

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA  
MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS E INGENIERÍA



**Estudio y caracterización de  
nanoestructuras de dióxido de titanio para  
aplicaciones en sensores**

TESIS

Para obtener el grado de Mestría en Ingeniería

*Presenta: Alejandro Barajas Castillo*

Director: Dr. Mario Alberto Curiel Álvarez

Co-Director: Dr. Nicola Radnev Nedev

Mexicali, Baja California

Junio 2019

---

# Resumen.

La presente tesis se enfoca en el estudio y caracterización de nanotubos (NT's) de  $TiO_2$  con formación de nanopartículas (NP's) con el fin de potencializar su respuesta eléctrica y optoelectrónica con un enfoque para su aplicación como sensores UV.

En la actualidad el  $TiO_2$  es uno de los materiales más estudiados en las ciencias de los materiales debido a las diferentes propiedades y aplicaciones en las que puede ser usado, entre las que se encuentran su relativo bajo costo de fabricación, aplicaciones como sensores de luz UV, celdas solares, sensores de gas, entre otras.

El  $TiO_2$  puede presentar 3 fases cristalinas diferentes, fase amorfa, anatasa y rutilo, de acuerdo a la fase cristalina del material estarán dadas las posibles aplicaciones en las que el material podrá ser usado ya que la fase determinara el band gap del material y estas a su vez sus propiedades optoelectrónicas.

La fase anatasa del  $TiO_2$  presenta un Band Gap de aproximadamente 3.2eV con un espectro de absorción menor o igual a 387nm el cual permite absorber en el cercano ultravioleta. Esta propiedad hace al material idóneo para trabajar como sensor luz UV.

Band Gap se refiere se refiere a la diferencia de energía mínima en voltios de electrones que requiere un electrón para que se mueva libremente dentro de la red cristalina del material y sirva como portador de carga para conducir la corriente eléctrica.

Arreglos de NT's de  $TiO_2$  con longitudes de aproximadamente 700nm y diámetros aproximados de 50nm fueron obtenidos por anodización electroquímica sobre sustratos de Ti. Los NT's de  $TiO_2$  utilizados a lo largo de esta investigación pertenecen a un proyecto de tesis del instituto de ingeniería de la UABC dirigida por el Dr. Benjamín Valdez Salas: "Modificación de superficies de Ti y la aleación de  $Ti_6Al_4V$  por anodización electroquímica para la obtención de nano-estructuras en electrolitos base agua súper oxidada"[58].

Después de la anodización química los NT's se encuentran en fase amorfa. Para poder aprovechar su propiedad de absorción cercano al ultravioleta, el material debe ser sometido a recocidos arriba de  $300^\circ C$  para formar la fase anatasa.

Las muestras con NT's así como las muestras de control de Ti (sustrato de Ti sin NT's) se recocieron en aire durante 2 horas a temperaturas de 300 a  $600^\circ C$  en pasos de  $100^\circ C$ . Los espectros de dispersión RAMAN indican que la fase de anatasa comienza a formarse después del recocido a aproximadamente  $400^\circ C$ . La intensidad de los picos RAMAN característicos de anatasa tiene un máximo en muestras recocidas a  $450^\circ C$  y comienza a disminuir después del recocido a temperaturas más altas. No se detectó ninguna otra fase distinta de la anatasa en las muestras recocidas a 400 –  $500^\circ C$ . Las

muestras recocidas a 600°C muestran picos característicos de la fase de rutilo, lo que indica que las modificaciones estructurales que se inician a 500°C se ven mejoradas por el recocido a mayor temperatura.

Para el caso de la muestra de control (lamina de Ti) no se observaron picos de anatasa o de rutilo en las muestras de control recocidas a temperaturas de hasta 500°C, descartando la posibilidad de que pueda crecer entre los NT's y el sustrato una película de  $TiO_2$  con estructura de anatasa durante los procesos de recocido y esto pueda provocar cambios en las propiedades optoelectrónicas y eléctricas del material. Por otra parte picos característicos de la fase rutilo aparecen de la muestra de control recocida a 600°C.

Posteriormente películas delgadas de Au, Ag y Cu con espesores de 12, 15 y 22 nm, respectivamente, se depositaron en nanotubos de fase anatasa mediante evaporación térmica. La intensidad de los picos RAMAN permanece casi constante para las muestras con capa de Cu y disminuye ligeramente en el caso de las muestras de Au. La deposición de la película de Ag conduce a cambios en la intensidad y la forma del espectro RAMAN.

Para formar NP's de Ag, Au y Cu, las muestras con películas metálicas se recocieron a 450°C durante tiempos entre 15 y 60 minutos con pasos de 15 minutos. Se encontró que a 30 minutos de recocido, se alcanza la máxima intensidad de los picos RAMAN anatasa para las tres muestras de metal, esto podría estar relacionado con el tamaño de las NP's formadas y su distribución espacial sobre la superficie y a lo largo de lo NT's. Las NP's formadas se encontraban en el rango de aproximadamente 12-15nm. Entre las tres

muestras con NP's de metal, la intensidad más alta de los picos de RAMAN se obtuvo a partir de muestras con NP's de Ag, lo que concuerda con los resultados bien conocidos para la espectroscopia de RAMAN mejorada (SERS) en la superficie utilizando Ag NP's.

Finalmente se realizó la caracterización eléctrica de los NT's mediante mediciones de corriente voltaje (I-V) con el fin de conocer sus propiedades eléctricas y su respuesta como sensor en condiciones de oscuridad y luz UV.

Los resultados arrojaron que el material se ve favorecido en su respuesta a la corriente de acuerdo a la fase en la que se encuentra el material, además de un comportamiento óhmico para NT's con fase anatasa y un comportamiento rectificador para NT's con fase anatasa y amorfa.

Para el caso de las NP's sobre los NT's las NP's de Ag, favorecieron la respuesta eléctrica del material con una mejora de 17 veces en la intensidad de la señal respecto a la respuesta eléctrica del material en fase anatasa.

Las respuesta en UV del material fueron favorables encontrando cambios en intensidad de entre 1 y 3 órdenes de magnitud para el material de oscuridad a incidencia de luz UV.

---

# Dedicatoría.

---

# Agradecimientos.

---

# Índice general

<b>Resumen.</b>	<b>I</b>
<b>Dedicatoría.</b>	<b>v</b>
<b>Agradecimientos.</b>	<b>vi</b>
<b>1. Introducción.</b>	<b>1</b>
1.1. Justificación. . . . .	5
1.2. Objetivos. . . . .	6
<b>2. Marco Teórico.</b>	<b>8</b>
2.1. Nanotecnología. . . . .	8
2.2. Películas delgadas. . . . .	10
2.2.1. Propiedades ópticas de las películas delgadas metálicas en función de distintos parámetros de fabricación. . . . .	11
2.2.2. Aplicaciones de películas delgadas. . . . .	13

---

2.2.3. Técnicas de fabricación de películas delgadas. . . . .	14
2.2.4. Evaporación térmica en vacío para la fabricación de películas del- gadas. . . . .	15
2.3. Oxidación anódica o anodizado electroquímico utilizado para la obtenicion de los nanotubos de $TiO_2$ . . . . .	17
2.4. Propiedades del $TiO_2$ y de los NTs de $TiO_2$ . . . . .	18
2.4.1. Fases cristalinas del $TiO_2$ . . . . .	20
2.4.2. Propiedades ópticas y eléctricas de los NTs $TiO_2$ . . . . .	23
2.4.3. Modificación de las propiedades de los nanotubos por recocido térmico. . . . .	26
2.4.4. Deposición de nanopartículas. . . . .	28
<b>3. Desarrollo experimental.</b>	<b>31</b>
3.1. Materiales y métodos. . . . .	31
3.2. Tratamientos térmicos. . . . .	32
3.3. Deposición de películas delgadas mediante evaporación térmica. . . . .	33
3.4. Microscopía Electrónica de Barrido con un sistema de iones focalizados (FIB/SEM). . . . .	35
3.5. Espectroscopía por elipsometría (SE). . . . .	38
3.6. Espectroscopia RAMAN. . . . .	40
3.7. Caracterización eléctrica (I-V). . . . .	41

---

<b>4. Resultados y discusiones.</b>	<b>43</b>
4.1. Caracterización general de los NT's de $TiO_2$ .	44
4.2. Evolución de la fase de los NT's de $TiO_2$ a lo largo de los diferentes recocidos (300 – 600°C).	47
4.2.1. Recocido de NT's y muestra control a 300°C, 2hr, $O_2$ .	48
4.2.2. Recocido de NT's y muestra control a 400°C, 2hr, $O_2$ .	50
4.2.3. Recocido de NT's y muestra control a 500°C, 2hr, $O_2$ .	52
4.2.4. Recocido de NT's y muestra control a 600°C, 2hr, $O_2$ .	53
4.2.5. Fase anatasa estable.	56
4.2.6. Respuestas de la fase de los NT's de $TiO_2$ a las diferentes temperaturas expuestas.	57
4.2.7. Respuestas de la fase de la muestra de control a las diferentes temperaturas expuestas.	58
4.3. Deposito de películas delgadas.	59
4.3.1. Depósito de Au sobre nanotubos de $TiO_2$ .	59
4.3.2. Depósito de Cu sobre nanotubos de $TiO_2$ .	62
4.3.3. Depósito de Ag sobre nanotubos de $TiO_2$ .	64
4.4. Recocido en presencia de $O_2$ para fomentar la formación de nanopartículas.	66
4.4.1. Recocidos sobre la película delgada de Au para fomentar la formación de nanopartículas.	67

---

4.4.2. Difusión de las nano partículas de Au a lo largo de las paredes de los nanotubos de $TiO_2$ . . . . .	69
4.4.3. Recocidos sobre la película delgada de Cu para fomentar la formación de nanopartículas. . . . .	71
4.4.4. Difusión de las nano partículas de Cu a lo largo de las paredes de los nanotubos de $TiO_2$ . . . . .	73
4.4.5. Recocidos sobre la película delgada de Ag para fomentar la formación de nanopartículas. . . . .	75
4.4.6. Difusión de las nano partículas de Ag a lo largo de las paredes de los nanotubos de $TiO_2$ . . . . .	78
4.4.7. Efecto SERS en NP's de Ag. . . . .	79
4.5. Recocido en vacío para fomentar la formación de nanopartículas. . . . .	81
4.6. Caracterización eléctrica de los NT's de $TiO_2$ . . . . .	83
4.6.1. Comparación de los efectos en la respuesta eléctrica de los recocidos de 300 – 600°C sobre NT's de $TiO_2$ . . . . .	85
4.6.2. Efectos en la respuesta eléctrica de nanopartículas de Au, Cu y Ag sobre NT's de $TiO_2$ con fase anatasa. . . . .	88
4.7. Respuestas a UV de NT's de $TiO_2$ con fase anatasa y nanopartículas de Au, Cu y Ag. . . . .	90
<b>5. Conclusiones.</b>	<b>96</b>

5.1. Recocidos para formación de fase. . . . .	97
5.2. Películas delgadas. . . . .	98
5.3. Formación de Nanopartículas. . . . .	98
5.4. Caracterización eléctrica. . . . .	99
5.5. Mediciones UV. . . . .	101
5.6. Generales. . . . .	102
<b>Trabajos Futuros.</b>	<b>103</b>
<b>Bibliografía.</b>	<b>104</b>

---

# Índice de figuras

2.1. Esquema del equipo de deposición mediante calentamiento por resistencia.	16
2.2. Esquema general para el anodizado electroquímico. . . . .	19
2.3. NT's de $TiO_2$ en fase amorfa obtenidos después del proceso de anodización.	19
2.4. Esquemas de las estructuras cristalinas de la fase anatasa y rutilo del $TiO_2$ .	21
2.5. Propiedades generales del material $TiO_2$ . . . . .	22
2.6. Ejemplos de llenado de NTs de $TiO_2$ con a) cobre electrodepositado , b) decoración con nanopartículas de NiO , c) nanopartículas de $Fe_3O_4$ , y d) nanopartículas de $TiO_2$ . . . . .	29
3.1. Análisis SEM de los NT's de $TiO_2$ utilizados. . . . .	32
3.2. a) Equipo utilizado para realizar tratamientos térmicos, b) modificación de la fase de los NT's a diferentes temperaturas. . . . .	33

---

3.3. a) equipo de depósito de alto vacío TE12 utilizado para la deposición de películas delgadas en esta tesis, b) contactos metálicos de Ag (500nm) sobre NT's de $TiO_2$ . . . . .	34
3.4. Equipo FIB/SEM LYRA marca TESCAN. . . . .	35
3.5. Micrografía de NT's de $TiO_2$ con nanopartículas de Ag de 15nm. . . . .	36
3.6. Análisis EDS sobre nanotubos con película delgada de Ag de 15nm. . . . .	37
3.7. Micrografía de corte de FIB para determinar la longitud de los NTs de $TiO_2$ . . . . .	38
3.8. Elipsometro M2000 marca Woolam. . . . .	39
3.9. a) Equipo RAMAN Perkin Elmer 400F, b) Grafica RAMAN correspondiente a la fase anatasa de NTs de $TiO_2$ después de ser recocido a 450°C	41
3.10. a) Equipo de caracterización eléctrica Keithley 4200SCS, b) Grafica I-V de NTs de $TiO_2$ después de ser recocido a diferentes temperaturas. . . . .	42
4.1. Esquema representativo de NT's $TiO_2$ . . . . .	44
4.2. Imágenes de SEM de los NT's en fase amorfa obtenidos después de anodización. . . . .	45
4.3. Composición química de los NT's después de anodización (Análisis EDS). . . . .	45
4.4. Espectros RAMAN correspondientes para la fase anatasa (a y b) y fase rutilo (c y d). . . . .	46

---

4.5.	a) Fase amorfa de los NT's de $TiO_2$ (RAMAN), b) Fase amorfa del sustrato de Ti sobre la cual están soportados los NT's de $TiO_2$ (RAMAN). . . . .	46
4.6.	a) Recocido de NT's. b) Recocido de muestra de control. Condiciones: 300°C, 2 horas, $O_2$ . . . . .	49
4.7.	a) Análisis SEM de NT's, b) Análisis EDS de NT's de $TiO_2$ , c) Análisis SEM de muestra control, c) Análisis EDS de muestra control. Condiciones: 300°C, 2hr, $O_2$ . . . . .	49
4.8.	a) Recocido de NT's, b) Comparación del cambio de fase en NT's, c) Recocido de muestra de control, d) Comparación de cambio en muestra de control después de recocido. Análisis RAMAN condiciones: 400°C, 2hr, $O_2$ . . . . .	50
4.9.	a) Recocido de NT's, b) Comparación del cambio de fase en NT's, c) Recocido de muestra de control, c) Comparación de cambio en muestra de control después de recocido. Análisis RAMAN: 400°C, 2hr, $O_2$ . . . . .	51
4.10.	a) Recocido de NT's, b) Comparación del cambio de fase en NT's, c) Recocido de muestra de control, d) comparación de cambio en muestra de control después de recocido. Análisis RAMAN: 500°C, 2hr, $O_2$ . . . . .	52
4.11.	a) Imagen SEM NT's, b) Análisis EDS NT's, c) Imagen SEM muestra de control, d) Análisis EDS muestra de control. Condiciones 500°C, 2hr, $O_2$ . . . . .	53

---

4.12. a) Recocido de NT's, b) Comparación del cambio de fase en NT's, c) Recocido de muestra de control, d) comparación de cambio en muestra de control después de recocido. Análisis RAMAN: 600°C, 2hr, $O_2$ . . . . .	54
4.13. a) Imagen SEM NT's, b) Análisis EDS NT's, c) Imagen SEM muestra de control, d) Análisis EDS muestra de control. Condiciones 600°C, 2hr, $O_2$ . . . . .	55
4.14. a) Recocido de NTs: 450°C por 2 horas en presencia de $O_2$ . b) Comparación del cambio de fase en nanotubos $TiO_2$ (análisis RAMAN. . . . .	56
4.15. Imagen SEM, Análisis EDS de NT's de $TiO_2$ en condiciones: 450°C por 2 horas en presencia de $O_2$ . . . . .	56
4.16. Respuestas de fase del material NT's de $TiO_2$ a diferentes temperaturas. . . . .	57
4.17. Respuestas en fase de la muestra de control a diferentes temperaturas. . . . .	58
4.18. Análisis de elipsometría para comprobar el grosor de la película delgada depositada de Au 12nm. . . . .	60
4.19. Análisis RAMAN de la película delgada de Au (12nm) depositada sobre NT's $TiO_2$ con fase anatasa. . . . .	61
4.20. Análisis morfológico de la película delgada de Au (12nm) sobre NT's de $TiO_2$ (Análisis SEM, EDS). . . . .	61
4.21. Análisis de elipsometría para comprobar el grosor de la película delgada depositada de Cu 22nm. . . . .	62

---

4.22. Análisis RAMAN de la película delgada de Cu (22nm) depositada sobre NT's $TiO_2$ con fase anatasa. . . . .	63
4.23. Análisis morfológico de la película delgada de Cu (22nm) sobre NT's de $TiO_2$ (Análisis SEM, EDS). . . . .	63
4.24. Análisis elipsometría para comprobar grosor de la película delgada depositada. . . . .	64
4.25. Análisis RAMAN de la película delgada de Ag (15nm) depositada sobre NT's $TiO_2$ con fase anatasa. . . . .	65
4.26. Análisis morfológico de la película delgada de Ag (15nm) sobre NT's de $TiO_2$ ( Análisis SEM, EDS). . . . .	65
4.27. Evolución de la fase anatasa de los NT's de $TiO_2$ con NP's de Au a lo largo de los diferentes recocidos (RAMAN). . . . .	68
4.28. Análisis SEM del efecto de recocidos en la película delgada de Au sobre NT's de $TiO_2$ a)15minutos b)30min c) 45min d) 60min (análisis SEM). . . . .	69
4.29. Sección transversal NT's con película delgada de Au 12nm después de recocido a 450°C por 30 min. . . . .	70
4.30. Análisis EDS a lo largo de la sección transversal de NT's con película delgada de Au 12nm después de recocido a 450°C por 30 min. . . . .	70
4.31. Evolución de la fase anatasa de los NT's de $TiO_2$ con NP's de Cu a lo largo de los diferentes recocidos (RAMAN). . . . .	72

---

4.32. Efecto de recocidos en la película delgada de Cu sobre NT's de $TiO_2$ a)15minutos b)30min c) 45min d) 60min (análisis SEM). . . . .	73
4.33. Sección transversal NT's con película delgada de Cu 22nm después de recocido a 450°C por 30 min. . . . .	74
4.34. Análisis EDS a lo largo de la sección transversal de NT's con película delgada de Cu 22nm después de recocido a 450°C por 30 min. . . . .	74
4.35. Evolución de la fase anatasa de los NT's de $TiO_2$ con NP's de Ag a lo largo de los diferentes recocidos (RAMAN). . . . .	76
4.36. Efecto de recocidos en la película delgada de Cu sobre NT's de $TiO_2$ a)15minutos b)30min c) 45min d) 60min (análisis SEM). . . . .	77
4.37. Sección transversal NT's con película delgada de Ag 15nm después de recocido a 450°C por 30 min. . . . .	78
4.38. Análisis EDS a lo largo de la sección transversal de NT's con película delgada de Ag 15nm después de recocido a 450°C por 30 min. . . . .	79
4.39. Efecto SERS de NT's de $TiO_2$ con fase anatasa con NP's de Ag. . . . .	80
4.40. Cambios morfológicos del NTs $TiO_2$ con película delgada de Au después de la exposición del material a la temperatura de 450°C por 1hr en vacío sin $O_2$ . . . . .	81

---

4.41. Cambios morfológicos del NTs $TiO_2$ con película delgada de Cu después de la exposición del material a la temperatura de 450°C por 1hr en vacío sin $O_2$ . . . . .	82
4.42. Cambios morfológicos del NTs $TiO_2$ con película delgada de Ag después de la exposición del material a la temperatura de 450°C por 1hr en vacío sin $O_2$ . . . . .	82
4.43. Cambios morfológicos del NTs $TiO_2$ sin película delgada después de la exposición del material a la temperatura de 450°C por 1hr en vacío sin $O_2$ .	83
4.44. Proceso de modificación de la muestra original a la muestra tratada para evaluación de Sustrato de Ti y NT's en mediciones eléctricas. . . . .	84
4.45. Diagrama eléctrico utilizado para las mediciones eléctricas. . . . .	84
4.46. Variaciones del contacto sobre los NT's al momento de polarizar el material.	85
4.47. Comparación de los efectos en la respuesta eléctrica de los recocidos de 300-600°C sobre NT's de $TiO_2$ . . . . .	86
4.48. Comparación de respuesta eléctrica (Corriente vs Voltaje) de los NT's en fase amorfa y anatasa en polarización directa. . . . .	87
4.49. Respuesta eléctrica para NT's de $TiO_2$ en fase anatasa con NP's de Au, Ag y Cu. . . . .	89
4.50. Respuesta eléctrica en polarización directa para NT's de $TiO_2$ en fase anatasa con NP's de Au, Ag y Cu. . . . .	90

---

4.51. Respuesta UV de NT's de $TiO_2$ en fase anatasa. Oscuridad: $3 \times 10^{-9}$ A, Luz UVA: $1.6 \times 10^{-8}$ A. . . . .	92
4.52. Respuesta UV de NT's de $TiO_2$ en fase anatasa. Oscuridad: $1.10 \times 10^{-9}$ A, Luz UVA: $7.2 \times 10^{-9}$ A. . . . .	92
4.53. Respuesta UV de NT's de $TiO_2$ en fase anatasa. Oscuridad: $5.8 \times 10^{-10}$ A, Luz UVA: $5.4 \times 10^{-9}$ A, Luz UVB: $2.0 \times 10^{-8}$ A . . . . .	93
4.54. Respuesta UV de NT's de $TiO_2$ en fase anatasa. Oscuridad: $2.4 \times 10^{-8}$ A, Luz UVA: $8 \times 10^{-8}$ A. . . . .	93
4.55. Respuesta UV de NT's de $TiO_2$ en fase anatasa con NP's de Au. Oscuri- dad: $2 \times 10^{-7}$ A, Luz UVA: $3.3 \times 10^{-7}$ A. . . . .	94
4.56. Respuesta UV de NT's de $TiO_2$ en fase anatasa con NP's de Cu. Oscuri- dad: $2.4 \times 10^{-8}$ A, Luz UVA: $8 \times 10^{-8}$ A. . . . .	94
4.57. Respuesta UV de NT's de $TiO_2$ en fase anatasa con NP's de Ag. Oscuri- dad: $9 \times 10^{-8}$ A, Luz UVA: $4.5 \times 10^{-8}$ A. . . . .	95

---

# Índice de cuadros

2.1. Clasificaciones por espesor de las películas solidas . . . . .	11
2.2. Constantes ópticas de para diferentes metales. . . . .	12
4.1. Resultados de la caracterización morfológica de los NT's de $TiO_2$ . . . . .	47
4.2. Comparación de amplificación de señal por Efecto SERS de NT's de $TiO_2$ con fase anatasa con NP's de Ag. *(Intensidad RAMAN) . . . . .	80
4.3. Respuesta en corriente de NT's de $TiO_2$ en base a la fase del material. . . . .	87
4.4. Respuesta en corriente de NT's de $TiO_2$ con NP's de Au, Cu y Ag. . . . .	90

---

# Capítulo 1

## Introducción.

La nanotecnología es un campo de investigación conocido desde el siglo pasado. El término nanotecnología se comenzó a utilizar cuando fue presentado por el premio Nobel Richard P. Feynman en 1959 en su trabajo *There's Plenty of Room at the Bottom*. La nanotecnología produjo materiales de varios tipos a nivel de nanoescala. Como lo son las nanopartículas NP's y los Nanotubos NT's y además de una amplia clase de materiales que tienen una dimensión de al menos 100 nm.

Dependiendo de la forma general estos materiales pueden ser 1D, 2D o 3D. La importancia de estos materiales se dio a destacar cuando los investigadores encontraron que el tamaño puede influir en las propiedades fisicoquímicas de una sustancia, por ejemplo. Las propiedades ópticas o eléctricas.

Los NP's se dividen en varias categorías según su morfología, tamaño y propiedades

---

químicas. Basado en las características físicas y químicas, existen diferentes tipo de NP's: basadas en carbón, poliméricas, metálicas y cerámicas.

Los NP's metálicas están puramente hechos de los precursores de metales. Las NP de los metales como, Cu, Ag y Au, tienen una banda de absorción amplia en la zona visible del espectro electromagnético.

Debido a sus propiedades ópticas avanzadas, los NP's de metales encuentran aplicaciones en muchas áreas de investigación. Una de las aplicaciones más comunes es el recubrimiento de muestras para SEM con NP's , para mejorar el flujo electrónico, lo que ayuda a obtener imágenes SEM de alta calidad.

Las propiedades de las NP's metálicas así como su resonancia, dependerán del tamaño, la forma y el espaciado entre partículas de las NP, así como sus propias propiedades dieléctricas y las de su entorno local, incluidos el sustrato, los solventes, entre otros.

La síntesis de las nanoestructuras de NP's 1D puede lograrse por diversas vías, como sputtering, condensación atómica, CVD, evaporación térmica, entre otros.

En 1999, los primeros experimentos [2] demostraron la viabilidad de fabricar matrices altamente ordenadas de NT's de óxidos metálicos mediante una anodización electroquímica de una lámina de metal de titanio. Esto favoreció diferentes actividades de investigación que se centraron en el crecimiento, la modificación, las propiedades y las aplicaciones de estas nanoestructuras unidimensionales.

Estas nanoestructuras unidimensionales (1D) proporcionan propiedades electrónicas,

---

como alta movilidad de electrones, un área de superficie específica muy alta e incluso muestran una resistencia mecánica muy alta [3, 4].

Entre todos los óxidos de metales de transición, el  $TiO_2$  es el material más ampliamente estudiado (con más de 40,000 publicaciones en los últimos 10 años), lo que lo convierte en uno de los compuestos más investigados en la ciencia de los materiales. El material  $TiO_2$  en su forma simple es un material muy útil, no tóxico, respetuoso con el medio ambiente y resistente a la corrosión: se utiliza con frecuencia en pinturas, pigmentos blancos y bloqueadores solares.  $TiO_2$  en todas sus formas cristalinas es un semiconductor de banda ancha (con un Band Gap cercano a 3 eV) [3, 5, 6].

Los pares fotogenerados de electrón-hueco generados después de una excitación del material, se pueden usar, para fabricar sensores de gas, de luz UV, para dividir el agua en oxígeno e hidrógeno (potencialmente el combustible del futuro), o se pueden usar para la eliminación de desechos peligrosos, como las aguas subterráneas contaminadas o el control de contaminantes tóxicos del aire. En los últimos 20 años, la gama de aplicaciones potenciales se ha ampliado hacia dispositivos con propiedades fotovoltaicas, recubrimientos biomédicos, sensores o revestimientos de superficies inteligentes[8, 9].

La síntesis de las nanoestructuras de  $TiO_2$  1D puede lograrse por diversas vías, incluidos los métodos sol-gel, los métodos asistidos por plantilla, los enfoques y por medios electroquímicos [6, 10–16]. Los NT's que se están caracterizando pertenecen a un proyecto de tesis del instituto de Ingeniería de la UABC [58], obtenidos mediante un

---

proceso de anodización electroquímica convencional.

Las aplicaciones de NT's como sensores UV tienen resultados con respuestas favorables. Es evidente que la relativa facilidad de preparación de los nanotubos de  $TiO_2$  y sus propiedades únicas los hacen un material semiconductor ampliamente estudiado ya que desde el punto de vista del control y optimizaciones de las variables que afectan su formación y crecimiento, así como las modificaciones que pueden sufrir para mejorar su desempeño en alguna aplicación determinada lo hacen un material muy prometedor.

Esta investigación está enfocada en la fabricación de materiales combinados con NP's de diferentes materiales como Au, Ag y Cu sobre los NT's. Esta combinación NP's con NT's busca aprovechar las diferentes propiedades ópticas de las NP's con el fin facilitar la separación electrón-hueco e incrementara la reactividad superficial de los NT's para potencializar la respuesta optoelectrónica y eléctrica del mismo y así facilitar la absorción de luz UV.

---

## 1.1. Justificación.

Esta investigación se centra en el estudio, caracterización y mejora de las propiedades inherentes de nuevos nanomateriales para poder conocer sus, capacidades, aplicaciones y alcances de los mismos.

El dióxido de titanio es un semiconductor tipo n, estable en diferentes medios, de bajo costo y no toxico. En los últimos años los nanotubos de TiO<sub>2</sub> han demostrado ser ventajosos por sus propiedades optoelectrónicas.

Otra tendencia en el uso de nanotubos de TiO<sub>2</sub> es su uso como soporte de materiales nanoparticulados de Ag, Au, entre otros, los cuales son dispersados a lo largo del área superficial, lo que mejora la actividad optoelectrónicas con resultados prometedores.

El enfoque de esta investigación se basa en la caracterización estructural de nanotubos de oxido de titanio, su posterior proceso de modificación de fase cristalina y modificación de la superficie mediante deposición de materiales como Cu, Au y Ag para mejorar su respuesta eléctrica y optoelectrónica que represente una mejora a las propiedades inherentes al material. Para finalmente realizar su caracterización eléctrica con el fin de realizar propuestas para fabricación de sensores y su uso en dispositivos fotovoltaicos u otras aplicaciones.

Las caracterizaciones se llevaron a cabo mediante: FIB-SEM, RAMAN, Elipsometría, EDS, Espectroscopia de Energía Dispersiva, Caracterización Óptica y Caracterización Eléctrica I-V (bajo iluminación, oscuridad y luz ultravioleta).

---

## 1.2. Objetivos.

Este trabajo de Investigación se basará exclusivamente en el estudio y caracterización de nanotubos de  $TiO_2$  en combinación NP's de Au, Ag y Cu que fueron depositadas mediante películas ultradelgadas de estos metales por evaporación térmica. Se busca específicamente encontrar las propiedades idóneas para su aplicación como sensores de radiación UV.

Los objetivos específicos que se siguieron a lo largo de esta tesis fueron los siguientes:

- 1) Proceso de modificación de fase amorfa a anatasa para aprovechar sus propiedad optoelectrónicas.
- 2) Formación de NP's sobre la superficie de NT's mediante deposición de películas ultradelgadas como Cu, Au y Ag de manera que ambos materiales puedan actuar combinando sus propiedades para tener un efecto sinérgico en la actividad eléctrica y optoelectrónica del material.
- 3) Caracterización eléctrica del material para comprobar si hubo cambios favorables en el mismo.

La formación de las NP's se llevó a cabo mediante La deposición de las películas ultra delgadas llevo a cabo mediante evaporación térmica y su posterior recocido para que el material aglomerara y formara NP's.

---

Los procesos de caracterización se llevaron a cabo mediante las siguientes técnicas: FIB-SEM, RAMAN, Elipsometría, EDS, Espectroscopia de Energía Dispersiva, Caracterización Óptica y Caracterización Eléctrica I-V (bajo iluminación, oscuridad y luz ultravioleta).

---

## Capítulo 2

### Marco Teórico.

En este capítulo se pretende establecer las bases teóricas y esenciales para la comprensión del trabajo experimental aquí presentado. Para comprender los diferentes resultados experimentales detrás de este estudio, se requiere de un análisis detallado y completo de las propiedades nanotubos de  $TiO_2$  utilizados, así como de la comprensión de las diferentes técnicas de caracterización utilizadas.

#### 2.1. Nanotecnología.

El prefijo nano es uno de los términos en ciencia y tecnología más utilizados en la actualidad. Las palabras más comunes a las que se les antepone este prefijo son: nanotecnología, nanomateriales, nanociencia, nanopartículas, entre otras. El prefijo proviene del vocablo griego “nanos” que significa enano y se suele usar para referirse a tamaño.

---

Puede ser una partícula del “reino nano”, estructura, máquina, etc, más pequeño de 100 nm en al menos una dimensión, aunque el límite no es estricto [54, 55]. Sin embargo, ser pequeño no es suficiente. Nanotecnología es donde materiales con nueva funcionalidad son conseguidos por un diseño en nanoescala, esto es, las propiedades no podrían ser concebibles sin la escala nanométrica. Esto lo hace revolucionario para la tecnología y la ciencia de materiales; tradicionalmente, no se espera que las propiedades de los materiales dependan de su tamaño.

En el ambiente público, la nanotecnología es comúnmente igualada con sus conceptos más visionarios. Computadoras cuánticas, fábricas en la escala molecular, y robots celulares en cuerpos humanos para detectar células cancerígenas, son ejemplos de tales invenciones concebibles que podrían revolucionar a la sociedad si todo esto fuera posible de realizar. Sin embargo, dejando atrás estas visiones, nanotecnología no es más que tecnología de materiales y muchos nanomateriales están disponibles en productos comerciales.

En gran medida, el énfasis actual es, la incorporación de la nanotecnología como parte de aplicaciones nuevas y productos existentes, en lugar de desarrollar una “industria de nanotecnología” apartada.

---

## 2.2. Películas delgadas.

Saber qué es una película delgada es de nuestro interés ya que es el medio que se utilizó durante la tesis para modificar las propiedades ópticas y eléctricas de los nanotubos de  $TiO_2$ .

Actualmente en diferentes procesos de fabricación especialmente en el área de semiconductores, la fabricación de capas delgadas de los materiales utilizados en estos dispositivos es de gran importancia. La deposición de películas delgadas puede ser controlado en una escala atómica, lo que permite controlar las propiedades de superficie o de interfaz en diferentes materiales.

En la industria de semiconductores las capas delgadas pueden tener dimensiones de solo unos cuantos nanómetros de espesor (1.2 nm – 60 nm) [56, 57], por lo que, es necesario obtener capas con una alta calidad y estructura homogénea.

Las películas delgadas tienen muchas aplicaciones en diversos campos como el de la electrónica, óptica, entre otras, esto las hace de suma importancia para el desempeño eléctrico de dispositivos, ya que permiten modificar las propiedades ópticas, eléctricas o conductivas del material en cuestión.

Una estructura con dimensiones nanométricas es por definición una nanoestructura, este tipo de definición se utiliza para el caso de las películas sólidas. Las capas solidas de cualquier material se pueden catalogar en tres grupos como se muestra en la tabla 2.1, películas ultra delgadas las cuales se encuentran con grosores en el rango de 5 a 10nm,

---

películas delgadas las cuales se encuentran en el rango de los 10 a los 100nm y películas gruesas las cuales se encuentran arriba de los 100nm.

Según su espesor	Espesor en Nanómetros
Películas ultradelgadas	5-10nm
Películas delgadas	10-100nm
Películas gruesas	Arriba de 100nm

Cuadro 2.1: Clasificaciones por espesor de las películas solidas

Cualquiera que sea el límite de espesor de las películas delgadas, una película ideal se puede definir como un material, homogéneo, solido, contenido entre dos planos paralelos y que se extienden infinitamente a lo largo de dos ejes (X, Y), pero restringido a lo largo de la tercera dirección (Z) la cual es perpendicular a el plano x-y. la dimensión del eje z es conocida como el espesor de la capa (d).

### **2.2.1. Propiedades ópticas de las películas delgadas metálicas en función de distintos parámetros de fabricación.**

Existen diferentes factores que influyen sobre las propiedades ópticas de las películas delgadas como lo son espesor de la capa delgada, proceso de evaporación, temperatura skin depth (d),entre otros.

Cuando la radiación incide sobre la superficie de un metal, parte significativa de la luz viaja una corta distancia dentro del material antes de ser reflejada. Esta distancia se conoce como skin depth. Esta distancia se define como la longitud donde la luz transmi-

---

tida reduce su amplitud hasta un 36.8%. La tabla 2.2 muestra algunos de los valores de Skin depth para distintos tipos de metales.

Metal	eV	Wavelength	Indice de refracción	Skin Depth
Au	2.2	563.18	0.24	17.6532
Ag	2.6	548.23	0.06	12.1720
Cu	2.2	563.18	0.83	17.2458

Cuadro 2.2: Constantes ópticas de para diferentes metales.

Cuando el espesor de la película es menor que el skin depth al menos un 63.2% puede penetrarla. En ocasiones la transparencia de una película delgada no disminuye con el incremento del espesor, esto se atribuye a la formación de islas durante el proceso de deposición. Lo anterior se asocia a que en espesores muy delgados el metal no ha formado aun una capa continua y está compuesta por islas, estas islas actúan como nano partículas que dispersan y absorben la luz. En comparación con la plata, el oro tiene una tensión superficial más alta y el efecto es menos evidente. Existe también el caso como el Al donde el incremento del espesor disminuye la trasmisión.

Las propiedades eléctricas de los metales son bien conocidas, pero es la suma de sus propiedades ópticas y efectos cuánticos, que aparecen a unos nanómetros de espesor, lo que extiende las posibilidades en aplicaciones microelectrónicas y optoelectrónicas.

---

### 2.2.2. Aplicaciones de películas delgadas.

Las películas delgadas tiene una amplia variedad de usos, individualmente pueden ser usadas como contactos eléctricos, reduciendo su espesor hasta un punto de transparencia lo cual los hace útiles para dispositivos optoelectrónicos ya que pueden ser excitados a través del contacto con un haz de luz e incluso este contacto semitransparente, puede funcionar como un filtro selectivo de longitud de onda, con solo variar las condiciones de fabricación del mismo o adicionando otro metal formando multicapas.

Existe una gran variedad de dispositivos que se pueden llegar fabricar mediante el aprovechamiento de las propiedades que muestran las películas delgadas y ultra delgas, los cuales pueden ir desde diodos orgánicos emisores de luz (PLED, Polymer Light-Emitting Diode) hasta celdas solares de polímero ( PSC- Polymer Solar Cell).

Otro tipo de usos de las películas delgadas recaen en aplicaciones de empaquetado en la industria de semiconductores. Ya que puede llegar a ser utilizada como barrera contra el oxígeno, humedad y luz. La calidad de una película delgada metálica como barrera dependerá del espesor y la limpieza del recubrimiento.

Metales pesados como la plata y el oro son excelentes conductores y son ampliamente utilizados en la industria microelectrónica y optoelectrónica. Las propiedades de estos materiales difieren sin embargo, para el sector industrial la diferencia en el costo como materia prima muchas veces es más importante que sus características actualmente el oro es aproximadamente 80 % más costoso que la plata.

---

El enfoque de esta investigación se basa en la caracterización estructural de nanotubos de Oxido de Titanio y su posterior proceso de modificación de fase cristalina y modificación de la superficie mediante deposición de películas ultra delgadas de materiales como Cu, Au y Ag para mejorar su respuesta óptica que represente una mejora a las propiedades inherentes al material.

### **2.2.3. Técnicas de fabricación de películas delgadas.**

Las películas delgadas pueden ser fabricadas mediante diferentes técnicas. Las más importantes son, deposición térmica en vacío por calentamiento resistivo, pulverización catódica de materiales cátodo en presencia de gases inertes o activos a bajas o medias presiones deposición de vapor químico (CVD), deposición química [59].

Estos métodos de deposición se dividen en técnicas físicas y técnicas químicas. Las técnicas de deposición física o PVD( Physical Vapor Deposition) son por lo general costosas. Los requerimientos de potencia y baja presión exigen instrumentación adecuada, un arreglo básico debe incluir al menos una cámara de vacío, bombas de vacío , fuente de evaporación, etapa de control y potencia.

Los procesos PVD se caracterizan por el uso de corrientes elevadas y transferencia de ímpetu para la evaporación del material a depositar, este material se encuentra limitado por las características del equipo y el tipo de técnica de evaporación. Sin embargo los blancos pueden ser metálicos semiconductores o aislantes. Las técnicas físicas son va-

---

riadas pero se pueden catalogar en 3 principales grupos, 1) depósito o evaporación en vacío, pulverización catódica (Sputter Deposition) y Deposición asistida por iones (Ion Plating o Ion Assisted Deposition-AID) [59].

#### **2.2.4. Evaporación térmica en vacío para la fabricación de películas delgadas.**

La evaporación térmica, es una técnica para deposición de capas delgadas y gruesas de distintos materiales como pueden ser metales, aislantes, semiconductores, entre otros.

La técnica de deposición por evaporación térmica en vacío consiste en el calentamiento hasta la evaporación del material que se pretende depositar. El vapor del material termina condensándose en forma de lámina delgada sobre la superficies fría del sustrato y las paredes de la cámara de vacío. Normalmente la evaporación se hace en presiones reducidas del orden ( $10^{-7} - 10^{-3}$  torr). A estas presiones bajas, el recorrido libre medio de los átomos de vapor es del orden de las dimensiones de la cámara de vacío por lo que estas partículas viajan en línea recta desde la fuente de evaporación hasta el sustrato.

En este tipo de técnicas de evaporación térmica, la energía media de llegada de los átomos de vapor a la superficie del sustrato suele ser baja (del orden de  $kT$ , es decir decimas de eV) lo cual puede afectar la morfología de las capas, resultando frecuentemente un material poroso y poco adherente.

Los metales típicos usados como resistencia de calentamiento son el tantalio (Ta),

---

molibdeno (Mo), wolframio o tungsteno (W) los cuales presentan una presión de vapor prácticamente nula a la temperatura de evaporación ( $T_{\text{evaporación}} = 1000 - 2000^{\circ}\text{C}$ ).

El montaje de la técnica es simple, y resulta muy apropiada para depositar metales y algunos compuestos de bajo punto de fusión como lo son el Cu, Ag, Au, SiO, entre otros.

En la figura 2.1 se representa un esquema de funcionamiento del equipo de deposición mediante calentamiento por resistencia utilizado en el laboratorio.

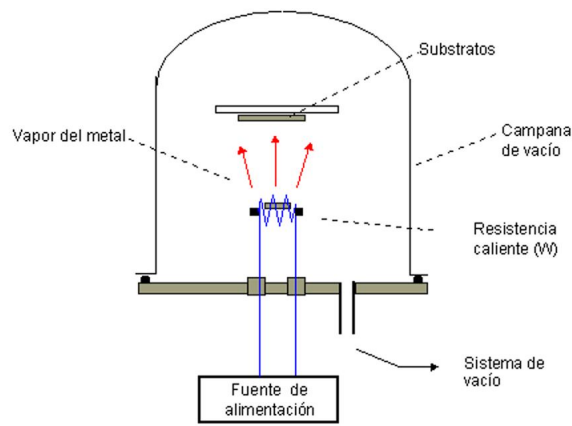


Figura 2.1: Esquema del equipo de deposición mediante calentamiento por resistencia.

---

## 2.3. Oxidación anódica o anodizado electroquímico utilizado para la obtención de los nanotubos de $TiO_2$ .

La síntesis de nanoestructuras especialmente de NT's se puede lograr por distintos métodos, la técnica de oxidación anódica o anodizado electroquímico es de nuestro especial interés ya que fue el método utilizado para la formación de los NTs utilizados durante esta tesis.

Esta técnica es utilizada para la modificación superficial de distintos materiales ferrosos y no ferrosos, es muy versátil, fácil de escalar, de relativo bajo costo, permite la formación de capas de óxidos densas muy bien definidas con el control adecuado de los parámetros de anodizado y el tipo de aleación a utilizar.

La anodización electroquímica consiste en exponer el metal que se va a oxidar a un voltaje positivo en una configuración electroquímica, donde el ánodo (+) y el cátodo (-) se encuentran sumergidos en la solución electrolítica. A un determinado voltaje y corriente eléctrica, donde la reacción electroquímica de óxido reducción se inicia:  $M \longrightarrow M^{n+} + ne^-$ , como se muestra la figura 2.2, del resultado del fenómeno de óxido reducción se pueden producir tres posibles reacciones que son dependientes del electrolito y de los parámetros de anodización existentes que gobiernan la mecánica de crecimiento de la capa de óxido, estas reacciones son las siguientes:

- 
- 1) Los cationes del metal  $M^{n+}$  se disuelven de manera continua en el electrolito, ocasionando corrosión o electro-pulido.
  - 2) Los cationes del metal  $M^{n+}$  reaccionan con los iones de oxígeno  $O^{2-}$  contenidos en el electrolito formando capas de óxido compactas (óxidos metálicos OM) siendo los OM no solubles en el electrolito.
  - 3) Bajo condiciones electroquímicas muy particulares, la formación de la capa de óxido y la disolución química inician simultáneamente generando una capa de óxido porosa. Sin embargo bajo condiciones aún más específicas se establece una situación donde las capas de óxido comienzan a crecer de manera organizada o desorganizada (dependiendo de los parámetros de control) y durante este crecimiento los nano poros, nano-capas de NT's y otras morfologías inician su formación.

## 2.4. Propiedades del $TiO_2$ y de los NTs de $TiO_2$ .

Usualmente el material obtenido posterior al anodizado electroquímico, como se mencionara más adelante, este material no es de utilidad ya que en su forma amorfa aun no presenta las propiedades adecuadas para su operación como sensores de UV. En la imagen 2.3 se muestran los NTs en fase amorfa obtenidos posteriormente del proceso de anodización.

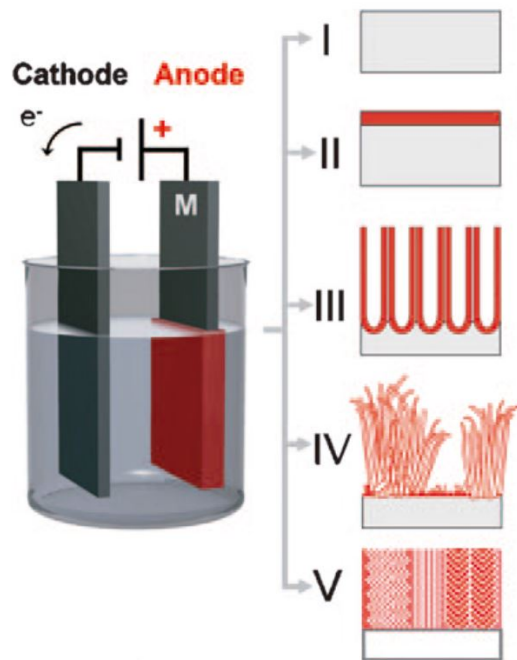


Figura 2.2: Esquema general para el anodizado electroquímico.

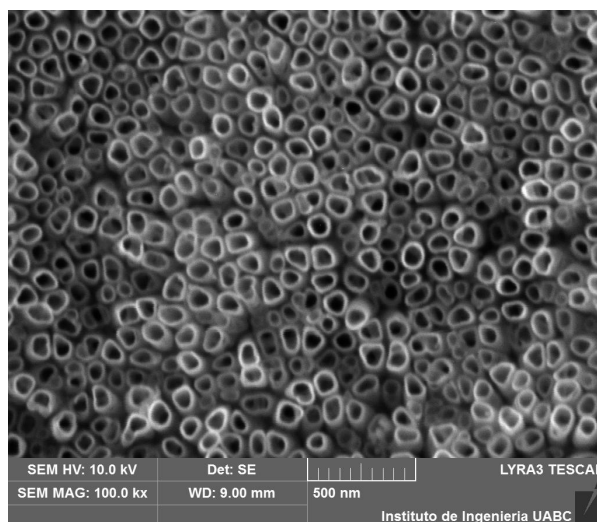


Figura 2.3: NT's de  $TiO_2$  en fase amorfa obtenidos después del proceso de anodización.

---

### 2.4.1. Fases cristalinas del $TiO_2$ .

La fase cristalina debe de tomarse en cuenta de acuerdo a las posibles aplicaciones del material, por ejemplo, la fase anatasa es adecuada para aplicaciones en celdas solares y la fase rutilo, se prefiere en sensores de gases.

La tatania o dióxido de titanio ( $TiO_2$ ) puede presentarse en cuatro polimorfos naturales brookita, anatasa y rutilo, así como también una fase amorfa. Aparte de esto, también existe una fase sintética estratificada, llamada  $TiO_2$  (B),[21] y algunos polimorfos de alta presión [22]. Brookita es la fase más rara, estable solo a muy bajas temperaturas, por otra parte la fase rutilo es la única fase termodinámicamente estable en el material en el bulto. Por otra parte la anatasa es la fase comúnmente hallada en nanocristales, esta fase es más estable que Rutilo. Algunos informes [20, 33] indican la presencia de nanocristales en la pared del tubo, particularmente si la anodización se lleva a cabo a voltajes más altos.

Ambas Anatasa y Rutilo se conforman de cadenas de octaedros distorsionados de  $TiO_6$  pero difieren en el grado de distorsión de cada octaedro y en el ensamble de las cadenas. El octaedro de Anatasa de halla más distorsionado y su simetría es octaédrica alongada  $D_{2d}$  , mientras que rutilo presenta mayor simetría,  $O_h$ .

Las distancias Ti-Ti en la Anatasa son mayores que en el Rutilo y las distancias Ti-O son menores. A su vez, en el Rutilo cada octaedro está en contacto con otros diez vecinos formando una cadena lineal. Por otro lado, anatasa está en contacto con ocho vecinos

---

formando una cadena en forma de zigzag. Estas diferencias en sus estructuras de red les confieren diferentes densidades de masa y estructuras electrónicas de bandas.

En la Figura 2.4 y la Figura 2.5 se muestra la estructura y las propiedades de las fases cristalinas de rutilo y anatasa del  $TiO_2$  así como el empaquetamiento cristalino en las fases anatasa y rutilo.

La celda unitaria del rutilo tiene las dimensiones de  $a = b = 4.587\text{\AA}$ ,  $c = 9.502\text{\AA}$ .

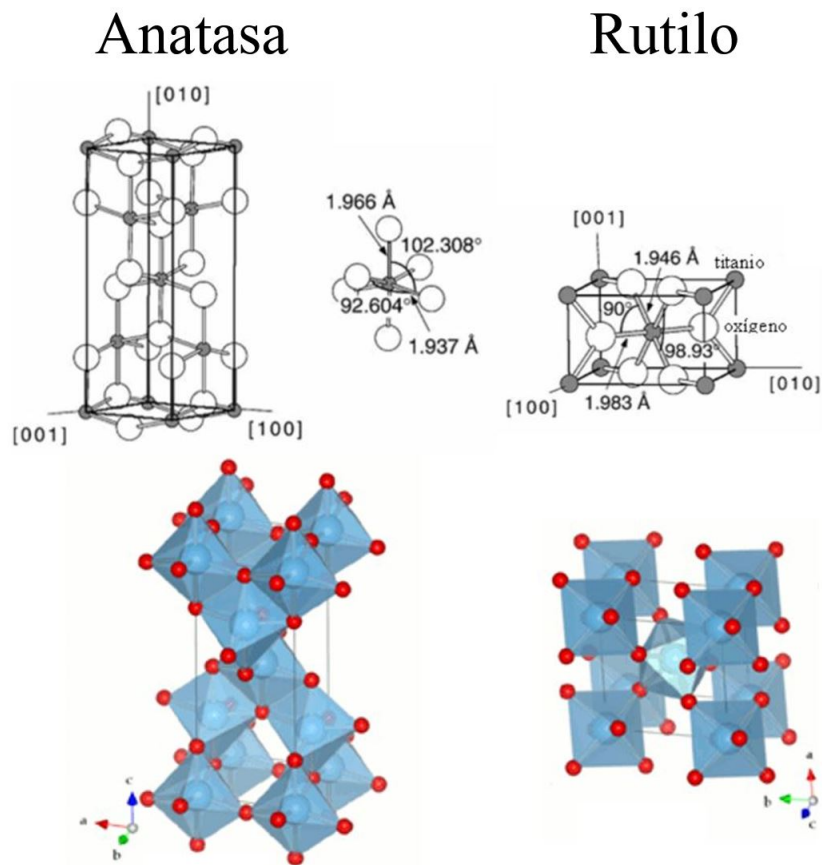


Figura 2.4: Esquemas de las estructuras cristalinas de la fase anatasa y rutilo del  $TiO_2$ .

Para algunas aplicaciones como en dispositivos de separación de cargas, tales como celdas solares, sensores de UV y en fotocatalisis, la fase anatasa es la fase cristalina que

<b>Radio Atómico (nm)</b>				
O	0.066 (covalente)			
Ti	0.146 (metálico)			
<b>Radio Iónico (nm)</b>				
O (-2)	0.14			
Ti (+4)	0.064			
<b>Constantes de red (nm)</b>				
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>c/a</i>
Rutilo	0.4584	-	0.2953	0.644
Anatasa	0.3733	-	0.937	2.51
<b>Densidad (kg/m<sup>3</sup>)</b>				
Rutilo	4240			
Anatasa	3830			
<b>Capacidad calorífica (C<sub>p</sub>, 298.15 J/(mol °C))</b>				
Rutilo	55.06			
Anatasa	55.52			
<b>Brecha entre bandas (eV)</b>				
Rutilo	3.0 (indirecta)			
Anatasa	3.2 (indirecta)			
<b>Índice de refracción</b>				
	<i>n<sub>g</sub></i>	<i>n<sub>m</sub></i>	<i>n<sub>p</sub></i>	
TiO <sub>2</sub> (rutilo)	2.9467	-	2.6506	
TiO <sub>2</sub> (anatasa)	2.5688	-	2.6584	

Figura 2.5: Propiedades generales del material  $TiO_2$ .

---

se busca. Lo cual se debe a que se presenta un ancho de banda prohibida más amplio  $\tilde{3.2\text{eV}}$  y una masa efectiva electrónica más pequeña, lo cual le permite una movilidad mayor de portadores de carga. Por otro lado se prefiere el uso de la fase rutilo en capas dieléctricas y en sensores de gases.

En base a la literatura se concuerda en que cristales de anatasa y rutilo se forman bajo el calentamiento a temperaturas mayores a los  $300^\circ\text{C}$ . La cristalización de anatasa comienza entre los  $250 - 280^\circ\text{C}$  y el calentamiento posterior hasta  $450^\circ\text{C}$  fomenta la cristalización de esta fase, lo que incrementa su concentración. El calentamiento a temperaturas entre  $550^\circ\text{C}$  y  $700^\circ\text{C}$  favorece el crecimiento de rutilo, este es favorecido a partir de  $700^\circ\text{C}$ . El calentamiento a más de  $650^\circ\text{C}$  provoca el colapso de los nanotubos lo que favorece su descomposición y por ende, el retorno de la fase amorfa. Es importante tomar en cuenta que el calentamiento se lleva a cabo mediante tratamiento térmico en aire.

#### **2.4.2. Propiedades ópticas y eléctricas de los NTs $TiO_2$ .**

El  $TiO_2$  tiene un band gap óptico indirecto para la anatasa de  $3.2\text{ eV}$ , para el rutilo de  $3.0\text{ eV}$ , y se informa que el material amorfo tiene una brecha de movilidad de aproximadamente  $3.2\text{-}3.5\text{ eV}$  [23–25].

A pesar de que la separación entre la banda de valencia y de conducción, conocida como brecha o band gap entre bandas es grande ( $3.2\text{ eV}$ ) para generar muchos portadores

---

de carga por excitación térmica, estos portadores pueden ser generados fácilmente por la absorción de fotones con energía igual o mayor a 3.2 eV, que corresponde a la luz ultravioleta con longitud de onda de  $\lambda < 380$  nm [62].

La presencia de defectos son cruciales para las propiedades ópticas y eléctricas ya que proporcionan estados adicionales en el bandgap cerca de la banda de valencia y conducción. Particularmente importante en  $TiO_2$  son las vacantes de oxígeno y los estados  $Ti^{3+}$ , que en gran medida dominan las propiedades ópticas y eléctricas del material. Típicamente, los estados  $Ti^{3+}$  están situados alrededor de 0.2-0.8 eV debajo de la banda de conducción [26, 27]. Los electrones pueden quedar atrapados en los sitios  $Ti^{3+}$  o los huecos pueden quedar atrapados en estados de oxígeno, dando lugar a radicales unidos covalentemente a las superficies de  $TiO_2$ .

Las investigaciones sobre la conductividad típica de las películas de anatasa y rutilo de  $TiO_2$  revelan que la conductividad de anatasa y rutilo no dopado es más o menos similar en el rango de  $10^4 - 10^7 \Omega cm$ . Cuando se reduce térmicamente, la conductividad para anatasa y rutilo es significativamente diferente en el rango de  $10^{-1} \Omega cm$  para anatasa y  $10^2 \Omega cm$  para rutilo. Para el caso de la anatasa, la conductividad se vuelve independiente de la temperatura [28, 29].

Una amplia gama de estudios investiga las propiedades ópticas de los nanotubos de  $TiO_2$ , principalmente en arreglos fotoelectroquímicos en un electrolito, o midiendo los coeficientes de absorción óptica en el modo de reflectividad o transmisión en el aire. Para

---

las capas tubulares conformadas, a menudo se obtiene un comportamiento fotocorriente con un ancho de banda (movilidad) de aproximadamente 3.1-3.3 eV para los tubos amorfos [30].

Después de la conversión a Anatasa, la fotocorriente aumenta fuertemente y se produce una brecha de 3.2 eV. Si se realiza el recocido para formar Rutilo, la brecha es correspondientemente más estrecha y es de aproximadamente 3,0 eV [30]. Hay dos observaciones principales para los tubos en comparación con las capas compactas: 1) Para obtener una contribución a la fotorespuesta desde las paredes del tubo, los tubos deben ser recocidos; el material amorfo contiene una densidad tan alta de centros de recombinación que virtualmente no hay fotoconductividad en las paredes del tubo; 2) para tubos recocidos a un material cristalino, el nivel de dopaje es típicamente muy alto[31].

Las nanoestructuras basadas en NT's- $TiO_2$  cuentan con un alto potencial de aplicación en procesos avanzados de oxidación como fotocatalisis y fotoelectrocatalisis. La mejora en el rendimiento de estas aplicaciones radica en que los NT's- $TiO_2$  proporcionan un arreglo nanotubular altamente ordenado. Estas tipo de estructuras pueden mejorar el transporte de electrones fotogenerados en la película de  $TiO_2$  ya que proporciona un canal eléctrico unidireccional y la gran superficie puede permitir la captación más eficiente de luz.

Asimismo, los NTs de  $TiO_2$  se han utilizado como sustrato para soportar materiales electrocactivos como metales nobles y óxidos metálicos (Ag, Au, Pd, Pt, óxidos metálicos,

---

etc) con el fin de mejorar las propiedades de los materiales en cuestión.

### **2.4.3. Modificación de las propiedades de los nanotubos por recocido térmico.**

La modificación de los nanotubos de  $TiO_2$  se puede llevar a cabo principalmente mediante 3 procesos:

- 1) Tratamientos térmicos.
- 2) Introducción de otros elementos,.

El objetivo es hacer que el material sea adecuado (o incluso más adecuado) para diversas aplicaciones que dependen de propiedades eléctricas, ópticas o químicas específicas. En vista de las propiedades electrónicas, el recocido a una estructura cristalina cambia principalmente la conductividad y la vida útil de los portadores de carga, mientras que el dopaje activo introduce otros elementos objetivos que disminuyen el gap band óptico, permitiendo así una fotorespuesta de luz visible.

La deposición de partículas sobre NT's a menudo se usa para aumentar los efectos catalíticos de superficie y crear uniones de estado sólido.

Como se mencionó anteriormente, los NT's de  $TiO_2$  tal como se preparan son de naturaleza amorfa pero pueden ser recocidos (bajo condiciones oxidantes en aire u  $O_2$ ) a anatasa o rutilo [32–36].

---

Las investigaciones muestran que la conversión significativa de capas de nanotubos en anatasa comienza alrededor de 280°C. Con una temperatura de recocido creciente, se mejora la formación de Anatasa. Por encima de aproximadamente 500°C, comienza a aparecer la fase de rutilo.

La duración del recocido y la velocidad de rampa también tienen un efecto significativo sobre la estructura cristalina de los nanotubos de  $TiO_2$  y además afectan la composición de los NT's.

Al recocer los tubos a temperaturas superiores a 450°C pueden producirse algunas grietas en las paredes del tubo. estas grietas se consideraron ralentizar el transporte de electrones[32].

Además, mediante el recocido en atmósferas que contienen  $O_2$ , se forman capas delgadas de Rutilo en la base de los NT's. Esta formación se debe a la oxidación térmica directa del sustrato metálico de titanio al  $TiO_2$  Rutilo durante el recocido. Cuanto mayor es la temperatura y cuanto más oxidantes son las condiciones, más gruesa es la capa sólida. Mientras que la capa está típicamente en el rango de 20-100 nm a 300 – 450°C, a temperaturas más altas y en un ambiente de  $O_2$ , puede alcanzar micrómetros de espesor [32]. Tal capa de rutilo debajo del fondo de nanotubos puede afectar negativamente a varias aplicaciones sensores o celdas solares, debido a las propiedades electrónicas inferiores de las capas de rutilo en comparación con la anatasa.

El recocido también puede afectar la morfología de los nanotubos. Por lo general,

---

para un recocido prolongado, los nanotubos de  $TiO_2$  son estables hasta  $650^\circ C$ , pero a temperaturas más altas los tubos comienzan a colapsarse [39]. También se debe de tener en cuenta que la conductividad a lo largo de los tubos se ve afectada en gran medida por los tratamientos térmicos, y por lo tanto el recocido apropiado es esencial para muchas aplicaciones [35].

#### **2.4.4. Deposición de nanopartículas.**

Para los casos relacionados con la modificación de las superficies de  $TiO_2$  con NP's (metales, semiconductores, polímeros). Se esperan esencialmente tres efectos beneficiosos:

- 1) Formación de heterounión que cambia la flexión de la banda (agrupaciones metálicas en el semiconductor) o proporciona niveles de energía adecuados para la inyección de carga, como en las celdas solares.
- 2) Efectos catalíticos para reacciones de transferencia de carga.
- 3) Efectos superficiales del plasmón, que conducen, por ejemplo, a la mejora del campo en la vecindad de partículas metálicas y, por lo tanto, permiten una transferencia de carga más eficiente.

Como se muestra en la Figura 2.6 varios enfoques tanto físicos (Evaporación térmica de metales) como químicos (electrodeposición) para deposición metales u óxidos de metales. En el caso de las capas de nanotubos de  $TiO_2$ , varios factores obstaculizan una

---

electrodeposición fácil y directa: el  $TiO_2$  es un semiconductor de tipo n, por lo que un potencial catódico necesario para la electrodeposición de metales representa un Forward bias; como resultado, las paredes del tubo tienen una conductividad tan alta que la deposición ocurre preferentemente en la parte superior de las capas en lugar de dentro de los tubos [40].

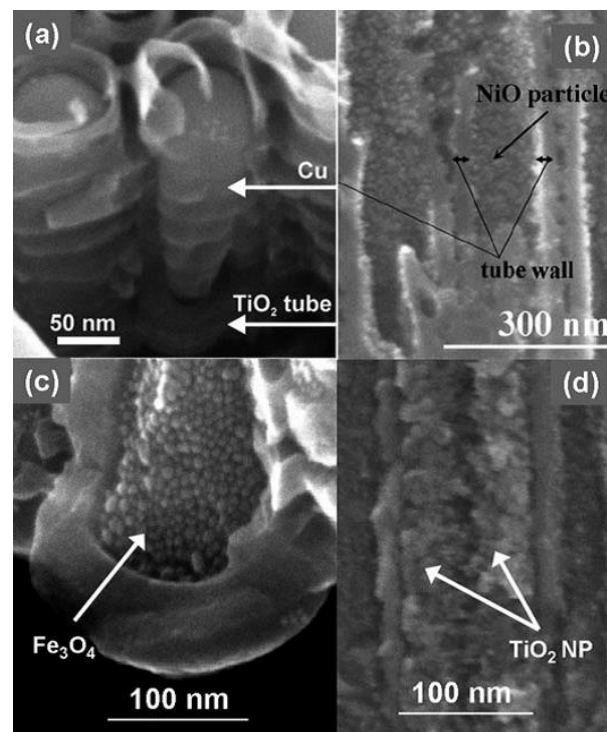


Figura 2.6: Ejemplos de llenado de NTs de  $TiO_2$  con a) cobre electrodepositado , b) decoración con nanopartículas de NiO , c) nanopartículas de  $Fe_3O_4$ , y d) nanopartículas de  $TiO_2$

Por lo tanto, una consideración cuidadosa de las condiciones experimentales es esencial para lograr una deposición de material adecuada[41, 42].

Esta tesis se centra en la deposición de material mediante la técnica física de evapo-

---

ración térmica. La decoración de nanotubos de  $TiO_2$  se lleva a cabo mediante NP's de metales nobles (como Au, Ag y Cu) con el fin de mejorar su actividad optoelectrónica.

---

## Capítulo 3

### Desarrollo experimental.

El estudio y caracterización de los NT's de  $TiO_2$  y los efectos de las NP's que se utilizaron durante este proyecto de investigación, requirieron de un proceso modificación de fase mediante tratamientos térmicos, deposición de películas delgadas por evaporación térmica con un posterior recocido y un proceso caracterización mediante técnicas de SEM, FIB, EDS, diferentes técnicas de espectroscopia como RAMAN y elipsometría así como caracterización Eléctrica I-V (bajo oscuridad y luz ultravioleta). En este capítulo se describen los procesos de modificación y caracterización empleados en este trabajo.

#### 3.1. Materiales y métodos.

Los NT's de  $TiO_2$  utilizados a lo largo de esta investigación (Figura 3.1), fueron obtenidos mediante un proceso de anodización electroquímica convencional. Los cuales

---

pertenecen a un proyecto de tesis del instituto de ingeniería de la UABC: “Modificación de superficies de Ti y la aleación de Ti6Al4V por anodización electroquímica para la obtención de nano-estructuras en electrolitos base agua súper oxidada” [58].

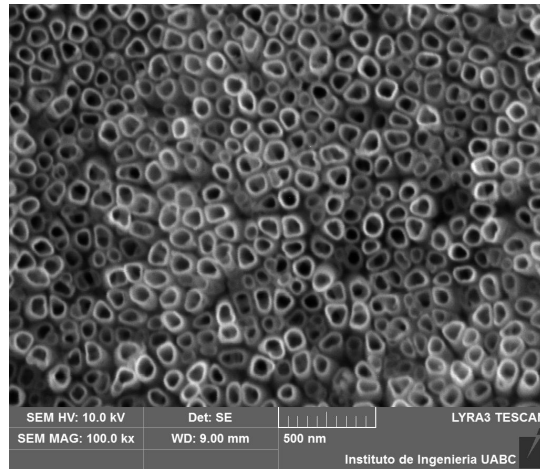


Figura 3.1: Análisis SEM de los NT's de  $TiO_2$  utilizados.

### 3.2. Tratamientos térmicos.

Se realizaron tratamientos térmicos en un horno de resistencias eléctrico con tubo de cuarzo modelo OTF1200X de la marca MTI (Figura 3.2). Los tratamientos térmicos tienen el objetivo de modificar la fase amorfa del material para obtener una fase anatasa estable la cual tiene. Los tratamientos térmicos fueron realizados en presencia de oxígeno a presión atmosférica y otra en condiciones de vacío aproximadamente .1 atm. Ambos fueron realizados durante 2 horas bajo condiciones de 300 – 600°C.

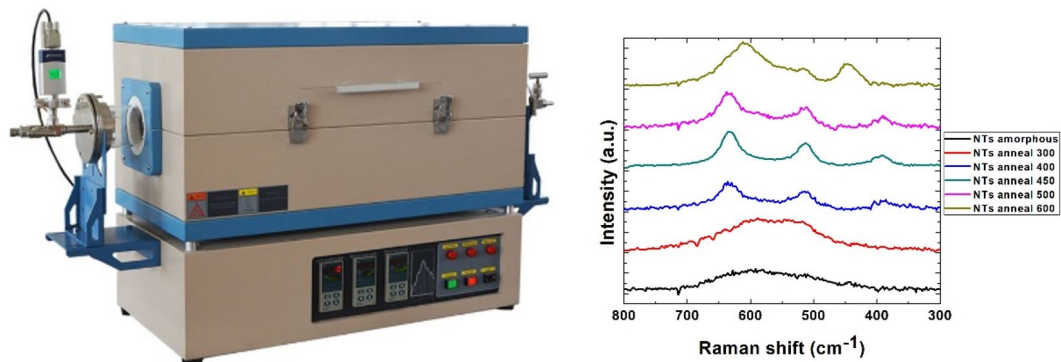


Figura 3.2: a) Equipo utilizado para realizar tratamientos térmicos, b) modificación de la fase de los NT's a diferentes temperaturas.

### 3.3. Deposición de películas delgadas mediante evaporación térmica.

Para modificar las propiedades eléctricas del material se depositaron películas delgadas de 12nm para Au, 15nm para Ag y 22nm para Cu, mediante la técnica de evaporación térmica.

Para el caso de esta tesis se utilizó la técnica de evaporación térmica por calentamiento mediante resistencia. El equipo es un TE12 de la marca intercovamex (Figura 3.3).

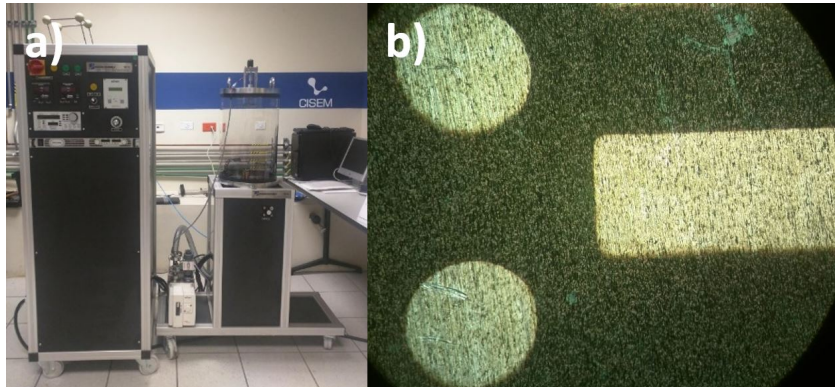


Figura 3.3: a) equipo de depósito de alto vacío TE12 utilizado para la deposición de películas delgadas en esta tesis, b) contactos metálicos de Ag (500nm) sobre NT's de  $TiO_2$ .

En este equipo el calentamiento del material hasta la fusión se lleva a cabo mediante el paso de corriente eléctrica a través de un filamento de tungsteno (W) sobre el cual se deposita el material (efecto Joule). El material en forma de vapor se condensa entonces sobre el sustrato.

En esta investigación las capas delgadas son de suma importancia para estudiar la superficie o efectos relacionados con la interfaz ya que estos están relacionados con el comportamiento eléctrico y óptico del material.

---

### 3.4. Microscopía Electrónica de Barrido con un sistema de iones focalizados (FIB/SEM).

Por sus siglas en inglés (Scanning Electron Microscopy) la Microscopía Electrónica de Barrido Electrónico permite caracterizar morfológicamente, topográficamente, estructuralmente y de conocer la composición química de los nanomateriales cuestion [[3, 9]]. El equipo utilizado es un microscopio FIB/SEM LYRA marca TESCAN (Figura 3.4).



Figura 3.4: Equipo FIB/SEM LYRA marca TESCAN.

El procedimiento de medición básicamente consiste en un haz de electrones de alta energía que se hace incidir en la muestra de interés previamente enfocada por lentes electrostáticos. Cuando este proceso se lleva a cabo se dan procesos de pérdida de energía por la interacción de los electrones de los electrones con la muestra. Por lo cual, existe un desprendimiento de electrones secundarios o electrones retrodispersados (SE y BSE)

---

que son detectados con dispositivos de medición. Los dispositivos envían la información a la computadora la cual procesa los datos obtenidos y finalmente como se muestra en la Figura 3.5, son interpretados en una escala de grises en una imagen denominada “micrografía”.

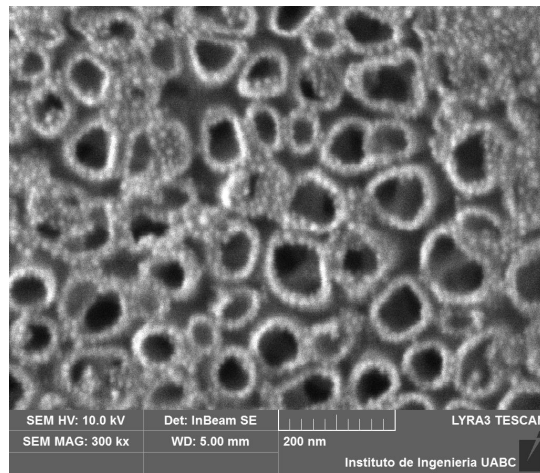


Figura 3.5: Micrografía de NT's de  $TiO_2$  con nanopartículas de Ag de 15nm.

Además del análisis morfológico, topográfico, como se muestra en la Figura 3.5 también se puede realizar análisis cualitativos elementales mediante Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS). Este tipo de análisis ofrece la información de los elementos presentes en un sustrato. En el caso de la Figura 3.6 se muestra que los NT's de  $TiO_2$  están formados por los elementos Ti y O. Además, el análisis EDS muestra de que los NT's contienen una película Au.

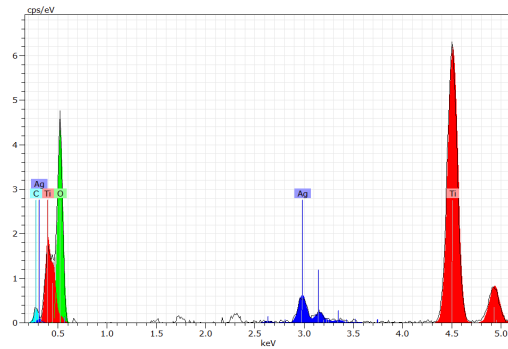


Figura 3.6: Análisis EDS sobre nanotubos con película delgada de Ag de 15nm.

El microscopio SEM también cuenta una columna iónica con una fuente de iones de Galio ( $Ga^+$ ), que los acelera hasta 30keV. La columna iónica se encuentra separada a 55°C de la electrónica. La columna de iones permite realizar de realizar cortes selectivos en el material. Como se muestra en la Figura 3.7 esta técnica fue utilizada para llevar acabo cortes transversales para observar la sección transversal y se determinó la longitud de los NT's de  $TiO_2$  y la distribución de las películas delgadas atreves de la muestra.

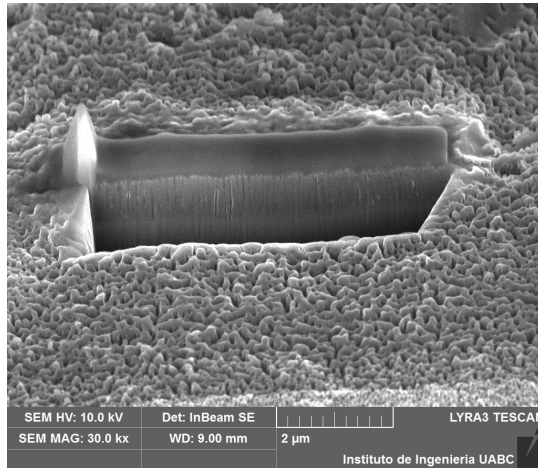


Figura 3.7: Micrografía de corte de FIB para determinar la longitud de los NTs de TiO<sub>2</sub>.

### 3.5. Espectroscopía por elipsometría (SE).

Esta técnica permite medir y analizar la interacción entre la luz y la materia, debido a un cambio en la polarización de la luz que se refleja o transmite sobre una película delgada. Es una técnica importante que permite determinar el índice de refracción ( $n$ ) y el coeficiente de extinción ( $k$ ) en función de la longitud de onda ( $\lambda$ ), así como el grosor de las películas delgadas, gracias a que la muestra analizada no requiere de una preparación previa y el análisis no daña la muestra.

La técnica de Espectroscopía Elipsométrica (SE), se utilizó como para el análisis del grosor de las películas delgadas de Au, Ag y Cu. El equipo utilizado fue el equipo M2000 de la marca Woolam (Figura 3.8).



Figura 3.8: Elipsómetro M2000 marca Woolam.

Los datos obtenidos en una medición realizada por SE, no son muy útiles por sí mismos, deben ser comparados con un modelo apropiado para poder extraer información relevante. El modelo es construido en base al material presente en cada una de las capas delgadas, iniciando por el sustrato, posteriormente la capa que se encuentra sobre el sustrato y así sucesivamente. Si se conoce perfectamente el material del sustrato y su grosor o bien sus constantes ópticas, es posible tabularlos y obtener un ajuste óptimo. Diferentes modelos de aproximación son aplicables dependiendo del tipo de material que se desea analizar, por ejemplo para metales: modelo Drude; para aislantes: Cauchy; para semiconductores, Tauc-Lorentz, Cauchy, B-Spline, Bruggemann's-Aproximación Media Efectiva (EMA) [51].

---

## 3.6. Espectroscopia RAMAN.

El análisis de muestras mediante esta técnica, se basa en hacer incidir un haz de luz monocromática con una frecuencia determinada sobre una muestra, analizando únicamente la luz dispersada por la muestra para poder determinar sus características moleculares.

En proporción, la mayor parte de la luz dispersada es de la misma frecuencia que la luz incidida, a este fenómeno se le conoce como dispersión Rayleigh, la cual no aporta información sobre la composición de la muestra analizada. Por otro lado, una pequeña porción de la luz es dispersada inelásticamente, es decir a frecuencias diferentes y que son características del material analizado e independiente de la frecuencia de luz incidente proporcionando información sobre la composición química y molecular de la muestra.

La variación de la frecuencia observada en RAMAN, equivale a variaciones de energía por parte de la luz dispersada. Es decir cuando un fotón con una energía determinada incide sobre una molécula, le transfiere energía suficiente para llevarla a un nivel más energético pero temporalmente, el cual abandona rápidamente para ocupar un nivel de energía permitido, emitiendo un fotón con frecuencia igual al salto energético realizado por la molécula.

La espectroscopia RAMAN fue aplicada para investigar el cambio de fase amorfa de los NT's atreves de los diferentes recocidos realizados y los efectos de las películas delgadas y NP's de Au, Ag y Cu . Como se muestra en la Figura 3.8 el equipo utilizado

---

para esta técnica fue RAMAN Perkin Elmer 400F con un láser infrarrojo de 785nm 250mW.

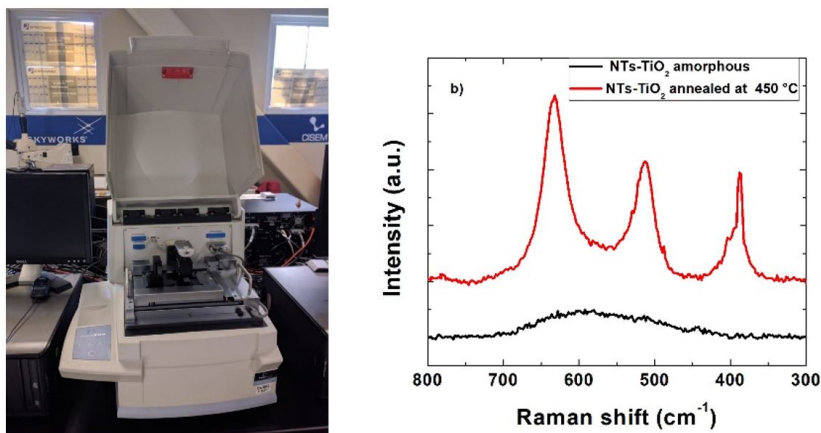


Figura 3.9: a) Equipo RAMAN Perkin Elmer 400F, b) Grafica RAMAN correspondiente a la fase anatasa de NTs de  $TiO_2$  después de ser recocido a  $450^\circ C$

### 3.7. Caracterización eléctrica (I-V).

El primer paso para la caracterización eléctrica de los materiales es la investigación de su conductividad para determinar su respuesta en polarización directa e inversa con el fin de conocer los mecanismos que controlan el transporte de corriente.

En nuestro caso, es importante conocer las características I-V bajo obscuridad, e iluminación UV, ya que esta última longitud de onda es la energía necesaria para exista una transición de un electrón de banda de valencia a banda de conducción, en los NT's con fase anatasa.

---

Las curvas I-V proporcionan información acerca de los portadores foto generados por la excitación igual o mayor a la energía de la banda prohibida del material bajo estudio. Además, las características I-V bajo iluminación UV aportan información para las aplicaciones de sensores.

El equipo utilizado para realizar la caracterización eléctrica fue un “Semiconductor Characterization System” marca Keithley 4200SCS (Figura 3.10).

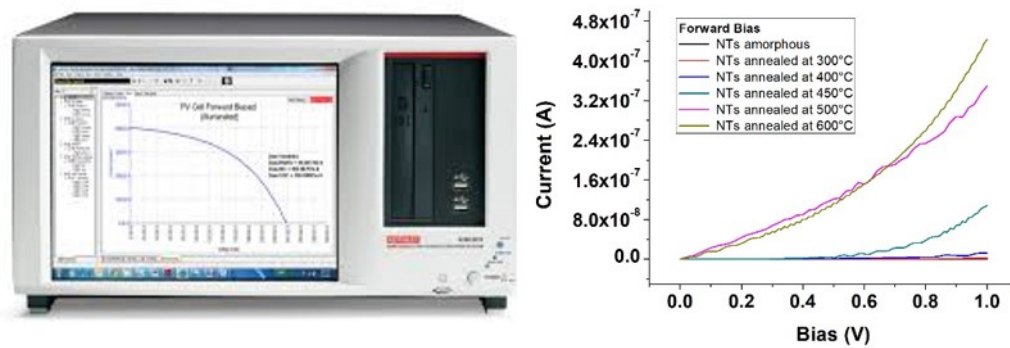


Figura 3.10: a) Equipo de caracterización eléctrica Keithley 4200SCS, b) Grafica I-V de NTs de  $TiO_2$  después de ser recocido a diferentes temperaturas.

---

## Capítulo 4

### Resultados y discusiones.

En la presente sección se muestran los resultados obtenidos a lo largo de la experimentación realizada. El orden de la experimentación fue la siguiente:

- 1) Caracterización general de los NT's de  $TiO_2$ .
- 2) Evolución de la fase de los NT's de  $TiO_2$  a lo largo de los diferentes recocidos. (300 – 600°C).
- 3) Deposito de películas delgadas metálicas.
- 4) Recocido en presencia de  $O_2$  para fomentar la formación de nanopartículas.
- 5) Recocido en vacío para fomentar la formación de nanopartículas.
- 6) Caracterización eléctrica de los NT's de  $TiO_2$ .

---

7) Respuestas a UV de NT's de  $TiO_2$  con fase anatasa y nanoparticulas de Au, Cu y Ag.

#### 4.1. Caracterización general de los NT's de $TiO_2$ .

En la 4.1 se muestra la representación esquemática de los NT's. El esquema representa los NT's que crecen sobre el sustrato de Ti que es sometido a anodización.

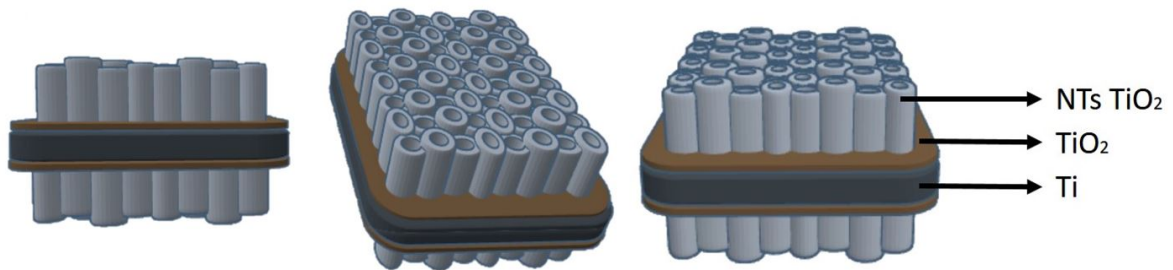


Figura 4.1: Esquema representativo de NT's  $TiO_2$ .

Como se muestra en las Figuras 4.2 y 4.3 la caracterización morfológica realizada mediante SEM, FIB y EDS de los NT's de  $TiO_2$  arrojaron longitudes de aproximadamente 700nm, con diámetros de 50nm, grosor de pared de 13nm y un espacio entre nanotubos de 20nm, además de que su composición química únicamente confirma la presencia del óxido de titanio.

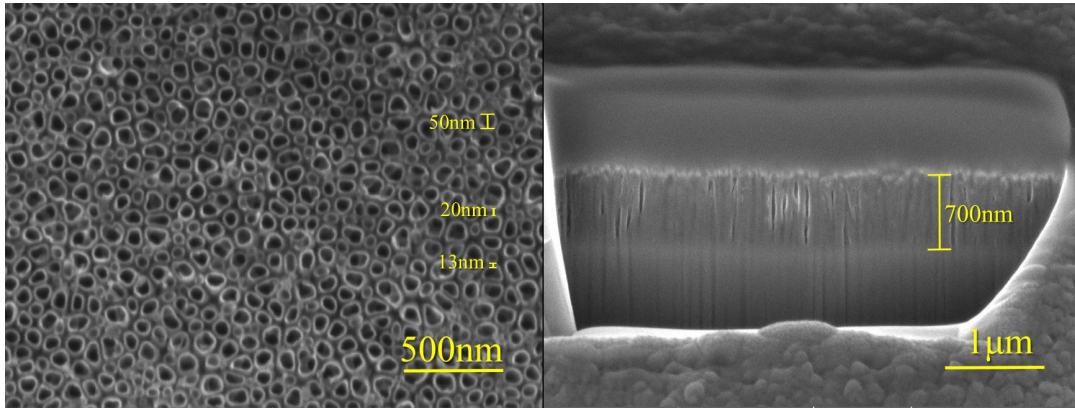


Figura 4.2: Imágenes de SEM de los NT's en fase amorfa obtenidos después de anodización.

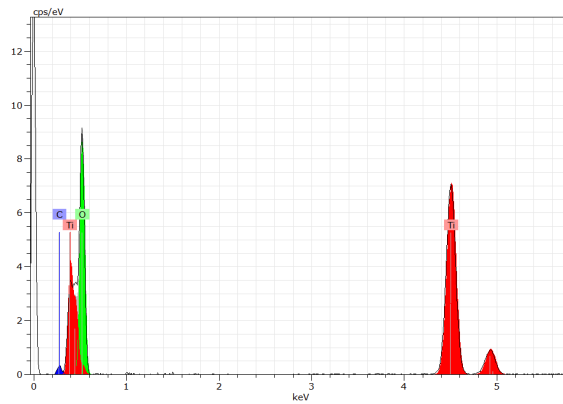


Figura 4.3: Composición química de los NT's después de anodización (Análisis EDS).

Para identificar la fase del material se utilizó caracterización mediante espectroscopia RAMAN. Como se muestra en la Figura 4.4, los espectros de dispersión RAMAN indican que los picos característicos de la fase rutilo se encuentran en 612, 447 y 344  $cm^{-1}$ , mientras que para anatasa en 399, 515, 639  $cm^{-1}$ .

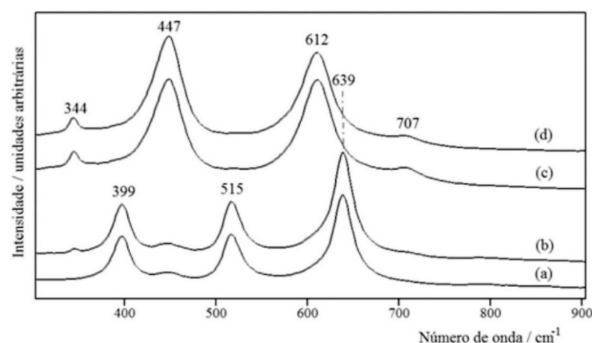


Figura 4.4: Espectros RAMAN correspondientes para la fase anatasa (a y b) y fase rutilo (c y d).

El análisis RAMAN realizado de los NT's de  $TiO_2$  obtenidos después de la anodización presentaba fase amorfa. Como se muestra en la Figura 4.5 a).

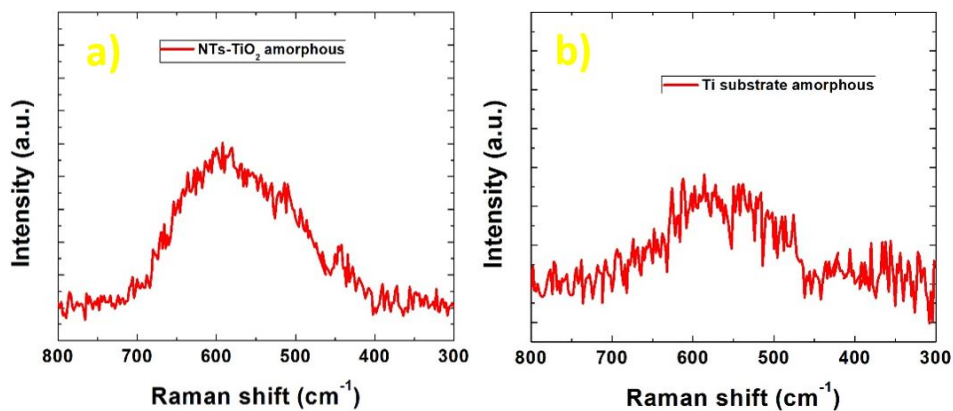


Figura 4.5: a) Fase amorfa de los NT's de  $TiO_2$  (RAMAN), b) Fase amorfa del sustrato de Ti sobre la cual están soportados los NT's de  $TiO_2$  (RAMAN).

Además el sustrato de Ti (muestra de control, Figura 4.5 b) donde están soportados los NT's de  $TiO_2$  muestra la presencia de un óxido nativo de baja intensidad en fase

---

amorfa.

En la Tabla 4.1 se muestran los resultados generales obtenidos de la caracterización de los NT's de  $TiO_2$ .

Caracterización	Datos obtenidos	Técnica
Longitud	700nm	SEM
Diámetro	50nm	SEM
Grosor Pared	13nm	SEM
Espacio entre NT's	20nm	SEM
Composición química	$TiO_2$	EDS
Fase cristalina	Amorfo	RAMAN

Cuadro 4.1: Resultados de la caracterización morfológica de los NT's de  $TiO_2$ .

## 4.2. Evolución de la fase de los NT's de $TiO_2$ a lo largo de los diferentes recocidos (300 – 600°C).

Después de la anodización química los NT's se encuentran en fase amorfa. Para poder aprovechar su propiedad de absorción cercano al ultravioleta, el material debe ser sometido a recocidos arriba de 300°C para formar la fase anatasa.

Los diferentes recocidos fueron a temperaturas de 300, 400, 450, 500 y 360°C con 2hr de recocido a presión ambiente en presencia de  $O_2$ , esto con el fin para observar los cambios de fase mediante espectroscopía RAMAN y estructurales mediante SEM y EDS.

De igual manera la muestra de control (sustrato de Ti) fue sometida los mismos procesos de recocido que los NT's, para conocer si existen cambios de fase que puedan

---

provocar cambios en las propiedades optoelectrónicas y eléctricas del material atribuidos al mismo.

#### **4.2.1. Recocido de NT's y muestra control a 300°C, 2hr, $O_2$ .**

El recocido de los NT's y la muestra de control fueron sometidos a las siguientes condiciones: 300°C, durante 2 horas a presión ambiente con presencia de  $O_2$ .

Para el caso de los NT's en base a los análisis obtenidos vía SEM y EDS [Figura 4.7 a) y b)] no se observa ningún cambio estructural ni rompimiento o desprendimiento de NT's debido al estrés provocado por la exposición a temperatura. Además los análisis RAMAN [Figura 4.6 a)] permiten identificar que no hubo un cambio de fase ya que esta se mantiene amorfa.

La exposición de la muestra de control a estas condiciones como se observa en los análisis RAMAN [Figura 4.6 b)] la fase se mantiene de manera amorfa. Además de que en los análisis realizados vía SEM y EDS [Figura 4.7 c) y d)] no se observa ningún cambio morfológico.

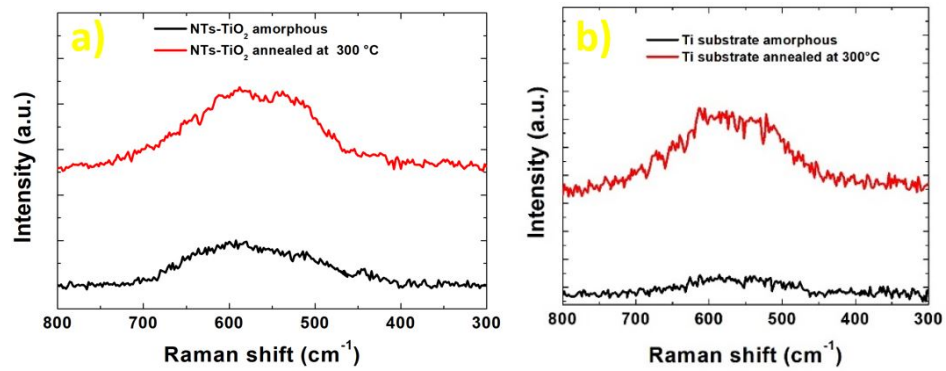


Figura 4.6: a) Recocido de NT's. b) Recocido de muestra de control. Condiciones: 300°C, 2 horas,  $O_2$ .

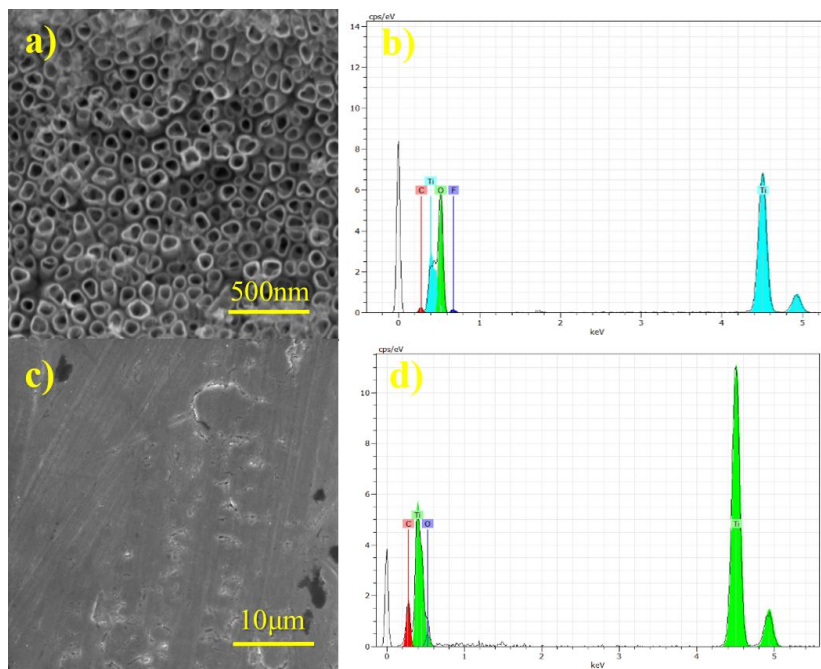


Figura 4.7: a) Análisis SEM de NT's, b) Análisis EDS de NT's de  $TiO_2$ , c) Análisis SEM de muestra control, d) Análisis EDS de muestra control. Condiciones: 300°C, 2hr,  $O_2$ .

#### 4.2.2. Recocido de NT's y muestra control a 400°C, 2hr, O<sub>2</sub>.

El recocido de los NT's y la muestra de control fueron sometidos a las siguientes condiciones: 400°C, durante 2 horas a presión ambiente con presencia de O<sub>2</sub>.

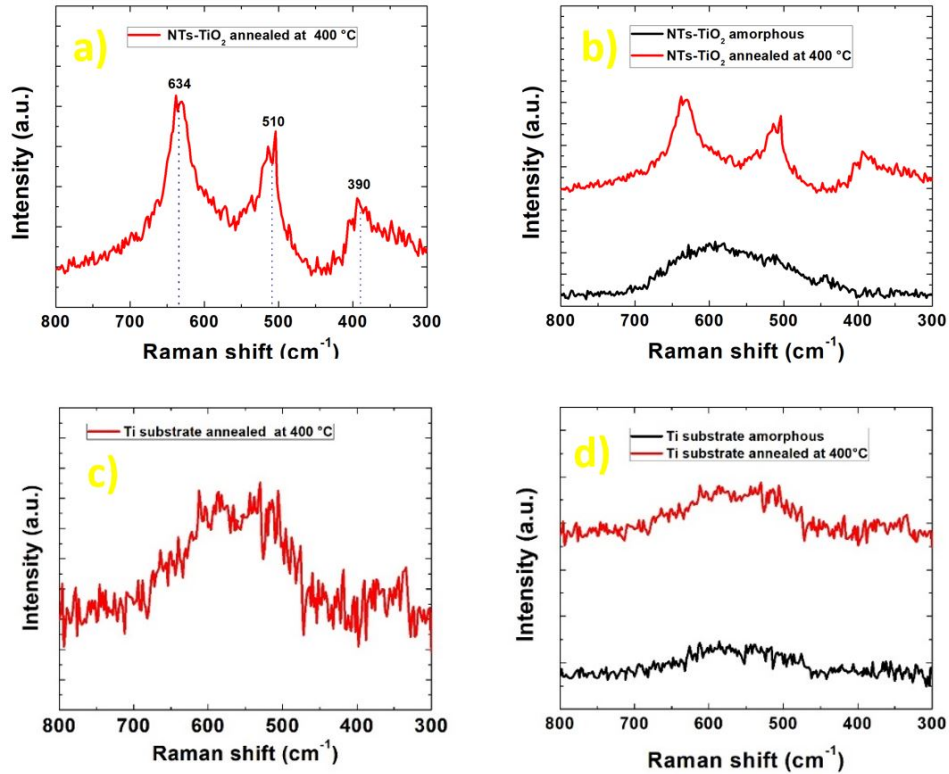


Figura 4.8: a) Recocido de NT's, b) Comparación del cambio de fase en NT's, c) Recocido de muestra de control, d) Comparación de cambio en muestra de control después de recocido. Análisis RAMAN condiciones: 400°C, 2hr, O<sub>2</sub>.

En la Figura 4.8 a) y b) en los análisis RAMAN se observa que se presentan cambios evidentes en la fase de los NT's, con picos del espectro en los rangos de 380, 540, 650 cm<sup>-1</sup> los cuales pueden asociarse a una fase anatasa no estable, ya que presentan desfaseamiento

---

de la fase anatasa ( $399, 515, 639 \text{ cm}^{-1}$ ). Además no se observaron cambios estructurales, ni rompimiento o desprendimiento de NT's como se observa en las imágenes de SEM [Figura 4.9 a) y b)].

Para el caso de la muestra de control en los análisis RAMAN [Figura 4.8 c) y d)] no se observa ningún cambio de fase, además en los análisis realizados vía SEM y EDS [Figura 4.9 c) y d)] no se observa ningún cambio morfológico.

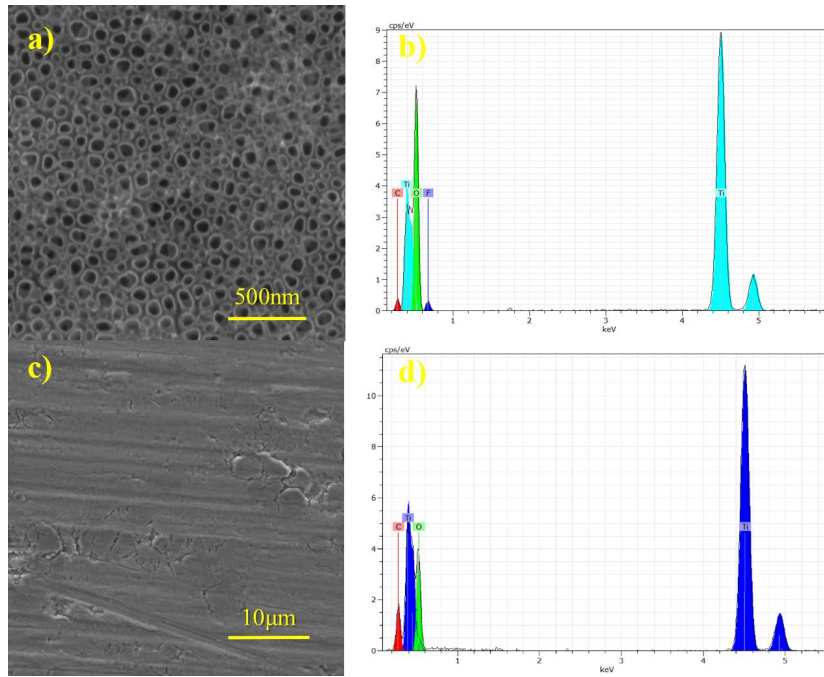


Figura 4.9: a) Recocido de NT's, b) Comparación del cambio de fase en NT's, c) Recocido de muestra de control, c) Comparación de cambio en muestra de control después de recocido. Análisis RAMAN:  $400^{\circ}\text{C}$ , 2hr,  $O_2$ .

### 4.2.3. Recocido de NT's y muestra control a 500°C, 2hr, O<sub>2</sub>.

El recocido de los NT's y la muestra de control fueron sometidos a las siguientes condiciones: 500°C, durante 2 horas a presión ambiente con presencia de O<sub>2</sub>.

En la Figura 4.10 se observa que se presentan cambios evidentes en la fase del material, con picos en los rangos de 399, 520, 640 cm<sup>-1</sup>, los cuales se asemejan más a la fase estable de la fase anatasa. Además como se observa en la Figura 4.11 a) y b) la exposición a esta temperatura no provocó cambios morfológicos.

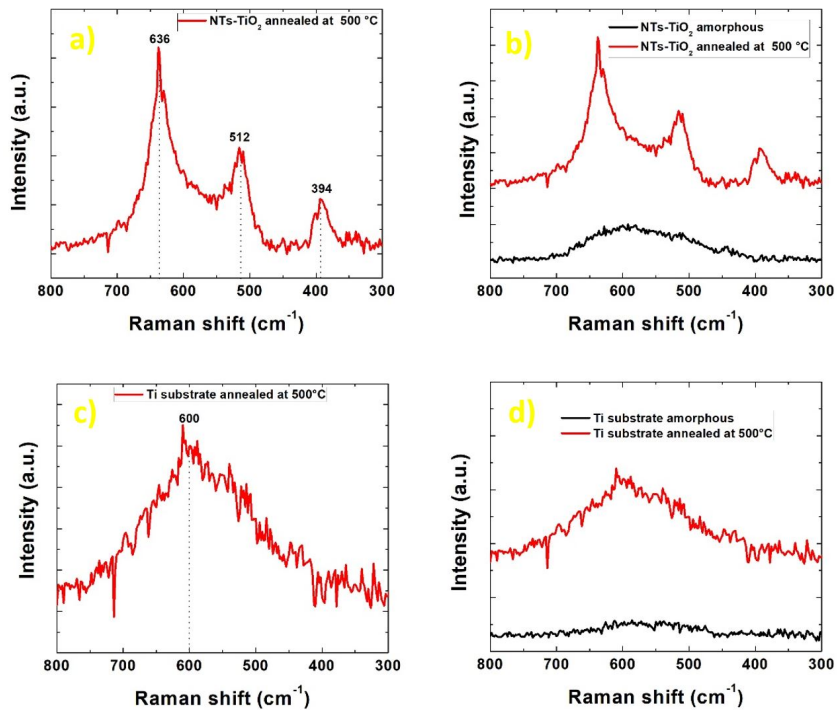


Figura 4.10: a) Recocido de NT's, b) Comparación del cambio de fase en NT's, c) Recocido de muestra de control, d) comparación de cambio en muestra de control después de recocido. Análisis RAMAN: 500°C, 2hr, O<sub>2</sub>.

---

Para el caso de la muestra de control en los análisis RAMAN [Figura 4.10 c) y d)] se observa cambios en la fase del material con la presencia de un pico a  $600\text{ cm}^{-1}$ , además en los análisis realizados vía SEM y EDS [Figura 4.11 c) y d)] se observan grietas en el material las cuales podrían estar relacionados al estrés sometido debido a la alta temperatura y el tiempo de exposición prolongado.

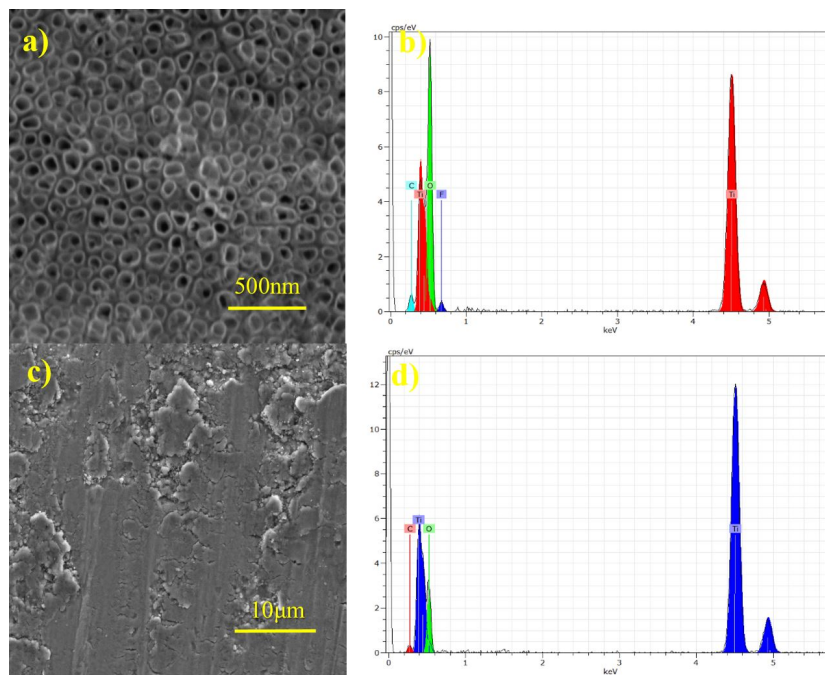


Figura 4.11: a) Imagen SEM NT's, b) Análisis EDS NT's, c) Imagen SEM muestra de control, d) Análisis EDS muestra de control. Condiciones  $500^{\circ}\text{C}$ , 2hr,  $\text{O}_2$ .

#### 4.2.4. Recocido de NT's y muestra control a $600^{\circ}\text{C}$ , 2hr, $\text{O}_2$ .

El recocido de los NT's y la muestra de control fueron sometidos a las siguientes condiciones:  $600^{\circ}\text{C}$ , durante 2 horas a presión ambiente con presencia de  $\text{O}_2$ .

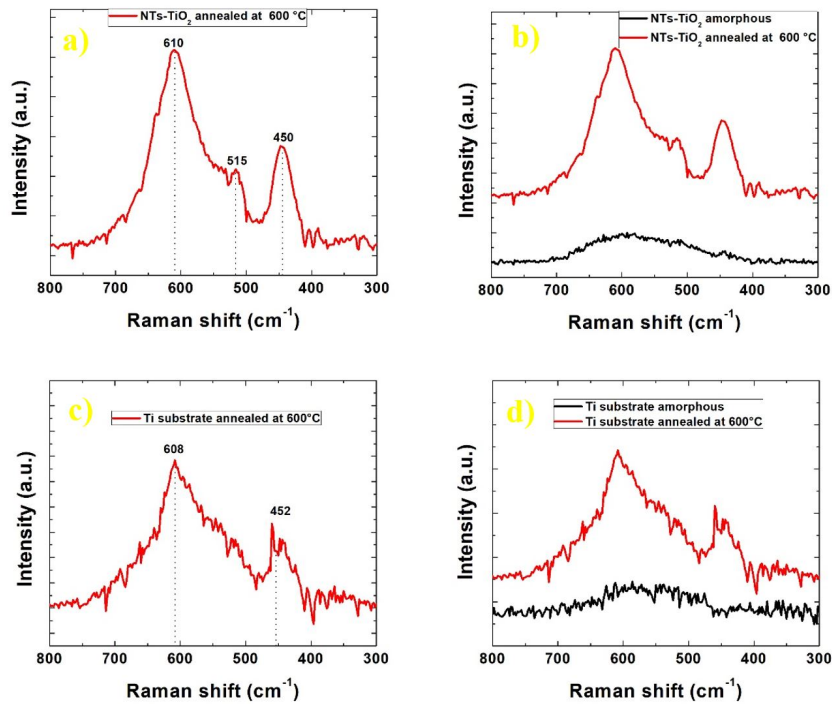


Figura 4.12: a) Recocido de NT's, b) Comparación del cambio de fase en NT's, c) Recocido de muestra de control, d) comparación de cambio en muestra de control después de recocido. Análisis RAMAN: 600°C, 2hr,  $O_2$ .

En la Figura 4.12 a) y b) se observa que se presentan cambios evidentes en la fase del material, con picos en los rangos de 430, 610, 1050  $cm^{-1}$ , los cuales ya no corresponden a una fase anatasa y podrían asociarse a una fase no estable de la fase rutilo. Además el estrés en el material es evidente ya que a esta temperatura y tiempo de exposición se generaron pequeños cambios estructurales grietas entre los NT's como se observa en la Figura 4.13 a).

La muestra de control a estas condiciones como se observa en los análisis RAMAN,

---

[Figura 4.12 c) y d)] se observa la presencia del crecimiento de óxido con una fase no estable de la fase rutilo. Los análisis realizados vía SEM y EDS [Figura 4.13 c) y d)] al igual que la exposición del material a 500°C, se observan grietas en el material.

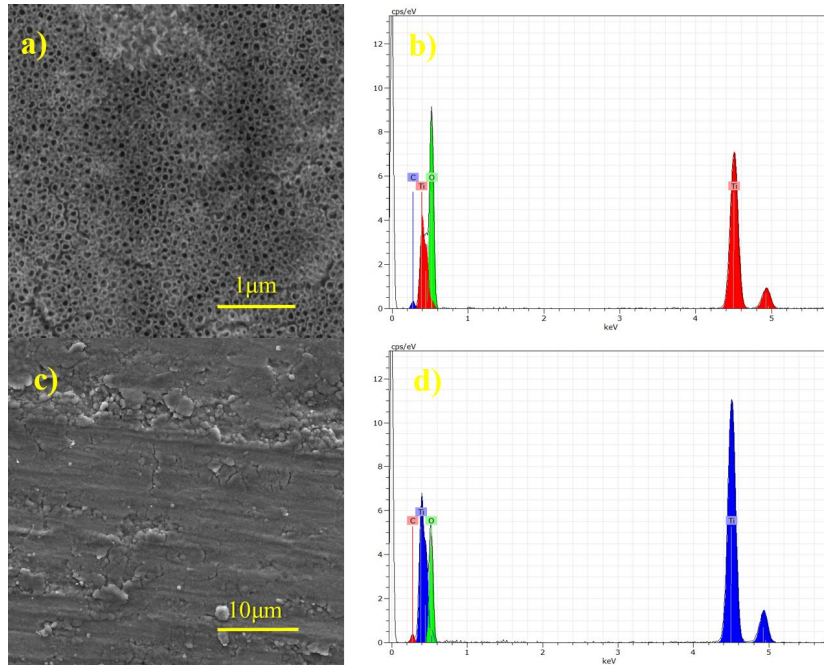


Figura 4.13: a) Imagen SEM NT's, b) Análisis EDS NT's, c) Imagen SEM muestra de control, d) Análisis EDS muestra de control. Condiciones 600°C, 2hr, O<sub>2</sub>.

En base a lo observado a partir de los 500°C crecimiento de óxido con inicios de fase rutilo la muestra de control la cual podrían interferir contribuyendo de una manera no deseada en las propiedades del material.

#### 4.2.5. Fase anatasa estable.

La presencia de grietas en la muestra de control bajo el recocido de 500°C y la fase no estable de anatasa presenciada a 400°C hizo que se buscara un punto intermedio para no llegar a estresar el material, por lo que se realizó una prueba bajo las siguientes condiciones: 450°C, durante 2 horas a presión ambiente con presencia de  $O_2$ .

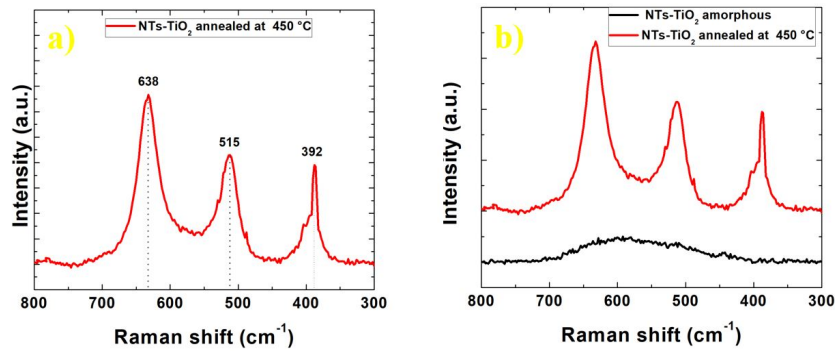


Figura 4.14: a) Recocido de NTs: 450°C por 2 horas en presencia de  $O_2$  . b) Comparación del cambio de fase en nanotubos  $TiO_2$ (análisis RAMAN).

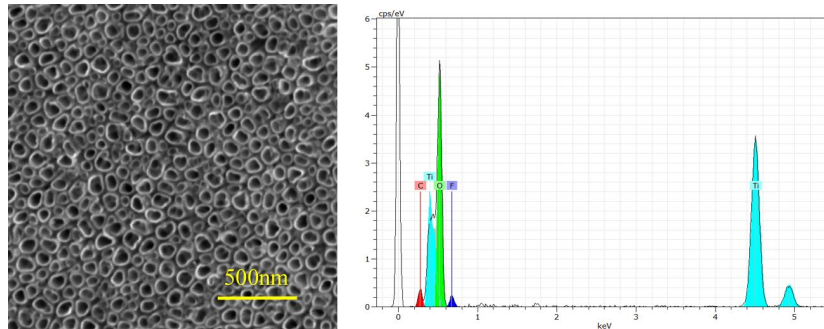


Figura 4.15: Imagen SEM, Análisis EDS de NT's de  $TiO_2$  en condiciones: 450°C por 2 horas en presencia de  $O_2$

---

Como se observa en la Figura 4.14 bajo estas condiciones se encontró una fase estable de anatasa con picos en los rangos de 399, 520, 640  $cm^{-1}$ , los cuales corresponden exactamente con la fase deseada de rutilo, además de que en los análisis EDS y SEM (Figura 4.15) no se encontró estrés físico o daños en el área superficial del material.

#### 4.2.6. Respuestas de la fase de los NT's de $TiO_2$ a las diferentes temperaturas expuestas.

En la Figura 4.16 se pueden observar las diferentes respuestas en fase de los NT's a las temperaturas trabajadas.

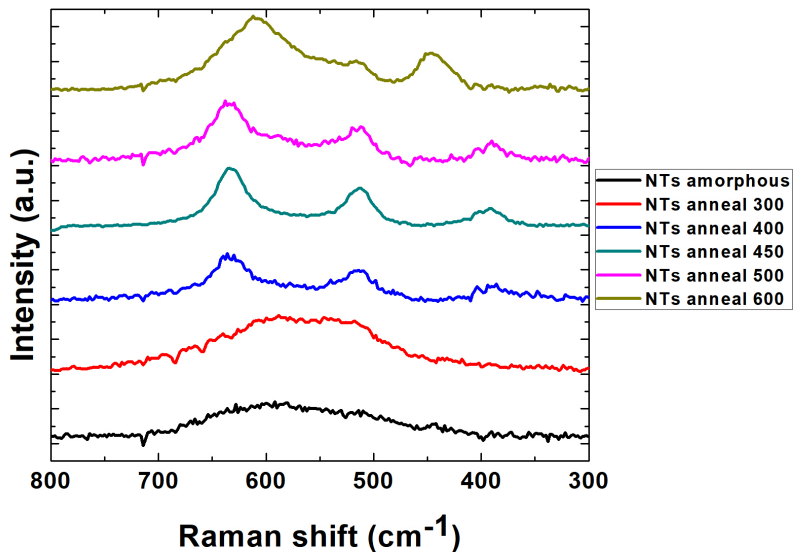


Figura 4.16: Respuestas de fase del material NT's de  $TiO_2$  a diferentes temperaturas.

---

Se encontró que la fase anatasa comienza a formarse a partir de los 400°C y la fase estable se fue encontrada a 450°C.

#### 4.2.7. Respuestas de la fase de la muestra de control a las diferentes temperaturas expuestas.

En la Figura 4.17 se pueden observar las diferentes respuestas en fase de la muestra de control a las temperaturas trabajadas.

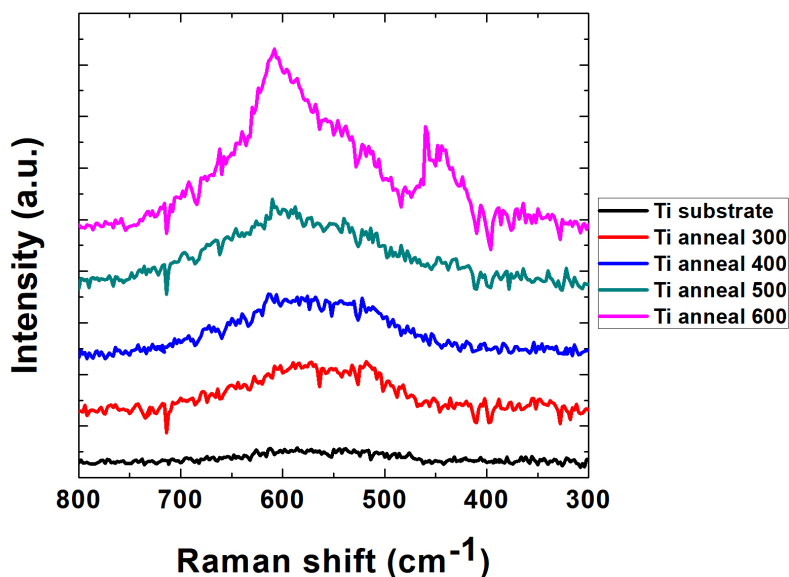


Figura 4.17: Respuestas en fase de la muestra de control a diferentes temperaturas.

A partir de 300°C se observa el crecimiento de una capa amorfa de óxido debida a las condiciones en las que se trabajan con presencia de  $O_2$ . Los indicios de crecimiento

---

de óxido en la muestra de control se esperan debido a las condiciones oxidantes del ambiente, sin embargo esta capa de óxido no presenta alguna fase estable ni en rutilo ni en anatasa que pudieran contribuir o proporcionar un cambio en las propiedades eléctricas del material.

### **4.3. Deposito de películas delgadas.**

Una vez que se obtiene una fase estable de la fase anatasa (NT's sometidos a 450°C), se realizo el depósito de películas delgadas de diferentes materiales Au, Ag y Cu, en el rango de 5 a 20nm sobre los NT's en fase anatasa. Los depósitos fueron llevados a cabo mediante evaporación térmica.

Las películas delgadas serán la base para la formación de NP's, las cuales serán formadas mediante un segundo recocido. Esto con el fin de contribuir a una mejora en la respuesta eléctrica ya que las películas delgadas basadas en estos materiales altamente conductivas contribuirán a la generación de portadores en el material NT's de  $TiO_2$ .

A continuación se muestran los diferentes depósitos realizados sobre los NT's de  $TiO_2$ .

#### **4.3.1. Depósito de Au sobre nanotubos de $TiO_2$ .**

Se realizó el depósito de una película delgada de Au mediante el método de evaporación térmica. El grosor de la película delgada fue corroborado mediante elipsometría los resultados se observan en la Figura 4.18.

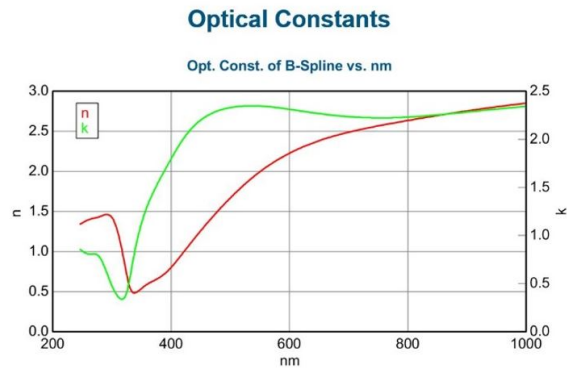
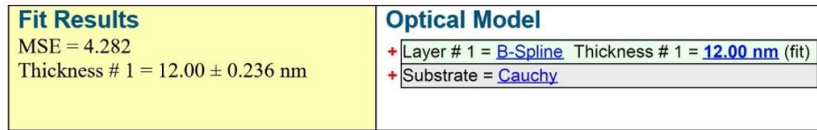


Figura 4.18: Análisis de elipsometría para comprobar el grosor de la película delgada depositada de Au 12nm.

La película delgada obtenida fue de aproximadamente 12nm (Figura 4.18). Posteriormente se recurrió a su análisis RAMAN para analizar el comportamiento de la fase después del depósito de la película delgada. En la Figura 19 se observan los análisis obtenidos vía RAMAN, donde la fase anatasa no se pierde además de que la intensidad del espectro disminuye ligeramente en el caso de las muestras de Au. Aunado a esto se puede observar que aparece un efecto asociado a la capa delgada aproximadamente a  $300\text{cm}^{-1}$ . Este efecto se podría atribuir a un efecto plasmonico de las NP's generadas en la superficie, este tema de estudio no fue abordado en esta tesis y se sugiere como tema de estudio posterior.

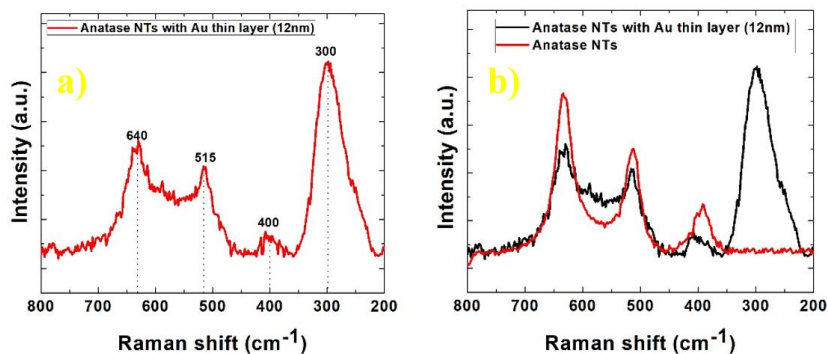


Figura 4.19: Análisis RAMAN de la película delgada de Au (12nm) depositada sobre NT's  $TiO_2$  con fase anatasa.

Como se observa en la Figura 4.20, mediante los análisis SEM se observa que la película delgada de Au no se comporta de manera homogénea, el tamaño de 12nm de grosor de la película delgada además de la rugosidad de la superficie de los NT's propiciaron que se formaran NP's en bajas densidades. Los análisis EDS, permitieron corroborar la presencia del Au a lo largo de la superficie de los NT's.

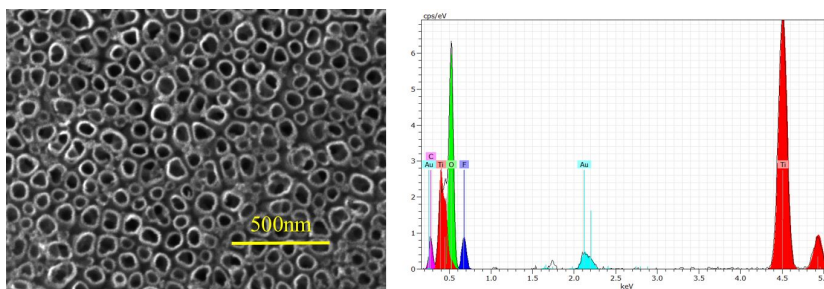


Figura 4.20: Análisis morfológico de la película delgada de Au (12nm) sobre NT's de  $TiO_2$  (Análisis SEM, EDS).

### 4.3.2. Depósito de Cu sobre nanotubos de $TiO_2$ .

Se realizó el depósito de una película delgada de Cu mediante el método de evaporación térmica. El grosor de la película delgada fue corroborado mediante elipsometría los resultados se observan en la Figura 4.21.

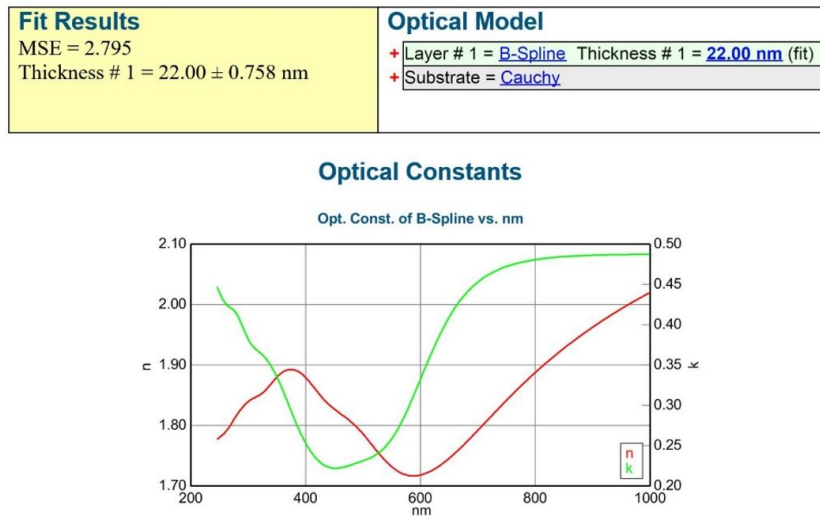


Figura 4.21: Análisis de elipsometría para comprobar el grosor de la película delgada depositada de Cu 22nm.

La película delgada obtenida fue de aproximadamente 22nm (Figura 22). Posteriormente se recurrió a su análisis RAMAN para analizar el comportamiento de la fase después del depósito de la película delgada. En la Figura 4.22 se observa que la intensidad de los espectros RAMAN permanece casi constante, se puede observar pequeñas variaciones en la intensidad de los espectros pero no se presentan deformaciones ni cambios de fase en el material.

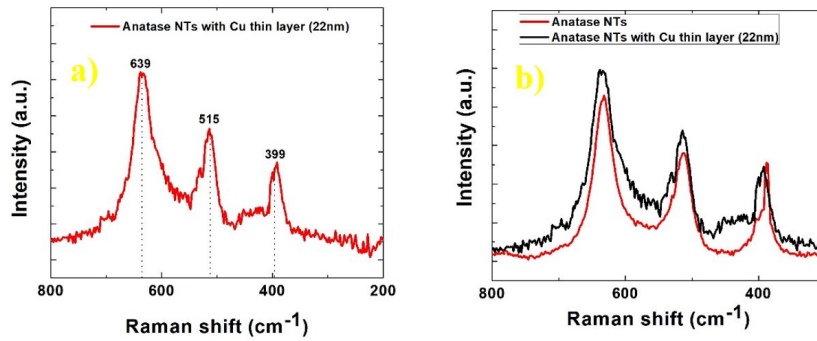


Figura 4.22: Análisis RAMAN de la película delgada de Cu (22nm) depositada sobre NT's  $TiO_2$  con fase anatasa.

Como se observa en la Figura 4.23, los análisis de SEM realizados arrojaron que este material por su alta densidad se comporta como capa delgada homogénea a lo largo de la superficie de los NT's por lo que no se observó formación de NP's en la superficie rugosa del material. Además los análisis EDS, permitieron corroborar la presencia del Cu a lo largo de la superficie de los NT's.

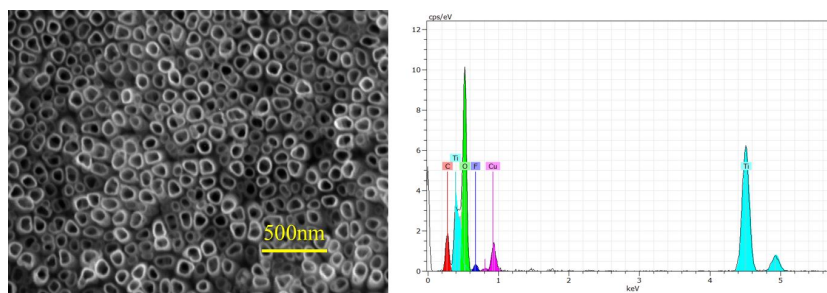


Figura 4.23: Análisis morfológico de la película delgada de Cu (22nm) sobre NT's de  $TiO_2$  (Análisis SEM, EDS).

### 4.3.3. Depósito de Ag sobre nanotubos de $TiO_2$ .

Se realizó el depósito de una película delgada de Ag mediante el método de evaporación térmica. El grosor de la película delgada fue corroborado mediante elipsometría los resultados se observan en la Figura 4.24.

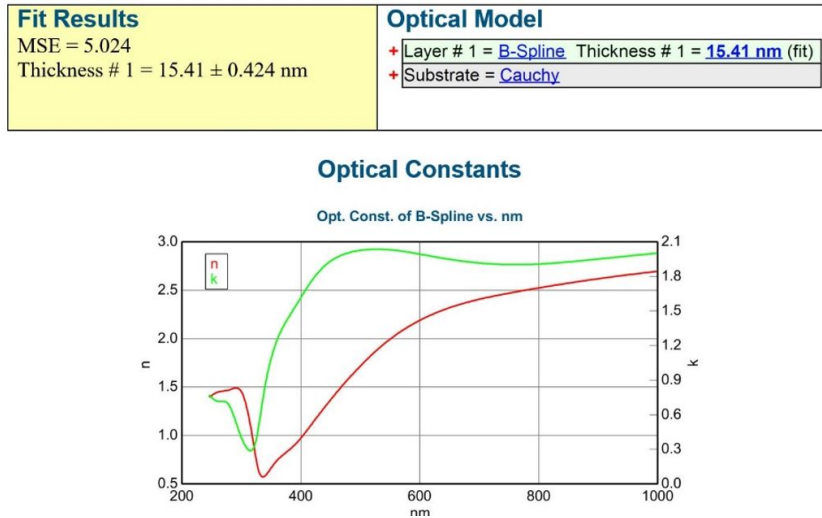


Figura 4.24: Análisis elipsométría para comprobar grosor de la película delgada depositada.

La película delgada obtenida fue de aproximadamente 15nm (Figura 4.24). Posteriormente se recurrió a su análisis RAMAN para analizar el comportamiento de la fase después del depósito de la película delgada. En la Figura 4.25 se observan los análisis obtenidos vía RAMAN, donde la deposición de la película de Ag conduce a cambios en la intensidad y la forma del espectro RAMAN.

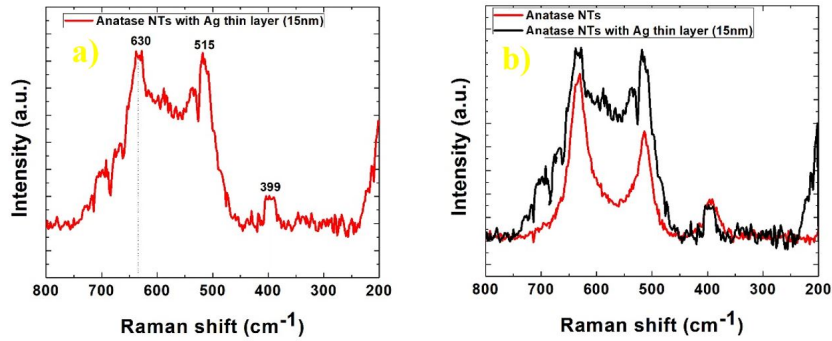


Figura 4.25: Análisis RAMAN de la película delgada de Ag (15nm) depositada sobre NT's  $TiO_2$  con fase anatasa.

Como se observa en la Figura figu26, mediante los análisis SEM se observa que la película delgada de Ag no se comporta de manera homogénea, el tamaño de 15nm de grosor de la película delgada además de la rugosidad de la superficie de los NT's propiciaron que se formaran NP's en bajas densidades. Los análisis EDS, permitieron corroborar la presencia del Ag a lo largo de la superficie de los NT's.

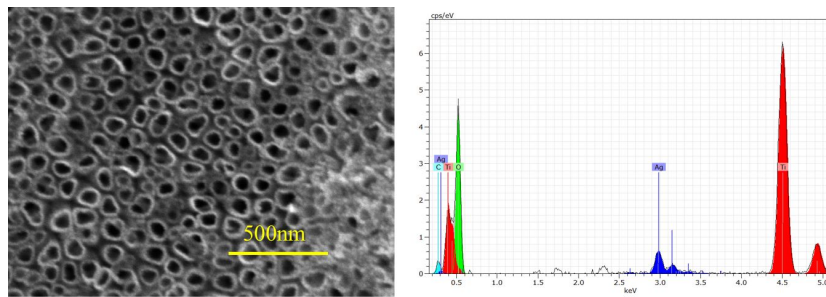


Figura 4.26: Análisis morfológico de la película delgada de Ag (15nm) sobre NT's de  $TiO_2$  ( Análisis SEM, EDS).

---

#### 4.4. Recocido en presencia de $O_2$ para fomentar la formación de nanopartículas.

Una vez que se depositaron las películas delgadas, se buscó la formación de NP's sobre los NT's, mediante un segundo recocido con el fin de exponer y propiciar que las capas delgadas aglomeren y esto propicie la formación de NP's.

En base a los experimentos anteriores las condiciones de recocido seleccionadas para no alterar la fase anatasa y fomentar la formación de NP's fueron las siguientes: temperatura de  $450^\circ\text{C}$  por tiempos no mayores a 1hr de recocido a presión ambiente en presencia de  $O_2$ . Como los experimentos son realizados en presencia de  $O_2$  se buscó exponer el material a no más de 1hr para evitar el crecimiento de algún óxido que pueda alterar la fase anatasa y que pudiera contribuir a algún cambio en las propiedades eléctricas.

Aunado a esto, para determinar las mejores condiciones de recocido se llevaron a cabo diferentes recocidos, se buscó exponer el material a tiempos cortos de 15, 30, 45 y 60 minutos para conocer el efecto en las películas delgadas y para evitar el crecimiento de algún óxido que pueda alterar la fase anatasa que pudiera determinar algún cambio en las propiedades eléctricas.

Finalmente, una vez que se realizó el segundo recocido y se comprobó mediante análisis RAMAN que la fase anatasa se mantuviera estable en el material, además de que se analizó la morfología del material mediante SEM para observar el cambio en las

---

películas delgadas.

#### **4.4.1. Recocidos sobre la película delgada de Au para fomentar la formación de nanopartículas.**

Para formar NP's de Au, las muestras con películas metálicas se recocieron a 450°C durante tiempos entre 15 y 60 minutos con pasos de 15 minutos. Como se muestra en la [Figura 4.27 a)] al hacer la comparación de los espectros RAMAN después de diferentes recocidos el recocido de 30 minutos se alcanza la máxima intensidad en señal y define el espectro RAMAN correspondiente a la fase anatasa (399, 515, 639  $cm^{-1}$ ), esto podría estar relacionado con el tamaño de las NP's formadas y su distribución espacial sobre la superficie y a lo largo de lo NT's.

Los análisis SEM permitieron estudiar los cambios en la morfología. Como se observa en la Figura 4.28 se puede observar que la temperatura y el tiempo al que fue sometido el material fomentó el cambio de película delgada a NP's. Los diferentes recocidos fomentaron la formación de altas densidades de NP's a lo largo de los NT's.

El tamaño de partícula correspondía aproximadamente al grosor de la película delgada depositada. Las NP's formadas se encontraban en el rango de aproximadamente 12-15nm.

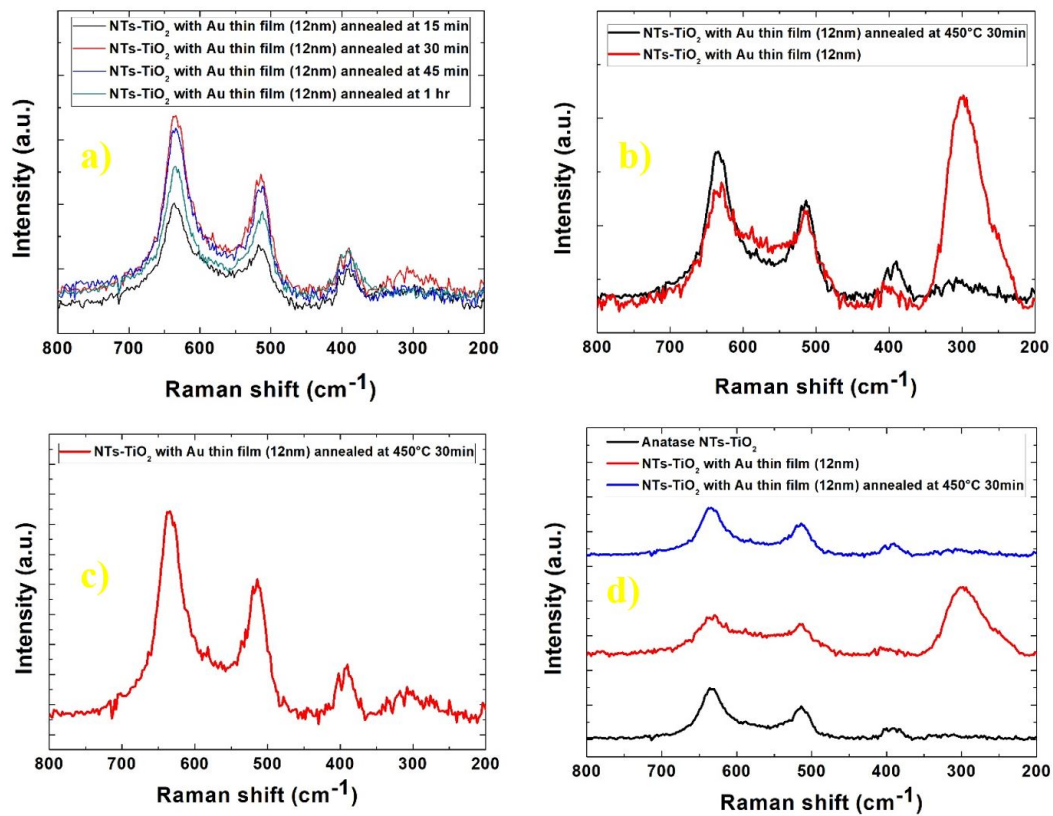


Figura 4.27: Evolución de la fase anatasa de los NT's de  $TiO_2$  con NP's de Au a lo largo de los diferentes recocidos (RAMAN).

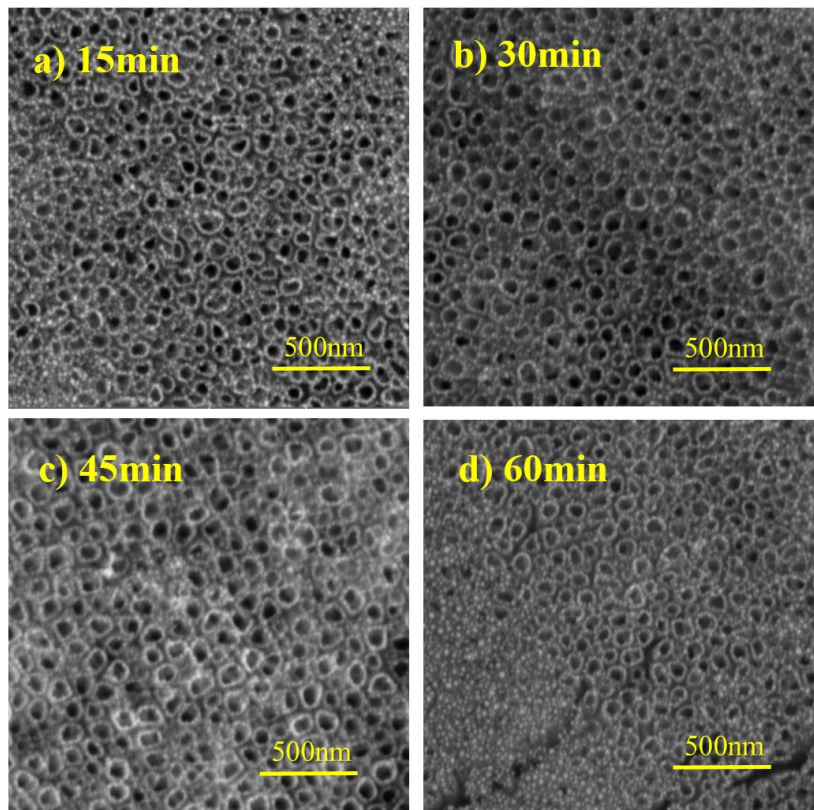


Figura 4.28: Análisis SEM del efecto de recocidos en la película delgada de Au sobre NT's de  $TiO_2$  a)15minutos b)30min c) 45min d) 60min (análisis SEM).

#### 4.4.2. Difusión de las nano partículas de Au a lo largo de las paredes de los nanotubos de $TiO_2$ .

Se llevaron a cabo cortes de secciones transversales mediante FIB y análisis EDS de los NT's de  $TiO_2$  con NP's de Au después del recocido de 30min para conocer hasta que profundidad difundieron las NP's a lo largo de los NT's.

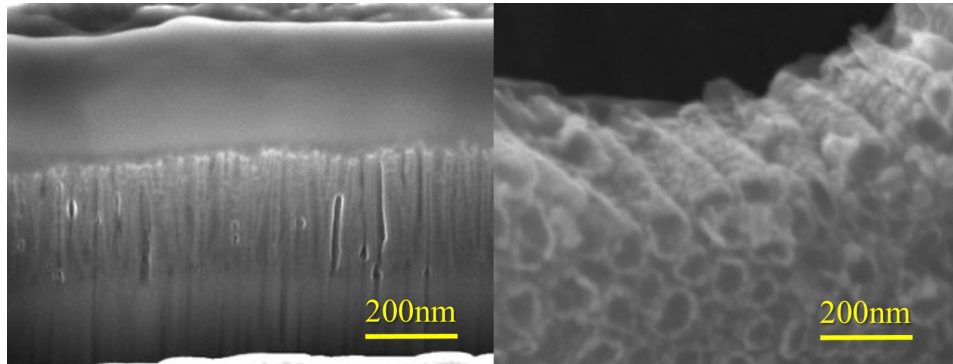
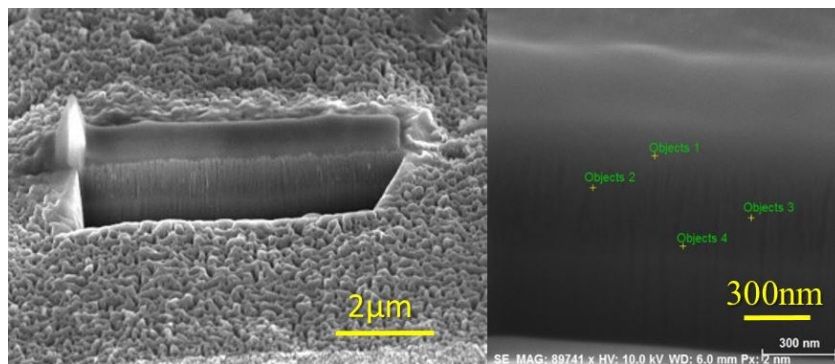


Figura 4.29: Sección transversal NT's con película delgada de Au 12nm después de recocido a 450°C por 30 min.



Mass percent (%)

Spectrum	C	O	Si	Ti	Au	Ga
Objects 1	15.09	49.09	31.34	19.73	18.99	2.04
Objects 2	10.12	40.93	22.49	29.53	9.84	0.80
Objects 3	5.06	35.87	9.20	34.06	3.45	0.36
Objects 4	-	13.05	2.53	58.10	0.65	1.43

Figura 4.30: Análisis EDS a lo largo de la sección transversal de NT's con película delgada de Au 12nm después de recocido a 450°C por 30 min.

---

La difusión del material a lo largo de los NTs es importante ya que se pretende conocer si el efecto eléctrico es debido a los portadores a lo largo de todo el material y no únicamente superficial. Como se observa en la Figura 4.29 y 4.30 el análisis EDS permitió observar que las NP's difundieron hasta un 75 % aproximadamente 525nm de la longitud de los NT's.

Los efectos en los cambios de de intensidad de los espectros RAMAN podrían estar relacionados con el espaciamiento entre las NP's y la difusión de las mismas hacia el fondo de los NT's los cuales se ven favorecidos por el recocido de 30min.

#### **4.4.3. Recocidos sobre la película delgada de Cu para fomentar la formación de nanopartículas.**

Para formar NP's de Cu, las muestras con películas metálicas se recocieron a 450°C durante tiempos entre 15 y 60 minutos con pasos de 15 minutos. Como se muestra en la [Figura 4.27 a)] al hacer la comparación de los espectros RAMAN después de diferentes recocidos el recocido de 30 minutos se alcanza la máxima intensidad en señal y define el espectro RAMAN correspondiente a la fase anatasa (399, 515, 639  $cm^{-1}$ ), esto podría estar relacionado con el tamaño de las NP's formadas y su distribución espacial sobre la superficie y a lo largo de lo NT's.

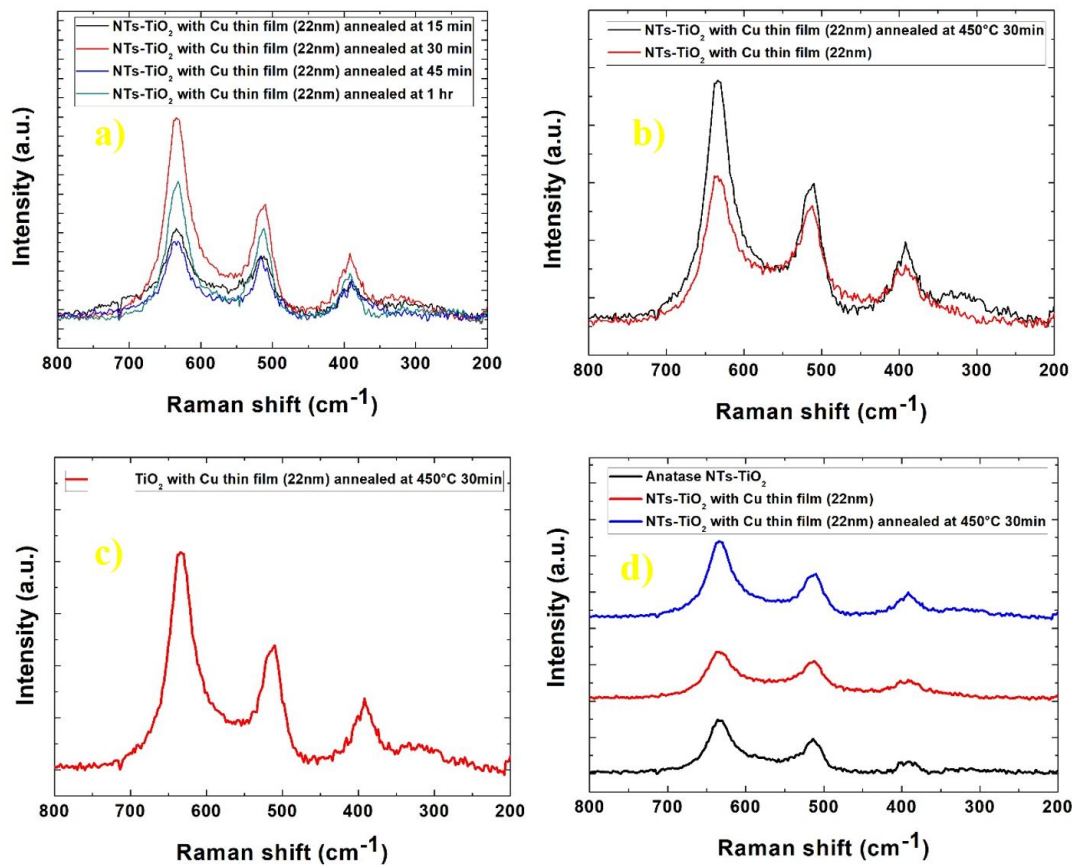


Figura 4.31: Evolución de la fase anatasa de los NT's de  $TiO_2$  con NP's de Cu a lo largo de los diferentes recocidos (RAMAN).

Los análisis SEM permitieron estudiar los cambios en la morfología. Como se observa en la Figura 4.32 se puede observar que la temperatura y el tiempo al que fue sometido el material fomentó el cambio de película delgada a NP's. Los diferentes recocidos fomentaron la formación de altas densidades de NP's a lo largo de los NT's.

El tamaño de partícula correspondía aproximadamente al grosor de la película delgada depositada. Las NP's formadas se encontraban en el rango de aproximadamente

---

12-15nm.

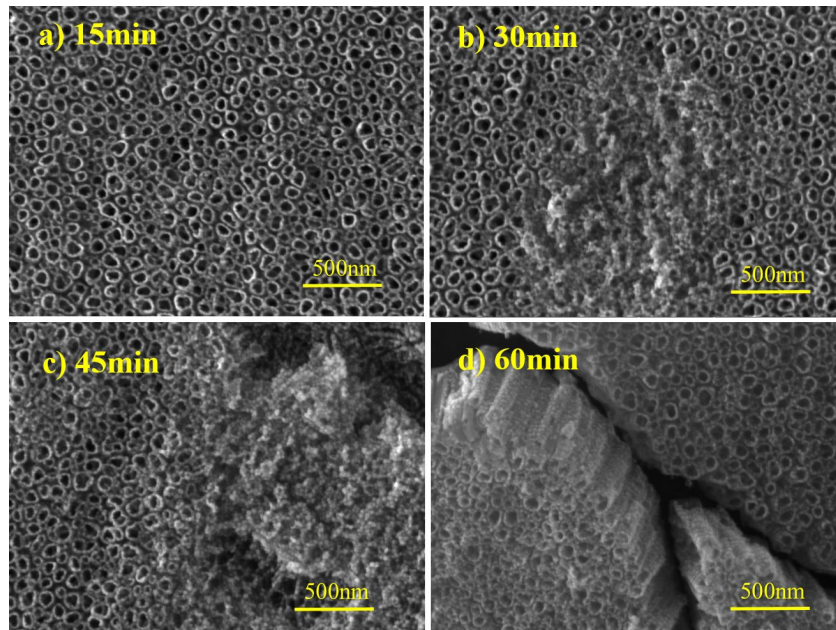


Figura 4.32: Efecto de recocidos en la película delgada de Cu sobre NT's de  $TiO_2$   
a)15minutos b)30min c) 45min d) 60min (análisis SEM).

#### 4.4.4. Difusión de las nano partículas de Cu a lo largo de las paredes de los nanotubos de $TiO_2$ .

Se llevaron a cabo cortes de secciones transversales mediante FIB y análisis EDS de los NT's de  $TiO_2$  con NP's de Cu después del recocido de 30min para conocer hasta que profundidad difundieron las NP's a lo largo de los NT's.

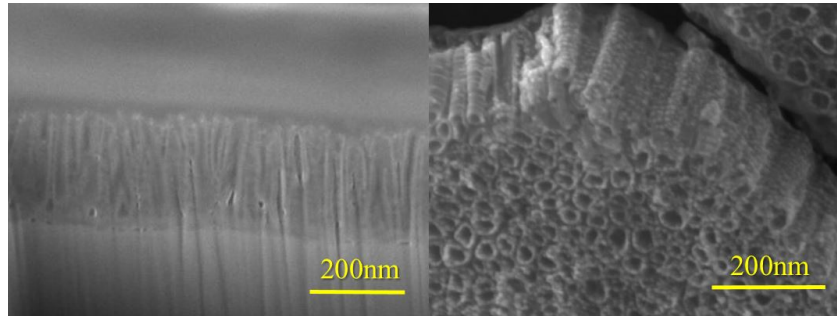
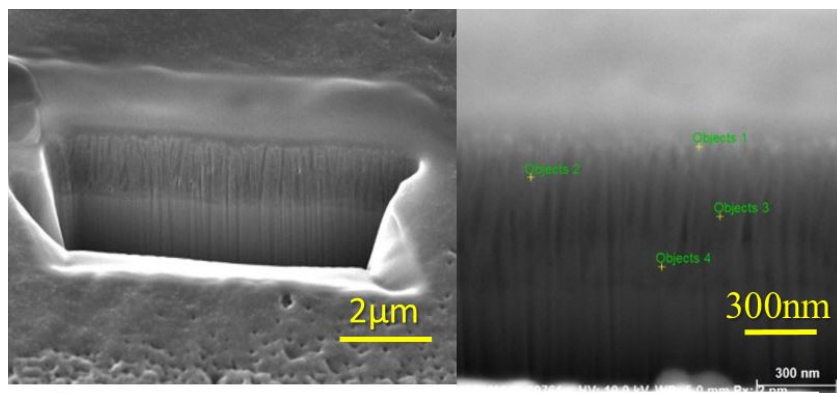


Figura 4.33: Sección transversal NT's con película delgada de Cu 22nm después de recocido a 450°C por 30 min.



Mass percent (%)

Spectrum	C	O	Si	Ti	Au	Ga
Objects 1	15.09	49.09	31.34	19.73	18.99	2.04
Objects 2	10.12	40.93	22.49	29.53	9.84	0.80
Objects 3	5.06	35.87	9.20	34.06	3.45	0.36
Objects 4	-	13.05	2.53	58.10	0.65	1.43

Figura 4.34: Análisis EDS a lo largo de la sección transversal de NT's con película delgada de Cu 22nm después de recocido a 450°C por 30 min.

La difusión del material a lo largo de los NTs es importante ya que se pretende

---

conocer si el efecto eléctrico es debido a los portadores a lo largo de todo el material y no únicamente superficial. Como se observa en la figura 4.33 y 4.34 el análisis EDS permitió observar que las NP's difundieron a lo largo de los NT's aproximadamente 700nm de la longitud de los NT's.

Los efectos en los cambios de intensidad de los espectros RAMAN podrían estar relacionados con el espaciamiento entre las NP's y la difusión de las mismas hacia el fondo de los NT's los cuales se ven favorecidos por el recocido de 30min.

#### **4.4.5. Recocidos sobre la película delgada de Ag para fomentar la formación de nanopartículas.**

Para formar NP's de Ag, las muestras con películas metálicas se recocieron a 450°C durante tiempos entre 15 y 60 minutos con pasos de 15 minutos. Como se muestra en la [Figura 4.35 a)] al hacer la comparación de los espectros RAMAN después de diferentes recocidos el recocido de 30 minutos se alcanza la máxima intensidad en señal y define el espectro RAMAN correspondiente a la fase anatasa (399, 515, 639  $cm^{-1}$ ), esto podría estar relacionado con el tamaño de las NP's formadas y su distribución espacial sobre la superficie y a lo largo de lo NT's.

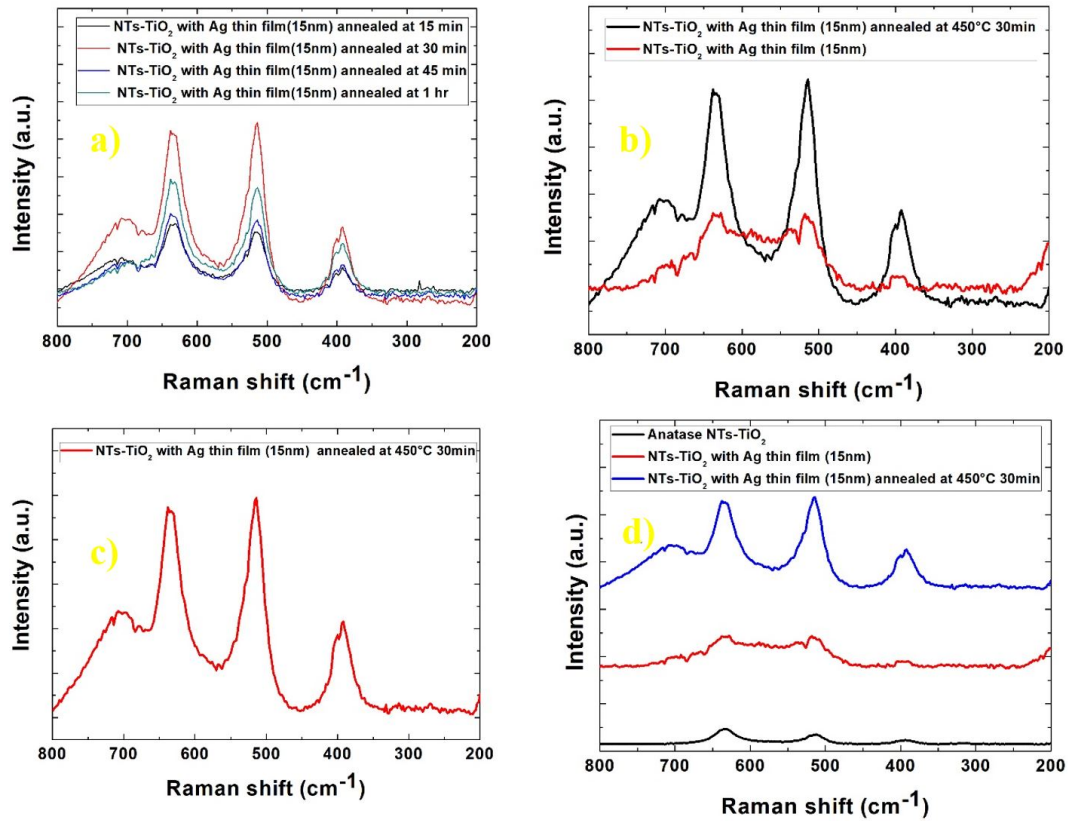


Figura 4.35: Evolución de la fase anatasa de los NT's de  $TiO_2$  con NP's de Ag a lo largo de los diferentes recocidos (RAMAN).

Los análisis SEM permitieron estudiar los cambios en la morfología. Como se observa en la Figura 4.36 se puede observar que la temperatura y el tiempo al que fue sometido el material fomentó el cambio de película delgada a NP's. Los diferentes recocidos fomentaron la formación de altas densidades de NP's a lo largo de los NT's. Como se observa en la Figura 4.35 a) y b), para tiempos mayores de 30 minutos las NP's bajaron en densidad y tamaño, las NP's tendieron a cambiar de forma hacia película delgada.

---

El tamaño de partícula en 15 y 30 minutos de recocido correspondía aproximadamente al grosor de la película delgada depositada. Las NP's formadas se encontraban en el rango de aproximadamente 12-15nm.

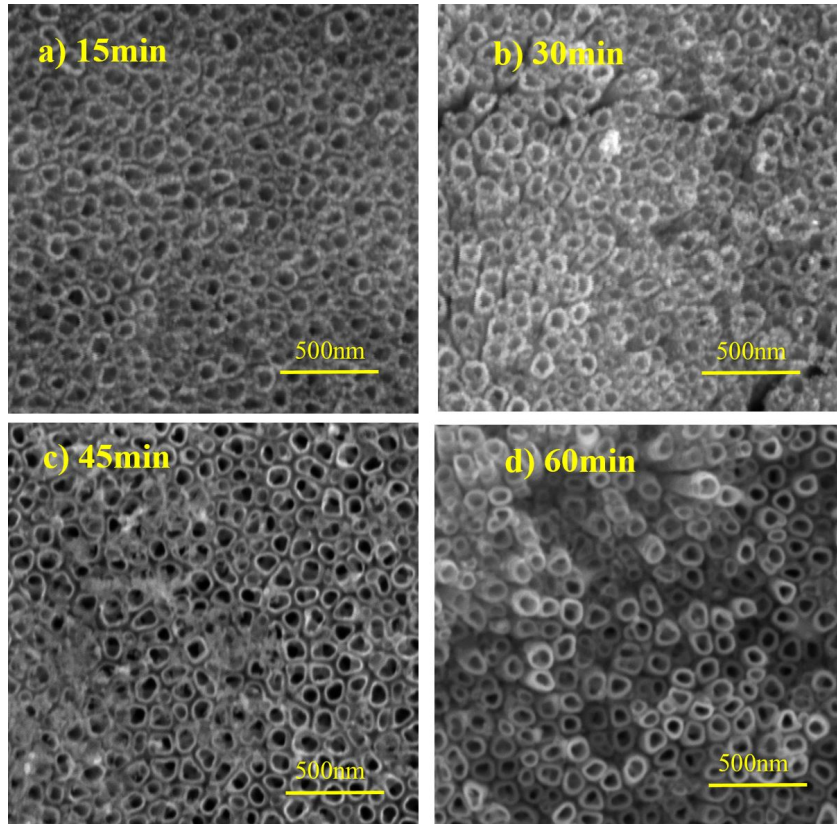


Figura 4.36: Efecto de recocidos en la película delgada de Cu sobre NT's de  $TiO_2$   
a)15minutos b)30min c) 45min d) 60min (análisis SEM).

---

#### 4.4.6. Difusión de las nano partículas de Ag a lo largo de las paredes de los nanotubos de $TiO_2$ .

Se llevaron a cabo cortes de secciones transversales mediante FIB y análisis EDS de los NT's de  $TiO_2$  con NP's de Ag después del recocido de 30min para conocer hasta que profundidad difundieron las NP's a lo largo de los NT's.

La difusión del material a lo largo de los NTs es importante ya que se pretende conocer si el efecto eléctrico es debido a los portadores a lo largo de todo el material y no únicamente superficial. Como se observa en la Figura 4.37 y 4.38 el análisis EDS permitió observar que las NP's difundieron hasta un 40% aproximadamente 280nm de la longitud de los NT's.

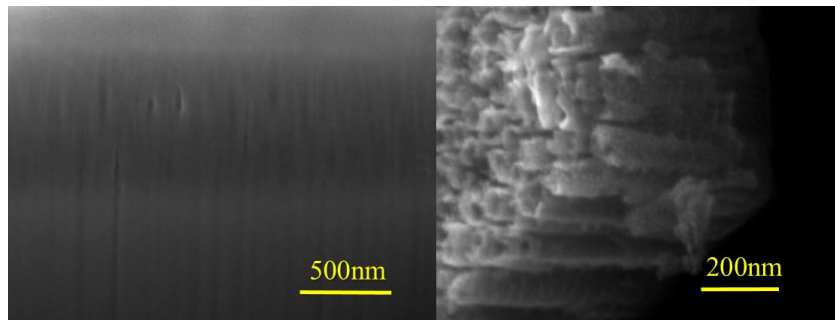
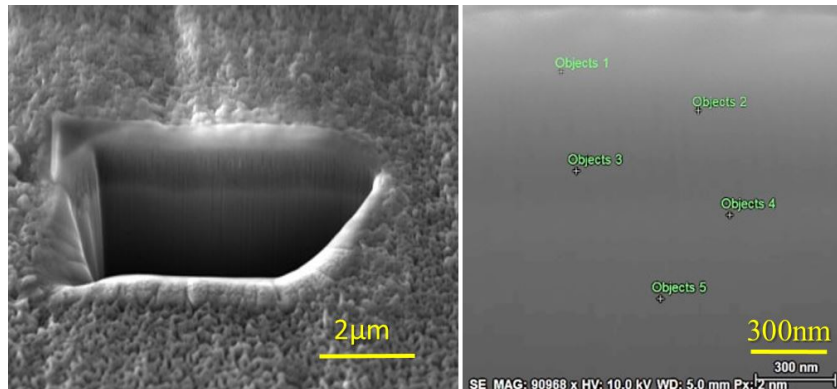


Figura 4.37: Sección transversal NT's con película delgada de Ag 15nm después de recocido a 450°C por 30 min.

Los efectos en los cambios de intensidad de los espectros RAMAN podrían estar relacionados con el espaciamiento entre las NP's y la difusión de las mismas hacia el fondo de los NT's los cuales se ven favorecidos por el recocido de 30min.



Mass percent (%)

Spectrum	C	O	Si	Ti	Ga	Ag
Objects 1	10.61	47.27	20.92	26.15	1.45	10.74
Objects 2	5.93	39.21	14.60	36.22	1.30	5.12
Objects 3	-	22.95	5.50	67.26	1.89	-
Objects 4	-	9.00	1.31	96.15	3.20	-
Objects 5	-	-	0.34	97.99	6.19	-

Figura 4.38: Análisis EDS a lo largo de la sección transversal de NT's con película delgada de Ag 15nm después de recocido a 450°C por 30 min.

#### 4.4.7. Efecto SERS en NP's de Ag.

Entre las tres muestras con NP's de metal (Au, Cu y Ag) la intensidad más alta de los picos de RAMAN se obtuvo a partir de muestras con NP's de Ag.

Como se muestra en la Figura 4.39 y la Tabla 4.2 la señal del espectro de la fase anatasa tiene una amplificación de hasta 18 veces lo cual podría relacionarse a un efecto de espectroscopia de RAMAN mejorada (SERS) en la superficie utilizando Ag NP's.

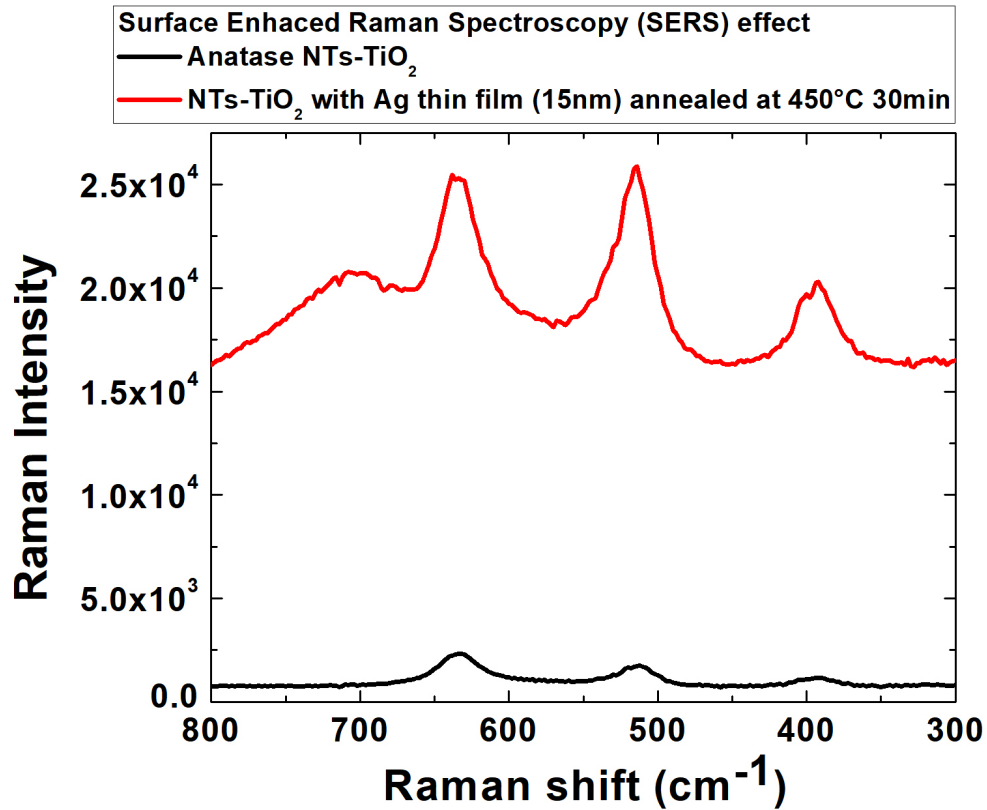


Figura 4.39: Efecto SERS de NT's de  $TiO_2$  con fase anatasa con NP's de Ag.

NT's*	Efecto SERS*	Pico RAMAN shiff	Amplificación
2,308	25,305	$630cm^{-1}$	11
1,769	25,888	$514cm^{-1}$	14
1,106	20,232	$400cm^{-1}$	18

Cuadro 4.2: Comparación de amplificación de señal por Efecto SERS de NT's de  $TiO_2$  con fase anatasa con NP's de Ag. \*(Intensidad RAMAN)

---

## 4.5. Recocido en vacío para fomentar la formación de nanopartículas.

Los experimentos de recocido para fomentar creación de NP's. Fueron realizados en condiciones de vacío a aproximadamente .1 atm.

Como se observa en las figuras 4.40, 4.41, 4.42, 4.43 para todos los casos las condiciones de vacío al no estar presente el medio oxidante (presencia de  $O_2$ ) propiciaron que la destrucción de la fase anatasa del material.

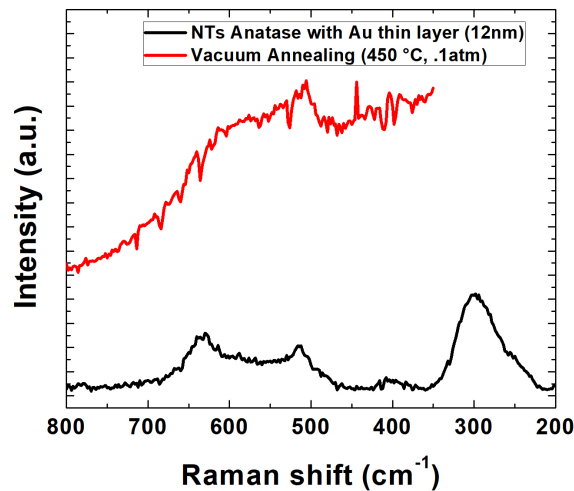


Figura 4.40: Cambios morfológicos del NTs  $TiO_2$  con película delgada de Au después de la exposición del material a la temperatura de 450°C por 1hr en vacío sin  $O_2$ .

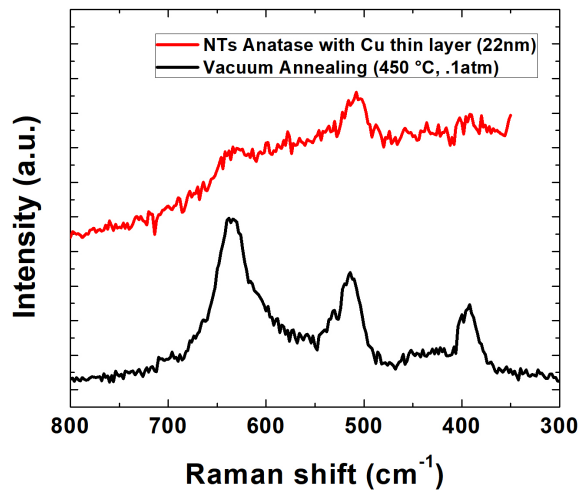


Figura 4.41: Cambios morfológicos del NTs  $TiO_2$  con película delgada de Cu después de la exposición del material a la temperatura de 450°C por 1hr en vacío sin  $O_2$ .

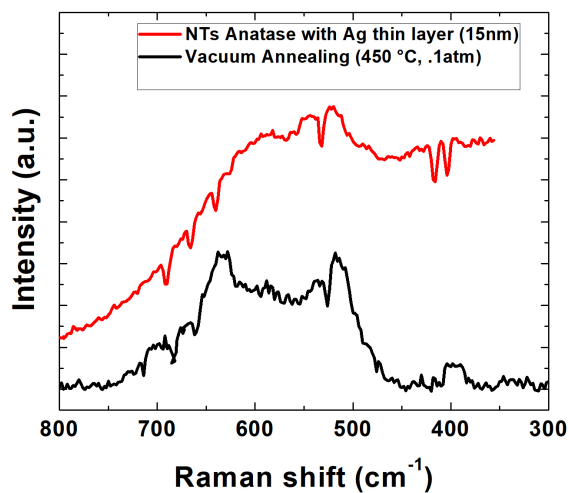


Figura 4.42: Cambios morfológicos del NTs  $TiO_2$  con película delgada de Ag después de la exposición del material a la temperatura de 450°C por 1hr en vacío sin  $O_2$ .

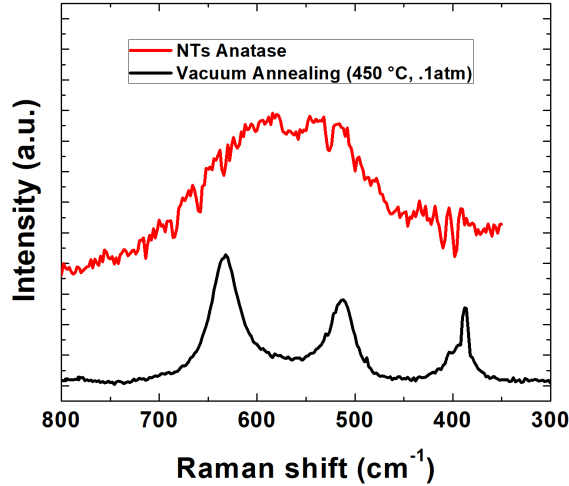


Figura 4.43: Cambios morfológicos del NTs  $TiO_2$  sin película delgada después de la exposición del material a la temperatura de 450°C por 1hr en vacío sin  $O_2$ .

## 4.6. Caracterización eléctrica de los NT's de $TiO_2$ .

Una vez que se tiene el material con la fase anatasa y se tienen las NP's a lo largo del material. Se realizaron mediciones eléctricas (I-V) del material para conocer su comportamiento eléctrico y posteriormente se comprobó su respuesta a la luz UV.

Como se observa en la en la Figura 4.44 el sustrato de Ti que es sometido a anodización para la formación de NT's de  $TiO_2$  tiene NT's tanto en la parte superior como inferior, se llevó a cabo un pulido en la parte inferior para evaluar eléctricamente únicamente la sección compuesta desde el sustrato de Ti hasta los NT's.

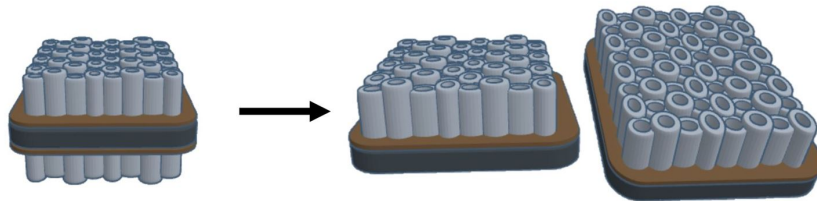


Figura 4.44: Proceso de modificación de la muestra original a la muestra tratada para evaluación de Sustrato de Ti y NT's en mediciones eléctricas.

En la Figura 4.45 se puede observar el diagrama eléctrico que se utilizó para llevar a cabo las mediciones eléctricas.

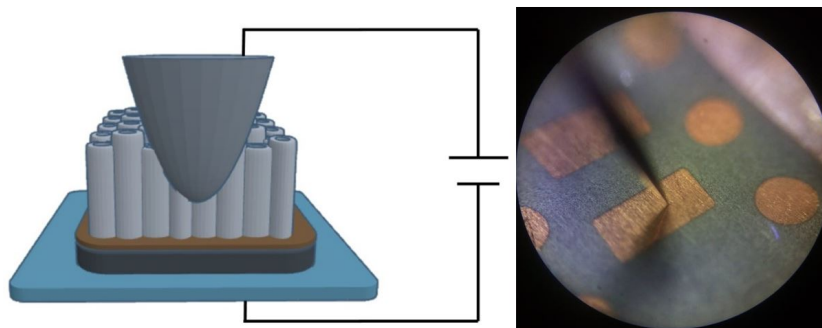


Figura 4.45: Diagrama eléctrico utilizado para las mediciones eléctricas.

Se realizaron diferentes pruebas con el material desde su fase amorfa, el material después de la exposición a 300, 400, 450, 500, 600°C y de los NT's en fase anatasa con nano partículas de Au, Ag y Cu.

Como se muestra en la Figura 4.46, se muestran las variaciones que se tenían al momento de hacer contacto de la punta para polarizar el material.

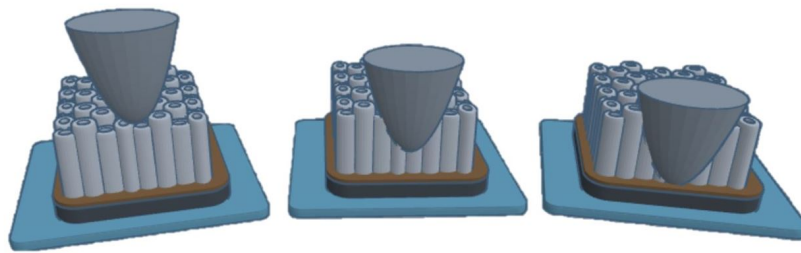


Figura 4.46: Variaciones del contacto sobre los NT's al momento de polarizar el material.

Las mediciones eléctricas trataron de hacerse bajo las mismas condiciones de contacto y sometidas al mismo voltaje (-1 a +1 volt) para posteriormente poder comparar sus respuestas eléctricas y así poder realizar conclusiones del efecto de la fase y las nano partículas sobre la respuesta eléctrica.

#### **4.6.1. Comparación de los efectos en la respuesta eléctrica de los recocidos de 300 – 600°C sobre NT's de $TiO_2$ .**

En la Figura 4.47 se puede observar los efectos en la respuesta eléctrica (Corriente vs Voltaje) de los nanotubos de  $TiO_2$  después de los diferentes recocidos realizados desde 300 a 600°C por dos horas en condiciones atmosféricas en presencia de  $O_2$  . Se utilizó un rango de voltaje de -1v a 1v para analizar su respuesta tanto en polarización directa e inversa.

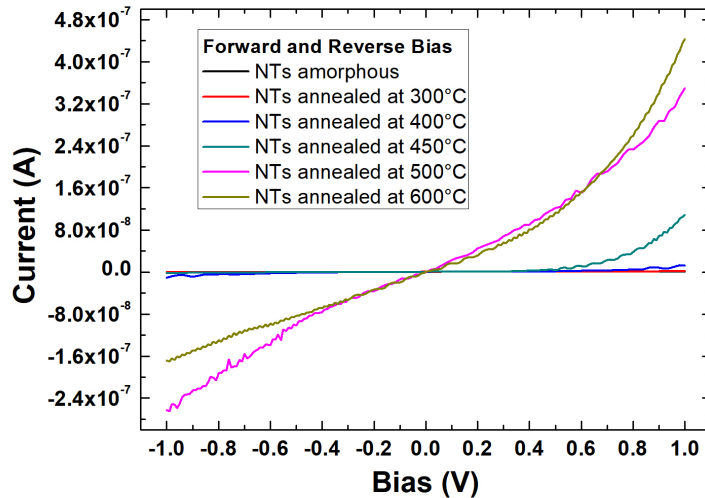


Figura 4.47: Comparación de los efectos en la respuesta eléctrica de los recocidos de 300-600°C sobre NT's de  $TiO_2$ .

La respuesta eléctrica de los NT's en fase amorfa hasta la fase anatasa (recocido a 450°C) tiene un comportamiento parecido a la de un diodo en donde hay conducción o flujo de corriente en la región de polarización directa (+1v) y en la región de polarización inversa (-1v) el material tiene una zona de corte en donde hay un flujo muy pequeño de corriente en esta región.

Como se observa en la Figura 4.47 y en la Tabla 4.3 el ordenamiento cristalino del material debido a los recocidos tienen un efecto considerable en la respuesta eléctrica del material. El material al acercarse a una fase ordenada como la anatasa tiene un efecto al reducir los defectos y esto favorece a la conducción a través del mismo. Para el caso de los

NT's en fase amorfa se obtuvo una respuesta en corriente de aproximadamente  $7.15 \times 10^{-10}$  Amperes a 1 Volt mientras que para los NT's en una fase Anatasa se obtuvo una respuesta de  $1.05 \times 10^{-7}$ , lo cual representa un aumento en la conductividad de aproximadamente 150 veces mayor.

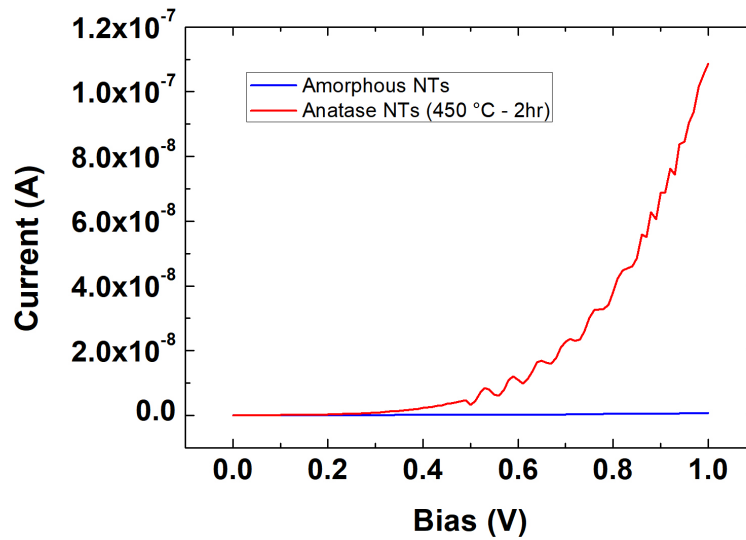


Figura 4.48: Comparación de respuesta eléctrica (Corriente vs Voltaje) de los NT's en fase amorfa y anatasa en polarización directa.

Material	Corriente	Voltaje
NT's $TiO_2$ Amorfo	$7.15 \times 10^{-10}$ A	1V
NT's $TiO_2$ Anatasa	$1.05 \times 10^{-7}$ A	1V
NT's $TiO_2$ Rutilo	$4.40 \times 10^{-7}$	1V

Cuadro 4.3: Respuesta en corriente de NT's de  $TiO_2$  en base a la fase del material.

Para la los  $500$  y  $600^\circ\text{C}$  donde ya hay indicios de fase hacia el rutilo, el comportamiento eléctrico de los NT's se asemeja bastante a la de un contacto óhmico en donde

---

la región de polarización directa e inversa del material conducen y tienen una tendencia de crecimiento en la conducción lineal.

Respecto a las fases amorfas y anatasa anteriormente estudiadas se observaron aumentos en la conductividad del material, donde se obtienen respuestas en corriente en el orden de  $3 \times 10^{-7}$  Amperes lo cual representa un aumento en la conductividad de aproximadamente 600 veces respecto a la fase amorfa.

#### **4.6.2. Efectos en la respuesta eléctrica de nanopartículas de Au, Cu y Ag sobre NT's de $TiO_2$ con fase anatasa.**

En la Figura 4.49 se puede observar la respuesta eléctrica (Corriente vs Voltaje) de los NT's de  $TiO_2$  después del depósito de una película delgada de Au, Cu y Ag bajo un recocido de  $450^\circ C$  por 30 min en condiciones atmosféricas en presencia de  $O_2$  para la formación de nanopartículas. Se utilizó un rango de voltaje de -1v a 1v para analizar su respuesta tanto en polarización directa e inversa.

La respuesta eléctrica de para los 3 metales tiene un comportamiento parecido a la de un diodo en donde hay conducción en la región de polarización directa y en la región de polarización inversa el material tiene una zona de corte en donde hay un flujo muy pequeño de corriente. El comportamiento es debido a la fase anatasa con la que cuentan los NT's de  $TiO_2$ .

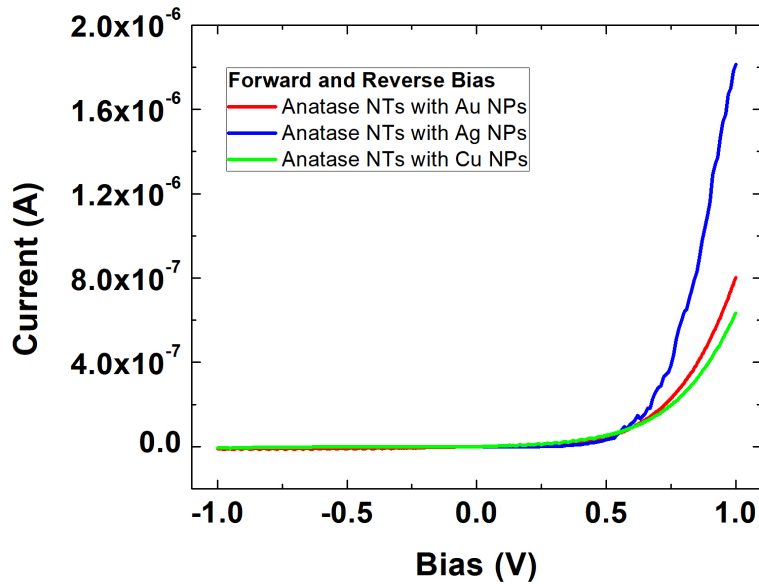


Figura 4.49: Respuesta eléctrica para NT's de  $TiO_2$  en fase anatasa con NP's de Au, Ag y Cu.

Como se observa en la en la Tabla 4.4 y en la Figura 4.50 para el caso de los NT's en fase amorfa con NP's de Cu se obtuvo una respuesta en corriente de aproximadamente  $6.21 \times 10^{-7}$  Amperes a 1 Volt para el caso de NP's de Au se obtiene una respuesta de  $7.69 \times 10^{-7}$  Amperes y para el caso de NP's de Ag  $1.81 \times 10^{-6}$  Amperes. Respecto a las fases amorfas, anatasa y rutilo anteriormente estudiadas los NT's las NP's de Ag, favorecieron la respuesta eléctrica del material con una mejora de 17 veces en la intensidad de la señal respecto a la respuesta eléctrica del material en fase anatasa.

Material	Corriente	Voltaje
NT's $TiO_2$ Amorfo	$7.15 \times 10^{-10}$ A	1V
NT's $TiO_2$ Anatasa	$1.05 \times 10^{-7}$ A	1V
NT's $TiO_2$ Rutilo	$4.40 \times 10^{-7}$ A	1V
NT's $TiO_2$ with NP Cu	$6.21 \times 10^{-7}$ A	1V
NT's $TiO_2$ with NP Au	$7.69 \times 10^{-7}$ A	1V
NT's $TiO_2$ with NP Ag	$1.81 \times 10^{-6}$ A	1V

Cuadro 4.4: Respuesta en corriente de NT's de  $TiO_2$  con NP's de Au, Cu y Ag.

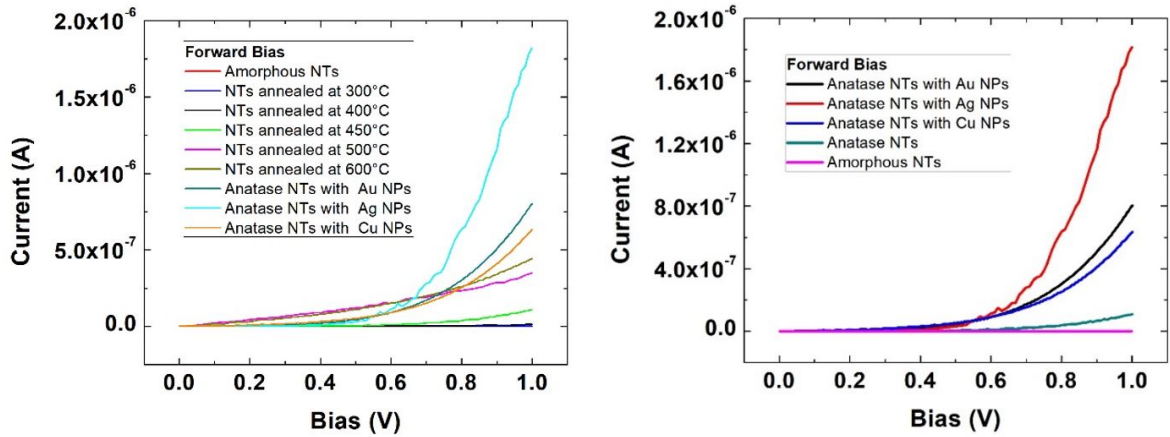


Figura 4.50: Respuesta eléctrica en polarización directa para NT's de  $TiO_2$  en fase anatasa con NP's de Au, Ag y Cu.

## 4.7. Respuestas a UV de NT's de $TiO_2$ con fase anatasa y nanoparticulas de Au, Cu y Ag.

El  $TiO_2$  es un elemento que cuando absorbe la energía necesaria de un fotón, permite la transición de electrones de la banda de valencia a la banda de conducción. Es por ello,

---

que se analiza la fotorespuesta del material bajo diferentes condiciones de iluminación.

Como se especificó en el marco teórico, la fase anatasa del  $TiO_2$ , presenta sensibilidad a la UV, por lo que al utilizar este tipo de graficas (Corriente vs Voltaje) se espera que en cuanto el material entre en contacto con luz UV se presente un aumento en el valor de la corriente.

A través de las condiciones de iluminación se obtienen curvas I-V. El estudio se basó en medir curvas I-V bajo condiciones de oscuridad, iluminación con una lámpara UV. La fuente utilizada para realizar las pruebas UV tiene las siguientes características: de 75 W, con luz UVA y UVB.

Los experimentos realizados muestran un aumento aproximado de 2 órdenes de magnitud del material en oscuridad a incidencia de luz UVA y de hasta 4 veces de magnitud para el caso del material en oscuridad a luz UVB. Esto haciendo las mediciones utilizando el mismo tipo de contactos y muestras mostradas.

En las Figuras 4.51,4.52,4.53,4.54,4.55,4.56,4.57 se muestran las respuestas a la luz UV de los NT's de  $TiO_2$ .

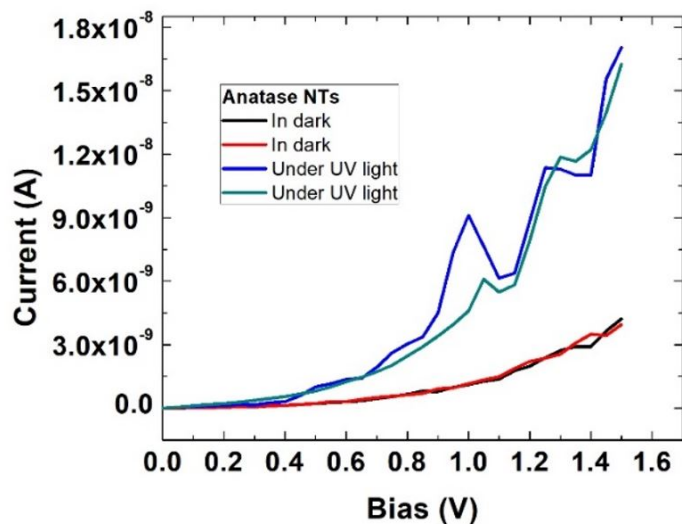


Figura 4.51: Respuesta UV de NT's de  $TiO_2$  en fase anatasa. Oscuridad:  $3 \times 10^{-9}$  A, Luz UVA:  $1.6 \times 10^{-8}$  A.

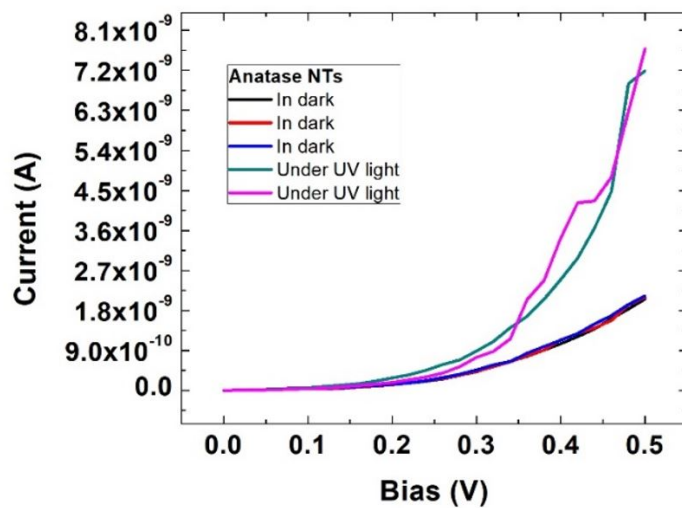


Figura 4.52: Respuesta UV de NT's de  $TiO_2$  en fase anatasa. Oscuridad:  $1.10 \times 10^{-9}$  A, Luz UVA:  $7.2 \times 10^{-9}$  A.

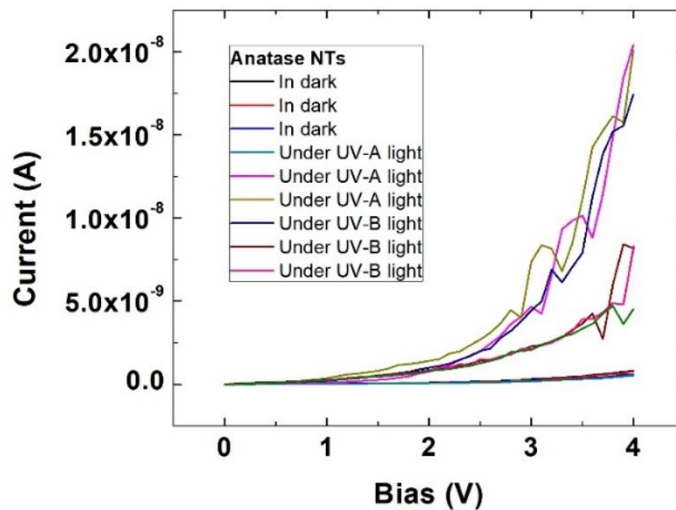


Figura 4.53: Respuesta UV de NT's de  $TiO_2$  en fase anatasa. Oscuridad:  $5.8 \times 10^{-10}$  A, Luz UVA:  $5.4 \times 10^{-9}$  A, Luz UVB:  $2.0 \times 10^{-8}$  A

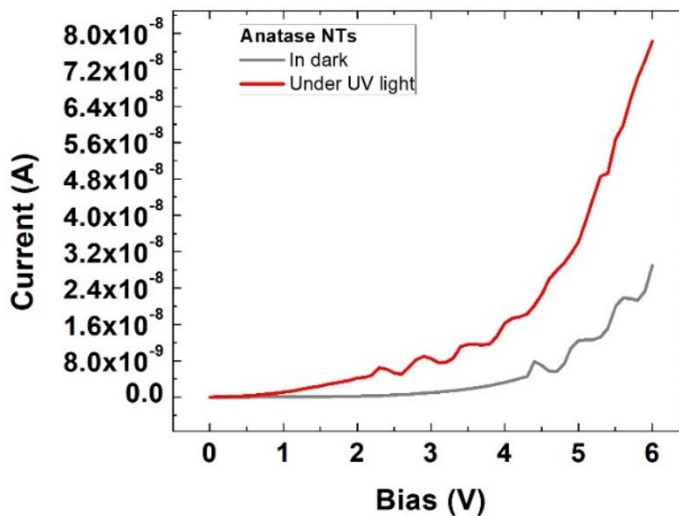


Figura 4.54: Respuesta UV de NT's de  $TiO_2$  en fase anatasa. Oscuridad:  $2.4 \times 10^{-8}$  A, Luz UVA:  $8 \times 10^{-8}$  A.

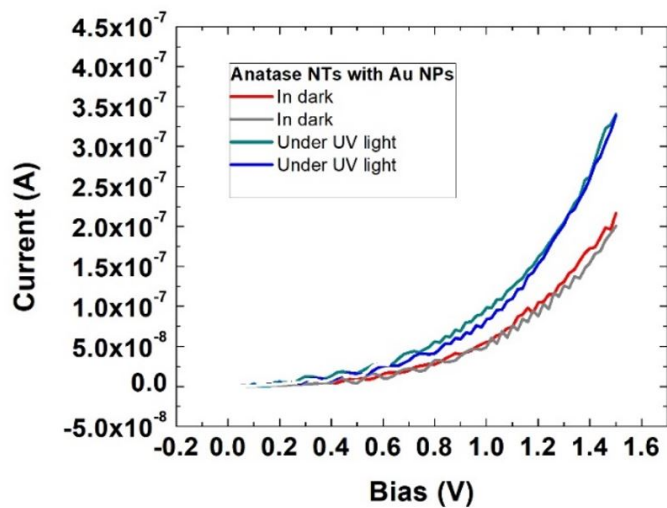


Figura 4.55: Respuesta UV de NT's de  $TiO_2$  en fase anatasa con NP's de Au. Oscuridad:  $2 \times 10^{-7}$  A, Luz UVA:  $3.3 \times 10^{-7}$  A.

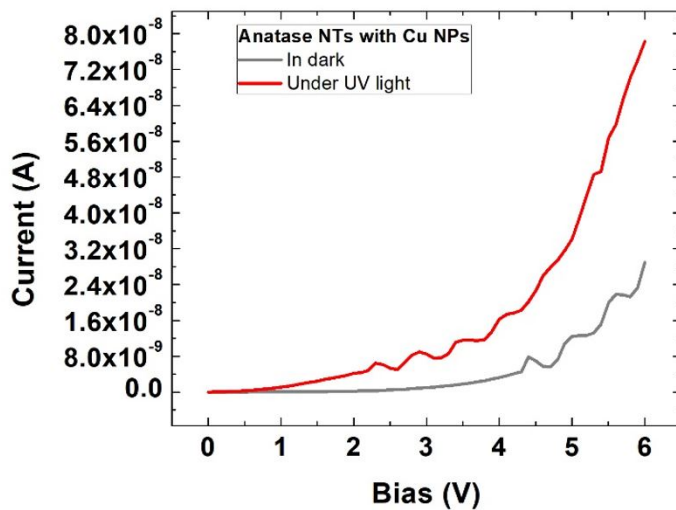


Figura 4.56: Respuesta UV de NT's de  $TiO_2$  en fase anatasa con NP's de Cu. Oscuridad:  $2.4 \times 10^{-8}$  A, Luz UVA:  $8 \times 10^{-8}$  A.

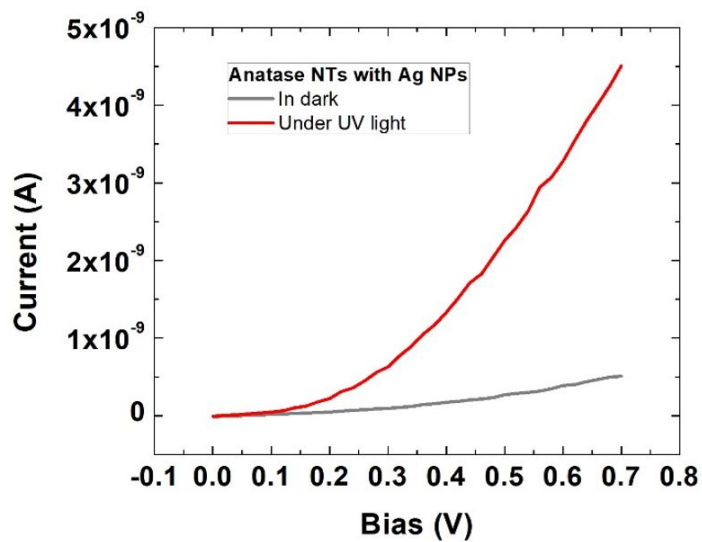


Figura 4.57: Respuesta UV de NT's de  $TiO_2$  en fase anatasa con NP's de Ag. Oscuridad:

$9 \times 10^{-8}$  A, Luz UVA:  $4.5 \times 10^{-8}$  A.

---

## Capítulo 5

### Conclusiones.

El presente estudio se enfocó en el estudio y caracterización de nanotubos de óxido de titanio potencializados mediante la formación de NP's de Au, Cu y Ag, para mejorar su respuesta eléctrica con un enfoque para su aplicación en sensores de UV.

Los NT's de  $TiO_2$  utilizados fueron obtenidos mediante la técnica de anodización electroquímica [58]. La caracterización inicial arrojó que los NT's obtenidos mediante el proceso de anodización fueron de nanoestructuras de fase amorfa de aproximadamente 60nm de diámetro interno, paredes de grosores de entre 12-15nm, separación entre nanotubos de entre 20nm y con una longitud de 700nm aproximadamente.

---

## 5.1. Recocidos para formación de fase.

- Los espectros de dispersión RAMAN indican que el material después de la anodización química se encuentra en una fase amorfa, por lo que se llevaron a cabo diferentes recocidos para modificar la fase a una fase anatasa estable.
- Mediante espectroscopia RAMAN se encontró que la fase de anatasa comienza a formarse después del recocido a aproximadamente 400°C. La intensidad de los picos RAMAN característicos de anatasa, tiene un máximo en muestras recocidas a 450°C y comienza a disminuir después del recocido a temperaturas más altas.
- Los tiempos de recocido más prolongados (arriba de 2 horas) a temperaturas superiores a 500°C hicieron crecer grietas en la superficie de los nanotubos de  $TiO_2$  además de que promueven la formación de la fase rutilo la cual no es deseada para este caso de estudio.
- Para el caso de la muestra de control (sustrato de Ti) no se observaron picos de anatasa o de rutilo en las muestras de control recocidas a temperaturas de hasta 500°, descartando que pudiera haber una fase no deseada que pudiera provocar cambios o afectaciones en las propiedades optoelectrónicas y eléctricas del material.

---

## 5.2. Películas delgadas.

- Las películas delgadas de Au, Ag y Cu con espesores de 12, 15 y 22 nm, respectivamente, depositadas en los NT's de fase anatasa mediante evaporación térmica, tuvieron efectos en la fase del material.
- La intensidad de los picos RAMAN permanece casi constante para las muestras con capa de Cu y disminuye ligeramente en el caso de las muestras de Au. La deposición de la película de Ag conduce a cambios en la intensidad y la forma deformando el espectro RAMAN. Esta modificación podría relacionarse a las propiedades ópticas, plasmónicas del elemento depositado además de la principal forma de la PD de película delgada que se formó sobre los NT's ya que para el caso de la película delgada de Au presentaba una forma de NP's con diámetros de aproximadamente 15nm, para el caso de la PD de Cu cubrió el material de manera homogénea y para el caso de la Ag el material se comportó como aglomeraciones o bultos de aproximadamente 30nm.

## 5.3. Formación de Nanopartículas.

- Para formar nanopartículas de Ag, Au y Cu, las muestras con películas metálicas se recocieron a 450° durante tiempos entre 15 y 60 minutos con pasos de 15 minutos. Se encontró que a 30 minutos de recocido, se alcanza la máxima intensidad de

---

los picos RAMAN anatasa para las tres muestras de metal, esto podría estar relacionado con el tamaño de las nanopartículas formadas y su distribución espacial sobre la superficie y a lo largo de lo NT's.

- Las nanopartículas formadas se encontraban en el rango de entre 12 y 15nm. Entre las tres muestras con NP's de metal, la intensidad más alta de los picos de RAMAN se obtuvo a partir de muestras con nanopartículas de Ag, lo que concuerda con los resultados bien conocidos para la espectroscopia de RAMAN mejorada (SERS) en la superficie utilizando Ag NP's.

## 5.4. Caracterización eléctrica.

- Teniendo en cuenta el hecho de que una gran parte de la corriente fluye a lo largo de su superficie al realizar mediciones eléctricas, se encontró que la morfología y la fase de los NTs  $TiO_2$  juega un papel importante en términos de resistividad específica del material.
- La fase cristalina de los nanotubos de  $TiO_2$  tratados térmicamente afectan sus propiedades eléctricas, esto se debe a que los recocidos ayudan al reordenamiento cristalino del material, lo cual favorece al flujo de electrones en el material. Se encontró que la conductividad de los NT's cambiaba de acuerdo a la fase en que se encontraban. Para fase amorfa la respuesta en corriente era aproximadamente de

---

$7,15 \times 10^{-10}$  Amperes, para fase amorfa de  $1,05 \times 10^{-7}$  Amperes y para principios de fase Rutilo de aproximadamente  $4,40 \times 10^{-7}$  Amperes. Para este caso de estudio entre la fase amorfa y la fase anatasa existe una diferencia de 4 órdenes de magnitud, lo que se puede interpretar como una mejora en la respuesta eléctrica.

- El material amorfo presentaba una resistividad más alta que en el caso del material en fase anatasa. Por otra parte el material de fase amorfa y anatasa se comportaba como un rectificador y la fase rutilo como un contacto óhmico. Esto se debe a que los recocidos ayudan al reordenamiento cristalino del material, lo cual favorece al flujo de electrones en el material.
- Al momento de realizar las mediciones eléctricas se encontró que el voltaje de polarización externa aplicada al material es de importancia crucial: si excede el valor de +1V -1V, las curvas I-V de los barridos en ambas direcciones sufrían cambios abruptos y no coincidían las respuestas. Todo esto se podría deber al hecho de que el  $TiO_2$  sufre cambios con el aumento de temperatura por el flujo de corrientes altas y eso crea cambios de conductividad.
- Las nano partículas Au, Ag y Cu sobre el material hizo que se lograran obtener respuestas eléctricas con amplificaciones de hasta 4 veces en la intensidad de la señal para el caso del Cu de 7 veces para el caso de Cu y 17 veces para el caso de la Ag respecto a la respuesta eléctrica del material en fase anatasa. Los nanotubos de  $TiO_2$  con la fase estable de anatasa y formación de NP's de Ag las cuales

---

presentaron una mejora favorable a la fase pura de anatasa son resulta un impacto muy beneficioso en la respuesta eléctrica del material.

## 5.5. Mediciones UV.

- Se ha demostrado la sensibilidad UV de los NT's obtenidos por métodos anódicos. Mediante el bombardeo de luz UVA sobre NT's de  $TiO_2$ .

Se obtuvieron discrepancias en la repetividad de la respuesta al UV, hay varias razones detrás de esto:

- Las respuesta en UV de los NT's con fase anatasa fueron favorables encontrando cambios en intensidad de entre 1 y 3 órdenes de magnitud para el material de oscuridad a incidencia de luz UV.
- El efecto de las NP's sobre los NT's hizo que las respuesta de corriente en el material aumentaran, por lo que para no generar calentamientos en el material y por lo tanto estresarlo o modificar su pase se bajó el voltaje de polarización.
- Las NP's de Ag favorecieron la respuesta electrica sobre cualquier otra NP's sobre las que se trabajaron.

---

## 5.6. Generales.

- Los NT's en fase anatasa ofrecen un área de oportunidad para diversas aplicaciones debido a que pueden excitarse con luz ultravioleta, para crear portadores de carga. Pudiendo ser la pauta para diversas aplicaciones como son celdas solares, sensores UV, y dispositivos optoelectrónicos, entre otros.
- Teniendo en cuenta las ventajas de fabricación, las áreas superficiales grandes de las matrices de nanotubos y su bajo costo de fabricación, este tipo de dispositivos basados en nanotubos de  $TiO_2$  anódicos tienen potencial para aplicaciones de fotodetectores UV de gran área.
- Las NP's en especial de Au tuvieron en la respuesta eléctrica de los NT's, un efecto muy favorable lo cual podría estar relacionado con la afinidad entre ambos materiales.
- Finalmente, se concluye que este trabajo de tesis generó conocimiento y entendimiento de las principales características de los Nanotubos de  $TiO_2$  Auto-ordenados y Amorfos.

---

## Trabajos Futuros.

- Los nanotubos de  $TiO_2$  tienen una amplia gama de aplicaciones y, por lo tanto, quedan muchas propiedades del material por explotar y estudiar.
- Mejorar la técnica de fabricación para facilitar la caracterización eléctrica. Usar sustratos de Ti con grosores más grandes o hacer crecimiento sobre sustratos de silicio.
- Estandarizar las muestras, pasar de cortes rudimentarios a cortes con láser para no deformar el sustrato.
- Otro punto importante es estudiar eléctricamente las diferentes fases del material como lo es el Rutilo con el fin de trabajar con diferentes tipos de sensores como lo pueden ser de gas.
- Explotar las propiedades de las NP's en otro tipo de sensores o celdas solares. Lo cual podría ser muy beneficioso como lo que se encontró en este trabajo.

---

# Bibliografía

- [1] Hahn, J. *LaTeX for everyone*. Prentice Hall, New Jersey, 1993.
- [2] S. Iijima, *Nature* 1991, 354, 56.
- [3] C. M. Lieber, *Solid State Commun.* 1998, 107, 607.
- [4] C. Weisbuch, B. Vinter, *Quantum Semiconductor Structures: Fundamentals and Applications*, Elsevier, Amsterdam, 1991.
- [5] C. N. R. Rao, M. Nath, *Dalton Trans.* 2003, 1.
- [6] Y. Xia, P. Yang, Y. Sun, Y. Wu, B. Mayers, B. Gates, Y. Yin, F. Kim, H. Yan, *Adv. Mater.* 2003, 15, 353.
- [7] C. R. Sides, N. Li, C. J. Patrissi, B. Scrosati, C. R. Martin, *MRS Bull.* 2002, 27, 604.
- [8] J. Huusko, V. Lantto, H. Torvela, *Sens. Actuators B* 1993, 16, 245.

- 
- [9] S. Bauer, P. Schmuki, J. Park, K. von der Mark, C. vonWilmowsky, K. A. Schlegel, F.W. Neukam, unpublished results.
- [10] P. Hoyer, *Langmuir* 1996, 12, 1411.
- [11] T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, K. Niihara, *Langmuir* 1998, 14, 3160.
- [12] D. V. Bavykin, J. M. Friedrich, F. C. Walsh, *Adv. Mater.* 2006, 18, 2807.
- [13] A. Ghicov, P. Schmuki, *Chem. Commun.* 2009, 2791.
- [14] J. M. Macak, H. Tsuchiya, A. Ghicov, K. Yasuda, R. Hahn, S. Bauer, P. Schmuki, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 2007, 11, 3.
- [15] M. S. Sander, M. J. Cote, W. Gu, B. M. Kile, C. P. Tripp, *Adv. Mater.* 2004, 16, 2052.
- [16] T. Kisumi, A. Tsujiko, K. Murakoshi, Y. Nakato, *J. Electroanal. Chem.* 2003, 545, 99.
- [17] A. Fujishima, T. N. Rao, D. A. Tryk, *J. Photochem. Photobiol. C* 2000, 1, 1.
- [18] R. Beranek, H. Hildebrand, P. Schmuki, *Electrochem. Solid-State Lett.* 2003, 6, B12.
- [19] S. P. Albu, A. Ghicov, S. Aldabergenova, P. Drechsel, D. LeClere, G. E. Thompson, J. M. Macak, P. Schmuki, *Adv. Mater.* 2008, 20, 4135.

- 
- [20] S. P. Albu, H. Tsuchiya, S. Fujimoto, P. Schmuki, *Europ. J. Inorg. Chem.* 2010, 27, 4351.
- [21] R. Marchand, L. Broham, M. Tournoux, *Mater. Res. Bull.* 1980, 15, 1129.
- [22] J. Muscat, V. Swany, N. M. Harrison, *Phys. Rev. B* 2002, 65, 224112.
- [23] R. Asahi, Y. Taga, W. Mannstadt, A. J. Freeman, *Phys. Rev. B* 2000, 61, 7459.
- [24] H. Tang, K. Prasad, R. Sanjinbs, P. E. Schmid, F. Levy, *J. Appl. Phys.* 1994, 75, 2042.
- [25] V. M. Naik, D. Haddad, R. Naik, J. Benci, G.W. Auner, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 2002, 755, 413.
- [26] T. L. Thompson, J. T. Yates, Jr., *Chem. Rev.* 2006, 106, 4428.
- [27] A. K. Ghosh, F. G. Wakim, P. R. Addiss, *Phys. Rev. Lett.* 1969, 22–23, 979.
- [28] H. Tang, K. Prasad, R. Sanjinbs, P. E. Schmid, F. Levy, *J. Appl. Phys.* 1994, 75, 2042.
- [29] L. Forro, O. Chauvet, D. Emin, L. Zuppiroli, H. Berger, F. Levy, *J. Appl. Phys.* 1994, 75, 633.
- [30] R. Beranek, H. Tsuchiya, T. Sugishima, J. M. Macak, L. Taveira, S. Fujimoto, H. Kisch, P. Schmuki, *Appl. Phys. Lett.* 2005, 87, 243114.

- 
- [31] A. G. Munoz, Q. Chen, P. Schmuki, *J. Solid State Electrochem.* 2007, 11, 1077.
- [32] J. M. Macak, K. Sirotna, P. Schmuki, *Electrochim. Acta* 2005, 50, 3679.
- [33] S. P. Albu, A. Ghicov, S. Aldabergenova, P. Drechsel, D. LeClere, G. E. Thompson, J. M. Macak, P. Schmuki, *Adv. Mater.* 2008, 20, 4135.
- [34] R. Beranek, H. Tsuchiya, T. Sugishima, J. M. Macak, L. Taveira, S. Fujimoto, H. Kisch, P. Schmuki, *Appl. Phys. Lett.* 2005, 87, 243114.
- [35] A. Tighineanu, T. Ruff, S. P. Albu, R. Hahn, P. Schmuki, *Chem. Phys. Lett.* 2010, 494, 260.
- [36] A. Ghicov, H. Tsuchiya, J. M. Macak, P. Schmuki, *Phys. Status Solidi A* 2006, 203, R28.
- [37] J. Muscat, V. Swamy, N. M. Harrison, *Phys. Rev. B* 2002, 65, 224112.
- [38] P. Roy, D. Kim, K. Lee, E. Spiecker, P. Schmuki, *Nanoscale* 2010, 2, 45.
- [39] S. P. Albu, A. Ghicov, S. Aldabergenova, P. Drechsel, D. LeClere, G. E. Thompson, J. M. Macak, P. Schmuki, *Adv. Mater.* 2008, 20, 4135.
- [40] J. M. Macak, B. G. Gong, M. Hueppe, P. Schmuki, *Adv. Mater.* 2007, 19, 3027.
- [41] J. M. Macak, P. J. Barczuk, H. Tsuchiya, M. Z. Nowakowska, A. Ghicov, M. Chojak, S. Bauer, S. Virtanen, P. J. Kulesza, P. Schmuki, *Electrochem. Commun.* 2005, 7, 1417.

- 
- [42] I. Paramasivam, J. M. Macak, A. Ghicov, P. Schmuki, Chem. Phys. Lett. 2007, 445, 233.
- [43] I. Paramasivam, A. Avhale, A. Inayat, A. Bosmann, P. Schmuki, W. Schwieger, Nanotechnology 2009, 20, 225607.
- [44] H. Tsuchiya, N. Tokuoka, S. Honda, Y. Shinkai, Y. Shimizu, S. Fujimoto, J. Phys. Conf. Series 2009, 165, 012037
- [45] Wiesendanger, R., Scanning probe microscopy and spectroscopy: methods and applications. 1994: Cambridge University Press.
- [46] Liao, Y., Practical Electron Microscopy and Database. 2012.
- [47] Colthup, N., Introduction to infrared and Raman spectroscopy. 2012: Elsevier.
- [48] Barrera, C.E., F. J. C. Martínez, R. Vázquez-Rodríguez y M. Ortega, Applications of Spectroscopic Ellipsometry and Its Use in the Characterization of Materials Used in Solar Energy Capture.
- [49] Aspnes, D.E., Spectroscopic ellipsometry—A perspective. Journal of Vacuum Science and; Technology A, 2013. 31(5): p. 058502.
- [50] J.A. Wollam Co., I., J.A. Wollam Co., Inc., in J.A. Wollam Co., Inc.
- [51] G.E. Jellison Jr., V.I.M., A.A. Puretzky, D.B. Geohegan, G. Eres, D.H. Lown-

- 
- des, J.B. Caughman, Characterization of thin-film amorphous semiconductors using spectroscopic ellipsometry. Thin solid films, 2000: p. 68-73.
- [52] J.A.Woollam, Manual of Ellipsometry - WVASE32, New York, 1997, WextechSystem, Inc.,.
- [53] Tompkins, H. and E.A. Irene, Handbook of ellipsometry. 2005: William Andrew.
- [54] Per Eklund, Multifunctional nanostructured Ti-Si-C thin films, Linkoping studies in science and technology: Dissertation No. 1087 (2007) ISBN: 9789185715312.
- [55] D. Minoli, Nanotechnology Applications to Telecommunications and Networking, Copyright © 2006 by John Wiley and Sons, Inc., New Jersey.
- [56] S. Serikawa, F. Omata, IEEE Trans. Electron Dev. 49, 820 (2002).
- [57] J. U. Schmidt, B. Schmidt, Mat. Sci. Eng. B 101, 28(2003).
- [58] E. Humberto, Valdez Benjamín, Modificación de superficies de Ti y la aleación de  $Ti_6Al_4VTi_6Al_4V$  por anodización electroquímica para la obtención de nanoestructuras en electrolitos base agua súper oxidada, MYDCI, UABC, 2017.
- [59] Mechanics of web transport systems for vacuum coaters, Taylor KA, Pan CHT.
- [60] Vacuum Deposition onto Webs, Films and Foils, Charles Bishop.
- [61] Electrical characterization of nanostructures characterization of semiconductor chapter 3 Ana Cavalini and Laura Polenta.

- 
- [62] A. Fujishima, T. N. Rao, D. A. Tryk. "Titanium dioxide photocatalysis", *Journal Photochemical Photobiology C* (1) 1-21. 2000.