



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

CENTRO DE NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGÍA

Capas nanoestructuradas de TiO_2 sintetizadas por anodizado y modelado de la estructura cristalina

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

LICENCIADO EN NANOTECNOLOGÍA

P R E S E N T A N:

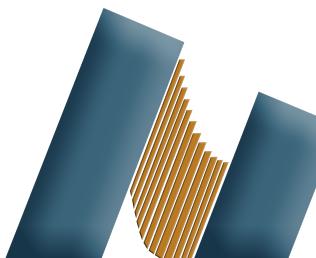
ITZAE BALAM CORCHADO RAMOS

y

JESSICA TORTOLEDO LAFARGA

TUTOR:

Dra. Ma. de La Paz Cruz Jáuregui
Ensenada, Baja California. 16 de Agosto de 2022



Centro de Nanociencias y Nanotecnología - UNAM



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

AGRADECIMIENTOS

Primeramente, le agradecemos profundamente a nuestra asesora la Dra. Ma. de la Paz Cruz J., por brindarnos todo su apoyo, tiempo y conocimiento. Gracias a ella mejoramos como estudiantes y cumplimos una meta más en nuestra vida académica.

También agradecemos de forma muy especial a todos nuestros compañeros del grupo de investigación: Juan Ramón Zazueta, Jonathan Saviñón, Duilio Valespino, Eduardo E. Flores, pero sobre todo a Marcos Luna, por guiarnos en el laboratorio, resolver nuestras dudas y aconsejarnos. Al Dr. Siqueiros por sus consejos y apoyo.

A nuestra casa de estudios, la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) y al Centro de Nanociencias y Nanotecnología (CNyN), gracias por proveernos las instalaciones y herramientas necesarias para llevar a cabo este proyecto de investigación. Asimismo, reconocemos el apoyo, a través de su labor técnica, de Pedro Casillas, Raúl Campos, Israel Gradilla y Martha E. Aparicio.

De igual manera, damos nuestro reconocimiento a CONACYT, por su apoyo a través del proyecto A1-S-14758.

Jessica:

Esta tesis y toda mi trayectoria de vida es gracias a mis padres Loreto Lafarga y Ricardo Tortoledo. Su apoyo, cercanía y confianza me nutren día con día y me motiva a seguir su ejemplo. A mis hermanas Mónica y Liliana, son mi inspiración y mis personas favoritas.

Mi estancia en CNyN no sería la misma sin mis queridas amigas Valeria y Leticia, aprecio cada momento, consejo y enseñanza que intercambiaron conmigo. A Balam por acompañarme en esta travesía. A mis amigos de toda la vida Sofía, Melanie, Rodman, Dayna, Fernanda y Claudia gracias por estar presentes en cada momento y levantarme el ánimo. Y no pueden faltar mis perritos Mia y Mickey por su amor incondicional.

Balam: A lo largo de mi trayectoria personal y escolar he encontrado gente que ha influenciado en mí, me han servido como inspiración y me han hecho ser mejor

persona día tras día. Principalmente está toda mi familia, Corchado y Ramos, que siempre estuvieron, están y estarán para ayudarme con cualquier obstáculo en mi vida. De parte de los Corchado doy gracias a mi abuelita “La chiquis”, Carolina, Lupe, Miguel, Fernando, Sofía, Jorge, Jazz, Estefania, Valentina, la Pillos, Azul, Daniela, la Silenciosa y por supuesto a los padres de cada primo/a que haya mencionado, a pesar de las peleas constantes me llevo muy buenos recuerdos de cada uno de ellos. De parte de los Ramitos doy gracias a mis abuelitos “Pancha” y “el Chirris”, Dulce, Jessica, Paty, Enrique, Valeria, Axel, Diego, todos los peleoneros del Xochitl que a pesar del nombre siempre son los que ponen a la familia sobre todo lo demás y hay muchos en la lista, pero si no me quedo sin espacio.

A mi familia principal y por la que soy lo que soy y por la que llegare a donde tenga que llegar, mis padres José Martin Corchado Fabila y Lourdes Ramos Nallely Bautista que me enseñaron buenos valores, pagaron mis estudios y caprichos, pero sobre todo siempre estuvieron para darme amor, educación y paz (dejando de lado las discusiones); mis hermanas Xanat e Itzayana, que siempre fueron por delante de mí para defenderme de cualquier adversidad que se me pudiera presentar en la vida y en la escuela. Todos me han demostrado el poder de nunca rendirse y de superación, sobre todo mi hermana Itzayana que a pesar de todo sigue adelante y no se rinde.

En este transcurso de familiares a amigos quiero mencionar, de forma agradecida, a Marisol, la cual siempre ha sido una gran amiga y pareja, de tal modo que su apoyo y cariño han llegado a tal grado que la considero familia. Siempre me apoyó en todo momento, nunca me dejo abajo y siempre estaba para mí, gracias a ella no me rindo, me esfuerzo, maduro, me supero y mantengo una fuente de inspiración constante. Gracias por ser y estar Marisol.

En mis amistades se encuentra una persona especial, que de no ser por él no estaría aquí, el buen Josh me habló de la carrera cuando yo no sabía qué hacer con mi vida, juntos logramos entrar y terminarla, vivimos aproximadamente 2 años juntos, compartimos transporte, gustos y demás. De él me llevo todos los buenos recuerdos que formamos desde la secundaria, consejos, apoyo y cariño.

Siempre tuve el apoyo de varios amigos, pero con Enrique y Deyanira forje una gran amistad en la que siempre estuvimos el uno para el otro en las buenas y en las malas, quiero agradecer a Enrique que siempre me motivaba a hacer más y esforzarme más, gracias a él pude madurar en el ámbito escolar.

Agradezco a todos los amigos que fui haciendo durante la carrera, Enrique, Deyanira, Josh, Rommel, Diego, Mauricio, Luis, Guillermo, Jaime, Patsy, Alejandra, America, Perla, Asecas, Lety, Jessica, Emmanuel, Sergio, Mata, Pacheco y Natalye. Menciones especiales a Guillermo, Luis, Rommel, Diego, Mauricio, Josh, Deyanira, Enrique y Jaime por las risas durante las clases, al correr y en las comidas del Soriana, la cabañita y cafetería del CNYN. También agradezco a Karla y Carlita por su bonita amistad desde la preparatoria que se ha mantenido hasta el día de hoy y por apoyarme en momentos críticos.

También agradezco a profesores e investigadores que solo inspiraban mis sueños en la investigación, Valenzuela, Ana, Gaby, Gibraham, Murillo (los dos), Noé, Aritz, María de la Paz, Manuel, Wencel, Duilio, Marcos, JC, Paco y otros más que recordaré con mucho cariño. Aprovecho para agradecer especialmente a Gabriela Guzmán por darme su tiempo para hablar sobre mi futuro y las preocupaciones que tenía en ese momento, gracias a ella pude pensar y decidir mejor.

Finalmente, pero no menos importante, le doy gracias a la música que siempre ha sido un hogar para mí, un lugar de escape, de representación y de desahogo.

ÍNDICE

1. Introducción	5
1.1 Planteamiento del trabajo de tesis	12
2. Marco Teórico	14
2.1 Sobre la elaboración de las capas de TiO ₂	15
2.1.1 Erosión iónica	15
2.1.2 Anodización	17
2.1.3 Difracción de rayos X	26
2.1.4 Espectroscopía de dispersión de energía (EDS)	27
2.1.5 Espectroscopía en el rango UV-Vis	28
2.1.6 Microscopio electrónico de barrido (SEM)	28
2.1.7 Microscopio de Fuerza Atómica (AFM)	29
2.2 Modelado de la estructura cristalina	30
2.2.1 Ecuación de Schrödinger y el problema de muchos cuerpos	31
2.2.2 Teoría del Funcional de la Densidad	32
2.2.3 Aproximación de densidad local	33
2.2.4 Energía de corte (ecutwfc)	34
2.2.5 Pseudopotenciales	34
2.2.6 Energía de corte (ecutrho)	35
2.2.7 Puntos K	36
2.2.8 Ciclo Autoconsistente	36
2.2.9 Corrección de Hubbard	37
2.2.10 Quantum ESPRESSO	38
3. Metodología	39
3.1 Preparación de las capas de TiO ₂	39
3.1.1 Capas continuas de Ti	39
3.1.2 Preparación de las capas nanoestructuradas de TiO ₂	41
3.1.3 Caracterización de las capas elaboradas	44
3.2 Estudio teórico de la estructura cristalina del TiO ₂ .	45
4. Resultados y discusiones	46
4.1.1 Capas de TiO ₂	46
4.1.2 Capas nanoestructuradas de TiO ₂	46
4.2 Estudio teórico y modelado de la estructura cristalina del TiO ₂	55
5. Conclusiones	63
6. Bibliografía	63

1. Introducción

El estilo de vida actual requiere de un consumo excesivo de electricidad. Lo que conlleva a un replanteamiento de los métodos de generación de la misma, ya que actualmente se suele involucrar la quema de combustibles fósiles, ocasionando con ello la liberación excesiva de gases de efecto invernadero como el CO₂, y de otras sustancias nocivas para el medio ambiente y la salud humana.

El incremento de la concentración del CO₂ en la atmósfera puede alterar la temperatura de la Tierra, debido a que dicho gas es transparente a la radiación solar y la deja pasar libremente pero absorbe la radiación infrarroja emitida desde la Tierra. El efecto total es que cuanto mayor sea la concentración de CO₂ en la atmósfera, mayor es la cantidad de energía recibida por la Tierra desde el Sol, la cual queda atrapada en la atmósfera en forma de calor [1].

Es difícil cuantificar qué proporción del calentamiento global es atribuible a causas naturales y cuál otra a causas humanas, pero los resultados de modelos climáticos indican que, solo tomando en consideración la contribución por actividades humanas, es posible explicar la tendencia tan marcada del calentamiento que se observa desde 1980 a la actualidad; debido a esto, se han firmado varios tratados nacionales para contrarrestar o deshacer los daños causados, a la vez que se han implementado medidas para cambiar el estilo de vida de varios países, una de las principales es el uso de las energías renovables [2].

Las energías renovables son una alternativa ante las energías basadas en hidrocarburos. Se caracterizan por emplear recursos naturales renovables como el viento; la temperatura generada por la Tierra, considerada dentro de la geotermia; el agua en movimiento, aprovechada en las plantas hidroeléctricas, y el Sol, entre otros. De los cuales, este último es de particular interés debido a que la radiación recibida de él en un día, cuenta con la energía suficiente para abastecer el consumo energético diario de la humanidad.

La generación de energía eléctrica a partir de la radiación solar, se basa en el efecto fotovoltaico o el aprovechamiento de la energía térmica. Donde la primera, consiste en que los fotones interactúan con los electrones de un material semiconductor y les proveen de la energía suficiente para pasar de la banda de valencia a la banda de conducción, desde donde son aprovechados para alimentar un circuito eléctrico.

La conversión de energía solar a eléctrica requiere de dispositivos llamados celdas solares. Debido a la constante investigación en las celdas solares, éstas se han diversificado de acuerdo al material fotovoltaico empleado o a su conformación estructural. En la figura 1 se muestra la clasificación de las celdas solares y la evolución de su eficiencia máxima de conversión de energía en función del tiempo, verificada por el Laboratorio Nacional de Energía Renovable (NREL). En dicha figura se plasman cuatro clasificaciones divididas por colores: de multiunión y de unión simple (violeta), de silicio cristalino (azul), basadas en tecnologías de películas delgadas (verde) y de tecnologías emergentes (naranja).

Best Research-Cell Efficiencies

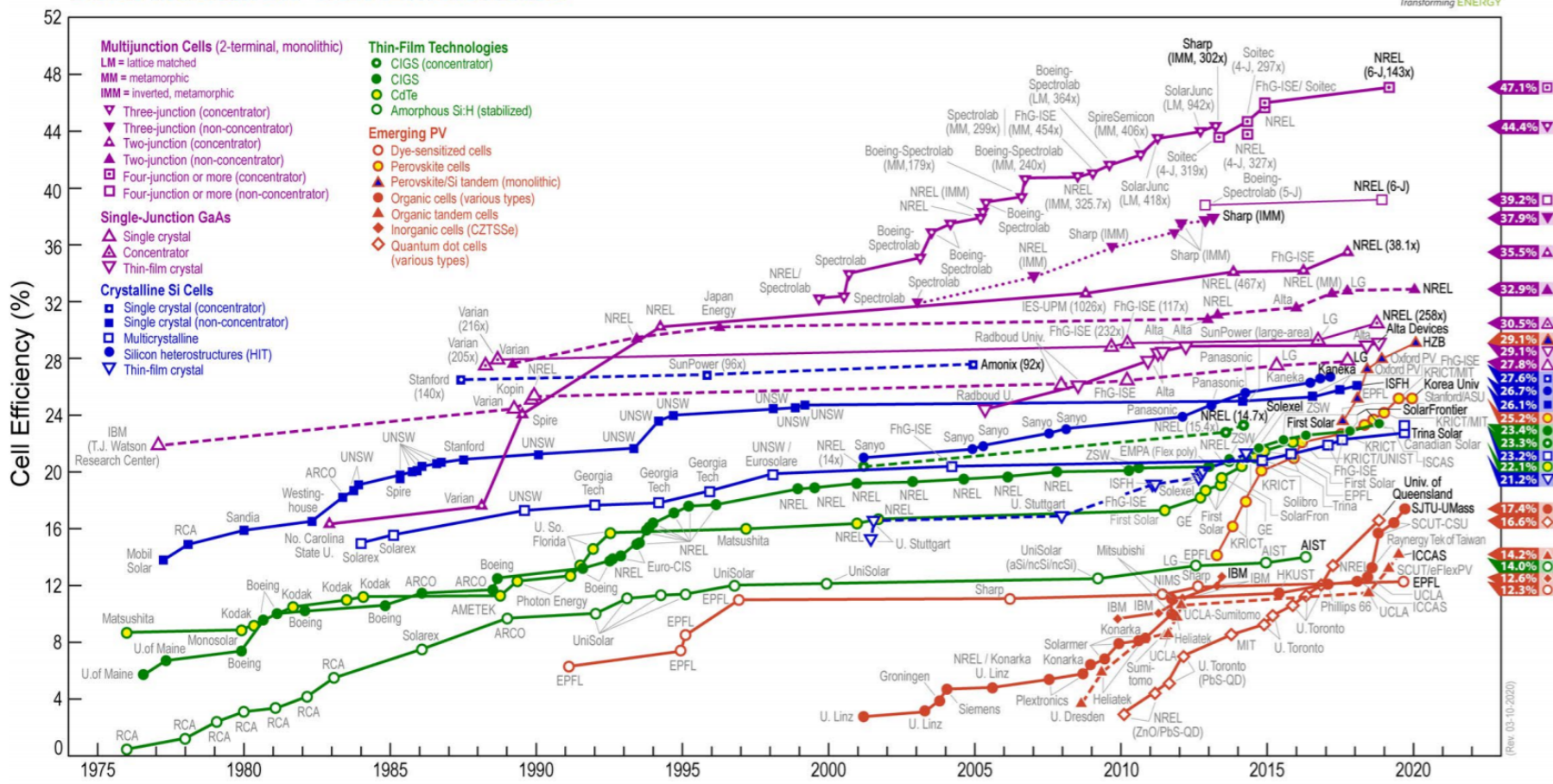


Figura 1. Estado del arte de las celdas solares y eficiencias reportadas [3].

Las celdas solares de perovskita híbrida son llamadas así por tener en su composición $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Xl}_3$ con $\text{X}=\text{Pb}$, Cl o Br , una molécula orgánica de metilamonio CH_3NH_3 . Están clasificadas como de tecnología emergente de acuerdo a la figura 1 (círculos naranja con centro amarillo) y son las que han evolucionado de manera más notable ya que en tan solo 10 años después de su primera aparición, han alcanzado una eficiencia de 26.7%. Valor similar al presentado en las celdas más comerciales en la actualidad, basadas en silicio monocristalino, con la ventaja de que dicho valor aún puede seguir incrementándose en las celdas de perovskita híbrida y no así en las de silicio [4].

Aunado a una alta eficiencia, las celdas basadas en perovskitas representan una nueva solución a la generación de energía eléctrica debido a su bajo precio, en comparación con las celdas de silicio u otros materiales fotovoltaicos [4].

Las celdas solares de perovskita híbrida están compuestas por diferentes capas, como se puede observar en la figura 2: un contacto conductor transparente, que puede ser óxido de estaño dopado con flúor (FTO por sus siglas en inglés), depositado sobre vidrio; una capa conductora de electrones (ETL, del inglés *electron transporting layer*); la capa de perovskita (llamada capa activa por ser donde se lleva a cabo el efecto fotovoltaico); seguida por una capa conductora de huecos (HTM, del inglés *hole transporting material*) y finalmente un contacto metálico.

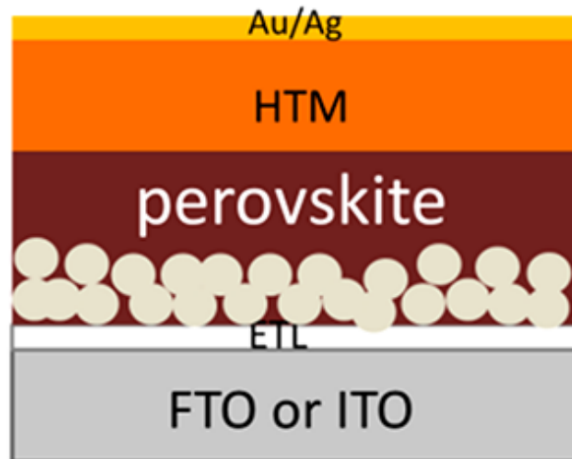


Figura 2. Esquema de la conformación de capas de una celda solar de perovskita híbrida [4].

La eficiencia total de la celda depende de las características individuales y en conjunto, de todas sus capas, particularmente de la conductora de electrones, la que tiene como función captar los electrones generados en la perovskita y facilitar su transporte hasta el electrodo. Para que pueda cumplir con dicha función debe tener características específicas. Primero, el límite de la banda de conducción debe estar por debajo del asociado a la perovskita, condición ilustrada en la figura 3. Además es necesario que posea una alta transmitancia en la región UV-Vis para que los fotones puedan traspasarla fácilmente y ser absorbidos en la perovskita [5]. Algunos materiales que cumplen con estas características son óxidos metálicos como el TiO_2 , SnO_2 , ZnO y el ZrO . De los cuales el TiO_2 es el más utilizado puesto que es un compuesto abundante, de bajo costo, estable y de baja toxicidad [6].

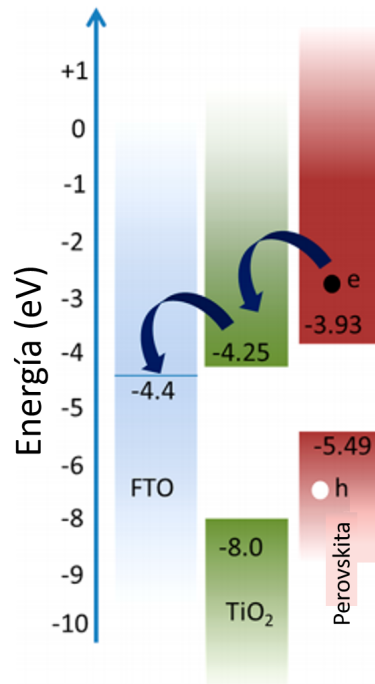


Figura 3. Niveles de energía de las bandas de valencia y de conducción de la capa transportadora de electrones (TiO₂) y las aladañas (FTO y perovskita) en una celda solar de perovskita [4].

El TiO₂ utilizado como capa transportadora de electrones, puede consistir en una película continua, con o sin una capa mesoporosa constituida de diferentes morfologías, como las que se indican a continuación.

a) Capas continuas de TiO₂

En el estudio realizado por Wu et al., 2015 [7], en celdas de perovskita híbrida usando solo una capa continua de TiO₂ de 65 nm, se encontró que presentaron eficiencias del 8.4%.

Para aumentar la eficiencia de las celdas se puede incrementar el espesor de la perovskita, dado que de esta manera se maximiza el volumen de recolección de fotones [8]. Pero por otro lado, el método más utilizado por su bajo costo para la preparación de la perovskita, es el depósito por centrifugado, sólo que éste produce una cobertura no continua de la perovskita [9]. Problema que se pueden evitar usando capas mesoporosas de TiO₂.

b) Capas mesoporosas con nanopartículas de TiO₂

El uso de estructuras mesoporosas, provee restricciones físicas para el crecimiento de cristales de perovskita en forma de agujas. Lo cual permite depositar capas de perovskita más homogéneas, de mayor espesor y consecuentemente de mayor eficiencia [8].

En el estudio de Kim *et al* se analizaron capas mesoporosas formadas con partículas de TiO₂ en un rango de diámetros de 600 nm a 1.5µm, depositadas en una capa continua del mismo material. Se determinó que las partículas más pequeñas conducían a una mayor eficiencia [8], específicamente del 9%. La dependencia del grosor de la capa mesoporosa con el rendimiento de la celda se le atribuye al “llenado de los poros” por parte de la perovskita: un mayor “llenado” por la perovskita aumenta el rendimiento de la celda porque implica una mayor colección de fotones [11].

c) Capas de TiO₂ con nanovarillas

En el trabajo presentado por Fakharuddin et al. [12], se reportan celdas con una capa conductora de electrones constituida de nanovarillas de TiO₂ en fase rutilo, las cuales fueron crecidas por el método hidrotermal, donde la longitud de las varillas se controló con el tiempo de reacción. Se observó que la longitud de las nanovarillas influyó en la eficiencia de la celda solar, obteniendo eficiencias de conversión de 9.4% para longitudes de 0.56 µm y de 5.9% para 1.58 µm. Esto se debe a que para mayores longitudes las varillas se inclinan, lo cual disminuye la absorción de la perovskita. En la figura 4 se puede apreciar la relación entre la longitud y la absorción de la perovskita.

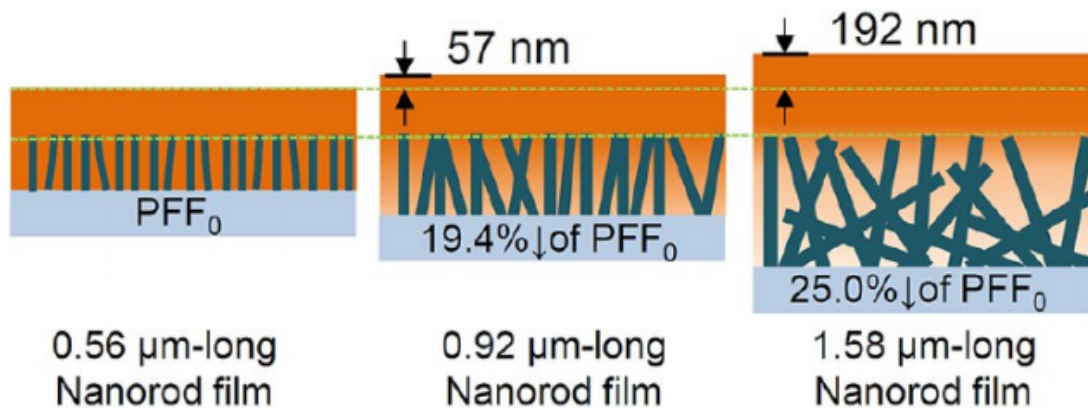


Figura 4. Esquema de los ordenamientos de las nanovarillas de TiO_2 y absorción (PFF) correspondiente [11].

Las nanovarillas de TiO_2 permiten una movilidad de los electrones de dos órdenes de magnitud mayores y longitudes de difusión más altas, con respecto a las nanopartículas. No obstante, su estudio se encuentra limitado debido a que es complicado preparar tales morfologías, además de que se sintetizan en medios altamente ácidos [12].

En consecuencia, la capa mesoporosa de TiO_2 juega un papel fundamental en la eficiencia de una celda solar basada en perovskitas híbridas. Sin embargo, el uso generalizado de tales capas se concentra en las constituidas por nanopartículas, puesto que su elaboración es simple y poco costosa, pero deja fuera el estudio de otras configuraciones nanoestructuradas. Afortunadamente, mediante el anodizado [13], método que sigue siendo simple y de bajo costo, se pueden obtener morfologías mesoporosas, tales como nanoesponjas y nanotubos, variando las condiciones de síntesis [14]. Por eso fue la técnica escogida para preparar las capas nanoestructuradas de TiO_2 que se presentan en esta tesis.

El hecho de que la capa mesoporosa de TiO_2 influya fuertemente en la cristalización y homogeneidad de la perovskita es consecuencia directa de la estructura cristalina, la orientación y los patrones de la propia capa mesoporosa del TiO_2 . Por tanto, sería deseable realizar estudios teóricos y modelar la estructura cristalina del TiO_2 para relacionarla después con las características de las capas mesoporosas obtenidas y en el futuro, con el crecimiento de la capa de perovskita.

Tales estudios pueden llevarse a cabo a través de cálculos de primeros principios que utilizan diferentes programas. Dentro de estos, el de Quantum ESPRESSO (QE) es uno de los más socorridos debido a que se basa en la teoría del funcional de la densidad, es gratuito y de uso libre. Con él se obtienen las coordenadas de los átomos para la celda unitaria del TiO_2 . Después pueden usarse otros programas, como el XCrySDen para visualizar la celda y verificar los resultados, y VESTA el cual permite visualizar estructuras cristalinas y editarlas hasta lograr una estructura con la distribución y orientación adecuadas [15].

1.1 Planteamiento del trabajo de tesis

Con base en la información arriba proporcionada se planteó el trabajo de investigación de esta tesis, cuya justificación, hipótesis y objetivos se enuncian a continuación.

Justificación

La transición a una generación de energía eléctrica más sustentable es indispensable para contrarrestar el exceso de emisiones de gases contaminantes a la atmósfera. Dicha transición debe ser a una tecnología que, además de sustentable, satisfaga las exigencias energéticas del ser humano y que sea a precios asequibles. Lo que podría lograrse con celdas solares basadas en perovskitas híbridas. Para lo cual es necesario optimizar los procesos de elaboración de cada una de las capas, en particular de la conductora de electrones. Ésta es necesario posea niveles energéticos compatibles con los de la perovskita, por lo cual se usa comúnmente TiO_2 , cuya morfología debe ser tal que promueva, tanto el atrapamiento y transporte de electrones, como la cristalización homogénea de la perovskita, lo que puede lograrse si la capa es mesoporosa [16]. Empero, el uso generalizado de tal capa, se concentra en las constituidas por nanopartículas [10] y otro tipo de estructuras que se han estudiado muy poco ya que pueden ser difíciles de obtener o requieren de procesos de elaboración costosos. Dichos problemas se evitan usando el método de anodizado [17]. Sin embargo, aún es necesario determinar el tiempo de anodizado que permita obtener nanoestructuras

de TiO_2 con diferentes morfologías, objeto de investigación del trabajo de tesis que aquí se presenta.

Las nanoestructuras de TiO_2 elaboradas serán utilizadas en estudios subsecuentes sobre su influencia en el crecimiento de la capa de perovskita y la eficiencia de las celdas solares correspondientes. Para lo cual serán de utilidad el modelado de la estructura del TiO_2 en bulto, trabajo que también se desarrolla en esta tesis.

Hipótesis

La variación del tiempo de anodizado producirá capas nanoestructuradas de TiO_2 con diferentes características morfológicas. Tales nanoestructuras, después de someterse a un tratamiento térmico a $450\text{ }^\circ\text{C}$, tendrán una fase cristalina de anatasa que puede modelarse con cálculos de primeros principios.

Objetivos

Objetivo general

Determinar la influencia del tiempo de anodizado en las propiedades morfológicas-estructurales de las capas nanoestructuradas de TiO_2 elaboradas por la técnica de anodizado. Modelar, mediante cálculos de primeros principios, la estructura cristalina de TiO_2 anatasa, que será la obtenida después de someter las nanoestructuras a un tratamiento térmico a $450\text{ }^\circ\text{C}$.

Objetivos específicos

Sobre la preparación de las capas de TiO_2

1. Obtener, mediante el método de anodizado, capas nanoestructuradas de TiO_2 con diferentes características morfológicas.
2. Determinar las características de las capas preparadas: las morfológico-estructurales, por SEM y DRX; y de brecha de energía, a partir de medidas con espectroscopía en el rango UV-Vis.
3. Determinar la influencia del tiempo de anodizado en las características de las capas.

Sobre el modelado de la estructura de TiO₂ anatasa

4. Obtener las energías de corte y calcular los puntos K.
5. Modelar la estructura en bulto y determinar los parámetros de red.
6. Determinar la estructura de bandas y proporcionar las brechas de energía directa e indirecta.
7. Modelar la estructura en la superficie de menor energía: la (101).

Sobre la relación entre los resultados experimentales y el modelado

8. Relacionar el crecimiento de las nanoestructuras de TiO₂ elaboradas por anodizado, con el modelado de la estructura en bulto y de la superficie de menor energía del TiO₂.

2. Marco Teórico

A continuación se presentan los fundamentos básicos relacionados con la investigación realizada, los que se han dividido en dos secciones, uno sobre la elaboración de las capas de TiO₂ y otro sobre el modelado teórico de la estructura cristalina del TiO₂. El primero incluye las dos técnicas de preparación usadas, la de erosión iónica y la de anodizado; así como las técnicas de caracterización morfológico-estructural, como SEM; la técnica de DRX para identificar la estructura cristalina; la de espectroscopía en el rango UV-vis, usada en el cálculo de la brecha de energía; y EDS empleada para identificar los elementos presentes. La segunda sección contiene los fundamentos básicos relacionados con los cálculos para los estudios de primeros principios del TiO₂ en su fase de anatasa, basados en la teoría del funcional de la densidad.

2.1 Sobre la elaboración de las capas de TiO₂

2.1.1 Erosión iónica

Las películas delgadas son materiales en los que una de sus dimensiones es menor a una micra y despreciable con respecto a las otras dos. Pueden depositarse por diversas técnicas dependiendo de las características y aplicación deseadas [17]. Entre ellas destaca la erosión iónica ya que permite obtener películas de alta

calidad, *i.e.* homogéneas, con espesor controlado, con alta cristalinidad y a temperaturas menores que las necesarias en otras técnicas; además, posibilita el depósito de una gran variedad de materiales, en los que se incluyen conductores y aislantes [17]. Por ello esta técnica es ampliamente usada tanto a nivel industrial como de investigación.

El equipo de erosión iónica, el que se esquematiza en la figura 5, consiste de manera general, de un sistema de vacío, compuesto por una cámara a la que van conectadas una bomba mecánica para realizar prevacío hasta 10^{-3} Torr, y una turbomolecular que alcanza 10^{-6} Torr; un cañón, donde se aplica una diferencia de potencial, que puede ser de corriente directa (DC) o de radiofrecuencia (RF); y que por contar con un sistema de imanes se le conoce como magnetrón; el blanco, que es una pastilla gruesa del material, que al ser bombardeado por los iones, expulsará el material con el que formará la película; el sustrato, que servirá como soporte para la película; y el suministro de argón. En la configuración más simple, el blanco, el que se coloca sobre la superficie del cañón, se encuentra enfrente del sustrato [19].

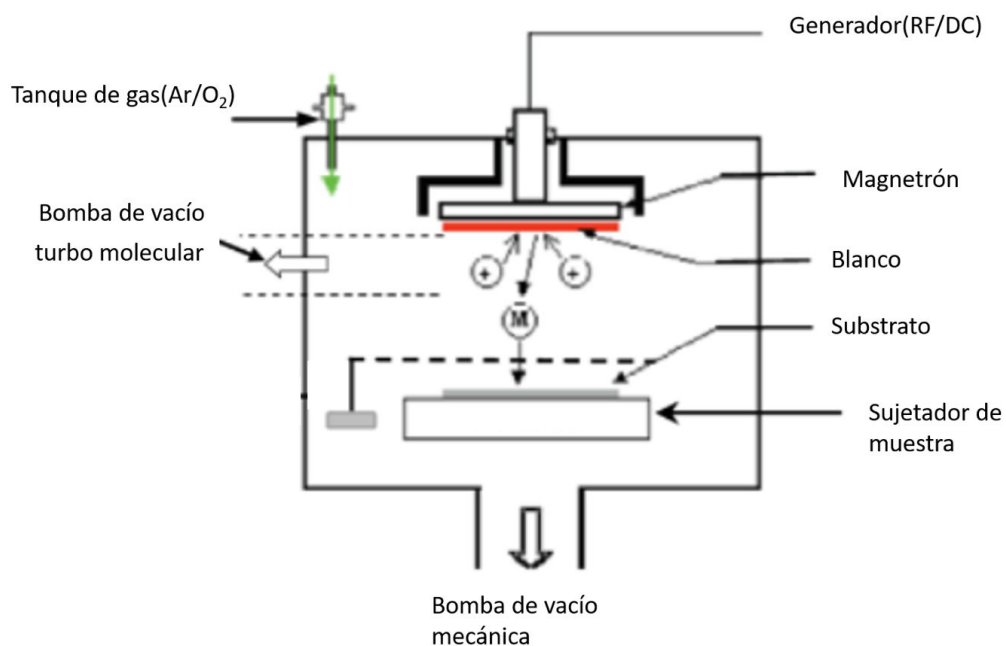


Figura 5. Representación gráfica del equipo de erosión iónica [19].

Previo al proceso de síntesis se debe evacuar la cámara con el sistema de vacío, hasta alcanzar una presión del orden de 10^{-6} torr. Posteriormente, se introduce un gas inerte, generalmente Ar, y se aplica una diferencia de potencial en el cañón. Los electrones libres que se aceleran debido al potencial, ganan energía suficiente para ionizar los átomos de Ar y arrancar más electrones, los que también son acelerados, proceso que se llama de cascada, el cual produce un plasma [17].

Los iones de Ar, los que se mueven en la dirección del campo eléctrico, colisionan con el blanco desprendiendo partículas, átomos y moléculas. Las partículas adquieren trayectorias aleatorias, no obstante, la configuración espacial del equipo hace que se dirijan mayoritariamente hacia el sustrato, al que se adhieren dando lugar a la película [17].

La microestructura y características topográficas de las películas, dependen principalmente de la potencia aplicada al cañón, la presión y flujo de Ar, y la temperatura y características del sustrato. Estos mismos parámetros influyen en la movilidad superficial de las especies absorbidas y con ello la tasa de depósito [17].

En la tabla 1 se pueden observar diferentes parámetros que influyen en las características de una película delgada, y que le otorgan la versatilidad a la técnica para realizar las modificaciones y obtener las características deseadas.

Tabla 1. Parámetros que influyen en las características de las películas delgadas [17].

Características de la película delgada	Parámetro causante
Composición	Composición química del blanco
Cristalinidad	Temperatura del sustrato, potencia y presión de trabajo
Morfología	Temperatura, tasa de depósito, adherencia
Defectos	Tasa de enfriamiento, geometría del electrodo, posición de sustrato

2.1.2 Anodización

El anodizado es un proceso electroquímico de bajo costo, que permite la síntesis de películas de óxidos porosos y tubulares. Con él se puede tener control del tamaño

de poro y espesor de la capa, además de que las mismas presentan buena uniformidad [17]. Entre los metales que se pueden anodizar se encuentran el Al, Nb, Zr, Zn, Mg, Ti y sus aleaciones, debido a que son termodinámicamente estables, con valores de potencial de reducción negativos [20]. Este método fue el usado en el presente trabajo ya que es posible sintetizar estructuras nanotubulares de TiO_2 a partir de Ti [16].

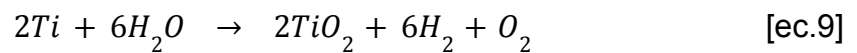
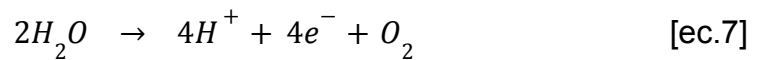
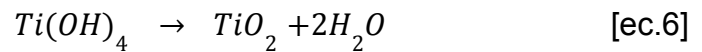
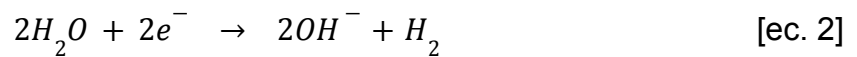
El sistema de anodizado consiste en una celda electroquímica constituida por un ánodo del material que se oxidará; un cátodo químicamente inerte en forma de placa o varilla, elaborado comúnmente de grafito, acero inoxidable o platino; y un electrolito, cuya naturaleza química depende del tipo de óxido deseado, donde se encuentran inmersos los electrodos, los que se conectan a una fuente de potencial variable [42].

En el caso de la formación de óxidos a partir de metales, la aplicación del potencial hace que los electrones se trasladen del cátodo al ánodo a través del electrolito, y los iones de oxígeno generados por procesos de óxido-reducción interactúan con los átomos metálicos del ánodo, formando el óxido en su superficie. Los electrones regresan al cátodo a través del circuito externo, reaccionando con iones de hidrógeno y generando éste como gas residual. La disolución del óxido por efecto de los iones, que contenga el electrolito, incrementará la corriente y al mismo tiempo iniciará la formación de nanotubos. Posteriormente, se llega a un equilibrio entre la oxidación y disolución, manteniendo la formación tubular a una corriente constante [20].

Proceso electroquímico

El mecanismo de crecimiento particular de los nanotubos de TiO_2 en un electrolito de NH_4F , consta de una primera etapa de oxidación y posteriormente una disolución. Durante la oxidación ocurre la formación de una capa denominada de *barrera*, de TiO_2 , la cual da inició con la oxidación de los átomos de Ti de la superficie del ánodo, formando iones Ti^{4+} (Ecu. 1), los que reaccionan con iones OH^- y O^{2-} provenientes de la reducción del agua en el electrolito (Ecu. 2) y desprotonación de OH^- (Ecu.3). En la superficie del ánodo se forman óxido de titanio (Ecu. 4) y un óxido

hidratado (Ecu. 5), el que puede llegar a convertirse en óxido de titanio (Ecu. 6), y tiene lugar el desprendimiento de O_2 por la oxidación del medio (ecu. 7). Por otro lado, en el cátodo se lleva a cabo la evolución del hidrógeno por medio de la reducción del H_2O (Ecu. 2) y posteriormente la formación de H_2 (Ecu.8). Con base en las reacciones del mecanismo, se obtiene la reacción global que se observa en la ecuación 9 [14].



En la figura 6 se ilustran las reacciones que ocurren en cada electrodo, durante la formación de la barrera de TiO_2 en el proceso de anodizado de Ti.

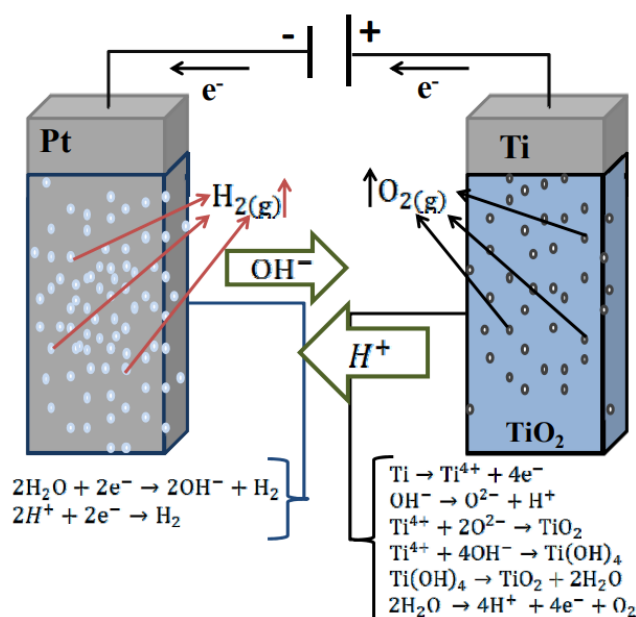


Figura 6. Esquema de proceso electroquímico asociado a la formación de la barrera por oxidación de Ti durante el proceso de anodización [14].

Posterior a la formación de la capa de barrera, se lleva a cabo la disolución del óxido y comienza la formación de los nanotubos [21]. En primera instancia ocurre la disolución del óxido en la interfaz óxido/electrolito debido al campo eléctrico, el cual provoca que los enlaces Ti-O se polaricen y debiliten, promoviendo la disolución de los cationes metálicos Ti^{4+} [22]. Luego interviene la disolución química asistida por iones de flúor, los cuales atacan de manera localizada la capa del óxido, el óxido hidratado o los iones móviles que se disolvieron anteriormente [22].

Más específicamente, el proceso de formación de los nanotubos, esquematizado en la figura 7, comienza a partir de la barrera de óxido (Fig. 7a), en la que se crean pequeñas picaduras (Fig 7b) generadas por la disolución localizada de los iones fluoruro, las que actúan como sitios de formación de poros [23], que una vez formados provocan el crecimiento de los nanotubos por la disolución del óxido en la base del poro (Fig. 7c) [21]. La disolución de la capa del óxido en el poro, ocurre simultáneamente con la formación de la barrera de óxido (Fig. 7c), pero la diferencia del grosor de tal barrera provoca un incremento en la intensidad del campo eléctrico en el área de menor grosor, *i.e.* en la base del poro, fomentando la

disolución del óxido preferencialmente es esa zona. Cabe mencionar que estas picaduras se siguen generando en la capa de óxido remanente, lo que conlleva a la formación de una red de poros bien definida (Fig 7d). Conforme continúa la disolución del óxido, los poros van aumentando de longitud, formando nanotubos, los que seguirán aumentando de longitud hasta que la tasa de disolución química en el fondo del tubo se iguale con la tasa de formación de óxido en su superficie (Fig 7e) [24]. El producto final es un arreglo vertical de nanotubos de TiO_2 amorfo. Para obtener arreglos cristalinos se requiere de un tratamiento térmico posterior [13].

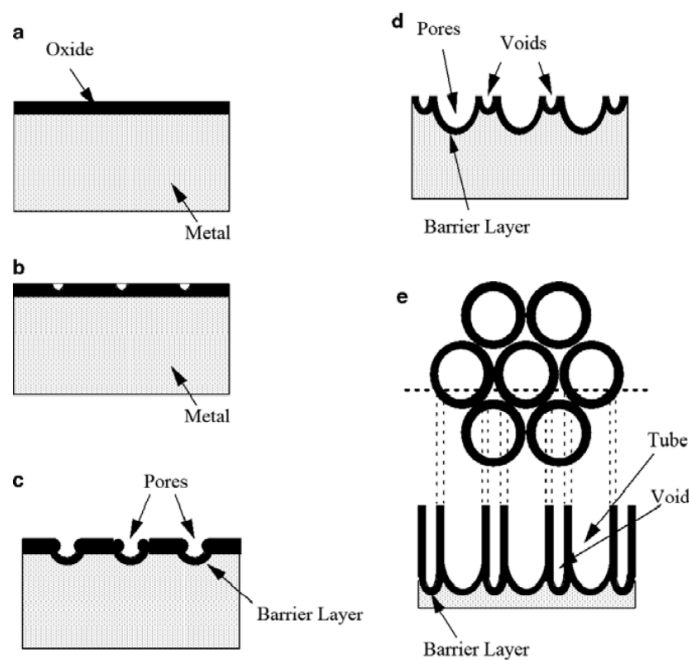
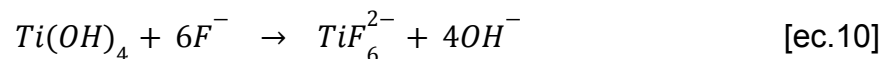
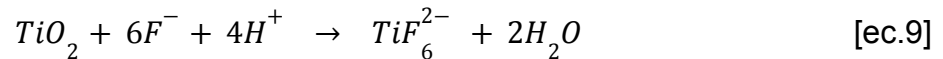


Figura 7. Formación de nanotubos de TiO_2 por el anodizado de Ti (metal): a) barrera de óxido sobre la capa metálica, b) formación de picaduras y c) poros. d) Crecimiento de la longitud de los poros y formación de nuevos poros entre los existentes y e) estructura formada por nanotubos bien definidos [24].

Como producto de la disolución del óxido, se forma el complejo hexafluoruro de titanio (TiF_6^{2-}), ya que la migración iónica del F^- tiene mayor velocidad en comparación con la de iones de oxígeno debido a que el F^- es de menor radio iónico

[14]. Además, el campo eléctrico minimiza la energía de unión entre el titanio y el oxígeno, por ende, favorece la disolución del óxido y la formación del hexafluoruro de titanio [21].

En las siguientes ecuaciones se ejemplifica el mecanismo de reacción de la disolución del óxido de titanio y sus especies. Los iones de fluoruro pueden “atacar” el TiO_2 formado, la capa hidratada $Ti(OH)_4$ o los iones Ti^{4+} que están migrando en la capa anódica hacia la interfase óxido/electrolito por acción del campo eléctrico, de acuerdo a las ecuaciones 9, 10 y 11, respectivamente. Finalmente, la ecuación 12 se lleva a cabo en la interfase titanio/óxido, debido a que el F^- presenta mayor velocidad de migración en comparación con el O^{2-} por presentar menor radio iónico, como se mencionó anteriormente [14].



Influencia del electrolito

Existen diferentes electrolitos que pueden ser empleados de acuerdo al metal y tipo de morfología deseada. Por ejemplo, para el crecimiento de la capa de barrera de TiO_2 se requiere un electrolito en el cual el Ti sea prácticamente insoluble, es decir electrolitos neutros o alcalinos. Por otro lado, para el crecimiento de nanotubos de TiO_2 es necesario hacer uso de electrolitos ácidos y con iones de flúor o cloro; esto debido a que en dichas condiciones la formación del óxido ocurre más rápidamente que su disolución, además de que son elementos electronegativo [22]. Cabe mencionar que dentro de esta categoría, los electrolitos basados en HF son altamente utilizados.

Asimismo, la variación de la concentración de iones flúor resulta en diferentes características morfológicas. Concentraciones $\leq 0.05wt\%$ permiten el crecimiento de capas de barrera. Por otro lado, en concentraciones ca. 1wt% no hay formación de

óxido, todo el T^{4+} generado reacciona inmediatamente con el fluoruro para formar la especie soluble TiF_6^{2+} . Mientras que en concentraciones intermedias (0.5-1wt%) se presenta de manera simultánea la formación de óxido y solvatación de Ti^{4+} , además se observa formación de poros y nanotubos [25]. Todo lo anterior considerando voltajes altos, mayores a 30V.

Un aspecto importante que se debe considerar, es el tiempo de vida del electrolito. De acuerdo a la literatura [24], para los electrolitos basados en etilenglicol, cuando el electrolito se usa por mucho tiempo, se vuelve más débil por la falta de iones de flúor. El tiempo de uso óptimo del electrolito va desde 0 a 35 hrs después de anodizar a 60 V, y es preferible emplear electrolitos usados para evitar la obtención de capas porosas sobre los nanotubos o la acumulación de grumos o partículas derivadas del flúor.

Conforme se le da uso al electrolito, la concentración de iones de flúor disminuye debido a que estos se consumen durante la oxidación, lo que resulta en una menor densidad de corriente debido a la disminución de la concentración; por ende, se requiere de más tiempo para alcanzar el máximo de densidad de corriente, haciendo que la tasa de crecimiento de los nanotubos sea más lenta, disminuyendo su longitud cuando se usan electrolitos pre-anodizados. En la figura 8 se puede visualizar cómo disminuye la densidad de corriente para electrolitos con diferente tiempo de uso, para anodizaciones de aproximadamente 6 horas [24].

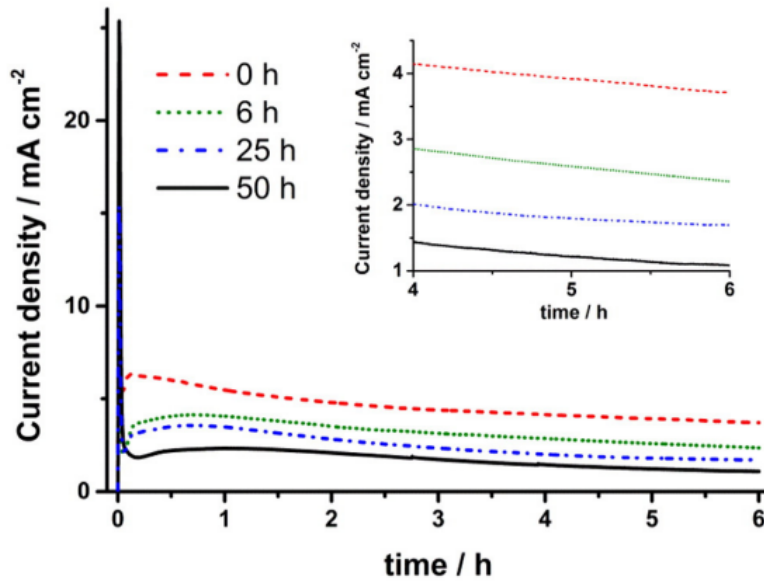


Figura 8. Densidad de corriente de electrolitos con diferente tiempo de uso alcanzada en un proceso de anodización de seis horas [43].

También se explica la tendencia hacia nanotubos de mayor diámetro cuando se utilizan electrolitos con mayor tiempo de uso, lo que se puede explicar con el incremento en la conductividad y decremento en la pérdida de potencial por la resistencia eléctrica en el electrolito [43].

Influencia del voltaje

El voltaje determina la intensidad del campo eléctrico a través de la capa de óxido, y por ello influye en las reacciones de oxidación-disolución asistidas que se produce durante la formación de estructuras tubulares.[14]

Por ejemplo, tanto el diámetro del tubo como la longitud incrementan linealmente al aumentar el voltaje, por lo que se pueden producir nanotubos de diámetro y longitud controlada. Tal tendencia se puede observar en la figura 9, en la cual se presenta la longitud y diámetro de los nanotubos de TiO_2 anodizados durante 4 horas, con un electrolito basado en etilenglicol en una concentración de NH_4F [88 mM] y 1.5 vol% de agua desionizada. Se puede observar un cambio en el incremento de la longitud del nanotubo al utilizar voltajes mayores a 60 V, mientras que el diámetro aumenta de manera lineal [24].

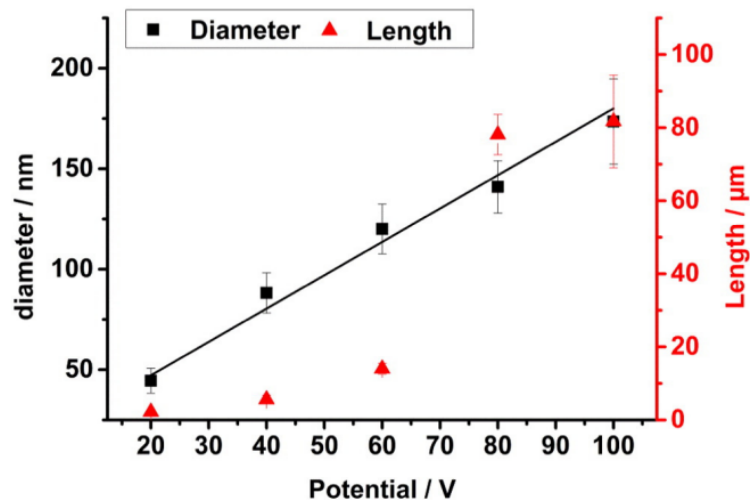


Figura 9. Dependencia del diámetro y la longitud del nanotubo con el potencial eléctrico aplicado para una anodización de 4 horas [24].

El crecimiento de diferentes óxidos puede ser monitoreado a partir de la evolución de la corriente con el tiempo. Las etapas de la formación de las nanoestructuras con respecto a la corriente eléctrica, se pueden apreciar en la figura 10a. Al comenzar el proceso de anodizado de una capa continua de Ti, se observa el máximo de corriente eléctrica y su disminución conforme ocurre la formación de una capa de óxido de titanio (etapa I). Posteriormente (etapa II) se comienzan a visualizar los primeros nanoporos irregulares en la capa del óxido, lo cual conlleva un aumento en la corriente como consecuencia del aumento del área reactiva. Finalmente (etapa III) la corriente decae debido a la formación de nanoporos y/o nanotubos regulares. Después de la auto-organización de los nanotubos, el crecimiento de los mismos continúa y la corriente se estabiliza hasta que la disolución y formación del óxido se igualan y se detiene el aumento de la longitud [25].

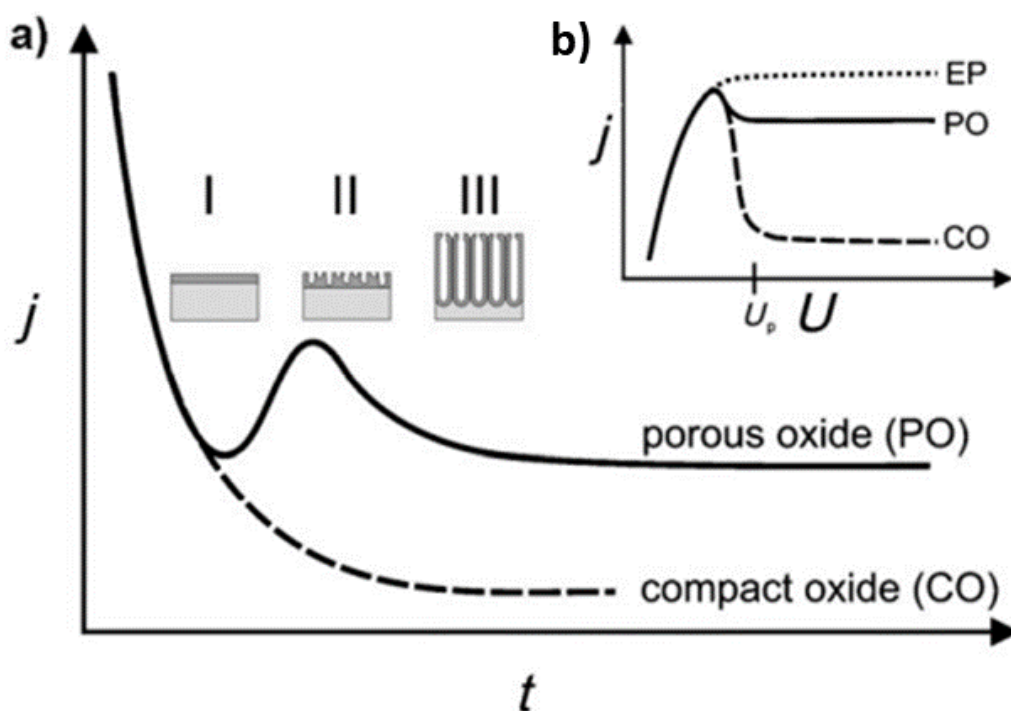


Figura 10. a) Curva de corriente (j) Vs tiempo (t) para anodización con ausencia de iones fluoruro en el electrolito (línea punteada) y con presencia de los mismos (línea continua), que muestran la formación de capas compactas (CO) o porosas (PO) en diferentes etapas: I) formación de capa compacta de óxido, II) formación de poros y III) formación de tubos. b) Voltamograma de barrido lineal (j - U) para diferentes concentraciones de fluoruro que dan como resultado metal electropulido (concentración de fluoruro alta), óxido compacto (concentración de fluoruro muy baja) o formación de tubo (concentración de fluoruro intermedia) [25].

Dependiendo de la concentración de iones de fluoruro se pueden obtener diferentes características electroquímicas (Fig 10b). Si la concentración de iones fluoruro es baja (~ 0.05 wt%), se forma una capa compacta de óxido estable al pasar un potencial umbral (U_p). Si la concentración es alta (~ 1 wt%), no hay formación de óxido puesto que todos los iones Ti^{4+} reaccionan inmediatamente con los iones fluoruro dado lugar al compuesto $[TiF_6]^{2-}$ (véase *Proceso electroquímico* de esta sección), por ende, se obtiene una muestra electropulida (EP). En cambio, para concentraciones intermedias hay formación de nanoestructuras debido a que se presenta de manera simultánea la disolución y formación del óxido [25].

Grosor de la nanoestructura y su manifestación en el color de la muestra

Durante el anodizado de sustratos de Ti, el color de la capa del óxido cambia de morado a azul, después a verde claro y finalmente a rojo claro [17] (puede ser también café o gris transparente) debido al fenómeno de interferencia. Después del tratamiento térmico a 450 °C, para obtener TiO₂ cristalino en fase anatasa, el depósito se vuelve transparente [22]. En la figura 11 se puede observar el cambio de coloración desde la capa de Ti hasta la obtención de nanotubos cristalinos de TiO₂. Como puede deducirse, el cambio de color ayuda a evaluar la etapa de formación de los nanotubos.

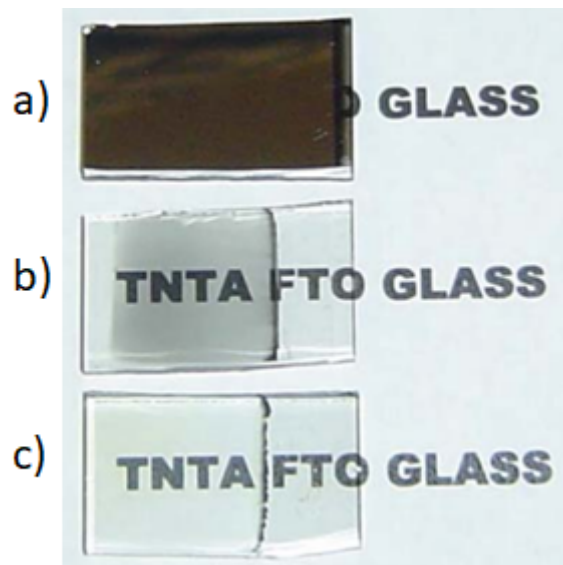


Figura 11. Evolución de la coloración de: a) un depósito de Ti sobre sustrato de FTO, b) nanotubos amorfos de TiO₂ obtenidos por anodizado del depósito en (a), y c) nanotubos cristalinos de TiO₂ obtenidos del tratamiento térmico de (b) [22].

2.1.3 Difracción de rayos X

La difracción de rayos X (DRX por sus siglas en inglés) es una técnica que permite determinar la estructura cristalina y la posición de los átomos, así como el tamaño de cristal. Se basa en los rayos difractados por una muestra cristalina cuando en ella incide radiación con una longitud de onda en la región de los rayos X. Los átomos de la muestra, los que por tratarse de un cristal se encuentran agrupados de forma periódica, dispersan la radiación en todas direcciones, produciendo

interferencia constructiva en ciertos ángulos, donde la diferencia de caminos ópticos de los rayos incidentes y dispersados son un múltiplo entero de la longitud de onda de la radiación. Para una geometría como la ilustrada en la figura 12, se tiene interferencia constructiva cuando:

$$n\lambda = 2d\text{sen}\theta$$

llamada ley de Bragg, donde n es conocido como el orden de difracción, λ es la longitud de onda, d es la distancia recorrida y θ es el ángulo de incidencia y dispersión.

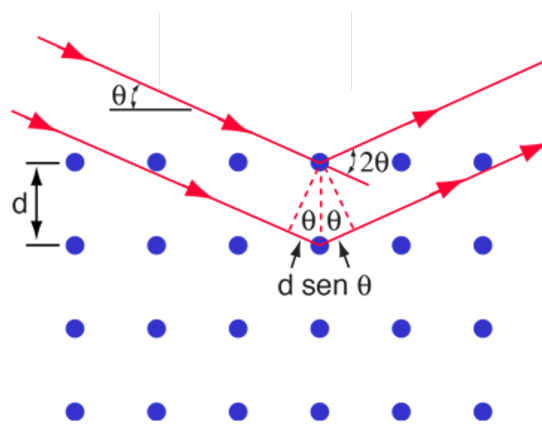


Figura 12. Esquema de la interferencia constructiva de dos rayos X (flechas en rojo) que inciden a un ángulo θ en una muestra cristalina con distancias de separación d entre los planos de átomos (en azul) paralelos a la superficie. Los rayos dispersados en un ángulo θ tienen interferencia constructiva cuando se cumple la Ley de Bragg.

Así entonces, se puede tener un detector de radiación que mida la intensidad de los haces difractados, a medida que vaya recorriendo el ángulo, con lo cual se tiene una gráfica, llamada difractograma, que permite localizar los ángulos donde la luz es más intensa (por lo que hubo interferencia constructiva). Con este difractograma y mediante la Ley de Bragg, se determina la distancia entre los planos y con ello la estructura cristalina del material.

2.1.4 Espectroscopía de dispersión de energía (EDS)

La técnica de EDS (del inglés *Energy Dispersive Spectroscopy*) permite conocer la composición elemental de una muestra. Se basa en hacer incidir un haz de

electrones acelerados, los cuales impactan con los electrones de niveles internos de los átomos en la muestra, expulsándolos y generando huecos que los electrones de niveles superiores ocupan. La diferencia de energía debida al decaimiento, es liberada como fotones con energías características de los niveles energéticos de los átomos en particular, las que están en el rango de los rayos-x. Así, se puede obtener un espectro de intensidad de los haces medidos en función de su energía, que permite identificar los elementos y el porcentaje de los mismos (a excepción de H, He y Li por ser átomos con pocos electrones) [26].

2.1.5 Espectroscopía en el rango UV-Vis

El fundamento de la técnica se basa en la capacidad de los átomos y las moléculas para absorber radiación, en particular de la región ultravioleta al visible (UV-Vis), lo que genera transiciones electrónicas de manera que los electrones pasan de un estado basal a uno excitado. La cantidad de radiación absorbida dependerá del medio en el que se encuentre la molécula y de su estructura atómica [27]. Parte de la radiación incidente en la muestra, es absorbida, pero otra es transmitida. La cantidad de radiación que es transmitida, I_T , con respecto a la incidente, I_0 , se conoce como transmitancia, denotada por T:

$$T = I_T/I_0$$

Por otra parte, la absorbancia, A, que es la radiación absorbida con respecto a la incidente, puede expresarse como:

$$A = \log(1/T) = \log(I_0/I_T) = -\log(I_T/I_0)$$

2.1.6 Microscopía electrónico de barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido (SEM por sus siglas en inglés de *Scanning Electron Microscope*) es un instrumento que permite la caracterización morfológica. Su principio básico de operación consiste en la interacción de un haz de electrones, con energías de 0.1 a 30 keV, con la superficie de la muestra. Como resultado de dicha interacción se producen dos tipos de electrones: 1) los retrodispersados, los cuales tuvieron colisiones elásticas pero experimentaron una desviación de sus trayectorias, y 2) los electrones secundarios (que generalmente tienen energías

menores a 5 eV) que fueron expulsados de los átomos de la superficie de la muestra como resultado de la interacción con los electrones incidentes. Estos electrones resultantes, son detectados por un aparato que digitaliza la información y que permite asociar una escala de tonos en grises dependiendo de la cantidad de electrones detectados. Como el haz incidente barre la muestra en el plano X-Y, se puede formar una imagen en tonos de grises, donde los más claros están asociados con el mayor número de electrones detectados en zonas más elevadas (debido que los electrones generados llegan más fácilmente al detector).

El instrumento, cuyo diagrama se muestra en la figura 13, consta de un cañón de electrones, el que consiste de un filamento, generalmente de tungsteno, que por emisión termoiónica al aplicarle una corriente, genera electrones que son acelerados hacia un ánodo y centrados por el mismo. El diámetro del haz y su dirección, en particular para barrer la muestra, son modificadas por medio de aperturas, lentes condensadores magnéticas y/o electrostáticas, y bobinas electromagnéticas. Con el fin de reducir la interacción de los electrones con átomos y moléculas del ambiente, el equipo trabaja en condiciones de alto vacío ($<10^{-4}$ Pa) [28].

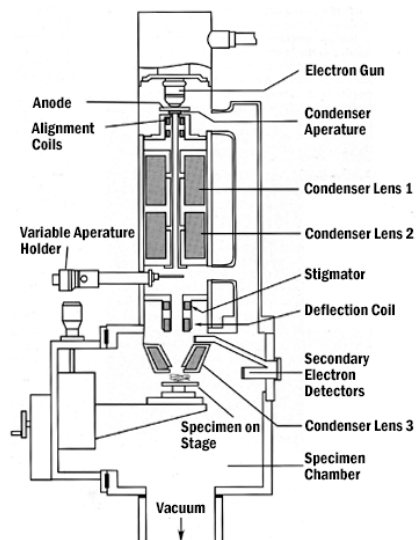


Figura 13. Diagrama esquemático del microscopio electrónico de barrido [28].

2.1.7 Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)

El microscopio de fuerza atómica (AFM por sus siglas en inglés) es un instrumento que permite la obtención de imágenes tridimensionales de la superficie de muestras, las que no requieren de preparación especial y pueden ser tanto conductoras como aislantes y estar forma sólida o en medios acuosos. Su funcionamiento se basa en la detección de las fuerzas de atracción-repulsión entre una punta (de ~5 nm de diámetro) y los átomos superficiales de la muestra. La punta se encuentra unida a una ménsula que se flexiona dependiendo de las fuerzas experimentadas, las que se encuentran en el orden de los nanonewtons. La deflexión de la ménsula es detectada mediante un láser que incide en la misma y se refleja en un fotodetector, lo que se ilustra en el esquema de la figura 14. La deflexión de la ménsula dependerá de la magnitud de las fuerzas mencionadas, las que variarán con la altura de la muestra: mayor altura implicará una menor fuerza de atracción y mayor de repulsión, y viceversa. La punta puede desplazarse sobre la muestra mediante un piezoeléctrico que mueve esta última. Así, se obtiene una imagen de todos claros y oscuros relacionados con la morfología superficial [29].

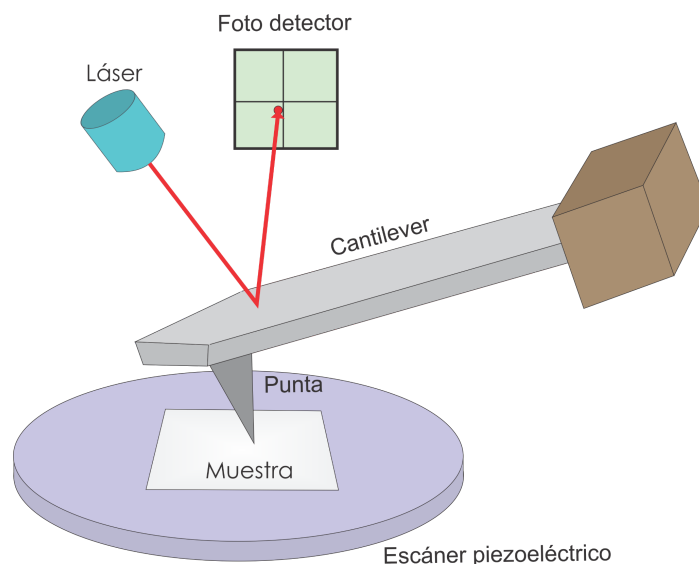


Figura 14. Esquema de un AFM. Modificado de [30].

2.2 Modelado de la estructura cristalina

Los conceptos básicos para el modelado la estructura cristalina tratados en la presente sección incluyen de manera somera, la descripción de la ecuación de

Schrödinger, la teoría del funcional de la densidad, la aproximación de densidad local, la energía de corte ecutwfc, los pseudopotenciales, la energía de corte ecutrho, los puntos K, el ciclo de autoconsistencia y la corrección de Hubbard, finalizando con el programa de Quantum ESPRESSO.

2.2.1 Ecuación de Schrödinger y el problema de muchos cuerpos

La ecuación de Schrödinger describe un estado dentro de un sistema molecular en ausencia de un campo magnético y eléctrico. Partiendo de la ecuación y tomándola como independiente del tiempo y no relativista, se expresa de la siguiente manera:

$$\hat{H}\Psi_i = E_i\Psi_i$$

Donde \hat{H} es el operador Hamiltoniano de un sistema compuesto por M núcleos y N electrones, que incluye la energía cinética de electrones y núcleos, así como las interacciones electrostáticas entre núcleos y electrones, y los potenciales repulsivos debidos a las interacciones núcleo-núcleo y electrón-electrón. Ψ_i es la función de onda del estado i-ésimo del sistema. E_i es el valor numérico de la energía del estado descrito por Ψ_i .

Para sistemas de muchos cuerpos la función de onda Ψ depende de tres coordenadas espaciales para cada uno de los electrones, más coordenadas de espín, además de tres grados de libertad de los núcleos. Este problema se puede tratar de acuerdo con la aproximación de Born-Oppenheimer o núcleos sujetos, en donde la energía cinética de los núcleos es cero y la energía potencial de repulsión de las interacciones núcleo-núcleo son constantes, con lo que el operador \hat{H} se reduce a lo que se llama Hamiltoniano electrónico descrito por la siguiente expresión:

$$\hat{H}_{elec} = -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N \frac{1}{r_{ij}} = \hat{T} + V_{Ne} + V_{ee}$$

Donde \hat{T} es la energía cinética de los electrones, V_{ee} es la energía potencial de repulsión entre electrones y V_{Ne} es la energía potencial de atracción electrostática entre iones y electrones. En la teoría del funcional de la densidad, el potencial atractivo ejercido por los núcleos (V_{Ne}) es el potencial externo (V_{Ext}), el

cual incluye el campo nuclear y campos magnéticos y eléctricos externos. De este modo, la solución a la ecuación de Schrödinger con \hat{H} es la función de onda Ψ_{elec} y la energía electrónica E_{elec} . Por lo tanto, la energía total E_{tot} del sistema de núcleos fijos es la suma de la energía electrónica y nuclear.

$$E_{tot} = E_{elec} + E_{nuc}$$

$$E_{nuc} = \sum_{A=1}^M \sum_{B>A} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}$$

La interpretación física de la función de onda Ψ se puede asociar únicamente a la siguiente expresión:

$$|\Psi(\vec{X}_1, \vec{X}_2, \dots, \vec{X}_N)|^2 d\vec{X}_1 d\vec{X}_2 \dots d\vec{X}_N$$

La cual representa la probabilidad de encontrar a los electrones 1,2,...,N simultáneamente en los elementos de volumen $d\vec{X}_1 d\vec{X}_2 \dots d\vec{X}_N$. Debido a que los electrones son fermiones (partículas que tienen espín semientero) con espín = $\pm 1/2$ y son indistinguibles, Ψ debe ser antisimétrica con respecto a coordenadas espaciales y de espín:

$$\Psi(\vec{X}_1, \vec{X}_2, \dots, \vec{x}_i, \vec{x}_j, \dots, \vec{X}_N) = -\Psi(\vec{X}_1, \vec{X}_2, \dots, \vec{x}_j, \vec{x}_i, \dots, \vec{X}_N).$$

Tal propiedad matemática de antisimetría está relacionada al principio de exclusión de Pauli, en el que dos electrones no pueden ocupar el mismo estado electrónico. Al intercambio de la posición de dos electrones con el mismo espín se le conoce como la propiedad de intercambio, mientras que la propiedad de correlación se refiere a la interacción que existe entre los electrones de un sistema [31].

2.2.2 Teoría del Funcional de la Densidad

La Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) se basa principalmente en dos teoremas:

El primero establece que el potencial externo es un funcional único de la densidad electrónica; a cada configuración electrónica le pertenece solo una nube electrónica y la densidad electrónica es suficiente para describir cualquier observable, de manera que ya no se emplea la función de onda, se utiliza la densidad electrónica y

por ende, cualquier observable es funcional de la nube electrónica. El segundo menciona que la energía del estado base se puede obtener vía cálculo variacional: la densidad electrónica que minimiza la energía total es exactamente la densidad del estado base. La densidad electrónica del estado base siempre dará la nube electrónica más estable. Partiendo de estos teoremas se puede demostrar la existencia de un funcional universal el cual se desconoce su naturaleza; es de aquí de donde surgen las ecuaciones Kohn-Sham, las cuales sirven para estudiar las interacciones entre N electrones con un sistema ficticio de N electrones que no interactúan, en otras palabras, se apoya de un sistema ficticio para describir uno real.

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_{xc}(\bar{r}) + V(\bar{r})_{ext} + V_H(r)\right] \Psi_i(\bar{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(\bar{r}) [1]$$

donde $\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2$ es la energía cinética, $\Psi_i(\bar{r})$ es la función de onda del estado i-ésimo del sistema, $V(\bar{r})_{ext}$ es el potencial de la interacción núcleo-electrón, $V_H(r)$ es el potencial que representa la interacción electrón-electrón y $V_{xc}(\bar{r})$ es el potencial de intercambio y correlación que se define.

$$V_{xc}(\bar{r}) = \frac{\delta E_{xc}}{\delta p} [2]$$

con p como densidad electrónica y E_{xc} como funcional de energía de intercambio y correlación. Para determinar el potencial de intercambio y correlación se realizan aproximaciones para el funcional E_{xc} .

2.2.3 Aproximación de densidad local

La Aproximación de Densidad Local (LDA) supone que, la nube electrónica es un gas de electrones homogéneo, en otras palabras, el gas será idéntico en cualquier parte del electrón que se observe. Esta aproximación genera buenos resultados, para el cálculo de los parámetros de red. Realizando la aproximación se obtiene la siguiente ecuación.

$$E_{xc}^{LDA}[p(r)] = \int p(r) \varepsilon_{xc}(p(r)) dr [3]$$

La Aproximación del Gradiente Generalizado (GGA) es una expresión

matemática que depende de la nube electrónica y de su gradiente, por lo que considera las fluctuaciones que tendrá la nube electrónica y está ya no es homogénea. La GGA arroja mejores resultados, de manera que es usado para estudiar propiedades electrónicas. Una vez agregado el gradiente, la expresión tiene la siguiente forma.

$$E_{XC}^{GGA}[p(r)] = \int \varepsilon_{xc}(p(r), \nabla p(r)) dr \quad [4]$$

Para obtener la densidad del estado fundamental se utiliza el ciclo autoconsistente. Primero se define una densidad electrónica inicial y se calcula el potencial, posteriormente, con las ecuaciones de Kohn-Sham se obtiene la función de onda y se calcula la densidad electrónica final. El ciclo se detiene hasta que la nube de electrones resultante sea igual a la nube de electrones de entrada, por lo que se encuentra en el estado base. Una vez que se sale del ciclo autoconsistente, se realiza una optimización estructural, se calculan las fuerzas con la derivada de la energía en cada átomo (teorema Hellman-Feynman). Si la fuerza es menor a un criterio de convergencia la estructura está relajada; de no ser así se mueven los iones en la dirección de las fuerzas y nuevamente se busca la nube electrónica del estado base [32].

2.2.4 Energía de corte (ecutwfc)

Para resolver la ecuación de Kohn-Sham y cumplir con la energía cinética de la ecuación 1 se realiza un truncamiento de la función de onda (en inglés ecutwfc), debido a que se está tratando con sistemas periódicos no es necesario analizar todo el mallado, lo que implica tener una infinita cantidad de ondas planas, basta con calcular solo una sección de este mallado, es decir, limitar el número de ondas planas. Esta limitación ayudará a tener una buena relación de tiempo de cómputo-precisión [18]. Normalmente se varía su valor hasta que la diferencia de energías resultantes llegue a ser de 0.01 eV o la gráfica no presente grandes cambios. Cabe mencionar que mientras más grande sea el valor de ecutwfc mayor será el tiempo de cómputo.

2.2.5 Pseudopotenciales

A pesar de contar con una energía cinética con un número finito de ondas planas, aún no es suficiente para resolver la ecuación de Kohn-Sham numéricamente. Los electrones del núcleo e interno están delimitados a los núcleos y sus funciones de onda están muy localizadas en las regiones próximas al núcleo (Figura 15). Lo que conllevaría al uso de una gran cantidad de ondas planas y por ende un elevado tiempo de cómputo. Sin embargo, para conocer los enlaces químicos y otras características físicas de los materiales solo se necesitan los electrones de valencia [33]. Dando pie a la creación de pseudopotenciales y pseudofunciones de onda los cuales tienen la característica de tener un comportamiento idéntico a los potenciales y funciones de onda reales a partir de cierto radio de corte, además son ecuaciones matemáticamente más sencillas, lo que se traduce como menos tiempo de cómputo.

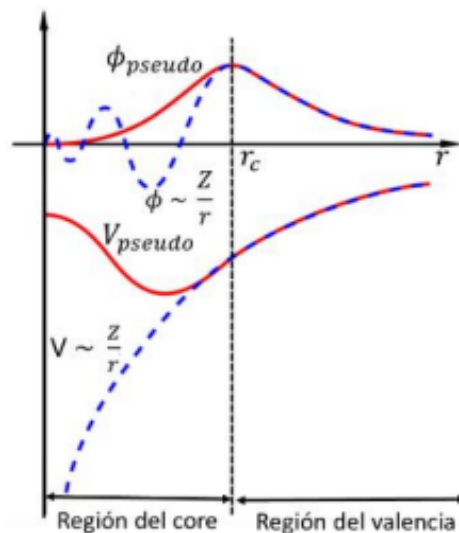


Figura 15. Comportamiento del pseudopotencial y la pseudofunción de onda (líneas punteadas) comparada con el potencial y la función de onda reales.

2.2.6 Energía de corte (ecutrho)

El uso de pseudopotenciales lleva como consecuencia la pérdida de información, que físicamente se podría ver como pérdida de la norma, para evitar perder información se usa la energía de corte de la densidad electrónica (ecutrho). La cual normalmente es de 4 a 8 veces $ecutwfc$ y al igual que esta última, se selecciona un valor cuando la diferencia de energías resultantes sea de 0.01 eV o la gráfica no presente grandes cambios y mientras más grande sea su valor mayor será el tiempo

computacional.

2.2.7 Puntos K

Dado que se trabaja con sistemas periódicos, se tiene una infinidad de átomos y electrones no interactuantes con la celda de estudio, por lo que es de interés realizar un mallado solo para la celda de estudio.

Los vectores de onda k del electrón son puntos en el espacio recíproco definidos dentro de la primera zona de Brillouin que constituye el conjunto de puntos más cercano al origen en el espacio recíproco.

El valor del parámetro se varía hasta que la gráfica no presente un gran cambio y de manera similar a las energías de corte, el aumento de esta variable aumenta el tiempo de cómputo.

2.2.8 Ciclo Autoconsistente

En las ecuaciones de Kohn-Sham, el potencial efectivo es un funcional que depende de la densidad electrónica, la cual es una propiedad desconocida del sistema a estudiar. Para resolver el problema se emplea un método iterativo, en el que se estima la densidad electrónica total, posteriormente se usa tal densidad de prueba para definir el potencial efectivo. Con dicho potencial las ecuaciones de Kohn-Sham se resuelven numéricamente, definiendo una densidad electrónica inicial. Si la densidad electrónica inicial y la densidad electrónica final no coinciden o la diferencia entre ambas no tiene un valor mínimo, entonces no se puede resolver el problema general. Por lo que las densidades electrónicas iniciales y finales se combinan para dar una nueva densidad electrónica de prueba. Esta nueva densidad se usa para definir un nuevo potencial efectivo a partir del cual se encuentra una densidad electrónica actualizada, y así sucesivamente. Si tiene éxito, el proceso iterativo conducirá a una solución autoconsistente y se habrá encontrado la densidad electrónica del sistema, a tal ciclo se le conoce como ciclo autoconsistente (SCF, por sus siglas en inglés), el cual se esquematiza en la figura 16.

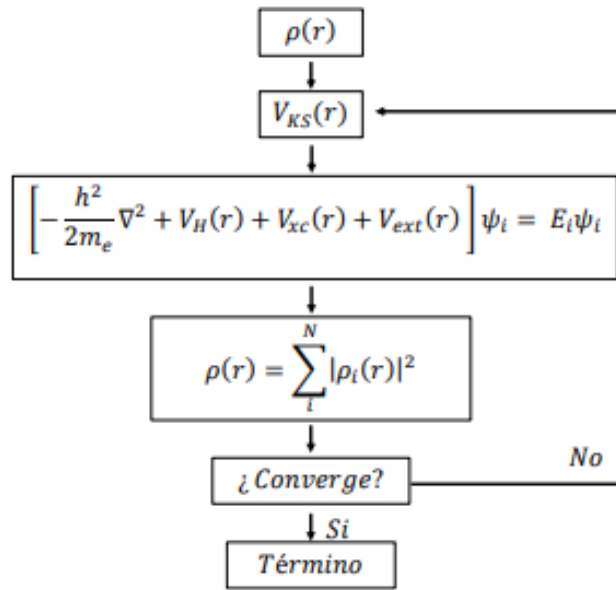


Figura 16. Esquema del ciclo autoconsistente empleado para cálculos DFT [34].

Sin embargo, no es conveniente comparar directamente dos soluciones para la densidad de electrones y determinar qué tan similares son, aunque sea la prueba más directa para saber si se ha encontrado una solución autoconsistente. Un método más fácil de interpretar es calcular la energía correspondiente a la densidad electrónica después de cada iteración. Si las iteraciones convergen, entonces la diferencia de energía entre iteraciones consecutivas se aproximará a cero. Lo que sugiere que las iteraciones se pueden detener una vez que la magnitud de la diferencia de energía entre las iteraciones tiene un valor por debajo de un parámetro de tolerancia elegido apropiadamente [35].

2.2.9 Corrección de Hubbard

El modelo de Hubbard es capaz de incluir la llamada repulsión *in situ*, que se deriva de la repulsión de Coulomb entre electrones en los mismos orbitales atómicos y, por lo tanto, puede explicar la transición entre el comportamiento conductor y aislante de los sistemas. Basado en este modelo, el nuevo hamiltoniano se puede formular con un término aditivo de Hubbard que describe explícitamente las interacciones electrónicas. Inspirado en el modelo de Hubbard (U), el método DFT+U está formulado para mejorar la descripción del estado fundamental de los sistemas correlacionados. La principal ventaja del método DFT+U es que se encuentra dentro

del ámbito de DFT, por lo que no requiere un esfuerzo significativo para implementarse en los códigos DFT existentes y su tiempo computacional es solo un poco más alto que el de los cálculos DFT normales. La corrección “U” se puede agregar a los funcionales de densidad locales y semilocales que ofrecen operaciones computacionales LDA+U y GGA+U. El papel básico de la corrección U es tratar la fuerte interacción de Coulomb *in situ* de los electrones localizados con un término similar al de Hubbard. El hamiltoniano de Hubbard describe los estados electrónicos fuertemente correlacionados (orbitales d y f), mientras trata el resto de los electrones de valencia mediante las aproximaciones DFT normales. Para la implementación práctica de DFT+U en química computacional, la fuerza de las interacciones en el sitio se describe mediante un par de parámetros: el término de Coulomb en el sitio U y el término de intercambio en el sitio J. Estos parámetros U y J pueden ser extraídos de cálculos desde el inicio, pero por lo general se obtienen semiempíricamente.

El método LDA+U está ampliamente implementado para corregir el funcional de intercambio y correlación DFT. El LDA+U funciona de la misma manera que el método LDA estándar para describir los electrones de valencia, y solo para los estados electrónicos fuertemente correlacionados (los orbitales d y f), se implementa el modelo de Hubbard para más precisión. Por lo tanto, la energía total del sistema (LDA+U) suele ser la suma del funcional de energía LDA estándar (ELDA) para todos los estados y la energía del funcional de Hubbard que describe los estados correlacionados [36].

2.2.10 Quantum ESPRESSO

Quantum ESPRESSO (QE) es un programa gratuito y de libre acceso, con códigos informáticos resultado de la colaboración de varios grupos, que utiliza cálculos basados en DFT, para determinar la estructura electrónica de materiales, usando métodos de ondas planas y pseudopotenciales [18].

3. Metodología

En este capítulo, al igual que en el anterior, se hace una división en dos secciones: una con la metodología asociada con la preparación y caracterización de las capas de TiO_2 y la otra correspondiente al modelado de la estructura cristalina en fase anatasa, que es la obtenida en las capas elaboradas.

3.1 Preparación de las capas de TiO_2

La obtención de las capas nanoestructuradas de TiO_2 involucró primero la preparación de una capa continua de Ti, la que se elaboró por la técnica de erosión iónica, y a partir de ésta, usando el método de anodizado, se formaron las nanoestructuras del óxido. Una vez obtenidas y para cristalizarlas, se sometieron a un tratamiento térmico, y se caracterizó su morfología por SEM, composición elemental por EDS, estructura cristalina mediante DRX y brecha de energía por espectroscopía en el rango UV-Vis. A continuación se indican los pasos seguidos y equipos usados.

3.1.1 Capas continuas de Ti

El depósito de las capas continuas de Ti se realizó por medio de la técnica de erosión iónica en un equipo de INTERCOVAMEX V3 (ver figura 17); usando substratos comerciales de la marca Ossila, constituidos por vidrio de 2.2 mm, cubierto por una película de FTO de 400 - 450 nm.

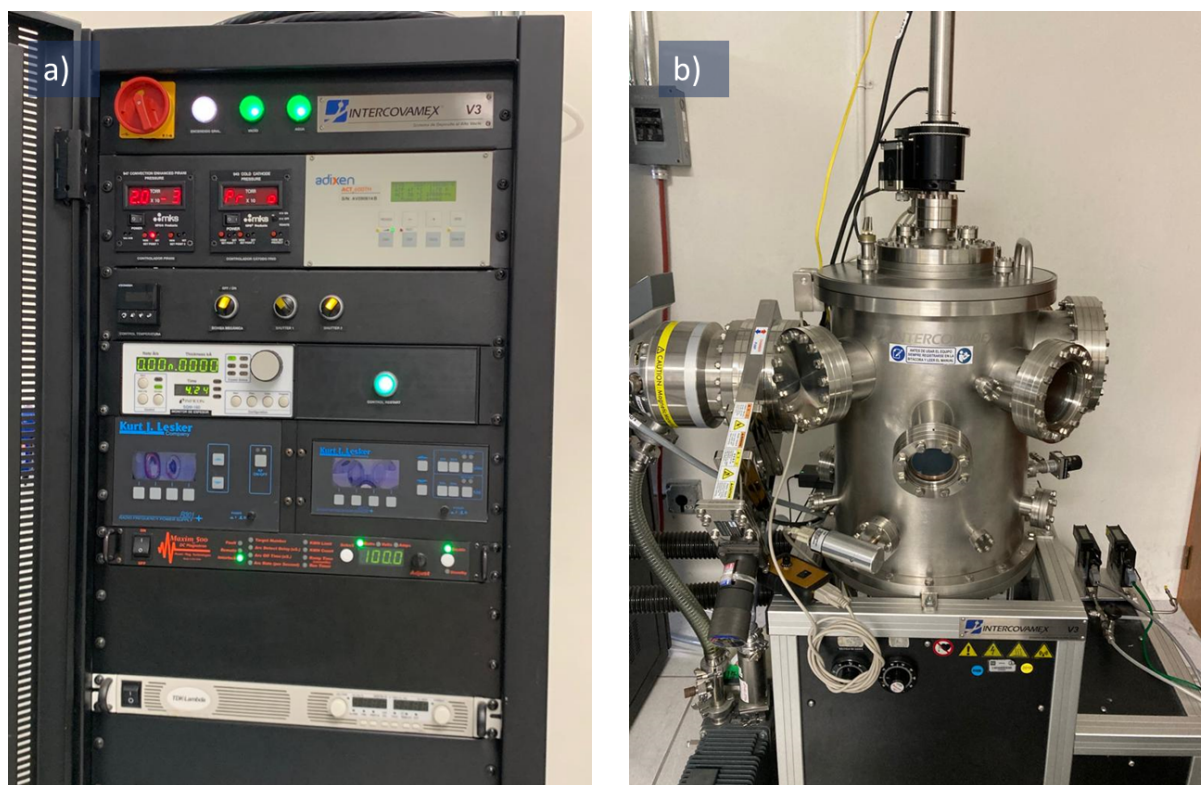


Figura 17. Equipo de erosión iónica INTERCOVAMEX V3: **a)** panel de control y **b)** cámara de depósito.

Previo a los depósitos de Ti, los sustratos se limpiaron utilizando diferentes baños ultrasónicos: el primero en una solución de microjabón al 1%, por 20 minutos, la cual se desgasifica por 5 minutos para retirar burbujas; después, en agua desionizada, por 10 minutos; otro en acetona, por 10 minutos y uno más en etanol por 10 minutos. Los sustratos se secaron mediante una secadora de aire caliente y se colocaron en el portamuestras con una disposición lo más cercana posible al centro para asegurar la mayor homogeneidad del espesor (ver Fig. 18). Las capas de Ti se crecieron usando los parámetros de la tabla 2.

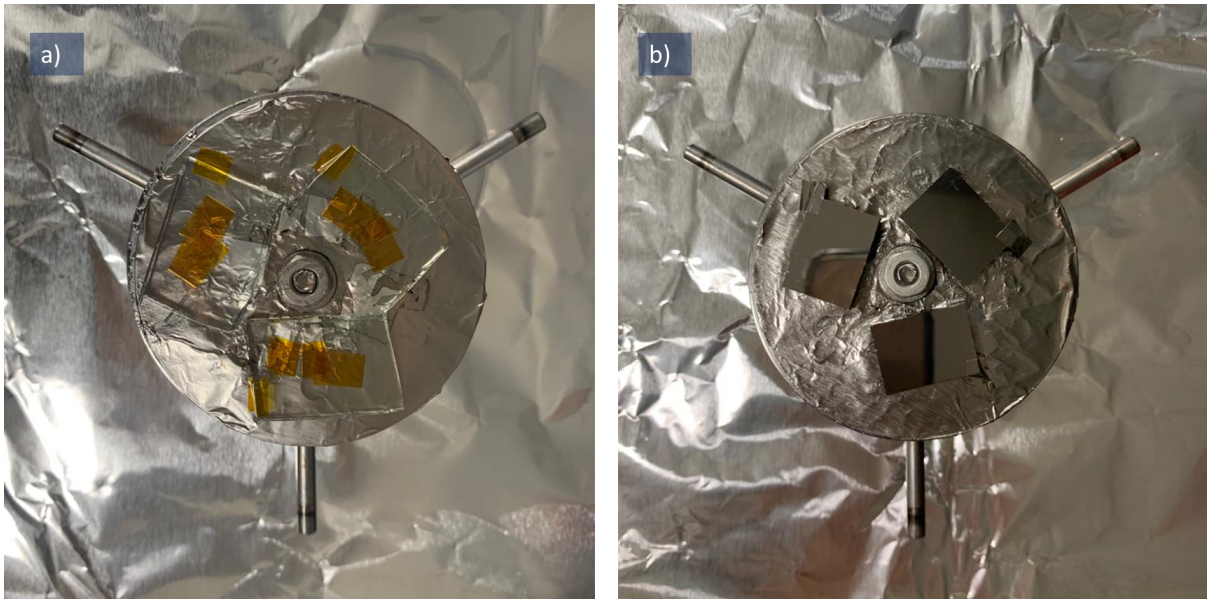


Figura 18. Sustratos de FTO/vidrio **a)** previo y **b)** posterior al depósito de Ti.

Tabla 2. Parámetros de depósito de las capas continuas de Ti

Presión base	6.0×10^{-6} torr
Presión de trabajo	2.0×10^{-3} torr
Flujo de argón	~38 sccm
Tiempo de depósito	40 min
Potencia (DC)	100 watts

3.1.2 Preparación de las capas nanoestructuradas de TiO_2

Las nanoestructuras de TiO_2 se sintetizaron a partir de las capas continuas de Ti, empleando el método electroquímico de anodización. Para ello se preparó un electrolito con una concentración de 0.6 wt% NH_4F , 2% de H_2O desionizada y 98% de etilenglicol.

Se montó el sistema de anodizado usando un cátodo de grafito (6.35mm de diámetro y 30.48mm de largo) y como ánodo una capa de las capas continuas de Ti de las elaboradas, separados 2 cm para producir nanoestructuras bien definidas [13], además se utilizó una fuente de voltaje GOPHERT CPS-3205 II. Este sistema

se presenta en las figuras 19 y 20. Es importante mencionar que el electrolito no debe tocar los caimanes para evitar su anodización y corrosión.

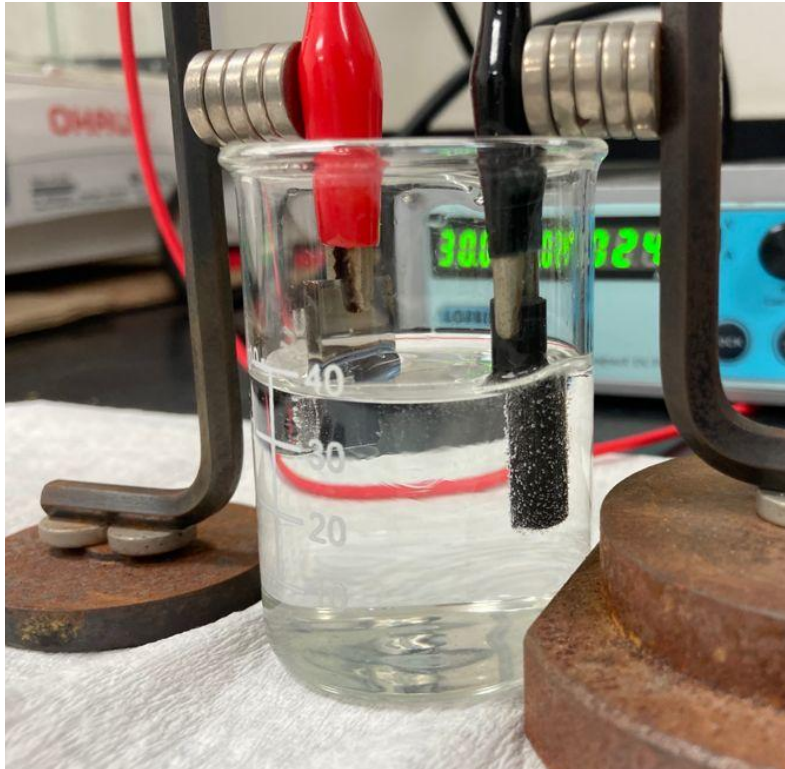


Figura 19. Montaje experimental del sistema de anodizado.

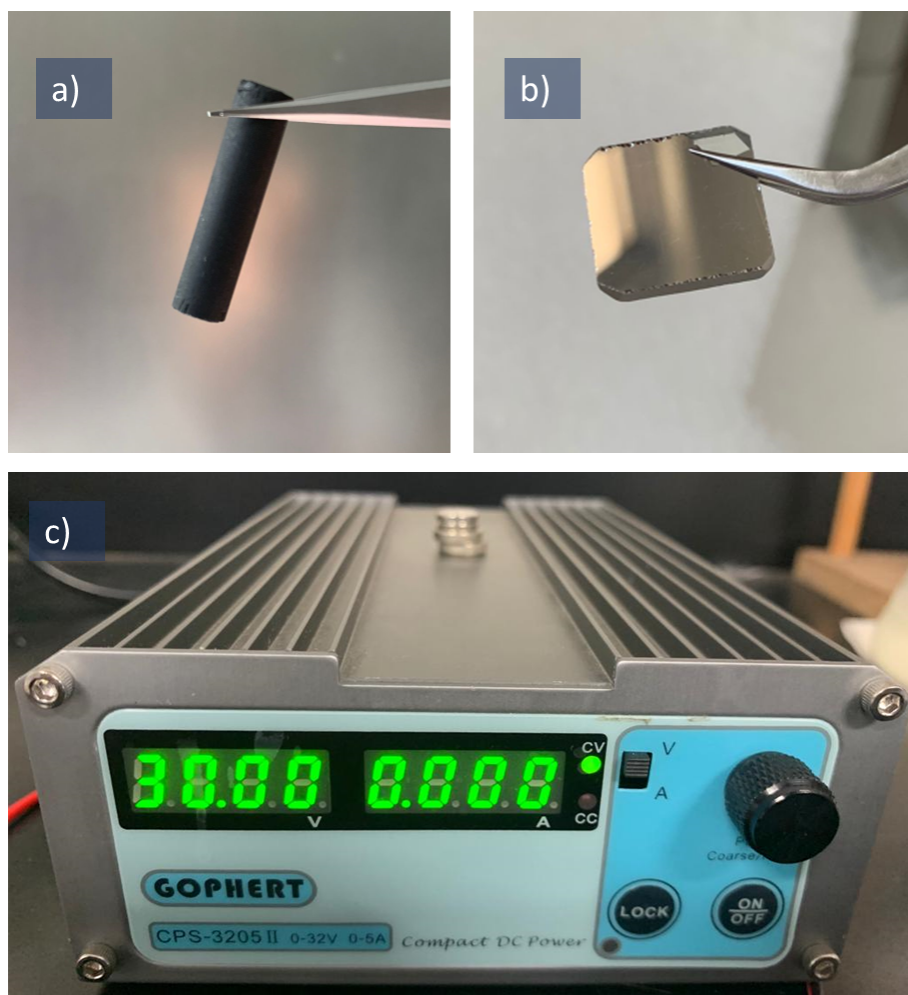


Figura 20. Elementos del sistema de anodización: a) cátodo de grafito, b) ánodo constituido por la una capa continua de Ti depositada en FTO/vidrio y c) fuente de voltaje.

Después de montado el sistema, se midió la curva de corriente Vs. tiempo a un voltaje de 30V (el máximo que da la fuente y que podría producir las nanoestructuras de acuerdo a resultados previos en el Gpo. de trabajo).

Sin embargo, las muestras anodizadas carecían de uniformidad por lo que se agregó una plancha para agitación magnética VELP científica, escogiendo una velocidad de agitación de 200 rpm, y se volvió a tomar la curva de corriente Vs. tiempo a 30V, substituyendo antes el vaso de vidrio por uno de plástico polipropileno para evitar la corrosión o la posible acumulación de residuos que limitarían la corriente. Este sistema con agitación se presenta en la Fig. 21.

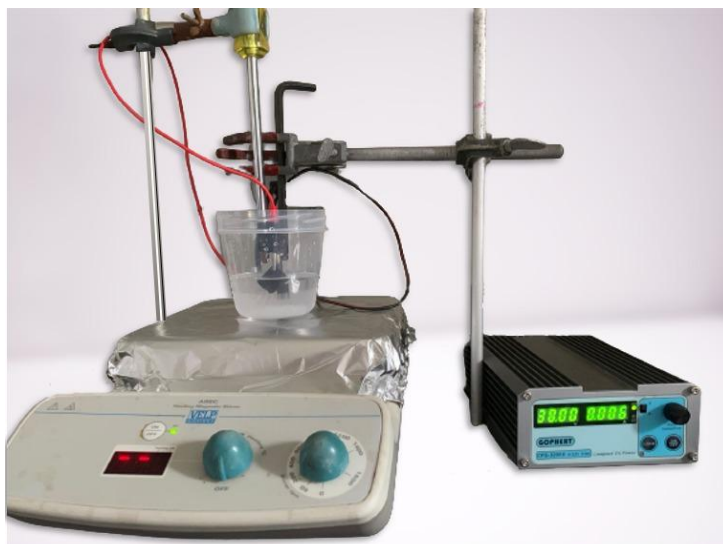


Figura 21. Sistema de anodizado con agitación y recipiente de plástico.

Con el sistema con agitación, usando 30V, se anodizaron muestras de Ti/FTO/vidrio variando el tiempo de anodizado desde 3 hasta 10 minutos. La fuente de voltaje se apagó inmediatamente después de transcurrir dicho tiempo y se retiró del electrolito.

Las muestras, las que ya resultaban uniformes, se lavaron en etanol, después en agua destilada para remover residuos del electrolito, y una vez secas, se sometieron a un tratamiento térmico de 4 horas a 450 °C.

3.1.3 Caracterización de las capas elaboradas

Las diferentes capas elaboradas se caracterizaron por DRX en un equipo Philips X'pert MPD; por SEM y EDS, en el microscopio JEOL JIB-4500 (SEM+FIB); mientras que los espectros de UV-Vis se obtuvieron en el equipo PERKIN-ELMER 330 spectrometer.

3.2 Estudio teórico de la estructura cristalina del TiO₂.

El relajamiento de la estructura modelada de TiO₂ anatasa, se llevó a cabo con ayuda del software *Quantum ESPRESSO*.

Primero se determinaron las energías de corte, $ecutwfc$ y $ecutrho$, comenzando con $ecutwfc$. Para ello se realizó un barrido de energías desde 10 hasta 120 Ry en incrementos de 10. Después del análisis de resultados, se seleccionó el valor más adecuado y se llevó a cabo el barrido de $ecutrho$, que en el caso de este trabajo fue de 4 $ecutwfc$ hasta 12 $ecutwfc$. Después se calculó el punto K de cada vector unitario, para lo cual se realizó un barrido de puntos K de 1 a 13 en incrementos de 1.

Usando la optimización de las energías de corte y puntos K, se optimizaron los parámetros de red de la celda unitaria llevando a cabo los cálculos de relajamiento moviendo los átomos y los vectores unitarios hasta alcanzar un estado de mínima energía.

Para obtener la estructura de bandas y la banda prohibida (*i.e.* la brecha de energía) se siguió la trayectoria en la zona de Brillouin, que se muestra en la figura 22, propuesta en la literatura para una estructura tetragonal [37] como lo es la de la anatasa. Después del análisis de resultados, se realizó un barrido de la corrección de Hubbard, de 1 a 10 en incrementos unitarios, se determinó el valor de corrección y se volvió a calcular la banda prohibida.

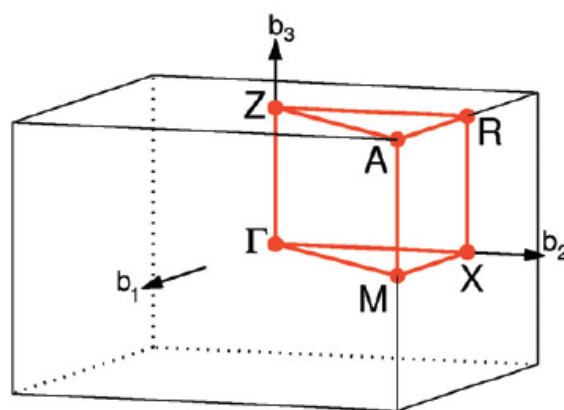


Figura 22. Zona de Brillouin de una estructura tetragonal. Camino: Γ -X-M- Γ -Z-R-A-Z|X-R|M-A.

Finalmente, puesto que la (101) es la superficie de mínima energía del TiO₂ en fase anatasa, se construyó dicha superficie por medio de VESTA.

4. Resultados y discusiones

Se discutirán los resultados experimentales sobre las capas de TiO_2 , preparadas por anodizado a partir de las películas de Ti; y después se presentará del modelado de la estructura cristalina del TiO_2 en fase anatasa.

4.1 Estudio experimental

Se hablará primero de las películas continuas de Ti depositadas por erosión iónica. Después, de la evaluación mediante las curvas de corriente Vs. Voltaje, de los sistemas de anodizado. Más adelante se tratarán las capas de TiO_2 elaboradas por anodizado, a partir de películas de Ti. Finalmente se presentaron las caracterizaciones morfológica, de composición elemental, la estructura cristalina y los cálculos de brecha de energía obtenidos por UV-Vis.

4.1.1 Capas de TiO_2

Las películas de Ti crecidas en substratos de FTO/vidrio, por erosión iónica, en las condiciones establecidas en la metodología (ver capítulo anterior), son homogéneas; con una baja rugosidad (21 nm); y presentan en los difractogramas de rayos-x, los picos cristalinos del Ti; ello de acuerdo a la caracterización previa realizada en el Gpo. de la Dra. Ma. de la Paz Cruz J., en el CNYN-UNAM. Se prepararon películas tanto de 300 como de 600nm.

4.1.2 Capas nanoestructuradas de TiO_2

El primer paso antes de la preparación de las capas de TiO_2 , fue la evaluación de los sistemas de anodizado mediante las curvas de corriente Vs. tiempo, a 30V, usando las películas de Ti/FTO/vidrio del punto anterior. Las curvas, tanto para el sistema sin agitación como para el que lo tuvo, tuvieron un comportamiento típico donde hay una corriente máxima al inicio de la reacción, que disminuye al transcurrir el tiempo, hasta mantenerse constante [25], lo que puede apreciarse en la figura 23. Sin embargo, en el sistema sin agitación no se observó los puntos de inflexión que sí aparecen en la curva para el sistema con agitación y que indicarían como lo dice

la literatura, la formación de nanoestructuras de TiO_2 [25]. Más aún, las películas en el sistema con agitación son homogéneas, a diferencia de aquéllas en el sistema sin agitación, lo que se aprecia en la figura 24.

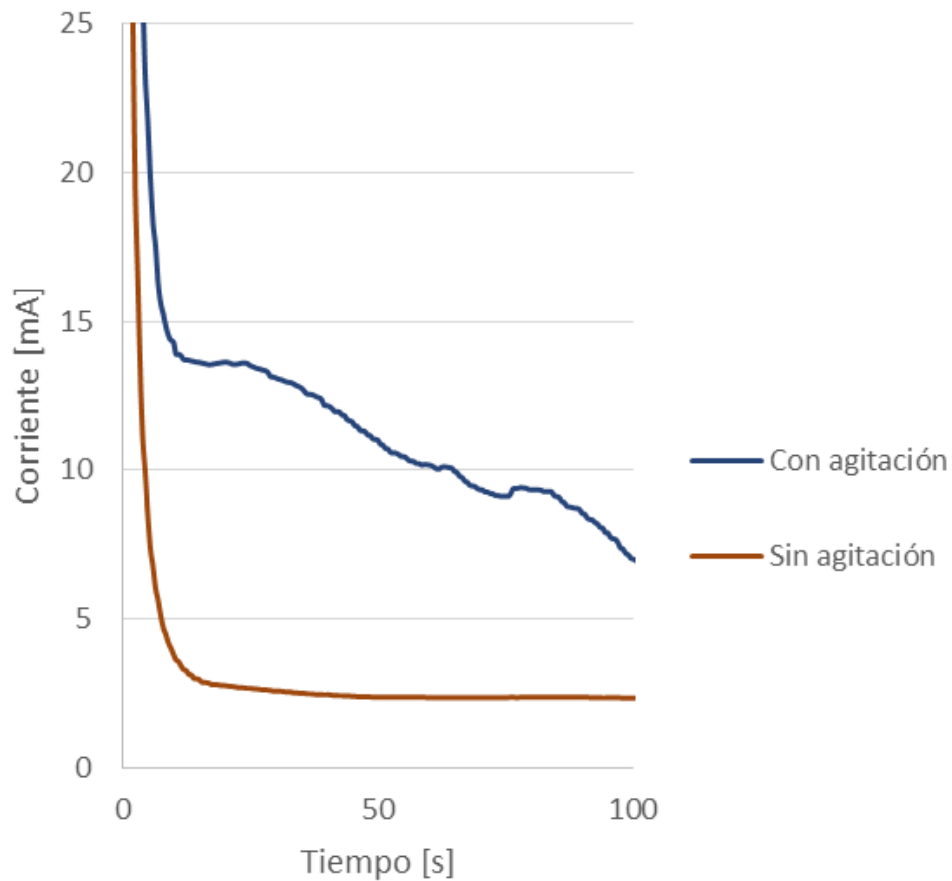


Figura 23. Curvas de corriente Vs tiempo de anodizado, de capas de Ti/FTO/vidrio, usando 30V y el sistema sin agitación (en café) y con ella (en azul) [38].

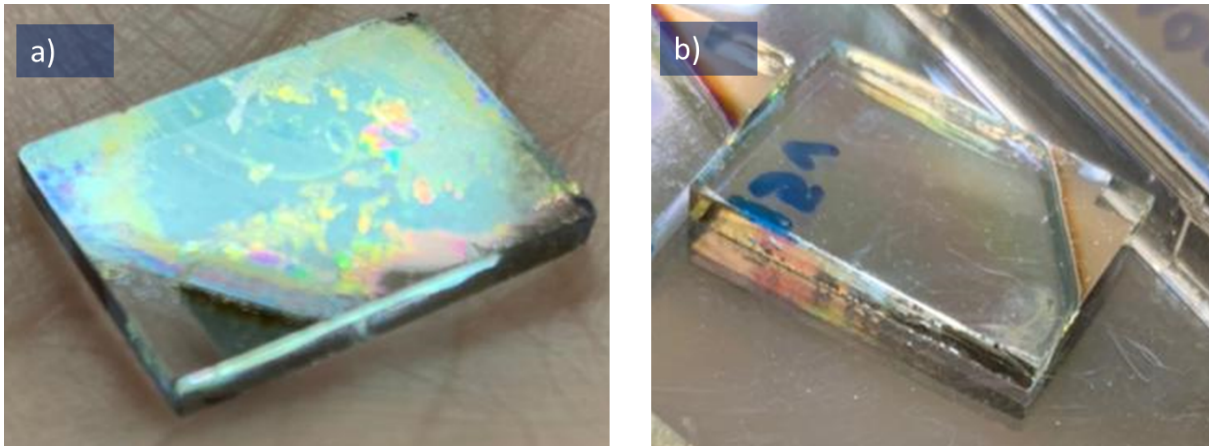


Figura 24. Muestras obtenidas en un sistema de anodizado a) sin y b) con agitación.

Las capas elaboradas por anodizado, variando el tiempo de síntesis en 4, 5 y 6 minutos, tuvieron la morfología observada en las imágenes de SEM de la figura 25, que de acuerdo a la literatura [13], se clasificarían dentro de los nanoporos.

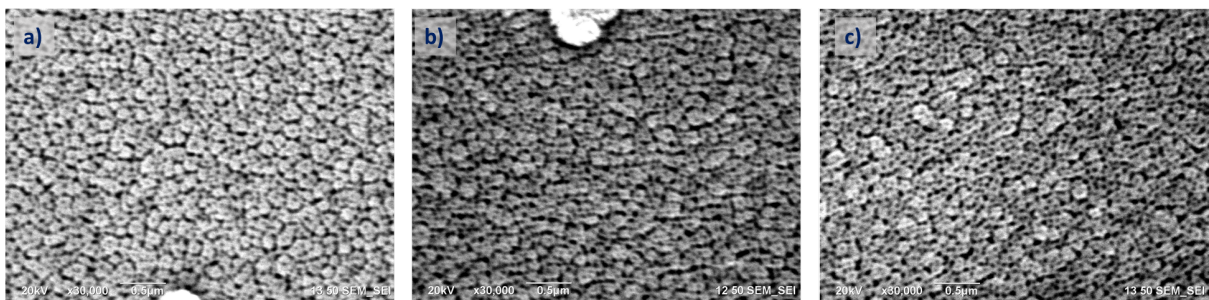


Figura 25. Micrografías de SEM de las muestras de Ti anodizadas a diferentes tiempos: a) 4 b) 5 y c) 6 minutos

Mientras que para tiempos de anodizado de 7, 8 y 10 minutos, la morfología se observa en la figura 26, la que correspondería a la presencia de nanotubos, los que al empezar a disolverse aparecen como en la figura 26c, ello de acuerdo a lo expuesto en la literatura [22]. Para corroborar la presencia de tales nanotubos se tomó una sección transversal de SEM de la muestra de 8 min, la cual evidencia tal presencia (ver Fig. 27), la que sería similar a la de la muestra de 7min puesto que presenta la misma morfología superficial.

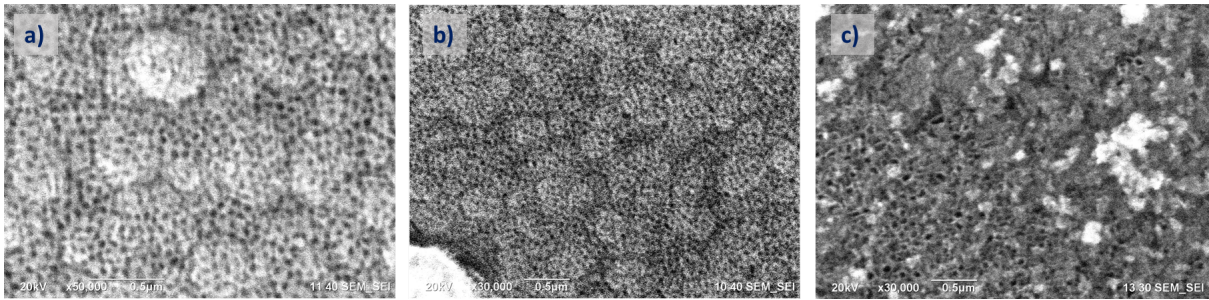


Figura 26. Micrografías de SEM de las muestras de Ti anodizadas a diferentes tiempos: a) 7 b) 8 y c) 10 min

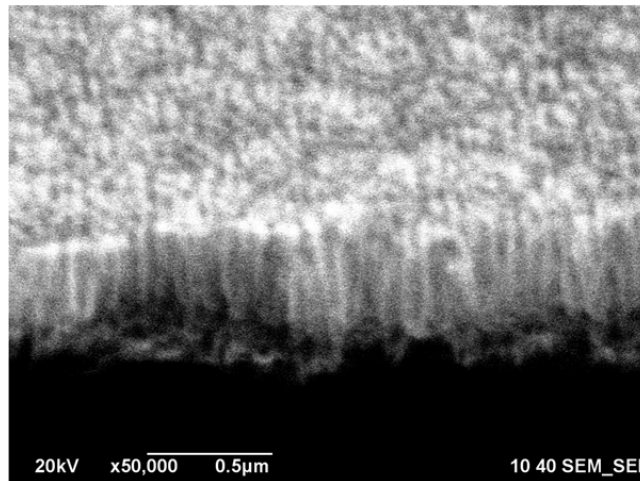
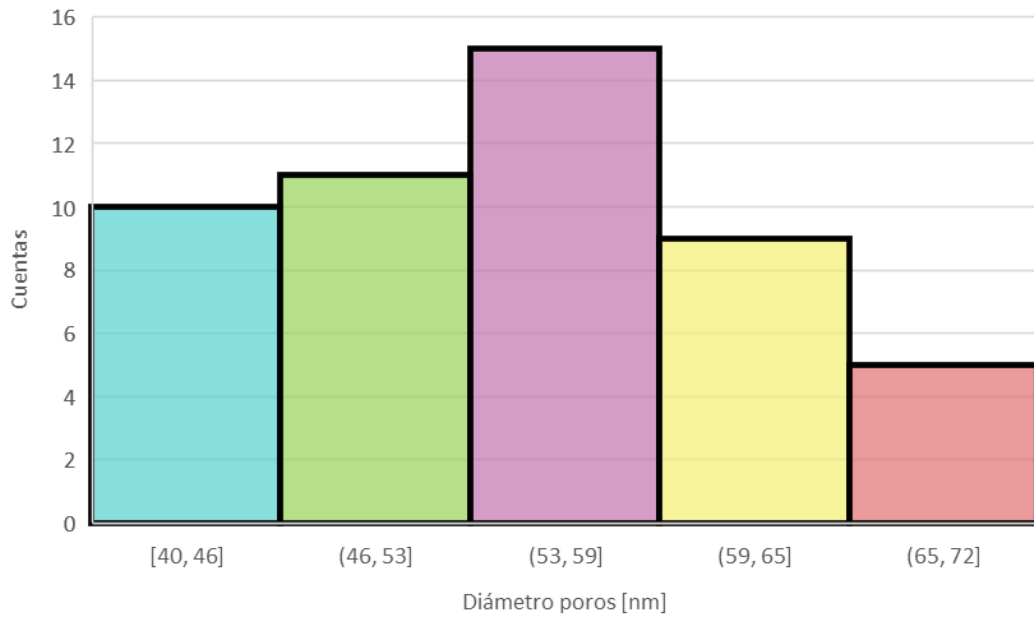


Figura 27. Micrografía de SEM de la sección transversal de la muestra de Ti anodizada por 8 min.

El diámetro de los poros en las muestras de 4 y 10 min, las que se tomaron como representativas de la presencia de nanoporos y nanotubos, se determinó por medio del programa ImageJ. En cada caso se tomó una distribución del diámetro de 50 poros, plasmada en la figura 28. En la muestra de 4 min se obtuvieron poros en el rango entre 40 nm a 70 nm, con un valor promedio de 51 nm y desviación estándar de 6 nm. En la muestra de 10 min, los poros tuvieron un valor mínimo de 40 y un máximo de 72 nm con un valor promedio de 54 nm y desviación estándar de 8 nm. Con lo que, tomando en cuenta las desviaciones estándar, los poros de ambas estructuras tienen diámetros similares.

a)



b)

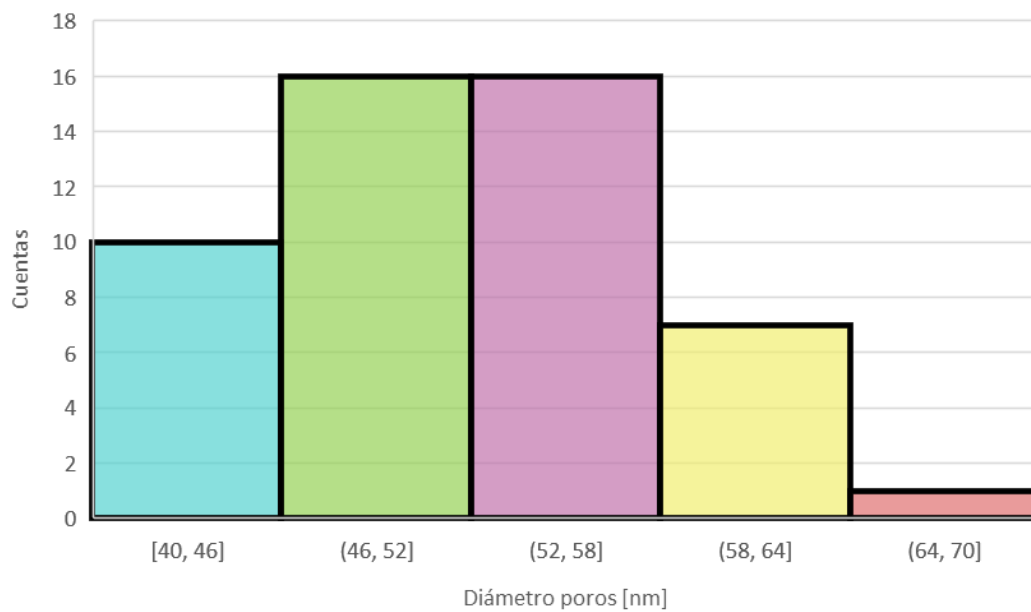


Figura 28. Distribución de **a)** diámetros de los poros de la muestra de Ti anodizada por 4 min y **b)** por 10 min.

La longitud de los tubos en la muestra de 8 min se determinó por medio del programa ImageJ. Se llevó a cabo una distribución, plasmada en la figura 29, de 32 poros tomando su base desde la parte clara, apreciada en la figura 27b (ya que la oscura estaría asociada a la interface con el substrato o TiO_2 amorfo). Obteniendo longitudes en el rango entre 252 nm a 520 nm, con un valor promedio de 355 nm y desviación estándar 59 nm.

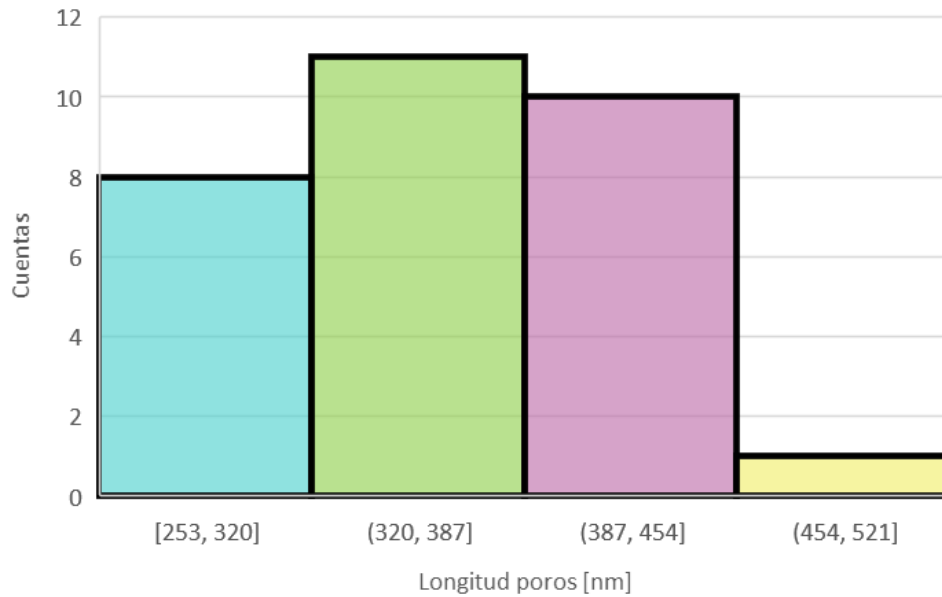


Figura 29. Distribución de longitud de los poros de la muestra anodizada por 8 min.

Con el fin de determinar la fase cristalina de las capas, se realizó la caracterización por medio de difracción de rayos X. Para ello se seleccionaron las muestras anodizadas con el menor tiempo, de 4 min, y con el máximo tiempo usado, de 10 min, para ver si había una afectación de la estructura, además porque tales muestras tienen nanoporos y nanotubos, respectivamente. Los difractogramas de la figura 31, señalan que la fase cristalina presente, es la de TiO_2 anatasa, la esperada de acuerdo a la literatura [39]. Más aún, las intensidades relativas, similares en ambos, reflejan el crecimiento preferencialmente orientado, en el pico correspondiente al plano (004), aumenta su intensidad relativa con respecto a aquellos que aparecen en una muestra policristalina (JCPDS Card no. 21-1272, que son los de menor energía. Tal crecimiento preferencial, de acuerdo a Pang y colaboradores en su estudio sobre la comparación de nanotubos de TiO_2 , mejora la transferencia de los portadores con respecto a los nanotubos no orientados [39].

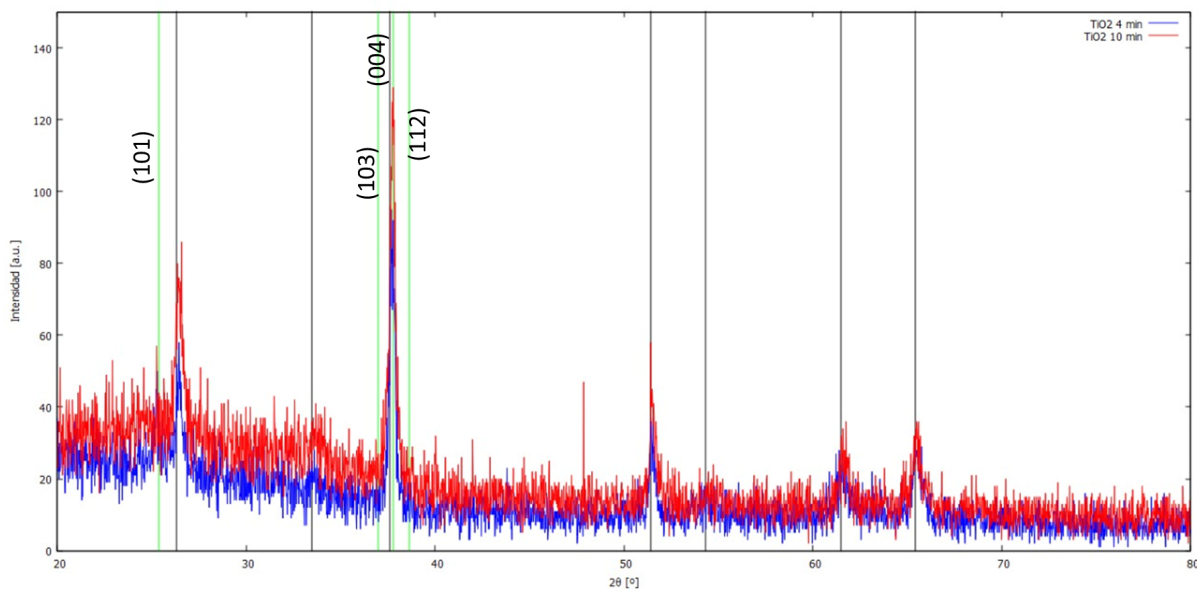


Figura 31. DRX de las muestras de Ti/FTO/vidrio anodizadas con 4min (azul) y 10min (rojo). Las rectas verdes representan las posiciones de los picos de TiO_2 anatasa de acuerdo a la carta cristalográfica JCPDS Card no. 21-1272, mientras que las rectas negras representan al FTO de acuerdo a [44].

La transmitancia de las muestras se obtuvo con la técnica de espectroscopía en el rango UV-Vis en un rango de 300 nm a 800 nm. Con base en el espectro de transmitancia, se calculó el de absorción y a su vez el coeficiente de absorción (ver Fig. 32 para la muestra de 10min), a partir del cual se determinó la brecha de energía utilizando el método de Tauc [40] (ver Fig. 33), obteniendo 3.3 eV. Igualmente se calculó la brecha de energía de la muestra de 4 minutos, obteniendo 3.1 eV. Ambas brechas similares a las del TiO_2 en bulto, que es 3.2 eV [41]. Cabe mencionar que, de acuerdo a un estudio teórico, se podían tener brechas mayores dependiendo del diámetro de los nanotubos (mayor diámetro implicaría mayor brecha) [38]. Sin embargo, ello no se observó en nuestros resultados experimentales, lo que se asocia a que el diámetro obtenido no es tan grande como el considerado en el estudio teórico.

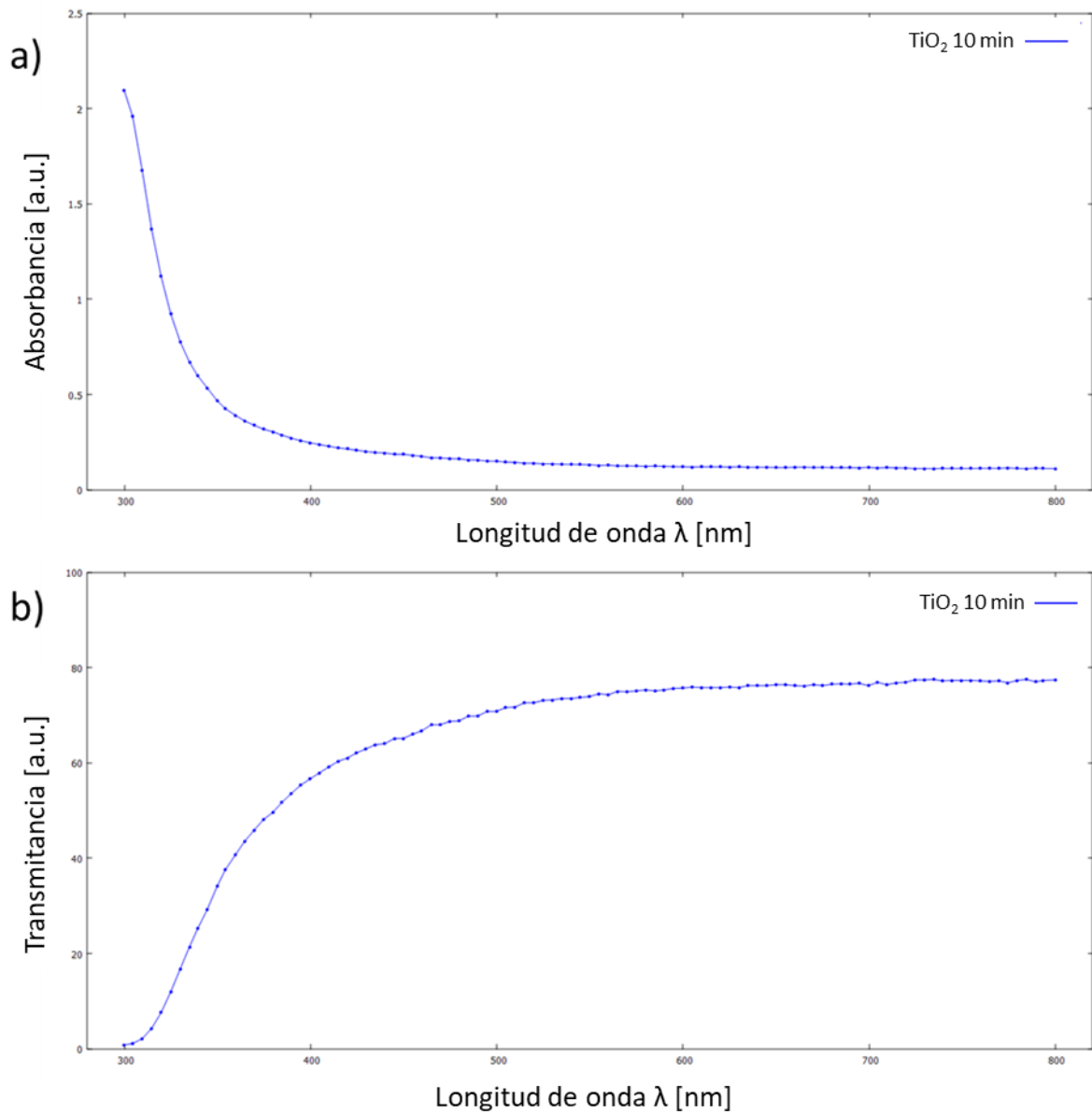


Figura 32. Espectros UV-vis de **a)** absorbancia y **b)** transmitancia de la capa de TiO₂ obtenida al anodizar Ti por 10min.

Asimismo, se calculó la brecha de energía de la muestra de 4 minutos, obteniendo un valor similar de 3.1 eV.

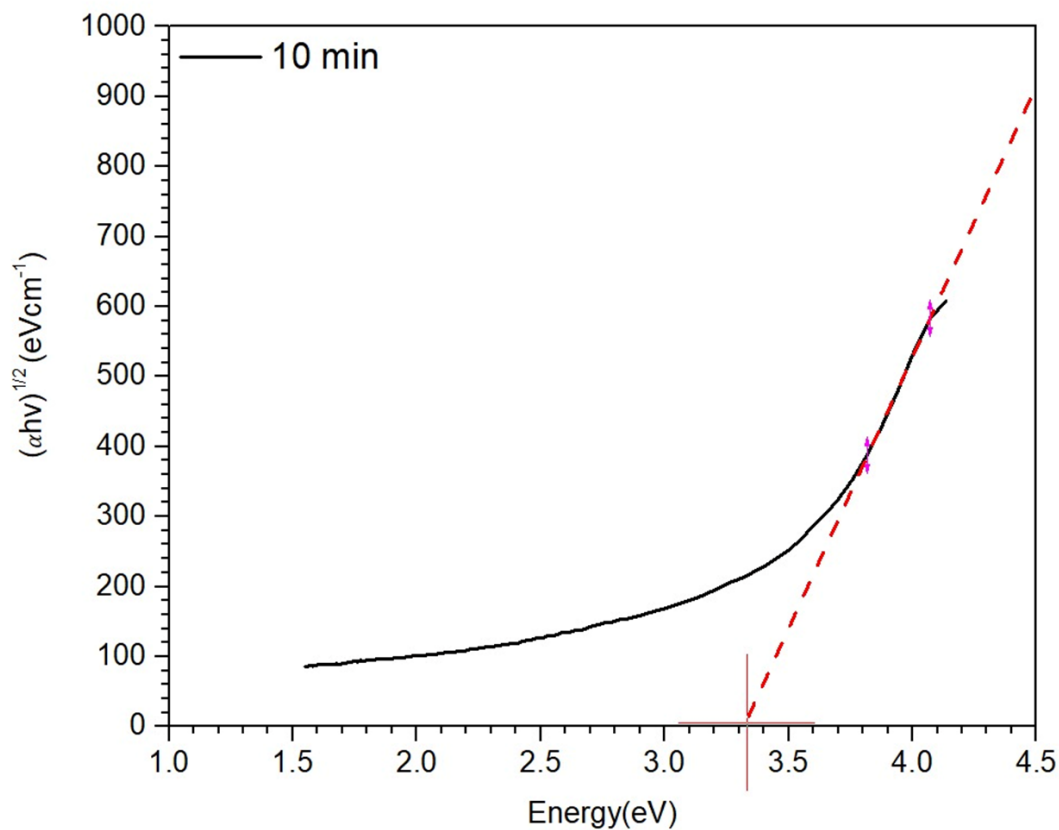


Figura 33. Gráfica de Tauc de la muestra anodizada por 10min.

La composición de las muestras se llevó a cabo por EDS. El espectro de la capa anodizada con 4 min, que puede tomarse como representativa de la composición de todas las muestras, se observa en la figura 30. En él se identifican sólo los picos asociados al Ti proveniente del TiO_2 ; al Sn, correspondiente al sustrato de FTO; Ca, Mg, Na y Si asociados al vidrio; y O proveniente del TiO_2 , el sustrato o FTO. No se detectó ningún elemento contaminante.

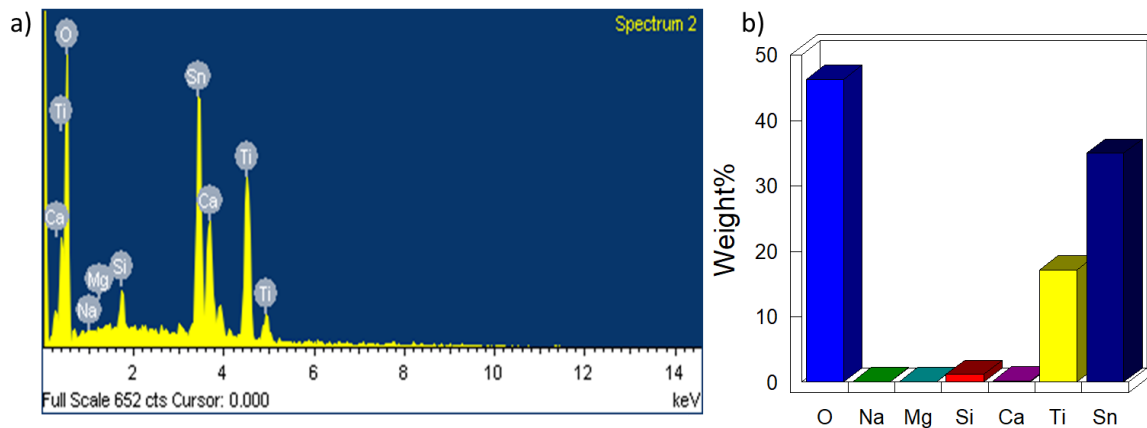


Figura 30. a) Espectro de EDS de la muestra de 4 minutos, **b)** resultados cuantitativos de la proporción en peso atómico.

4.2 Estudio teórico y modelado de la estructura cristalina del TiO_2

A continuación se muestran los resultados de la parametrización de las energías de corte, tanto de función de onda (ecutwfc) como de nube electrónica (ecutrho).

El barrido de ecutwfc se muestra en la figura 34. La energía para la cual se empiezan a tener valores constantes dentro de una diferencia de 0.01 eV, fue la de 50 Ry, por lo que fue la energía escogida para truncar la función de onda.

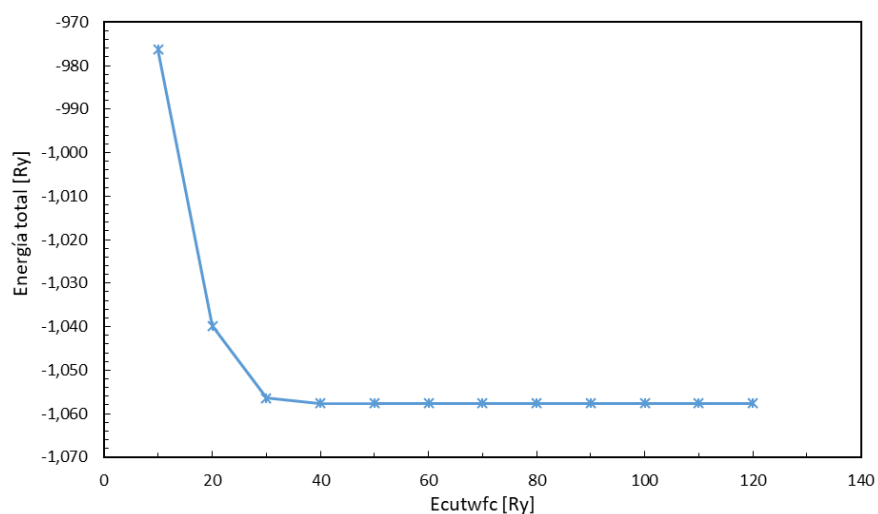


Figura 34. Gráfica de energía total de la celda unitaria en dependencia de ecutwfc.

El barrido de la energía total del sistema en dependencia de $ecutrho$ se muestra en la figura 35. El valor constante, dentro de una variación de 0.01 eV, fue de 8 $ecutwfc$, de manera que la energía de corte de la densidad electrónica, $ecutrho$, es de 400 Ry.

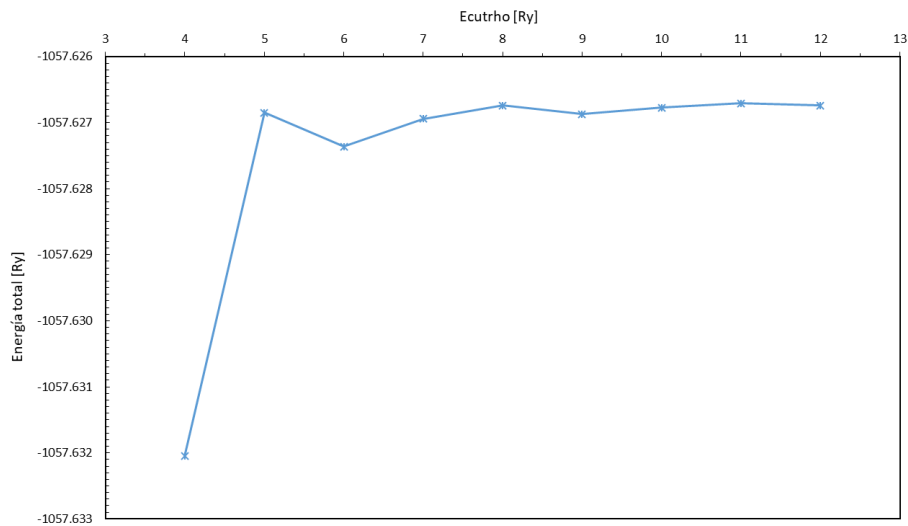


Figura 35. Gráfica de energía total de la celda unitaria en dependencia de $ecutrho$.

Una vez obtenidas las energías de corte $ecutwfc$ y $ecutrho$, se determinaron los puntos K asociados a los vectores a y b (que son iguales por ser una red tetragonal), para lo cual se hicieron los cálculos de la energía total en función de los valores para los puntos K. La gráfica correspondiente en la figura 36.a de la cual se muestra un acotamiento de 3 a 13 en los puntos K (Fig. 36.b) y que permitió escoger el punto K en 8 asegurando que es un valor en el que la energía se vuelve constante.

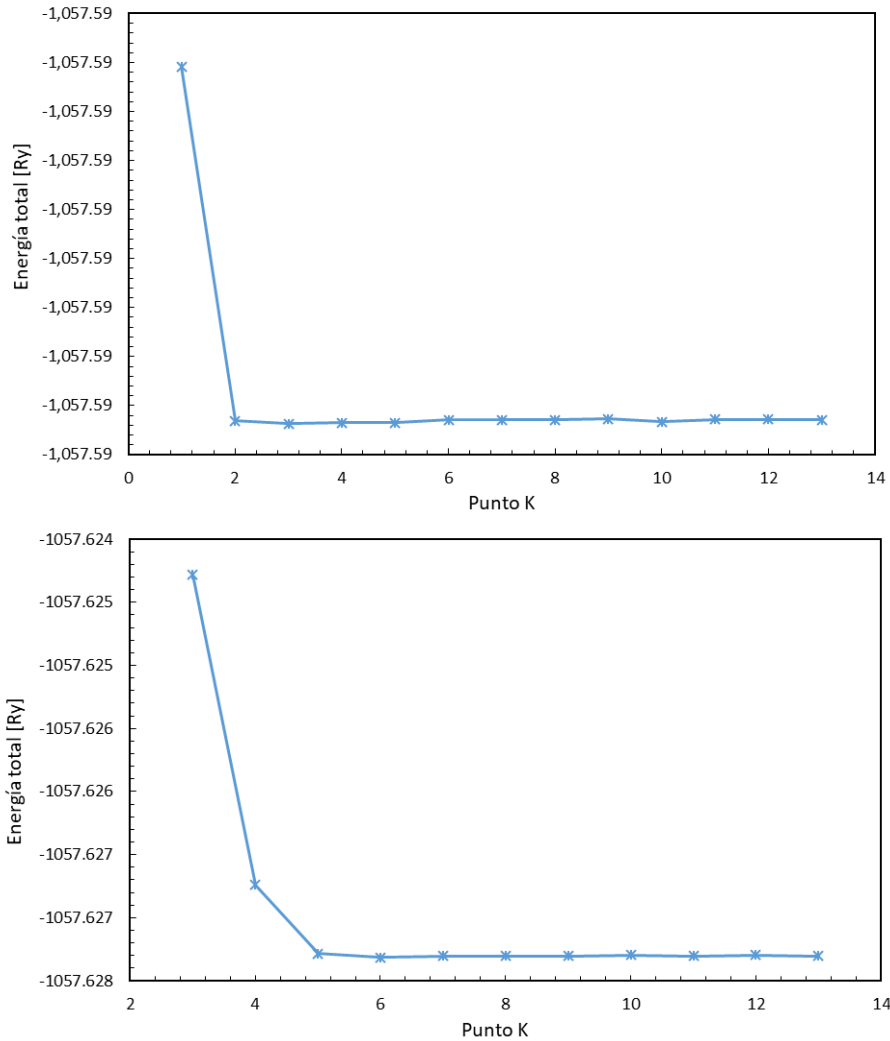


Figura 36. Gráfica de energía total de la celda unitaria en dependencia de puntos K para los vectores a y b.

Para determinar el punto K asociado al vector c, se realizó el mismo procedimiento que para los asociados a los vectores a y b. Los valores calculados se graficaron en la figura 37. El valor escogido fue de 3 en los puntos K.

Cabe mencionar tanto para las energía de corte como para los puntos K, podrían escogerse valores más grandes de los aquí escogidos, lo que aumentaría la precisión en los cálculos, pero no de manera significativa y en cambio sí harían crecer el tiempo de cómputo de manera exponencial y haciendo imperioso el uso de una supercomputadora.

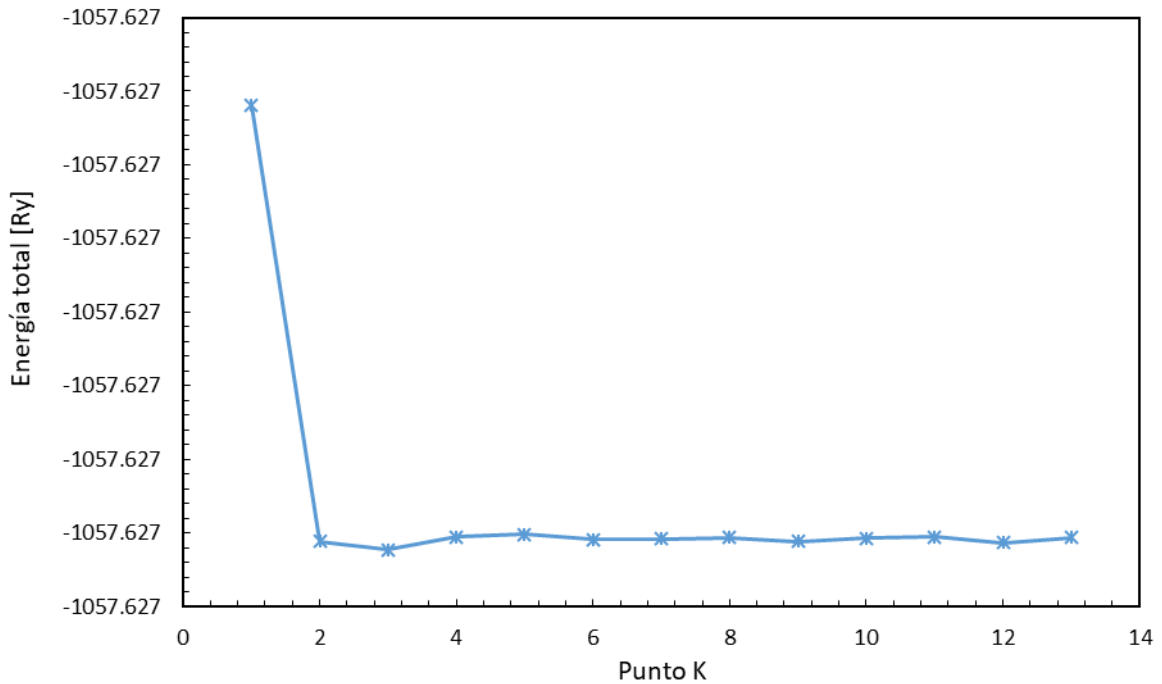


Figura 37. Gráfica de energía total de la celda unitaria en dependencia de puntos K para el vector c.

Una vez obtenidas las energías de cortes y puntos K, se llevó a cabo la relajación de la estructura mediante los cálculos asociados a los desplazamientos de los átomos. La estructura optimizada se muestra en la figura 38, cuyos parámetros de red se indican en la tabla 3, en la que también se presentan los parámetros calculados reportados en la literatura [41]. Mientras que la diferencia para el parámetro de red $a=b$ es de 0.069 \AA entre lo calculado y lo reportado, se incrementa a 0.276 \AA para el parámetro c, lo que podría deberse en este último caso a los cortes en energías y puntos K, en valores demasiado cercanos al punto en que las gráficas comienzan a presentar un valor constante.

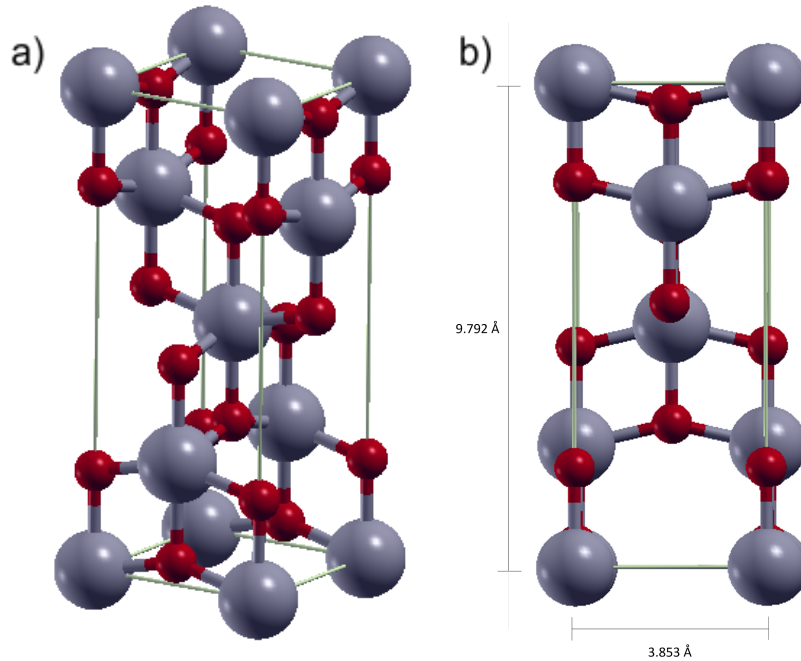


Figura 38. Celda unitaria optimizada de TiO_2 anatasa **a)** perspectiva y **b)** vista de plano (010). En morado los átomos de Ti y en rojo los de oxígeno.

Tabla 3. Parámetros de red obtenidos y los reportados en la literatura [41].

Parámetros de red	Obtenido [Å]	Literatura [Å][41]
a = b	3.853	3.784
c	9.792	9.516

A partir de la estructura optimizada, se modeló mediante VESTA, una celda de TiO_2 anatasa acabada en una superficie (101), la que se presenta en la figura 39. El espacio en blanco que se observa se deja para que al realizar un estudio de interacción de capas los átomos de la superficie no interactúen con sus imágenes periódicas. Cabe mencionar que dicha superficie es en la que preferencialmente están orientadas las nanoestructuras reportadas en la literatura [45] y que por lo tanto, conocer la distribución de los átomos será útil para los estudios ulteriores del crecimiento de la perovskita en una celda solar.

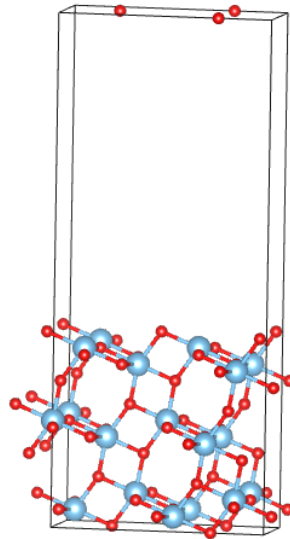


Figura 39. TiO₂ anatasa en bulto acabado con superficie (101).

Finalmente, se realizó un estudio de bandas las que se grafican en la figura 40. De aquí se obtuvo una brecha de energía indirecta de 2.1 eV-similar al de otros cálculos [42] sin agregar la corrección de Hubbard.

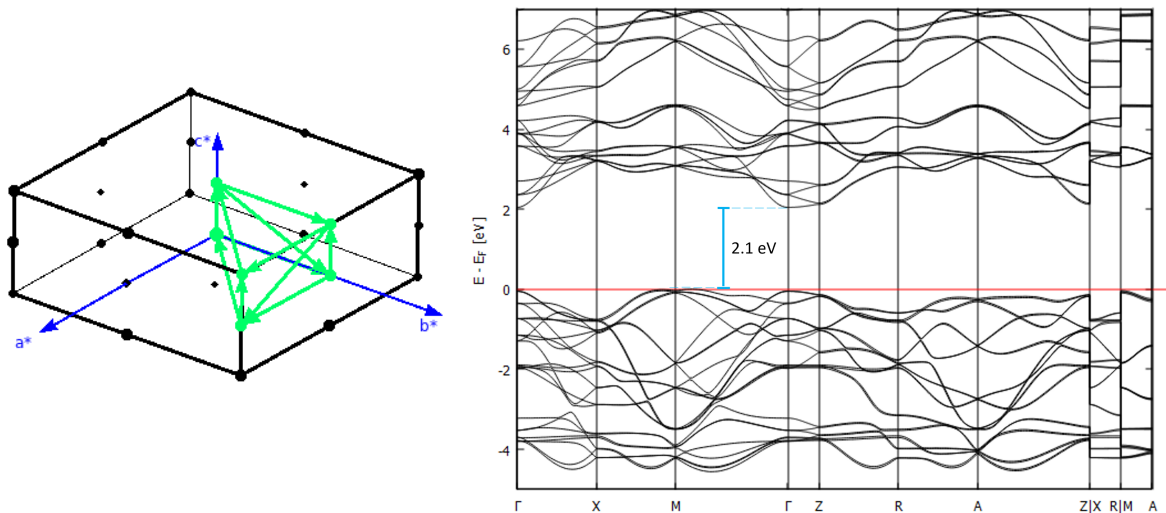


Figura 40. a) Recorrido seleccionado, b) estructura de bandas de TiO₂ anatasa.

Para mejorar la precisión en el cálculo de la brecha de energía, se llevó a cabo la corrección de Hubbard. Como puede observarse en la figura 41, la tendencia de los datos obtenidos con la corrección (curva roja) evidencia la importancia de no guiarse por los datos que arrojan los datos esperados de los primeros cálculos (curva negra).

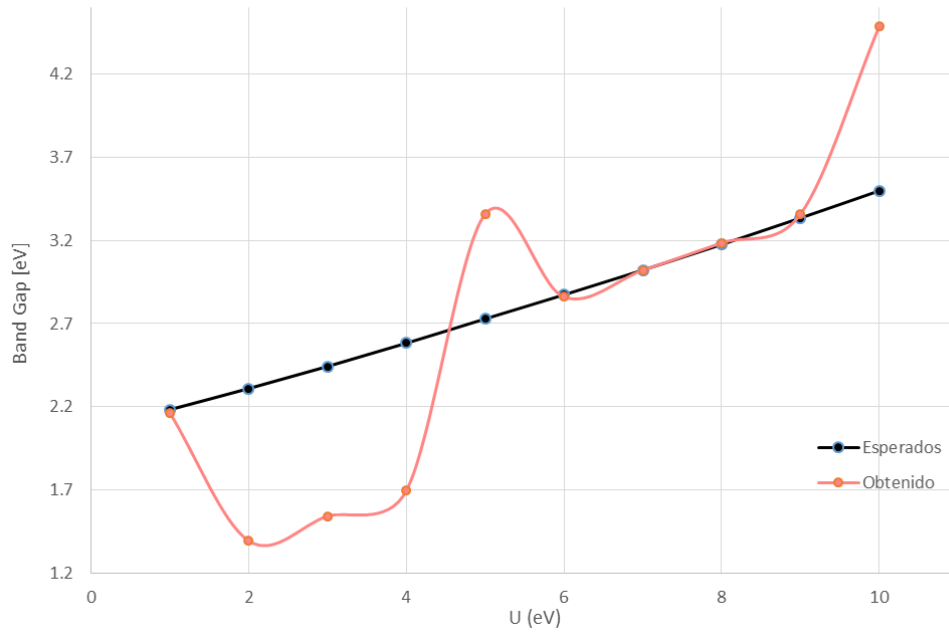


Figura 41. Optimización de la brecha de energía en función de U mediante la corrección de Hubbard (curva roja) y los valores esperados (curva negra).

Con la finalidad de tener cálculos más precisos se tomó un valor suficientemente grande, de 8 eV, para la corrección de Hubbard y se calculó la estructura de bandas, presentada en la figura 42. La brecha de energía indirecta fue entonces de 3.18 eV, valor similar al experimental, de 3.2 eV, reportado en la literatura [41], poniendo de manifiesto con ello, que la corrección efectivamente permite obtener cálculos más precisos.

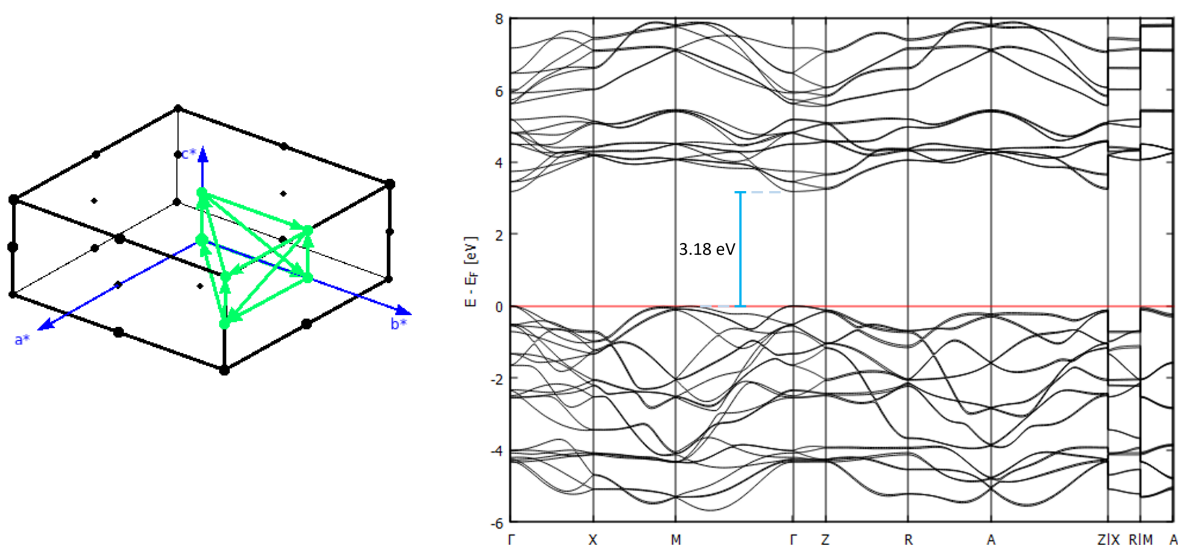


Figura 42. a) Recorrido seleccionado, b) estructura de bandas de TiO_2 anatasa con corrección de Hubbard.

5. Conclusiones

- Para producir capas homogéneas de TiO_2 a partir de películas de Ti/FTO/vidrio, es necesario que el sistema de anodizado cuente con agitación; si se carece de él, se obtienen capas inhomogéneas.
- La variación en el tiempo de anodizado, en 4, 5 y 6 min, de películas de Ti/FTO/vidrio, preparadas con 30 V, usando un electrolito de NH_4F y un tratamiento térmico a 450 °C, genera estructuras nanoporosas con diámetros de 51 nm y desviación estándar de 6 nm. Para tiempos de 7,8 y 10 min se forman nanotubos con un diámetro interno promedio de 53 nm y desviación estándar de 7.92.
- Las nanoestructuras de TiO_2 , tanto las nanoporosas como las de nanotubos, tienen la fase cristalina de anatasa, orientada preferencialmente en orientación al plano (004).
- El estudio y modelado teórico de la estructura anatasa del TiO_2 proporcionó parámetros de red de $a = b = 3.853 \text{ \AA}$ y $c = 9.792 \text{ \AA}$, similares a los mostrados en la literatura; además de una brecha de energía indirecta de 3.18 eV, igual dentro del error en la medida, al valor experimental obtenido en este trabajo para las nanoestructuras, de $3.2 \text{ eV} \pm 0.1 \text{ eV}$, y al reportado en la literatura para el TiO_2 en bulto, de 3.2 eV [41]. Indicativo de una buena aproximación, aún sin herramientas de supercómputo, del modelado y los estudios teóricos.
- Las capas nanoestructuradas de TiO_2 obtenidas por anodizado, con morfologías de nanoporos o nanotubos, tienen las características adecuadas morfológico-estructurales, de homogeneidad, de composición, de transmitancia y de brecha de energía, para ser usadas, junto con los estudios teóricos de la estructura cristalina, en estudios ulteriores teórico-experimentales sobre el crecimiento cristalino, transporte electrónico y desempeño de celdas solares basadas en perovskitas híbridas.

6. Bibliografía

1. Marco, V. (2008). El efecto invernadero. *Revista Biocenosis* / Vol. 21 (1-2).
2. Margarita, C., Socorro, L., & Beatriz, O. (2007). Efecto invernadero, calentamiento global y cambio climático: una perspectiva desde las ciencias de la tierra. Instituto de Geología Universidad Nacional Autónoma de México.
3. Best Research-Cell Efficiency Chart. (2021). Recuperado de: <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>
4. Jena, A., Kulkarni, A., & Miyasaka, T. (2019). Halide Perovskite Photovoltaics: Background, Status, and Future Prospects. *Chemical Reviews*, 119(5), 3036-3103. doi: 10.1021/acs.chemrev.8b00539
5. Mahmood, K., Sarwar, S., & Mehran, M. (2017) Mahmood, K., Sarwar, S., & Mehran, M. (2017). Current status of electron transport layers in perovskite solar cells: materials and properties. *RSC Advances*, 7(28), 17044-17062. doi: 10.1039/c7ra00002b
6. Martsinovich, Natalia, Jones, Daniel R. and Troisi, Alessandro (2010) *Electronic structure of TiO2 surfaces and effect of molecular adsorbates using different DFT implementations*. The Journal of Physical Chemistry Part C: Nanomaterials, Interfaces and Hard Matter, Vol.114 (No.51). pp. 22659-22670. doi:[10.1021/jp109756g](https://doi.org/10.1021/jp109756g)
7. Wu, R., Yang, B., Xiong, J., Cao, C., Huang, Y., & Wu, F. et al. (2021). Dependence of device performance on the thickness of compact TiO2 layer in perovskite/TiO2 planar heterojunction solar cells.
8. Salim, T., Sun, S., Abe, Y., Krishna, A., Grimdale, A., & Lam, Y. (2015). Perovskite-based solar cells: impact of morphology and device architecture on device performance. *Journal Of Materials Chemistry A*, 3(17), 8943-8969. doi: 10.1039/c4ta05226a
9. Makuła, P., Pacia, M., & Macyk, W. (2018). How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV–Vis Spectra. *The Journal Of Physical Chemistry Letters*, 9(23), 6814-6817. doi: 10.1021/acs.jpcllett.8b02892
10. Leijtens, T., Lauber, B., Eperon, G., Stranks, S., & Snaith, H. (2014). The Importance of Perovskite Pore Filling in Organometal Mixed Halide Sensitized TiO2-Based Solar Cells. *The Journal Of Physical Chemistry Letters*, 5(7), 1096-1102. doi: 10.1021/jz500209g
11. Kim, H., Lee, C., Im, J., Lee, K., Moehl, T., & Marchioro, A. et al. (2012). Lead Iodide

- Perovskite Sensitized All-Solid-State Submicron Thin Film Mesoscopic Solar Cell with Efficiency Exceeding 9%. *Scientific Reports*, 2(1). doi: 10.1038/srep00591
12. Fakharuddin, A., Di Giacomo, F., Palma, A., Matteocci, F., Ahmed, I., & Razza, S. et al. (2015). Vertical TiO₂ Nanorods as a Medium for Stable and High-Efficiency Perovskite Solar Modules. *ACS Nano*, 9(8), 8420-8429. doi: 10.1021/acsnano.5b03265
 13. Minagar, S., Berndt, C. C., Wang, J., Ivanova, E., & Wen, C. (2012). A review of the application of anodization for the fabrication of nanotubes on metal implant surfaces. *Acta Biomaterialia*, 8(8), 2875–2888. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2012.04.005>
 14. Hernández-López, J. *Funcionalización superficial de aleaciones de titanio mediante anodizado para aplicaciones biomédicas*. Madrid, 2015.
 15. Gong, XQ., Selloni, A., Batzill, M. et al. Steps on anatase TiO₂(101) . *Nature Mater* 5, 665–670 (2006). <https://doi.org/10.1038/nmat1695>
 16. Xu, Y., & Zangari, G. (2021). TiO₂ Nanotubes Architectures for Solar Energy Conversion. *Coatings*, 11(8), 931. doi: 10.3390/coatings11080931
 17. Behrisch, R. (2014). *Sputtering by Particle Bombardment I*. Berlin: Springer Berlin.
 18. Paolo Giannozzi y col. «QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials». En: *Journal of physics: Condensed matter* 21.39 (2009).
 19. Wasa, K., & Hayakawa, S. (2012). *Handbook of sputter deposition technology*. Park Ridge, NJ: Noyes.
 20. Gong, D., Grimes, C., Varghese, O., Hu, W., Singh, R., Chen, Z., & Dickey, E. (2001). Titanium oxide nanotube arrays prepared by anodic oxidation. *Journal Of Materials Research*, 16(12), 3331-3334. doi: 10.1557/jmr.2001.0457
 21. Luna Cervantes, M., Báez Rodríguez, A., Hernández Torres, J., & Zamora Peredo, L. (2019). Growth of a TiO₂ nanotubular layer without presence of nanograss in a short time. *Revista mexicana de física*, 65(1), 49-53
 22. Lario Femenia, J. (2019). *Efecto del anodizado electroquímico en la obtención de nanotubos en la superficie de aleaciones beta de titanio (Doctorado)*. Universidad Politécnica de Valencia.
 23. Grimes, C., & Mor, G. (2009). *TiO₂ nanotube arrays*. Dordrecht: Springer.
 24. Roy, P., Berger, S., & Schmuki, P. (2011). TiO₂ Nanotubes: Synthesis and Applications. *Angewandte Chemie International Edition*, 50(13), 2904-2939. doi: 10.1002/anie.201001374
 25. Rincón González, M. E., & Concha Guzmán, M. O., & Cuevas Arteaga, C. (2012). *Comparación de metodologías basadas en curvas de polarización y anodización*

- potenciostática en la obtención de nanoestructuras de TiO₂ a bajo potencial. *Superficies y vacío*, 25(1),26-30.[fecha de Consulta 2 de Mayo de 2022]. ISSN: 1665-3521. Disponible en: <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=94224536005>
26. Aparicio Ceja, Martha Eloísa, & Carbajal Arizaga, Gregorio Guadalupe. (2010). Utilidad de la difracción de rayos x en las nanociencias. *Mundo nano. Revista interdisciplinaria en nanociencias y nanotecnología*.
 27. Newbury*, D.E. and Ritchie, N.W.M. (2013), Is Scanning Electron Microscopy/Energy Dispersive X-ray Spectrometry (SEM/EDS) Quantitative?. *Scanning*, 35: 141-168. <https://doi.org/10.1002/sca.21041>
 28. Nieves Abril Díaz, J. Antonio Bárcena Ruiz, et al. (2010), 8. Espectrofotometría: Espectros de absorción y cuantificación colorimétrica de biomoléculas. Departamento de Bioquímica y Biología Molecular. https://www.uco.es/dptos/bioquimica-biol-mol/pdfs/08_ESPECTROFOTOMETRIA.pdf
 29. David Rocha. (2020). Preparación y estudio de películas delgadas de perovskita híbrida (CH₃NH₃PbI₃) empleadas en celdas fotovoltaicas. Departamento de Materiales Avanzados. Centro de Nanociencias y Nanotecnología UNAM.
 30. Microscopio de fuerza atómica | Wikiwand. (2022). Recuperado 1 Julio 2022, de https://www.wikiwand.com/es/Microscopio_de_fuerza_at%C3%B3mica
 31. Wolfram Koch y Max C Holthausen. *A chemist's guide to density functional theory*. John Wiley Sons, 2015.
 32. Wolfram Koch, Max C. Holthausen (2001). *A Chemist's Guide to Density Functional Theory* . Second Edition. WILEY-VCH ISBNs: 3-527-30372-3.
 33. Hamann, D.R., Schlüter, M., Chiang, C., 1979. Norm-Conserving Pseudopotentials. *Phys. Rev. Lett.*, 43(20), 1494-1497.
 34. Jiménez Meza, K. (2018-12). Estudio teórico de Cu₂O y CH₃ NH₃PbI₃: estructura electrónica y alineamiento de bandas. Disponible en <https://repositorio.uchile.cl/handle/2250/159769>
 35. David Sholl y Janice A Steckel. *Density functional theory: a practical introduction*. John Wiley & Sons, 2011.
 36. Matteo Cococcioni. «The LDA+ U approach: A simple hubbard correction for correlated ground states». En: *Correlated Electrons: From Models to Materials Modeling and Simulation 2* (2012), págs. 4-4.
 37. Joseph I., Dale E., et al. (2018). *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. Springer Fourth Edition.
 38. Pei, Fei & Wu, Song & Wang, Gang & Xu, Ming & Wang, Songyou & Chen, Liang-Yao & Jia, Yu. (2008). Theoretical Study on the Point Defects in N-Doped

- Anatase TiO₂. *Journal of the Korean Physical Society*. 53. 2292-2298.
10.1002/pssb.200540026
39. Enyashin, A., & Seifert, G. (2005). Structure, stability and electronic properties of TiO₂ nanostructures. *Physica Status Solidi (B)*, 242(7), 1357-1357. doi: 10.1002/pssb.200590012
40. Pang, Y., Xu, G., Feng, Q., Lv, J., Qin, Y., & Zhang, Y. et al. (2018). Crystalline orientation preference for TiO₂ nanotube arrays with efficient photoelectrochemical properties. *Physics Letters A*, 382(38), 2759-2762. doi: 10.1016/j.physleta.2018.07.021
41. Wahyu S, Stefano C. (2010). High-throughput electronic band structure calculations: Challenges and tools. *Computational Materials Science* 49 (2010) 299–312
42. Esekomi J. Ikai. (2016). Application of the quantum espresso code to study the structural and electronic properties of titanium dioxide: a DFT study.. University of Nairobi, Kenya. <https://acortar.link/uNsokD>
43. Sopha, H., Hromadko, L., Nechvilova, K., & Macak, J. (2015). Effect of electrolyte age and potential changes on the morphology of TiO₂ nanotubes. *Journal Of Electroanalytical Chemistry*, 759, 122-128. doi: 10.1016/j.jelechem.2015.11.002
44. Iyengar, Pranita & Das, Chandan & Kavaipatti, Balasubramaniam. (2017). Photoelectrochemical performance of NiO-coated ZnO-CdS core-shell photoanode. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 50. 10.1088/1361-6463/aa5875.
45. Vittadini, A., Casarin, M. & Selloni, A. Chemistry of and on TiO₂-anatase surfaces by DFT calculations: a partial review. *Theor Chem Account* 117, 663–671 (2007). <https://doi.org/10.1007/s00214-006-0191-4>