Tabla XXXIX: Parámetros de rugosidad de las muestras A-I antes y después de la implantación.

Muestra	Tratamiento	Ra (nm)	Rq (nm)	Rz (μm)	Rt (μm)
A	TiO ₂	34 ± 3	43 ± 5	0,768 ± 0,190	1,484 ± 0,84
	PIII (10 KeV-200 °C)	34 ± 5	45 ± 6	0,651 ± 0,085	0,528 ± 0,488
B	TiO ₂	51 ± 6	66 ± 7	0,556 ± 0,042	0,705 ± 0,062
	PIII (10 KeV-250 °C)	45 ± 6	59 ± 10	0,613 ± 0,085	1,115 ± 0,345
C	TiO ₂	45 ± 5	59 ± 7	0,7 ± 0,139	0,917 ± 0,163
	PIII (10 KeV-300 °C)	43 ± 7	57 ± 8	0,708 ± 0,128	0,970 ± 0,14
D	TiO ₂	43 ± 8	55 ± 11	0,695 ± 0,208	1,251 ± 0,553
	PIII (15 KeV-200 °C)	43 ± 8	51 ± 6	0,686 ± 0,083	1,211 ± 0,275
E	TiO ₂	33 ± 11	43 ± 12	0,571 ± 0,087	0,887 ± 0,079
	PIII (15 KeV-250 °C)	36 ± 5	52 ± 10	0,81 ± 0,204	1,317 ± 0,516
F	TiO ₂	38 ± 7	49 ± 9	0,443 ± 0,063	0,779 ± 0,171
	PIII (15 KeV-300 °C)	39 ± 7	55 ± 6	0,568 ± 0,132	0,982 ± 0,131
G	TiO ₂	41 ± 8	52 ± 9	0,448 ± 0,072	0,801 ± 0,578
	PIII (20 KeV-200 °C)	35 ± 4	47 ± 5	0,674 ± 0,084	1,378 ± 0,266
H	TiO ₂	31 ± 10	40 ± 12	0,552 ± 0,144	0,868 ± 0,244
	PIII (20 KeV-250 °C)	32 ± 8	42 ± 9	0,429 ± 0,132	0,857 ± 0,213
I	TiO ₂	32 ± 4	42 ± 6	0,486 ± 0,08	0,747 ± 0,178
	PIII (20 KeV-300 °C)	33 ± 6	50 ± 8	0,760 ± 0,082	1,174 ± 0,218

La representación de estos mismos parámetros de forma gráfica permite estudiar mejor la presencia de posibles tendencias en cuanto al aumento o a la reducción de la rugosidad superficial en alguno de los parámetros objeto de análisis (Ra, Rq, Rz y Rt).

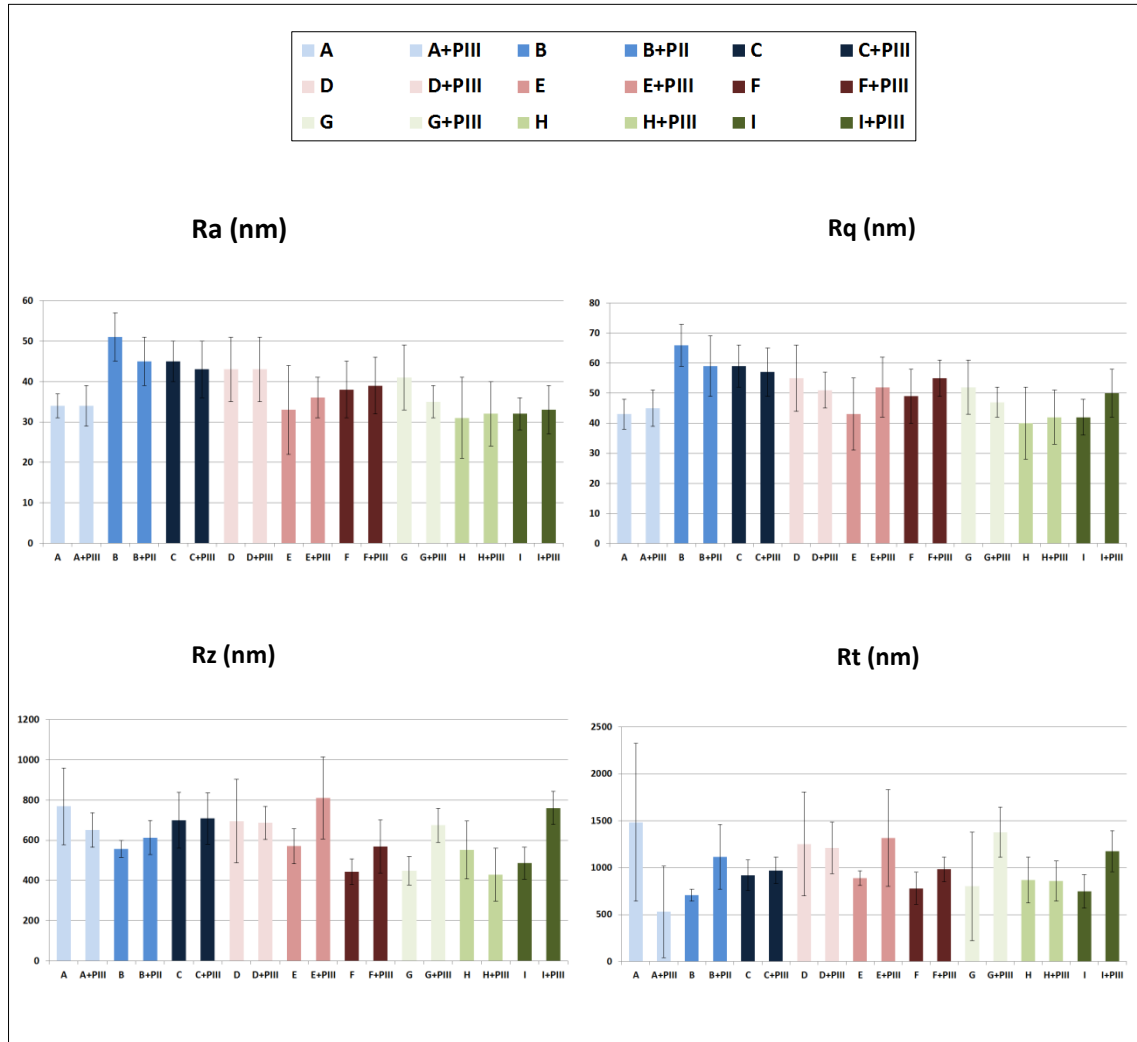


Figura 74: Ra, Rq, Rz y Rt de las muestras A-I antes y después de la implantación de nitrógeno.

La topografía superficial del óxido de titanio depositado sobre los substratos de latón cromado se caracteriza por presentar una rugosidad baja, con valores de Ra de entre 30 y 50 nm. En general los recubrimientos PVD presentan valores de rugosidad incluso inferiores. Sin embargo es importante tener en cuenta que este tipo de capas tienden a copiar la rugosidad propia de la superficie del substrato sobre el que son depositados, que en este caso es latón cromado electrolíticamente. La rugosidad media (Ra) de este substrato es de 30 ± 8 nm, tal como hemos observado anteriormente en el apartado 6.1.4.- *Rugosidad superficial*. Esta es la causa de que se

registre cierto grado de desviación en la rugosidad de los recubrimientos de óxido de titanio.

Por otro lado, y a la vista de los resultados de perfilometría interferométrica, se puede concluir que la rugosidad de los recubrimientos de óxido de titanio de referencia no se ha visto modificada de forma significativa a causa de los tratamientos de implantación iónica. En algunos casos se observan ligeros aumentos de la rugosidad y en otros casos ligeras disminuciones, pero estos cambios no son significativos ya que la desviación de las medidas es demasiado elevada, y se asocian a la heterogeneidad de la rugosidad previa del sustrato.

6.2.5.- Ángulo de contacto

Se ha estudiado de qué manera afecta el tratamiento de implantación iónica al ángulo de contacto, para lo cual se han llevado a cabo medidas sobre las muestras recubiertas con recubrimientos de TiO_2 de la serie de tratamientos A-I, antes y después del tratamiento PIII. Los resultados se presentan en las **Tablas XL y XLI** que se presentan a continuación, y de forma gráfica en la **Figura 75**.

Tabla XL: Resultados del estudio de ángulo de contacto, muestras A-B-C.

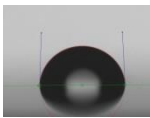
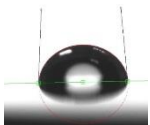
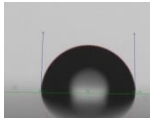
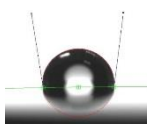
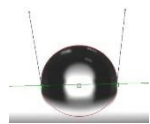
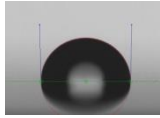
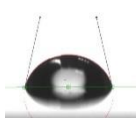
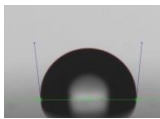
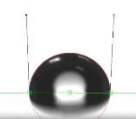

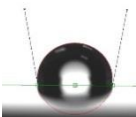
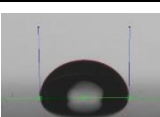
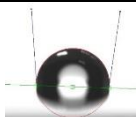

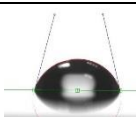
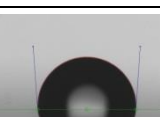
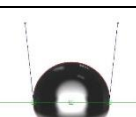
Muestras	Ángulo de Contacto (°)			
	TiO_2		$\text{TiO}_2 + \text{N}$	
A	88 ± 2		85 ± 2	
B	91 ± 3		97 ± 1	
C	93 ± 2		100 ± 1	

Tabla XLI: Resultados del estudio de ángulo de contacto, muestras G-H-I.

Muestras	Ángulo de Contacto (°)			
	TiO ₂		TiO ₂ + N	
D	92 ± 3		80 ± 2	
E	100 ± 2		92 ± 1	
F	99 ± 1		100 ± 1	
G	96 ± 2		95 ± 3	
H	98 ± 2		76 ± 2	
I	98 ± 2		97 ± 2	

En general no se aprecia una tendencia clara de modificación del ángulo de contacto provocada por los tratamientos PIII, las variaciones en el ángulo de contacto han sido poco significativas. Además se debe tener en cuenta la presencia de un cierto grado de heterogeneidad en el ángulo de contacto de las capas de TiO₂ antes de la implantación iónica, con valores que van desde los (88° ± 2°) de la muestra A, hasta los (100° ± 2°) en la muestra E. Teniendo en cuenta que la composición y estructura cristalina de las muestras de referencia es homogénea, cabría achacar esta variabilidad a que, como hemos visto en el apartado anterior, la rugosidad de los substratos de latón cromado de partida es muy heterogénea. Esta rugosidad se transmite a la superficie de las capas de PVD, este efecto sumado a la rugosidad aportada por las microgotas, afectará al ángulo de contacto antes y también después de la aplicación de los tratamientos de implantación iónica.

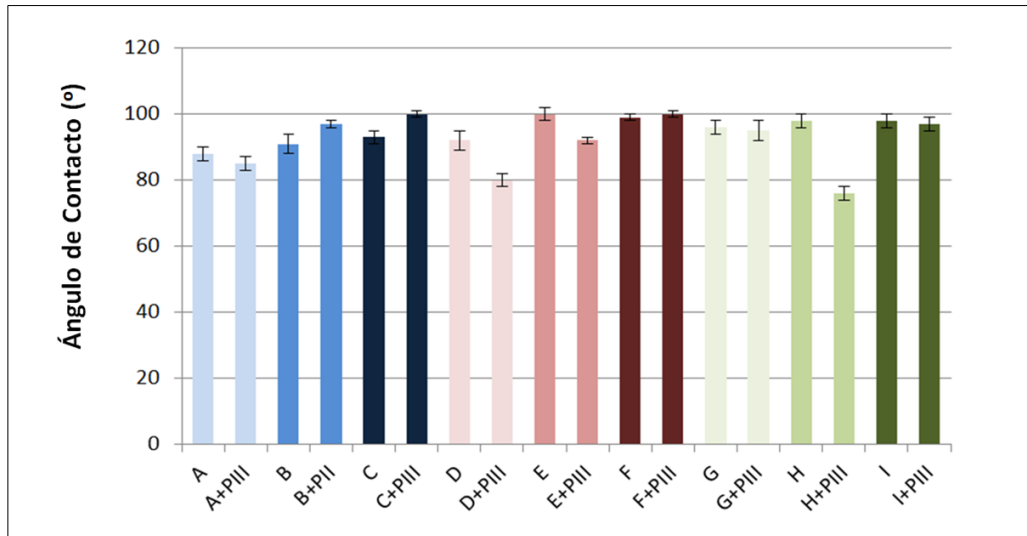


Figura 75: Comparación gráfica de ángulo de contacto antes y después del tratamiento de implantación.

6.3.- OPTIMIZACIÓN DE LOS TRATAMIENTOS DE IMPLANTACIÓN IÓNICA

Tras analizar exhaustivamente los resultados del estudio de tratamientos preliminares del apartado anterior (*apartado 6.4.- DISCUSIÓN*), se decidió realizar una nueva serie de tratamientos, todos ellos a 20 keV y temperaturas ligeramente más elevadas, entre 250 °C y 350 °C (**Tabla XLII**).

Tabla XLII: Tratamientos J-K-L.

	J	K	L
E (keV)	20	20	20
T (°C)	250	300	350

6.3.1.- Parámetros del proceso

A continuación se detallan los parámetros de los procesos de implantación J-K-L, incluyendo tanto la fase de calentamiento llevada a cabo mediante bombardeo de iones de argón (**Tabla XII**), como la fase de implantación iónica de nitrógeno (**Tabla XIII**).

Tabla XLIII: Parámetros de la fase de calentamiento, bombardeo iónico con Ar.


Proceso	Parámetros de control			Parámetros secundarios					
	T (°C)	Voltaje (kV)	Dosis estimada (ion/cm ²)	Fuente de RF				Tiempo (s)	Presión (mbar)
				Potencia (W)	Pulso (μs)	F _{promedio} (Hz)	D.C.		
J	250	20	8,3 x 10 ¹⁶	250	15	800	0,983	2280	~8 x 10 ⁻³
K	300	20	1,1 x 10 ¹⁷	250	15	800	0,983	2640	~8 x 10 ⁻³
L	350	20	1,5 x 10 ¹⁷	250	15	800	0,983	3600	~8 x 10 ⁻³

Tabla XLIV: Parámetros de la fase de la fase de implantación iónica de nitrógeno.

Proceso	Parámetros de control			Parámetros secundarios					
	T (°C)	Voltaje (kV)	Dosis estimada (ion/cm ²)	Fuente de RF				Tiempo (s)	Presión (mbar)
				Potencia (W)	Pulso (μs)	F _{promedio} (Hz)	D.C.		
J	250	20	2,3 x 10 ¹⁶	250	15	500	0,993	1920	~8 x 10 ⁻³
K	300	20	3,4 x 10 ¹⁶	250	15	1000	0,985	960	~8 x 10 ⁻³
L	350	20	4,5 x 10 ¹⁶	250	15	1400	0,979	660	~8 x 10 ⁻³

Al igual que en series anteriores, los tratamientos de implantación se aplicaron sobre sustratos de diferentes características en función de los requisitos de la caracterización. Concretamente seleccionó acero inoxidable, silicio y latón cromado (ver **Tabla XLV**). Pero en esta ocasión, se trabajó con capas de TiO₂ de referencia de dos espesores diferentes. Por un lado se ha utilizado un espesor de capa idéntico al de los recubrimientos estudiados en la serie A-I (~100 nm), depositado sobre muestras de latón cromado, con el objetivo de poder comparar los resultados del estudio de propiedades ópticas (espectrofotometría UV-VIS), rugosidad superficial y ángulo de contacto.

Tabla XLV: Substratos utilizados en la serie de tratamientos J-K-L (espesor bajo).

SUBSTRATO	FOTOGRAFÍA	GEOMETRÍA	CARACTERIZACIÓN
Latón cromado		Diámetro: 50mm Área: 1963mm ²	UV-VIS Rugosidad Ángulo de contacto 8 muestras (2 de referencia)

Por otro lado se han utilizado capas de mayor espesor (~500 nm), para poder estudiar otras propiedades como es el caso de la estructura cristalina y la composición química de los recubrimientos (XRD y FE-SEM).

Tabla XLVI: Substratos utilizados en la serie de tratamientos J-K-L (espesor elevado).

SUBSTRATO	FOTOGRAFÍA	GEOMETRÍA	CARACTERIZACIÓN
Acero Inoxidable (304)		Diámetro: 30mm Área: 707mm ²	GD-OES Degradación de colorantes 24 muestras (6 de referencia)
		50 mm x 20 mm Área: 1000mm ²	Eficacia antibacteriana (JIS Z 2801:2000) 12 muestras (6 de referencia)
Silicio (Obleas)		Geometría irregular ya que se trata de secciones extraídas de obleas Área: ~ 650mm ²	XRD FE-SEM XPS 16 muestras (4 de referencia)

Tal como puede observarse en la **Tabla XLV** la caracterización realizada sobre estas muestras fue exhaustiva, lo cual multiplica el número de muestras a tratar en cada proceso de implantación iónica. Por ello fue necesario utilizar un *holder* de tamaño

mayor (\varnothing : 15cm) en comparación con el utilizado en los tratamientos anteriores (\varnothing : 9cm). Este cambio implica que la masa total que hay que calentar mediante bombardeo iónico es mayor, lo cual afecta a los parámetros secundarios de implantación, especialmente a la frecuencia. Consecuentemente para lograr la misma temperatura que en la serie de tratamientos anterior, ha sido necesario trabajar frecuencias ligeramente superiores.

6.3.2.- Microscopía electrónica (FE-SEM)

Mediante microscopía electrónica se analizó la estructura y composición de los recubrimientos de óxido de titanio antes y después de ser implantados con nitrógeno. Para ello, las capas PVD fueron depositadas sobre sustratos de silicio que posteriormente se fracturan permitiendo la observación de la sección transversal del recubrimiento. El estudio realizado incluye el análisis de la topografía superficial y estructura de las secciones transversales de las capas depositadas mediante el análisis de los electrones secundarios (SE) y la composición química realizado gracias a la información aportada por los electrones los retrodispersados (BSE) y la sonda de análisis de rayos X (EDX).

Referencia (TiO_2)

- FE-SEM (SE y BSE):

La imagen obtenida del estudio de los electrones secundarios, parte izquierda de la **Figura 76**, permite observar la topografía de la sección estudiada. En la micrografía se puede apreciar la capa de anclaje de titanio (~200 nm) y sobre ésta, la capa de óxido de titanio con un espesor ligeramente superior (~530 nm). El recubrimiento de TiO_2 presenta un crecimiento de tipo columnar. El análisis de los electrones retrodispersados (BSE) permite observar la diferencia de peso atómico entre el sustrato y las capas de Ti y de TiO_2 , en la parte derecha de la **Figura 76**, las zonas más brillantes corresponden a composiciones con elementos comparativamente más pesados. En este caso la capa de titanio destaca sobre el resto (sustrato de silicio y recubrimiento de óxido de titanio).

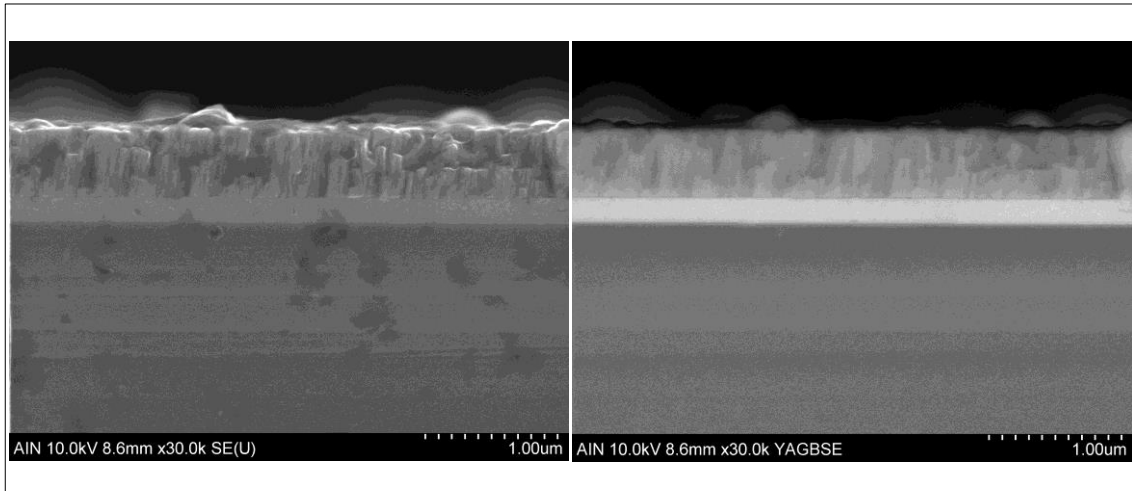


Figura 76: Imágenes (x30K) obtenidas mediante FE-SEM, muestra de referencia de TiO_2 , (SE) a la izquierda y (BSE) a la derecha).

Las imágenes tomadas a mayores aumentos (x50K) confirman lo observado a x30K. La imagen tomada mediante electrones retrodispersados se ha utilizado para medir los espesores de las capas depositadas, tal como se puede observar en la imagen de la parte derecha de la **Figura 77**.

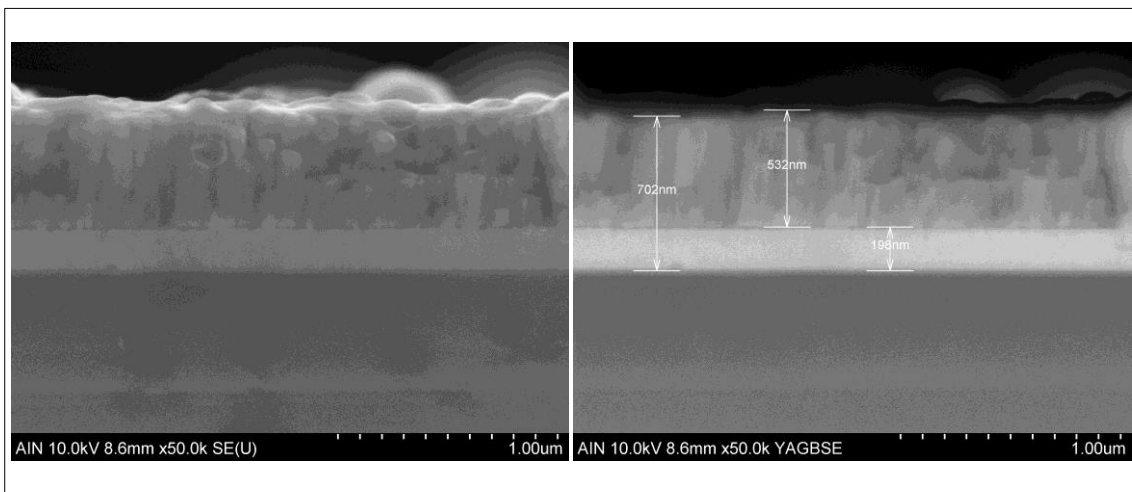


Figura 77: Imágenes (x50K) obtenidas mediante FE-SEM, muestra de referencia de TiO_2 , (SE) a la izquierda y (BSE) a la derecha, incluye medidas de las capas depositadas).

La medición del espesor de las diferentes capas se ha realizado en cinco zonas diferentes de las muestras. Los resultados obtenidos para la muestra de óxido de titanio de referencia (sin implantación iónica) se presentan a continuación:

Tabla XLVII: Espesores de las capas depositadas por PVD (referencia).

Capas	Espesor (nm)
Ti (anclaje)	204 ± 12
TiO ₂	563 ± 51
Ti + TiO ₂ (espesor total)	744 ± 55

El recubrimientos en su conjunto presenta un espesor próximo a 0,8 μm, dividido en una capa principal de óxido de titanio y una capa de anclaje de titanio de ~200 nm de espesor. El espesor de todas las capas es mayor que el registrado en la primera serie de recubrimientos (muestras A-I), en las que se midieron las propiedades ópticas.

- *FE-SEM (EDX):*

La composición química de la muestra de óxido de titanio de referencia se ha analizado mediante EDX, los resultados incluyen un mapa de composición química (*mapping*) y un perfil de composición química en profundidad. En la **Figura 78** se presentan los resultados de estos análisis, se incluyen los elementos químicos mayoritarios diferenciados por colores:

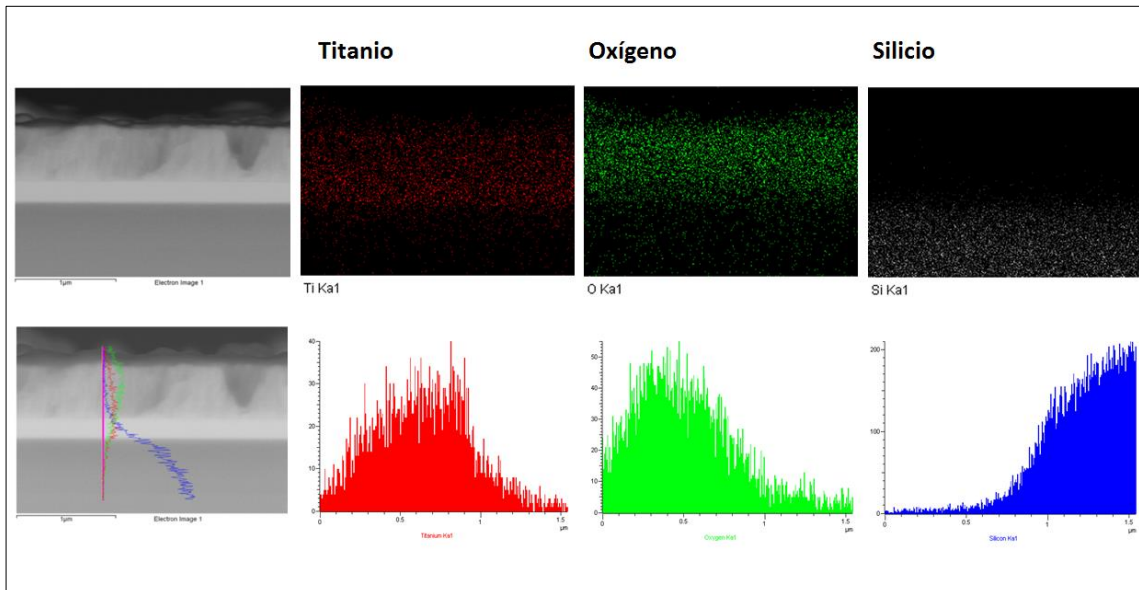


Figura 78: Resultados FE-SEM (EDX), muestra de referencia de TiO_2 , mapa de composición (parte superior) y perfil de composición en profundidad (parte inferior).

También mediante EDX se han llevado a cabo medidas puntuales de la composición en diferentes zonas representativas de la muestra. Se han diferenciado en total tres zonas sobre las que se han realizado medidas: recubrimiento de óxido de titanio, capa de anclaje de titanio y sustrato (oblea de silicio). Los resultados de este estudio se presentan a continuación en forma gráfica, imágenes y espectro de cada medida puntual (**Figura 79**), y en forma de tabla en la que se recogen los datos de concentración de cada uno de los elementos por zonas.

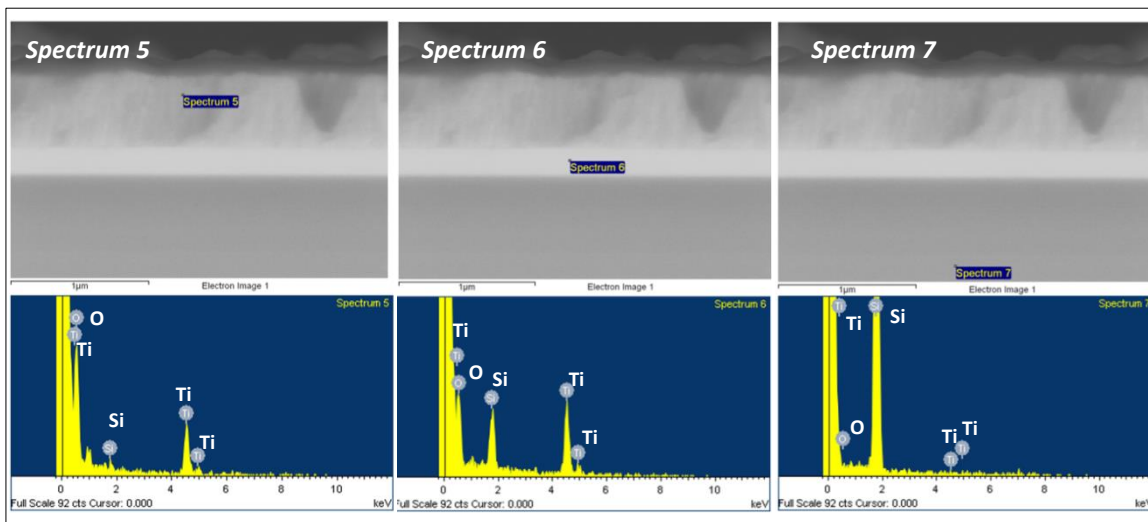


Figura 79: Estudio puntual de la composición química.

Tabla XLVIII: Resultados de la composición química por zonas (muestra de referencia).

Zona	% Atómico				
	N	O	Si	Ti	Ar
TiO ₂ (<i>spectrum 5</i>)	9,5 ± 11,3	64,8 ± 6,5	1,0 ± 0,5	24,6 ± 2,3	0,0 ± 0,0
Ti (<i>spectrum 6</i>)	18,3 ± 13,5	31,7 ± 5,9	20,5 ± 2,0	29,6 ± 2,7	0,0 ± 0,0
Si (<i>spectrum 7</i>)	6,5 ± 31,8	0,6 ± 3,7	92,6 ± 16,2	0,2 ± 2,1	0,0 ± 0,0

El mapeo realizado mediante EDX permitió identificar las diferentes capas que forman el recubrimiento, es decir, la capa de anclaje formada por titanio y la capa superficial formada por óxido de titanio. Estos resultados se ven corroborados por los análisis de composición química realizados puntualmente sobre las diferentes zonas de las muestras, denominados *spectrum* (ver **Figura 79** y **Tabla XLVIII**). Es importante recalcar que pese a que las posiciones de los *spectrum* que se presentan en las imágenes coinciden con el centro del haz de electrones aplicado en cada una de las medidas, los resultados obtenidos incorporan información de un determinado volumen de la muestra analizada y no solamente de estos puntos. Esto es debido a que la trayectoria lineal de los electrones incidentes se ve alterada por interacciones con los átomos que forman el material objeto de estudio. Lo mismo sucede con la trayectoria de los rayos X al ser irradiados desde el material hacia el exterior. El volumen de interacción dependerá de la densidad del material analizado (ρ) y también de la energía de los electrones (E_0). Sabiendo que en las medidas realizadas $E_0 = 10$ keV y $\rho_{TiO_2} = 4,23$ g/cm³, es posible calcular de forma aproximada la profundidad y el diámetro del volumen de interacción de los electrones [157].

Profundidad de la interacción de los electrones:

$$X (\mu m) = \frac{0,1E_0^{1,5}}{\rho} \quad (\text{Ecuación 11})$$

$$X_{TiO_2} (\mu m) = \frac{0,1(10)^{1,5}}{4,23} = 0,74 \mu m$$

Diámetro de la interacción de los electrones:

$$Y (\mu m) = \frac{0,077(E_0)^{1,5}}{4,23} \quad (\text{Ecuación 12})$$

$$Y_{TiO_2} (\mu m) = \frac{0,077(10)^{1,5}}{4,23} = 0,58 \mu m$$

Por lo tanto, con los parámetros de trabajo seleccionadas y el material con el que estamos trabajando, el área de recogida de datos abarca un diámetro de alrededor de 0,6 μm . Si tenemos en cuenta que el espesor de la capa de óxido de titanio es de alrededor de 0,5 μm y la de titanio se encuentra por debajo de 0,2 μm , es evidente que en la mayoría de medidas se producirá cierta aportación de las diferentes capas y también del sustrato de silicio. Este efecto se puede hacer extensivo a todas las medidas de EDX realizadas, muestras J, K y L incluidas, ya que la energía de los electrones es la misma y la densidad del material apenas varía por causa de la implantación de nitrógeno.

Pese a este efecto, los resultados permiten realizar una serie de observaciones interesantes. Se ha determinado que la capa superior está formada por oxígeno y titanio mayoritariamente (una relación O/Ti - 2,6/1), tal como cabría esperar bajo esta capa existe otra de menor espesor con una elevada concentración de titanio (la capa de anclaje de titanio). Se han medido valores algo elevados de nitrógeno en todas las zonas analizadas, mientras que la presencia de argón es nula.

Muestra J (20 keV; 250 °C)

- FE-SEM (SE y BSE):

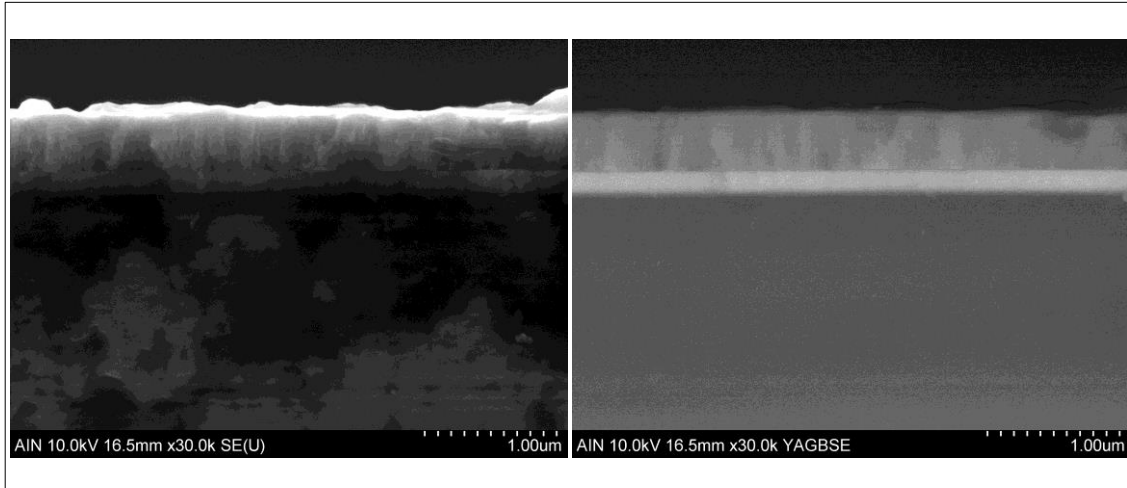


Figura 80: Imágenes (x30K) obtenidas mediante FE-SEM, muestra J (20 keV; 250 °C), (SE) a la izquierda y (BSE) a la derecha).

No se observan diferencias significativas en comparación con la muestra de referencia de TiO_2 , el crecimiento de la capa de óxido de titanio es de tipo columnar. Las imágenes tomadas a x50K confirman lo observado a x30K y además se han utilizado para medir los espesores de las capas depositadas:

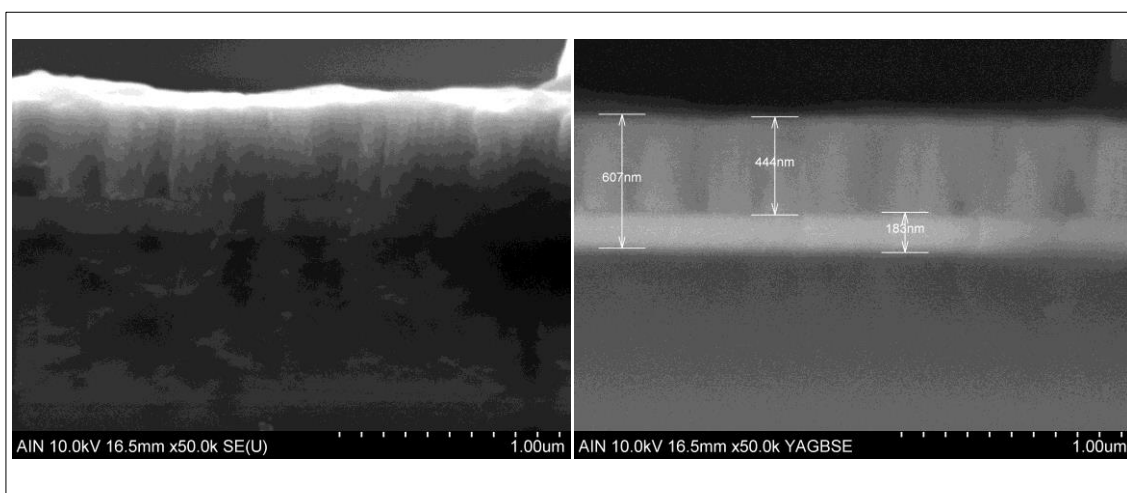


Figura 81: Imágenes (x50K) obtenidas mediante FE-SEM, muestra J (20 keV; 250 °C), (SE) a la izquierda y (BSE) a la derecha, incluye medidas de las capas depositadas.

La medición del espesor de las diferentes capas de la muestra J (20 keV; 250 °C) son similares a los recogidos en las medidas realizadas sobre la muestra de referencia del óxido de titanio:

Tabla XLIX: Espesores de las capas depositadas por PVD J (20 keV; 250 °C).

Capas	Espesor (nm)
Ti (anclaje)	174 ± 23
TiO ₂	456 ± 27
Ti + TiO ₂ (espesor total)	626 ± 40

- FE-SEM (EDX):

La composición química de la muestra J (20 keV; 250 °C) ha sido analizada mediante EDX: Nuevamente los resultados obtenidos incluyen un mapa de composición química (*mapping*) y un perfil de composición química en profundidad. En la **Figura 82** se presentan los resultados del estudio realizado, en el que se incluyen los elementos químicos mayoritarios diferenciados por colores:

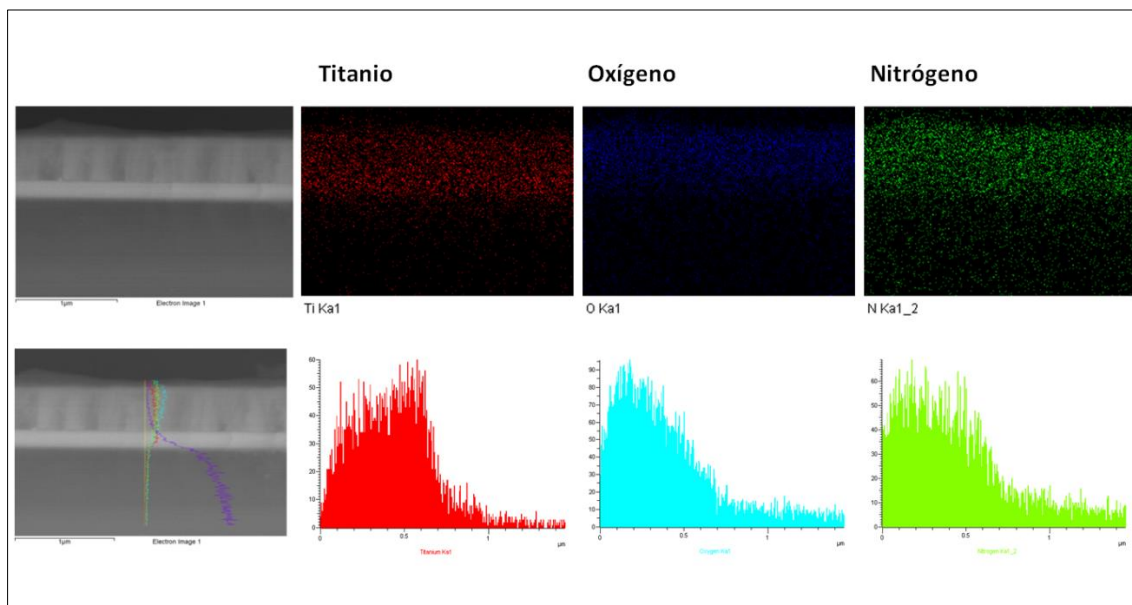


Figura 82: Resultados FE-SEM (EDX), muestra J (20 keV; 250 °C), mapa de composición (parte superior) y perfil de composición en profundidad (parte inferior).

Al igual que en el caso de la muestra de referencia, en la muestra J (20 keV; 250 °C) y también mediante EDX se han llevado a cabo medidas puntuales de la composición en tres zonas representativas de la muestra: recubrimiento de óxido de titanio, capa de anclaje de titanio y sustrato (oblea de silicio). Los resultados de este estudio se presentan en forma gráfica (**Figura 83**), imágenes y espectro de cada medida puntual y en forma de tabla en la que se recogen los datos de concentración de cada uno de los elementos por zonas (**Tabla L**).

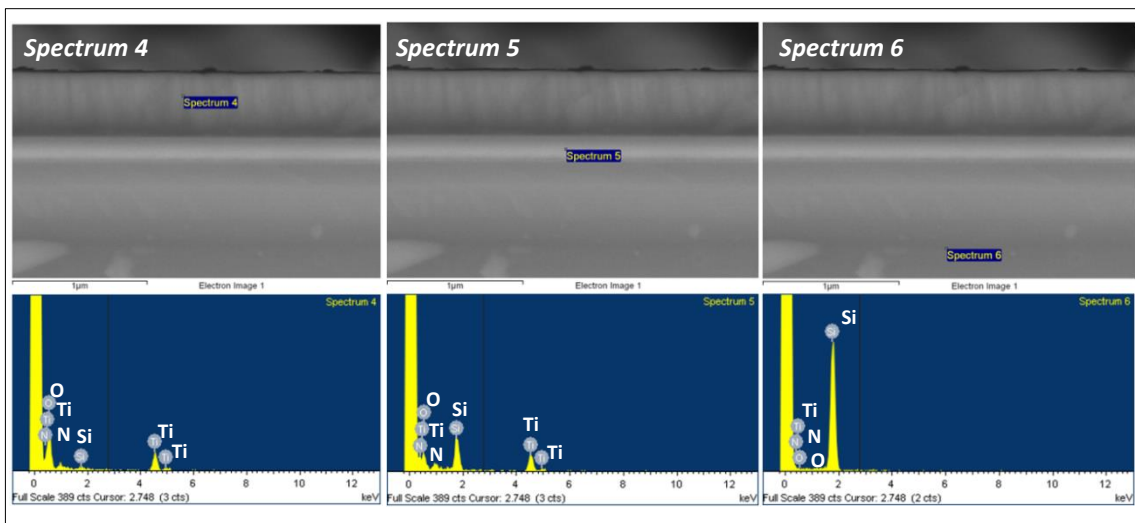


Figura 83: Estudio puntual de la composición química.

Tabla L: Resultados de la composición química por zonas (muestra J).

Zona	% Atómico				
	N	O	Si	Ti	Ar
TiO₂ (spectrum 4)	12,5 ± 10,2	63,5 ± 5,9	0,8 ± 0,5	23,2 ± 2,0	0,0 ± 0,0
Ti (spectrum 5)	26,0 ± 12,1	33,0 ± 5,8	16,6 ± 1,7	24,5 ± 2,4	0,0 ± 0,0
Si (spectrum 6)	22,5 ± 24,5	0,8 ± 3,8	75,7 ± 12,4	0,9 ± 1,9	0,0 ± 0,0

El estudio puntual realizado sobre diferentes zonas de la muestra ofrece algunos datos destacables: la relación O/Ti en la capa superior (2,7/1), prácticamente idéntico a lo observado en la muestra de referencia. Sin embargo la concentración de nitrógeno es mayor en la muestra J (12,5 ± 10,2) en comparación con los datos recogidos en la misma zona en la muestra de referencia (9,5 ± 11,3). Al igual que en la muestra de referencia se observan valores ligeramente elevados de nitrógeno en todas las

medidas realizadas, aunque cabe mencionar que la concentración de nitrógeno en todas las zonas es mayor en comparación con los datos recogidos para la muestra de referencia. No se ha detectado la presencia de argón en ninguno de los análisis realizados. Tal se ha explicado para la muestra de referencia, hay que tener en cuenta que en todos los casos el área de recogida de datos abarca un diámetro de alrededor de 0,6 μm .

Muestra K (20 keV; 300 °C)

- FE-SEM (SE y BSE):

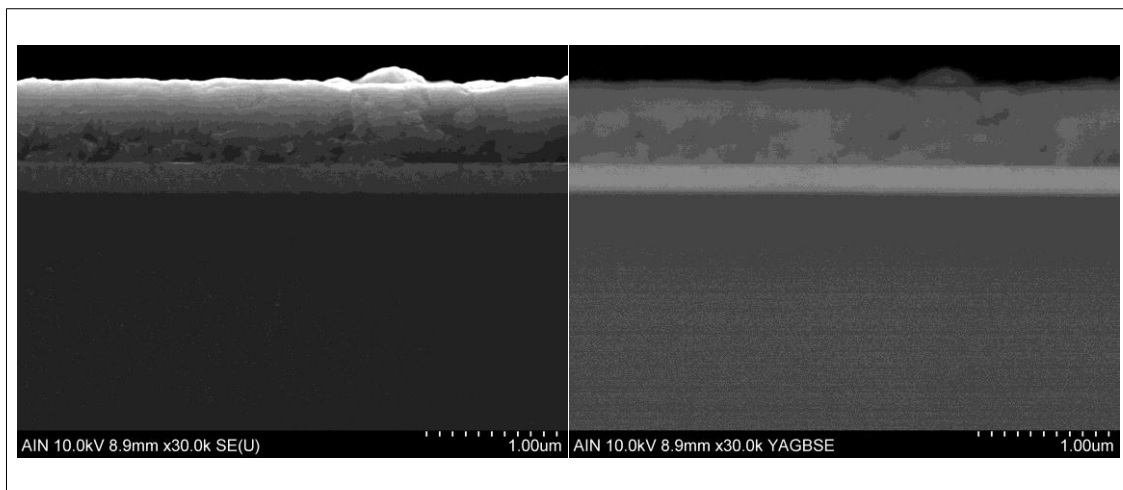


Figura 84: Imágenes (x30K) obtenidas mediante FE-SEM, muestra K (20 keV; 300 °C), (SE) a la izquierda y (BSE) a la derecha.

No se observan diferencias significativas en comparación con la muestra de referencia de TiO_2 de referencia ni con la muestra J (20 keV; 250 °C), el crecimiento de la capa de óxido de titanio es de tipo columnar en todos los casos. Las imágenes tomadas a (x50K) confirman lo observado a (x30K) y además se han utilizado para medir los espesores de las capas depositadas:

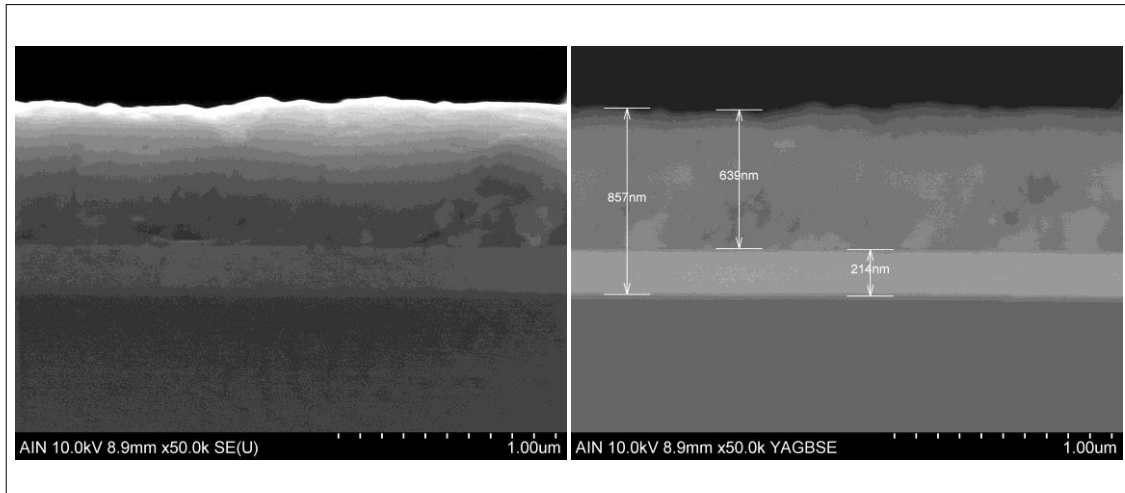


Figura 85: Imágenes (x50K) obtenidas mediante FE-SEM, muestra K (20 keV; 300 °C), (SE) a la izquierda y (BSE) a la derecha, incluye medidas de las capas depositadas.

Los resultados de espesor de las capas de Ti y TiO₂ de la muestra K son ligeramente más elevados en comparación con la muestra de referencia. Las diferencias no se consideran significativas debido a que la desviación estándar de las medidas es bastante elevada.

Tabla LI: Espesores de las capas depositadas por PVD K (20 keV; 300 °C).

Capas	Espesor (nm)
Ti (anclaje)	205 ± 19
TiO ₂	608 ± 49
Ti + TiO ₂ (espesor total)	822 ± 44

- FE-SEM (EDX):

La composición química de las muestras se ha analizado mediante EDX. Los resultados incluyen un mapa de composición química (*mapping*), un perfil de composición química en profundidad y medidas puntuales de la composición en diferentes zonas representativas de la muestra.

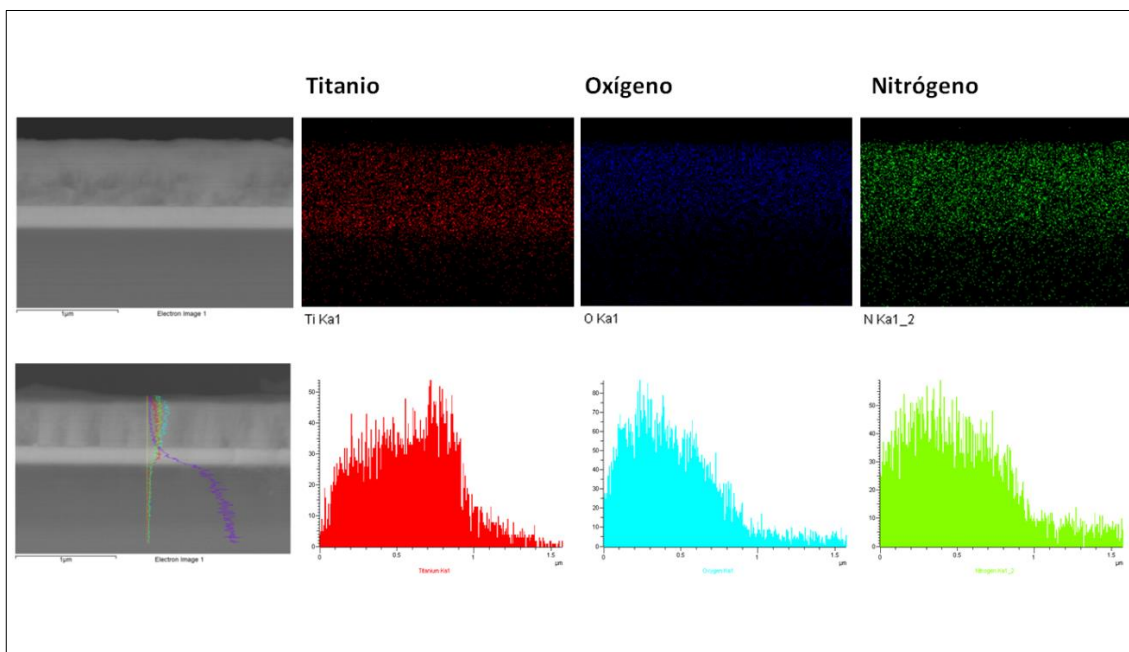


Figura 86: Resultados FE-SEM (EDX), muestra K (20 KeV; 300 °C), mapa de composición (parte superior) y perfil de composición en profundidad (parte inferior).

Nuevamente, en el caso de la muestra K (20 keV; 300 °C) y también mediante EDX se han llevado a cabo medidas puntuales de la composición en las tres zonas representativas de la muestra: recubrimiento de óxido de titanio, capa de anclaje de titanio y sustrato (oblea de silicio). Los resultados de este estudio se presentan a continuación en forma gráfica, imágenes y espectro de cada medida puntual (**Figura 87**), y en forma de tabla en la que se recogen los datos de concentración de cada uno de los elementos por zonas (**Tabla LII**).

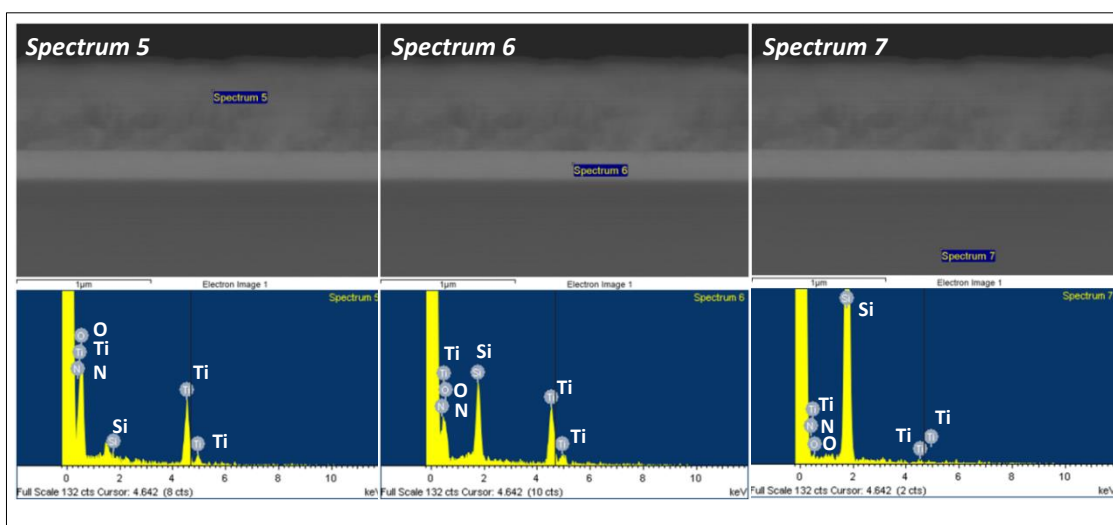


Figura 87: Estudio puntual de la composición química.

Tabla LII: Resultados de la composición química por zonas (muestra K).

Zona	% Atómico				
	N	O	Si	Ti	Ar
TiO ₂ (spectrum 5)	17,6 ± 8,6	59,1 ± 5,2	0,0 ± 0,0	23,3 ± 1,8	0,0 ± 0,0
Ti (spectrum 6)	15,2 ± 13,7	32,7 ± 6,7	14,7 ± 1,6	37,9 ± 3,2	0,0 ± 0,0
Si (spectrum 7)	2,2 ± 39,4	0,8 ± 4,2	97,0 ± 19,7	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0

Nuevamente es el estudio puntual de EDX el que nos permite apreciar diferencias destacables en función de la zona en la que se realiza el análisis y en comparación con las muestras medidas anteriormente. La relación O/Ti en la zona más superficial es 2,7/1, similar a lo observado en la muestras de óxido de titanio de referencia y en la muestra J, implantada a menor temperatura. La concentración de nitrógeno en la zona de la capa de TiO₂ (17,6 ± 8,6) es mayor en comparación con los datos recogidos en la misma zona en la muestra J (12,5 ± 10,2) y en la muestra de referencia (9,5 ± 11,3). La concentración de nitrógeno en el resto de zonas es menor en comparación con las otras dos muestras analizadas hasta el momento. Al igual que en las muestras anteriores, la concentración de argón es nula en todas las zonas estudiadas.

Muestra L (20 keV; 350 °C)

- FE-SEM (SE y BSE):

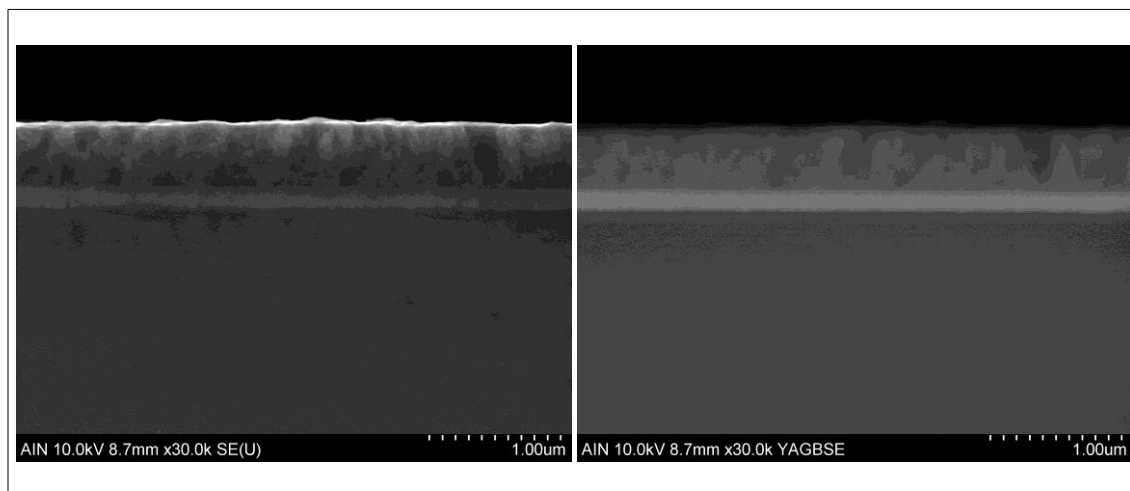


Figura 88: Imágenes (x30K) obtenidas mediante FE-SEM, muestra L (20 keV; 350 °C), (SE) a la izquierda y (BSE) a la derecha.

No se observan diferencias significativas en comparación con las muestras de referencia, muestra J (20 keV; 250 °C) y muestra K (20 keV; 300 °C), el crecimiento de la capa de óxido de titanio es de tipo columnar. Las imágenes tomadas a x50K confirman lo observado a x30K y además se han utilizado para medir los espesores de las capas depositadas:

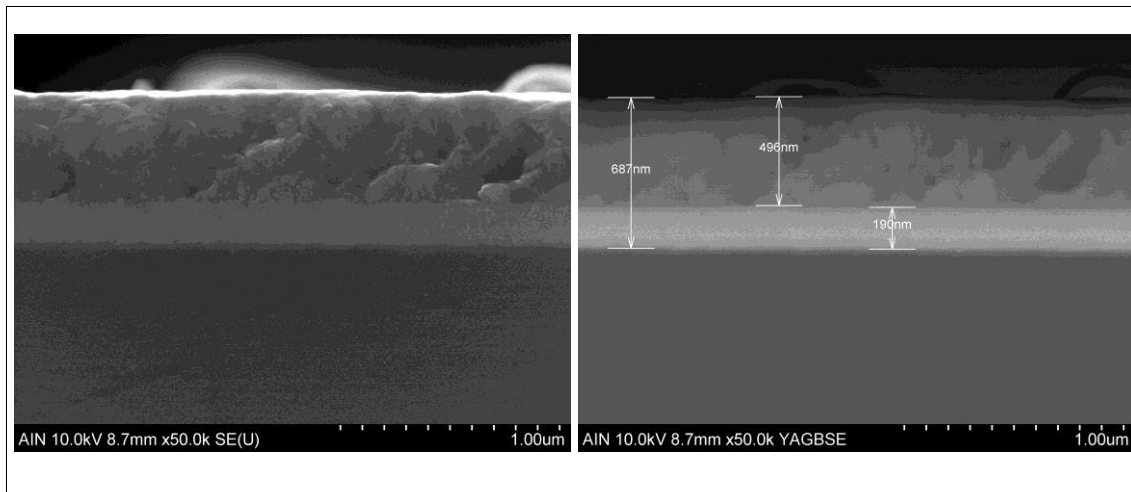


Figura 89: Imágenes (x50K) obtenidas mediante FE-SEM, muestra L (20 keV; 350 °C), (SE) a la izquierda y (BSE) a la derecha, incluye medidas de las capas depositadas.

Los valores de espesor medidos para la muestra L (20 keV; 350 °C), son similares a los registrados para el resto de muestras, con un valor total de espesor de la bicapa (Ti+TiO₂) próximo a 0,7 μm.

Tabla LIII: Espesores de las capas depositadas por PVD L (20 keV; 350 °C).

Capas	Espesor (nm)
Ti (anclaje)	195 ± 15
TiO ₂	489 ± 28
Ti + TiO ₂ (espesor total)	684 ± 32

Al igual que en las medidas realizadas anteriormente, cabe destacar que la desviación estándar es bastante elevada, lo cual nos indica que existe cierta heterogeneidad del espesor de los recubrimientos.

- FE-SEM (EDX):

La composición química de las muestras se ha analizado mediante EDX, los resultados incluyen un mapa de composición química (*mapping*), un perfil de composición química en profundidad y medidas puntuales de la composición en diferentes zonas representativas de la muestra.

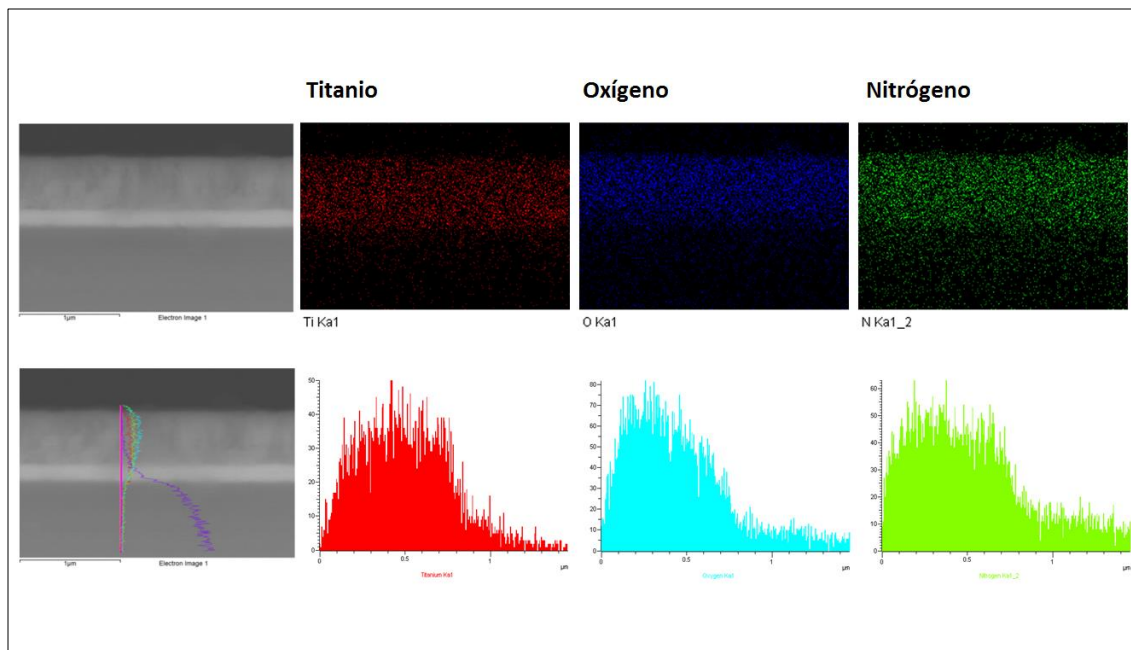


Figura 90: Resultados FE-SEM (EDX), muestra L (20 keV; 350 °C), mapa de composición (parte superior) y perfil de composición en profundidad (parte inferior).

Al igual que para el resto de muestras, en el caso de la muestra L (20 keV; 350 °C) se han llevado a cabo medidas puntuales mediante EDX de la composición en las tres zonas representativas de la muestra: recubrimiento de óxido de titanio, capa de anclaje de titanio y sustrato (oblea de silicio). Los resultados de este estudio se presentan a continuación en forma gráfica, imágenes y espectro de cada medida puntual (**Figura 91**), y en forma de tabla en la que se recogen los datos de concentración de cada uno de los elementos por zonas (**Tabla LIV**).

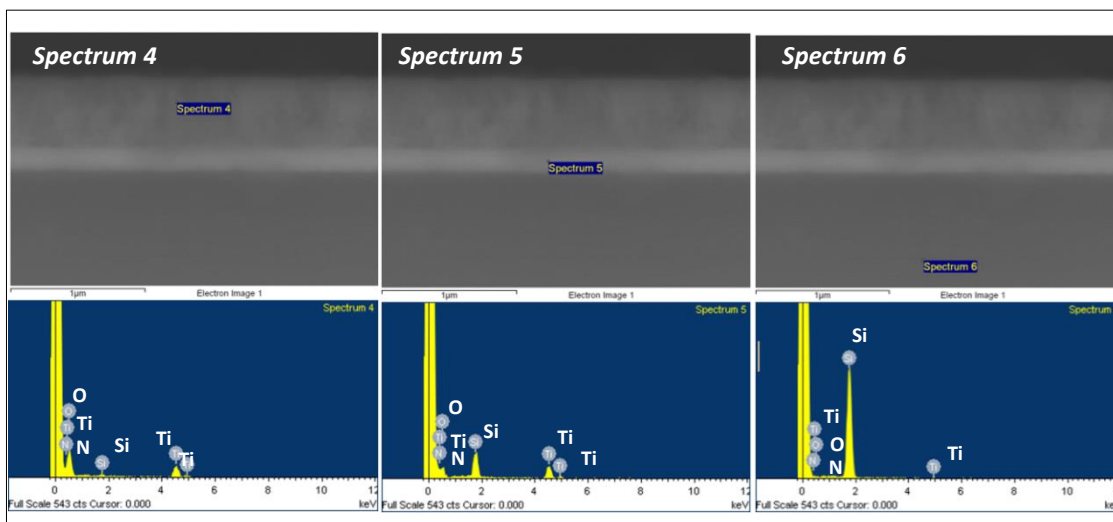


Figura 91: Estudio puntual de la composición química.

Tabla LIV: Resultados de la composición química por zonas (muestra L).

Zona	% Atómico				
	N	O	Si	Ti	Ar
TiO ₂ (spectrum 4)	21,9 ± 11,9	60,0 ± 7,2	0,4 ± 0,6	17,6 ± 2,2	0,0 ± 0,0
Ti (spectrum 5)	19,5 ± 14,2	44,2 ± 8,6	8,9 ± 0,7	27,3 ± 2,6	0,0 ± 0,0
Si (spectrum 6)	36,7 ± 20,3	0,9 ± 4,0	62,4 ± 10,2	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0

A la vista de los resultados presentados en la **Figura 91** y **Tabla LIV**, la relación O/Ti en la zona más superficial (*spectrum 4*) es la mayor recogida hasta el momento 3,4/1. También cabe destacar que la concentración de nitrógeno en la zona de la capa de óxido de titanio (19,5 ± 14,2) es la mayor de todas las muestras analizadas. Finalmente, la concentración de argón vuelve a ser nula en todas las zonas objeto de estudio.

Analizando en su conjunto todos los resultados del estudio de microscopía electrónica realizados se pueden extraer varias conclusiones. Por un lado el análisis de los electrones secundarios (SE) ha permitido observar que las capas de óxido de titanio han crecido siguiendo una estructura de tipo columnar [158], a diferencia de la capa de anclaje de titanio. En cuanto al espesor de las muestras analizadas, se observa que la capa de TiO₂ en la serie de muestras J-K-L tiene un espesor bastante heterogéneo, con valores que oscilan entre 450 y 600 nm. La variedad en el espesor de las muestras no se considera relevante, ya que estas muestras fueron preparadas con un espesor

mayor para el estudio de la estructura cristalina mediante FE-SEM, y el hecho de aumentar el espesor de los recubrimientos PVD tiende a afectar a la homogeneidad del mismo.

El estudio de composición química realizado por EDX, complementa los resultados de la estructura y espesor de las capas aportando información sobre la composición y su distribución en las diferentes zonas de la fractura. Teniendo en cuenta que, tal y como se ha calculado anteriormente mediante las medidas de composición química realizadas, el área de recogida de datos abarca un diámetro de alrededor de 0.6 μm , podemos extraer las siguientes conclusiones generales:

- Las medidas realizadas sobre las capas de óxido de titanio muestran la presencia predominante de oxígeno y titanio tal como cabría esperar por lo observado en la caracterización GD-OES y XRD. La relación O/Ti es de entre 2,6-3,4/1, ligeramente por encima a lo esperado para el TiO₂ (O/Ti - 2/1), se deben tener en cuenta las limitaciones del EDX en la cuantificación de la concentración.
- La concentración de nitrógeno es mayor en las muestras implantadas que en la muestra de referencia. Se observa una tendencia de aumento de la concentración de nitrógeno en función de la temperatura del tratamiento de implantación realizado.
- Todas las medidas realizadas presentan cierta concentración de nitrógeno, aunque se desconoce si se trata de un artefacto causado por el fondo de la propia medida experimental realizada por EDX, o se debe a la presencia de nitrógeno procedente de otras fuentes. También hay que tener en cuenta que tal como se ha explicado previamente [157], la información de cada punto proviene de todo un volumen de la muestra, con un diámetro aproximado de 0,5 μm .
- Las medidas realizadas sobre las capas de titanio presentan la mayor concentración de titanio de todas las medidas, tal como cabría esperar.
- Según lo previsto, las medidas realizadas sobre el sustrato muestran una concentración predominante de silicio.
- No se ha detectado la presencia de argón en ninguna de las muestras analizadas, por lo que su implantación en la capa de óxido de titanio es nula, o tan reducida que no ha podido medirse mediante EDX.

6.3.3.- Composición química (GD-OES)

A continuación se presentan los resultados del estudio GD-OES de los perfiles de composición química realizado para las muestras J, K y L, todas ellas implantadas a 20 keV:

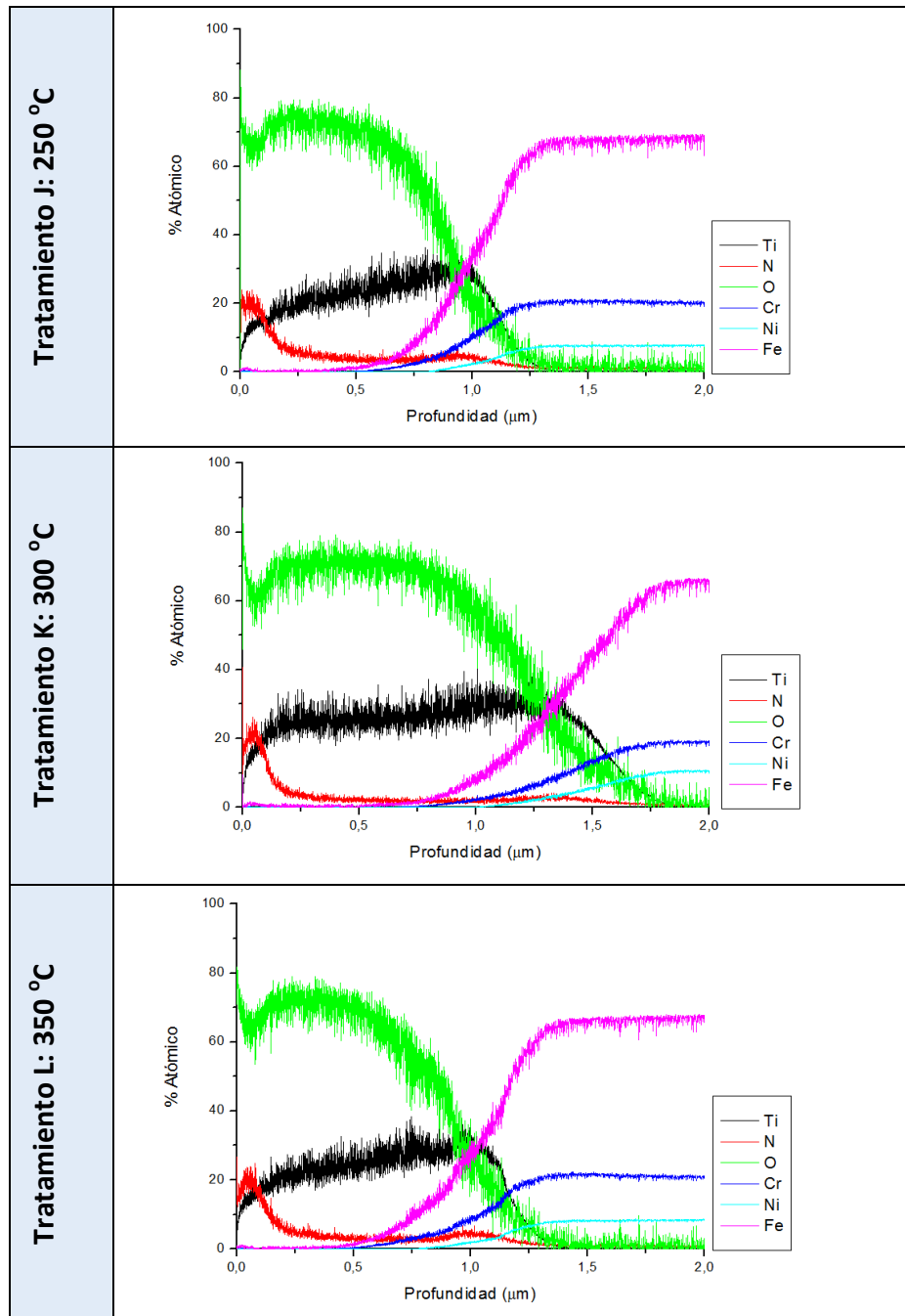


Figura 92: Perfiles GD-OES de los tratamientos J-K-L.

Se han representado los perfiles de implantación del nitrógeno de las muestras J-K-L frente al perfil obtenido por simulación SRIM

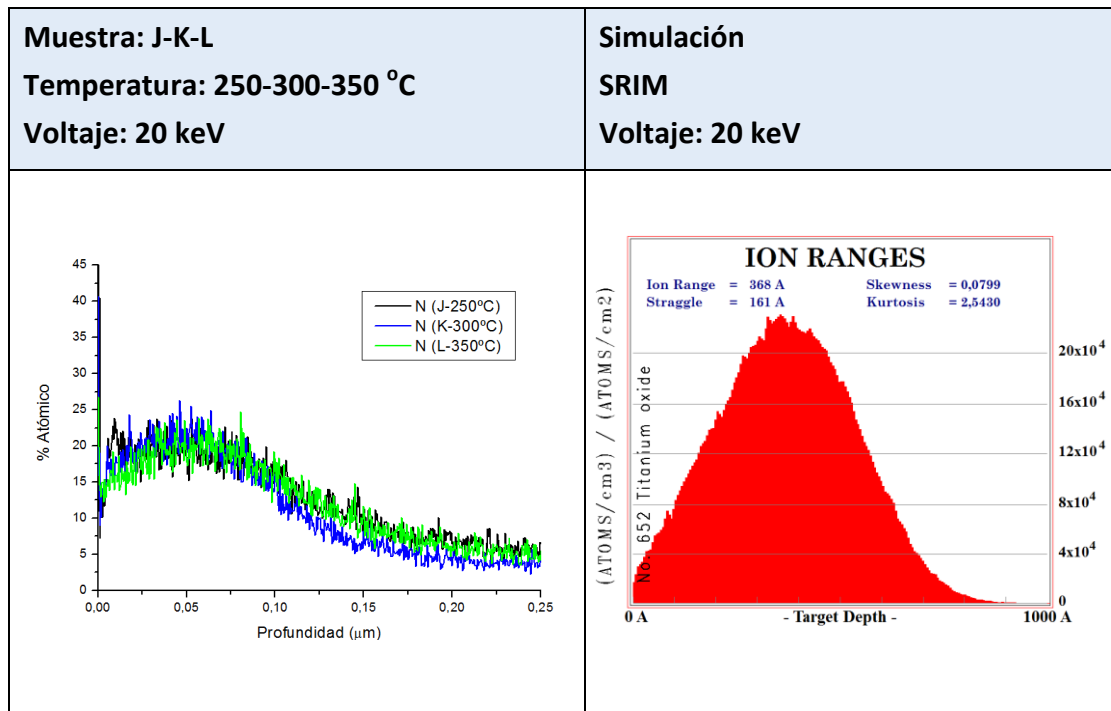


Figura 93: Perfiles de nitrógeno a 250, 300 y 350 °C.

Las concentraciones máximas de nitrógeno alcanzan el 20 % aproximadamente. Este valor máximo aparece en los primeros nanómetros de la muestra (entre 30 y 50 nm de profundidad inmediatamente bajo la superficie), lo cual se corresponde bien con las simulaciones obtenidas mediante SRIM.

En esta serie de tratamientos de implantación iónica de nitrógeno (J-K-L) a diferencia de lo observado en los tratamientos preliminares (A-I), no se aprecian cambios significativos en el perfil del nitrógeno en función de la temperatura. En el apartado 6.2.2.- *Composición química (GD-OES)* se observó que el bajo espesor de las capas de la serie preliminar actúa como limitante de la profundidad máxima de implantación del nitrógeno, este efecto se ve favorecido por el bombardeo de argón en la fase de calentamiento de las muestras. Por esta razón en la serie de optimización de los tratamientos de implantación se decidió depositar recubrimientos de óxido de titanio con espesores más elevados, en torno a media micra (500-600 nm). Como resultado, se obtienen perfiles de implantación de nitrógeno mucho más homogéneos.

6.3.4.- Difracción de rayos X (XRD)

Mediante difracción de rayos X se ha estudiado la estructura cristalina de las muestras J, K y L. Los análisis se llevaron a cabo antes y después de la aplicación de los tratamientos de implantación iónica.

Referencia (TiO_2 + Tratamiento térmico) sin implantación iónica

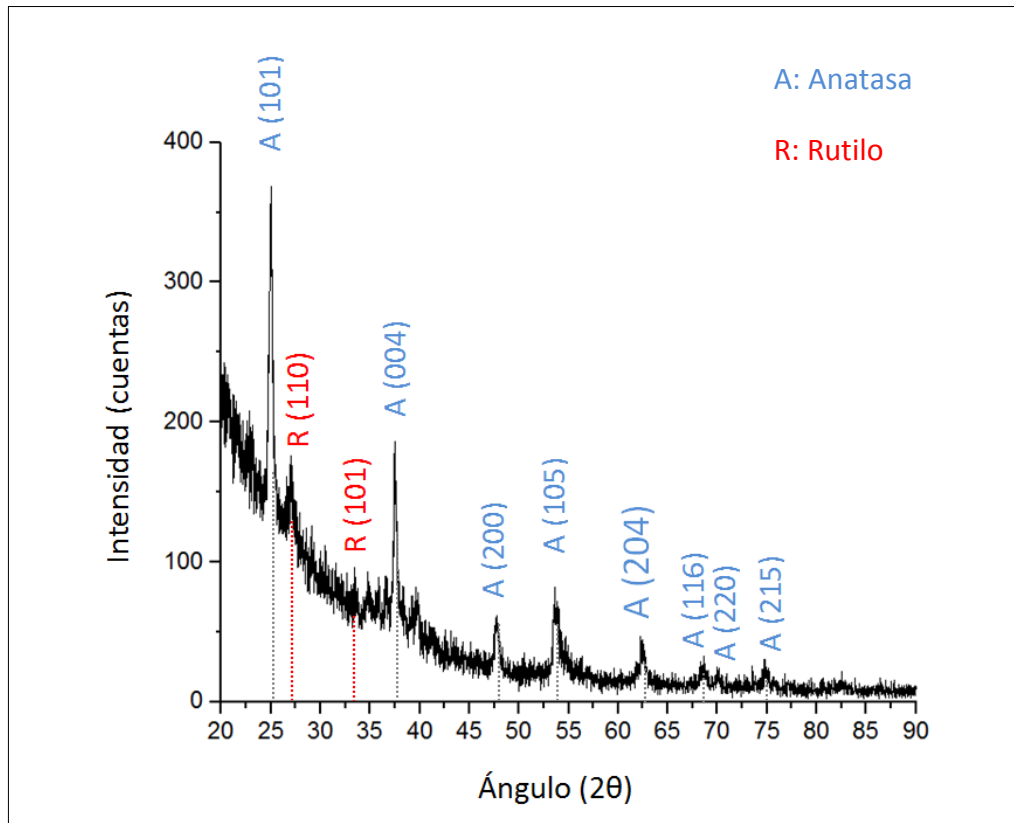


Figura 94: Patrón de difracción de la muestra de referencia.

Los picos de mayor intensidad de las fases anatasa y rutilo, permiten identificar posibles cambios que producidos a causa del proceso de implantación. Concretamente se ha analizado la evolución de los picos A(101) y A(004) de la anatasa y el pico R(110) del rutilo. A continuación se presentan los resultados de XRD de las muestras J-K-L, comparados con las muestras de referencia de óxido de titanio sin implantar. En negro se ha representado el patrón de difracción de la muestra con recubrimiento de TiO_2 de referencia y en azul la misma capa PVD pero después de la implantación del nitrógeno. En las gráficas la señal de las muestras implantadas (en azul) ha sido desplazada en el

eje Y para poder apreciar mejor los cambios que se producen en la intensidad y en la forma de los picos de difracción.

Muestra J con implantación iónica (20 keV; 250 °C)

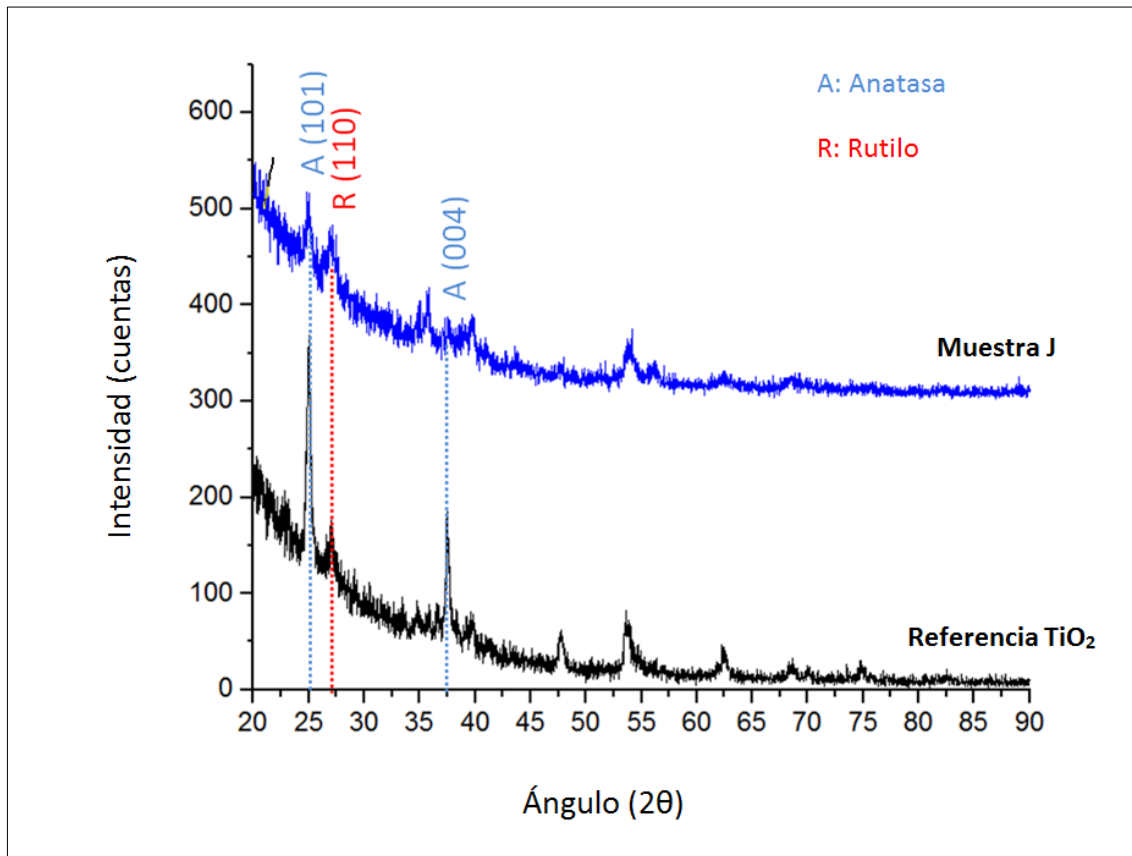


Figura 95: Patrones de difracción de rayos X (muestra J y referencia).

La muestra implantada con nitrógeno a 250 °C y 20 keV (muestra J) presenta los picos de la anatasa menos definidos (menor intensidad y mayor anchura), lo cual indica cierta pérdida de cristalinidad de la estructura de TiO_2 . Este cambio puede estar motivado por diferentes causas:

- Generación de vacantes de oxígeno a causa del bombardeo iónico: tal como se ha visto en el apartado 5.1.- *SIMULACIÓN DE PROCESOS DE IMPLANTACIÓN IÓNICA*, la implantación iónica de nitrógeno en las condiciones aplicadas, promueve la generación de vacantes de oxígeno.
- Introducción de átomos de nitrógeno en la estructura: en el mismo apartado se describe la forma en la que los átomos de nitrógeno se introducen en el material

implantado (intersticialmente y/o sustitucionalmente) y modifican la estructura del óxido de titanio.

Por otro lado el pico principal del rutilo parece aumentar ligeramente su intensidad, aunque la diferencia no es significativa.

Muestra K (20 keV; 300 °C)

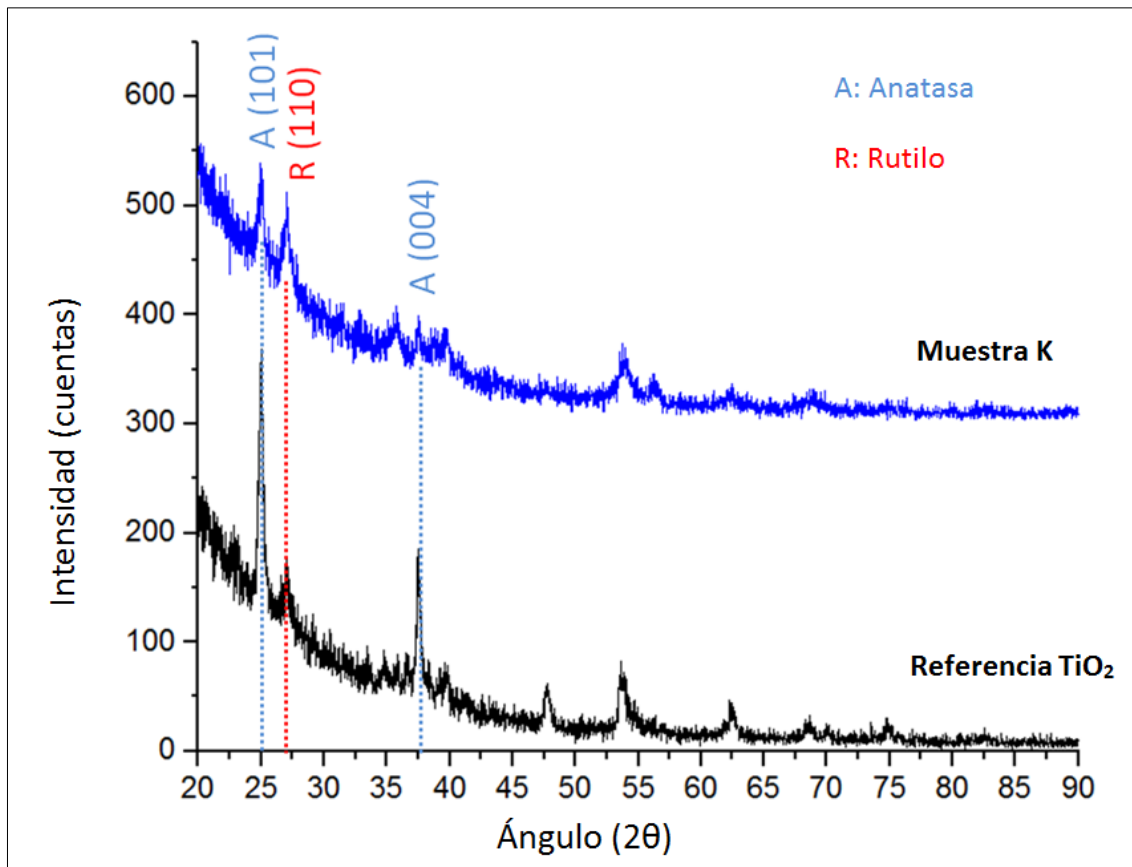


Figura 96: Patrones de difracción de rayos X (muestra K y referencia).

El patrón de difracción de la muestra K (20 keV y 300 °C) es similar al obtenido para la muestra J (20 keV y 250 °C). Se aprecia una reducción de la intensidad de los picos de la anatasa. En este caso el aumento de la intensidad del pico correspondiente al rutilo R(110) es incluso menos evidente que en el caso de la muestra J (20 keV y 250 °C).

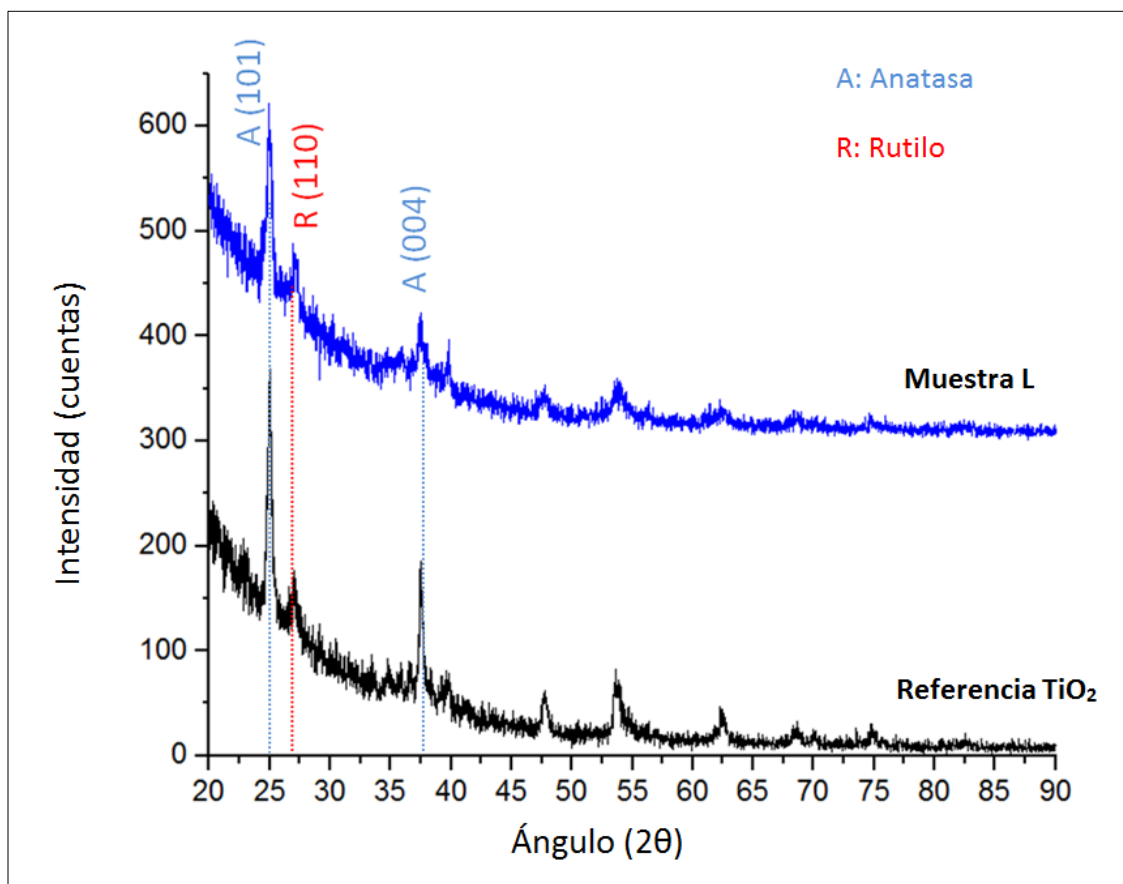
Muestra L (20 keV; 350 °C)

Figura 97: Patrones de difracción de rayos X (muestra L y referencia).

Los resultados de difracción de la muestra L (20 keV y 350 °C) son similares a los observados anteriormente para las muestras J (20 keV y 250 °C) y K (20 keV y 300 °C). En todos los casos se aprecia una ligera pérdida de cristalinidad en los picos característicos de la anatasa, mientras que el pico del rutilo R(110) se mantiene o incluso aumenta ligeramente su intensidad.

La pérdida de cristalinidad observada es indicativa de que la implantación del nitrógeno ha afectado a la estructura del TiO_2 . Tal como se observó por simulación SRIM, la implantación iónica provoca la incorporación del nitrógeno a la red cristalina del óxido de titanio, así como la generación de vacantes atómicas que redundan en una pérdida de cristalinidad.

6.3.5.- Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

La espectroscopía XPS es una técnica que permite obtener información sobre los enlaces y el entorno químico de los átomos presentes de las superficies analizadas. El estudio realizado se ha centrado en el estado químico del nitrógeno, por lo que se han analizado las tres muestras tratadas por implantación iónica J (20 keV, 250 °C), K (20 keV, 300 °C), L (20 keV, 350 °C).

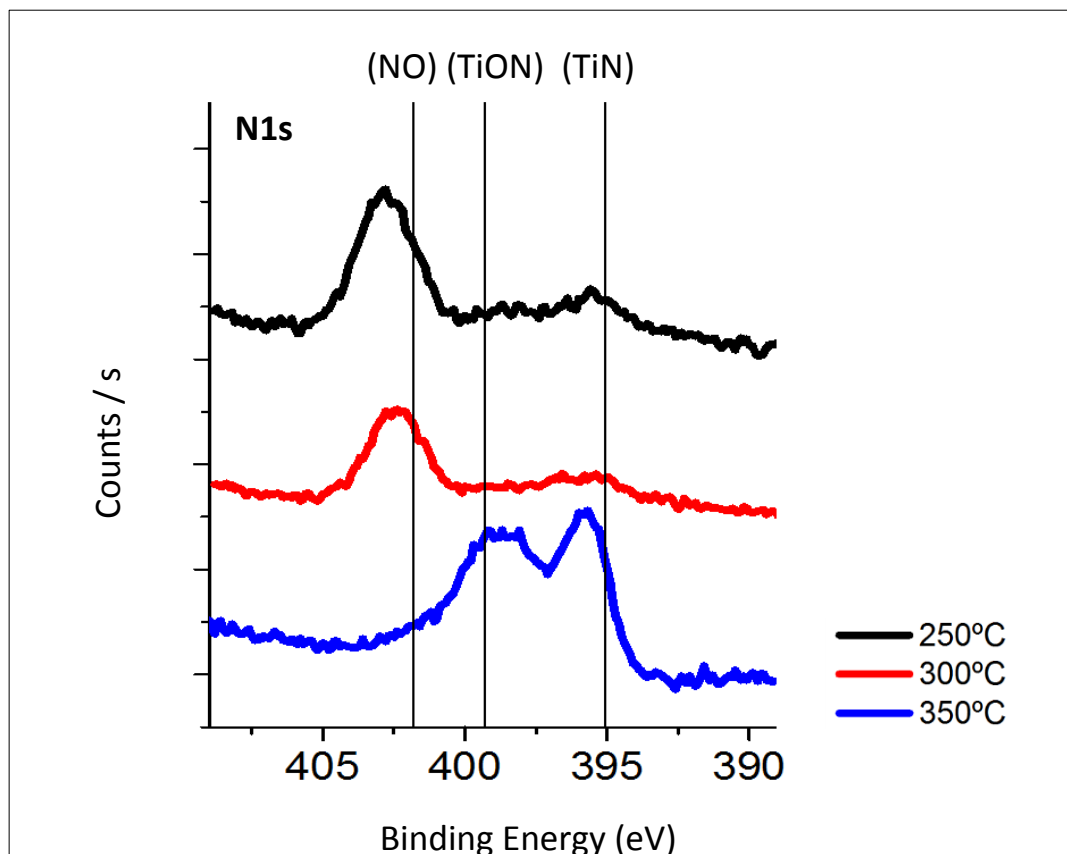


Figura 98: Distribución de N(1s) calculada mediante XPS para las muestras N-TiO₂/250 °C, N-TiO₂/300 °C y N-TiO₂/350 °C.

En general, los átomos de nitrógeno N(1s) tienden a ocupar mayoritariamente posiciones intersticiales o sustitucionales en la red atómica del óxido de titanio [16], [85]. Sin embargo algunos autores han descrito una tercera posibilidad intermedia para el estado químico del nitrógeno [112]–[116]. Por lo tanto, en total se pueden definir tres tipos de nitrógeno: el primer tipo, corresponde con el pico que aparece a 402 eV y habitualmente se atribuye a especies de nitrógeno unidas químicamente el oxígeno (N-O). El Segundo tipo de nitrógeno (~395 eV) se corresponde con nitruros de

metales de transición como el titanio (Ti-N), mientras que el pico que puede observarse a energías de 399 eV puede atribuirse a especies intermedias de nitrógeno. Esta última situación química del nitrógeno se ha descrito en literatura como intersticial-substitucional (Ti-O-N), y habitualmente ha sido identificada como una de las causas del estrechamiento del *band-gap* del TiO₂ [112]–[116].

Tal como puede apreciarse en la **Figura 98**, en el caso de las muestras J-K-L la proporción relativa de cada una de las tres especies de nitrógeno varía en función de la temperatura del proceso de implantación iónica. Los tratamientos de implantación realizados a menor temperatura, muestra J (250 °C) y muestra K (300 °C), presentan muy marcado el pico correspondiente a enlaces tipo N-O. Estos enlaces no se relacionan con aumentos de la actividad fotocatalítica en el espectro visible. También se observan picos de baja intensidad en las posiciones correspondientes al TiN y al (TiON), aunque su intensidad es mucho menor. La muestra L (350 °C) presenta un patrón totalmente diferente: los picos de mayor intensidad aparecen en las posiciones que se asocian al (TiN) y (TiON), siendo este último el tipo de nitrógeno causante del aumento de la respuesta fotocatalítica del TiO₂ en el espectro visible. A la vista de estos resultados, cabría esperar una mayor respuesta fotocatalítica en el visible de la muestra implantada a mayor temperatura.

A modo de estimación grosera, según los resultados de XPS la concentración de nitrógeno en las superficies analizadas se encuentra en torno al 3-6 %.

6.3.6.- Propiedades Ópticas (UV-VIS)

El estudio de las propiedades ópticas se llevó a cabo utilizando muestras con capas de TiO_2 de un espesor similar al utilizado en la serie A-I (~100 nm), con el objetivo de poder comparar los resultados obtenidos anteriormente. Las muestras de óxido de titanio depositadas sobre latón cromado son de color azul, color interferométrico variable en función del espesor de la capa de óxido de titanio, tal como se ha descrito en el apartado 1.2.3.- *Color en capas delgadas de TiO_2* .

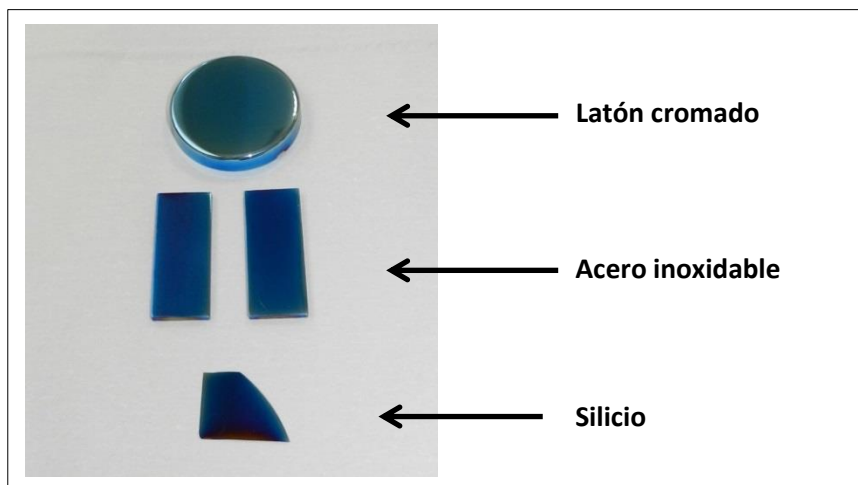


Figura 99: Muestras de referencia (TiO_2)

La realización de los tratamientos de implantación iónica altera el color de las muestras de forma evidente. A simple vista se puede apreciar cómo las muestras van cambiando su color de forma progresiva desde el azul hacia el dorado (muestra L-350 °C), pasando por tonos morados (muestras J-250 °C y K-300 °C). El incremento de la temperatura favorece la transición cromática tal como puede apreciarse en la **Figura 100**:

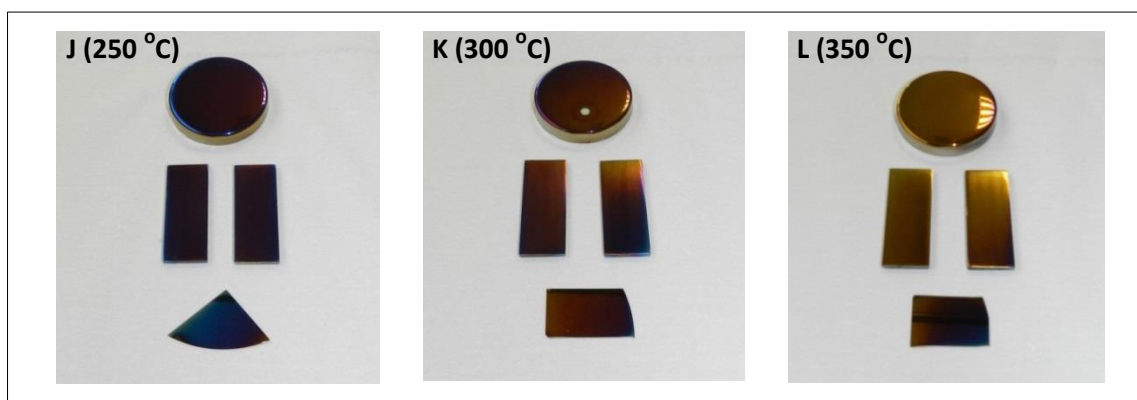


Figura 100: Muestras de TiO_2 implantadas con N (Muestras J-K-L).

Las muestras se sometieron a análisis de espectrofotometría UV-VIS para cuantificar el patrón de absorbanza de cada una de ellas, en el rango de longitudes de onda entre 200 y 800 nanómetros.

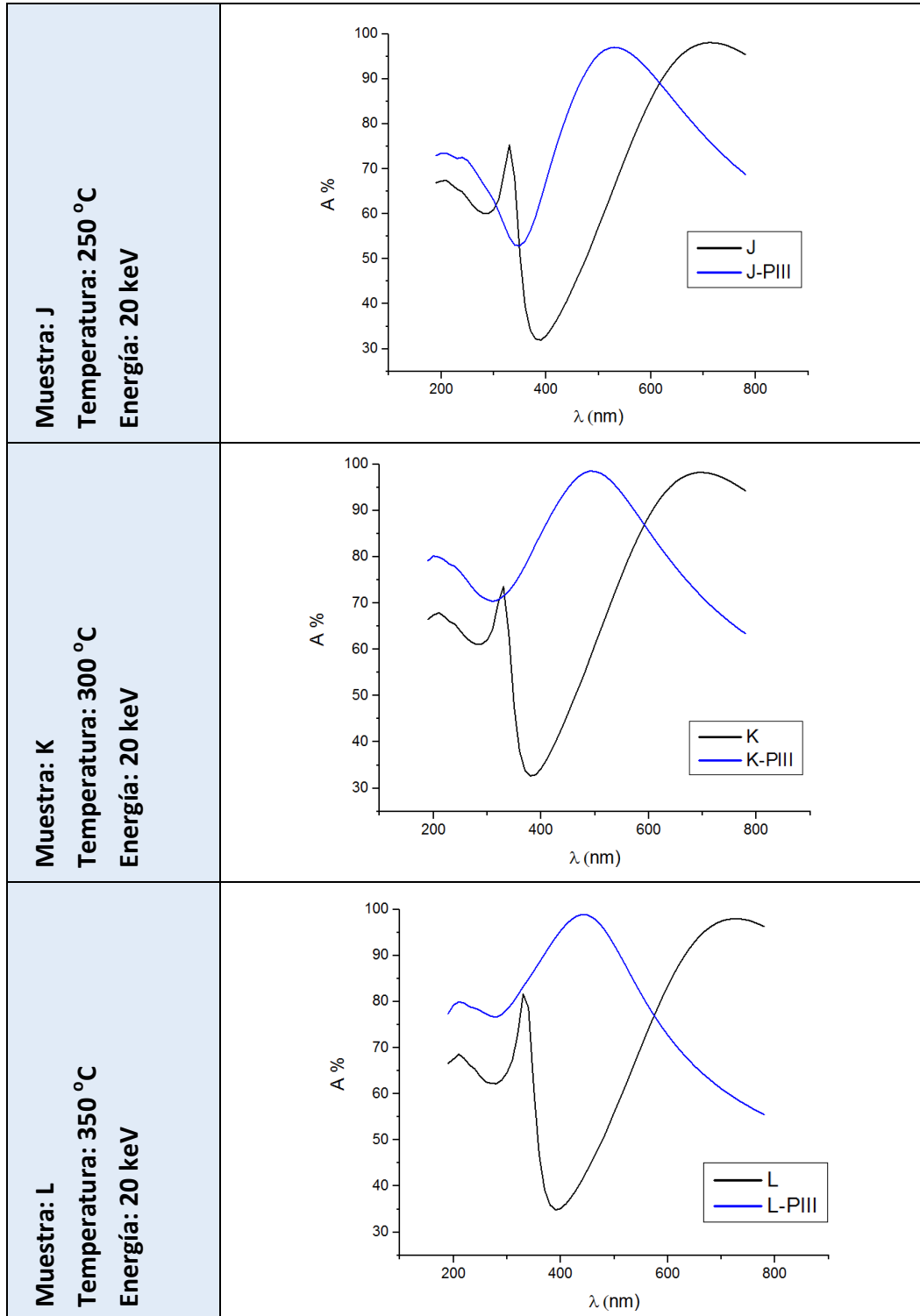


Figura 101: Resultados de espectrofotometría de las muestras J-K-L.

Los resultados de espectrofotometría de las muestras J, K y L, siguen el mismo patrón observado en las muestras tratadas a mayor temperatura (300°C) de la serie de tratamientos preliminares:

- La absorbancia de longitudes de onda hasta $\lambda=320-340$ nm aumenta respecto a la muestra sin tratar.
- Desaparece el pico de absorbancia presente en torno a $\lambda=350-380$ nm en la muestra sin tratar.
- Entre $\lambda=400$ y 600 nm aproximadamente la absorbancia vuelve a ser mayor en la muestra tratada por PIII.

6.3.7.- Rugosidad superficial

Mediante perfilometría óptica se ha medido la rugosidad superficial de las muestras J, K y L, los resultados se han comparado con las muestras de referencia de óxido de titanio de bajo espesor (~100 nm) depositadas sobre substratos de latón cromado, antes de ser implantadas.

Tabla LV: Resultados de rugosidad superficial de las muestras J-K-L.

Muestra	Tratamiento	Ra (nm)	Rq (nm)	Rz (μm)	Rt (μm)
J	TiO ₂	38 ± 3	100 ± 25	2,570 ± 0,793	3,302 ± 1,2
	PIII (20KV-250 °C)	40 ± 6	104 ± 16	2,977 ± 0,395	4,115 ± 0,853
K	TiO ₂	37 ± 4	79 ± 12	1,827 ± 0,729	2,775 ± 0,868
	PIII (20KV-300 °C)	38 ± 3	96 ± 16	3,002 ± 0,168	4,472 ± 0,975
L	TiO ₂	38 ± 4	89 ± 11	2,605 ± 0,332	3,31 ± 0,508
	PIII (20KV-350 °C)	44 ± 5	90 ± 19	2,462 ± 0,363	3,505 ± 0,603

Estos mismos resultados se han representado de forma gráfica (**Figura 102** y **Figura 103**) para poder apreciar mejor la presencia de posibles alteraciones de los diferentes parámetros de rugosidad causadas por los tratamientos de implantación iónica.

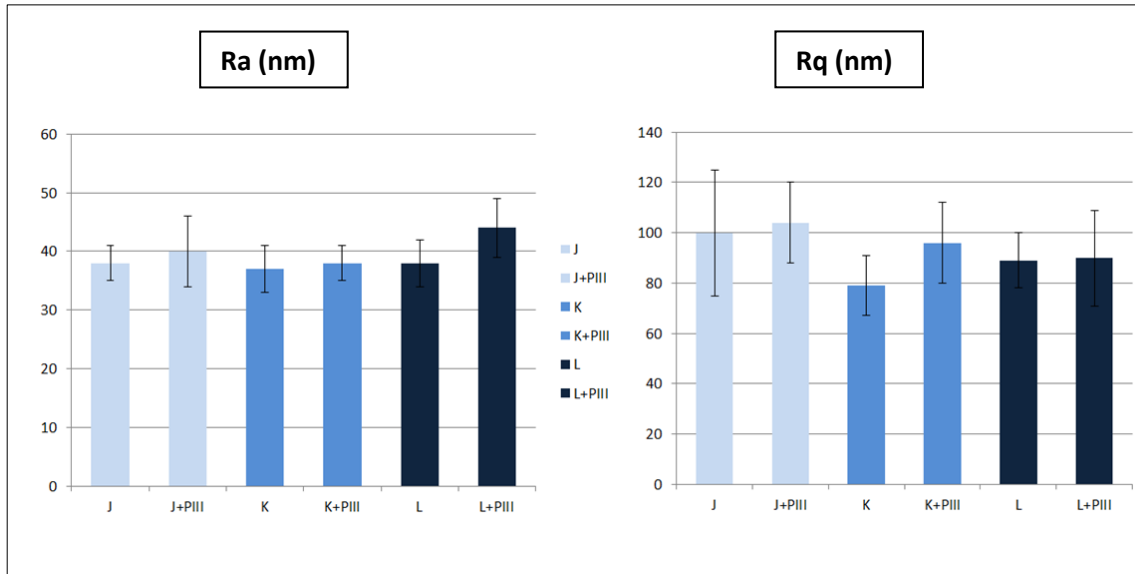


Figura 102: Parámetros Ra y Rq de las muestras J-K-L antes y después de la implantación.

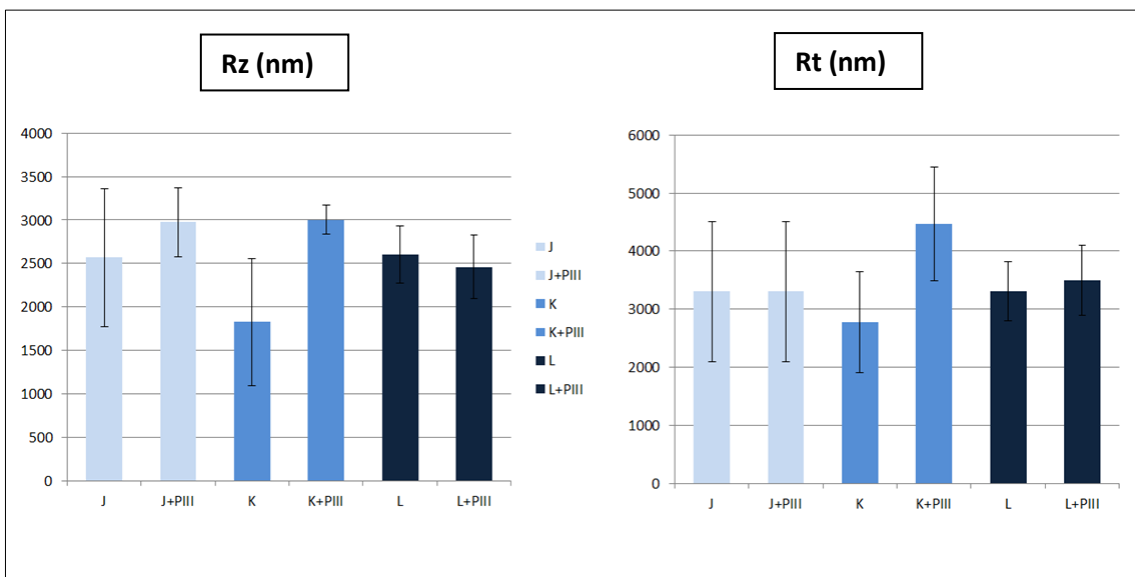


Figura 103: Parámetros Rz y Rt de las muestras J-K-L antes y después de la implantación.

El estudio de la topografía de las muestras de latón cromado con recubrimientos de óxido de titanio indica que la aplicación de tratamientos de implantación iónica de nitrógeno no ha afectado de forma significativa a la rugosidad de las muestras de partida. Las variaciones de rugosidad observadas en algunos casos se encuentran dentro de los márgenes desviación de la rugosidad característica de las muestras de referencia, tal como sucedía en la serie de tratamientos A-I.

6.3.8.- Ángulo de contacto

Se ha medido el ángulo de contacto de las superficies de los recubrimientos de óxido de titanio de referencia (~100 nm), antes y después de ser sometidas a los procesos de PIII. Los resultados se presentan tabulados junto con una recopilación de imágenes de las gotas depositadas sobre la superficie durante la medida del ángulo de contacto, además se ofrece una representación gráfica de estos datos.

Tabla LVI: Ángulo de contacto de las muestras J-K-L.

Muestras	Ángulo de Contacto (°)			
	TiO ₂		TiO ₂ + N	
J	88 ± 2		85 ± 3	
K	88 ± 3		86 ± 2	
L	88 ± 2		92 ± 6	

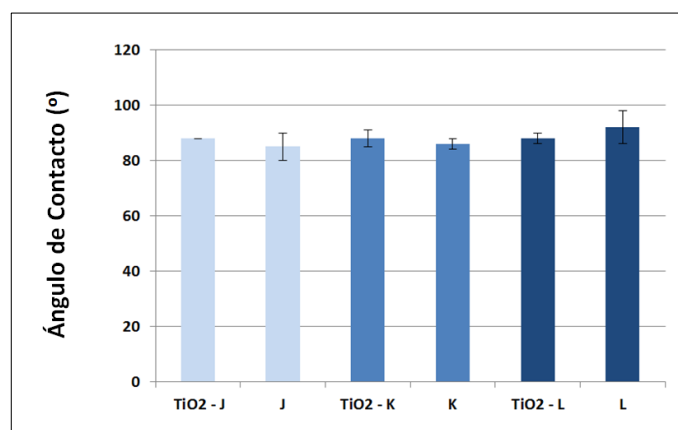


Figura 104: Ángulo de contacto (J-K-L).

A la vista de los resultados se puede concluir que los tratamientos de implantación de nitrógeno realizados (J, K y L) no afecten de forma significativa al ángulo de contacto

de las superficies de óxido de titanio de referencia. Los ángulos medidos se encuentran en todos los casos entre 85-92°.

6.3.9.- Degradación de colorantes

Se utilizó la espectrofotometría UV-VIS para medir la evolución del color de una serie de disoluciones de azul de metileno puestas en contacto con la superficie de cada una de las muestras (J-K-L) y en condiciones de irradiación utilizando luz UV y visible. Mediante este ensayo se ha medido tanto la actividad fotocatalítica propia de las muestras de referencia de TiO₂, como la actividad de las muestras implantadas con nitrógeno. Los resultados permitirán conocer si los procesos PIII dan lugar a una ampliación de la respuesta fotocatalítica del óxido de titanio de referencia.

En la gráfica de la **Figura 105** se muestra la evolución del valor máximo del pico de absorbancia de la disolución de azul de metileno en función del tiempo de ensayo.

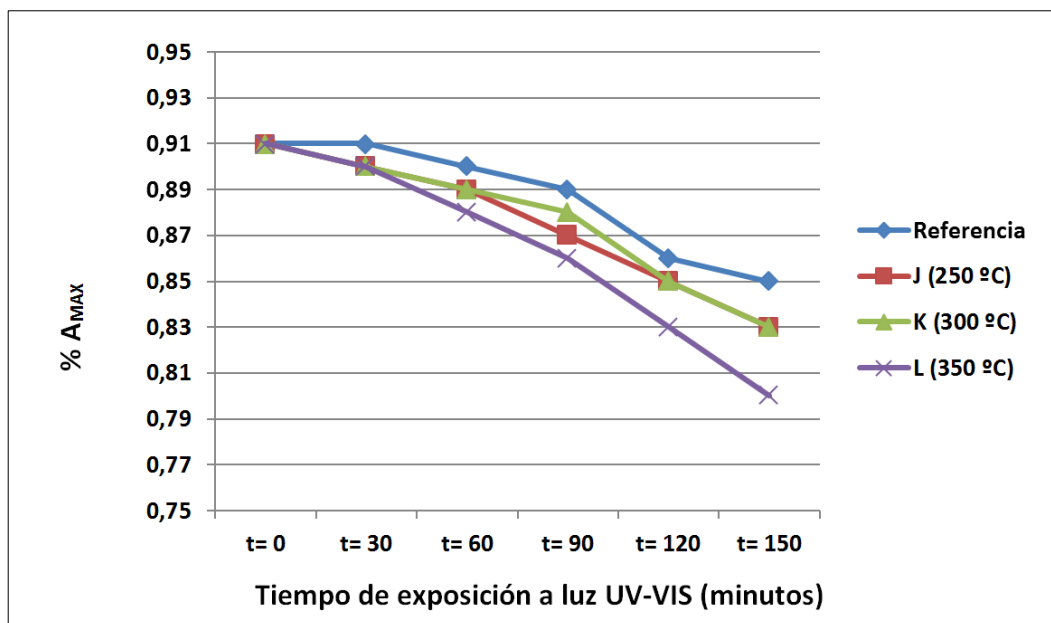
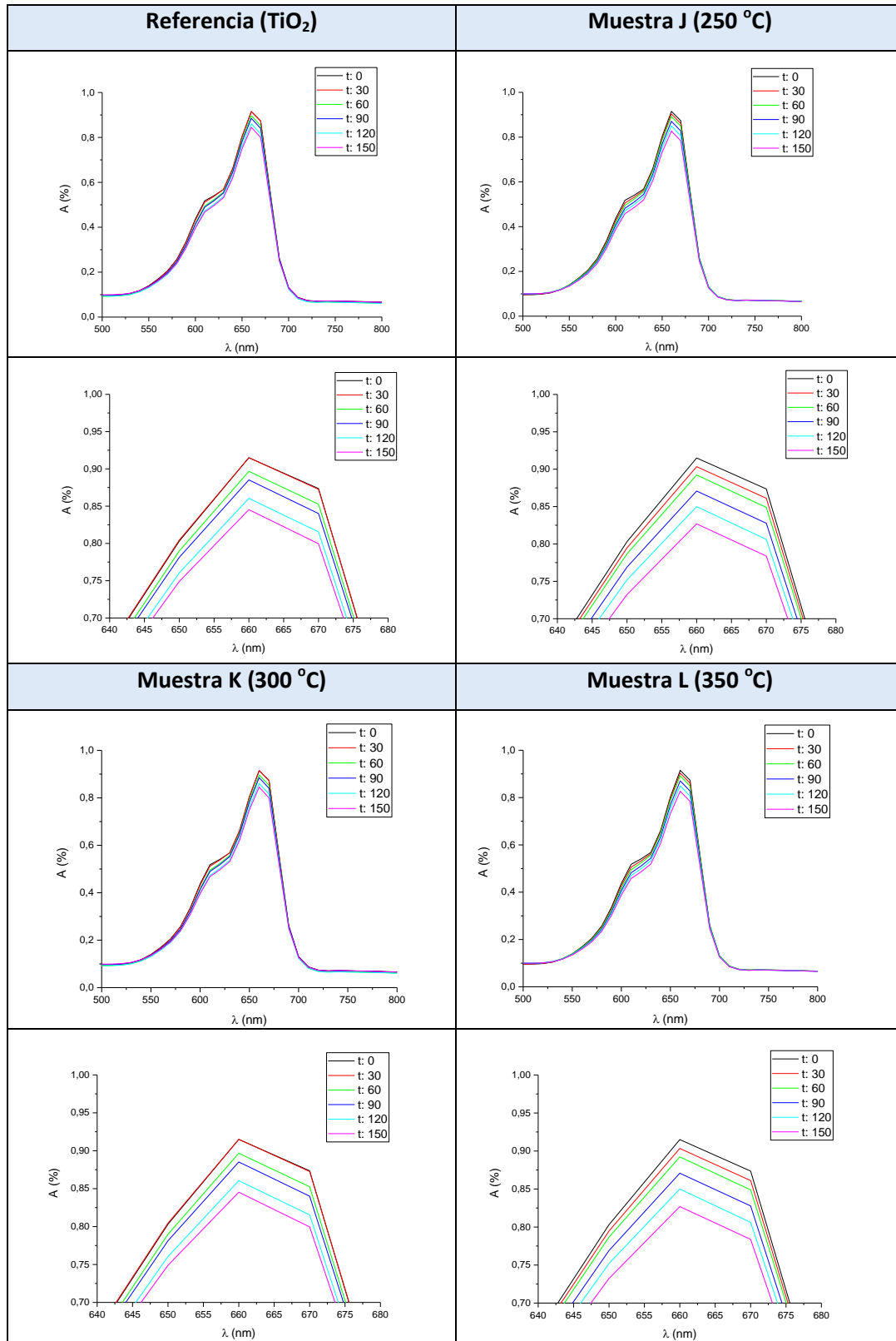


Figura 105: Variación del valor máximo absorbancia frente a tiempo de ensayo.

Se aprecia una pérdida de la intensidad máxima de absorción en todas las muestras, lo cual indica que la concentración de azul de metileno se está reduciendo. Los datos

necesarios para confeccionar este gráfico se han extraído de las diferentes medidas espectrofotométricas realizadas para cada muestra y tiempo de ensayo (**Tabla LVII**):

Tabla LVII: Absorbancia, se incluye el detalle de la zona del máximo en cada una de las muestras.



Por lo tanto, todas las muestras analizadas dan lugar a cierta degradación del colorante, en este caso azul de metileno, lo cual se traduce en una reducción del pico máximo de absorción en las medidas de espectrofotometría realizadas en el rango de longitudes de onda entre 500 y 800 nm. La muestra de referencia (TiO₂) es la que ofrece una menor reducción, lo cual es indicativo de que se trata de la muestra con menor actividad fotocatalítica. De entre las muestras con tratamiento de implantación iónica de nitrógeno, la muestra L (350 °C) es la que mayor reducción del pico de absorción presenta, aunque las diferencias son muy pequeñas, tal como se recoge en la **Tabla LVIII**. Las muestras J (250 °C) y K (300 °C) por su parte, presentan una actividad ligeramente superior a la del óxido de titanio de referencia, pero menor que la muestra implantada a 350 °C.

Tabla LVIII: Reducción de la absorbancia en las muestras estudiadas.

Muestra	Reducción A %	Diferencia A % respecto a la referencia
Referencia (TiO ₂)	6,6	-
J (250 °C)	8,8	2,2
K (300 °C)	8,8	2,2
L (350 °C)	12,1	5,5

En general, las reducciones observadas son bastante limitadas, lo cual podría estar relacionado con la geometría de las muestras, ya que el área disponible para la realización del ensayo es pequeña (380mm²). La norma ISO 10678 utilizada como referencia para la realización de los ensayos establece que la superficie de contacto entre la muestra y la disolución puede variar entre 100 y 1500mm². El área con la que se ha trabajado se encuentra en la parte baja de este rango. Este factor, unido a la baja rugosidad de las muestras (Ra: ~38 nm), da lugar a un área de contacto muy reducida entre la superficie de las muestras y la disolución de azul de metileno. El hecho de que la muestra de óxido de titanio de referencia presente cierta actividad, viene dado porque la lámpara utilizada para estos ensayos tiene cierta emisión de luz en el espectro ultravioleta, tal como se detalla en el apartado 4.8.- *DEGRADACIÓN DE COLORANTES*.

6.3.10.- Eficacia antibacteriana (JIS Z 2801:2000)

La medición de la eficacia antibacteriana de las muestras se llevó a cabo siguiendo los protocolos establecidos por la norma JIS Z 2801:2000, pero en condiciones de exposición a luz visible. Cada una de las medidas se realizó por triplicado, debiéndose además cumplir los siguientes requisitos establecidos por la norma:

- $(\text{Log}_{\text{max}} - \text{Log}_{\text{min}}) / \text{Log}_{\text{media}} \leq 0,2$
- A: $6,2 \times 10^3 - 2,5 \times 10^4$
- $B \geq 1,0 \times 10^3$ (En las 3 placas)

El valor de actividad antimicrobiana (R) se presenta de forma logarítmica y porcentual tal como se ha detallado en la parte de metodología (apartado 4.9.- EFICACIA ANTIBACTERIANA). En todos los casos el valor R se obtiene de forma comparativa entre una muestra dada y la muestra de referencia A continuación presentamos los datos obtenidos para las muestras tratadas mediante implantación a 20 keV y 250, 300 y 350 °C.

Tratamiento J (20 keV-250 °C)

Tabla LIX: Resultados del ensayo de eficacia antibacteriana (muestra J).

Bacteria	Control (A) T = 0 h	Control (B) T = 24 h	Muestra J T = 24 h	Actividad antimicrobiana (R)
<i>Escherichia coli</i>	1: $2,0 \times 10^4$	1: $4,8 \times 10^4$	1: $1,4 \times 10^4$	R (log) = 0,81 R (%) = 81
	2: $1,8 \times 10^4$	2: ND*	2: ND*	
	3: $1,5 \times 10^4$	3: $1,2 \times 10^4$	3: $1,1 \times 10^4$	
	Valor Promedio: $1,8 \times 10^4$	Valor Promedio: $3,0 \times 10^4$	Valor Promedio: $5,7 \times 10^3$	
	Verificación de la metodología: $(\text{Log}_{\text{max}} - \text{Log}_{\text{min}}) / \text{Log}_{\text{media}} \leq 0,2 \rightarrow (=0,03)$ CORRECTO A: $6,2 \times 10^3 - 2,5 \times 10^4 \rightarrow (= 1,8 \times 10^4)$ CORRECTO B $\geq 1,0 \times 10^3 \rightarrow (3,0 \times 10^4)$ CORRECTO			

*ND: No detectado, por debajo del límite de cuantificación.

Prueba K (20 keV-300 °C)

Tabla LX: Resultados del ensayo de eficacia antibacteriana (muestra K).

Bacteria	Control (A) T = 0 h	Control (B) T = 24 h	Muestra K (300 °C) T = 24 h	Actividad antimicrobiana (R)
<i>Escherichia coli</i>	1: 2,0 x 10 ⁴	1: 4,8 x 10 ⁴	1: ND*	R (log) = 0,87 R (%) = 86,7
	2: 1,8 x 10 ⁴	2: ND*	2: 3,2 x 10 ³	
	3: 1,5 x 10 ⁴	3: 1,2 x 10 ⁴	3: 4,8 x 10 ³	
	Valor Promedio: 1,8 x 10 ⁴	Valor Promedio: 3,0 x 10 ⁴	Valor Promedio: 4,0 x 10 ³	
	Verificación de la metodología: (Log _{max} -Log _{min})/Log _{media} ≤ 0,2 → (=0,03) CORRECTO A: 6,2 x 10 ³ - 2,5 x 10 ⁴ → (= 1,8 x 10 ⁴) CORRECTO B ≥ 1,0 x 10 ³ → (3,0 x 10 ⁴) CORRECTO			

*ND: No detectado, por debajo del límite de cuantificación.

Prueba L (20 keV-350 °C)

Tabla LXI: Resultados del ensayo de eficacia antibacteriana (muestra L).

Bacteria	Control (A) T = 0 h	Control (B) T = 24 h	Muestra L (350 °C) T = 24 h	Actividad antimicrobiana (R)
<i>Escherichia coli</i>	1: 2,0 x 10 ⁴	1: 4,8 x 10 ⁴	1: 3,5	R (log) = 3,0 R (%) = 99,9
	2: 1,8 x 10 ⁴	2: ND*	2: 8,3 x 10	
	3: 1,5 x 10 ⁴	3: 1,2 x 10 ⁴	3: 3,5	
	Valor Promedio: 1,8 x 10 ⁴	Valor Promedio: 3,0 x 10 ⁴	Valor Promedio: 3,0 x 10	
	Verificación de la metodología: (Log _{max} -Log _{min})/Log _{media} ≤ 0,2 → (=0,03) CORRECTO A: 6,2 x 10 ³ - 2,5 x 10 ⁴ → (= 1,8 x 10 ⁴) CORRECTO B ≥ 1,0 x 10 ³ → (3,0 x 10 ⁴) CORRECTO			

*ND: No detectado, por debajo del límite de cuantificación.

Los resultados permiten apreciar que se ha producido una reducción del número de bacterias presente sobre las superficies de TiO₂ dopado con nitrógeno en los tres tratamientos ensayados (J, K y L). Las muestras de óxido de titanio de referencia se pueden considerar bacteriostáticas, ya que después de 24 horas a 24°C y expuestas a luz visible, no se observa una reducción ni tampoco una proliferación significativa de las bacterias en contacto con la superficie. Las muestras J y K por su parte muestran una importante reducción de las bacterias inoculadas en su superficie, con valores R de 81 % y 86,7 %, respectivamente. En cualquier caso estas reducciones no alcanzan el mínimo establecido por la norma JIS Z 2801:2000 para considerar una superficie con actividad antibacteriana, ya que no se alcanza el umbral de reducción de R(log)=2 (destrucción del 99 % de la población bacteriana).

La muestra L, por su parte, es la que mejores resultados ha presentado, ya que se ha conseguido una reducción de R(log)=3 (destrucción del 99,9 % de las bacterias presentes a las 24 h respecto a una superficie no tratada). Por tanto, la muestra L, implantada con nitrógeno a 350 °C, sí puede considerarse antibacteriana frente a *E. coli* según los estándares de la norma JIS Z 2801:2000.

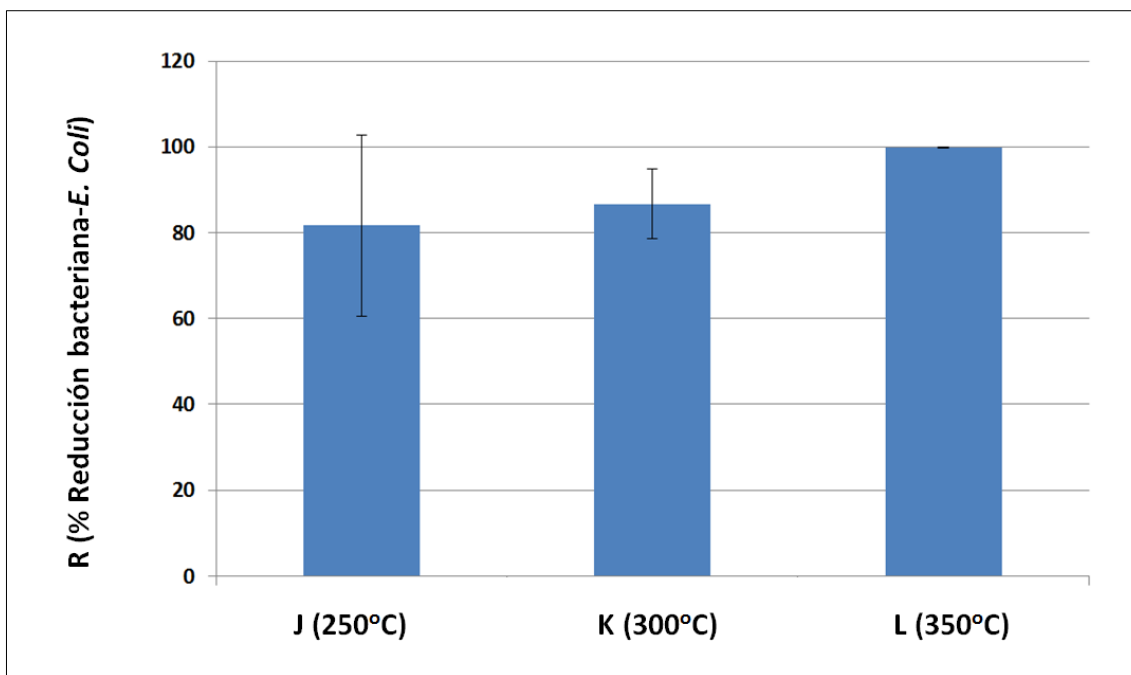


Figura 106: Resultados de eficacia antibacteriana (muestras J-K-L).

6.4.- DISCUSIÓN

Recubrimientos de TiO_2 depositados por PVD

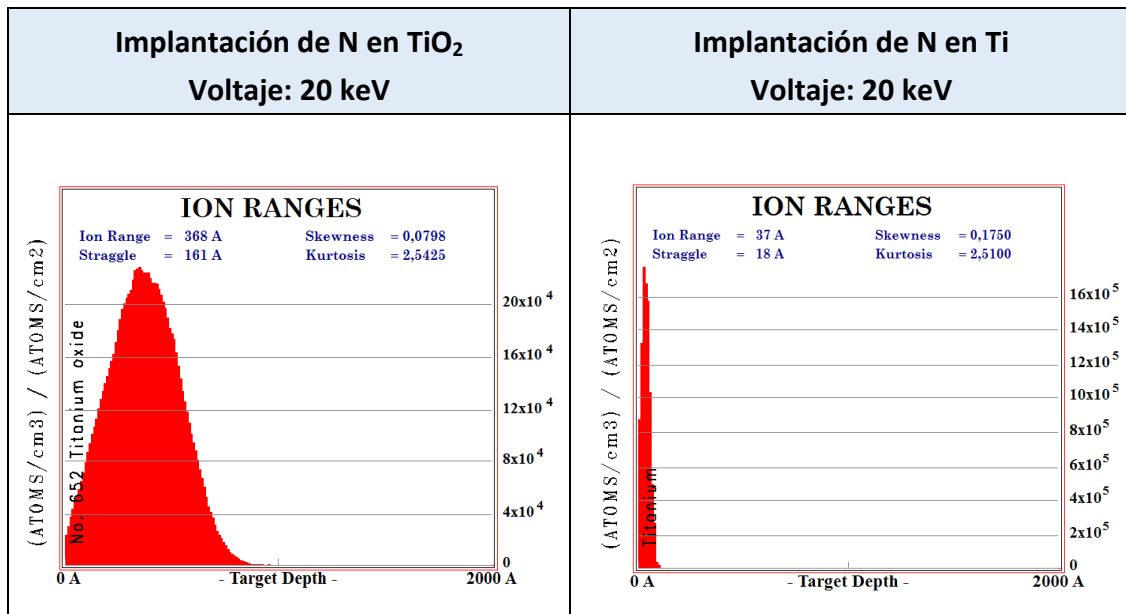
La caracterización realizada mediante GD-OES y XRD, ha permitido comprobar que se ha logrado depositar óxido de titanio por PVD con la estequiometría adecuada (TiO_2). El tratamiento térmico aplicado (400 °C y 3 horas) ha favorecido la cristalización del óxido de titanio tal como se observó en el estudio de difracción de rayos X, cabe destacar que la fase cristalina predominante es la anatasa aunque también se observa una cantidad menor de rutilo. El pico de absorción medido por espectrofotometría se encuentra en torno a 380 nm, lo cual se enmarca en lo habitual para óxidos de titanio cristalinos (~387 nm para la anatasa y ~413 nm para el rutilo) [37], [51], [54]. Las combinaciones de fases anatasa/rutilo ricas en anatasa han demostrado presentar incluso mayor actividad fotocatalítica en el espectro UV, en comparación con la fase anatasa pura [38]. Mediante XRD también se ha detectado la presencia de titanio en las capas depositadas sin tratamiento térmico. Esta señal de titanio se atribuye a la presencia de micro-gotas de titanio que no han reaccionado en su totalidad con el oxígeno durante el proceso de deposición PVD. El análisis XRD se repitió sobre las mismas muestras tratadas térmicamente. Los resultados obtenidos mostraron la desaparición de la señal de titanio, lo cual se considera indicativo de que las microgotas de titanio presentes en el recubrimiento de TiO_2 se han oxidado durante el tratamiento térmico.

Tratamientos preliminares

El aumento de la temperatura de tratamiento provoca una reducción en el espesor de la capa de óxido de titanio, lo que a su vez conlleva una contracción del perfil de nitrógeno implantado. El *sputtering* que se produce durante el proceso de calentamiento (realizado mediante bombardeo con iones de argón) es el causante de la reducción del espesor de la capa de óxido de titanio. Al disminuir el espesor de TiO_2 , los iones de nitrógeno implantados se topan con la capa de anclaje de titanio. La densidad del titanio metálico (4,52 g/cm³) es algo mayor que la del óxido de titanio (4,23 g/cm³). Además de la densidad, se debe prestar atención al peso atómico de los elementos que componen el sustrato objeto de la implantación, en nuestro caso Ti:

47,9 u; O: 16 u. Por ello, la tendencia a la implantación de nitrógeno, o de cualquier otro elemento, será menor en el titanio metálico en comparación con el óxido de titanio. En la **Tabla LXII** se muestran simulaciones de implantación de nitrógeno en función del material a implantar (Ti/TiO₂):

Tabla LXII: Simulación SRIM de implantación de nitrógeno en Ti y TiO₂.



Consecuentemente el espesor máximo de implantación del nitrógeno se ve limitado por el espesor de la capa de TiO₂, que a su vez depende del tiempo de bombardeo iónico en la fase de calentamiento (temperaturas elevadas requieren mayores tiempos de bombardeo).

En cuanto a los resultados del estudio de espectrofotometría UV-VIS, se ha observado que el voltaje aplicado no afecta de forma significativa al perfil de implantación del nitrógeno, al menos en el rango de energías analizado (10-20 keV). Por otro lado sí que se ha observado un cambio del patrón de reflectancia en función de la temperatura de tratamiento: Las muestras implantadas ven reducida su reflectancia en el pico de absorción del TiO₂ (UV), mientras que el valor de R % aumenta en el espectro visible.

En este punto es importante tener en cuenta que, en los procesos PIII realizados, el aumento de la temperatura va ligado a un incremento de la dosis estimada, a pesar de

que la dosis de implantación de nitrógeno haya sido calculada de forma teórica, y no conozcamos su valor exacto, tal como se recoge en la **Tabla LXIII**.

Tabla LXIII: Parámetros de control de la serie de tratamientos preliminares.

Proceso	Parámetros de control		
	T (°C)	Voltaje (kV)	Dosis estimada (ion/cm ²)
A	200	10	2,3x 10 ¹⁶
B	250	10	2,9x 10 ¹⁶
C	300	10	4,9x 10 ¹⁶
D	200	15	1,1x 10 ¹⁶
E	250	15	2,6x 10 ¹⁶
F	300	15	3,6x 10 ¹⁶
G	200	20	1,0x 10 ¹⁶
H	250	20	1,9x 10 ¹⁶
I	300	20	3,0x 10 ¹⁶

Los resultados de la espectrofotometría UV-VIS muestran que los principales cambios del patrón de reflectancia se producen cuando se aumenta la temperatura, a 250 °C y de forma más evidente a 300 °C. Analizando cada una de las temperaturas por separado, se puede observar que la dosis estimada es diferente. Por ejemplo, los tratamientos C, F e I, realizados a 300 °C, tienen una dosis estimada de 4,9x10¹⁶ ion/cm², 3,6x10¹⁶ ion/cm² y 3,0x10¹⁶ ion/cm² respectivamente, y todas ellas presentan patrones de reflectancia muy similares. Por otro lado, la dosis de la muestra I (3,0x10¹⁶ ion/cm²) es prácticamente idéntica a la de la muestra B (2,9x10¹⁶ ion/cm²), una de las muestras tratadas a menor temperatura (250 °C), y cuyo patrón de reflectancia es diferente al de las muestras tratadas a mayor temperatura. Esta tendencia se mantiene en el resto de tratamientos, lo cual confirma que la temperatura está vinculada al cambio del patrón de reflectancia, mientras que la dosis, al menos en el rango en el que se ha trabajado (1,0x10¹⁶ ion/cm² y 4,9x10¹⁶ ion/cm²), parece tener una influencia menor.

Los resultados obtenidos no permiten determinar si los cambios del patrón de reflectancia producidos al aumentar la temperatura, se corresponden con un aumento

en la respuesta fotocatalítica en el visible. Para profundizar en este punto, se planificó la serie de optimización de los tratamientos de implantación por inmersión en plasma, en la que se incluyen tratamientos a 250, 300 y 350 °C.

Optimización de los procesos PIII

Las muestras de optimización de los procesos PIII se sometieron a una caracterización más amplia en comparación con la serie de tratamientos preliminares, con un doble objetivo: profundizar en el conocimiento de la composición química y estructura cristalina tras la implantación iónica (incluyendo GD-OES, XRD, XPS y FE-SEM), y también validar la respuesta fotocatalítica de los tratamientos en el espectro visible mediante la realización de ensayos de degradación de colorantes y eficacia antibacteriana.

Los resultados de espectrofotometría de las muestras J, K y L, siguen el mismo patrón de lo observado en la serie de tratamientos realizada con anterioridad sobre las muestras A-I. El pico de absorbancia del TiO₂ tiende a desaparecer mientras que la absorbancia en el rango de longitudes de onda del visible aumenta tras la aplicación de los tratamientos PIII.

En cuanto a la composición química se observa que los procesos de implantación iónica provocan una reducción de la intensidad de la señal de la anatasa. Esta reducción de la cristalinidad puede achacarse a dos causas: la producción de vacantes de oxígeno y también a la incorporación de nitrógeno de forma sustitucional en posiciones del oxígeno de la red del TiO₂.

Los resultados del estudio XPS mostraron la presencia de tres tipos de nitrógeno en las muestras implantadas, tipos 1, 2 y 3. El nitrógeno tipo 1 se atribuye a especies de nitrógeno unidas químicamente al oxígeno (N-O), el nitrógeno tipo 2 se corresponde con nitruros de metales de transición como el titanio (Ti-N), mientras que el nitrógeno tipo 3 se atribuye a especies intermedias de nitrógeno (Ti-O-N). Este tercer tipo de nitrógeno habitualmente ha sido identificado como uno de los principales causantes del estrechamiento del *band-gap* del TiO₂ [112]–[116]. La proporción relativa de cada una de estas tres especies varía en función de la temperatura del proceso de

implantación iónica. Los tratamientos de implantación realizados a menor temperatura presentan una concentración predominante de nitrógeno tipo 1, aunque en menor medida, también se observa cierta concentración de nitrógeno del tipo 2 y 3. En el caso de la muestra implantada a mayor temperatura estos valores se invierten completamente, siendo la concentración del nitrógeno tipo 2 y 3 la mayoritaria. A la vista de estos resultados, cabría esperar una mayor respuesta fotocatalítica en el visible de la muestra implantada a mayor temperatura.

La validación de la respuesta fotocatalítica de las muestras implantadas incluyó ensayos de degradación de colorantes ISO 10678 y ensayos de eficacia antibacteriana JIS Z 2801:2000. Los resultados de los ensayos de degradación de colorantes realizados con azul de metileno muestran que los tres tratamientos PIII realizados en la serie final, dan lugar a un aumento del efecto fotocatalítico respecto a las muestras de TiO₂ de referencia. De entre las muestras estudiadas, la muestra implantada a temperatura más elevada, muestra L / 350 °C, es la que mayor reducción del pico de absorción presenta.

Los resultados del estudio de eficacia antibacteriana realizados frente a la *E. coli*, muestran una evidente reducción del número de bacterias presente sobre todas las muestras analizadas (J-K-L). Las muestras implantadas a menor temperatura (200 °C y 250 °C) presentan una importante eliminación de bacterias, se han registrado reducciones de *E. coli* de R=81 % y R=86,7 % respectivamente. Esos valores, pese a ser elevados, no alcanzan el mínimo establecido por la norma JIS Z 2801:2000. La muestra implantada a 350 °C, por su parte, es la que mejores resultados ha presentado. La eliminación de las bacterias inoculadas en la superficie de esta muestra ha alcanzado un valor de 99.9 %, o lo que es lo mismo R: 3. La muestra L, implantada con nitrógeno a 350 °C, si puede considerarse antibacteriana frente a *E. coli* según la norma JIS Z 2801:2000.

Los resultados de eficacia antibacteriana coinciden plenamente con los de degradación de azul de metileno. Todos los tratamientos presentan un aumento de actividad en comparación con la muestra de referencia, siendo la muestra implantada a mayor temperatura la que mejores resultados presenta en ambos casos. Además, estos

resultados se pueden correlacionar con el estudio del tipo de nitrógeno realizado mediante XPS. En estos análisis se observó que la muestra implantada a mayor temperatura (350 °C) es la que presenta una mayor concentración de nitrógeno del tipo 2 (TiN) y tipo 3 (TiON), frente a las muestras tratadas a 250 °C y 300 °C, en las que predomina el nitrógeno tipo 1 (NO). Gracias a la bibliografía sabemos que el tipo 3 es el nitrógeno asociado al aumento de la respuesta fotocatalítica [112]–[116], lo cual coincide con lo observado en los ensayos de validación realizados frente a *E. coli* y también en contacto con azul de metileno. Por otra parte y, aunque más discretos que los obtenidos para la muestra tratada a 350 °C, los valores de eficacia antibacteriana y degradación de colorantes de las muestras tratadas a 250 °C y 300 °C son también positivos en comparación con la muestra de óxido de titanio de referencia.

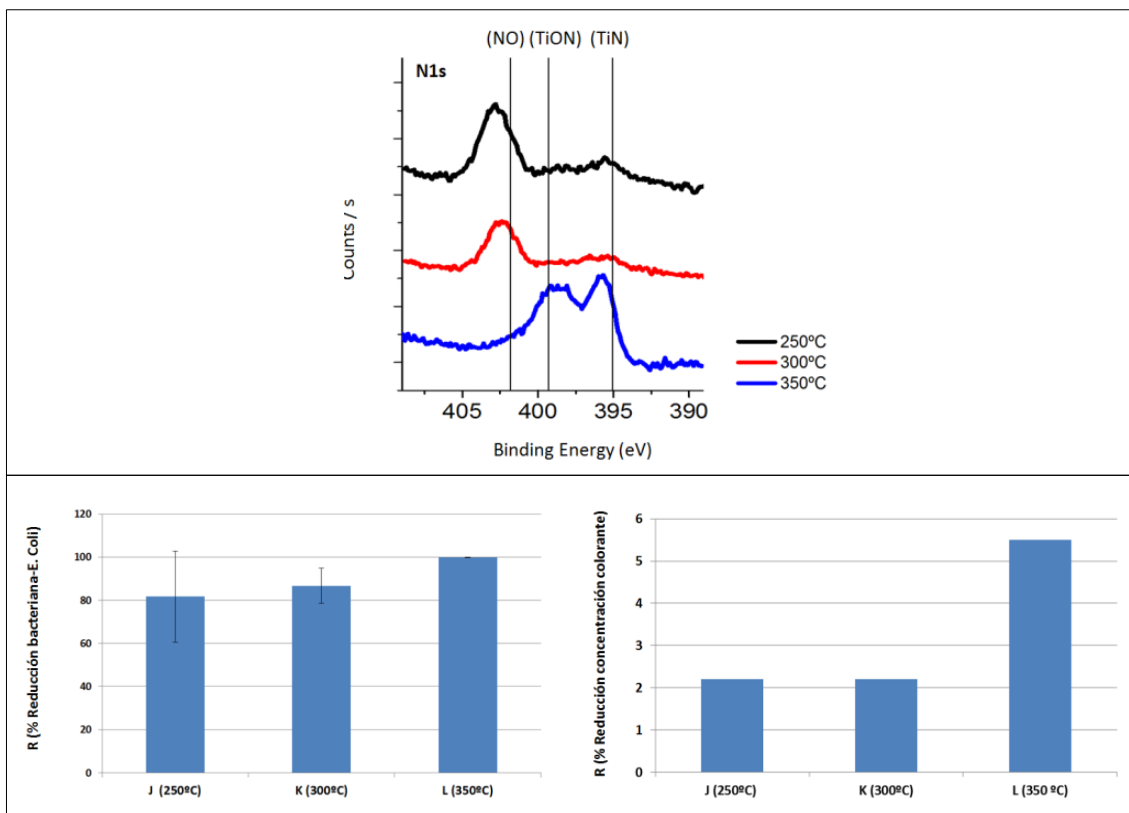


Figura 107: Correlación entre análisis XPS y resultados de validación de la respuesta fotocatalítica.

Los resultados de XPS realizados para las muestras tratadas a 250 °C y 300 °C, indican la presencia de una baja concentración, aunque no nula, del nitrógeno fotocatalíticamente activo (nitrógeno tipo 3). Esta concentración, unida a las vacantes

de oxígeno producidas durante el proceso de implantación de nitrógeno y también en la fase de calentamiento previa (bombardeo con iones de argón), dan como resultado un aumento de la actividad fotocatalítica del TiO₂ en condiciones de exposición a luz UV, aunque de una magnitud menor al efecto del nitrógeno tipo 3.

PARTE IV: CONCLUSIONES

7. CONCLUSIONES

7.1.- SIMULACIÓN DE PROCESOS DE IMPLANTACIÓN IÓNICA

En este apartado se resumen las principales conclusiones extraídas del estudio de simulación de implantación iónica:

- El hecho de trabajar con energías bajas permite concentrar los efectos del proceso de implantación iónica en profundidades próximas a la superficie, de esta forma, se obtienen buenos resultados en cuanto a ampliación de la respuesta fotocatalítica [22], [90], [92].
- Las simulaciones SRIM han permitido calcular la energía consumida en la producción de vacantes para procesos con energías entre 10 y 40 keV. Los tratamientos realizados a energías más altas dan lugar a un mayor número de vacantes atómicas. Sin embargo el hecho de aumentar la energía también provoca un aumento de la profundidad de implantación total, de tal manera que las vacantes producidas abarcan un volumen mayor.
- Teniendo en cuenta que el aumento del número de vacantes de oxígeno favorece la ampliación de la respuesta fotocatalítica hacia el rango de luz visible, se llegó a la conclusión de que conviene aplicar energías de implantación altas. Sin embargo, al aumentar la energía, el perfil de implantación se amplía, de forma que pese a producirse un mayor número total de vacantes, éstas también se distribuirán en un volumen total mayor, viéndose reducida la concentración de las vacantes. Ésta parece una explicación plausible al hecho de que se hayan reportado resultados positivos en cuanto a la ampliación del efecto fotocatalítico mediante la implantación de nitrógeno a energías bajas (< 15 keV) [22], [90], [92], a energías intermedias [20], [21], [24], [94] y también a energías elevadas (> 60 keV) [23], [116].
- La principal diferencia entre las simulaciones de implantación iónica realizadas con nitrógeno y con argón, está en el ratio de *sputtering* producido con cada uno de estos elementos. El argón presenta un ratio de *sputtering* entre 2 y 4 veces mayor

que el del nitrógeno. Estos valores tan elevados darán lugar a una reducción del espesor inicial de la capa de óxido de titanio que se producirá durante la fase de calentamiento (bombardeo iónico con argón), que habrá que tener en cuenta.

Como conclusión general se ha considerado que, a la hora de implantar nitrógeno, es más interesante seleccionar energías bajas: 10, 15 y 20 keV. A estas energías, las modificaciones producidas por la implantación (vacantes, distribución del nitrógeno implantado, etc.) se concentrarán en profundidades cercanas a la superficie. Otro factor importante es la temperatura de aplicación de los tratamientos. A la vista de las simulaciones SRM se propone realizar las pruebas preliminares de implantación a tres temperaturas distintas: 200, 250 y 300 °C. Se debe tener en cuenta que la temperatura del proceso depende del bombardeo iónico realizado con argón. Consecuentemente las temperaturas más elevadas requieren un mayor tiempo de tratamiento con Ar, lo cual implicará un mayor número de vacantes generadas y valores más elevados de *sputtering*.

7.2.- RECUBRIMIENTOS DE TiO_2 DEPOSITADOS POR PVD

A continuación se presentan las conclusiones extraídas de la caracterización de las capas de óxido de titanio depositadas por PVD:

- Los recubrimientos de referencia están formados por óxido de titanio (TiO_2). El tratamiento térmico aplicado a estas capas (400 °C durante 3 horas), ha aumentado la cristalinidad de las capas tal como se ha observado mediante análisis de difracción de rayos X. Los tratamientos térmicos promueven mayoritariamente la cristalización de la fase anatasa, junto con una concentración menor de rutilo. En cuanto a la ampliación del efecto fotocatalítico en el visible, cabe destacar que este tipo de fases combinadas anatasa-rutilo presentan muy buenos resultados, incluso mejores que en el caso de la fase anatasa en solitario [45].

- Los resultados del estudio de propiedades ópticas (espectrofotometría UV-VIS) muestran que los recubrimientos de óxido de titanio de referencia se caracterizan por presentar un marcado pico de absorción en el rango del UV-A, concretamente a $\lambda=380$ nm, lo cual coincide con lo esperado para un óxido de titanio con estructura cristalina tipo anatasa [37], [39], [54], [117].
- La rugosidad de las capas de TiO_2 aumenta ligeramente respecto a la rugosidad del sustrato sobre el que se deposita. Este efecto es más evidente en los parámetros R_z y R_t , lo cual es indicativo de la presencia de defectos puntuales, probablemente micro-gotas generadas durante el proceso de evaporación catódica del titanio [154].
- El ángulo de contacto del óxido de titanio depositado por PVD presenta valores ligeramente superiores a los del latón cromado de referencia, aunque las diferencias observadas no se consideran significativas.

7.3.- TRATAMIENTOS PRELIMINARES

Los diferentes estudios de caracterización de esta serie de tratamientos PIII, han permitido extraer las siguientes conclusiones:

- Los perfiles obtenidos mediante GD-OES muestran que el nitrógeno implantado presenta un máximo a profundidades muy próximas a la superficie (10-20 nm), lo cual se correlaciona bien con lo previsto en las simulaciones SRIM. La concentración máxima de nitrógeno alcanza el 20 %.
- El estudio GD-OES también muestra un claro efecto de reducción del espesor de los recubrimientos de óxido de titanio de partida. Esta reducción del espesor del TiO_2 es proporcional a la duración de la fase de calentamiento realizada mediante bombardeo con argón. La reducción de la capa de óxido de titanio limita el espesor disponible para la implantación del nitrógeno, consecuentemente el perfil de implantación del nitrógeno tiende a contraerse conforme aumentamos la temperatura de implantación. Estos resultados coinciden con lo previsto en las

simulaciones SRIM en las que se determinó que el ratio de *sputtering* del argón es muy superior al del nitrógeno (en las condiciones en las que se han aplicado los procesos de bombardeo iónico).

- A la vista de los resultados de caracterización de las propiedades ópticas se puede concluir que la implantación de nitrógeno provoca la desaparición del máximo de absorción del TiO₂ ($\lambda=350-380$ nm). Por otro lado los recubrimientos tratados por PIII presentan mayores valores de absorbancia en el rango de longitudes de onda de luz visible ($\lambda=400-800$ nm), lo cual puede ser indicativo de un aumento de la actividad fotocatalítica.
- Para una misma temperatura el voltaje aplicado no modifica de forma significativa el perfil de implantación de nitrógeno en el recubrimiento de óxido de titanio, al menos en el rango de voltajes que se ha estudiado (10, 15 y 20 keV). Analizando estos resultados junto con los parámetros de proceso de los tratamientos (serie A-I), se confirma que la temperatura está vinculada al cambio del patrón de reflectancia, mientras que la dosis, al menos en el rango en el que se ha trabajado ($1,0 \times 10^{16}$ ion/cm² y $4,9 \times 10^{16}$ ion/cm²), parece tener una influencia menor, tal como se detalla en el apartado 6.4.-*DISCUSIÓN*. Hay que recordar que los valores que se presentan son una estimación de la dosis de implantación de nitrógeno.
- La rugosidad de los materiales de partida no se ve alterada de forma significativa a causa de los tratamientos de implantación de nitrógeno. Tampoco se ha observado una tendencia clara de modificación del ángulo de contacto provocada por los tratamientos PIII.

Las pruebas preliminares han servido para seleccionar los parámetros de proceso óptimos para la realización de la serie de optimización de los tratamientos de implantación iónica. A la vista de los resultados de esta serie, se planificó la realización de tratamientos a 250, 300 y 350 °C. A diferencia de la serie preliminar, en la serie de optimización de procesos PIII, se trabajó con dos espesores de muestra diferentes (~100 nm y ~0,5 µm) para evitar el efecto de contracción del perfil de implantación del nitrógeno observado anteriormente. Pese a aumentar la temperatura se decidió

mantener la dosis estimada dentro del mismo rango de la serie de tratamientos preliminares ($1,0 \times 10^{16}$ ion/cm² y $4,9 \times 10^{16}$ ion/cm²).

7.4.- OPTIMIZACIÓN DE LOS TRATAMIENTOS DE IMPLANTACIÓN IÓNICA

Los resultados de la caracterización llevada a cabo sobre las muestras obtenidas en la serie final de tratamientos PIII han permitido extraer las siguientes conclusiones:

- La utilización de capas de óxido de titanio de referencia con espesores de 0,5 µm, ha permitido evitar el efecto de contracción del perfil de implantación observado en la serie anterior.
- Se ha confirmado que los perfiles de implantación de nitrógeno obtenidos por GD-OES son independientes de la energía de implantación y también de la temperatura del proceso, en el rango de energía y temperatura en el que se ha trabajado.
- En cuanto a las propiedades ópticas, y al igual que en la serie de tratamientos preliminares, se ha observado un efecto doble: por un lado el máximo de absorción del TiO₂ desaparece, y por otro lado se aprecia un aumento de la absorción en longitudes de onda del visible.
- El estudio de difracción de rayos X realizado ha permitido concluir que la implantación de nitrógeno provoca cierta pérdida de cristalinidad de la estructura del TiO₂. Este efecto puede estar motivado por diferentes causas que a la postre resultan beneficiosas para la ampliación del efecto fotocatalítico en el visible, como por ejemplo la generación de vacantes de oxígeno a causa del bombardeo iónico [25], [120], [121], o la introducción de átomos de nitrógeno en la estructura del óxido de titanio de forma intersticial o bien de forma sustitucional [16], [85], [112]–[116].
- El estudio realizado mediante XPS ha permitido determinar el estado químico del nitrógeno tras su implantación mediante PIII en la red cristalina del óxido de titanio. Los resultados indican que los tratamientos realizados dan lugar a un total

de al menos tres especies de nitrógeno (tipos 1, 2 y 3), que presentan las siguientes características:

Tabla LXIV: Diferentes especies de nitrógeno detectado mediante XPS.

Tipo	Energía de enlace (eV)	Tipo de enlace	Posición
1	~ 402eV	(N-O)	Intersticial
2	~ 395eV	(Ti-N)	Substitucional
3	~ 399eV	(Ti-O-N)	Intersticial-Substitucional

- Todas las muestras analizadas por XPS presentan cierta concentración de estos tres tipos de nitrógeno, aunque su proporción relativa varía de forma notable en función de la temperatura de tratamiento. Las muestras implantadas a baja temperatura presentan una mayor concentración de nitrógeno intersticial (tipo 1), mientras que la concentración del nitrógeno del tipo 2 y 3 es comparativamente mucho menor. Esta tendencia se invierte totalmente en el caso de la muestra implantada a mayor temperatura. Por lo tanto, se puede concluir que la temperatura del proceso de implantación afecta a la concentración relativa de los diferentes tipos de nitrógeno. Hay que recordar que, tal como se ha descrito en el apartado 6.4.- *DISCUSIÓN*, la temperatura va ligada a un ligero aumento de la dosis de implantación de nitrógeno, cuya importancia es menor en comparación con la de la temperatura. En la serie de tratamientos preliminares se trabajó con dosis estimadas en un rango entre $1,0 \times 10^{16}$ ion/cm² y $4,9 \times 10^{16}$ ion/cm². En esta serie de optimización de tratamientos la dosis con la que se ha trabajado también se encuentra dentro del mismo rango $2,3 \times 10^{16}$ ion/cm² y $4,5 \times 10^{16}$ ion/cm².
- El nitrógeno tipo 3 (**Tabla LXIV**), es considerado en bibliografía como uno de los principales responsables del estrechamiento del *band-gap* del TiO₂ [112]–[116], y consecuentemente es el que provoca la ampliación de la respuesta fotocatalítica hacia longitudes de onda mayores en el espectro visible.

- Los resultados de los ensayos de degradación de colorantes realizados con azul de metileno muestran que los tratamientos de implantación iónica provocan un aumento del efecto fotocatalítico del TiO_2 en comparación con el óxido de titanio de referencia. La muestra implantada a mayor temperatura ($350\text{ }^\circ\text{C}$) es la que produce una mayor reducción de la concentración de colorante.
- El estudio de eficacia antibacteriana realizado frente a la bacteria *E. coli* muestra una evidente reducción del número de bacterias presente sobre todas las muestras con tratamientos de implantación iónica analizadas. Las superficies implantadas a menor temperatura ($250\text{ }^\circ\text{C}$ y $300\text{ }^\circ\text{C}$) presentan una importante eliminación de bacterias, con reducciones de *E. coli* del 81 % y 86,7 % respectivamente. Esos valores, pese a ser elevados, no alcanzan el mínimo establecido por la norma JIS Z 2801:2000 situado en el 99 % ($R=2$). La muestra implantada a temperatura más elevada ($350\text{ }^\circ\text{C}$) por su parte es la que mejores resultados ha presentado. La eliminación de las bacterias inoculadas en la superficie de esta muestra ha alcanzado un valor del 99,9 % o lo que es lo mismo en escala logarítmica ($R=3$). La muestra implantada a $350\text{ }^\circ\text{C}$ puede considerarse antibacteriana frente a *E. coli* según los estándares de la norma JIS Z 2801:2000.
- Los resultados de eficacia antibacteriana coinciden plenamente con los de degradación de azul de metileno, ya que todos los tratamientos presentan un aumento de actividad fotocatalítica en comparación con la muestra de referencia, siendo la muestra implantada a mayor temperatura la que mejores resultados presenta en ambos casos. Adicionalmente, cabe destacar que la muestra implantada a mayor temperatura es precisamente la que presenta una mayor concentración de nitrógeno de tipo sustitucional (TiN), así como del tipo denominado intersticial-sustitucional (TiON), siendo este último al que se le atribuye la responsabilidad de modificar la respuesta fotocatalítica del óxido de titanio en el espectro visible [112]–[116].

7.5.- CONCLUSIÓN FINAL

A nivel general, podemos concluir que los procesos de implantación iónica por inmersión en plasma desarrollados en la tesis han demostrado ser un método válido para lograr ampliar la respuesta fotocatalítica del óxido de titanio depositado en fase anatasa por PVD (arco catódico). La elaboración del presente trabajo de tesis ha permitido optimizar las diferentes fases del proceso, desde la deposición de los recubrimientos de óxido de titanio, pasando por su tratamiento térmico para finalmente seleccionar los parámetros adecuados en el proceso de implantación iónica del nitrógeno. A continuación se presentan los principales parámetros de control de los tratamientos desarrollados:

RECUBRIMIENTOS DE TiO₂ DEPOSITADOS POR PVD

El recubrimiento de óxido de titanio ha sido depositado mediante PVD (evaporación catódica) en dos etapas, una primera de limpieza iónica y una segunda de deposición que a su vez consta de dos fases, deposición de capa de anclaje de titanio y a continuación deposición del recubrimiento de óxido de titanio.

ETAPA 1: limpieza iónica

Tabla LXV: Parámetros de control de la etapa de limpieza iónica.

Presión (mbar)		AEGD (A)	Potencial (-V)
P _{INICIAL}	P _{IONIZACIÓN}		
$< 5 \times 10^{-5}$	8×10^{-3}	20/40/60/80	50/100/150/200/250/300

ETAPA 2: deposición de recubrimientos (PVD)

Tabla LXVI: Parámetros de control de la etapa de deposición PVD.

Presión (mbar)	Intensidad (A)	Potencial (-V)	T (°C)	Gases por fase de deposición (sccm)	
				Deposición Ti	Deposición TiO ₂
2×10^{-2}	60	100	400	400 (Ar)	200/200 (Ar/O)

Una vez depositados, los recubrimientos de óxido de titanio obtenidos por PVD fueron sometidos a tratamiento térmico a 400 °C de temperatura y durante 3 horas. Los recubrimientos resultantes son ricos en fase anatasa combinada con concentraciones menores de rutilo.

OPTIMIZACIÓN DE LOS TRATAMIENTOS PIII

Los tratamientos de implantación iónica de nitrógeno se aplicaron en dos etapas. La primera de ellas consiste en una fase de calentamiento realizada en la misma cámara de PIII mediante bombardeo iónico con argón. A continuación, y una vez alcanzada la temperatura deseada, se acometió la fase de implantación iónica de nitrógeno en las siguientes condiciones:

ETAPA 1: Fase de calentamiento (Ar)

Tabla LXVII: Parámetros de la fase de calentamiento, bombardeo iónico con Ar.

Parámetros de control			Parámetros secundarios					
T (°C)	Voltaje (kV)	Dosis estimada (ion/cm ²)	Fuente de RF				Tiempo (s)	Presión (mbar)
			Potencia (W)	Pulso (μs)	F _{promedio} (Hz)	D.C.		
350	20	8,4 x 10 ¹⁸	250	15	800	0,983	3600	~ 8 x 10 ⁻³

ETAPA 2: Fase de implantación (N)

Tabla LXVIII: Parámetros de la fase de la fase de implantación iónica de nitrógeno.

Parámetros de control			Parámetros secundarios					
T (°C)	Voltaje (kV)	Dosis estimada (ion/cm ²)	Fuente de RF				Tiempo (s)	Presión (mbar)
			Potencia (W)	Pulso (μs)	F _{promedio} (Hz)	D.C.		
350	20	4,5 x 10 ¹⁶	250	15	1400	0,979	660	~ 8 x 10 ⁻³

Los nuevos recubrimientos que se han obtenido fruto de esta combinación de tratamientos tienen las siguientes propiedades:

- Son superficies fotocatalíticas que pueden ser activadas mediante irradiación con luz visible en lugar de ultravioleta.
- Han demostrado su capacidad para degradar compuestos orgánicos, más concretamente azul de metileno, siguiendo los protocolos establecidos en la norma ISO 10678.
- Han demostrado su eficacia antibacteriana en condiciones de exposición a luz visible, habiéndose obtenido valores de eliminación de la bacteria *E. coli* superiores al 99,9 %, superando holgadamente el mínimo establecido por la norma JIS Z 2801:2000 para considerar una superficie como antibacteriana.
- Se ha demostrado la aplicabilidad de los recubrimientos sobre sustratos de uso habitual en la industria como acero inoxidable y latón cromado.

7.6.- ACCIONES FUTURAS

Entre las acciones futuras a realizar se ha planificado estudiar el efecto de la modificación de los tratamientos de implantación iónica (PIII) mediante diferentes acciones que se describen a continuación:

- Estudio de procesos de co-implantación de nitrógeno con gases nobles: se pretende de esta forma estudiar si se consigue aumentar el número de vacantes de oxígeno producidas durante el proceso de implantación del nitrógeno y la respuesta fotocatalítica en el visible se ve favorecida [21].
- Estudio de procesos de co-implantación de nitrógeno con otros gases reactivos: se ha planteado combinar el nitrógeno con carbono y azufre, elementos que además del nitrógeno, han demostrado su eficacia a la hora de ampliar la respuesta fotocatalítica del TiO_2 [95]–[97].

Otra línea de trabajo que se está planificando es la sustitución de los procesos de implantación mediante inmersión en plasma (PIII), por implantación iónica convencional (II). Esta técnica presenta características diferentes al PIII, ya que la implantación de los iones se realiza en forma de haz puntual y no a partir de un plasma. Además, la II permite trabajar a energías mucho más elevadas que el PIII. Se considera que podría ser interesante realizar una comparativa utilizando un amplio rango de energías de implantación.

Por último, cabe destacar que se está trabajando en una potencial aplicación industrial de los tratamientos desarrollados. La misma empresa que ha suministrado los sustratos utilizados en el proyecto de tesis, se ha mostrado interesada en aplicar los tratamientos desarrollados sobre manillas fabricadas a tal propósito. Estas manillas recubiertas con óxido de titanio y tratadas mediante implantación iónica de nitrógeno serían instaladas en puertas de prueba en edificios reales (hospitales, colegios, etc.), para estudiar la durabilidad de la eficacia antibacteriana de las superficies con el transcurso del tiempo y el uso.

PARTE V: GLOSARIO Y REFERENCIAS

8. GLOSARIO

Arco eléctrico: descarga eléctrica que se produce entre dos electrodos sometidos a una diferencia de potencial a través de los cuales se hace pasar una corriente de alta intensidad. Como consecuencia se produce un intenso calentamiento que en condiciones adecuadas puede dar lugar a la evaporación del material del cátodo y la emisión de electrones.

AEGD: siglas en inglés, *Arc Enhanced Glow Discharge*. En procesos de deposición en vacío, se denomina así a la técnica de limpieza iónica realizada mediante bombardeo iónico (*sputtering*) de la superficie a recubrir.

ATCC: siglas en inglés, *American Type Culture Collection*. Empresa de EEUU que suministra cepas biológicas certificadas. Se certifica que se suministra una determinada cepa, que es un cultivo puro, y que se han observado las convenientes pruebas morfológicas, bioquímicas y moleculares correspondientes.

BSE: siglas en inglés *Back Scattered Electrons* (electrones retrodispersados). El análisis de estos electrones en microscopía electrónica de barrido permite obtener imágenes con contraste de fases según la masa atómica.

Band-gap: en la física del estado sólido y otros campos relacionados, es la diferencia de energía entre la parte superior de la banda de valencia y la parte inferior de la banda de conducción. Está presente en aislantes y semiconductores.

Dosis de implantación: número de iones por área (I^+/cm^2) que son introducidos en una superficie tratada mediante implantación iónica.

EBSD: siglas en inglés, *Electron Backscatter Diffraction* (difracción de electrones retrodispersados). Técnica de análisis que explota el hecho de que los electrones producen diferentes patrones de difracción al interactuar con la estructura cristalina del material de la muestra. La técnica EBSD permite identificar con gran precisión: fases, tamaño y distribución de granos y textura.

EDX: siglas en inglés, *Energy Dispersive X-Ray Analysis* (Análisis de energía dispersiva de rayos X). Este análisis es habitual en tecnologías de microscopía electrónica y

permite una identificación de las especies químicas presentes en la superficie de las muestras.

Fonón: un fonón es un modo cuantizado vibratorio que tiene lugar en redes cristalinas como la red atómica de un sólido. Aplicado a procesos de implantación iónica, los fonones son uno de los mecanismos a través de los cuales se disipa la energía de los iones implantados.

Fotocatálisis: reacción fotoquímica que involucra la absorción de fotones por parte de un catalizador o sustrato consistente en un material semiconductor.

GD-OES: siglas en inglés de la técnica espectrométrica conocida como *Glow Discharge Optical Emission Spectrometry* (espectrometría de emisión óptica mediante descarga luminiscente). Esta técnica se utiliza para el análisis de composición química y de perfiles de composición en profundidad de materiales sólidos.

GI-XRD: siglas en inglés, *Grazing Incidence X-Ray Diffraction* (difracción de rayos X por incidencia rasante). Es un tipo de configuración de la técnica de difracción de rayos en la que se trabaja con el tubo emisor es colocado en un ángulo fijo entre la fuente y la muestra que se mantiene en posición fija, entre $0.2-5^\circ$ y es el detector el que se mueve. Se aplica en los casos en los que nos interesa concentrarnos en las capas más superficiales del material objeto de estudio como recubrimientos delgados o tratamientos superficiales de bajo espesor.

II: siglas en inglés, *Ion implantation* (Implantación Iónica). Proceso propio de la ingeniería de materiales consistente en la aceleración de iones de diferentes elementos químicos y su introducción en la superficie de materiales sólidos con el objetivo de modificar sus propiedades originales.

Ion: Partícula eléctricamente cargada, es producto de la pérdida o ganancia de uno o varios electrones por parte de átomos o moléculas. Se denomina aniones a aquellos iones con carga eléctrica negativa y cationes a los que tienen carga positiva.

Micro-gota: en recubrimientos PVD se denomina micro-gota a aquella partícula microscópica que se puede producir durante el proceso de evaporación de metales y que se deposita junto con el recubrimiento. Este fenómeno es especialmente habitual en el proceso PVD de evaporación por arco catódico.

Mojabilidad: capacidad de un líquido de extenderse sobre un sólido. Depende de las interacciones entre las moléculas presentes en la superficie de ambas sustancias. Se puede determinar a partir del ángulo que el líquido forma en la superficie de contacto con el sólido, denominado ángulo de contacto; a menor ángulo de contacto, mayor mojabilidad.

Monocromador: dispositivo óptico que permite seleccionar y transmitir una banda estrecha banda de longitudes de onda a partir de una fuente emisora que produzca una amplia gama de longitudes de onda.

Perfilometría Interferométrica: técnica de análisis de la topografía superficial (rugosidad superficial) que se basa en la medición de la diferencia de camino óptico entre un haz de luz blanca que incide sobre una superficie y ese mismo haz después de ser reflejado.

PIII: siglas en inglés, *Plasma Immersion Ion implantation* (implantación iónica por inmersión en plasma). Técnica que se engloba en la familia de los tratamientos de implantación iónica. Experimentalmente se caracteriza por que la implantación iónica se produce a partir de un plasma en el que la pieza objeto de implantación está inmersa. La aceleración de los iones se produce gracias a la aplicación de un potencial negativo a la muestra a implantar.

Plasma: estado de agregación de la materia en el que las partículas se encuentran en estado fluido. Se compone tanto de partículas ionizadas como neutras, el balance global puede o no ser neutro y no existe equilibrio electromagnético, por lo que se pueden producir interacciones con campos eléctricos y magnéticos externos.

Sheath: en el proceso PIII, lámina de gas ionizado que forma parte del plasma y que y durante el proceso de implantación envuelve el sustrato a tratar. Se caracteriza por tener la mayor intensidad de densidad de corriente, de tal forma que es la zona del plasma de mayor intercambio energético entre el plasma y el material implantado.

Policromador: dispositivo óptico utilizado para dispersar en diferentes direcciones las líneas o franjas de longitud de onda propias de un espectro de radiación electromagnética.

PVD: siglas en inglés, *Physical Vapor Deposition* (deposición física en fase vapor). Técnica de recubrimiento que consiste en la evaporación por métodos físicos de uno o varios elementos para su deposición sobre un sustrato en forma de capa fina.

Recoil: voz inglesa que en un proceso de implantación iónica hace referencia a aquellos átomos que conforman el sustrato objeto de implantación y que son desplazados de su posición original en la red tras la colisión con los iones implantados o de otros recoils.

SE: siglas en inglés, *Secondary Electrons* (electrones secundarios), señal recogida en análisis de microscopía electrónica de barrido que se utiliza para el reconocimiento de la morfología de la superficie de análisis.

SEM / FE-SEM: siglas en inglés, *Field Emission Scanning Electron Microscopy* (microscopía electrónica de barrido). Técnica de análisis que consiste en la emisión de un haz de electrones con el que se irradia la superficie del material objeto de estudio. Como consecuencia se produce la emisión de distinto tipo de señales, cuya detección permite el estudio de diferentes propiedades superficiales del material como por ejemplo la distribución de fases, estructura cristalina o análisis de la composición química.

Sputtering: proceso físico en el que se produce la vaporización de los átomos de la superficie de un material sólido mediante el bombardeo iónico de éste. Este proceso también se denomina pulverización catódica.

SRIM: siglas en inglés, *The Stopping and Range of Ions in Matter*. Programa informático utilizado en simulación de procesos de implantación, denominado SRIM. El SRIM permite prever los perfiles de implantación iónica, pero también permite pronosticar diferentes fenómenos físicos que se producen durante el proceso de implantación iónica, como por ejemplo la generación de vacantes atómicas o la distribución de la energía disipada.

UV-VIS: siglas en inglés, *Ultra Violet- Visible* (Ultravioleta Visible Infrarrojo cercano). Hace referencia al rango de longitudes de onda que abarca desde el ultravioleta cercano (~175-400 nm), el visible (~400-800 nm).

XPS: siglas en inglés, *X-ray Photoelectron Spectroscopy* (espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X). Esta técnica consiste básicamente en la excitación mediante un haz de rayos-X de los niveles más internos de los átomos, provocando la emisión de fotoelectrones que nos proporcionan información sobre la energía de cada nivel y, por tanto, sobre la naturaleza de cada átomo emisor.

XRD: siglas en inglés, *X-ray Diffraction* (Difracción de rayos X). Técnica experimental para el estudio y análisis de materiales, basada en el fenómeno de difracción de los rayos X por sólidos en estado cristalino.

9. LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Celdas unidad de cristalización del Rutilo, la Anatasa y la Brookita. Los átomos de titanio se dibujan en color blanco y los de oxígeno en rojo [33].	19
Figura 2: Diagrama de fases del sistema binario Ti-O [44].	21
Figura 3: Analogía de la ley de Bragg.	26
Figura 4: Color en función del espesor de una capa transparente de rutilo.	27
Figura 5: Colores obtenidos por interferencia óptica mediante la deposición de capas PVD de diferente espesor, sobre sustratos de latón cromado.	27
Figura 6: Esquema de producción de hidrógeno asistida por luz UV [34].	28
Figura 7: Esquema de las reacciones fotocatalíticas del TiO ₂ en presencia de agua y oxígeno para dar lugar a la descomposición de material orgánica [58].	29
Figura 8: Transferencia de electrones y huecos [31].	31
Figura 9: Comparativa entre las paredes celulares de las bacterias.	34
Figura 10: Reacciones del cobre en contacto con el TiO ₂ .	35
Figura 11: Reacciones de la plata en contacto con TiO ₂ .	35
Figura 12: hv ₁ band-gap del TiO ₂ , hv ₂ corresponde a un TiO ₂ dopado con metal y hv ₃ TiO ₂ dopado con un no metal [85].	37
Figura 13: Posiciones del nitrógeno en la red cristalina del TiO ₂ , los átomos de nitrógeno viene representado en azul, los de oxígeno en rojo y los de titanio en gris [112]–[116].	40
Figura 14: Diagrama de flujo de las líneas de investigación y tareas de la tesis.	49
Figura 15: Equipo PVD utilizado para la realización de los recubrimientos (izquierda) y esquema de la cámara (derecha).	54
Figura 16: Muestras en el interior de la cámara PVD antes y después de ser recubiertas con TiO ₂ .	57
Figura 17: Muestras de acero con recubrimiento TiO ₂ (PVD) en la mufla (tratamiento térmico).	58
Figura 18: Implantador iónico utilizado.	61
Figura 19: Muestras implantadas en el interior la cámara PIII después de uno de los procesos.	64
Figura 20: plasma sheath durante el proceso de implantación.	65
Figura 21: Comparación de la dosis estimada mediante medidas de RBS y simulaciones [142].	68
Figura 22: Relación entre el voltaje aplicado, la fluencia por pulso y el tamaño de muestra [143].	69
Figura 23: Relación no lineal entre los parámetros de temperatura y frecuencia de proceso según el voltaje de pulso aplicado al sustrato a implantar [142].	70
Figura 24: esquema de la cámara de implantación.	71
Figura 25: GD-OES Horiba Jobin-Yvon RF10000.	78
Figura 26: Esquema de la cámara de descarga del GD-OES.	79
Figura 27: Microscopio electrónico HITACHI S4800 utilizado en la tesis.	83
Figura 28: Configuración Bragg Brentano, con giro de muestra (A) o con muestra fija (B).	85

Figura 29: Configuración en incidencia rasante (IR).	85
Figura 30: Equipo XRD utilizado.	86
Figura 31: Esquema de funcionamiento del sistema XPS.	88
Figura 32: Equipo utilizado en el estudio (pertenece al ICMSE-CSIC).	90
Figura 33: espectrofotómetro UV-VIS.	91
Figura 34: Medida de reflectancia especular (A) y reflectancia difusa mediante esfera integradora (B).	92
Figura 35: Perfilómetro interferométrico.	94
Figura 36: Ejemplos de ángulos de contacto formado por una gota inmóvil depositada sobre una.....	97
Figura 37: Ejemplo de ángulo de contacto en superficie superhidrofóbica.	98
Figura 38: Equipo utilizado para la medición del ángulo de contacto.	99
Figura 39: Celda con la disolución de azul de metileno colocada en el espectrofotómetro UV-VIS.	100
Figura 40: Montaje de los cilindros para el estudio de degradación de azul de metileno.	101
Figura 41: Flujo espectral radiante frente a longitud de onda de la lámpara utilizada.	103
Figura 42: Lámpara utilizada en los ensayos.	103
Figura 43: Metodología que se ha seguido para la medida de la eficacia antibacteriana.	105
Figura 44: Gráfica de distribución de iones (<i>Ion Ranges</i>).	109
Figura 45: Distribución atómica final.	110
Figura 46: Energía disipada por los <i>recoils</i>	110
Figura 47: Distribución de energía (ionización).	111
Figura 48: Distribución de energía (fonones).	111
Figura 49: Representación de las colisiones entre átomos.	112
Figura 50: Resultados SRIM, 10keV.	116
Figura 51: Resultados SRIM, 20keV.	117
Figura 52: Resultados SRIM, 30keV.	118
Figura 53: Resultados SRIM, 40keV.	119
Figura 54: Resultados SRIM, 10keV.	122
Figura 55: Resultados SRIM, 20keV.	123
Figura 56: Resultados SRIM, 30keV.	124
Figura 57: Resultados SRIM, 40keV.	125
Figura 58: Configuración cámara PVD.	135
Figura 59: Muestra de referencia antes y después de la deposición de TiO_2	138
Figura 60: Perfil GD-OES de la muestra de referencia con capa de TiO_2	138
Figura 61: Perfil GD-OES de la muestra de referencia con capa de TiO_2 de mayor espesor.	139
Figura 62: Patrón de difracción de rayos X de una muestra de TiO_2 (PVD) de referencia (GI- XRD).	140
Figura 63: Patrón de difracción de rayos X de una muestra de TiO_2 (PVD) de referencia (GI- XRD), después de la aplicación del tratamiento térmico.	141
Figura 64: Incidencia de la luz sobre el conjunto recubrimiento-substrato.	142
Figura 65: Curva de reflectancia R % (izquierda) y absorbancia A % (derecha) obtenidos para las muestras de TiO_2 de referencia.	143

Figura 66: Topografía de la rugosidad de las muestras analizadas.....	144
Figura 67: Comparativa de los parámetros de rugosidad.	145
Figura 68: Variación del ángulo de contacto.....	146
Figura 69: Secuencia de tratamientos llevada a cabo.....	147
Figura 70: Perfiles de composición GD-OES, muestras A, B y C.	151
Figura 71: Perfiles de composición GD-OES, muestras D, E y F.	152
Figura 72: Perfiles de composición GD-OES, muestras G, H e I.	153
Figura 73: Absorbancia de las muestras A-B-C, antes y después del tratamiento PIII.....	157
Figura 74: Ra, Rq, Rz y Rt de las muestras A-I antes y después de la implantación de nitrógeno.	162
Figura 75: Comparación gráfica de ángulo de contacto antes y después del tratamiento de implantación.....	165
Figura 76: Imágenes (x30K) obtenidas mediante FE-SEM, muestra de referencia de TiO ₂ , (SE) a la izquierda y (BSE) a la derecha).	169
Figura 77: Imágenes (x50K) obtenidas mediante FE-SEM, muestra de referencia de TiO ₂ , (SE) a la izquierda y (BSE) a la derecha, incluye medidas de las capas depositadas).	169
Figura 78: Resultados FE-SEM (EDX), muestra de referencia de TiO ₂ , mapa de composición (parte superior) y perfil de composición en profundidad (parte inferior).....	171
Figura 79: Estudio puntual de la composición química.....	171
Figura 80: Imágenes (x30K) obtenidas mediante FE-SEM, muestra J (20 keV; 250 °C), (SE) a la izquierda y (BSE) a la derecha).	174
Figura 81: Imágenes (x50K) obtenidas mediante FE-SEM, muestra J (20 keV; 250 °C), (SE) a la izquierda y (BSE) a la derecha, incluye medidas de las capas depositadas.	174
Figura 82: Resultados FE-SEM (EDX), muestra J (20 keV; 250 °C), mapa de composición (parte superior) y perfil de composición en profundidad (parte inferior).....	175
Figura 83: Estudio puntual de la composición química.....	176
Figura 84: Imágenes (x30K) obtenidas mediante FE-SEM, muestra K (20 keV; 300 °C), (SE) a la izquierda y (BSE) a la derecha.	177
Figura 85: Imágenes (x50K) obtenidas mediante FE-SEM, muestra K (20 keV; 300 °C), (SE) a la izquierda y (BSE) a la derecha, incluye medidas de las capas depositadas.	178
Figura 86: Resultados FE-SEM (EDX), muestra K (20 KeV; 300 °C), mapa de composición (parte superior) y perfil de composición en profundidad (parte inferior).....	179
Figura 87: Estudio puntual de la composición química.....	179
Figura 88: Imágenes (x30K) obtenidas mediante FE-SEM, muestra L (20 keV; 350 °C), (SE) a la izquierda y (BSE) a la derecha.	180
Figura 89: Imágenes (x50K) obtenidas mediante FE-SEM, muestra L (20 keV; 350 °C), (SE) a la izquierda y (BSE) a la derecha, incluye medidas de las capas depositadas.	181
Figura 90: Resultados FE-SEM (EDX), muestra L (20 keV; 350 °C), mapa de composición (parte superior) y perfil de composición en profundidad (parte inferior).....	182
Figura 91: Estudio puntual de la composición química.....	183
Figura 92: Perfiles GD-OES de los tratamientos J-K-L.	185
Figura 93: Perfiles de nitrógeno a 250, 300 y 350 °C.	186
Figura 94: Patrón de difracción de la muestra de referencia.	187

Figura 95: Patrones de difracción de rayos X (muestra J y referencia).....	188
Figura 96: Patrones de difracción de rayos X (muestra K y referencia).....	189
Figura 97: Patrones de difracción de rayos X (muestra L y referencia).	190
Figura 98: Distribución de N(1s) calculada mediante XPS para las muestras	191
Figura 99: Muestras de referencia (TiO ₂)	193
Figura 100: Muestras de TiO ₂ implantadas con N (Muestras J-K-L).....	193
Figura 101: Resultados de espectrofotometría de las muestras J-K-L.....	194
Figura 102: Parámetros Ra y Rq de las muestras J-K-L antes y después de la implantación.	196
Figura 103: Parámetros Rz y Rt de las muestras J-K-L antes y después de la implantación.	196
Figura 104: Ángulo de contacto (J-K-L).	197
Figura 105: Variación del valor máximo absorbancia frente a tiempo de ensayo.....	198
Figura 106: Resultados de eficacia antibacteriana (muestras J-K-L).....	203
Figura 107: Correlación entre análisis XPS y resultados de validación de la respuesta fotocatalítica.	209
Figura 108: Fases cristalinas predominantes (XRD).	¡Error! Marcador no definido.
Figura 109: Patrón de absorbancia de muestras (A-B-C) de la serie de tratamientos preliminares.	¡Error! Marcador no definido.
Figura 110: Resultados XPS de la serie de optimización de los tratamientos PIII.....	¡Error! Marcador no definido.

10. LISTA DE TABLAS

Tabla I: Parámetros característicos de las fases anatasa y rutilo del TiO ₂ [34].	20
Tabla II: fases en las que se deposita preferentemente el TiO ₂ en función de la técnica seleccionada.	22
Tabla III: Recopilación de trabajos realizados con elementos no metálicos [85].	38
Tabla IV: Relación de técnicas de caracterización utilizadas.	48
Tabla V: Substratos seleccionados en función del tipo de caracterización.	59
Tabla VI: ejemplo de parámetros de proceso.	66
Tabla VII: Parámetros de análisis XRD.	87
Tabla VIII: Filtros de rayos X utilizados.	87
Tabla IX: Condiciones de medida de la rugosidad superficial.	95
Tabla X: Rango y resolución vertical de cada modo de operación.	95
Tabla XI: Parámetros de implantación y distribución de iones (ejemplo: implantación de N (30keV).	113
Tabla XII: Disipación de la energía (ejemplo: implantación de N (30keV).	114
Tabla XIII: Fenómenos de <i>sputtering</i> (ejemplo: implantación de N (30keV).	114
Tabla XIV: Parámetros de implantación y distribución de iones de N; 40, 30, 20 y 10keV.	120
Tabla XV: Disipación de energía en el proceso de implantación de N; 40, 30, 20 y 10keV.	121
Tabla XVI: Parámetros de <i>sputtering</i> .	121
Tabla XVII: Parámetros de implantación y distribución de iones de Ar; 40, 30, 20 y 10 keV.	126
Tabla XVIII: Disipación de energía en los procesos de implantación de Ar; 40, 30,20 y 10 keV.	126
Tabla XIX: Parámetros de <i>sputtering</i> .	127
Tabla XX: Comparativa SRIM, implantación a 14 y 40keV.	128
Tabla XXI: Energía disipada en la producción de vacantes (implantación de nitrógeno).	129
Tabla XXIII: Energía disipada en la producción de vacantes (implantación de argón).	130
Tabla XXIII: Tratamientos A-I.	133
Tabla XXIV: Tratamientos J-K-L.	134
Tabla XXV: Parámetros de control de la etapa de limpieza iónica.	135
Tabla XXVI: Parámetros de control de las etapas 2 y 3 del proceso de deposición PVD.	135
Tabla XXVII: Substratos utilizados.	137
Tabla XXVIII: Rugosidad de substratos de latón antes y después de la deposición del recubrimiento PVD.	144
Tabla XXIX: Tratamientos A-I.	148
Tabla XXX: Parámetros de la fase de calentamiento realizada con argón.	149
Tabla XXXI: Parámetros de la fase de implantación iónica de nitrógeno.	149
Tabla XXXII: Substratos seleccionados para el estudio de optimización de tratamientos PIII..	150
Tabla XXXIII: Comparativa de perfiles de implantación de nitrógeno en función de la temperatura.	154
Tabla XXXIV: Comparativa de perfiles de implantación de nitrógeno en función del voltaje.	155

Tabla XXXV: Comparativa entre perfiles GD-OES y simulación SRIM (muestras A-10keV-200 °C).	156
Tabla XXXVI: curvas de absorbancia UV-VIS de las muestras A-B-C.	157
Tabla XXXVII: curvas de absorbancia UV-VIS de las muestras D-E-F.	158
Tabla XXXVIII: curvas de absorbancia UV-VIS de las muestras G-H-I.	159
Tabla XXXIX: Parámetros de rugosidad de las muestras A-I antes y después de la implantación.	161
Tabla XL: Resultados del estudio de ángulo de contacto, muestras A-B-C.	163
Tabla XLI: Resultados del estudio de ángulo de contacto, muestras G-H-I.	164
Tabla XLII: Tratamientos J-K-L.	165
Tabla XLIII: Parámetros de la fase de calentamiento, bombardeo iónico con Ar.	166
Tabla XLIV: Parámetros de la fase de la fase de implantación iónica de nitrógeno.	166
Tabla XLV: Substratos utilizados en la serie de tratamientos J-K-L (espesor bajo).	167
Tabla XLVI: Substratos utilizados en la serie de tratamientos J-K-L (espesor elevado).	167
Tabla XLVII: Espesores de las capas depositadas por PVD (referencia).	170
Tabla XLVIII: Resultados de la composición química por zonas (muestra de referencia).	172
Tabla XLIX: Espesores de las capas depositadas por PVD J (20 keV; 250 °C).	175
Tabla L: Resultados de la composición química por zonas (muestra J).	176
Tabla LI: Espesores de las capas depositadas por PVD K (20 keV; 300 °C).	178
Tabla LII: Resultados de la composición química por zonas (muestra K).	180
Tabla LIII: Espesores de las capas depositadas por PVD L (20 keV; 350 °C).	181
Tabla LIV: Resultados de la composición química por zonas (muestra L).	183
Tabla LV: Resultados de rugosidad superficial de las muestras J-K-L.	195
Tabla LVI: Ángulo de contacto de las muestras J-K-L.	197
Tabla LVII: Gráficas de absorbancia de las disoluciones de azul de metileno durante el ensayo de degradación de colorantes, se incluye el detalle de la zona del máximo en cada una de las muestras.	199
Tabla LVIII: Reducción de la absorbancia en las muestras estudiadas.	200
Tabla LIX: Resultados del ensayo de eficacia antibacteriana (muestra J).	201
Tabla LX: Resultados del ensayo de eficacia antibacteriana (muestra K).	202
Tabla LXI: Resultados del ensayo de eficacia antibacteriana (muestra L).	202
Tabla LXII: Simulación SRIM de implantación de nitrógeno en Ti y TiO ₂ .	205
Tabla LXIII: Parámetros de control de la serie de tratamientos preliminares.	206
Tabla LXIV: Diferentes especies de nitrógeno detectado mediante XPS.	218
Tabla LXV: Parámetros de control de la etapa de limpieza iónica.	220
Tabla LXVI: Parámetros de control de las etapa de deposición PVD.	220
Tabla LXVII: Parámetros de la fase de calentamiento, bombardeo iónico con Ar.	221
Tabla LXVIII: Parámetros de la fase de la fase de implantación iónica de nitrógeno.	221

11. REFERENCIAS

- [1] T. Matsunaga, R. Tomoda, T. Nakajima, and H. Wake, "Photoelectrochemical sterilization of microbial cells by semiconductor powders," *FEMS Microbiol. Lett.*, vol. 29, no. 1–2, 1985.
- [2] W. Guo, Y. Shen, G. Boschloo, A. Hagfeldt, and T. Ma, "Influence of nitrogen dopants on N-doped TiO₂ electrodes and their applications in dye-sensitized solar cells," *Electrochim. Acta*, vol. 56, no. 12, pp. 4611–4617, 2011.
- [3] W. Guo, L. Wu, Z. Chen, G. Boschloo, A. Hagfeldt, and T. Ma, "Highly efficient dye-sensitized solar cells based on nitrogen-doped titania with excellent stability," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 219, no. 2–3, pp. 180–187, 2011.
- [4] S. H. Kang, H. S. Kim, J. Y. Kim, and Y. E. Sung, "Enhanced photocurrent of nitrogen-doped TiO₂ film for dye-sensitized solar cells," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 124, no. 1, pp. 422–426, 2010.
- [5] A. Fujishima, T. N. Rao, and D. A. Tryk, "Titanium dioxide photocatalysis," *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, vol. 1, no. 1, pp. 1–21, 2000.
- [6] M. Anpo, "Utilization of TiO₂ photocatalysts in green chemistry *," *Pure Appl. Chem.*, vol. 72, no. 7, pp. 1265–1270, 2000.
- [7] E. Alves *et al.*, "Structural and optical studies of Au doped titanium oxide films," *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 272, pp. 61–65, Feb. 2012.
- [8] Y.-Y. Chang, Y.-N. Shieh, and H.-Y. Kao, "Optical properties of TiO₂ thin films after Ag ion implantation," *Thin Solid Films*, pp. 1–5, Jan. 2011.
- [9] T. B. Nguyen, M. Hwang, and K. Ryu, "Synthesis and High Photocatalytic Activity of Zn-doped TiO₂ Nanoparticles by Sol-gel and Ammonia-Evaporation Method," vol. 33, no. 1, pp. 1–5, 2012.
- [10] F. Ren, H. Li, Y. Wang, and J. Yang, "Enhanced photocatalytic oxidation of propylene over {V}-doped {TiO₂} photocatalyst: {Reaction} mechanism between {V}5+ and single-electron-trapped oxygen vacancy," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 176–177, pp. 160–172, 2015.
- [11] V. Stengl, S. Bakardjieva, and N. Murafa, "Preparation and photocatalytic activity of rare earth doped TiO₂ nanoparticles," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 114, no. 1, pp. 217–226, Mar. 2009.
- [12] Y. Tian, H. Cao, Y. Qiao, F. Meng, and X. Liu, "Antibacterial activity and cytocompatibility of titanium oxide coating modified by iron ion implantation," *Acta Biomater.*, vol. 10, no. 10, pp. 4505–4517, 2014.

- [13] I. Tsyganov, M. F. Maitz, E. Wieser, F. Prokert, E. Richter, and A. Rogozin, "Structure and properties of titanium oxide layers prepared by metal plasma immersion ion implantation and deposition," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 174–175, no. 3, pp. 591–596, 2003.
- [14] Y. F. Zhao *et al.*, "Effects of oxygen vacancy on 3d transition-metal doped anatase TiO₂: First principles calculations," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 647, pp. 36–41, 2016.
- [15] S. K. Zheng, T. M. Wang, W. C. Hao, and R. Shen, "Improvement of photocatalytic activity of TiO₂ thin film by Sn ion implantation," *Vacuum*, vol. 65, pp. 155–159, 2002.
- [16] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, and Y. Taga, "Visible-Light Photocatalysis in Nitrogen-Doped Titanium Oxides," *Science (80-.)*, vol. 293, no. 5528, pp. 269–271, 2001.
- [17] H. Li *et al.*, "A systematic study on visible-light N-doped TiO₂ photocatalyst obtained from ethylenediamine by sol-gel method," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 344, pp. 112–118, 2015.
- [18] O. Pikuda, C. Garlisi, G. Scandura, and G. Palmisano, "Micro-mesoporous N-doped brookite-rutile TiO₂ as efficient catalysts for water remediation under UV-free visible LED radiation," *J. Catal.*, vol. 346, pp. 109–116, 2017.
- [19] Y. Wang, C. Feng, M. Zhang, J. Yang, and Z. Zhang, "Applied Catalysis B : Environmental Enhanced visible light photocatalytic activity of N-doped TiO₂ in relation to single-electron-trapped oxygen vacancy and doped-nitrogen," *Applied Catal. B, Environ.*, vol. 100, no. 1–2, pp. 84–90, 2010.
- [20] H. Zhou, T. Tesfamichael, J. M. Bell, and K. Prince, "Characterization of nitrogen-implanted TiO₂ nanostructured films," vol. 126, pp. 44–48, 2006.
- [21] R. Fernandes, N. Patel, R. Dholam, M. Adami, and A. Miotello, "Surface & Coatings Technology Low energy ion-beam modification of TiO₂ photocatalyst thin film for visible light absorption," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 203, no. 17–18, pp. 2579–2583, 2009.
- [22] H. A. Shukur, M. Sato, I. Nakamura, and I. Takano, "Characteristics and Photocatalytic Properties of TiO₂ Thin Film Prepared by Sputter Deposition and Post N + Ion Implantation," pp. 1–19.
- [23] J. Park, "Optical Reactivity of Epitaxially Grown Nitrogen-Doped Titanium Oxide (TiO₂) Films," vol. 49, no. 5, pp. 2147–2150, 2006.
- [24] L. Jinlong, M. Xinxin, S. Mingren, X. Li, and S. Zhenlun, "Fabrication of nitrogen-doped mesoporous TiO₂ layer with higher visible photocatalytic activity by plasma-based ion implantation," *Thin Solid Films*, vol. 519, no. 1, pp. 101–105, 2010.

- [25] I. Nakamura, N. Negishi, S. Kutsuna, and T. Ihara, "Role of oxygen vacancy in the plasma-treated TiO₂ photocatalyst with visible light activity for NO removal," no. x, pp. 205–212, 2000.
- [26] a Fujishima and K. Honda, "Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode.," *Nature*, vol. 238, no. 5358, pp. 37–38, 1972.
- [27] W. Zhang, Z. Zhu, and C. Y. Cheng, "A literature review of titanium metallurgical processes," *Hydrometallurgy*, vol. 108, no. 3–4, pp. 177–188, 2011.
- [28] M. J. Gázquez, J. P. Bolívar, R. Garcia-Tenorio, and F. Vaca, "A Review of the Production Cycle of Titanium Dioxide Pigment," *Mater. Sci. Appl.*, vol. 5, no. 7, pp. 441–458, 2014.
- [29] Rudnick R.L. Gao S., "Composition of the Continental Crust," *Treatise of Geochemistry*, vol. 3, pp. 1–64, 2003.
- [30] a Fujishima, X. Zhang, and D. Tryk, "TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena," *Surf. Sci. Rep.*, vol. 63, no. 12, pp. 515–582, Dec. 2008.
- [31] M. A. Henderson, "Surface Science Reports A surface science perspective on TiO₂ photocatalysis," vol. 66, pp. 185–297, 2011.
- [32] N. Rahimi, R. A. Pax, and E. M. A. Gray, "Review of functional titanium oxides. I: TiO₂ and its modifications," *Prog. Solid State Chem.*, vol. 44, no. 3, pp. 86–105, 2016.
- [33] M. Landmann, E. Rauls, and W. G. Schmidt, "The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite TiO₂," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 24, no. 19, p. 195503, 2012.
- [34] D. A. H. Hanaor and C. C. Sorrell, "Review of the anatase to rutile phase transformation," *J. Mater. Sci.*, vol. 46, no. 4, pp. 855–874, 2011.
- [35] Fisher J., "Titanium Compounds, Inorganic." Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 2001.
- [36] Peters G., "Index of modern inorganic compounds." Subvolume A. Landolt-Bornstein numerical data and functional relationships in science and technology., 1989.
- [37] A. Beltrán, L. Gracia, and J. Andrés, "Density functional theory study of the brookite surfaces and phase transitions between natural titania polymorphs," *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, no. 46, pp. 23417–23423, 2006.
- [38] M. Ohno, T., Sarukawa, K., Matsumura, "Photocatalytic activities of pure rutile particles isolated from TiO₂ powder by dissolving the anatase component in HF solution," *J. Phys. Chem. B*, vol. 105, no. 12, pp. 2417–2420, 2001.
- [39] H. Wang and J. P. Lewis, "Second-generation photocatalytic materials: anion-

- doped TiO₂,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 18, no. 2, pp. 421–434, 2006.
- [40] M. M. Hasan, A. S. M. A. Haseeb, R. Saidur, and H. H. Masjuki, “Effects of Annealing Treatment on Optical Properties of Anatase TiO₂ Thin Films,” *Eng. Technol.*, vol. 30, no. 4, pp. 221–225, 2008.
- [41] T. B. Ghosh, S. Dhabal, and A. K. Datta, “On crystallite size dependence of phase stability of nanocrystalline TiO₂,” *J. Appl. Phys.*, vol. 94, no. 7, pp. 4577–4582, 2003.
- [42] R. R. Bacsá and J. Kiwi, “Effect of rutile phase on the photocatalytic properties of nanocrystalline titania during the degradation of p-coumaric acid,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 16, no. 1, pp. 19–29, 1998.
- [43] G. Li, L. Li, J. Boerio-goates, and B. F. Woodfield, “Article High Purity Anatase TiO₂ Nanocrystals : Near Room-Temperature Synthesis , Grain Growth Kinetics , and Surface Hydration Chemistry High Purity Anatase TiO₂ Nanocrystals : Near,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 127, no. 24, pp. 8659–8666, 2005.
- [44] D. Wang, X. Jin, and G. Z. Chen, “Solid state reactions: an electrochemical approach in molten salts,” *Annu. Reports Sect. “C” (Physical Chem.*, vol. 104, p. 189, 2008.
- [45] T. Ohno, K. Tokieda, S. Higashida, and M. Matsumura, “Synergism between rutile and anatase TiO₂ particles in photocatalytic oxidation of naphthalene,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 244, no. 2, pp. 383–391, 2003.
- [46] C. S. Fang and Y. W. Chen, “Preparation of titania particles by thermal hydrolysis of TiCl₄ in n-propanol solution,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 78, no. 3, pp. 739–745, 2003.
- [47] J. M. F. F. Yang, “ON THE TITANIA PHASE TRANSITION BY ZIRCONIA ADDITIVE IN A SOL-GEL-DERIVED POWDER,” *Mater. Res. Bull.*, vol. 33, no. 3, pp. 389–394, 1998.
- [48] A. Teleki, S. E. Pratsinis, K. Kalyanasundaram, and P. I. Gouma, “Sensing of organic vapors by flame-made TiO₂ nanoparticles,” *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 119, no. 2, pp. 683–690, 2006.
- [49] M. Hirano, C. Nakahara, K. Ota, O. Tanaike, and M. Inagaki, “Photoactivity and phase stability of ZrO₂-doped anatase-type TiO₂ directly formed as nanometer-sized particles by hydrolysis under hydrothermal conditions,” *J. Solid State Chem.*, vol. 170, no. 1, pp. 39–47, 2003.
- [50] A. Mills, N. Elliott, I. P. Parkin, S. A. O’Neill, and R. J. Clark, “Novel TiO₂ CVD films for semiconductor photocatalysis,” *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 151, no. 1–3, pp. 171–179, 2002.
- [51] D. Mardare, M. Tasca, M. Delibas, and G. I. Rusu, “On the structural properties and optical transmittance of TiO₂ r.f. sputtered thin films,” *Appl. Surf. Sci.*, vol.

- 156, no. 1, pp. 200–206, 2000.
- [52] S. Meyer, R. Gorges, and G. Kreisel, "Preparation and characterisation of titanium dioxide films for catalytic applications generated by anodic spark deposition," *Thin Solid Films*, vol. 450, no. 2, pp. 276–281, 2004.
- [53] L. Bedikyan, S. Zakhariyev, and M. Zakhariyeva, "Titanium dioxide thin films: Preparation and optical properties," *J. Chem. Technol. Metall.*, vol. 48, no. 6, pp. 555–558, 2013.
- [54] N. Daude, C. Gout, and C. Jouanin, "Electronic band structure of titanium dioxide," *Phys. Rev. B*, vol. 15, no. 6, pp. 3229–3235, 1977.
- [55] Z. Knittl, "Optics of thin films," 1981.
- [56] Skowroński *et al.*, "Characterisation of coloured TiO_x/Ti/glass systems," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 322, pp. 209–214, 2014.
- [57] D. G. Stavenga, "Thin film and multilayer optics cause structural colors of many insects and birds," *Mater. Today Proc.*, vol. 1, pp. 109–121, 2014.
- [58] H. A. Foster, I. B. Ditta, S. Varghese, and A. Steele, "Photocatalytic disinfection using titanium dioxide: Spectrum and mechanism of antimicrobial activity," *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, vol. 90, no. 6, pp. 1847–1868, 2011.
- [59] J. R. Durrant, "Modulating interfacial electron transfer dynamics in dye sensitised nanocrystalline metal oxide films," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 148, no. 1–3, pp. 5–10, 2002.
- [60] F. Hannappel, T. , Burfeindt, B. , Storck, W. , Willig, "Measurement of ultrafast photoinduced electron transfer from chemically anchored Ru-dye molecules into empty electronic states in a colloidal anatase TiO₂ film," *J. Phys. Chem. B*, vol. 101, no. 35, pp. 6799–6802, 1997.
- [61] U. Diebold, "The surface science of titanium dioxide," *Surf. Sci. Rep.*, vol. 48, no. 5, pp. 53–229, 2003.
- [62] C. L. Pang, R. Lindsay, and G. Thornton, "Chemical reactions on rutile TiO₂(110).," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 37, no. 10, pp. 2328–2353, 2008.
- [63] M. A. Henderson, "The interaction of water with solid surfaces: Fundamental aspects revisited," *Surf. Sci. Rep.*, vol. 46, no. 1–8, pp. 1–308, 2002.
- [64] J. R. Peller, R. L. Whitman, S. Griffith, P. Harris, C. Peller, and J. Scalzitti, "TiO₂ as a photocatalyst for control of the aquatic invasive alga, *Cladophora*, under natural and artificial light," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 186, no. 2–3, pp. 212–217, 2007.
- [65] A. Cai, R., Hashimoto, K., Itoh, K., Kubota, Y., Fujishima, "Photokilling of malignant cells with ultrafine TiO₂ powder," *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, vol. 65, no. 4,

- pp. 1268–1273, 1991.
- [66] R. P. K. J. Mccullagh C., Robertson J.M.C., Bahnemann D.W., “The application of TiO₂ photocatalysis for disinfection of water contaminated with pathogenic micro-organisms: A review,” *Res. Chem. Intermed.*, vol. 33, no. 3–5, pp. 359–375, 2007.
- [67] E. J. Wolfrum *et al.*, “Photocatalytic oxidation of bacteria, bacterial and fungal spores, and model biofilm components to carbon dioxide on titanium dioxide-coated surfaces,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 36, no. 15, pp. 3412–3419, 2002.
- [68] S. S. Cooper, Adrienne T., Goswami, D.Yogi, Block, “Simultaneous detoxification and disinfection of water by solar photocatalytic treatment,” *Int. Sol. Energy Conf.*, pp. 277–282, 1997.
- [69] M. Sökmen, S. Değerli, and A. Aslan, “Photocatalytic disinfection of *Giardia intestinalis* and *Acanthamoeba castellanii* cysts in water,” *Exp. Parasitol.*, vol. 119, no. 1, pp. 44–48, 2008.
- [70] P. S. M. Dunlop, J. A. Byrne, N. Manga, and B. R. Eiggins, “The photocatalytic removal of bacterial pollutants from drinking water,” *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 148, no. 1–3, pp. 355–363, 2002.
- [71] J. C. Yu *et al.*, “Bactericidal and photocatalytic activities of TiO₂ thin films prepared by sol-gel and reverse micelle methods,” *J. Photochem. Photobiol. A*, vol. 153, pp. 211–219, 2002.
- [72] A. Pal, S. O. Pehkonen, L. E. Yu, and M. B. Ray, “Photocatalytic inactivation of airborne bacteria in a continuous-flow reactor,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 47, no. 20, pp. 7580–7585, 2008.
- [73] K. S. Yao *et al.*, “Photocatalytic disinfection of phytopathogenic bacteria by dye-sensitized TiO₂ thin film activated by visible light,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 202, no. 4–7, pp. 1329–1332, 2007.
- [74] D. Sawada *et al.*, “Disinfection of some pathogens of mushroom cultivation by photocatalytic treatment,” *Mycoscience*, vol. 46, no. 1, pp. 54–60, 2005.
- [75] B. Kim, D. Kim, D. Cho, and S. Cho, “Bactericidal effect of TiO₂ photocatalyst on selected food-borne pathogenic bacteria,” *Chemosphere*, vol. 52, no. 1, pp. 277–281, 2003.
- [76] H. L. Liu and T. C. K. Yang, “Photocatalytic inactivation of *Escherichia coli* and *Lactobacillus helveticus* by ZnO and TiO₂ activated with ultraviolet light,” *Process Biochem.*, vol. 39, no. 4, pp. 475–481, 2003.
- [77] A. Erkan, U. Bakir, and G. Karakas, “Photocatalytic microbial inactivation over Pd doped SnO₂ and TiO₂ thin films,” *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 184, no. 3, pp. 313–321, 2006.

- [78] E. V. Skorb, L. I. Antonouskaya, N. A. Belyasova, D. G. Shchukin, H. Möhwald, and D. V. Sviridov, "Antibacterial activity of thin-film photocatalysts based on metal-modified TiO₂ and TiO₂:In₂O₃ nanocomposite," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 84, no. 1–2, pp. 94–99, 2008.
- [79] K. Sunada, Y. Kikuchi, K. Hashimoto, and A. Fujishima, "Bactericidal and detoxification effects of TiO₂ thin film photocatalysts," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 32, no. 5, pp. 726–728, 1998.
- [80] H. A. Foster *et al.*, "Antimicrobial activity of titania/silver and titania/copper films prepared by CVD," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 216, no. 2–3, pp. 283–289, 2010.
- [81] B. Wu, R. Huang, M. Sahu, X. Feng, P. Biswas, and Y. J. Tang, "Bacterial responses to Cu-doped TiO₂ nanoparticles," *Sci. Total Environ.*, vol. 408, no. 7, pp. 1755–1758, 2010.
- [82] H. M. Yates *et al.*, "Photo-induced self-cleaning and biocidal behaviour of titania and copper oxide multilayers," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 197, no. 2–3, pp. 197–205, 2008.
- [83] M. Sökmen, F. Candan, and Z. Sümer, "Disinfection of E. coli by the Ag-TiO₂/UV system: lipidperoxidation," *J. Photochem. ...*, vol. 143, pp. 241–244, 2001.
- [84] T. Hirakawa and P. V. Kamat, "Charge separation and catalytic activity of Ag@TiO₂ core-shell composite clusters under UV-irradiation," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 127, no. 11, pp. 3928–3934, 2005.
- [85] A. Zaleska, "Doped-TiO₂: A Review," *Science (80-.)*, no. 1, pp. 157–164, 2008.
- [86] M. S. Lee, S. S. Hong, and M. Mohseni, "Synthesis of photocatalytic nanosized TiO₂-Ag particles with sol-gel method using reduction agent," *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 242, no. 1–2, pp. 135–140, 2005.
- [87] J. C. S. Wu and C. H. Chen, "A visible-light response vanadium-doped titania nanocatalyst by sol-gel method," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 163, no. 3, pp. 509–515, 2004.
- [88] J. O. Carneiro, V. Teixeira, a. Portinha, L. Dupák, a. Magalhães, and P. Coutinho, "Study of the deposition parameters and Fe-dopant effect in the photocatalytic activity of TiO₂ films prepared by dc reactive magnetron sputtering," *Vacuum*, vol. 78, no. 1, pp. 37–46, 2005.
- [89] F. B. Li and X. Z. Li, "The enhancement of photodegradation efficiency using Pt-TiO₂ catalyst," *Chemosphere*, vol. 48, no. 10, pp. 1103–1111, 2002.
- [90] M. Batzill, E. H. Morales, and U. Diebold, "Surface studies of nitrogen implanted TiO₂," *Chem. Phys.*, vol. 339, no. 1–3, pp. 36–43, Oct. 2007.
- [91] T. Yoshida, S. Niimi, M. Yamamoto, S. Ogawa, and T. Nomoto, "Nuclear

- Instruments and Methods in Physics Research B Characterization of nitrogen ion implanted TiO₂ photocatalysts by XAFS and XPS," *Nucl. Inst. Methods Phys. Res. B*, vol. 365, pp. 79–81, 2015.
- [92] T. Yoshida, S. Niimi, M. Yamamoto, T. Nomoto, and S. Yagi, "Journal of Colloid and Interface Science Effective nitrogen doping into TiO₂ (N-TiO₂) for visible light response photocatalysis," vol. 447, pp. 278–281, 2015.
- [93] Z. Wu, F. Dong, W. Zhao, and S. Guo, "Visible light induced electron transfer process over nitrogen doped TiO₂ nanocrystals prepared by oxidation of titanium nitride," *J. Hazard. Mater.*, vol. 157, no. 1, pp. 57–63, 2008.
- [94] L. I. Jin-long, M. A. Xin-xin, and S. U. N. Ming-ren, "Structure and visible photocatalytic activity of nitrogen-doped meso-porous TiO₂ layer on Ti6Al4V substrate by plasma-based ion implantation," *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, vol. 19, pp. s665–s668, 2009.
- [95] K. Takeshita, A. Yamakata, T. A. Ishibashi, H. Onishi, K. Nishijima, and T. Ohno, "Transient IR absorption study of charge carriers photogenerated in sulfur-doped TiO₂," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 177, no. 2–3, pp. 269–275, 2006.
- [96] J. Yu, M. Zhou, B. Cheng, and X. Zhao, "Preparation, characterization and photocatalytic activity of in situ N,S-codoped TiO₂ powders," *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 246, no. 1–2, pp. 176–184, 2006.
- [97] S. Y. Treschev, P. W. Chou, Y. H. Tseng, J. Bin Wang, E. V. Perevedentseva, and C. L. Cheng, "Photoactivities of the visible-light-activated mixed-phase carbon-containing titanium dioxide: The effect of carbon incorporation," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 79, no. 1, pp. 8–16, 2008.
- [98] C. Lettmann, K. Hildenbrand, H. Kisch, W. Macyk, and W. F. Maier, "Visible light photodegradation of 4-chlorophenol with a coke-containing titanium dioxide photocatalyst," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 32, no. 4, pp. 215–227, 2001.
- [99] A. Zaleska, J. W. Sobczak, E. Grabowska, and J. Hupka, "Preparation and photocatalytic activity of boron-modified TiO₂ under UV and visible light," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 78, no. 1–2, pp. 92–100, 2008.
- [100] L. Korösi and I. Dékány, "Preparation and investigation of structural and photocatalytic properties of phosphate modified titanium dioxide," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 280, no. 1–3, pp. 146–154, 2006.
- [101] S. Sato, "Photocatalytic activity of NO_x-doped TiO₂ in the visible light region," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 123, no. 1–2, pp. 126–128, 1986.
- [102] C. Di *et al.*, "N-doped TiO₂ : Theory and experiment," vol. 339, pp. 44–56, 2007.
- [103] S. Sakthivel, M. Janczarek, and H. Kisch, "Visible light activity and photoelectrochemical properties of nitrogen-doped TiO₂," *J. Phys. Chem. B*, vol.

- 108, no. 50, pp. 19384–19387, 2004.
- [104] H. Ozaki, S. Iwamoto, and M. Inoue, “Enhanced visible light sensitivity of nitrogen-doped nanocrystalline Si-modified titania prepared by the glycothermal method,” *Chem. Lett.*, vol. 34, no. 8, pp. 1082–1083, 2005.
- [105] S.-E. . Torres, G.R.a , Lindgren, T.b , Lu, J.b , Granqvist, C.-G.b , Lindquist, “Photoelectrochemical study of nitrogen-doped titanium dioxide for water oxidation,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 108, no. 19, pp. 5995–6003, 2004.
- [106] M. Kitano, K. Funatsu, M. Matsuoka, M. Ueshima, and M. Anpo, “Preparation of nitrogen-substituted TiO₂ thin film photocatalysts by the radio frequency magnetron sputtering deposition method and their photocatalytic reactivity under visible light irradiation,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, no. 50, pp. 25266–25272, 2006.
- [107] M. Maeda and T. Watanabe, “Visible Light Photocatalysis of Nitrogen-Doped Titanium Oxide Films Prepared by Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 153, no. 3, pp. C186–C189, 2006.
- [108] R. Asahi and T. Morikawa, “Nitrogen complex species and its chemical nature in TiO₂ for visible-light sensitized photocatalysis,” vol. 339, pp. 57–63, 2007.
- [109] P. Zhang, M. Fujitsuka, and T. Majima, “TiO₂ mesocrystal with nitrogen and fluorine codoping during topochemical transformation: Efficient visible light induced photocatalyst with the codopants,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 185, pp. 181–188, 2016.
- [110] L. Zeng, W. Song, M. Li, X. Jie, D. Zeng, and C. Xie, “Applied Catalysis A : General Comparative study on the visible light driven photocatalytic activity between substitutional nitrogen doped and interstitial nitrogen,” *Applied Catal. A, Gen.*, vol. 488, pp. 239–247, 2014.
- [111] Y. Wang, C. Feng, M. Zhang, J. Yang, and Z. Zhang, “Applied Catalysis B : Environmental Visible light active N-doped TiO₂ prepared from different precursors : Origin of the visible light absorption and photoactivity,” *Applied Catal. B, Environ.*, vol. 104, no. 3–4, pp. 268–274, 2011.
- [112] P. Romero-Gómez *et al.*, “Band gap narrowing versus formation of electronic states in the gap in N-TiO₂ thin films,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, no. 51, pp. 22546–22557, 2010.
- [113] P. Romero-Gomez, A. Palmero, T. Ben, J. G. Lozano, S. I. Molina, and A. R. González-Elipe, “Surface nanostructuring of TiO₂ thin films by high energy ion irradiation,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 82, no. 11, pp. 22–24, 2010.
- [114] P. Romero-Gómez *et al.*, “Chemical state of nitrogen and visible Surface and Schottky barrier driven photoactivities of N-Doped TiO₂ thin films,” *J. Phys.*

- Chem. C*, vol. 113, no. 30, pp. 13341–13351, 2009.
- [115] P. Romero-Gómez, V. Rico, J. P. Espinós, A. R. González-Elipe, R. G. Palgrave, and R. G. Egdell, "Nitridation of nanocrystalline TiO₂ thin films by treatment with ammonia," *Thin Solid Films*, vol. 519, no. 11, pp. 3587–3595, Mar. 2011.
- [116] P. Romero-gomez, C. Lopez-santos, A. Borrás, J. Pedro, A. Palmero, and A. R. Gonzalez-elipe, "Enhancement of visible light-induced surface photo-activity of nanostructured N – TiO₂ thin films modified by ion implantation," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 582, pp. 95–99, 2013.
- [117] N. Serpone, "Is the band gap of pristine TiO₂ narrowed by anion- and cation-doping of titanium dioxide in second-generation photocatalysts?," *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, no. 48, pp. 24287–24293, 2006.
- [118] S. Livraghi, M. C. Paganini, E. Giamello, A. Selloni, C. Di Valentin, and G. Pacchioni, "Origin of photoactivity of nitrogen-doped titanium dioxide under visible light," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 128, no. 49, pp. 15666–15671, 2006.
- [119] Z. Lin, A. Orlov, R. M. Lambert, and M. C. Payne, "New insights into the origin of visible light photocatalytic activity of nitrogen-doped and oxygen-deficient anatase TiO₂," *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, no. 44, pp. 20948–20952, 2005.
- [120] Y. Chen, X. Cao, B. Lin, and B. Gao, "Origin of the visible-light photoactivity of NH₃-treated TiO₂: Effect of nitrogen doping and oxygen vacancies," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 264, pp. 845–852, 2013.
- [121] T. Ihara, M. Miyoshi, Y. Iriyama, O. Matsumoto, and S. Sugihara, "Visible-light-active titanium oxide photocatalyst realized by an oxygen-deficient structure and by nitrogen doping," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 42, no. 4, pp. 403–409, 2003.
- [122] P. A. Osorio-Vargas *et al.*, "Low-frequency ultrasound induces oxygen vacancies formation and visible light absorption in TiO₂ P-25 nanoparticles," *Ultrason. Sonochem.*, vol. 19, no. 3, pp. 383–386, 2012.
- [123] G. Yang, T. Wang, B. Yang, Z. Yan, S. Ding, and T. Xiao, "Enhanced visible-light activity of F-N co-doped TiO₂ nanocrystals via nonmetal impurity, Ti³⁺ ions and oxygen vacancies," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 287, pp. 135–142, 2013.
- [124] Z. Zhang *et al.*, "Controlling the synergistic effect of oxygen vacancies and N dopants to enhance photocatalytic activity of N-doped TiO₂ by H₂ reduction," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 425–426, pp. 117–124, 2012.
- [125] J. Zhang, Z. Jin, C. Feng, L. Yu, J. Zhang, and Z. Zhang, "ESR study on the visible photocatalytic mechanism of nitrogen-doped novel TiO₂: Synergistic effect of two kinds of oxygen vacancies," *J. Solid State Chem.*, vol. 184, no. 11, pp. 3066–3073, 2011.
- [126] Y. Pauleau, "Materials surface processing by direct energy techniques," *ISBN 0-*

7506-7757-0, 2006.

- [127] L. L. G. da Silva, "Enhanced corrosion resistance of AISI H13 steel treated by nitrogen plasma immersion ion implantation," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 201, no. 19–20, 2007.
- [128] J. Lutz, A. Lehmann, and S. Mändl, "Nitrogen diffusion in medical CoCrNiW alloys after plasma immersion ion implantation," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 202, no. 15, pp. 3747–3753, 2008.
- [129] B. Liu, "The Applications of Plasma Immersion Ion Implantation to Crystalline Silicon Solar Cells," *Energy Procedia*, vol. 38, pp. 289–296, 2013.
- [130] JIS 2801, "Antimicrobial products - Test for antimicrobial activity and efficacy." 2000.
- [131] ISO:10678, "Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics) – Determination of photocatalytic activity of surfaces in an aqueous médium by degradation of methylene blue," *Shock*, 2010.
- [132] I. K. Konstantinou and T. A. Albanis, "TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: Kinetic and mechanistic investigations: A review," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 49, no. 1, pp. 1–14, 2004.
- [133] A. Sobczyk-Guzenda, S. Owczarek, H. Szymanowski, and M. Gazicki-Lipman, "Amorphous and crystalline TiO₂ coatings synthesized with the RF PECVD technique from metalorganic precursor," *Vacuum*, vol. 117, pp. 104–111, 2015.
- [134] J. T. Yates, "Photochemistry on TiO₂: Mechanisms behind the surface chemistry," *Surf. Sci.*, vol. 603, no. 10–12, pp. 1605–1612, 2009.
- [135] M. Murakami *et al.*, "Anatase TiO₂ thin films grown on lattice-matched LaAlO₃ substrate by laser molecular-beam epitaxy," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 78, no. 18, p. 2664, 2001.
- [136] T. S. Sekiya T. , Igarashi M. , Kurita S., "Structure dependence of reflection spectra of TiO₂ single crystals," *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*, vol. 92, no. 1–3, pp. 247–250, 1998.
- [137] A. Mills and M. McFarlane, "Current and possible future methods of assessing the activities of photocatalyst films," *Catal. Today*, vol. 129, no. 1–2 SPEC. ISS., pp. 22–28, 2007.
- [138] S. Ohno *et al.*, "Plasma emission control of reactive sputtering process in mid-frequency mode with dual cathodes to deposit photocatalytic TiO₂ films," *Thin Solid Films*, vol. 445, no. 2, pp. 207–212, 2003.
- [139] A. Anders, "Fundamentals of pulsed plasmas for materials processing," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 183, no. 2–3, pp. 301–311, 2004.

- [140] B. Rauschenbach and S. Mändl, "Plasma-sheath expansion around trenches in plasma immersion ion implantation," *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 206, pp. 803–807, 2003.
- [141] A. Anders, "Width, structure and stability of sheaths in metal plasma immersion ion implantation and deposition: Measurements and analytical considerations," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 136, no. 1–3, pp. 85–92, 2001.
- [142] D. Manova, "Heat balance during plasma immersion ion implantation," *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 10, pp. 423–429, 2001.
- [143] S. Mändl, "Nitriding of Stainless Steel: PIII or Low Energy Nitriding?," *Plasma Process. Polym.*, vol. 4, pp. 239–245, 2007.
- [144] J. P. Biersack and L. G. Haggmark, "A Monte Carlo computer program for the transport of energetic ions in amorphous targets," *Nucl. Instruments Methods*, vol. 174, no. 1–2, pp. 257–269, 1980.
- [145] J. F. Ziegler and J. P. Biersack, "The stopping and range of ions in matter," *Pergamon Press*, vol. 2–6.
- [146] R. F. W. Oatley, C.W. Nixon, W.C. Pease, "Scanning Electron Microscopy," *Adv. Electron. Electron Phys.*, vol. 21, pp. 181–247, 1966.
- [147] J. W. Feldman, L.C., Mayer, "Fundamentals of surface and thin film analysis," *Elsevier Sci. Publ. Co. New York*, 1986.
- [148] L. Bergamonti, G. Predieri, Y. Paz, L. Fornasini, P. P. Lottici, and F. Bondioli, "Enhanced self-cleaning properties of N-doped TiO₂ coating for Cultural Heritage," *Microchem. J.*, vol. 133, pp. 1–12, 2017.
- [149] M. Long, L. Zheng, B. Tan, and H. Shu, "Photocatalytic self-cleaning cotton fabrics with platinum (IV) chloride modified TiO₂ and N-TiO₂ coatings," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 386, pp. 434–441, 2016.
- [150] S. Sarbada and Y. C. Shin, "Superhydrophobic contoured surfaces created on metal and polymer using a femtosecond laser," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 405, pp. 465–475, 2017.
- [151] K. Hashimoto, H. Irie, and A. Fujishima, "TiO₂ Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 44, no. 12, pp. 8269–8285, 2005.
- [152] C. J. Chung, H. I. Lin, and J. L. He, "Antimicrobial efficacy of photocatalytic TiO₂ coatings prepared by arc ion plating," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 202, no. 4–7, pp. 1302–1307, 2007.
- [153] D. Tomacheski, M. Pittol, D. N. Simões, V. F. Ribeiro, and R. M. C. Santana, "Effect of natural ageing on surface of silver loaded TPE and its influence in antimicrobial efficacy," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 405, pp. 137–145, 2017.

- [154] R. R. Aharonov, M. Chhowalla, S. Dhar, and R. P. Fontana, "Factors affecting growth defect formation in cathodic arc evaporated coatings," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 82, no. 3, pp. 334–343, 1996.
- [155] K. a Whitehead, D. Rogers, J. Colligon, C. Wright, and J. Verran, "Use of the atomic force microscope to determine the effect of substratum surface topography on the ease of bacterial removal.," *Colloids Surf. B. Biointerfaces*, vol. 51, no. 1, pp. 44–53, Aug. 2006.
- [156] C. Dumitriu, M. Popescu, C. Ungureanu, and C. Pirvu, "Antibacterial efficiencies of TiO₂ nanostructured layers prepared in organic viscous electrolytes," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 341, pp. 157–165, 2015.
- [157] Potts, "Potts." p. 337, 1987.
- [158] A. Anders, "A structure zone diagram including plasma-based deposition and ion etching," *Thin Solid Films*, vol. 518, no. 15, pp. 4087–4090, 2010.