



**INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**

---

---

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIA  
APLICADA Y TECNOLOGÍA AVANZADA  
UNIDAD LEGARIA**

**CRECIMIENTO Y CARACTERIZACIÓN  
DE PELÍCULAS DE  $TiO_2$  PREPARADAS  
POR ELECTRODEPOSICIÓN PULSADA.**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:**

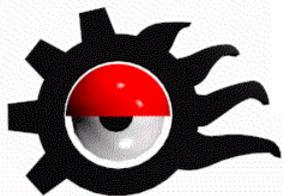
**MAESTRO EN TECNOLOGÍA  
AVANZADA**

**PRESENTA**

**ALICIA ALHELÍ CASTILLO  
BALLESTEROS**

*Director: Dr. Álvaro Zapata Navarro*

México, D.F., JUNIO de 2009





**INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL  
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO**

SIP-14

*ACTA DE REVISIÓN DE TESIS*

En la Ciudad de México, D.F. siendo las 19:00 horas del día 26 del mes de junio del 2009 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de Tesis designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de CICATA-IPN para examinar la tesis de titulada:

**Crecimiento y caracterización de películas de TiO<sub>2</sub> preparadas por electrodeposición pulsada.**

Presentada por el alumno:

Castillo  
Apellido paterno

Ballesteros  
Apellido materno

Alicia Alhelí  
Nombre(s)

Con registro: 

B	0	6	0	9	0	1
---	---	---	---	---	---	---

aspirante de:

Maestría en Tecnología Avanzada

Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **SU APROBACIÓN DE LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

**LA COMISIÓN REVISORA**

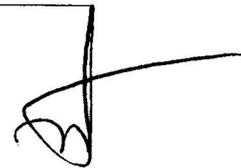
Director de tesis



Dr. Alvaro Zapata Navarro



Dr. Geonel Rodríguez Gattorno



Dr. Martín Guadalupe Zapata Torres



Dr. Miguel Ángel Aguilar Frutis



Dr. Eduardo San Martín Martínez

EL PRESIDENTE DE LOS COMITÉES

  
CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIA  
APLICADA Y TECNOLOGÍA AVANZADA  
DEL IPN

Dr. José Antonio Irán Díaz Góngora



**INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**  
**SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO**

**CARTA CESIÓN DE DERECHOS**

En la Ciudad de México, D. F. el día 26 del mes de Junio del año 2009, la que suscribe Alicia Alhelí Castillo Ballesteros alumna del Programa de Maestría en Tecnología Avanzada con número de registro B060901, adscrito a CICATA, Unidad Legarí, manifiesta que es autora intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección del Dr. Álvaro Zapata Navarro y cede los derechos del trabajo titulado Crecimiento y caracterización de películas de TiO<sub>2</sub> preparadas por electrodeposición pulsada, al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a las siguientes direcciones alicia\_alhelic@hotmail.com y zapata04@ipn.mx. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

**Alicia Alhelí Castillo Ballesteros**

Nombre y firma

# DEDICATORIA

A mis padres, por el amor, la comprensión  
y el apoyo durante toda mi vida

# AGRADECIMIENTOS

A José Ma. y mi familia por su paciencia y su apoyo incondicional durante la realización de esta tesis.

Al Dr. Álvaro Zapata por su asesoría y por darme la oportunidad de colaborar y aprender de él como investigador.

Al Dr. Martín Zapata por su disposición para discutir y aclarar mis dudas durante este trabajo.

A Miguel Aguilar Méndez y Alejandro Cardona por su apoyo en el laboratorio de microscopía electrónica de barrido del CICATA-Legaria.

Al Dr. Miguel Ángel Aguilar Frutis por su apoyo en la medición de espesores de las películas.

A mis compañeros de trabajo y amigos Eric, Nadia, Efraín, Gaby, Joaquín, Alfredo y Alex.

Gracias a todos ustedes.

## RECONOCIMIENTO

Esta tesis fue realizada como parte de los proyectos de investigación científica:

“Preparación y caracterización de películas delgadas ferroeléctricas de  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$  por co-sputtering para aplicaciones tecnológicas”, con número de registro CONACYT SEP-2004-C01-47934.

“Preparación y caracterización de películas de  $\text{TiO}_2$  por diversas técnicas de crecimiento para aplicaciones tecnológicas” con número de registro SIP 20090484.

# ÍNDICE

<b>Contenido</b>	
Lista de Figuras	ix
Lista de Tablas	xi
Resumen	xii
Abstract	xiii
<b>CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN</b>	<b>1</b>
1.1 Planteamiento del problema	2
1.2 Antecedentes	3
1.3 Hipótesis	6
1.4 Objetivos	6
1.4.1 Objetivo general	6
1.4.2 Objetivos específicos	6
<b>CAPÍTULO 2 FUNDAMENTO TEÓRICO</b>	<b>7</b>
2.1 Dióxido de titanio	7
2.1.1 Óxidos	8
2.1.2 Óxidos Metálicos Semiconductores	8
2.1.3 Óxidos de titanio	8
2.1.4 Estructura y propiedades físicas del dióxido de titanio	9
2.2 Reacciones de oxido-reducción.	10
2.3 Interfaz metal-solución.	10
2.4 Cinética y mecanismo del proceso de electrodeposición.	14
2.4.1 Nucleación y crecimiento.	17
2.4.2 Estructura y propiedades de los depósitos.	19
<b>CAPÍTULO 3 TÉCNICAS EXPERIMENTALES</b>	<b>20</b>
3.1 Técnica de depósito	20
3.1.1 Vía del peroxoprecursor	22
3.2 Técnicas de caracterización	23
3.2.2 Difracción de rayos x	23
3.2.3 Microscopía electrónica de barrido	25
3.2.4 Espectroscopía de rayos x por dispersión de energías	26
<b>CAPÍTULO 4 DESARROLLO EXPERIMENTAL</b>	<b>29</b>
4.1 Sistema de electrodeposición química	29
4.1.1 diseño y construcción de la celda electrolítica.	30
4.1.2 Preparación de sustratos	31
4.1.3 Preparación del electrolito	32
4.3 Muestras preparadas	36

<b>CAPÍTULO 5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	37
5.1 Caracterización morfológica	37
5.2 Composición Química	41
5.3 Estudio de pulsos aplicados y corriente obtenida	43
<b>CAPÍTULO 6 CONCLUSIONES Y PROPUESTAS PARA TRABAJOS FUTUROS</b>	45
6.1 Conclusiones	45
6.3 Propuestas para trabajos futuros	46
<b>REFERENCIAS</b>	59

# LISTA DE FIGURAS

## CAPITULO 2

<b>Figura 2.1</b> Estructura del rutilo y anatasa.	9
<b>Figura 2.2</b> Representación esquemática del crecimiento por capa (a y b) y del mecanismo nucleación-coalescencia.	17
<b>Figura 2.3</b> Esquema del depósito en columna.	18
<b>Figura 2.4</b> Representación de las redes más comunes.	19

## CAPITULO 3

<b>Figura3.1</b> Vista de las reflexiones de Bragg por los planos de un cristal.	24
<b>Figura 3.2</b> Características básicas de un experimento de DRX.	25
<b>Figura 3.3</b> Esquema que describe la operación de un microscopio electrónico de barrido.	26
<b>Figura 3.4</b> Esquema de un sistema de EDS.	27

## CAPITULO 4

<b>Figura 4.1</b> Esquemización del sistema de electrodeposición	30
<b>Figura 4.2.</b> Esquemización de la celda electrolítica	31

## CAPITULO 5

<b>Figura 5.1</b> Micrografía de la muestra M000	37
<b>Figura 5.2</b> Micrografía de la muestra M015	38
<b>Figura 5.3</b> Micrografía de la muestra M025	38
<b>Figura 5.4</b> Micrografía de la muestra M045	39
<b>Figura 5.5</b> Micrografía de la muestra M065	39
<b>Figura 5.6</b> Micrografía de la muestra M085	40
<b>Figura 5.7</b> Curva de espesor vs Frecuencia	41
<b>Figura 5.8</b> Espectros de EDS de la muestra M045.	41
<b>Figura 5.9</b> Curva de % Atómico vs Frecuencia	43
<b>Figura 5.10</b> Curva de potencial constante y de corriente obtenida de la muestra M000	43
<b>Figura 5.11</b> Curva de potencial constante y de corriente obtenida de la muestra M045	44

# LISTA DE TABLAS

## CAPITULO 4

**Tabla 4.1.** Variación de la frecuencia de los pulsos cuadrados de voltaje 36

## CAPITULO 5

**Tabla 5.1** Porcentaje atómico de las muestras crecidas. 42

## RESUMEN

En este trabajo se prepararon películas de  $\text{TiO}_2$  a través de la técnica de electrodeposición pulsada sobre sustratos de acero inoxidable y se estudio el efecto de la frecuencia de los pulsos de voltaje en la morfología de las películas obtenidas. Las películas de  $\text{TiO}_2$  fueron obtenidas en dos etapas, en la primera etapa se depositó un película de hidróxido de titanio a través de la vía del peroxoprecursor, por medio de soluciones de  $\text{TiCl}_4$  y  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Para la obtención de películas reproducibles se diseño y se construyó una celda electrolítica a la cual se le adicionó un sistema de agitación con un motor de vibraciones microsónicas, para la eliminación de las burbujas de hidrogeno producidas durante el crecimiento. Los pulsos de voltaje de deposición fueron 4.5 V en el modo catódico y 0.5V en el modo anódico y la frecuencia de los pulsos en un rango de 0-0.85 Hz, posteriormente las películas fueron deshidratadas a  $12^\circ\text{C}$  por una hora. En la segunda etapa para obtener el  $\text{TiO}_2$  cristalino, se aplicó un tratamiento térmico a  $500^\circ\text{C}$  por dos horas. Las propiedades morfológicas, estructurales y de composición química fueron estudiadas en SEM, DRX y EDS respectivamente. Los resultados muestran que se obtuvo películas estequiométricas de  $\text{TiO}_2$  en todos los casos, pero la calidad y la morfología de las películas dependen de la frecuencia de los pulsos de voltaje aplicados durante el crecimiento, además el espesor se incrementa en las frecuencias 0.15 a 0.45, a frecuencias mas altas tiende a decrecer, mientras que la porosidad aumenta con el incremento de la frecuencia de los pulsos de voltaje.

## ABSTRACT

Titanium dioxide films were prepared by the pulse electrodeposition technique on stainless steel substrates, the effect of the frequency of the voltage pulses on the morphology of the films was studied. The TiO<sub>2</sub> films were obtained in two stages, in the first stage, titanium hydroxide films were electrodeposited via the peroxoprecursor method from TiCl<sub>4</sub> and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> solutions. To obtain reproducible films was designed and built a cell to which he added an agitation system with a vibrating micropulse motor for removal of hydrogen bubbles produced during growth. The voltages of deposition pulse was 4.5V (cathodic mode) and 0.5V (anodic mode), and the frequency of the pulses were in the range of 0-1Hz, then, the films were dried at 120°C for 1 h. In the second stage the titanium hydroxide films were annealed at 500°C for 2 h, to obtain crystalline TiO<sub>2</sub> films. The morphological, structural and composition properties of the films were studied by SEM, X-ray diffraction and EDS respectively. In all cases, but the quality and morphology of the films depend on the frequency of voltage pulses applied during growth, the thickness also increases in the frequencies 0.15 to 0.45 Hz, at higher frequencies tends to decrease, whereas porosity increases with increasing the frequency of the voltage pulse.

# CAPITULO I

## INTRODUCCIÓN

La necesidad del hombre por encontrar condiciones que mejoren su calidad de vida lo ha llevado a elevar la capacidad de investigación en la ciencia de los materiales. Hoy en día el desarrollo de nuevos materiales en forma de película es cada vez más importante, no sólo por el conocimiento que se adquiere al estudiarlas y caracterizarlas, sino por sus aplicaciones, las cuales van en aumento y se extienden a prácticamente todas las áreas del conocimiento científico incluyendo, electrónica, óptica, catálisis, bio-materiales, etc, además la cantidad de material utilizado es limitada lo cual hace posible la disminución de residuos, por lo que es amigable con el medio ambiente.

Actualmente entre los materiales más importantes destacan los materiales semiconductores ya que tienen una gran variedad de aplicaciones tecnológicas y dentro de estos materiales se encuentra el Dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) el cual es un material muy prometedor debido a que posee una gran fotoactividad y estabilidad química [1], lo cual lo hace adecuado para su uso en dispositivos optoelectrónicos. En su forma pura es usado como aditivo en los alimentos [2], en farmacéuticos y productos cosméticos[1], sin embargo en la actualidad el  $\text{TiO}_2$  es utilizado en fotocatalisis [3], en celdas solares para la producción de energía eléctrica [4] así como en la producción de hidrógeno [5-7]; como sensor de gas [8], y un amplio uso como recubrimiento protector de corrosión [9], recubrimientos ópticos[10], y ya que no es tóxico, como recubrimiento de implantes óseos [12].

Por lo anterior, la utilización del  $\text{TiO}_2$  ha tenido gran importancia en forma de película delgada, éstas se han elaborado por distintos procesos de depósito como R-F sputtering [14], depósito por láser pulsado [15], rayo de iones [16], CVD [17], sol-gel [18] y MOCVD [19], entre otros. Recientemente el método de electrodeposición a partir de soluciones acuosas ha demostrado ser una técnica muy exitosa para el depósito de varios óxidos metálicos, pues ofrece ventajas tecnológicas como (i) simplicidad y economía, (ii) control

rígido en espesor, uniformidad y velocidad de depósito, y (iii) posibilidad de depósito en sustratos de forma compleja [20]; Por otra parte las características de las películas se pueden controlar por la variación de los parámetros de depósito como el tipo de solución, potencial aplicado, corriente, temperatura, pH y parámetros externos aplicados durante la electrólisis.

Una de las vías de obtención de  $\text{TiO}_2$  por electrodeposición es a través de una sal metálica en solución acuosa, lo que genera la formación de un hidróxido de titanio que precipita, por lo que el depósito requiere un medio muy ácido y un ambiente libre de Oxígeno, por ejemplo cuando se trabaja con  $\text{TiCl}_4$  [21]

Natarajan y Nogami [21] han reportado la obtención de películas delgadas de  $\text{TiO}_2$  por electrodeposición, en el cual la solución acuosa del Ti fue preparada a través de polvo metálico de Ti y como resultado de la electrólisis catódica en esta solución se obtuvieron películas de hidróxido de Titanio que al ser tratadas térmicamente cristalizaron para obtener el óxido semiconductor.

Zhitomirsky y colaboradores [22] han demostrado depositar dióxido de titanio sobre sustratos de platino, silicio, silicio platinizado y grafito, por medio de la vía del peroxoprecursor, la cual utiliza una sal de titanio como  $\text{TiOSO}_4$  o  $\text{TiCl}_4$ , en presencia de peróxido de hidrógeno.

## **1.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA**

No obstante a lo anterior, la tecnología de preparación de dióxido de titanio no ha sido desarrollada completamente, y falta por estudiar como los distintos factores de crecimiento afectan al material obtenido, y la forma de controlar los mecanismos de formación de las distintas fases, así como determinar los parámetros óptimos para crecer películas con características controladas ya que la electrodeposición necesita el control preciso de los parámetros de crecimiento, así como también el proceso requiere la homogenización del electrolito y la destrucción de burbujas producidas por la hidrólisis.

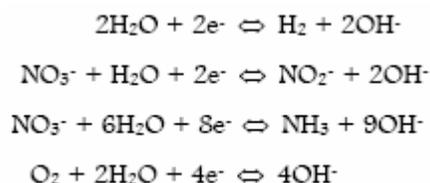
Para el depósito de óxidos se requiere mantener la corriente electrolítica a pesar de la nula o baja conductividad de la película que está creciendo. Por lo que en este trabajo el depósito de  $\text{TiO}_2$  se realizó a través de la vía del peroxoprecursor por lo que se diseñó y construyó una celda electrolítica para controlar de manera precisa la reacción electroquímica de  $\text{TiO}_2$  fijando los electrodos y añadiendo un sistema de agitación y se estudió el efecto de la frecuencia de pulsos de voltaje aplicados en el depósito y en la morfología superficial de las películas.

## 1.2 ANTECEDENTES

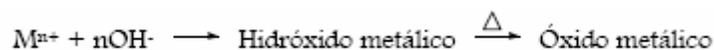
Recientemente el método de electrodeposición química ha surgido como una alternativa para el depósito de óxidos metálicos, entre ellos el  $\text{TiO}_2$  destacando entre las anteriores debido a que es una técnica de bajo costo pues el depósito ocurre a temperatura ambiente, presión atmosférica además de ajustarse sustratos de formas complejas.

El método de electrodeposición catódica se basa normalmente en la hidrólisis de iones metálicos o complejos por una base electrogenerada para formar óxidos, hidróxidos o peróxidos, depositados en sustratos catódicos.

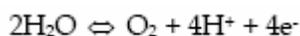
Las bases especies  $\text{OH}^-$  se generan por reducción del agua, del oxígeno disuelto, o de iones nitratos presentes en el medio de reacción, como lo muestran las siguientes reacciones:



Como resultado de la generación de estas especies, se produce un aumento de pH, en las inmediaciones del cátodo que promueve la neutralización y precipitación de los correspondientes óxidos ó hidróxidos en el mismo.



Simultáneamente en el ánodo ocurre la siguiente reacción:



el proceso de deposición suele realizarse a temperaturas bajas o a temperatura ambiente sin embargo a menudo es necesario un tratamiento térmico posterior para que los depósitos de hidróxidos y peróxidos sean convertidos a sus respectivos óxidos.

Para depositar catódicamente el  $TiO_2$ , el uso de sales inorgánicas de titanio en solución acuosa, tiene un inconveniente puesto que esta acompañada de una hidrólisis, formándose un precipitado de hidróxidos de titanio, requiriendo un ambiente muy ácido y algunas veces libre de oxígeno como lo trabajo Kavan et. al, [23] a través de una solución de  $TiCl_3$  como precursora de  $Ti^{3+}$ .

El problema de las sales inorgánicas en soluciones acuosas pueden evitarse en la deposición a través de un ánodo de sacrificio como lo utilizó Kai Kamada, Maki Mukai y Yasumichi Matsumoto [24] que fabricó películas de  $TiO_2$ , usando un ánodo de sacrificio de titanio como fuente catiónica, en  $I_2$  disuelto en un baño de acetona, donde el solvente contenía iones de yodo como un electrolito de soporte, donde la sal de titanio no fungió como un electrolito. En la primera etapa de electrólisis, la oxidación anódica del titanio, ocurrió bajo la presencia de agua como una impureza de la acetona, subsecuentemente, el  $TiO^{2+}$  se produjo como un resultado de la disolución de la película de óxido bajo la influencia de los iones de yodo y fueron depositados en la superficie catódica. En la morfología de las películas depositadas se encontró que el grosor de la película es dependiente del voltaje aplicado durante la electrólisis.

Según P. Kern [25], este método tiene varios inconvenientes debido a la volatilidad del electrolito y la incorporación del Yodo en los depósitos, así como las limitaciones en la deposición de los óxidos de estequiometría compleja forman desventajas.

En 1995 Zhitomirsky y colaboradores [26] desarrollaron una metodología para evitar todos estos inconvenientes, que consistía en el uso de peroxocomplejos de titanio en lugar de iones de titanio, para obtener el  $TiO_2$ , utilizando sal de titanio en presencia de peróxido de hidrógeno.

La ventaja del uso de los peroxoprecursores es que estos se mantienen estables en soluciones acuosas bajo ciertas condiciones, por lo que es posible utilizar agua, como disolvente y fuente de  $OH^-$ , que son necesarios para la deposición.

El método de electrodeposición catódica de  $TiO_2$  se realiza básicamente en dos etapas. En la primera etapa el peroxocomplejo soluble de carácter catiónico,  $[Ti(O_2)(OH)_{n-2}]^{(4-n)+}$  se hidroliza por la acción de la base electrogenerada en el cátodo y se neutraliza por lo que se deposita sobre este electrodo. En la segunda etapa estos peroxocompuestos hidratados se llevan a una deshidratación térmica donde se obtiene el óxido amorfo, para finalmente cristalizarlos a elevadas temperaturas.

Por lo anterior la técnica de electrodeposición resulta ser la adecuada para la preparación de películas de  $TiO_2$ , ya que además de ser una técnica de bajo costo y amigable con el medio ambiente permite la deposición en sustratos con geometría compleja para también así llevar el proceso a escala industrial, así que en conjunto con de la vía del peroxoprecursor para la obtención de  $TiO_2$ , amplía la gama de aplicaciones, por lo que en este trabajo al diseñar y construir una celda electroquímica que permita tener el proceso controlado y la adición de un sistema de agitación para la eliminación de las burbujas producidas por la hidrólisis del proceso electroquímico y para evitar la caída de corriente, depositar en forma pulsada y de esta manera estudiar el efecto de los parámetros de crecimiento con los depósitos obtenidos.

## 1.2 HIPÓTESIS

Es posible determinar los mecanismos para optimizar el crecimiento de películas de  $\text{TiO}_2$  crecidas por electrodeposición pulsada, a través de la variación y estudio de los efectos de los parámetros de crecimiento, y relacionar estos con las características finales de las películas obtenidas.

## 1.3 OBJETIVOS

### 1.3.1 OBJETIVO GENERAL

Desarrollar una metodología para la obtención de películas de  $\text{TiO}_2$  con buenas características, mediante la técnica de electrodeposición y determinar los parámetros esenciales que permitan modificar las características estructurales y morfológicas de las películas obtenidas para diversas aplicaciones.

### 1.3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.

- a) Diseñar y construir una celda electroquímica adecuada para los crecimientos en forma controlada de  $\text{TiO}_2$ .
- b) Crear distintas series de muestras variando los parámetros de crecimiento.
- c) Determinar los parámetros de crecimiento en forma controlada.
- d) Estudiar las características morfológicas de las películas obtenidas utilizando un Microscopio de Barrido (SEM), para determinar la forma en que los parámetros influyen en dichas películas.
- e) Estudiar la estructura cristalina por análisis de Difracción de los Rayos X. siendo esta una técnica fundamental para determinar la forma en la que los átomos se encuentran ordenados y como la variación de parámetros afectan las películas de  $\text{TiO}_2$ .
- f) Analizar la composición química por espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDS), para identificar la composición elemental de una muestra y sus variaciones según los parámetros de crecimiento.

## CAPITULO 2

### FUNDAMENTOS TEÓRICOS

En este capítulo se hace una breve introducción sobre los óxidos, óxidos metálicos semiconductores y sus características, posteriormente se discute el material dióxido de titanio, sus propiedades y aplicaciones, así como también se explican los fundamentos necesarios para entender la técnica de crecimiento de electrodeposición química por la cual se obtuvo este material.

#### 2.1 DIÓXIDO DE TITANIO

##### 2.1.1 Óxidos

Los óxidos son de los materiales más abundantes en la naturaleza y se forman debido a la interacción del oxígeno de la atmósfera o de medio acuoso con los elementos nativos presentes en la corteza terrestre, u otros compuestos intermedios que sufren oxidación este hecho es tan común la oxidación que ciertos elementos tan abundantes como el silicio apenas se encuentran en estado elemental y hay que obtenerlos industrialmente a partir de sus óxidos. Para formar el óxido, el oxígeno trabaja con número de oxidación  $2^-$  por lo que los elementos combinados con el oxígeno utilizan números de oxidación positivos, por lo que atendiendo el comportamiento químico existen dos tipos de óxidos: *metálicos ó básicos*, formados por: metal + oxígeno (incluyen metales de transición como Ti, Cr) y que al reaccionar con el agua producen bases o hidróxidos; no metálicos ó ácidos, formados por: no metal + oxígeno, que al contacto con el agua forman ácidos. Dentro de los óxidos metálicos, existen los óxidos metálicos semiconductores donde el  $O_2$  puede ser perdido o ganado por aplicación de calor, mientras que para los óxidos metálicos aislantes no ocurre el proceso.

### 2.1.2 Óxidos metálicos semiconductores

Como ya se menciona anteriormente los óxidos semiconductores pueden ganar o perder  $O_2$ , en otras palabras tienen una deficiencia de oxígeno ajustable, debido a las vacantes del mismo, otra característica estructural importante es la presencia de cationes con estados de valencia diferentes. Cuando se altera o varía alguna de estas características, las propiedades físicas (eléctricas, ópticas, magnéticas y químicas) se pueden ajustar, dando la posibilidad de fabricar dispositivos inteligentes. Algunos ejemplos son: el óxido de indio ( $In_2O_3$ ), óxido de galio ( $Ga_2O_3$ ), óxido de zinc ( $ZnO$ ), óxido de estaño ( $SnO_2$ ), y óxidos de titanio ( $Ti_2O_3$ ,  $TiO_2$ ).

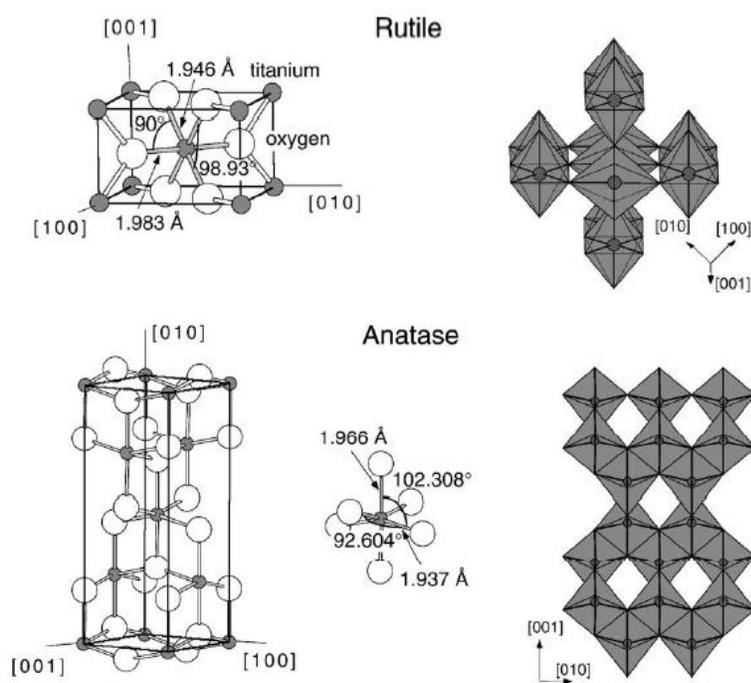
### 2.1.3. Óxidos de Titanio.

El titanio es un metal de transición de número atómico 22, peso atómico 47.88 g/mol y cuya configuración electrónica es  $3d^24s^2$ . La capa d incompleta hace del titanio un elemento muy reactivo, que puede adoptar los números de oxidación: +2, +3 y +4, por lo que cuenta con una elevada reactividad con el oxígeno, en extremos de formar óxidos al ser expuesto a casi cualquier especie que contenga. Además, destaca la gran solubilidad que presenta el oxígeno en titanio que, como consecuencia, puede dar lugar a la formación de óxidos con una relación O/Ti muy extensa en el rango 0 - 2. Estas propiedades tan específicas del titanio dan lugar a una gran cantidad de especies, que presentan una gran variedad de propiedades físicas. En general, los óxidos de titanio, que gozan de una gran estabilidad termodinámica, presentan energías libres de formación muy negativas al formarse en una gran variedad de medios oxidantes, como el oxígeno, el agua o moléculas orgánicas que contengan oxígeno [31]. Por tanto, para la mayoría de oxidantes, el proceso de oxidación del titanio es muy exotérmico.

### 2.1.4 Estructura y propiedades físicas del dióxido de titanio

El  $\text{TiO}_2$ , debido al amplio espectro de aplicaciones tecnológicas en el que es empleado, es el óxido de titanio por excelencia. Este óxido, también alotrópico, se encuentra de forma natural en tres fases cristalinas: la brookita (romboédrica), la anatasa y el rutilo (ambas tetragonales)

Sin embargo, solo el rutilo y la anatasa juegan un rol importante en las aplicaciones del Dióxido de titanio y cuyas celdas se muestran en la Figura 2.1.



**Fig 2.1** Estructura del rutilo y anatasa. La celda unitaria tetragonal del rutilo tiene la siguientes dimensiones  $a = b = 4.584 \text{ \AA}$ ,  $c = 2.953 \text{ \AA}$ , y una celda de anatasa  $a=b = 3.782 \text{ \AA}$ ,  $c = 9.502 \text{ \AA}$ . En ambas estructuras, octaedros levemente torcidos, son la celda básica unitaria. Las longitudes de enlace y los ángulos de los átomos de un octaedro coordinado de titanio se indican en un apilado octaédrico en ambas estructuras que se muestran en el lado derecho.

En ambas estructuras el bloque básico consiste en un átomo de Titanio rodeado de seis átomos de oxígeno en una configuración de un octaedro torcido. La forma más estable del Dioxido de titanio es el rutilo, y a temperaturas suficientemente altas las otras fases se transforman a esta. Como se muestra en la figura 4 el rutilo tiene una forma similar a la anatasa, con la diferencia de que el octaedro en lugar de tener sus cuatro esquinas ligadas, tiene sus cuatro bordes unidos. Por lo tanto la estructura del rutilo es más densamente empaquetada y cristalina que la anatasa [32], así mismo el dióxido de titanio cristaliza en su fase anatasa cerca de los 300 °C mientras que para la fase rutilo, aproximadamente a los 600 °C.

## 2.2. REACCIONES OXIDO-REDUCCIÓN.

También llamadas reacciones redox, en este tipo de reacciones ocurre una transferencia de electrones, por lo que la oxidación sucede cuando el número de oxidación de un elemento aumenta por un cambio químico (pérdida de electrones), mientras que la reducción es cuando disminuye el número de oxidación (ganancia de electrones), estas dos reacciones van de la mano, pues mientras una sustancia se oxida es por la acción de otra que se reduce.

## 2.3. INTERFAZ METAL –SOLUCIÓN.

Carga de la interfase. Consideremos un caso donde un metal M es sumergido en una solución acuosa de esta sal MA. Ambas fases, metal y la solución iónica contienen iones  $M^+$ , en la interfaz metal–solución habrá un intercambio de iones del metal  $M^+$  entre las dos fases. Algunos iones  $M^+$  de la red cristalina entran en la solución y algunos iones de la solución entran a la red cristalina. En este caso hay un exceso de electrones sobre el metal y el metal adquiere una carga negativa,  $q_M^-$  (carga sobre el metal por unidad de área). En respuesta a la carga del lado del metal de la interfaz, hay un reordenamiento de cargas del lado de la solución de la interfaz. La carga negativa sobre en el metal atrae a los iones  $M^+$  cargados positivamente de la solución y repele a los iones  $A^-$  cargados negativamente. El resultado de esto es un exceso de iones  $M^+$  en la solución en los alrededores de la interfaz del metal. El número por centímetro cuadrado de la especie

iónica I en el volumen de la solución es  $n_i^b$  y el número por centímetro cuadrado de esa especie en la interfaz es  $n_i$  entonces el exceso de carga de las especies iónicas en la interfaz es

$$(2.1) \quad \Delta n = n_i - n_i^b$$

Así, en este caso el lado de la solución en la interfaz adquiere una carga opuesta e igual,  $q_s^+$  (la carga por unidad de área sobre el lado de la solución de la interfaz). En el equilibrio la región de la interfaz es neutral:

$$(2.2) \quad q_M = -q_s$$

Para saber como están distribuidas estos excesos de carga en la interfaz sobre el lado del metal y de la solución se discutirán brevemente cuatro modelos de distribución de cargas del lado de la solución en la interfaz: modelos de Helmholtz, Gouy-Chapman, Stern y Grahame.

- **Modelo de Helmholtz.**-De acuerdo a esta teoría la interfaz se considera similar a un condensador eléctrico, es decir dos placas paralelas cargadas y separadas una distancia  $d$ . De acuerdo a esta analogía se puede definir la capacidad por unidad de área de la doble capa

eléctrica como:

$$C = \frac{\epsilon}{4\pi d}$$

(2.3)

Donde  $\epsilon$  es la constante dieléctrica del medio, de acuerdo con esa ecuación la capacidad de la doble capa debería ser independiente del potencial. Sin embargo experimentalmente puede verificarse que no solo existe esa dependencia sino que

también varía de acuerdo a la concentración iónica de la solución y a la naturaleza de sus componentes. Todo lo anterior indica que el modelo presenta inconsistencias con la realidad por lo que debe ser tenido en cuenta estos factores.

- **Modelo de Gouy-Chapman.**- En este modelo se define una capa difusa de iones hacia el interior de la misma. En esta interfase la caída de potencial no es función lineal de la distancia. En el metal hay un plano de cargas del mismo signo, mientras que las de signo opuesto se distribuyen del lado de la solución a lo largo de una cierta distancia.

En esta teoría se trabajan con dos ecuaciones fundamentales:

- Potencial eléctrico (Ley de Poisson):

$$(2.4) \quad \Delta \phi = \frac{4\pi\sigma}{\epsilon}$$

- Concentración iónica (Ecuación de Maxwell-Boltzman):

$$(2.5) \quad C_i = C_{i0} \exp\left(\frac{-z_i e \phi}{kT}\right)$$

Suponiendo que la doble capa se ajusta a una geometría de un paralelepípedo, es decir que tenga superficies equipotenciales paralelas, se llega a la expresión:

$$(2.6) \quad \Delta \phi = \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} = \frac{-4\pi}{\epsilon} \sum z_i e C_{i0} \exp\left(\frac{-z_i e \phi}{kT}\right)$$

Resolviendo la ecuación anterior y considerando valores de potencial pequeños tal que se cumpla que:

$$(2.7) \quad \frac{-z_i e \phi}{kT} \ll 1$$

Se llega a

$$(2.8) \quad \phi = \phi_o \exp(-kx)$$

Esta relación es una buena aproximación para  $\phi_o \leq \frac{50}{z} \text{ mV}$  a 25oC

De acuerdo a este análisis, ahora el potencial eléctrico establecido en la doble capa eléctrica resulta función de:

- Distancia
  - Concentración del electrolito
  - Valencia del electrolito
  - Constante dieléctrica del medio
  - Temperatura.
- **Modelo de Stern.-** Stern propuso un modelo de doble capa eléctrica que consiste en la suma de las dos estructuras mencionadas antes, es decir que la diferencia total de potencial a través de la interfase resulta ser entonces la suma de la caída lineal de potencial en la doble capa de Helmholtz y la caída exponencial de potencial en la doble capa difusa. Admitiendo incluso que las dos contribuciones sean del mismo signo o de signo opuesto

En este modelo mas completo se define una capa interna, más próxima al electrodo, donde los iones se encuentran específicamente adsorbidos. Esta capa se la conoce como: capa compacta, de Helmholtz o de Stern. El centro de estos

iones define un plano, conocido como plano interno de Helmholtz que se encuentra a la distancia de menor acercamiento de los iones adsorbidos específicamente.

- **Modelo de la triple capa de Grahame.**- Grahame propuso un nuevo modelo de la interfaz: el modelo de la tripla capa. La idea básica en la interpretación del comportamiento de un ión específico es que los aniones, cuando son atraídos a la interfaz, pueden deshidratarse y así conseguir estar más cerca del electrodo. Cada anión experimenta esto a diferente grado. La diferencia en el grado de deshidratación y la diferencia en el tamaño de los iones resultan en el comportamiento determinado de los aniones. Los iones que se deshidratan parcialmente o completamente están en contacto con el electrodo. Este contacto de adsorción de los iones permite actuar una fuerza de corto rango de entre el electrodo de metal y los iones, adicionalmente de la fuerza convencional electrostática de Coulumb.

Así, Grahame modifica el modelo de Stern por introducir el plano interno más cercano (IHP, Inner Helmholtz plane). El cual es localizado por la distancia  $x$ , del electrodo. El modelo de Grahame difiere de los modelos anteriores en que este involucra dos planos distintos para tener un acercamiento más próximo, mientras que solamente Stern y Helmholtz postularon uno.

## 2.4 CINÉTICA Y MECANISMO DEL PROCESO DE ELECTRODEPOSICIÓN

- **Relación entre la corriente y el potencial.** Cuando un electrodo forma parte de una celda electroquímica, a través del cual una corriente es transmitida, este potencial diferenciará del potencial de equilibrio. A principios de este siglo, un investigador llamado Tafel halló en forma experimental que, a menudo, el flujo neto de corriente variaba linealmente con la magnitud de la desviación que tiene el potencial de equilibrio,  $h$ , a través de la relación:

$$(2.9) \quad \eta = a \pm b \log|i|$$

En donde  $\eta$  se le conoce como sobrepotencial y se le define como

$$(2.10) \quad \eta = E_{\text{aplicado}} - E_{\text{equilibrio}}$$

Es decir,  $\eta$  es la magnitud de la desviación del potencial electroquímico del sistema en observación a partir de su valor de equilibrio original,  $i$  es la densidad de corriente neta anódica o catódica y  $a$  y  $b$  son constantes y el signo  $\pm$  quiere decir que tanto es para un proceso catódico como un anódico.

- **Ley de Faraday.-** La ley de Faraday indica que La masa de un elemento depositada en un electrodo es proporcional a la cantidad de electricidad que pasa a través de la solución del electrólito o del electrólito fundido.

$$(2.11) \quad W = ZQ = \frac{A_{wr}}{nF} Q$$

Donde  $Z$  es el equivalente electroquímico, la constante de proporcionalidad y  $Q$  es el producto de la corriente en amperes y el tiempo transcurrido en segundos. Y en la igualdad  $A_{wr}$  como el peso atómico del metal depositado sobre el cátodo y  $n$  el número de electrones involucrados en la reacción.

- **Eficiencia de Corriente.** Cuando dos o más reacciones ocurren simultáneamente en un electrodo, el número de Coulombs de electricidad transportada corresponde a la suma del número de equivalentes de cada reacción. Entonces la eficiencia de corriente estaría dada por:

$$(2.12) \quad CE = \frac{Q_j}{Q_{total}}$$

Donde  $Q_j$  es llamada para las reacciones simultaneas y es definida por el número de Coulombs requeridos para la reacción, dividido entre el número de Coulombs transportados.

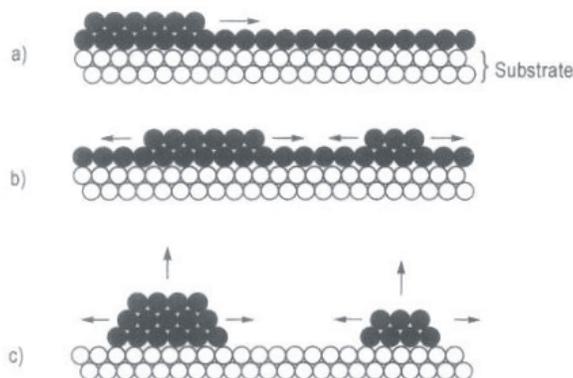
Así, en general, en una eficiencia de corriente bajo el 100 %, el resto de la corriente es usada en el proceso lateral, como por ejemplo la reducción de iones de nitrato e hidrógeno.

- **Grosor del depósito.-** el grosor del depósito puede ser evaluado por el volumen del depósito. Desde que el volumen del depósito  $V$  es el producto de la área depositada  $a$  y la altura  $h$  viene dada por  $h = V/a$ . El volumen del depósito se relaciona con el peso del depósito  $w$  y la densidad del depósito  $d$  por esta relación definimos la densidad como  $d = w/V$ , así obtenemos:

$$(2.13) \quad h = \frac{V}{a} = \frac{w}{ad}$$

### 2.4.1 Nucleación y crecimiento

Hay dos mecanismos básicos de formación para un depósito razonable [33,34]. Crecimiento por capas y crecimiento de cristales en tres dimensiones (3D) (ó crecimiento nucleación –coalescencia), Figura 5.



**Fig.2.2** Representación esquemática del crecimiento por capa (a y b) y del mecanismo nucleación-coalescencia.

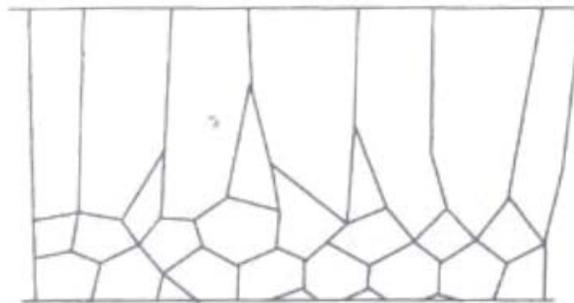
En el mecanismo de crecimiento por capa el cristal se agranda por una separación de capas discretas (pasos) una después de la otra a través de la superficie. En estos casos un crecimiento de una capa o un paso, es un componente de la estructura de un depósito razonable. De esta manera los pasos, o las capas de crecimiento son los componentes de la estructura para la construcción de una variedad de formas de crecimientos en el electrodeposición de metales.

En el mecanismo de crecimiento 3D de cristales los componentes estructurales son cristales en tercera dimensión y un crecimiento razonable es acumulado como un resultado de la coalescencia de estos cristales. La secuencia de crecimiento del electrodeposito vía nucleación-coalescencia consiste en cuatro etapas:

- 1.- Formación de un núcleo aislante y su crecimiento para TDC (cristales en 3D).
- 2.- coalescencia de TDC
- 3.- formación de una red ligada.
- 4.- Formación de un depósito continuo

- ***Desarrollo de una microestructura en columna.***

La microestructura en columna es perpendicular a la superficie del sustrato como se muestra esquemáticamente en la figura 6.



**Fig.2.3.** Esquema del depósito en columna

Esta microestructura está compuesta de granos relativamente finos que se localizan cerca del sustrato y con granos mucho más gruesos en mayores distancias. El desarrollo de esta estructura puede ser interpretado como resultado de una competencia de crecimiento entre granos. Los granos superficiales de baja energía crecen más lento que otros de alta energía. Este rápido crecimiento de los granos de baja energía a expensas de los granos de alta energía, resulta en un incremento de tamaño de grano y a su vez un incremento del grosor del depósito siendo así una transición de un tamaño de grano fino cerca del sustrato a un tamaño de grano grueso.

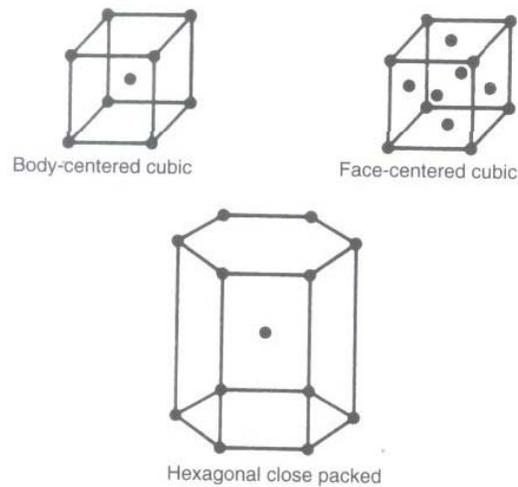
- ***Dependencia del sobrepotencial en las formas del crecimiento.***

El desarrollo de las formas del crecimiento en un sobrepotencial, esta dada por la dependencia del potencial en los procesos del nucleación y de crecimiento por capa. La competencia entre estos dos crecimientos es fuertemente influenciado por el potencial del cátodo.

#### **2.4.2 Estructura y propiedades de los depósitos.**

En su estado sólido los átomos son arreglados en un patrón regular que puede ser descrito por una repetición tridimensional de un cierto patrón de celda. Por lo tanto la estructura es periódica. Cuando la periodicidad de este patrón se extiende a través de la pieza del material, se le llama monocristal. En un material policristalino la periodicidad es interrumpida por lo que se llama límite de grano. Cuando el tamaño de los granos o de los cristales llega a ser comparable con el tamaño del patrón unitario, la sustancia es llamada amorfa.

Los componentes base de un material cristalino como iones, átomos, moléculas están ordenados en un patrón tridimensional regular y repetitivo es llamado "red". La forma más común entre los metales es la red cúbica de cara centrada (fcc) la cual es la red estructural del oro, aluminio entre otros. Le siguen la forma empaquetada hexagonal (hcp) del cobalto y el zinc, y la cúbica centrada en el cuerpo (bcc) del hierro. En la figura 2.4 se aprecian tales redes.



**Fig. 2.4.** Representación de las redes más comunes.

La relación entre propiedades y estructura es compleja. Para ser preciso hay interacciones macroscópicas y microscópicas diferentes involucradas en los materiales, para ambas hay interacciones cuánticas entre los átomos constituyentes o las moléculas. Así mismo, entre los granos y grupos de granos unas interacciones simples. El producto en la película exhibe numerosas imperfecciones según la variación del número y naturaleza de grano a grano.

## CAPITULO 3

### TÉCNICAS EXPERIMENTALES

En este capítulo se abordan los fundamentos básicos de la técnica de crecimiento de películas, electrodeposición química, así como también se hace una revisión la vía del peroxoprecursor para la obtención del TiO<sub>2</sub>. Posteriormente se describen las técnicas utilizadas en este trabajo para caracterizar las propiedades estructurales, morfológicas y de composición química de las películas obtenidas: Difracción de rayos X (DRX), Microscopia Electrónica de barrido, (SEM, por sus siglas en inglés) y Espectroscopia de Rayos X, respectivamente.

#### 3.1. TÉCNICA DE CRECIMIENTO

En años recientes, el proceso de electrodeposición ha generado un gran interés para la obtención de películas de óxidos metálicos. Esta técnica es considerada una herramienta importante en la formación de materiales nanoestructurados, incluyendo monocapas y multicapas, polvos y compósitos [6, 7, 10, 11, 13].

La deposición catódica ofrece numerosas ventajas tecnológicas respecto a otros métodos de deposición debido a la simplicidad y economía, pues no requiere materiales ni equipos de alto costo, por ejemplo, los equipos de electrodeposición son baratos y apenas requieren mantenimiento, mientras que en los sistemas de vacío gran parte de los materiales precursores se depositan en las paredes de la cámara de vacío y se pierden, esto no ocurre con la solución precursora en la electrodeposición. Además se pueden realizar los crecimientos a temperaturas bajas en ciertos casos a temperatura ambiente, así como a presión atmosférica, tiene un buen control del grosor en las películas, la uniformidad de las mismas y la velocidad de deposición. Otra ventaja tecnológica muy importante de la electrodeposición es que por medio de ella se pueden recubrir sustratos de forma compleja e incluso en áreas específicas del sustrato, llevando este método a ser reproducible del laboratorio a ser utilizado industrialmente.

La técnica de electrodeposición se basa generalmente en el funcionamiento de una celda electrolítica en donde tienen lugar las reacciones de oxidación–reducción por medio de la

aplicación de energía eléctrica para producir un cambio químico por lo que el potencial de la celda es negativo, esto es que el trabajo eléctrico obliga a que ocurra una reacción química que no es espontánea.

De esta manera la electrodeposición es un proceso en el que los iones o complejos metálicos, presentes en una disolución, se incorporan a un sustrato conductor, mediante una reacción química de reducción:



Esta reacción química que generalmente es reversible, esta caracterizada por solo ocurrir en un rango inferior al potencial de equilibrio, en este rango llamado potencial de reducción se produce el crecimiento de la película delgada, y para valores mayores al potencial de equilibrio, ocurre la reacción contraria llamada oxidación la cual produciría una disolución de la película y la oxidación del sustrato metálico.

Para realizar la electrodeposición se necesita un dispositivo construido de material químicamente inerte, llamado “celda electroquímica”: cual contiene la solución electrolítica y los electrodos, el electrolito es comúnmente una disolución generalmente acuosa que contiene los iones o complejos electroactivos que se incorporan al sustrato por medio de la reacción 3.1.

La celda electroquímica puede tener una configuración de dos electrodos: un cátodo y un ánodo, para el caso de la deposición el cátodo es llamado electrodo de trabajo o “Working Electrode” (WE) el cual por lo general es un sustrato metálico o un aislante metalizado, mientras que el ánodo es el electrodo de conteo, auxiliar o “Counter Electrode” (CE) fabricado comúnmente de un metal insoluble como el Platino, la configuración de estos electrodos es uno frente al otro para cerrar el circuito y la corriente fluya direccionalmente.

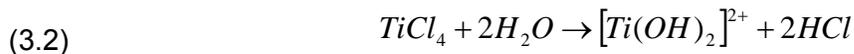
Si se requiere controlar el potencial entre el WE y el electrolito, se añade un tercer electrodo llamado: electrodo de referencia o “Reference Electrode” (RE) el cual debe de estar en las inmediaciones de el WE y el electrolito, para obtenerla información del potencial en esta interfaz.

La celda electroquímica esta conectada a través de estos electrodos a una fuente de

poder que controla el proceso de deposición, la cual esta encargada de proveer el voltaje o la corriente necesaria para que ocurra la reacción de reducción.

### 3.1.1 Vía del peroxoprecursor

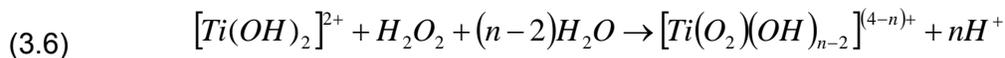
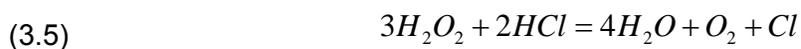
La vía del peroxoprecursor fue una estrategia de Zhitormisky et al. Para utilizar una sal metálica para obtener óxidos y evitar la precipitación al adicionarle agua. Consiste básicamente en una sal metálica, peróxido de hidrógeno, una fuente de OH<sup>-</sup> y un disolvente, en ciertos casos algún alcohol. De esta manera la formación del complejo de titanio ocurre con la disociación de la sal metálica en un medio acuoso:



Ocurre que el agua y la sal metálica:

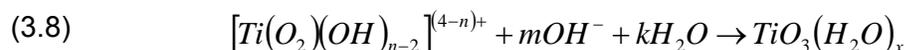


Mientras que al adicionar el peróxido de hidrógeno ocurre un cambio de coloración, el color cambia de transparente a naranja oscuro, lo que indica la formación del peroxocomplejo de titanio, el cambio de color es seguido por una ligera evolución de gas, probablemente debido a un proceso de oxireducción ecuación 3.5 :

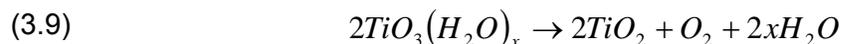


El peroxocomplejo se describe en la reacciones 3.4 y 3.6, la adición de un álcali lleva a una reacción de hidrólisis y la electrogeneración de OH<sup>-</sup> en el cátodo, resultando un peroxotitanio hidratado depositado en la superficie del electrodo, la base es generada por el sobrepotencial catódico como lo representa la reacción 3.7:





Para la obtención del óxido amorfo solo es necesario llevar a una descomposición térmica, reacción 3.8:



En lo contrario a lo que ocurre en un depósito de metales a partir de soluciones acuosas, el paso de depósito reacción XX, el mecanismo antes descrito es de naturaleza química que de electroquímica ya que son reacciones de precipitación y neutralización.

## 3.2. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

### 3.2.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X.

Para obtener información de cómo es la estructura de los materiales, se emplea la técnica de difracción de rayos x (DRX). Los rayos x son una radiación electromagnética de longitud de onda mucho más corta que la luz visible y se encuentra entre los 0.5 y 2.5 ángstrom (Å). En 1912, von Laue predijo que los átomos de un cristal podrían producir la difracción de un haz de rayos x cuyas direcciones e intensidades dependerían de la estructura cristalina y la composición química. Basado en estas ideas, Bragg propuso un modelo que permite predecir la ubicación de los máximos de difracción [48].

Este modelo consiste en suponer que las ondas monocromáticas incidentes son reflejadas especularmente por los planos paralelos sucesivos de los átomos de un cristal, donde cada plano refleja solo una pequeña fracción de la radiación incidente. Los haces difractados podrán verse solo cuando las reflexiones en los planos paralelos interfieran constructivamente. La figura 3.4 muestra un haz incidente a un ángulo  $\theta$  con respecto a un plano de átomos de un cristal. Los planos en el cristal están separados por una distancia  $d$ . Cuando los rayos 1 y 2 son reflejados por los puntos  $P$  y  $Q$ , respectivamente, la diferencia de trayectoria entre los rayos es

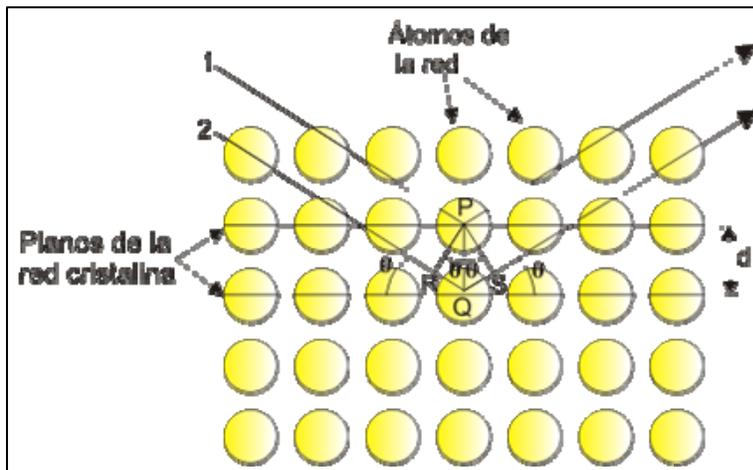
$$(3.10) \quad \delta = RQ + QS = 2RQ$$

Como

$$(3.11) \quad RQ = PQ \sin \theta = d \sin \theta$$

Entonces  $\delta$  queda como

$$(3.12) \quad \delta = 2d \sin \theta$$

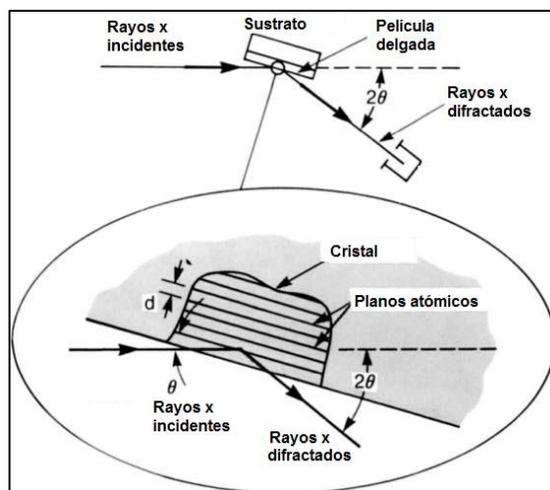


**Figura 3.1** Vista de las reflexiones de Bragg por los planos de un cristal.

En la reflexión de Bragg los ángulos  $\theta$  de incidencia y de reflexión son los ángulos que los rayos incidente y reflejado forman con los planos del cristal y no con la normal como se acostumbra en óptica. Así, las condiciones para refuerzo de los rayos que emergen difractados por los planos del cristal son:

1. El ángulo de incidencia debe ser igual al ángulo de reflexión.
2.  $\delta = 2d \sin \theta = n\lambda$  para  $n = 1, 2, 3, \dots$ , donde  $n$  es el orden de la reflexión y  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación incidente. Las condiciones anteriores son conocidas como leyes de reflexión de Bragg.

La figura 3.5 muestra las características básicas de un experimento de difracción de rayos x, donde el ángulo de difracción  $2\theta$  es el ángulo entre el rayo incidente y el rayo difractado. En un experimento típico, la intensidad del haz difractado es medida como función de  $2\theta$  y la orientación de la muestra, con lo cual se genera un patrón de difracción. La longitud de onda  $\lambda$  de los rayos x utilizados es típicamente de 0.7 a 2 Å que corresponde a energías de 6 a 17 keV.

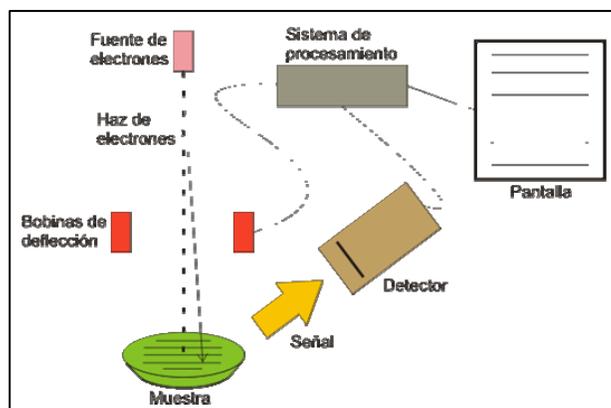


**Figura 3.2** Características básicas de un experimento de DRX.

### 3.2.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO.

La microscopía electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés), provee de imágenes altamente magnificadas de la superficie de un material, en esta técnica una fuente de electrones es enfocada y barrida (en vacío) sobre la superficie de una muestra como se ve en la figura 3.5 [49]. Cuando los electrones penetran la superficie, diferentes tipos de interacción pueden ocurrir, resultando en la emisión de electrones y fotones como ya se ha descrito en la sección 2.3.

En esta técnica, se coloca un detector de electrones secundarios el cual colecta una cantidad razonablemente grande de los electrones secundarios emitidos.



**Figura 3.3** Esquema que describe la operación de un microscopio electrónico de barrido.

Ya que el haz de electrones es barrido sobre la superficie de toda la muestra, se colectan electrones secundarios que emergen de cada punto donde el haz ha incidido, y la señal de salida generada por el detector es mapeada continuamente para reconstruir una imagen de la superficie de la muestra en una pantalla mientras el barrido se está realizando. Dado que el detector proporciona una señal de salida que es proporcional a la cantidad de electrones que arriban a él en cada punto, la imagen reconstruida se presenta como una imagen de contrastes claro-oscuro.

#### 3.2.4 ESPECTROSCOPIA DE RAYOS X POR DISPERSIÓN DE ENERGÍAS (EDS).

La espectroscopía de rayos x por dispersión de energías (EDS por sus siglas en inglés) es una técnica analítica que utiliza los rayos x característicos emitidos por un material cuando es bombardeado por un haz de electrones para identificar la composición elemental de una muestra [49].

Un detector para un sistema EDS mide la intensidad de rayos x emitidos por la muestra en función de la energía. La energía de los fotones de rayos x es característica del elemento del cual fue emitido lo cual permite identificar la composición elemental de la muestra. Un espectro de energía vs la cantidad de cuentas relativas de los rayos x es obtenido y evaluado para una determinación cualitativa y cuantitativa de los elementos presentes.

El componente elemental en un espectrómetro por dispersión de energía de rayos x es un diodo el cual está hecho de un cristal de silicio con átomos de litio difundidos por un extremo de la matriz cristalina. En el proceso de difusión, la matriz central de silicio permanece como semiconductor intrínseco, mientras que el extremo donde el litio ha sido difundido se convierte en un semiconductor tipo n. Por otra parte, el extremo alejado de donde se ha llevado a cabo la difusión del litio se convierte en un semiconductor tipo p. El resultado es un diodo p-i-n en cuyos extremos se evapora una película delgada de oro que sirve para aplicar una diferencia de potencial de 100 a 1000 volt.

Cuando un fotón de rayos x entra en la región intrínseca del detector a través del extremo tipo p (que es el extremo expuesto a la radiación de rayos x), existe una alta probabilidad de que este ionice a un átomo de silicio mediante efecto fotoeléctrico, lo cual puede resultar en un nuevo fotón rayos x o un electrón Auger que a su vez produce un número de pares electrón-hueco en el Si (Li). Ambos portadores de carga se mueven libremente a través de la red y son colectados en los contactos del detector bajo la acción de un campo eléctrico (denominado voltaje bias), produciendo una señal en la compuerta de entrada de un transistor de efecto de campo (TEC) montado directamente detrás del detector. Este transistor conforma la etapa de entrada de un preamplificador sensible a portadores de carga de bajo ruido localizado en el "housing" del detector. La salida del preamplificador es alimentada a un amplificador principal, donde la señal es finalmente amplificada a un nivel que puede ser procesado por un convertidor analógico-digital en un analizador multicanal (AMC). Ver figura 3.4.

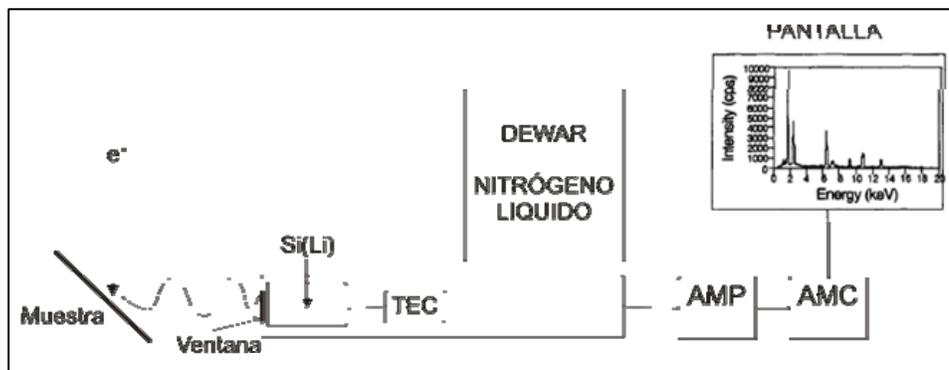


Figura 3.4 Esquema de un sistema de EDS.

El electrón incidente interactúa con la muestra y se emiten rayos x. Estos rayos x pasan a través de una ventana que protege al detector Si(Li) hasta llegar a él y ser absorbidos. La energía de los fotones de rayos x se transfiere al detector y es procesada en una señal digital que es desplegada en un histograma de número de fotones vs la energía. Cuando los canales del analizador multicanal han sido calibrados para cierta energía, la colección de pulsos de rayos x puede ser presentada en una pantalla como un histograma de energías. El detector es mantenido en vacío y a baja temperatura mediante nitrógeno líquido para reducir el ruido electrónico e inhibir la difusión del litio cuando el voltaje bias es aplicado.

# CAPÍTULO 4

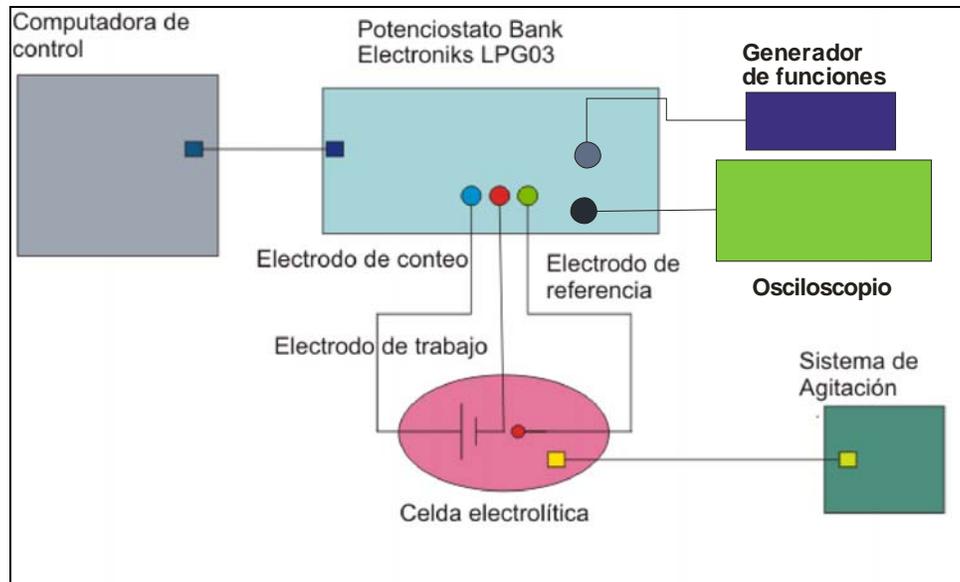
## DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se describe la preparación de películas de TiO<sub>2</sub> por electrodeposición, así como también el equipo, el diseño y la construcción de la celda electrolítica utilizada, los cálculos para la preparación del electrolito, y la descripción del depósito de películas de TiO<sub>2</sub>, su tratamiento térmico y las técnicas por las cuales se caracterizaron sus propiedades morfológicas, químicas y estructurales.

### 4.1 SISTEMA DE ELECTRODEPOSICIÓN QUÍMICA

Las películas de TiO<sub>2</sub> fueron electrodepositadas utilizando un potenciostato Bank elektroniks modelo LPG03 el cual trabaja con tres electrodos: referencia, contee y trabajo que se conectaron a la celda electroquímica, el sistema opera a las condiciones deseadas a través de una computadora de control que contiene el programa electroquímico CPC KPCI de Banks Electroniks donde se introducen los datos y monitorea el comportamiento del sistema, obteniéndose curvas de potencial, corriente contra tiempo

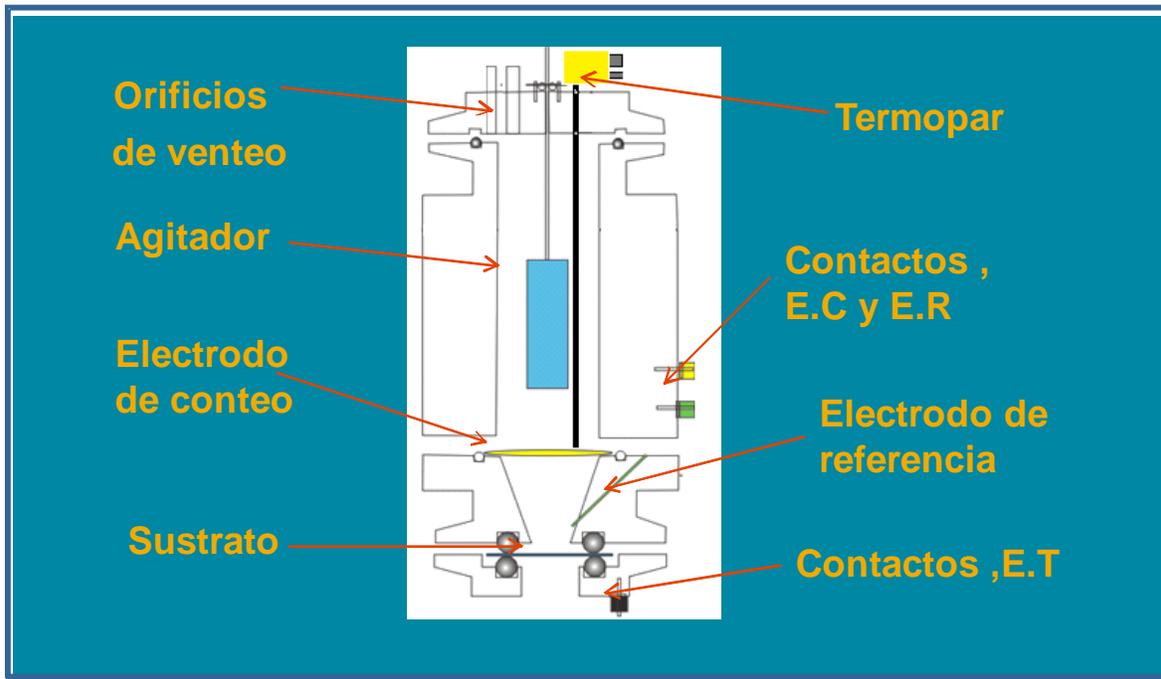
La celda electroquímica cuenta con un dispositivo de agitación, basado en un motor interno con eje excéntrico, dicho motor produce vibraciones hasta el microsónico a partir de una potencia  $3.4 \times 10^{-3}$  W, la potencia y la frecuencia de agitación fue controlada a través de un sistema de control a partir de una fuente de poder regulada mediante un potenciómetro diseñado ex profeso para este sistema.



**Fig.4.1** Esquematación del sistema de electrodeposición

#### 4.1.1 Diseño y construcción de la celda electrolítica

La celda electrolítica se diseñó basándose en una configuración de tres electrodos acorde con el funcionamiento del potenciostato, con el propósito de reemplazar los electrodos o el sistema de agitación fácilmente la celda se dividió en 4 partes donde la tapa superior soportó el sistema de agitación, el cuerpo de la celda se diseñó para un volumen de 30ml, para la unión de la tapa superior y el cuerpo de la celda se utilizó una conexión KF, el cuerpo y la base se unieron por medio de tres tornillos aprisionando una malla de platino que fungió como electrodo de conteo, mientras que en la base se fijó el microelectrodo de referencia de platino y la tapa inferior soportó el electrodo de trabajo (sustrato), la base y su tapa se sellaron por medio de una conexión KF, y con el fin de que el electrolito no reaccionara con las paredes de la celda, cada parte se maquinó en teflón, para los sellos y soportes de los electrodos de la celda se utilizó teflón y plástico respectivamente.



**Fig.4.2** Esquematación de la celda electrolítica.

La medición de la temperatura se registro a través de un termopar tipo K conectado a un termómetro con conexión RS232 para grabar las mediciones de la temperatura.

#### 4.1.2 Preparación de sustratos

Se utilizó como sustrato, acero inoxidable 304 de 0.80 x 0.80 pulgadas, para obtener una superficie del sustrato sin rayas y acabado espejo se utilizó una pulidora de 10 niveles para acero inoxidable iniciando con una lija del numero 300 por una hora posteriormente se utilizaron las lijas de los números 500, 1000, 1500, 2000 y 2500 y por ultimo se por 10 minutos respectivamente, por ultimo para la eliminación de las rayas de la lija de 2500 los sustratos se pulieron con alúmina de 1,0.3 y 0.05 micras durante 20 minutos cada uno utilizando unos paños para pulido fino. Para eliminar los residuos del pulido de los sustratos, estos se lavaron en el baño ultrasónico durante 5 minutos con agua y jabón neutro, después fueron enjuagados por con agua bi-distilada, seguida de acetona para eliminar los residuos de jabón.

Para la eliminación de las grasas y el polvo, los sustratos se sometieron a un proceso secuencial de limpieza ultrasónica en hexano, acetona e isopropanol por diez minutos cada uno.

Para la activación del sustrato y remoción de materia orgánica del sustrato y su activación se realizó un ataque químico con una solución de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Solución Piraña) al 3:1% [ ] en volumen por una hora y consecutivamente se enjuagaron en agua bi-distilada y finalmente se colocó el contacto óhmico en la parte posterior del sustrato con pintura de plata e hilo de cobre.

### 4.1.3 Preparación del electrolito

El electrolito se preparó a una concentración de 0.05M de TiCl<sub>4</sub> y 0.5M de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en una mezcla de metanol-agua (3:1%) [ ] la solución midió el pH de 1.

Cálculos de preparación:

Se utilizó TiCl<sub>4</sub> de reactivos Baker y agua oxigenada al 30 %, los cálculos primeramente se realizaron para un litro de mezcla.

*M = molaridad, Pm = peso molecular, n = número de moles, ρ = densidad,*

*v = volumen, m = masa*

$$M = \frac{n}{v} \quad n = \frac{m}{Pm} \quad v = \frac{m}{\rho}$$

Para TiCl<sub>4</sub>

$$M = 0.05, Pm = 189.69, \rho = 1.726 \text{ gr/cm}^3$$

Entonces

$$n = 0.05 \times 1 = 0.05$$

$$m = 0.05 \times 189.69 = 9.4845 \text{ gr}$$

$$v = \frac{9.4845 \text{ gr}}{1.726 \text{ gr/cm}^3} = 5.49 \text{ ml}$$

Para el Agua Oxigenada:

$$M = 0.5, Pm = 34.01 \rho = 1.33 \text{ gr/cm}^3$$

$$n = 0.5 \times 1 = 0.5$$

$$m = 0.5 \times 34.01 = 17.005 \text{ gr}$$

$$v = \frac{17.005 \text{ gr}}{1.33 \text{ gr/cm}^3} = 12.78 \text{ ml}$$

Ya que el agua oxigenada el reactivo que se tiene en vez de peróxido de hidrógeno, se calculó cuanto hay de agua y peróxido de hidrógeno en el reactivo.

$$V_{AO} = \text{Volumen de Agua Oxigenada,} \quad V_{PH} = \text{Volumen de Peróxido de Hidrógeno,}$$

$$V_{H_2O} = \text{Volumen de Agua}$$

$$V_{AO} = V_{PH} + V_{H_2O}$$

$$0.30V_{AO} = V_{PH}$$

$$V_{AO} = \frac{V_{PH}}{0.30} = \frac{10}{3} V_{PH}$$

Entonces

$$V_{AO} = \frac{10}{3} \times 12.78 \text{ ml} = 42.6 \text{ ml}$$

$$V_{H_2O} = \frac{0.7}{0.3} V_{H_2O_2} = 29.82$$

Ya que la relación de la solución fue 3:1 metanol/agua, en un litro fue 750 ml de metanol y 250 ml de agua.

Entonces:

$$V_{H_2O \text{ total}} = V_{H_2O \text{ solución}} - V_{H_2O \text{ reactivo}} = 220.18 \text{ ml}$$

Por lo que para una mezcla fue:

$$V_{AO} = 42.6 \text{ ml}$$

$$V_{H_2O} = 220.18$$

$$V_{Metanol} = 750 \text{ ml}$$

$$V_{TICl_4} = 5.49 \text{ ml}$$

$$V_{\text{total}} = 1018.27$$

Entonces para la obtención de 70 ml de esta mezcla se encontró un factor  $f$  que se multiplicó a cada reactivo de la solución para obtener la cantidad de cada uno en un volumen deseado.

$$\text{Factor } f = 0.70 / 1018.27 = 0.0687$$

$$fV_{AO} = 2.928 \text{ ml}$$

$$fV_{H_2O} = 15.126 \text{ ml}$$

$$fV_{\text{metanol}} = 51.520 \text{ ml}$$

$$fV_{TICl_4} = 0.377 \text{ ml}$$

$$V_{\text{total deseado}} = 69.95 \text{ ml}$$

Ya que la cantidad de  $\text{TiCl}_4$  es muy pequeña y para facilitar la preparación del electrolito se procedió a diluirse en metanol en la siguiente forma:

Para pipetear una cantidad de 2 ml de  $\text{TiCl}_4$  /Metanol, para 10 crecimientos, tuvimos en total el volumen de 20 ml, del cual para obtener 0.377 de  $\text{TiCl}_4$  aproximadamente, se agregaron 3.8 ml de  $\text{TiCl}_4$  y 16.2 ml de metanol.

$$N(5.49) \left( \frac{V_d}{V_{\text{total}}} \right) = V_{\text{a medir}}$$

Así que para 10 crecimientos

Sustraer

$$10(5.49) \left( \frac{70}{1018.27} \right) = 0.377 \text{ ml}$$

Entonces para la mezcla final se redujo a la mitad la cantidad de agua por metanol para evitar la precipitación en mayor tiempo, así como también se le descontó a la cantidad de metanol 1.62 ml del mismo, puesto que esta cantidad corresponde a la agregada en la disolución del  $\text{TiCl}_4$  por crecimiento. Obteniéndose las siguientes cantidades para 70 ml de electrolito para cada crecimiento.

$$V_{\text{AO}} = 2.90$$

$$V_{\text{H}_2\text{O}} = 7.62$$

$$V_{\text{Metanol}} = 57.5$$

$$V_{\text{TiCl}_4/\text{metanol}} = 2$$

$$V_{\text{total}} = 70 \text{ ml}$$

### 4.3 MUESTRAS PREPARADAS

Los depósitos se realizaron por una hora a un pH entre 1-15 y 1.20 y una temperatura inicial de la solución a 13 °C, con un nivel de agitación de 5.4mW, en una cámara de temperatura constante a 20°C, aplicando pulsos cuadrados de voltaje de  $t_{dep}=-4.5V$  a  $t_{off}=-0.5V$  y variando la frecuencia de los pulsos cuadrados de 0 a 0.85 Hz (Tabla 4.1).

**Tabla 4.1** Variación de la frecuencia de los pulsos cuadrados de voltaje

<b>Muestra</b>	<b>Frecuencia de los pulsos cuadrados (Hz)</b>
<b>M000</b>	<b>0</b>
<b>M015</b>	<b>0.15</b>
<b>M025</b>	<b>0.25</b>
<b>M045</b>	<b>0.45</b>
<b>M065</b>	<b>0.65</b>
<b>M085</b>	<b>0,85</b>

Posteriormente las películas fueron deshidratadas térmicamente a 120°C por una hora para la obtención de TiO<sub>2</sub>. Posteriormente el análisis morfológico (SEM) y de composición química (EDS) se realizaron en un Microscopio Electrónico de Barrido JEOL 6390LA.

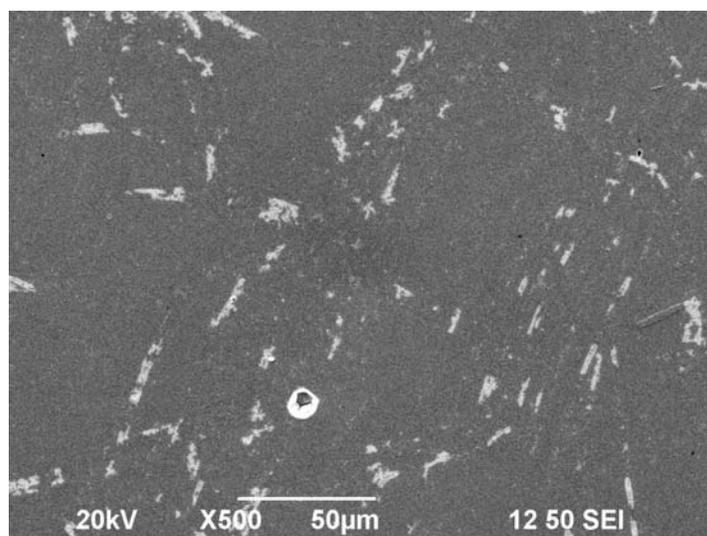
## CAPÍTULO 5

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan los resultados y la discusión de las mediciones realizadas a las películas de  $\text{TiO}_2$ . Se presentan las micrografías obtenidas por SEM y su relación con los resultados de perfilometría además los análisis por EDS, por lo que se hace un estudio de la variación de la morfología y de composición química en función de la frecuencia de los pulsos de voltaje aplicados.

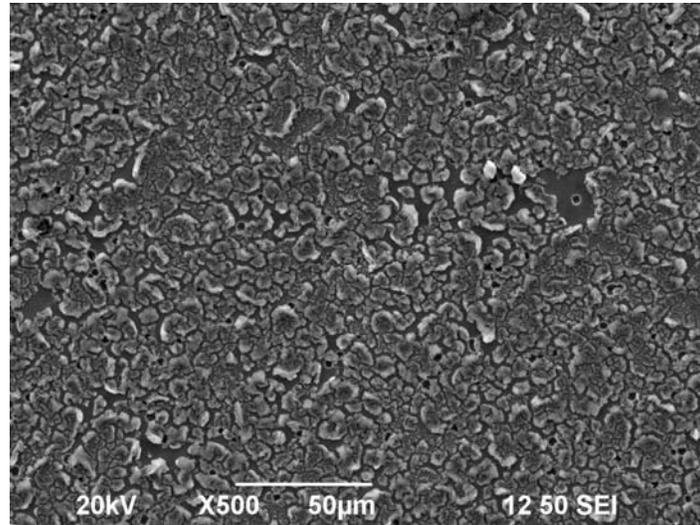
#### 5.1 CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA.

Las micrografías que se muestran a continuación se tomaron de las películas de  $\text{TiO}_2$  obtenidas por electrodposición pulsada, deshidratadas a  $120^\circ\text{C}$  por una hora.



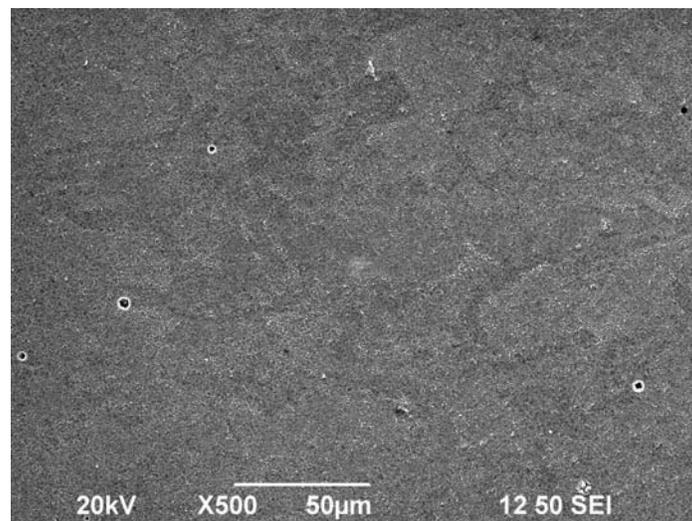
**Fig.5.1** Micrografía de la muestra M000

En la figura 5.1 de la muestra M000, crecida sin pulsos se observa una superficie uniforme, sin embargo este depósito fue muy delgado con un grosor promedio de  $500 \text{ \AA}$ , la película presenta una pequeña cantidad de poros distanciados.



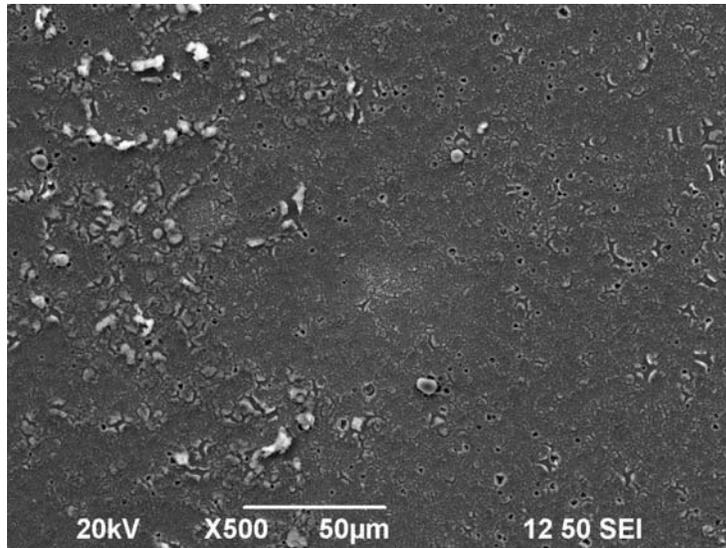
**Fig.5.2** Micrografía de película M015.

La figura 5.2, muestra la superficie de la película M015 el grosor de la película fue en promedio 1030 °A, la película presenta un incremento en la porosidad y en el crecimiento en islas de nucleación-coalescencia es notorio, por debajo de la formación de islas se observa una película uniforme, la cual es donde todas las islas coalescen formando un depósito continuo.



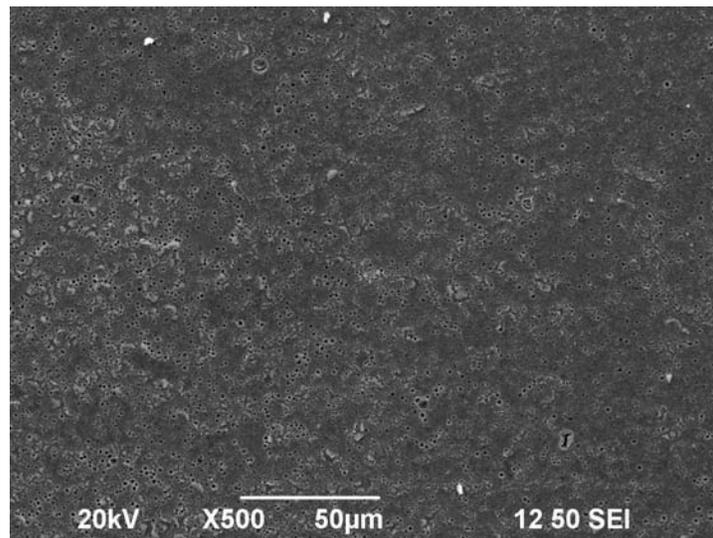
**Fig.5.3** Micrografía de película M0025

La figura 5.3, muestra la superficie de la película M025 el grosor de la película fue en promedio  $1670^{\circ}\text{A}$ , la película presenta uniformidad pero se puede observar que los grosores tienen variación.



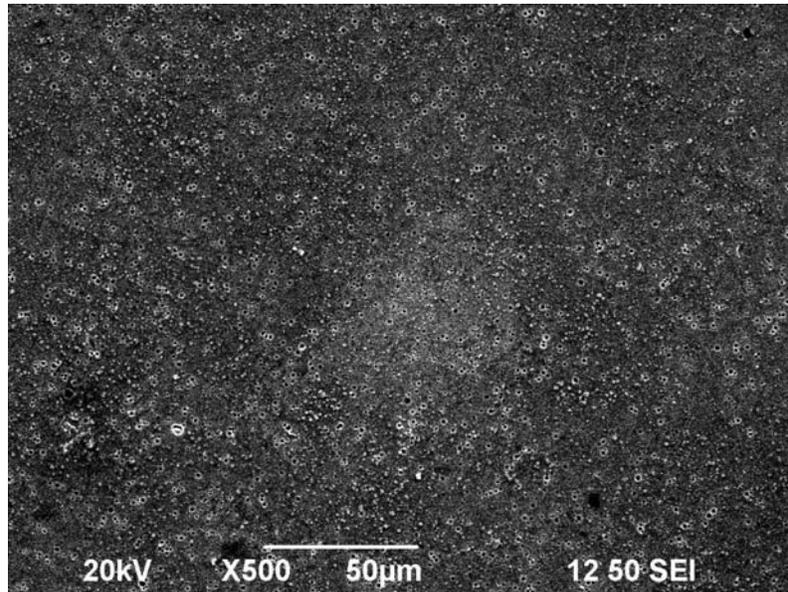
**Fig.5.4** Micrografía de película M045.

La figura 5.4, muestra la superficie de la película M045 el grosor de la película fue en promedio  $8520^{\circ}\text{A}$ , la película presenta pocas fracturas y poros, esta película fue la de mayor grosor.



**Fig5.5** Micrografía de película M065.

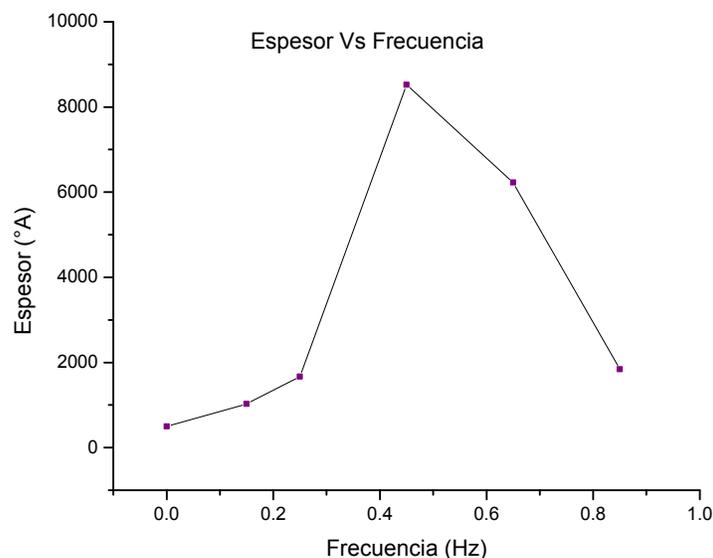
La figura 5.5, muestra la superficie de la película M065 el grosor de la película fue en promedio 6230°A, la película presenta pocas fracturas y poros en mayor cantidad que la anterior y el grosor tuvo una disminución de 2290 °A.



**Fig. 5.6** Micrografía de la película M085.

La figura 5.6, muestra la superficie de la película M065 el grosor de la película fue en promedio 1840, la película presenta pocas fracturas y poros en mayor cantidad que la anterior y el grosor tuvo una disminución de 6680 °A en relación con la muestra crecida a 0.45 Hz.

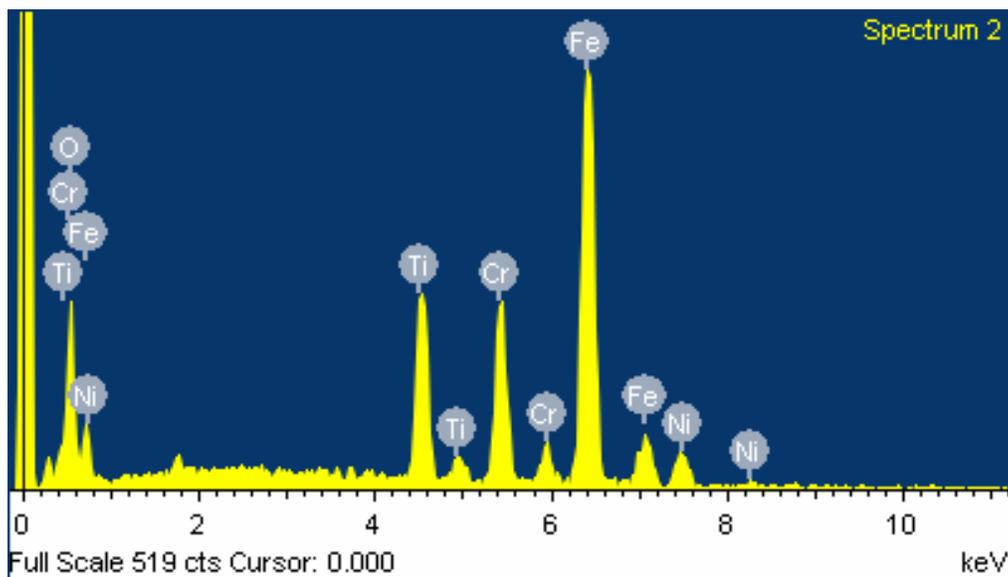
La figura 5.7 muestra la variación del grosor en relación con la frecuencia de los pulsos donde existe un máximo grosor para la película crecida 0.45 Hz.



**Fig.5.7** Curva de espesor vs Frecuencia

## 5.2 COMPOSICIÓN QUÍMICA

El análisis de la composición química de las películas se realizó mediante EDS, la figura 5.8 muestra el espectro de la película M045 donde se observan las líneas de emisión correspondientes a los elementos presentes en las muestras., LaTi (0.45 KeV), K $\alpha$ Ti (4.5 KeV), y el pico característico del Fe, K  $\alpha$ Fe(6.5 KeV).



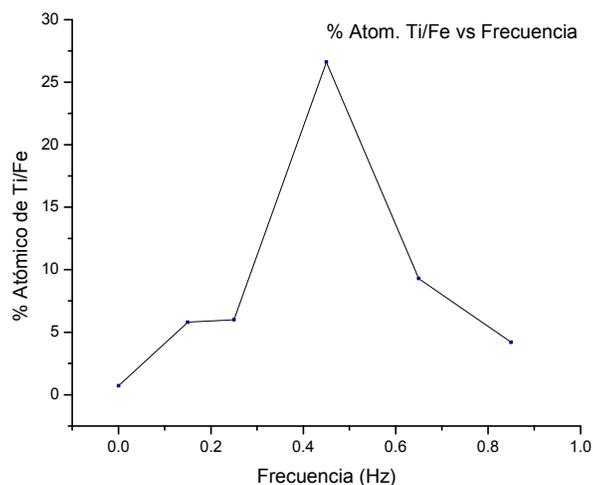
**Fig. 5.8** Espectro de EDS de la muestra M045

La tabla 5.1 muestra los porcentajes atómicos de los elementos presentes en las muestras donde se observa el incremento del porcentaje atómico del titanio en relación con el Fe del sustrato de la película M000 con 0.71 % hasta la muestra M045 la cual tiene el máximo porcentaje atómico de 26.6 % a partir de ahí empieza un decremento hasta 4.2 %. Aunque esta técnica puede proporcionarnos los porcentajes atómicos de los elementos presentes, en este caso no puede hacerse un análisis cuantitativo preciso ya que las películas son delgadas y la información proveniente del sustrato de acero inoxidable y la contaminación de la superficie de las películas cuando son expuestas al medio ambiente, tiene una contribución en el porcentaje de oxígeno medido. No obstante la cuantificación por EDS puede ofrecernos un análisis cualitativo, en el cual podemos observar los cambios de composición del material para distintas condiciones de depósito.

**Tabla 5.1** Porcentaje atómico de las películas crecidas.

<b>Muestra</b>	<b>% Atómico</b>					<b>% Atómico Ti/Fe</b>
	<b>O</b>	<b>Ti</b>	<b>Cr</b>	<b>Fe</b>	<b>Ni</b>	
<b>M000</b>	3.04	0.49	20.24	68-64	7.59	0.71
<b>M015</b>	6.72	3.79	18.7	64.4	6.38	5.8
<b>M025</b>	6.75	3.90	18	64.52	6.83	6
<b>M045</b>	15.49	13.11	15.17	49.91	6.32	26.6
<b>M065</b>	9.15	5.75	17.89	61.6	6.16	9.3
<b>M085</b>	7.19	2.75	18.74	64.04	7.29	4.2

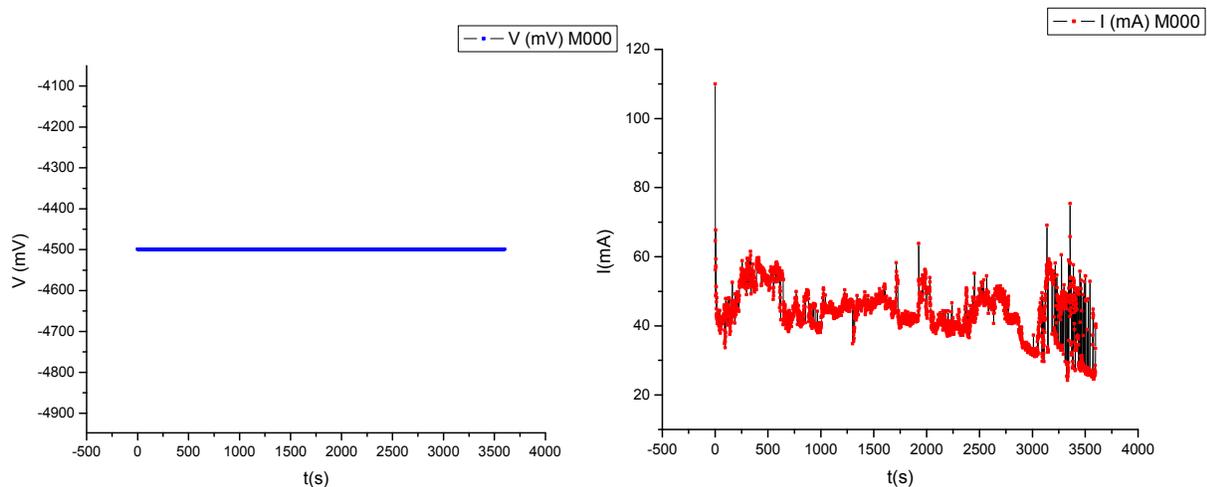
La figura 5.8 se observa el incremento del titanio con respecto al Fe que proviene del sustrato donde al incrementar el titanio, el hierro decrece pues la película es mas gruesa, por lo que la frecuencia en donde se tiene mayor depósito es la crecida a 0.45 Hz.



**Fig.5.9** Curva de % Atómico Ti/Fe vs Frecuencia

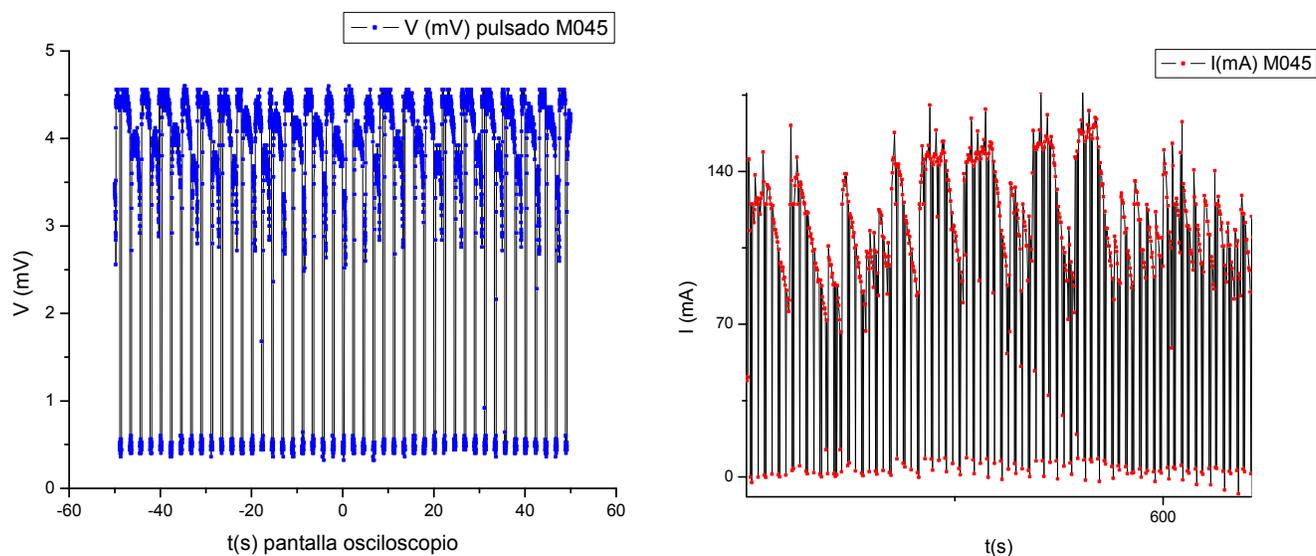
### 5.3 ESTUDIO DE PULSOS APLICADOS Y CORRIENTE OBTENIDA.

En la figura 5.10 se muestra la curva del voltaje constante de 4.5 V y la curva de la corriente obtenida, correspondiente a la película M000, donde existe una caída de corriente debido a la acumulación de partículas coloidales en las inmediaciones del sustrato catódico además de la naturaleza aislante del material depositado.



**Fig. 5.10** Curvas de potencial constante y de corriente obtenida de la muestra M000

En la figura 5.11 se muestran los pulsos aplicados para la muestra M045, donde solo se muestra una parte de 10 s que corresponde al mayor tiempo que se puede guardar del osciloscopio utilizado, la curva de la corriente obtenida nos muestra que esta se mantiene cerca de los 140 mA para todo el crecimiento aunque en esta curva solo se presenta para su apreciación es una parte representativa del comportamiento de la corriente.



**Fig. 5.11** Curvas de potencial constante y de corriente obtenida de la muestra M045

La curva de corriente de la muestra M000 tiene un área bajo la curva de  $159760 \text{ cm}^2$ , mientras que para la curva M045 el área bajo la curva fue de  $375552.4403 \text{ cm}^2$ , esto es un incremento en la corriente lo cual significa un mayor transporte de partículas al sustrato, por lo que aumenta el espesor de la película al depositarse mas material.

## CAPITULO 6

### CONCLUSIONES Y PROPUESTAS PARA TRABAJOS FUTUROS

#### 6.1 CONCLUSIONES

1. Por medio de la técnica de electrodeposición pulsada se prepararon películas de  $\text{TiO}_2$  de manera controlada, variando la frecuencia de los pulsos de voltaje.
2. El diseño y construcción de la celda electroquímica fueron fundamentales para el estudio de los parámetros de crecimiento y su relación con las características de las películas de  $\text{TiO}_2$  obtenidas.
3. El  $\text{TiO}_2$  fue obtenido en dos etapas, en la primera se depositó un peroxocomplejo de titanio hidratado, en la superficie del electrodo, mientras que la segunda etapa las películas se deshidrataron para eliminar los grupos peroxo y el agua, con lo cual se obtuvo un  $\text{TiO}_2$  amorfo.
4. Se presentó una variación en la morfología de las películas obtenidas en función de la frecuencia de los pulsos de voltaje aplicados, así como un incremento en el grosor de las películas debido a la carga y descarga de partículas cerca del electrodo.
5. La frecuencia óptima fue de 0.45 Hz ya que a esa frecuencia se presentó el depósito de mayor grosor y a frecuencias mayores a esta se presentó una disminución del grosor y uniformidad.

6. Las micrografías por SEM, mostraron un cambio en la morfología en función de la frecuencia de los pulsos de voltaje, ya que a altas frecuencias aumenta la porosidad de la superficie.
7. Los análisis por EDS mostraron un incremento en el porcentaje de titanio al aumentar la frecuencia de los pulsos, donde el máximo incremento se obtuvo al usar la frecuencia de 0.45 Hz con una relación de porcentaje atómico de 27 % de titanio frente al Fe del acero inoxidable, mientras que para la muestra sin pulso el porcentaje de titanio en relación al Fe fue de 0.71 %.

### **PROPUESTAS PARA TRABAJOS FUTUROS**

1. El uso de surfactantes para evitar la precipitación y controlar la velocidad de reacción.
2. Estudiar el efecto de la variación del potencial para observar como cambia la morfología.
3. Estudiar la variación del pH con un electrodo colocado en la interfaz metal-solución.
4. Estudiar el efecto fotocatalítico de las películas de TiO<sub>2</sub> obtenidas por electrodeposición pulsada.
5. Estudiar las propiedades hidrofílicas de las películas de TiO<sub>2</sub> obtenidas por electrodeposición pulsada.

**REFERENCIAS**

- [1] J. Hewitt, *Cosmet. Toiletries* 114 (1999)59
- [2] L.G.Phillips, D.M. Barbano, *J. Dairy, Sci* 80 (1997) 2726
- [3] A. Mills, H.R. Davies, D. Worsley, *Chem.Soc. Rev* 22 (1993)417
- [4] O'Regan , M. Grätzel, *Nature* 353(1991) 737.
- [5] V.E. Henrich, G.Dresselhaus, H.J. Zeiger, *Phys, Rev. Lett.* 36(1976)1335
- [6] W.J. Lo, Y.W. Cheng, G.A. Somorjai, *Surf. Sci* 71 (1978)199
- [7] H.O. Finklea, *Semiconductor electrodes*, Elsevier, Ámsterdam 1988.
- [8] G. Sheveglieri (Ed.) *Gas sensor*, Kuwler Academy Publishers Dordrecht (1992)
- [9] T. Poullos, P. Spathis, P.T soumparis, *J. Environ, Sci. Health* 34 (1999)1455
- [10] H. Selhofer. *Vacuum Thin Film* (august 1999)15
- [11] J.R. Sambrano, J. Andres, A. Beltran, F.R. Sensato, E.R. Leite, F.M.L.G Stamato, E. Longo, *Int. J. Quatum Chem.* 65 (1997)625
- [12] E. Garfunkel, E. Gusev, A. Vul, (Eds.) *Fundamental Aspects Ultrathin Dielectrics on Si-Based Devices*, NATO, Science Series, Kuwler Academy Publishers Dordrecht (1998)
- [13] P. Bonhote, E. Gogniat, M. Grätzel, P.V. Ashrit, *Thin Solid Films* 350(1999) 269.
- [14] D. Guerin, S. Ismat Shah, *J. Vac. Technol. A*15 (3), 712, (1997)
- [15] M. Ghanashyn, K. Narisimha Rao, S. Mohan, *J. Appl. Phys* 73 (1993) 434.
- [16] S. Mayaki, T. Kobashy, M. Satou, F.Fijimoto, *J. Vac. Sci. Technol. A* 9, 3036
- [17] S. Zhang, Y. F. Shu, D.Z. Brodic, *Thin Solid Films* 223 (1993)265
- [18] K.A Vorotilov. E.v. Orlava, V.I. Petrovsky, *Thin solid Films*, 207, (1992) 180.
- [19] T. Warahara, M. Yamamuka, K. Ono, *pn. J. Appl. Phys.*, 345077 (1995)
- [20] Skaruppuchamy, K. Nonomura, T.yoshida, T sugiera, H. Minoura, *Solid State Ionics* 151(2002) 19-27
- [21] C. Natarajan, G. Nogami, *J. Electrochem, Soc.* 143 (1996)1547
- [22] J.A. Switzer, M.G. Shumsky, E.W. Bohannan, *Science* 284 (1999) 293
- [23] Kavan et.al, *Solid State Ionics* 151 (2002) 213-218
- [24] Kai Kamada, Maki Mukai, Yasumichi Matsumoto, *Electrochemica Acta* 47 (2002) 3309-3313
- [25] P.Kern, P. Schwaller , *Thin Solid Films* 494 279-286 (2006)

- [26] *I. Zhitormisky and L. Gar-Or Journal of European Ceramic Society 16 (1996) 819-824*