

20  
209



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO**

FACULTAD DE QUIMICA



EXAMENADO Y APROBADO  
CARRERA DE QUIMICA

**ANODIZACION DE TITANIO**

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:  
INGENIERA QUIMICA  
P R E S E N T A :  
ALMA LETICIA CARRERA SANCHEZ



MEXICO, D. F.

1996

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**



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.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

ANODIZACION DE TITANIO

**T E S I S**  
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE  
INGENIERA QUIMICA  
P R E S E N T A :  
ALMA LETICIA CARRERA SANCHEZ

MEXICO D.F.

1996

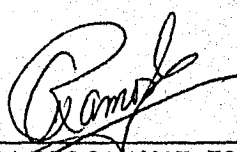
JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE	PROF.	MIGUEL SALOMA TARRAZAS
VOCAL	PROFRA.	SILVIA LILIA TEJADA CASTAÑEDA
SECRETARIO	PROFRA.	AURORA DE LOS ANGELES RAMOS MEJIA
1 <sup>er</sup> SUPLENTE	PROF.	VICTOR MANUEL CASTAÑO MENESES
2 <sup>o</sup> SUPLENTE	PROF.	ERIC MAURICIO RIVERA MUÑOS

SITIOS DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:

- LABORATORIO 112 DE FISICOQUIMICA, UNIDAD DE POSGRADO, FACULTAD DE QUIMICA, C.U., U.N.A.M.
- DEPARTAMENTO DE CIENCIA DE MATERIALES YA MICROSCOPIA ELECTRONICA, INSTITUTO DE FISICA, C.U., U.N.A.M.
- INSTITUTO DE INVESTIGACIONES METALURGICAS, MORELIA, U.M.S.N.H.

ASESOR DEL TEMA :

  
M. EN C. AURORA DE LOS ANGELES RAMOS MEJIA

SUPERVISOR TECNICO :

  
DR. JOSE REYES GASGA

SUSTENTANTE :

  
ALMA LETICIA CARRERA SANCHEZ

Este trabajo conjunto fue realizado tanto en el Departamento de Fisicoquímica del Departamento de Estudios de Posgrado en la Facultad de Química, como en el Instituto de Física, ambos de la U.N.A.M., debo dar las gracias a ambas instituciones así como a la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, ya que en el Instituto de Investigaciones Metalúrgicas me permitieron realizar varios estudios, recibiendo en todas estas instituciones el apoyo total, incondicional y siempre entusiasta de todas las personas para realizar este trabajo.

Sólo por mencionar a algunas personas de todas estas instituciones y estando consciente de que estoy en deuda con ellos y con la ciencia realicé la siguiente lista:

Bióloga Guillermina González	Edificio D Fac. de Química	Estudio SEM
Doctor José Reyes Gasga	Instituto de Física	Por todas las facilidades tanto en su instituto como las conecciones y la confianza que me dio. Por supuesto también por el trabajo que realizamos juntos (TEM, ICAM) y los que sigan.
Ingeniero Gerardo Rosas	Instituto de Investigaciones Metalúrgicas, U.M.S.N.H.	Análisis Oxígeno-Nitrógeno
A todas las personas del departamento en especial a Bety.	Rayos-X DEPg	Estudios de Rayos-X, y por la paciencia para enseñarme a leer señales, aún las ocultas.
Pedro Mexía	Instituto de Física	Por su tiempo, sus conocimientos, por su apoyo y por supuesto por los resultados de TEM.
Auroriux	Departamento de Fisicoquímica, DEPg F.Q.	Por la idea de esta Tesis.

A Maru, Sandy y todos aquellos que me permitieron trabajar en Morelia antes que ellos porque yo iba del D.F. por su comprensión.

Y porque no mencionarlo, al Profesor Celestino Montiel, porque sin sus constantes críticas no hubiera realizado esta Tesis.

A Silvia Tejada, Mauricio Castro, Isabel Carranco y a María Luisa Díaz por el ambiente de paz y cariño en el que me dejaron entrar...

ESTE TRABAJO SE LO DEDICO A LOS PATROCINADORES DE MI VIDA,  
EL SR. ROLANDO CARRERA CARDENAS  
Y LA SRA. BELEM SANCHEZ URIBE DE CARRERA.

Doy gracias a todos mis maestros  
a los de la primaria, secundaria y preparatoria  
y muy especialmente a todos aquellos que sin saber  
me mostraban la maravilla de la química,  
me daban el hambre de conocer mas todas esas materias "difíciles"  
según algunos y fáciles para quien las ama.

También recuerdo con especial afecto a las Simonas  
ya que en los recreos de esos estupendos años  
jugamos, estudiamos, tejimos, trabajamos, pero lo mas importante  
vivimos, cada segundo lo disfrutamos... gracias Dunia, Adry, Ivette.

A todos mis maestros de la licenciatura,  
pues no solo les debo estos años, sino todos los que me siguen  
ejerciendo la profesión que me enseñaron  
hay que vivirla con honestidad y procurando  
no solo el bien de mi país sino el de la humanidad,  
prometo ser honesto y tratar a la tierra como lo que es  
mi casa.

Doy gracias a mis compañeros de clases,  
que con ese afán de ser los mejores  
obligan a cada uno de nosotros  
para hacer el mejor esfuerzo.

A Alejandro Anaya Durán,  
que tiene el don de hacer más interesante la ingeniería.

A Alejandro Iñiguez  
por su tiempo y consejos compartidos  
y por lo agradable de su clase...

Al "Hada" quien al tocarme con su barita mágica  
me permitió realizar esta tesis con ella,  
Gracias Auroriux.

A mi amiga Rocío Antón  
porque sus consejos me guiaron por un camino de rosas....te extraño.

A Judith Millán  
Porque aunque no lo recuerdes  
me ayudaste en una etapa difícil  
de mi vida... Gracias.

A Delita  
por el apoyo de tantas cosas...

A Ricardín con Sonrisita  
tantas cosas que no sabría por cual empezar...

Al "Salvador de mi vida"  
Edgar Nolasco por el tiempo del anochecer...

A Alex  
por su apoyo, firmeza y comprensión  
y tantas cosas lindas que vivimos...

A los Cuates de la Facultad  
Hector, Jorge, Pedro, Pépe, Claudita, Cecy, Huitzy y Gerardo  
fuimos uno y aún lo somos...

A las "Cucas" y nuestros entrenadores...  
por el tiempo y el corazón  
que aún con los años late...

A Gilberto Ortiz  
por compartir las dudas  
y enriquecer mi ser...

A Angélica Sánchez  
porque sin sus comentarios  
esta tesis no sería lo que es...  
ni yo...

A Tanis  
porque tu sabes que eres mi vacuna.

Al Sr. Guillermo Macdonel y la Sra. Angela Clark  
por su apoyo, confianza y amor...

Y a tantas personas que no puedo mencionar, pero sus caras y corazones están en mí.

# INDICE

<b>INTRODUCCION</b>	<b>1</b>
<b>HIPOTESIS</b>	<b>3</b>
<b>OBJETIVO</b>	<b>3</b>
<b>ANTECEDENTES</b>	<b>4</b>
<b>CAPITULO I SEMICONDUCTORES</b>	<b>9</b>
<b>Los electrones en los cuerpos sólidos</b>	<b>9</b>
<b>Teoría de las bandas</b>	<b>10</b>
<b>Semiconductores Intrínsecos y fotoexcitados</b>	<b>12</b>
Primera descripción física	14
Segunda descripción física	17
Tercera descripción física	20
<b>Niveles de Fermi</b>	<b>22</b>
<b>Interfase de las energías de los semiconductores y los electrólitos</b>	<b>25</b>
<b>Reacciones de transferencia de carga por fotoinducción</b>	<b>30</b>
<b>CAPITULO II VOLTAMETRIA</b>	<b>34</b>
<b>Generalidades de Voltametría Cíclica</b>	<b>34</b>
<b>Reversibilidad o Irreversibilidad</b>	<b>37</b>
<b>Corrientes de pico y reacciones químicas acopladas</b>	<b>39</b>
Corrientes pico	39
<b>MICROSCOPIA</b>	<b>42</b>
<b>Sistema de Formación del Haz</b>	<b>42</b>
<b>Sistema de Formación de Imágenes</b>	<b>47</b>
Interacciones entre haz electrónico y el sólido	47
Formación de la imagen en un Microscopio Electrónico de Barrido (SEM)	50
Formación de la imagen en un Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM)	51
<b>Espectrómetros de Rayos-X (EDS)</b>	<b>56</b>
<b>Concentración de gases</b>	<b>58</b>
Conductividad térmica	58
<b>CAPITULO III DESARROLLO EXPERIMENTAL</b>	<b>60</b>
<b>Equipo y Material</b>	<b>60</b>
<b>Diseño del Experimento de Anodizado</b>	<b>61</b>
Producción de TiO <sub>2</sub>	61
<b>Diseño de Experimento de Microscopía de Barrido (SEM)</b>	<b>62</b>
Espesor de Capa Fina	62
Composición Química (EDS)	63



<b>Diseño de Experimento de Microscopía de Transmisión (TEM)</b>	<b>63</b>
Localización de las áreas de estudio	64
Patrones de difracción de electrones	64
<b>Diseño de Experimento de Fotoelectroquímica</b>	<b>65</b>
Voltametría Cíclica	66
Voltamperograma	67
Fotorespuesta	68
<b>Analizador de Oxígeno-Nitrógeno</b>	<b>68</b>
<b>CAPITULO IV PRESENTACION Y ANALISIS DE RESULTADOS</b>	<b>69</b>
Anodización	69
SEM	70
Voltamperogramas	74
Detector Oxígeno-Nitrógeno	88
EDS	90
TEM	91
<b>CONCLUSIONES</b>	<b>97</b>
<b>REFERENCIAS</b>	<b>98</b>
<b>LECTURAS RECOMENDADAS</b>	<b>100</b>

## INTRODUCCIÓN

Desde el principio de los tiempos el hombre ha usado diversas fuentes de energía (la ingestión de sus alimentos, el fuego), y durante siglos ha buscado formas de almacenamiento de la misma. En esta época estamos buscando nuevas fuentes económicas de energía y de almacenamiento ya que tenemos la probabilidad de carecer pronto de una de las más usadas, el petróleo. Desde "La gran crisis del petróleo" en los años setenta las fuentes de energía alternativa han tenido gran aceptación y apoyo. Las fotoceldas o celdas solares del estado sólido comenzaron a ser utilizadas en los relojes, y aun en las calculadoras, dando buenos resultados. En México se tienen en estudio dos casas completamente energizadas por fotoceldas. Pero esto no es suficiente; en los días en que se carece de una buena calidad de luz solar la energía que se absorbe no es suficiente para los requerimientos del hogar.

Siendo el objetivo de las investigaciones mejorar la transformación y el almacenamiento de la energía, en este trabajo se propone analizar un material muy conocido,  $TiO_2$ , pero en una presentación poco estudiada: en capa delgada. La producción de dicha capa no es novedosa, pero sí poco conocida, y muy rápida. Aunque hay que mejorar el acabado de la capa, los primeros resultados obtenidos son muy satisfactorios.

El  $TiO_2$  se utiliza, en la misma solución en la que se produjo la capa delgada, como electrodo de una celda de estado sólido/líquido y se estudia de diversas formas. Estas formas dependen si son para caracterizar el tipo de óxido formado en la capa superficial o para estudiar al material como electrodo. Las técnicas utilizadas para producir y caracterizar el tipo de óxido, como al material de estudio desde el punto de vista fotoelectroquímico fueron:

- La capa delgada de  $TiO_2$  fue electrodepositada (anodización) en una hoja de Ti. El electrolito utilizado fue bifosfato de sodio previamente neutralizado con sosa hasta llegar

a un intervalo de  $7.01 > \text{pH} < 7.04$ . En este trabajo se presenta un análisis de la conductividad contra el recubrimiento de  $\text{TiO}_2$  (Voltametría Cíclica), obteniendo las condiciones de conducción para optimizar la capa en un intervalo conocido de voltajes.

La caracterización estructural de la capa delgada ( $\text{TiO}_2$ ) así como de la composición de la hoja de Ti incluyen Microscopía Electrónica de Barrido (Scanning Electron Microscopy, SEM), Microscopía Electrónica de Transmisión (Transmission Electron Microscopy, TEM) y Espectroscopía por Dispersión de Energía (Energy Dispersive Spectroscopy, EDS). La obtención de los valores de oxígeno fueron efectuados en un analizador de oxígeno-nitrógeno.

## **OBJETIVO**

La producción de una capa delgada de  $\text{TiO}_2$  en un electrodo de Ti de  $1\text{cm}^2$  en una celda electroquímica por medio del anodizado del electrodo.

## **HIPOTESIS**

La capa superficial producida podría ser del tipo n- $\text{TiO}_2$  anatasa y por ello tendrá respuesta como fotoelectrodo tipo-n.

## **Métodos de Caracterización**

La técnica de Voltametría Cíclica será utilizada para caracterizar *in situ* el comportamiento fotoelectroquímico.

La Microscopía Electrónica se utilizará para caracterizar la red cristalina de la capa delgada y conocer su espesor. Por medio del EDS y del Analizador de Oxígeno-Nitrógeno se cuantificarán las impurezas del material y la cantidad de Oxígeno del mismo.

## **ANTECEDENTES**

Los semiconductores son materiales cuya capacidad para conducir corriente eléctrica es intermedia con respecto a un conductor y a un aislante. Las propiedades de los semiconductores pueden variarse por la presencia de un fotón de luz, por la aplicación de tensión (térmica) o bien por impurezas [Cap. 1]. Pueden ser intrínsecos (puros) o extrínsecos (envenenados). Pueden transportar electrones (tipo-n) o huecos (tipo-p). Por sus características se han utilizado en múltiples ramas de la electrónica, capacitores, celdas sólidas como fotoceldas, etc.

La electroquímica estudia los efectos de la corriente eléctrica sobre la composición de la materia y de la conversión de la energía química en eléctrica. Involucra interfases sólido-líquido (electrodo-electrolito) y puede clasificarse en tres ramas:

- Electrólisis de sales fundidas o disueltas en agua o en disolventes no acuosos
- Procesos electrotérmicos, es decir, reacciones químicas que se producen a muy altas temperaturas logradas eléctricamente
- Fenómenos electroiónicos o de ionización de gases por descargas eléctricas

El estudio de dichos materiales se realiza de diversas formas. Una de ellas es en "Celdas Electroquímicas" las cuales se clasifican según el número de electrodos (conductores que llevan la corriente a una disolución) y según se empleen para producir corriente, eléctrica o química a partir de una reacción (Celda galvánica), o bien para generar reacciones químicas de óxido-reducción (Celda electrolítica).

Al igual que la electroquímica, la fotoelectroquímica estudia los efectos de la corriente eléctrica sobre la composición de la materia y de la conversión de la energía química en

eléctrica, pero a diferencia de la electroquímica, uno o dos de sus electrodos son de material semiconductor en sus celdas electrolíticas. Las celdas fotoelectroquímicas pueden transformar directamente la energía luminosa en electricidad, o promover reacciones químicas y almacenar así la energía luminosa en los productos de la reacción. Las celdas fotoelectroquímicas se clasifican en:

- Celdas autogeneradas (energía luminosa a eléctrica)
- Celdas fotoelectrosintéticas (sus productos son de mayor energía que los reactivos, convierten y almacenan la energía luminosa)
- Celdas fotoelectrocatalíticas (la energía luminosa es absorbida por el semiconductor para acelerar la reacción)

Hay diversas formas de producir una capa delgada. En este estudio la capa delgada es de un material semiconductor. Los métodos más utilizados se dividen en dos clases importantes:

#### **Deposición Física al Vacío:**

- **Termoforesis:** En una cámara de alto vacío donde se evapora un material X (nanopartículas), un gas inerte se hace circular y la sustancia X se adhiere a un sustrato. El sustrato puede o no estar a temperatura del nitrógeno líquido.
- **Electroforesis:** En una cámara de alto vacío se coloca el material de deposición (en forma de hilo) en una terminal eléctrica. En el fondo de la cámara se coloca el sustrato. Cuando el vacío llega a su mejor valor se cierra el circuito haciendo la evaporación de nanopartículas que se depositarán en el sustrato haciendo la capa delgada.

### Deposición Química:

- Nucleación: A partir de un cristal se puede hacer crecer por ejemplo en una solución saturada o bien adicionar otras partículas al cristal.
- Deposición Química Fotoacelerada: Hay deposiciones que requieren de luz para realizarse, y que sin dicha luz la reacción podría llegar a ser muy lenta. Un ejemplo de esta es la reacción entre una resina y su solvente que se depositarán por ejemplo en un diente, que muchas veces requiere de curado ultravioleta.
- Conversión Pirolítica: Deposición química que se realiza por la presencia de calor. Por ejemplo si se requiere oxidar una placa de zinc metálico en su capa superficial no hay mas que poner fenol y destilar, lo que nos dará benceno y la placa de zinc oxidada en la superficie. Hay que calcular la cantidad de fenol para que la reacción no consuma toda la placa.
- Por mencionar otros métodos encontramos al decaimiento por fotocorrientes, la conversión química y la difusión interfásial.

Algunas de las deposiciones anteriores pueden realizarse *in situ* en el microscopio electrónico.

La capa delgada del semiconductor se realizó por deposición química por presencia de corriente, este método se denomina Anodizado. El anodizado es un proceso electrolítico por el cual se da a diversos metales un recubrimiento protector. Para ello, el metal a tratar que actúa como ánodo, se sumerge en una solución a través de la cual se hace pasar una corriente eléctrica. Sobre la superficie del metal se forma una película resistente al desgaste y a la corrosión, que en ocasiones también tiene carácter de aislante eléctrico. El color, dureza y espesor del recubrimiento varían con el electrolito y las condiciones de trabajo empleadas.

El anodizado no es más que una forma artificial de aumentar el espesor de la película natural de óxido que se forma rápidamente en su superficie expuesta al aire y que la protege de un ataque posterior. Los electrolitos utilizados son soluciones capaces de desprender oxígeno en el ánodo al paso de una corriente eléctrica. Por su baja conductividad, los recubrimientos anódicos se utilizan en la construcción de condensadores eléctricos, constituyen también una excelente base para pinturas y las superficies anodizadas, y luego pintadas, son muy duraderas.

Las siguientes técnicas se pueden utilizar para caracterizar los compuestos del Anodizado por Microscopía Electrónica:

#### Microscopía:

- De Barrido, SEM.
- De Transmisión, TEM (Difracciones más comunes: de electrones de baja energía, fotoelectrónica de rayos-X, de electrones Auger, etc.)

#### Microanálisis:

- Microprueba del electrón (óptica por electrones y luz, espectrometría por Rayos-X ya sea longitud de onda o energía dispersiva)
- Espectroscopía por electrones Auger
- Análisis de emisiones por iones secundarios
- Análisis por microprueba Láser

Hay muchas técnicas de microscopía para analizar las capas delgadas. Aquí se ejemplifica con unas cuantas. Este estudio utilizó SEM y TEM, así como EDS (dispersión de electrones). Adicionalmente para detectar el Oxígeno se utilizó un *Analizador Oxígeno-Nitrógeno* [Cap. 3].



Las siguientes técnicas pueden ser utilizadas para caracterizar el material la interfase del electrodo semiconductor/electrolito:

**Curvas Potencial controlado:**

- Polarografía (Corriente Directa o Alterna ya sea de pulso o de pulso diferencial).
- Voltametría (Barrido Lineal o Triangular ya sea sencillo, Hidrodinámico o de barrido).
- Cronoamperometría
- Cronocoulometría
- Coulombimetría
- Electrogravimetría
- Titulación Amperométrica

**Técnicas Ópticas:**

- Fotoluminiscencia (efectos de difusión de los pares electrón-hueco creados por fotogeneración).
- Electroluminiscencia
- Fotocorriente con modulación de intensidad

**Refractancia:**

- Electrorefractancia
- Fotorefractancia

**Espectroscopia:**

- Infrarrojo
- Raman

Sólo por mencionar algunas, ya que de todas ellas se eligió la Voltametría Cíclica [Cap. 2] en condiciones de oscuro y luz, para el análisis del material de nuestro electrodo.

## CAPITULO I

### SEMICONDUCTORES

#### *Los electrones en los cuerpos sólidos*

Los electrones no pueden tener energías arbitrarias en el sólido, cada electrón solo puede tomar valores determinados llamados niveles de energía o niveles energéticos. Los niveles mas bajos de energía son los que están mas cercanos al núcleo. Para desprender un electrón que esté cerca del núcleo hay que superar la atracción mutua entre ellos. Hay que gastar gran cantidad de energía. [1]

Al transitar un electrón de un nivel de energía mas alto a uno mas bajo se libera determinada cantidad de energía llamada cuanto o fotón. Si el átomo absorbe un cuanto de energía, el electrón transita de un nivel de energía mas bajo a uno mas alto. Por consiguiente, la energía de los electrones varia solamente por cuantos, es decir, en porciones determinadas. La distribución de los electrones por niveles de energía se representa esquemáticamente como se muestra en la fig. 1.1. La vertical representa la energía  $E$  del electrón, las líneas horizontales indican los niveles de energía. [2]

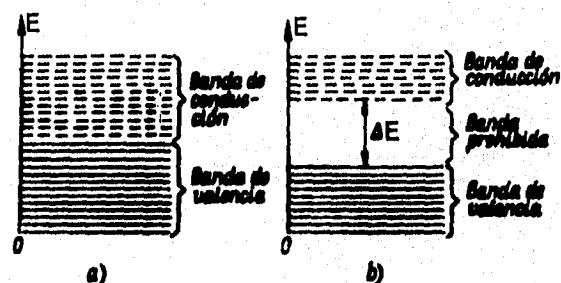


Fig. 1.1 Esquema de niveles energéticos de electrones para el metal (a) y para el dieléctrico (b)

En la **figura 1.1(a)** muestra que en los metales la banda de conducción esta directamente contigua a la banda de valencia. Por eso a la temperatura normal en los metales una gran cantidad de electrones tiene suficiente energía para saltar de la banda de valencia a la banda de conducción ( $\Delta E < 0.3eV$ ). Para los dieléctricos y los semiconductores entre la banda de conducción y la banda de valencia existe la banda Prohibida, correspondiente a niveles de energía en los cuales no puede haber electrones (**fig. 1.1.(b)**). Para los dieléctricos la anchura de la banda prohibida  $\Delta E > 4eV$ , es decir, la diferencia entre las magnitudes de la energía del nivel inferior de la banda de conducción y el nivel superior de la banda de valencia y para los semiconductores es de 0.3 a 3.5 electrón-voltios (eV) [3]. A temperatura normal en la banda de conducción de los dieléctricos existe sólo una cantidad muy pequeña de electrones y por eso el dieléctrico tiene conductancia despreciable. Pero al calentar, ciertos electrones de la banda de valencia, habiendo obtenido energía suplementaria, saltan a la banda de conducción, y entonces el dieléctrico adquiere una conductancia notable.

### **Teoría de las bandas**

La distribución de Boltzmann, función de distribución de energía a temperatura real, establece que la población de los estados de mayor energía estará relacionada con el valor de la expresión  $e^{\left[\frac{E}{kT}\right]}$ , donde e es la base de los logaritmos naturales, E es la energía del estado de más alta energía, k es la constante de Boltzmann y T es la temperatura absoluta). Junto con los niveles energéticos de la banda, que están muy cercanos entre sí, asegurará la existencia de un gran número de niveles energéticos semi-llenos, por lo que la separación de los niveles energéticos es difusa, es decir, pueden llegar a estar superpuestos.

Cada estado energético se relaciona con un momento ondulatorio, ya sea a la izquierda o a la derecha. Si no existe potencial en el sistema, el número de estados

cuyos electrones se mueven a la izquierda es exactamente igual al número de electrones que se desplazan a la derecha y, en consecuencia, no se tiene un flujo neto de corriente. Sin embargo, si se aplica al metal un potencial electrostático, la energía potencial de los estados en los que el electrón se mueve hacia la carga positiva es menor que la energía del que lo hace hacia la carga negativa; así, la ocupación de los estados ya no es 50:50 (fig. 1.2) .

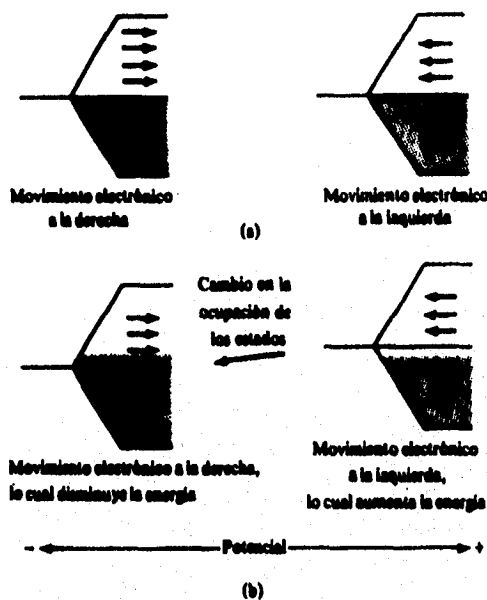


Figura 1.2 Efecto de un campo eléctrico sobre los niveles energéticos de un metal: a) Si falta un campo, no se presenta un flujo neto de electrones; b) Si se aplica un campo, se tiene un flujo neto de electrones a la derecha.

La ocupación de los estados cambiará hasta que las energías de los estados más altos "izquierdo" y "derecho" sean iguales. De este modo se obtendrá una transferencia neta de electrones dentro de los estados que se mueven hacia la carga positiva, y se observa que el metal es un conductor. Si la banda está totalmente llena, no existe la posibilidad de transferir electrones y a pesar de la presencia de un potencial, fluye un igual número de electrones en ambas rutas, la corriente neta es cero y por consiguiente, el material es aislante. [1]

En los metales y en los semiconductores existe una gran cantidad de electrones que se encuentran en niveles de energía mas altos. Estos niveles forman la banda de

conducción. Los electrones de esta banda, electrones de conducción, cumplen un movimiento desordenado dentro del cuerpo, transitando de unos átomos a otros. Precisamente los electrones de conducción aseguran la alta conductancia (electroconductibilidad) de los metales.

Los átomos de la sustancia, que entregan electrones a la banda de conducción se pueden considerar como iones positivos. Ellos se disponen en un determinado orden formando una red espacial llamada también iónica o cristalina. El estado de esta red corresponde al equilibrio de las fuerzas de interacción entre los átomos y el valor mínimo de la energía total de todas las partículas del cuerpo. Dentro de la red espacial tiene lugar el movimiento desordenado de los electrones de conducción.

Por lo anterior a bajas temperaturas los semiconductores son dieléctricos, en tanto que a la temperatura normal una cantidad considerable de electrones salta de la banda de valencia a la banda de conducción.

### ***Semiconductores intrínsecos y fotoexcitados***

El semiconductor sin impurezas se llama semiconductor intrínseco o semiconductor del tipo *i*. Los semiconductores pueden conducir por tres razones: fotoexcitación, excitación térmica y por impurezas. Si el espesor de la banda prohibida de energía es lo suficientemente pequeña, la excitación térmica puede promover un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción. Tanto el electrón como el hueco que lo acompaña son móviles. La energía a la temperatura ambiente es  $0.026 \text{ eV}$  ( $= kT$ ). Este mecanismo sólo es importante para los semiconductores de banda prohibida muy cercana ( $E_{bg} < 0.5 \text{ eV}$ ).

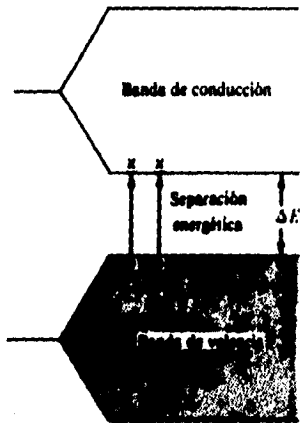


Figura 1.3 Excitación térmica de electrones en un semiconductor intrínseco. Las "x" simbolizan a los electrones y las "o" a los huecos.

Como se explicó anteriormente los aislantes tienen una banda de valencia llena y numerosas bandas completamente vacías que están a mayores energías. Si se aumenta suficientemente la temperatura podemos llegar al estado en que algunos electrones sean excitados por medios térmicos desde la banda de valencia a la banda de conducción de menor energía, que se encuentra vacía (fig. 1.3). El número de electrones excitados estará determinado por la distribución de Boltzmann como función de la temperatura y de la separación energética entre un estado y otro,  $\Delta E$ . Cada electrón excitado dejará un hueco o lugar vacante en la banda de valencia. Los electrones, tanto en la banda de valencia como en la banda de conducción, podrán moverse libremente bajo la influencia de un potencial mediante el proceso mostrado en la figura 1.2 (b), pero dado que el número de electrones (banda de conducción) y de huecos (banda de valencia) es limitado, sólo se tendrá un cambio limitado en la ocupación de los estados de "sentido izquierdo" hacia "sentido derecho" y la conducción no es alta como en el metal. Este fenómeno se conoce como semiconducción intrínseca.

Otra forma de describir la conductividad de los electrones y los huecos en los semiconductores intrínsecos es considerar que los electrones en la banda de conducción emigran, como es de esperar, hacia el potencial positivo, y que los huecos son cargas positivas definidas que emigran en dirección opuesta. Aunque los

electrones son los causantes de ambas situaciones, el formalismo de hueco es una descripción física adecuada (fig. 1.4)

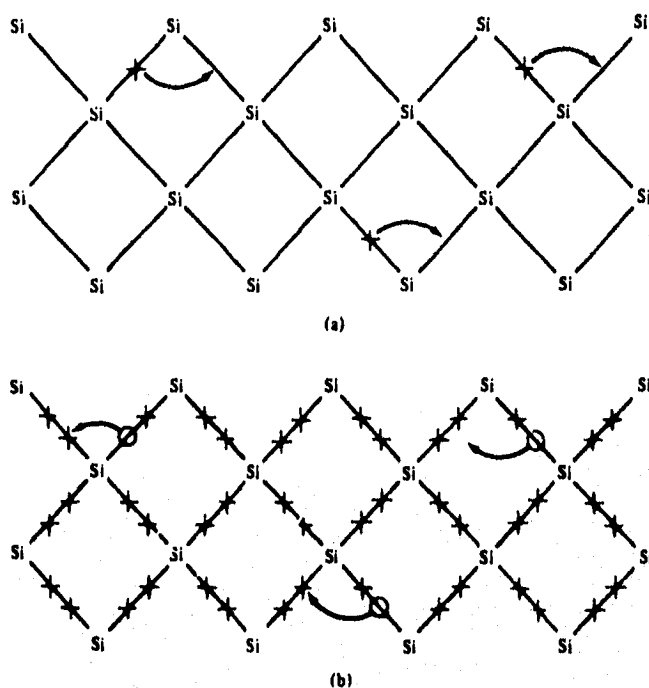


Figura 1.4 Conducción por (a) electrones en la banda de conducción y (b) huecos en la banda de valencia de un semiconductor intrínseco.

## **Movilidad en los semiconductores**

### **Primera descripción física: fotones**

Un electrón puede ser promovido desde la banda de valencia a la banda de conducción si absorbe un fotón de luz (ver figura 1.5).

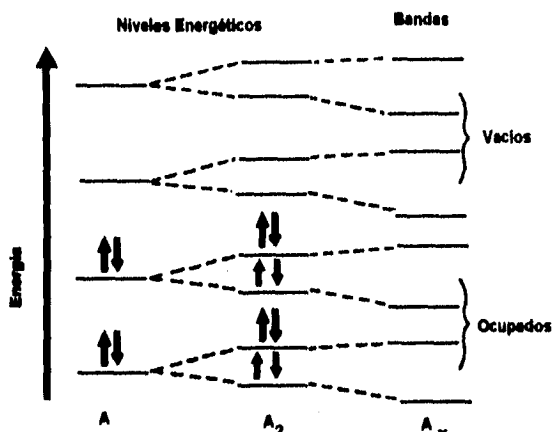


Figura 1.5 Representación de las bandas de energía de un átomo

Si se tienen las condiciones necesarias la energía de un fotón excede a la energía de la banda prohibida (distancia entre bandas) ( $h\nu > E_{bg}$ ). Este es el primer evento en la conversión de la luz solar para utilizar esta energía. Entonces la energía de la banda prohibida encuentra las condiciones de absorción de fotones. Definiendo  $\lambda_{bg}$  de acuerdo con la ecuación 1.1, la longitud de onda de la banda prohibida crece como:

$$\lambda_{bg}(nm) = \frac{1240}{E_{bg}(eV)} \quad \text{Ecuación 1.1}$$

$\lambda_{bg}$  no es absorbido por el semiconductor; esto es evidente con esas longitudes de ondas. Con una longitud de onda menor que  $\lambda_{bg}$  los fotones son absorbidos a una menor distancia de la superficie del semiconductor.

La tabla 1.A presenta los valores de  $E_{bg}$  y  $\lambda_{bg}$  para algunos semiconductores importantes en fotoelectroquímica. Una consideración en la elección de un semiconductor utilizable es el intervalo de las longitudes de ondas solares que son absorbidas por los semiconductores. Un cálculo teórico de la distribución de la



intensidad de longitud de onda de luz solar combinada con la fuerza máxima que se obtiene por la celda solar que ha dado la predicción de que la eficacia de la conversión máxima de la energía solar puede ser obtenida por  $E_{bg} = 1.5 \pm 0.5eV$  ( $600nm < \lambda_{bg} < 1100nm$ ).

**Tabla 1.A**

ZnO	3.2	390
TiO <sub>2</sub>	3.0	410
GaP	2.3	540
CdSe	1.7	730
GaAs	1.4	890
Si	1.1	1130

Si en lugar de excitación térmica, un fotón de luz excita a un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción, se obtiene la misma situación de transporte del electrón y del hueco. El fenómeno de fotoconductividad, el cual es útil en fotoceldas y en dispositivos similares.

### Segunda descripción física: electrón-hueco

Si al semiconductor no se le aplica una tensión, los electrones y los huecos de conducción cumplen un movimiento térmico caótico y naturalmente, no existe ninguna corriente. Bajo la acción de la diferencia de potencial se origina en el semiconductor un campo eléctrico que acelera los electrones y huecos. En tal caso, además del movimiento térmico en ellos se obtiene también cierto movimiento de traslación, que es la corriente de conducción  $i_{con}$ .

El movimiento de los portadores de carga bajo la acción del campo eléctrico se llama también deriva de portadores, y la corriente de conducción, corriente de deriva. La corriente total de conducción se compone de la corriente de conducción por electrones  $i_{con n}$  y la corriente de conducción por huecos  $i_{con p}$ .

$$i_{con} = i_{con n} + i_{con p} \quad \text{Ecuación 1.2}$$

Estas corrientes se deben sumar a pesar de que los electrones y los huecos se mueven en direcciones contrarias, ya que el movimiento de los huecos se observa mediante el desplazamiento de los electrones. Para establecer de qué magnitudes depende la corriente de conducción, conviene examinar la densidad de corriente. Es evidente que la densidad de corriente de conducción  $j_{con}$  se compone de las densidades de corrientes por electrones y por huecos.

$$j_{con} = j_{con n} + j_{con p} \quad \text{Ecuación 1.3}$$

Puesto que la densidad de corriente es igual a la cantidad de electricidad que circula por la unidad de superficie de la sección transversal en 1 segundo, para la densidad de corriente de electrones se puede escribir

$$j_{con n} = n e v_n$$

Ecuación 1.4

Donde  $n_i$  es la concentración de electrones,  $e$  la carga del electrón y  $v_n$  la velocidad media del movimiento de traslación bajo la acción del campo. Hay que recordar que esta velocidad media toma en consideración la existencia del movimiento térmico desordenado de los electrones con los múltiples choques de éstos con los átomos de la red cristalina. De un choque a otro los electrones son acelerados por el campo y por eso la velocidad  $v_n$  es proporcional a la intensidad del campo  $E$

$$v_n = \mu_n E$$

Ecuación 1.5

Aquí  $\mu_n$  es un coeficiente de proporcionalidad llamado movilidad de electrones, cuya magnitud se obtiene del despeje de la ecuación 1.5.

Si  $E=1$  tendremos que  $v_n = \mu_n$ , es decir, la movilidad de los electrones es la velocidad media de su movimiento de traslación bajo la acción de un campo de intensidad unidad. Si expresamos la velocidad en  $cm/s$ , y la intensidad del campo en  $V/cm$ , la unidad de la movilidad será  $(cm/s) : (V/cm) = cm^2/(V \cdot s)$ .

La movilidad de los electrones en los diferentes semiconductores es distinta, disminuyendo con el aumento de la temperatura, ya que se incrementa el número de choques de electrones con átomos de la red cristalina.

Sustituyendo en la ecuación 1.4 la velocidad por  $\mu_n E$ , obtenemos

$$j_{con n} = n e \mu_n E$$

Ecuación 1.6

En esta expresión el producto  $n e \mu_n$  es la conductividad electrónica  $\sigma_n$ . Esto resulta de que la ley de Ohm para la densidad de corriente se escribe de la forma

$$j_{\text{con } n} = \sigma_n E \quad \text{Ecuación 1.7}$$

Las correlaciones y los razonamientos expuestos se pueden repetir también para los huecos de conducción. Así pues, para la densidad de conducción por huecos obtenemos la fórmula:

$$j_{\text{con } p} = p e \mu_p E \quad \text{Ecuación 1.8}$$

donde el producto  $p e \mu_p$  es la conductividad por huecos  $\sigma_p$ .

La densidad de corriente de conducción total en un semiconductor intrínseco es igual a

$$j_{\text{con}} = p e \mu_p E + n e \mu_n E = (\sigma_n + \sigma_p) E \quad \text{Ecuación 1.9}$$

y la resistividad total es

$$\sigma = (\sigma_n + \sigma_p) = n e (\mu_n + \mu_p) \quad \text{Ecuación 1.10}$$

Por consiguiente,  $\sigma$  depende de la concentración de portadores de carga y de su movilidad. En los semiconductores al elevarse la temperatura, debido a la generación intensiva de pares de portadores, la concentración de portadores móviles  $n_i = p_i$  aumenta más rápidamente, que la reducción de su movilidad.

Cabe recordar también que, siempre  $\mu_n > \mu_p$  y por ello  $\sigma_n > \sigma_p$ .

### **Tercera descripción física: Impurezas**

El tercer mecanismo de la generación del movimiento de cargas en el semiconductor es el envenenamiento o impureza. Las impurezas introduce unos nuevos niveles de energía en la banda prohibida y puede ser efectuado por la disturbación de la estequiometría en el semiconductor (como una reducción parcial en un óxido metálico) o por sustitución de un elemento exterior en la estructura cristalina dentro del semiconductor. El ejemplo clásico para los métodos modernos es la introducción de los elementos del grupo III o del grupo V en los semiconductores del grupo IV.

Pueden distinguirse dos tipos de impurezas, el tipo-p y el tipo-n.

Para las impurezas de tipo-n los niveles ocupados por el donador son creados muy cercanos a la etapa de la banda de conducción. Los electrones provenientes de los niveles del donador son fácilmente promovidos a la banda de conducción por excitación térmica. Los electrones en la banda de conducción obtienen un número pequeño de huecos generados térmicamente en la banda de valencia, la corriente es principalmente cargada por las corrientes de carga negativa. Los semiconductores con preponderancia de la conducción por electrones se llaman semiconductores por exceso o semiconductor del tipo-n ( $n =$  electrones negativos).

Las impurezas tipo-p corresponde a la formación de un aceptor de niveles vacíos cerca de la etapa de la banda de valencia. Los niveles del aceptor atrapan electrones de la banda de valencia, creando una corriente de carga positiva. Los niveles del donador y del aceptor comienzan a cargarse ambos debidamente para perder o ganar electrones, pero no hay corrientes de carga porque son estables con la estructura cristalina.

Las impurezas cuyos átomos adicionan exceso de electrones y se forma un semiconductor donador se llaman donadoras. Los átomos donadores, al perder los electrones, se cargan positivamente. La conducción se puede visualizar, ya sea

mediante un modelo sencillo (figura 1.4 (a) que es equivalente a los donadores tipo-n, solo que en esta figura pertenecen al mismo elemento) o mediante un diagrama energético en el cual los electrones pueden ser ionizados pasando de los átomos de arsénico de impureza a la banda de conducción del semiconductor (figura 1.6).

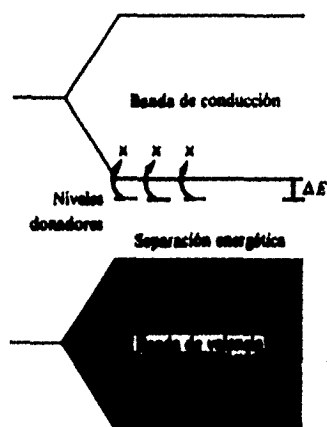


Figura 1.6 Conducción por electrones en un semiconductor *donador* o del tipo-n.

Las sustancias que toman electrones y crean la conducción extrínseca por huecos se llaman aceptoras o capturadores. Los átomos de aceptores se cargan negativamente al capturar electrones. Tales huecos pueden conducir la electricidad mediante el proceso mostrado en la figura 1.4 (b). Si hacemos un control de la cantidad de impureza es posible regular el número de portadores de corriente.

El efecto debido a la electronegatividad crea una separación energética. Esto se puede ver en la figura 1.7 de forma gráfica.

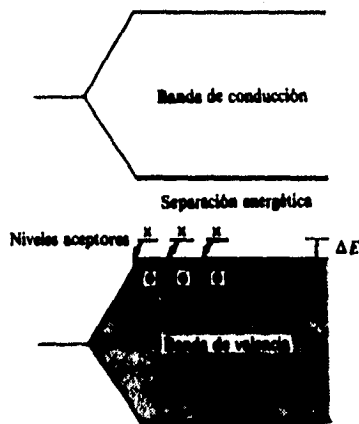


Figura 1.7 Conducción mediante huecos en un semiconductor *aceptor* o del tipo-p.

Suministrando una pequeña cantidad de energía de ionización,  $\Delta E$ , se generan los huecos para la conducción. El sistema resultante se denomina *aceptor* (puesto que puede aceptar un electrón o un semiconductor tipo p ( $p =$  hueco positivo)). Los semiconductores con preponderancia de la conducción por huecos se llaman *semiconductores por defecto* o *semiconductores del tipo-p*.

### Niveles de Fermi

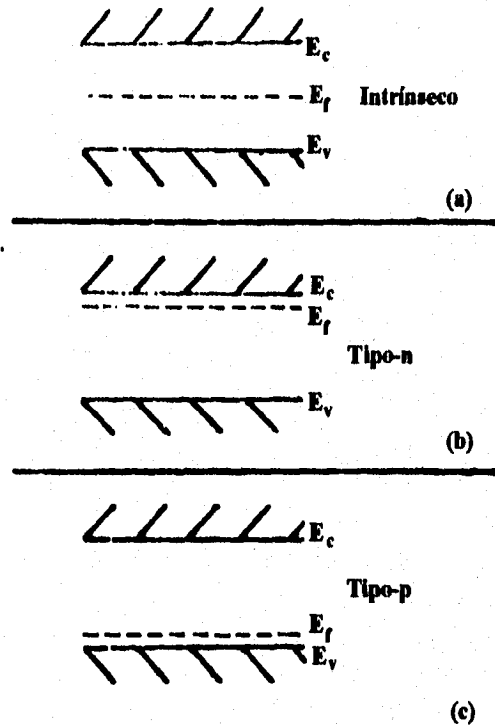
Este concepto es esencial en los tratados fotoelectroquímicos porque tiene los siguientes puntos claves:

Cargas en el electrodo potencial correspondiente a los cambios en la posición de los niveles de Fermi, con respecto a la energía referente. La energía referente puede ser respecto a la energía de un electrón al vacío, o puede ser el nivel Fermi de un electrodo de referencia. El nivel de Fermi es la energía ( $E_f$ ) en el cual la probabilidad de que un nivel energético este ocupado por un electrón es exactamente 1/2. Como se aprecia en la siguiente formula:

$$f(E) = \frac{1}{1 + e^{\frac{E - E_f}{kT}}} \quad \text{Ecuación 1.11}$$

donde  $f(E)$  es la probabilidad,  $E$  es la energía del nivel del cual se quiere conocer la probabilidad,  $k$  es la constante de Boltzman,  $T$  es la temperatura y  $E_f$  es la energía del nivel de Fermi.

En los metales, el nivel de Fermi puede considerarse el limite de los electrones en la banda de energía. Si un nivel de energía esta vacío la "probabilidad de ocupación" tiende a cero, mientras que los niveles de energía  $E_f$  que están llenos tienen una probabilidad  $\rightarrow 1$ . Sin embargo en un semiconductor el nivel de Fermi ocurre en la banda prohibida (la definición no requiere un nivel a  $E_f$ ). Para un semiconductor intrínseco (puros), el  $E_f$  ocurre aproximadamente a mitad del camino entre las etapas de las banda de conducción y la de valencia (ver **figura 1.8(a)**).



**Figura 1.8** El nivel de Fermi y el efecto de envenenamiento



Impurezas para desviar el nivel de Fermi con respecto a las etapas de la banda. Los resultados de las impurezas del tipo-n es un desvío de  $E_f$  a  $E_c$  (fig. 1.8(b)). El desvío es consistente con el hecho de la probabilidad de ocupar los niveles de energía  $E_c$  ha incrementado: hay mas electrones en la banda de conducción. La energía en la cual las probabilidad es  $\frac{1}{2}$  debe ser mas cerca a  $E_c$ . Similarmente los impuros tipo-p para desviar  $E_f$  están mas cercanos a  $E_v$ . Tanto como incrementa el nivel de impurezas (como la medida del número de cargas movidas por  $\text{cm}^3$ ),  $E_f$  es desviado más y más cercano a la etapa de la banda. Un alto nivel de impurezas causa que  $E_f$  se mueva en la banda de valencia o conducción. En este punto el semiconductor se vuelve metal.

Para un semiconductor dado con un nivel fijo de impurezas, **el nivel de Fermi puede ser manipulado por la aplicación de un potencial**. Considerando un electrodo semiconductor conectado externamente a un electrodo de referencia, ambos electrones son inmersos en el mismo electrólito.

Los potenciales de electrodos de referencia contra el electrodo normal de referencia ( de hidrógeno) y con referencia al nivel de vacío pueden ser observados en la fig. 1.9 .

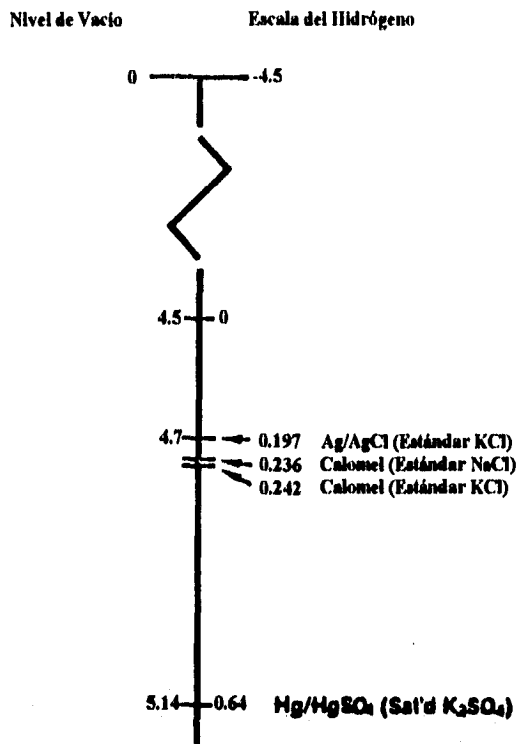


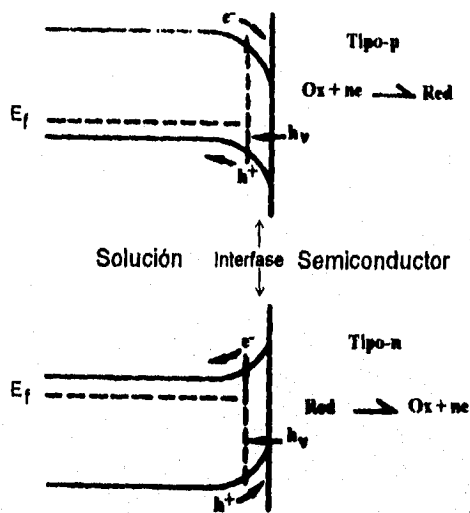
Figura 1.9 Potenciales de algunos electrodos de referencia comparados con el de hidrógeno de referencia y el nivel de vacío de referencia

### **Interfase de las energías de los semiconductores y los electrolitos**

El uso de los semiconductores como electrodos para la electroquímica comprende los estados físicos y electroquímicos. Ya que el fenómeno asociado utiliza ambas disciplinas, el semiconductor apropiado debe estar inmerso en el electrolito apropiado. La unión se caracteriza por la presencia de la capa de carga espacial en el semiconductor adyacente a la interfase con el electrolito. Para los semiconductores el potencial químico de electrones está dado por el nivel de Fermi en el semiconductor. Para los electrolitos líquidos, está determinado por el potencial redox de los pares redox presentes en el electrolito, estos potenciales redox sin embargo son identificados con el nivel Fermi del electrolito.[3]

En los sistemas del estado sólido, los electrones y los huecos están acoplados usando contactos metálicos. Por un aparato fotoelectroquímico el último de los transportadores se une usando especies redox. La naturaleza de las especies redox utilizadas está gobernada por el tipo de semiconductor y la posición de las bandas de energía.

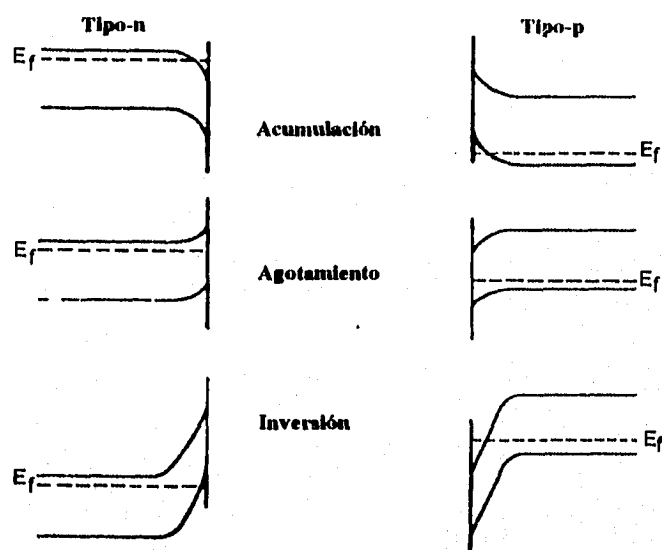
Las especies en solución son reducidas en la superficie de un semiconductor tipo-p iluminado, la oxidación ocurre al iluminar semiconductores tipo-n. Una imagen simplificada de las bandas para ambos tipos de semiconductores (n y p) está dada en la **figura 1.10** bajo condiciones de iluminación y pares redox en solución. [4]



**Figura 1.10** Un esquema de las bandas para semiconductores tipo-p y tipo-n en condiciones de iluminación y pares redox en la solución

Los semiconductores tipo-p (de reducción) pueden pasar electrones a la banda de conducción si las especies en solución tienen una posición inferior a la banda superficial de conducción. Los semiconductores tipo-n (de oxidación) pueden pasar huecos en la banda de valencia si las especies en solución tienen una posición superior al nivel superficial de la banda de valencia.

La separación de cargas y sus movimientos a través de la superficie surgen de la generación de una fuerza eléctrica dentro de la superficie del semiconductor (esquemáticamente como una banda de agotamiento en la fig. 1.11). También podemos ver dos fenómenos importantes en la superficie asociados con las etapas de la bandas: la acumulación y la inversión (fig. 1.11). En cualquier momento el nivel de Fermi es movido fuera de la banda prohibida lo que hace posible que uno de estos efectos ocurra dependiendo del tipo de semiconductor y de la banda vacía.



**Figura 1.11** Posición energética del nivel de Fermi mostrando condiciones para acumulación, agotamiento e inversión para los semiconductores tipo-n y tipo-p

Para un semiconductor tipo-p, si el potencial es movido negativamente en la banda de conducción, ocurre la inversión. La estructura cristalina del semiconductor tipo-p es deficiente en electrones si el nivel de Fermi es negativo en la banda de conducción, se "invierte" la superficie por adición de un exceso de electrones. Para un semiconductor tipo-n, un argumento análogo puede ser hecho por los potenciales positivos de la etapa de la banda de valencia. Un semiconductor tipo-n parcialmente negativo de la banda de conducción se dice que es "bajo en la acumulación".

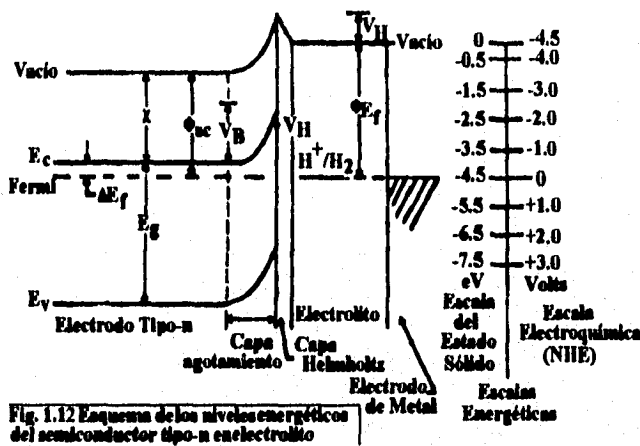
De nuevo un semiconductor tipo-p predispuesto positivamente en la banda de valencia puede entonces ser bajo en la acumulación. La importancia de la acumulación y la inversión es tal que el semiconductor puede actuar como un metal a altas densidades de cargas en la superficie como el movimiento del nivel de Fermi con respecto a la banda de energía en la superficie. Estas interacciones (desviadoras o transportadoras de bandas) son frecuentemente provechosas ya que pueden actuar para mejorar los parámetros de una celda solar.

Una capa cargada también existe en el electrolito adyacente a la interfase con el electrodo sólido, esta capa es conocida con el nombre de capa de Helmholtz. Esta capa consiste en iones cargados del electrolito absorbido en la superficie del electrodo sólido. El ancho de la capa de Helmholtz es generalmente del orden de pocos Angstroms. El potencial de caída a través la capa de Helmholtz depende del equilibrio específico iónico en la superficie.

Una consecuencia muy importante de la presencia de la capa Helmholtz para los electrodos semiconductores es que esta afecta fuertemente la banda de agotamiento como se revela en el semiconductor cuando este está en equilibrio con el electrolito. Sin la capa de Helmholtz, en la banda de agotamiento se puede esperar simplemente una diferencia igual a los niveles de Fermi iniciales entre las dos fases (por ejemplo la diferencia entre sus respectivas funciones de trabajo). Sin embargo el potencial de caída a través de la capa de Helmholtz modifica la red de la banda al asociarse como se muestra en la **figura 1.12**.

En la **figura 1.12** las escalas de energía comúnmente usadas en la física del estado sólido y en electroquímica son mostradas para su comparación. En la gráfica, el punto cero de referencia es el vacío, mientras que el posterior es el potencial estándar redox para el par redox hidrógeno ión hidrógeno ( $H^+/H_2$ ). Esta escala en función de trabajo efectivo o en el nivel Fermi para el par redox estándar  $H^+/H_2$  en equilibrio es  $-4.5eV$  con respecto al vacío. Entonces utilizando este esquema, los niveles de energía correspondientes a cualquier par redox dado pueden ser mostrado a los niveles de energía de las bandas de valencia y conducción para un electrodo semiconductor.

Si el nivel inicial de Fermi en un semiconductor tipo-n es superior al nivel inicial Fermi en el electrólito (o cualquier segunda fase), entonces el equilibrio de los dos niveles Fermi o potenciales químicos ocurre por la transferencia de electrones del semiconductor al electrólito. Esto produce una capa de carga espacial positiva en el semiconductor (comúnmente llamada capa de agotamiento) desde que la región anulada en la mayoría de sus cargas transportadas. Resultando que las etapas de las bandas de conducción y de valencia son expuestas como una barrera del potencial, se establece nuevamente una transferencia mucho mayor de electrones en el electrólito. **fig. 1.12 .[5]**



**Fig. 1.12** Esquema de los niveles energéticos del semiconductor tipo-n en electrólito

La situación análoga pero inversa ocurre para los semiconductores tipo-p teniendo un nivel Fermi inicial inferior al del electrólito. Una carga espacio negativa o capa de agotamiento es formada en el semiconductor, con las bandas de valencia y conducción del agotamiento para producir nuevamente una barrera de potencial mas positiva de transferencia de agujeros dentro del electrólito.

### **Reacciones de transferencia de carga por fotoinducción**

Cuando la unión semiconductor-electrólito es iluminada con luz, los fotones que tienen energías mayores que la banda de vacío del semiconductor ( $E_g$ ) son absorbidos y crean pares electrón-hueco en el semiconductor. Los fotones absorbidos en la capa de agotamiento producen pares electrón-hueco que se separan bajo la influencia de fuerzas eléctricas presentes en la región espacio carga. Los pares electrón-hueco producidos por la absorción de los fotones más lejanos a la capa de agotamiento pueden ser separados si el transporte minoritario puede ser difundido a la capa de agotamiento antes de que ocurra la recombinación con el transporte mayoritario. Los fotones pueden ser absorbidos en la capa de desdoblamiento si su coeficiente de absorción,  $\alpha$  ( $\text{cm}^{-1}$ ), es suficientemente largo como  $1/\alpha < w$ .

El ancho de la capa de agotamiento  $w$  está dado por:

$$w = \left[ \frac{2\epsilon\epsilon_0 V_B}{qN} \right]^{1/2} \quad \text{Ecuación 1.12}$$

donde  $V_B$  es el valor de la banda de agotamiento en la capa de agotamiento,  $N$  es la densidad de carga en el semiconductor,  $q$  es la carga electrónica,  $\epsilon$  es la constante dieléctrica del semiconductor y  $\epsilon_0$  es la permeabilidad (permeabilidad, o inductividad específica) del espacio libre. En semiconductores esta capa puede ser un poco larga

dependiendo de la conductividad y de la banda de agotamiento; en casos típicos su rango es desde 100 Å a muchas micras. Este es en contraste a los electrodos de metal donde la capa del espacio cargado es infinitesimalmente pequeña y las cargas inducidas en el electrodo esencialmente residen en la superficie. La fotoproducción y subsecuentemente la separación del par electrón-hueco en la capa de desdoblamiento causa que el nivel Fermi en el semiconductor regrese a su posición original antes que la unión semiconductor-electrólito se establezca.

**Dos tipos muy diferentes de celdas fotoelectroquímicas pueden ser creadas dependiendo del par redox, entonces la reacción de oxidación en el ánodo es simplemente revertida en el cátodo y no ocurre ningún cambio químico neto en el electrólito. Estas son:**

1) Las reacciones del electrodo solo sirven para intercambiar las cargas a través del electrólito y mantienen la corriente continua. En este caso la celda procede como una celda fotovoltaica electroquímica y la energía óptica incidente es convertida en energía eléctrica por la fotocorriente y el fotovoltaje externo.

2) Si el electrólito contiene dos pares efectivos redox entonces las reacciones de oxidación y reducción respectivas en el ánodo y en el cátodo son diferentes. Esto nos conduce a un cambio químico neto en el electrólito, y la celda procede como una celda fotoelectrolítica. Aquí la energía óptica incidente es convertida en energía libre química característica de las reacciones de oxidación-reducción generadas en el electrólito.

Las reacciones de transferencia de cargas con cinética y energías comunes en interfaces electrólito-semiconductor se basa principalmente en asumir que los modelos teóricos de la transferencia de electrones y solo puede ocurrir entre dos estados electrónicos en el semiconductor y el electrólito que están en el mismo nivel energético:



- Los estados electrónicos del semiconductor son determinados por sus bandas de energía, conocidos ampliamente y caracterizados.
- Los estados electrónicos del electrólito son determinados por los componentes del sistema redox (oxidado y reducido) en la misma solución. Los componentes reducidos del par redox pueden ser considerados como estados de donación de electrones, mientras que los componentes oxidados pueden ser considerados como estados aceptores de electrones.

La carga transferida sólo puede ocurrir cuando el potencial estándar redox del par redox y la concentración de iones importantes resulten en un traslapamiento de sus estados redox ocupados, con un estado de un semiconductor no ocupado, o bien, estado redox no ocupado con los estados con estados del semiconductor ocupados.

Lo anterior corresponde a un hueco que se localiza entre los estados redox ocupados, y la capa de introducción del electrón en un estado redox no ocupado. Esta situación es necesaria para una característica selectiva de las reacciones redox que pueden lograrse con un electrodo semiconductor dado dependiendo de los niveles energéticos relativos de las bandas del semiconductor y del sistema redox.

Los efectos de la iluminación,  $(h\nu)E_g$ , es importante ya que puede hacer que la concentración aumente en los transportes minoritarios cerca de la superficie del semiconductor así como incluir el proceso de introducción de huecos de la banda de valencia en los semiconductores tipo-n y la introducción de electrones en la banda de conducción de los semiconductores tipo-p. En muchos casos este fotoproceso es dominante en la interfase del electrólito-semiconductor.

Los huecos fotogenerados por semiconductores tipo-n pueden ser introducidos y atrapados por iones superficiales adsorbidos con la fase líquida en que se encuentra. Los estudios experimentales en muchos sistemas de semiconductor-electrólito han sido analizados en su

naturaleza fundamental de los procesos de electrodos semiconductores y probados la validez de modelos teóricos propuestos.

## CAPITULO II

### TECNICAS UTILIZADAS PARA LA CARACTERIZACION DEL TiO<sub>2</sub>

#### PRIMERA PARTE

#### VOLTAMETRIA

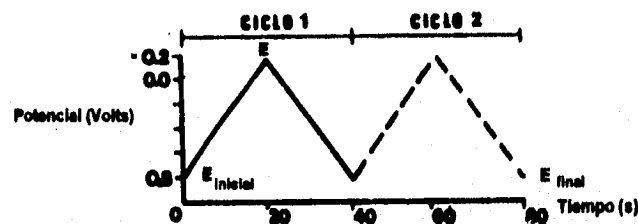
##### *Generalidades de Voltametría Cíclica*

La voltametría cíclica es un método simple y directo para medir los potenciales formales de la mitad de una reacción cuando las formas de oxidación y la reducción son estables durante un tiempo dado para obtener un voltamperograma (curva de corriente-potencial). Uno de los aspectos de la mayor utilización de la voltametría cíclica es la aplicación para diagnosticar cualitativamente las reacciones químicas homogéneas que son realizadas por los pares de la reacción en la superficie del electrodo.

La corriente es un tipo de transporte de materiales, los tipos de transporte de materiales dentro en una celda pueden ser difusión, migración o por convección. La **difusión** es el movimiento microscópico de los componentes de un sistema que procede de diferencias de concentración. La **migración** es el movimiento de partículas cargadas dentro de un campo eléctrico. La **convección** es el movimiento, natural o forzado, del material contenido dentro de un elemento de volumen hidrodinámico de solución.

La Voltametría Cíclica consiste en oscilar cíclicamente el potencial de un electrodo que está sumergido en una solución, y así medir la corriente resultante [6,7]. El potencial del electrodo de trabajo se controla contra un electrodo de referencia, como un electrodo de calomel saturado o uno de plata/cloruro de plata. El potencial de control que se aplica por

medio de los dos electrodos, puede considerarse como una señal de excitación. La señal de excitación para la voltametría cíclica (en adelante VC) es un barrido del potencial lineal de forma de onda triangular. En la **figura 2.1** la señal de excitación consta de un primer barrido de potencial en dirección negativa, de +0.8 a -0.2V, sin olvidar que es contra el electrodo de referencia utilizado, y en -0.2V se invierte la dirección de barrido, para realizar un barrido de regreso al potencial inicial +0.8V. Esta señal triangular del potencial de excitación barre el potencial del electrodo entre dos valores, algunas veces llamados potenciales de desvío,  $E\lambda$ . La velocidad de barrido que se observa en la **figura 2.1** es de 50mV/s, se puede observar un segundo ciclo indicado por la línea punteada. Con los aparatos actuales se pueden realizar uno o varios ciclos.



**Figura 2.1** Típica señal de excitación para voltametría cíclica -onda triangular de potencial

Un voltamperograma cíclico se obtiene midiendo la corriente del electrodo de trabajo durante el barrido de potencial. La corriente puede ser considerada como la señal de respuesta a la señal del potencial de barrido. El voltamperograma (**fig. 2.2**) muestra la corriente (eje vertical) contra el potencial (eje horizontal). Debido a que el potencial varía linealmente con el tiempo, el eje horizontal también puede ser considerado como el tiempo. Hay la convención de que el incremento de los potenciales negativos son a la derecha del origen, y las corrientes catódicas arriba del origen, pero en el desarrollo de esta tesis los potenciales negativos incrementan a la izquierda del origen y las corrientes catódicas abajo del origen.

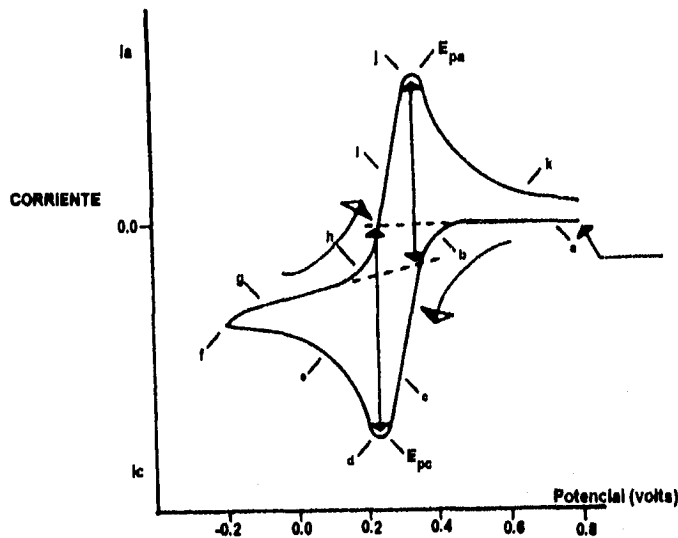


Figura 2.2 Típico voltamograma cíclico. Potencial inicial de 0.0V. Dirección negativa (catódica) con potencial de desvío  $E\Delta=0.2V$

La Voltametría Cíclica es capaz de generar rápidamente un nuevo estado de oxidación durante el barrido en la dirección inicial y probar dicho estado de oxidación en el barrido de la dirección contraria.

Los parámetros importantes en el voltamperograma cíclico son las magnitudes de los picos anódicos de la corriente ( $i_{pa}$ ) y los picos catódicos de la corriente ( $i_{pc}$ ), así como los potenciales picos anódicos y catódicos ( $E_{pa}, E_{pc}$ ) (fig. 2.2). La corriente de pico es considerada fácil de medir en la dirección inicial del barrido, se debe tener una línea base correcta para una medición adecuada a la corriente de pico; esto es que no incluya la corriente de fondo, es decir corrientes residuales, oxidación o reducción de material electroactivo (oxígeno disuelto, solvente o el electrodo mismo) y por corrientes de carga, corrientes no farádicas requeridas para cargar el electrodo a un potencial dado (como un capacitor).

### **Reversibilidad o irreversibilidad**

La reversibilidad se considera que es una reacción bastante rápida (es decir que si el barrido es lento puede observarse reversible, pero si el voltaje se barre rápidamente  $\Delta E_p/n$  su respuesta será mayor a  $58/n$  mV) para mantener la concentración de las formas oxidada y reducida en equilibrio en la superficie del electrodo. La adecuada relación del equilibrio a un potencial dado está determinada por la ecuación de Nernst,  $E = E_{Ox,Red}^{\circ} + \frac{0.059}{n} \log \frac{[Ox]}{[Red]}$ .

Es común que se reporte el promedio de los potenciales pico como un potencial formal de reducción en un par redox. Esta es una aproximación adecuada cuando el proceso de transferencia de electrones es reversible y el coeficiente de difusión para las formas de oxidación y reducción son iguales. Si la reacción es reversible, entonces la separación de los potenciales de pico,  $\Delta E_p$ , puede ser cercana a  $58/n$  mV a 25 C [7].

Un par redox, con ambas especies intercambiando electrones rápidamente con el electrodo de trabajo, es llamado electroquímicamente reversible si su potencial formal de reducción ( $E^{\circ}$ ) para su par reversible está centrado en  $E_{pa}$  y  $E_{pc}$  :

$$E^{\circ} = (E_{pa} + E_{pc})/2 \quad \text{Ecuación 2.6}$$

El número de electrones transferidos en la reacción del electrodo ( $n$ ) para un par reversible puede ser determinado de la separación entre los potenciales de pico:

$$\Delta E_p = (E_{pa} - E_{pc}) \sim 0.059/n \quad \text{Ecuación 2.7}$$

La transferencia lenta de electrones en la superficie del electrodo, irreversible, causa el aumento en la separación de los picos.

La corriente de pico para un sistema reversible está descrito por la ecuación de Rendles-Sevcik para un barrido en la dirección inicial para el primer ciclo:

$$i_p = (2.69 \cdot 10^5) n^{3/2} AC(D\nu)^{1/2} \quad \text{Ecuación 2.8}$$

donde  $i_p$  es la corriente de pico (A),  $n$  es la estequiometría del electrón,  $A$  es el área del electrodo ( $\text{cm}^2$ ),  $D$  es el coeficiente de difusión ( $\text{cm}^2/\text{s}$ ),  $C$  es la concentración y  $\nu$  es la velocidad de barrido (V/s). De acuerdo con lo anterior,  $i_p$  se incrementa con la raíz cuadrada de  $\nu$  y es directamente proporcional a la concentración si  $i_p/\nu^{1/2}$  es constante el transporte es por difusión, si es por adsorción  $i_p/\nu$  será una constante.

La ecuación anterior asume que el electrodo es planar, si no fuera el caso y fuera esférico la ecuación sería:

$$i_p = i_{p(\text{planar})} + (0.752 \cdot 10^5) n F A C_0 D_0 / r_0 \quad \text{Ecuación 2.8.1}$$

donde  $r_0$  es el radio del electrodo y  $F$  es Faradio (96487 Coulombios/Faradio).

La relación de la concentración mencionada es particularmente importante en aplicaciones analíticas y en los estudios de mecanismos del electrodo. Los valores de  $i_{pa}$  y de  $i_{pc}$  pueden ser idénticos para un par simple reversible (rápido). Así:

$$i_{pa} / i_{pc} = 1 \quad \text{Ecuación 2.9}$$

Sin embargo las relaciones de las corrientes pico pueden ser influenciadas significativamente por pares de reacciones químicas al proceso del electrodo.

La irreversibilidad que es causada por el intercambio lento de electrones de las especies activas con el electrodo de trabajo y viceversa, es llamada electroquímica y está caracterizada por una separación de potenciales de pico mayor a la que se indica en la ecuación 2.6.

### **Corrientes de pico y reacciones químicas acopladas**

#### **Corrientes de pico**

Para medir la corriente pico hay una técnica que consiste en extrapolar la línea de base de la corriente que precede la corriente farádica y medir  $i_p$  por diferencia. Otra alternativa es obtener un barrido del electrólito soporte bajo las mismas condiciones (de velocidad, pretratamiento superficial, etc.) donde  $i_p$  es tomado como la diferencia entre la corriente de pico (medida desde la corriente cero) y la corriente de fondo. Todo esto a un mismo potencial. La corriente por la carga del electrodo a un potencial dado es directamente proporcional a la velocidad de barrido:

$$i_c = C \frac{dE}{dt} = AC_{dl}V \quad \text{Ecuación 2.5}$$

donde  $i_c$  es la corriente de carga, A es el área del electrodo ( $\text{cm}^2$ ) y  $C_{dl}$  es la capacitancia de la doble capa por centímetro cuadrado. Así la corrección de este componente de corriente de fondo se incrementa significativamente si la velocidad de barrido se incrementa. Por ello deben probarse velocidades de barrido bajas. El  $C_{dl}$  es función del potencial, por ello  $i_c$  es función de E y de V (voltaje); dado que  $C_{dl}$  no es necesariamente función de E, la extrapolación lineal de la línea de base puede producir un error significativo en la medición de  $i_p$ .



La altura de los picos de corriente pueden ser utilizados para determinar la concentración de los reactivos en el seno de la solución, pero existen otros métodos electroquímicos mas adecuados. La importancia de esta técnica es el análisis, de reacciones químicas, homogéneo que se aúna por el proceso de transferencia de electrones. Este proceso está frecuentemente basado en las alturas relativas de los picos anódicos y catódicos.[8]

Un voltamperograma cíclico puede mostrar muchas formas que son altamente dependientes de la rapidez relativa en transferencia de electrones, transporte de masa y de cualquier reacción química que ocurra en la superficie del electrodo, lo que permite deducir gran cantidad de información del proceso a partir de él [9]. La siguiente, **figura 2.3**, muestra tres comportamientos. El comportamiento de la **figura 2.3(a)** es el comportamiento de la figura 2.2.

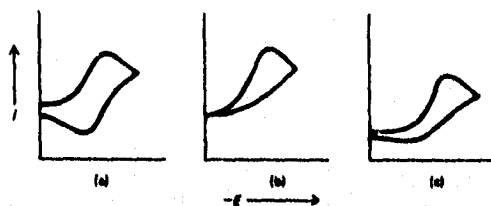
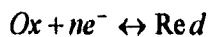


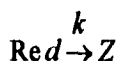
Figura 2.3 Parte del comportamiento del voltamograma cíclico.

La **figura 2.3(b)** la analizaremos suponiendo que la reacción es completamente irreversible (Ecuación 2.1). La ausencia completa de corriente anódica, lo que consiste una velocidad de reoxidación de Red (reducida) muy lenta, confirma que la reacción es irreversible.

La **figura 2.3(c)** muestra un pico anódico pequeño comparado con el pico catódico. Al aumentar la velocidad de barrido el aumento en la altura relativa del pico anódico se aproxima a la altura del pico catódico. A velocidades lentas de barrido el pico anódico tiende a desaparecer. Este comportamiento está asociado a una reacción química subsecuente a la transferencia electrónica:



Ecuación 2.13



donde una fracción de Red (reducida) reacciona químicamente y no se encuentra disponible para su reoxidación durante el barrido en la dirección contraria. Si la velocidad es muy alta respecto a  $k$  (constante de equilibrio), muy poco de Red (reducida) puede perderse en la subsecuente reacción química, y el voltamperograma se asemeja al comportamiento reversible. Si la velocidad es muy baja con respecto a  $k$ , la reacción química puede ser dominante, antes de que el barrido sea invertido, y el proceso puede parecer totalmente irreversible. [10]

Ya que  $k$  puede variar sobre un rango muy amplio, es importante medir el voltamperograma en un amplio rango de velocidades de barrido. Si esto no es así, la existencia de una reacción química acoplada puede no ser observada, pero si  $k$  es muy alta, la oxidación reversible de Red (reducida) puede no ser observable si se emplean altas velocidades de barrido. Si  $k$  es muy pequeña, los voltamperogramas pueden observarse reversibles a cualquier velocidad de barrido.

El análisis de un voltamperograma para deducir el comportamiento de una sustancia es más que una caracterización de la reversibilidad del proceso de transferencia de electrones (que hace posible observar la formación y el decremento de los intermediarios respectivos e incluso identificar sus intermediarios y/o productos). Por ello hay que comparar el comportamiento de los voltamperogramas cíclicos de compuestos conocidos que se sospecha pudiesen ser los intermediarios o productos. Si se comparan los picos se pueden identificar o suponer reacciones, para ello se puede adicionar un electrólito soporte donde se requiera.

## **CAPITULO II**

### **TECNICAS UTILIZADAS PARA LA CARACTERIZACION DEL TiO<sub>2</sub>**

#### **SEGUNDA PARTE**

#### **MICROSCOPIA**

La figura 3.8 muestra los componentes típicos de un microscopio. La fuente de electrones es llamada comúnmente cañón, el sistema de lente(s) condensadora(s) (la muestra o espécimen es sujetado en el microscopio al vacío entre las segundas lentes condensadoras y las lentes objetivas u objetivo), la lente objetiva, lente(s) intermedia(s), la lente llamada Proyectora y una pantalla fluorescente. La parte final o inferior puede ser una cámara fotográfica. [11]

En este capítulo presentaré el sistema formador del haz, el papel de las lentes electromagnéticas, el sistema formador de imágenes (tanto en SEM como en TEM) y algunos errores que pueden ocurrir en dichas imágenes.

#### ***Sistema de Formación del Haz***

Si comprendemos la iluminación del microscopio óptico, podemos predecir las características de un haz de electrones en un microscopio electrónico, el cual debe iluminar regiones muy pequeñas de una muestra. Entonces las características del haz deben ser:

- 1) Lo más monocromático posible, así la imagen no tendrá aberración cromática.
- 2) Muy energético, para aumentar el poder de resolución.
- 3) Intenso, para la buena visibilidad.
- 4) Sección transversal pequeña.

Una buena elección del sistema de obtención de electrones satisface los puntos 1 y 3, 2 depende del voltaje de aceleración usado y 4 del sistema de condensación del haz.

Hay varias formas de obtener electrones: Foto-emisión, Emisión secundaria, Emisión de campo, Emisión termoiónica. La más apropiada es la termoiónica pues sus electrones emitidos tienen velocidades muy semejantes, dando una mayor homogeneidad a la distribución de velocidades del haz formado con ellos. El filamento de tungsteno es usado por sus características en el microscopio electrónico, ya que da una densidad de corriente emitida aproximada de  $10^4$  amp/m<sup>2</sup> a una temperatura de 2800 K.

Una vez obtenidos los electrones, es necesario formar con ellos un haz monocromático y enfocarlo, por ello necesitamos las lentes electrostáticas.

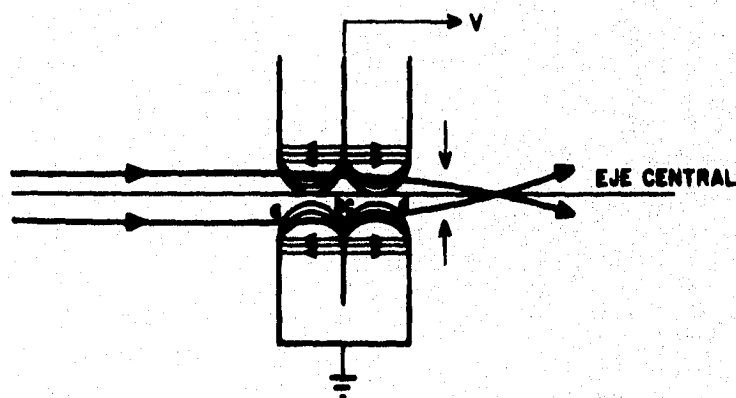


Figura 3.1 Esquema de una lente electrostática. Existe simetría axial.

En la **fig. 3.1** se presenta una lente electrostática, si un electrón llega al punto a, experimenta una fuerza dirigida con una componente hacia el eje central y gana un impulso en dicha dirección. No pasa lo mismo en el punto b pues el electrón ya ha sido acelerado y pasa menos tiempo en la región b, al ser menor el tiempo y la fuerza la misma, el impulso es menor en b que en a. Análogamente la partícula recibe impulsos en c y d pero pasa más tiempo en d, por ello el impulso total esta dirigido hacia el eje central. Entonces el impulso total es proporcional a la distancia al eje, de forma tal que el haz se enfoca en un punto. Lo anterior puede usarse para un cañón electrónico de un microscopio, observe la **figura 3.2**, es el diseño básico para producir el haz:

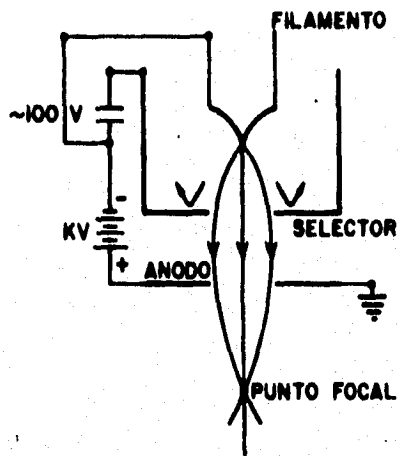


Figura 3.2 Esquema del cañón electrónico (simetría axial).

el uso de la lente electrostática, aunada al filamento, sirven como un electrodo de la lente, el otro electrodo (llamado selector) es un capuchón metálico con una abertura central y elevado a un potencial 100 o 1000 veces más negativo que el filamento, por lo que se produce el efecto de enfoque que se muestra y esto ayuda a la homogeneidad del flujo emitido.

Lo anterior nos inicia en las lentes electromagnéticas. Una partícula cargada viajando en un campo magnético, experimenta una fuerza perpendicular a su velocidad y a la dirección del campo (ver fig. 3.3(a)). La trayectoria de los electrones se muestra cualitativamente en la figura 3.3(b).

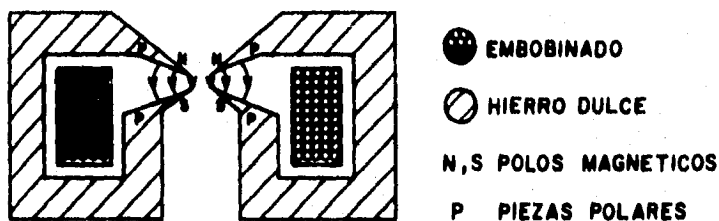


Figura 3.3a Lente electromagnética. Existe simetría axial.

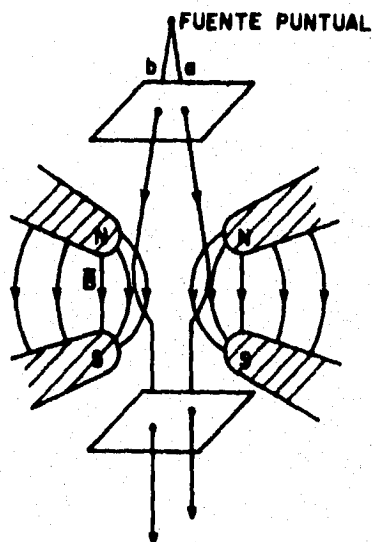
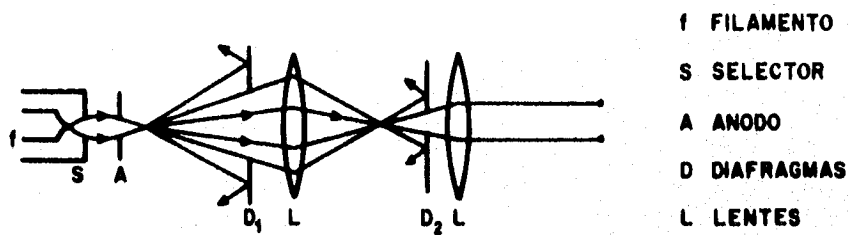


Figura 3.3b Movimiento de los electrones en una lente electromagnética.

Consideremos dos electrones a y b, que salen de un punto haciendo algún ángulo respecto del eje de simetría. Cuando el electrón a alcanza la región del campo, es desviado en dirección Z (afuera del papel) pero con una componente lateral de su velocidad, que al entrar en la región de un campo vertical fuerte, resultará en un impulso hacia el eje de

simetría. El movimiento lateral disminuye a medida que la partícula se aleja del campo, de forma que el efecto neto es un impulso hacia el eje más una rotación alrededor del mismo. Para el electrón  $\underline{h}$  todas las fuerzas son opuestas, pero la desviación es también hacia el eje. En la **fig. 3.3(b)** se ha representado un haz que sale de la lente paralelo.

La analogía anterior con las lentes ópticas es casi igual excepto por la rotación, por ello es posible representar al haz de electrones como una serie de rayos en forma idéntica a la descripción que se hace en óptica geométrica.



**Figura 3.4** Esquema del sistema de lentes condensadoras acoplado al cañón electrónico.

Ya comprendido lo anterior apliquemos las lentes electromagnéticas al diseño del sistema para formar un condensador que disminuya la sección transversal del haz y cumplir con la condición 4 impuesta al mismo. La acción de las lentes condensadoras puede verse en la **figura 3.4**. El diafragma  $D_1$  impide el exceso de electrones en la columna, el diafragma  $D_2$  es el que determina el cono de electrones que formará el haz definitivo. La reunión de condensador y cañón, completa el sistema de formación del haz que se requiere. La mayoría de los microscopios electrónicos contienen esencialmente las partes que se describieron, pero la disposición y geometría pueden variar.

## Sistema de Formación de Imágenes

### Interacciones entre haz electrónico y el sólido

Al incidir una haz de electrones sobre un material pueden ocurrir varios procesos. Estos son esquematizados en la **figura 3.5**. Las señales que envía el sólido pueden detectarse y amplificarse mediante dispositivos adecuados, cada fenómeno provee de distinta información acerca del material estudiado:

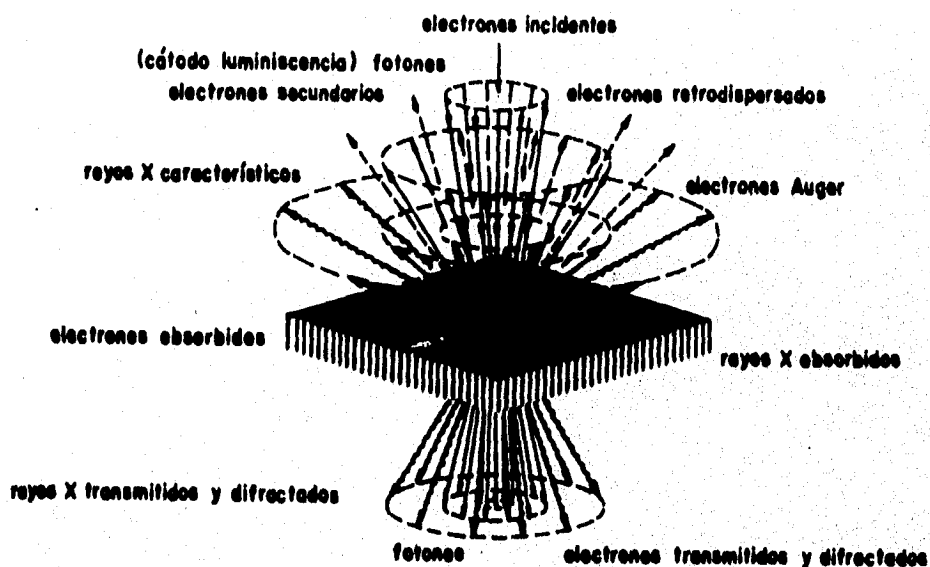


Figura 3.5 Reacciones e interacciones de un haz electrónico Incidiendo en un sólido.

**Electrones retrodispersados** se desvían del haz hacia atrás debido a la dispersión elástica por los átomos de la red, por esto su energía es muy cercana a la del haz incidente. Si se barren distintas zonas de una muestra se obtienen variaciones en la intensidad de electrones retrodispersados a un ángulo dado (ángulo de observación), y el resultado será una



fotografía de la topografía superficial de la muestra. Además, la intensidad del haz retrodispersado está determinada principalmente por la probabilidad de que un electrón sea absorbido, entonces podemos esperar que la intensidad del haz retrodispersado aumente cuando se incrementa el número atómico de los elementos que forman al sólido. Esto nos permite detectar zonas de diferente composición en el material. La orientación cristalina influye también en la probabilidad de retrodispersión de un electrón a través de la variación de la sección transversal efectiva que éste ve en el sólido. Por lo tanto es de esperarse que podamos ver los granos, precipitados y en general transportar las técnicas metalográficas usuales a la microscopía electrónica.

**Electrones secundarios**, originados en el sólido y emitidos como el resultado de excitación atómica por el haz primario y se caracterizan por tener un espectro de energías comparativamente bajo ( $<50\text{eV}$ ) en relación al haz inicial. La emisión de electrones secundarios depende tanto de la densidad como topografía del sólido (y un poco de la cristalografía), por lo que podemos formar con ellos imágenes parecidas a las de electrones retrodispersados.

**Electrones absorbidos**, son los que pierden tal cantidad de energía que no pueden salir del sólido y pueden detectarse si se colocan electrodos en la muestra, de forma que cualquier exceso de carga fluya a través de ellos a tierra. Si alternativamente aplicamos una tensión a los electrodos y los nuevos portadores de carga producirán cambios locales en la conductividad de la muestra, de forma que esta técnica pueda ser usada para examinar con éxito variaciones en la resistividad en juntas semiconductoras.

**Rayos X característicos y electrones Auger**. Debido a las transiciones de los electrones excitados por el haz primario se emiten los Rayos X característicos. Si usamos algún espectrómetro apropiado y un detector tipo Geiger o un fotomultiplicador, podremos construir un perfil de intensidades y conocer tanto los elementos que componen la muestra como su concentración (análisis químico). Puede ocurrir que el átomo excitado regrese a un

estado de energía menor emitiendo uno de sus electrones en vez de rayos X, tales electrones son llamados Auger. Estos electrones tienen valores discretos de energía definidos y por ello pueden usarse para un análisis químico análogo.

**Electrones transmitidos y difractados.** Estos son los electrones del haz inicial que logran atravesar la muestra estudiada y llevan información sobre la estructura interna de la misma. La formación de una imagen a partir de estos electrones es lo que constituye la microscopía electrónica de transmisión. La intensidad del haz transmitido aumenta cuando se incrementa la energía del haz incidente y disminuye cuando se aumenta el grosor de la muestra observada. Para dar una idea del orden de magnitud del espesor de las muestras usadas diremos que para una tensión de aceleración de 100kV el límite superior para transmisión en aluminio es de ~10000 Angstroms. Esta es la razón por la que algunos autores nombran a esta técnica microscopía de láminas delgadas.

Por la descripción anterior de los fenómenos se infiere que hay dos maneras de formar una imagen. La primera consiste en enfocar el haz sobre un área muy reducida de la muestra y barrer la superficie de la misma, moviendo el haz y detectando en cada zona una intensidad promediada; esto es lo que se llama microscopía electrónica de barrido ("scanning microscopy"). La segunda consiste en iluminar un área relativamente grande de la muestra con un haz fijo y adaptar un sistema electro-óptico para la amplificación de la imagen, esto se conoce como microscopía electrónica convencional.

Ambos sistemas pueden usarse en microscopía de transmisión y el instrumento adopta los nombres de microscopio electrónico de barrido-transmisión STEM, por sus siglas en inglés ("Scanning Transmission Electron Microscope") y microscopio electrónico de transmisión convencional CTEM ("Conventional Transmission Electron Microscope").

### Formación de la imagen en un Microscopio Electrónico de Barrido (SEM)

El sistema de barrido puede usarse para formar una imagen en distintos modos de operación al seleccionar un detector para cada caso. Los modos de operación son: emisivo, reflectivo, absorptivo, transmisivo, rayos X, catodoluminiscencia y conductividad inducida por el haz. Cuando se usa el modo transmisivo el aparato se denomina STEM. La figura 3.6. donde se describe un sistema SEM.

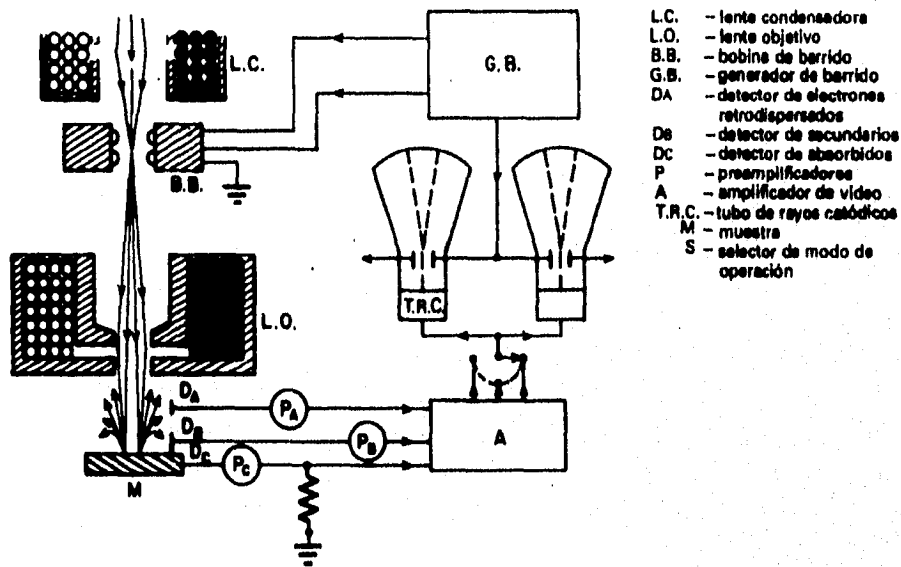


Figura 3.6 Diagrama del Sistema de Formación de Imágenes en un microscopio electrónico de barrido.

Lo primero es enfocar el haz sobre un área muy reducida de la muestra (~100 Angstroms) y se logra colocando el área de observación en el foco de una lente (llamada objetivo). Los electrones emitidos por la muestra son recolectados por los detectores apropiados, generalmente son cajas Faraday adaptadas a un fotomultiplicador de centelleo cuya señal se amplifica sucesivamente ( hasta  $10^5$ ) y se utiliza para modular la polarización de rejilla de un tubo de rayos catódicos (TRC). De esta forma que se establece una correspondencia uno a uno entre la cantidad de electrones detectada y la intensidad del punto correspondiente en la pantalla del tubo. La imagen completa de la muestra se construye finalmente por medio de

un generador de barrido que defleca tanto al haz incidente como al haz del TRC sincrónicamente (aunque la desviación de este último es mayor), de manera que a cada punto de área barrida de la muestra corresponde otro en la pantalla. La amplificación está dada como la razón entre el área barrida en la pantalla y el área cubierta por el haz incidente en la muestra.

### Formación de la Imagen en un Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM)

Si el haz electrónico al incidir (diámetro  $\geq 0.5 \mu m$ ) sobre la muestra, suponiendo un sólido cristalino, se difracta, el microscopio puede operarse para que se produzca un patrón de difracción o una imagen del área iluminada por los electrones.

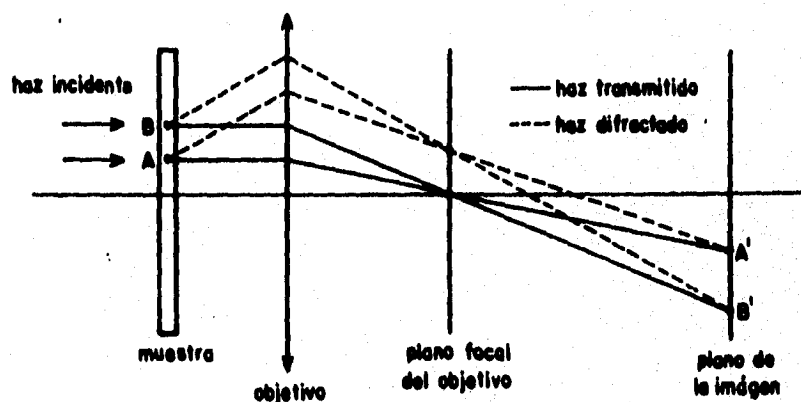
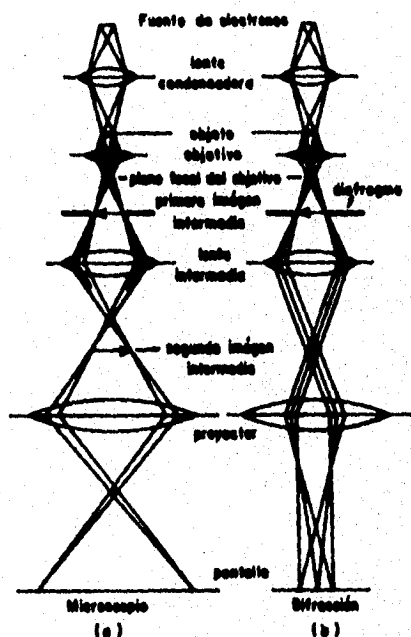


Figura 3.7 Función de la lente objetiva.

La figura 3.7 muestra un haz de electrones incidiendo paralelo al eje óptico sobre la muestra. Como resultado tanto del haz transmitido ( electrones que no se difractaron) como los haces difractados se reunirán entre si en distintos puntos sobre el plano focal, atrás de la lente, formándose un patrón de difracción y luego se reunirán todos los haces, creándose una imagen real. La trayectoria completa de estos dos modos de operación pueden ser

observados en la **figura 3.8**. Cuando los electrones han pasado por la lente objetiva puede ponerse un diafragma en el plano focal del objetivo de forma que sólo se permita pasar uno de los haces enfocados allí. Si se deja el transmitido, se dice que hacemos microscopía de campo claro; y si es uno de los difractados el que formará la imagen, se denomina campo oscuro. La amplificación de la imagen real formada atrás del objetivo se lleva a cabo por las lentes intermedia y proyectora dispuestas como se muestra en la **figura 3.8(a)**. Una pantalla fluorescente (o placa fotográfica) se coloca en el plano imagen de la lente proyectora, de forma que si existen diferencias en el número de electrones que llegan a cada punto, se registran las diferencias correspondientes de la luz emitida por la pantalla. Variaciones en la amplificación, usualmente se llevan a cabo cambiando la corriente de la lente objetiva y/o proyectora.



**Figura 3.8** Trayectoria de los electrones en el microscopio electrónico de transmisión: a) imagen, b) difracción.

Si la lente intermedia se enfoca, no en el plano de la primera imagen intermedia, sino en el plano focal del objetivo y la abertura del objetivo se quita, entonces se obtiene una imagen del patrón de difracción formado allí. El área de la que se obtiene el patrón de difracción es la misma que la que se ve en el modo de imagen. Por lo tanto para localizar dicha área con precisión se coloca un diafragma en el plano de la imagen. Este modo de operación se llama difracción del área selecta (SADP) y se muestra en la **figura 3.8(b)**.

En la mayoría de los estudios sólidos cristalinos deben conocerse correlaciones cuantitativas entre las imágenes obtenidas y los patrones de difracción por lo tanto existen una serie de técnicas para obtener dichas correlaciones y una gran variedad de modos de operación adicionales, entre los cuales podemos citar además de campo claro y campo oscuro normal, aunque no se hayan utilizado, campo oscuro de haz débil, campo oscuro múltiple, contraste de fase, estereomicroscopía, microscopía de Lorentz, etc.

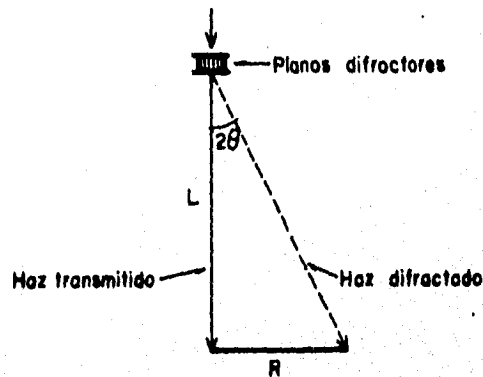
Es importante recordar las diferencias, ventajas y desventajas de los dos sistemas de formación de imágenes:

- El sistema de barrido no tiene lentes amplificadoras, lo que evita aberraciones adicionales al formar la imagen, lo único que se necesita es coleccionar la señal entre puntos adyacentes de la muestra ( pero lo suficientemente separados para evitar traslape de información ) y convertirla en corriente eléctrica.
- Es necesario un tiempo finito para barrer un área dada de la muestra (min. 0.5 seg.), esto nos impide obtener información simultánea en varias regiones de la misma, contrario a lo que sucede a microscopía convencional, en donde se pueden estudiar procesos dinámicos en el material con precisión.

Por lo anterior se ha convertido al microscopio electrónico en uno de los instrumentos más útiles para la investigación científica.

### Amplificación de un TEM

La relación que permite conocer la distancia interplanar de una familia de planos difractores a través de la medición de la distancia que separa al haz transmitido con el difractado, directamente en el patrón de difracción se utiliza el diagrama mostrado en la **figura 3.9**.



**Figura 3.9** Construcción de una cámara de difracción para simular la amplificación de los patrones obtenidos por las lentes del microscopio.

La distancia depende obviamente de la amplificación del patrón por todas las lentes que nos lleva a buscar la longitud de cámara ( $L$ ) necesaria para producir la misma amplificación en una cámara de difracción convencional, es decir, sin lentes. De la **figura 3.9** obtenemos:

$$\frac{R}{L} = \tan 2\theta \rightarrow \theta \approx \frac{R}{2L}$$

Ecuación 3.1

para ángulos pequeños

y por ley de Bragg sabemos que:

$$2d \sin \theta = \lambda \rightarrow \theta \approx \frac{\lambda}{2d}$$

Ecuación 3.2

por lo tanto

$$d = \frac{\lambda L}{R} \quad \text{Ecuación 3.3}$$

Si calibramos el microscopio con un cristal de  $d$  conocida, encontramos un valor para la constante de la cámara ( $\lambda L$ ) y, por medio de él, podremos posteriormente calcular distancias interplanares en un cristal.

Además, debido a que los electrones viajan en helicoides a través de las lentes, las imágenes de la muestra y su patrón de difracción se encuentran rotadas, dependiendo de la corriente que circule por los lentes, entonces es necesario calibrar dicha rotación para cada aparato.

Cuando el microscopio se opera para obtener una imagen, las lentes amplifican la misma por factores del orden de: objetiva ~25X, intermedia, 1X a 80X y proyectora 100X lo que permite una amplificación en la pantalla desde 2500X a 200,000X. Los microscopios con mayor poder de resolución son capaces de dar una amplificación directa de  $10^6$ X y resolver distancias de 1.7 Angstroms.

Todos los instrumentos ópticos tienen una limitación debida a la difracción de la abertura de la lente. Si dicha abertura subtende un ángulo de  $2\beta$  desde el foco, dos puntos adyacentes no pueden verse separados si la distancia entre ellos es menor que  $\delta$  (límite de resolución punto a punto), que viene dada aproximadamente por:

$$\delta \approx \frac{\lambda}{\text{sen } \beta} \quad \text{Ecuación 3.4}$$

donde  $\lambda$  esta dada en términos del voltaje de aceleración  $V$ , por la ecuación de De Broglie  $mv = h/\lambda$  y como



$$m = m_0 \left( \frac{eV}{m_0 c^2} + 1 \right) \quad \text{Ecuación 3.5}$$

entonces

$$\lambda = \frac{h}{\left( 2m_0 V e \left[ 1 + \frac{eV}{2m_0 c^2} \right] \right)^{1/2}} \quad \text{Ecuación 3.6}$$

Algunos valores de longitud de onda para los potenciales usados más comunes son:

100	0.0370
-----	--------

### **Espectrómetros de Rayos-X**

Las energías características de Rayos X de cada elemento que se origina en la interacción haz-muestra nos sirve para el análisis químico de los materiales, llamado microanálisis ya que se realiza en una región menor a una micra de diámetro.

Hay dos tipos de espectrómetros más comunes, los de longitud de onda dispersiva y los de energía dispersiva.

Los espectrómetros de **longitud de onda dispersiva** trabajan por difracción de haz de rayos-X en un cristal de un espaciamiento interplanar conocido y miden el ángulo de la ley de Bragg y la intensidad de los haces. Los picos máximos a leer en cualquier haz del espectrómetro deben:

- Reunir los rayos-X, en lo posible, sobre el ángulo mayor del sólido.
- Minimizar las pérdidas en el cristal difractado y en una trayectoria continua entre el espécimen y el contador.
- Usar un contador eficiente para medir la intensidad del rayo-X
- Tener una ganancia amplia y precisión evaluable en las mediciones electrónicas.

También es importante el maximizar los picos contra retrodispersión, o tener una relación de señal-ruido[12]. Para obtener esto es necesario:

- Asegurar que los rayos-X no reales entren al espectrómetro.
- Usar un cristal con el pico más agudo posible para medir la intensidad de rayo-X contra el ángulo incidente cuando el cristal es rotado a través del ángulo de Bragg.
- Minimizar el ruido en el contador y sus actividades electrónicas asociadas.

En el espectrómetro dispersor de energía se usa con un detector de estado sólido colocado cerca de la muestra, que al momento de su interacción con los Rayos-X produce un pulso eléctrico proporcional a la energía del Rayo-X característico. Si podemos medir las energías podemos realizar un análisis químico de la muestra, según la intensidad y el número de pulsos podemos medir la cantidad de cada elemento, es un análisis químico cuantitativo.[13]

Con esta técnica se puede medir desde el sodio en adelante de la tabla periódica. Un analizador de emisiones de iones nos hubiese servido para la Medición del Oxígeno por Microscopía de nuestro anodizado, en su defecto utilizamos un Analizador de Oxígeno-Nitrógeno para la concentración de los gases.

### **Concentración de gases**

Hay otro instrumento que utilizamos para detectar el oxígeno de la muestra metálica, dicho instrumento es un analizador de gas, se denomina **Analizador de Oxígeno-Nitrógeno**. A continuación se mencionaran algunos aspectos importantes de dicho aparato y su análisis. El Analizador de Oxígeno-Nitrógeno es un aparato que calcina las muestras por medio de un arco eléctrico. En general se basa en propiedades características de los gases como conductibilidad térmica, el paramagnetismo del oxígeno y el coeficiente de absorción infrarroja.

### **Conductividad térmica**

Esta determinación del contenido del gas se basa en la diferente conductividad térmica de dicho gas cuando se compara en una célula con el aire u otros posibles gases. El gas se aspira con una bomba o con succión por una entrada de agua a través de un filtro y pasa a la "célula", que contiene un hilo de resistencia calentado eléctricamente y mantenido a una temperatura ligeramente superior a la de las paredes. Aquí es importante señalar que el hilo debe tener un buen diseño y se debe limitar la elevación de temperatura del hilo caliente para conseguir una despreciable transmisión de calor por convección y radiación, y que la temperatura y por ende la resistencia del hilo central sea inversamente proporcional a la conductividad del gas que lo rodea. Las variaciones en la temperatura del gas y del instrumento se compensan en general por medio de una "célula" cerrada idéntica de medida de la conductividad térmica, que contiene aire de composición conocida (o bien dos células de muestra y dos células de referencia). La medida efectuada en la práctica es la diferencia de resistencia de los hilos en contacto con el aire y con el gas de combustión respectivamente, y se realiza con un circuito de puente de Wheatstone **figura 3.10. [14]**

El sistema se usa básicamente para la mezcla aire-CO<sub>2</sub> pero también puede emplearse en otros gases. En la siguiente tabla se encuentran relacionadas algunas mezclas y los porcentajes máximos que pueden medirse:

CO <sub>2</sub> -aire	0-5
CO <sub>2</sub> -N <sub>2</sub>	0-7
O <sub>2</sub> -aire	0-16

## **CAPITULO III**

### **DESARROLLO EXPERIMENTAL**

#### ***Equipo y Material:***

##### **Instrumentos:**

**Fuente de poder de cero a doscientos volts.**

**Potenciostato, generador de señales y graficador para realizar los voltamperogramas.**

**Microscopio electrónico de barrido JEOL 5400.**

**Microscopio electrónico de transmisión JEOL 100CX.**

##### **Material:**

**Vaso Pyrex 250 ml**

**Cátodo de titanio (1cm<sup>2</sup>)**

**Ánodo de titanio (1cm<sup>2</sup>)**

**Lijas de Carburo de Silicio**

**Rejillas de Ti de 3mm de diámetro**

**Vidrio de reloj**

**Caja Petry**

##### **Substancias:**

**Solución de bifosfato de sodio al 10% en peso**

Agua desionizada

Sosa para neutralizar.

Solución al 2% de amil-acetato en nitrato de celulosa (para las rejillas)

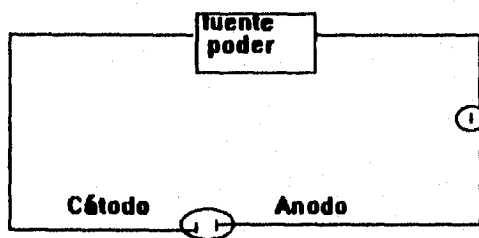
### ***Diseño del Experimento de Anodizado***

#### ***Producción de TiO<sub>2</sub> [1]***

El diseño del anodizado está basado en múltiples repeticiones, por lo cual para su reproducción deben seguirse "al pie de la letra" los siguientes pasos, de no ser así el material puede dañarse, o bien no tendrá éxito la producción de la capa fina (Anodizado) de TiO<sub>2</sub>.

1. Limpiar la placa de Ti de 1cm<sup>2</sup> con lija de Carburo de Silicio de 320 o mayores, y enjuagar con acetona para remover grasa, aceite o residuos de sal.
2. Verificar que los contactos o pinzas caimán estén limpios, si no lo están pueden impedir el paso de la corriente, por lo que el tiempo y cantidad de corriente no serán equivalentes
3. Para prever un cortocircuito, el electrolito no debe tener contacto directo con los salientes de la fuente de poder, ni los electrodos deben entrar en contacto cuando el voltaje sea aplicado.
4. Deben usarse guantes de caucho todo el tiempo y el trabajo nunca deberá realizarse en una mesa de metal.
5. Conectar en serie la fuente de poder, un voltímetro y el cátodo y el ánodo en el lugar correspondiente.
6. Colocar los electrodos en el electrolito (200ml de solución al 10% en peso de bifosfato de sodio previamente neutralizado con sosa, 7.01<pH<7.04).

7. Colocar un electrodo en el ánodo, que se oxidará; y otro en el cátodo, no sufrirá cambios.
8. Para provocar el anodizado variar el voltaje en la fuente de poder. Los voltajes elegidos son 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50, 60, 70 Volts. Dicho voltaje se aplicará por 10 minutos, aunque la mayor parte del anodizado se realiza casi inmediatamente. Sólo la parte de la placa que este en contacto con el electrolito se anodizará.
9. Como para todo experimento se deberá tener un blanco de comparación.
10. El electrodo anodizado debe enjuagarse con agua desionizada para remover las sales que contenga, de no ser así puede seguir oxidándose la placa.



**Esquema de la celda de producción**

### ***Diseño del Experimento de Microscopía de Barrido (SEM)***

#### **Espesor de la Capa Fina**

Ya que se obtuvo la capa, se realizó la microscopía de barrido de todas las placas. Cada electrodo (blanco y diferentes voltajes) se prepararon como todas las muestras para Microscopía de Barrido pero los electrones provocaban movimiento de la placa en el interior del microscopio de barrido por lo que las vibraciones no permitían observarlas. Por ello las

muestras de Ti con capa fina de  $\text{TiO}_2$  fueron observadas en el Microscopio de Barrido después de lijar dos de sus perfiles y sin deposición alguna. Cada placa fue estudiada para conocer el espesor de las capas finas, esto se observa en las imágenes resultantes de este estudio

### **Composición Química (EDS)**

Dentro del Microscopio de Barrido se encuentra una microsonda electrónica con la cual se pueden realizar espectros de dispersión de energía (EDS). Los elementos son identificados y posteriormente se cuantifican.

Es importante señalar que previo a este estudio EDS se realizó un estudio por Rayos-X obteniendo como único resultado la presencia de Ti. No hay que olvidar que los elementos que se detectan por EDS no pueden ser de número atómico menor que el Sodio.

### ***Diseño del Experimento de Microscopía de Transmisión (TEM)***

Un análisis por TEM requiere que la muestra sea muy delgada (para que el haz de electrones lo traspase), por ello se utilizaron rejillas de titanio de 3mm de diámetro y unos cuantos nanómetros de espesor realizándose en ellas el anodizado, la muestra se preparó de la siguiente manera:

- Aplicación de Colodion (nitrato de celulosa) en solución 2% de amil-cetato. En el fondo de una Caja Petry se colocan las rejillas, se agrega agua desionizada y en la superficie de ésta se hace flotar una película delgada de solución de Colodion. Cuando se drena el agua la rejilla queda con una capa "transparente" al haz electrónico de Colodion únicamente de un lado.



- Preparación del Anodizado. En un vidrio de reloj se realizó el mismo experimento antes mencionado, sólo se adaptaron las terminales de la fuente de poder para una escala menor.

Esta preparación se realizó en cinco rejillas, desde 5 a 25 volts.

### **Localización de las áreas de estudio**

Las imágenes de campo oscuro revelan las regiones que están contribuyendo con el haz difractado es decir, nos da a conocer el área que podemos seleccionar para el patrón de difracción.

### **Patrones de difracción de electrones**

Los patrones de difracción de electrones nos permiten por medio de su interpretación determinar que tipo de estructura cristalina tiene el material, haciendo una analogía con los patrones de difracción de Rayos-X, podemos obtener el tipo de compuesto comparando las distancias interplanares obtenidas con las tablas de Rayos-X.

Para calibrar el patrón de difracción se utilizó el patrón del oro:

La forma de analizar los patrones se ejemplificará con el oro y otros tres patrones, los demás se dará por entendido que siguen el mismo análisis.

- Para obtener la constante del microscopio, en el mismo microscopio se obtiene el patrón del oro.
- Dicho patrón debe ser medido en sus radios, en los primeros cuatro círculos comenzando del centro. Debe ser observado muy claramente ya que a veces no se logran percibir bien los cambios de un círculo a otro.
- Las distancias obtenidas se les dará la designación "R<sub>n</sub>".
- Se buscarán las distancias interplanares del oro para Rayos-X.

Con la información anterior y la siguiente fórmula, que es simplemente una relación entre la longitud de onda, la longitud de la cámara, la distancia interplanar y el radio de los anillos de difracción del oro [Ref. 1 del capítulo 3]:

$$\lambda L = dR$$

La longitud de onda y la longitud de la cámara permanecen constantes durante la difracción, por ello lo designaremos como "K".

Las distancias interplanares "d" del Oro en literatura son:

2.3550

2.0390

1.4420

1.1774

Las distancias encontradas en la placa de oro "R" tomadas en el microscopio son:

1.19

1.30

2.99

2.30

para obtener  $K = R \cdot d$  y haciendo un promedio obtenemos:

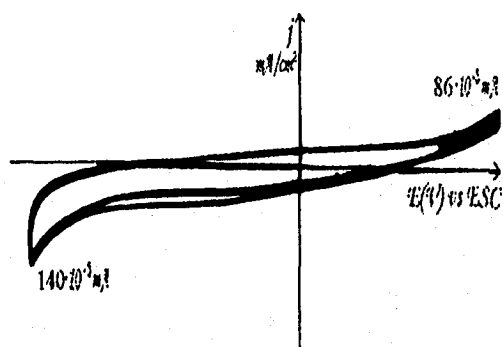
$$K=2.7879325$$

### ***Diseño del Experimento de Fotoelectroquímica***

Es necesario determinar una ventana de trabajo, que es el intervalo de voltaje (Potenciales de electrodo) en el que se va a realizar el estudio. Esto se determina conociendo los diferentes Potenciales de electrodo que tienen los diversos pares que forman nuestro

sistema, tales como el solvente (agua  $E^0 = 1.229\text{eV}$ ), el soluto ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $E_1^0 = -0.28\text{eV}$ ,  $E_2^0 = -0.5\text{eV}$ ;  $\text{Na}^+ + \text{e}^- = \text{Na}$   $E^0 = -2.713\text{eV}$ ) y el mismo electrodo ( $\text{TiO}_2$  a  $\text{Ti}$   $E^0 = -0.86\text{eV}$ ).

Como sistema de referencia se realizó el mismo experimento para un electrodo de Titanio sin tratamiento y todo lo demás de la celda igual, es decir, un contraelectrodo de Titanio, uno de referencia como el de Calomel, y el soluto y el solvente que utilizamos para el estudio. Se realizó el estudio con el electrodo de titanio sin tratamiento obteniendo como resultado de esta ventana,  $E^0 = 1.5$  a  $-1.0$  eV:



En la misma celda electrolítica que se realizó el anodizado, se estudió su respuesta a los cambios de voltaje, el electrodo de referencia utilizado fue el de Calomel ( $E^0 = 0.2476$ ).

### Voltametría Cíclica

La voltametría cíclica requiere un generador de ondas para producir la señal de excitación, un potenciostato para aplicar esta señal a una celda electroquímica, un convertidor de corriente a voltaje para medir la corriente resultante y un registrador XY o bien un osciloscopio para observar el voltamperograma. Los tres primeros son normalmente incorporados en un instrumento modular electrónico.

Los potenciostatos modernos utilizan una configuración de tres electrodos (de trabajo, de referencia y auxiliar). Con este sistema de tres electrodos se minimizan errores (debidos a

perdidas ohmicas (o  $iR$ ) a través de la solución) porque el electrodo de referencia se coloca cerca de la superficie del electrodo de trabajo.

El voltaje representa el producto de la corriente y de una resistencia no compensada (principalmente la resistencia en la solución entre los electrodos de referencia y de trabajo) la cual es gastada y no aparece a través de la interfase electrodo-solución. El electrodo de referencia típico es de plata-cloruro de plata o bien de Calomel, estos son aislados de la solución con un puente salino. El electrodo auxiliar fue otro electrodo de Ti directamente en la solución.

### **Voltamperograma**

Físicamente, en la solución cercana al electrodo durante el barrido del potencial se observan los perfiles distancia-concentración ( $C-x$ ). Estos perfiles representan potenciales mostrándonos como varía la concentración,  $C$ , con respecto a la distancia,  $x$ , en la superficie del electrodo. Para que sólo contribuya el transporte por difusión necesitamos eliminar el transporte convectivo (no agitar la solución) y el transporte por migración (adicionando una sal inerte a la solución para que reaccione el electrodo polarizado disipando el campo eléctrico del electrodo sobre los iones de la solución, esto se denomina "electrolito soporte"), entonces la corriente que se observa en un potencial es más sencilla de interpretar.

Los parámetros importantes en el voltamperograma cíclico son las magnitudes de los picos anódicos de la corriente ( $i_{pa}$ ) y los picos catódicos de la corriente ( $i_{pc}$ ), así como los potenciales picos anódicos y catódicos ( $E_{pa}$ ,  $E_{pc}$ ). La corriente de pico es considerada fácil de medir en la dirección inicial del barrido, se debe tener una línea base correcta para una medición adecuada a la corriente de pico; esto es que no incluya la corriente de fondo, es decir corrientes residuales, oxidación o reducción de material electroactivo (oxígeno disuelto, solvente o el electrodo mismo) y por corrientes de carga, corrientes no farádicas requeridas para cargar el electrodo a un potencial dado (como un capacitor).

### **Fotorespuesta**

Uno de los objetivos de este trabajo es analizar la respuesta de la capa fina de semiconductor a la luz, es decir, que tanto contribuye el semiconductor a producir electricidad lo que llamaremos respuesta. Esto se traduce como un desplazamiento del Nivel de Fermi, ya sea hacia la banda de conducción o a la de valencia, y con ello podemos conocer si el semiconductor formado es de tipo-n o bien de tipo-p.

### ***Analizador de Oxígeno-Nitrógeno***

Un último experimento permite conocer la cantidad de oxígeno que presenta la capa fina, y por medio de unos simples cálculos que relacionan peso, volumen y peso anterior de la placa sin anodizar, observamos cuales contienen más oxígeno y cuales menos.

## PRESENTACIÓN Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

Recordemos que el objetivo de este trabajo de tesis es provocar, por variación del voltaje, la oxidación del titanio a partir de una placa de titanio, y hacer una medición de su respuesta a la aplicación de una corriente y de luz; así como obtener resultados de qué óxido es el formado en la superficie de la placa. A continuación describimos y analizamos los resultados que se obtuvieron en las distintas secciones del desarrollo experimental.

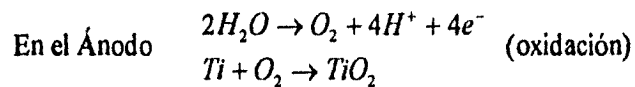
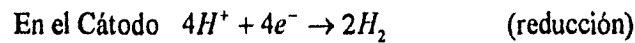
### **Anodización**

La siguiente tabla es resultado de la anodización (10 min.):

Voltaje	Color
5	Amarillo
10	Amarillo Sepia
15	Coco
20	Lila
25	Rojo
30	Azul-Morado
40	Azul-Verde o Metálico
50	Verde-Amarillo
60	Amarillo-Verdoso
70	Cobre

El color de la capa formada nos da la pauta de diversas orientaciones de los cristales, o bien de diversos tipos de cristales, con este estudio no podemos decir exactamente cual, pero definitivamente lo que está sucediendo es una relación voltaje- espesor de la película o capa: a medida que aumenta el voltaje, varía el espesor de la capa de oxidación a un tiempo constante.

La ecuación que describe la reacción en el electrodo es la siguiente:



### SEM

Las placas de Ti con película de  $TiO_2$  se analizan por SEM, tomando en cuenta que las fotografías fueron tomadas en un ángulo de 60 grados. Es decir, si usted obtiene una lectura de:

- 13.51 ( $\mu$ ) tomando como base la escala de 10 ( $\mu$ ) que aparece en todas las fotografías, por simple regla de tres.
- el valor de 13.51 debe ser multiplicado por el coseno de 30 grados, es decir, se multiplica por 0.866025 ya que lo que estamos viendo está girado 60 grados, y la escala no está girada.
- La oxidación porosa se refiere a la oxidación que provoca túneles en la superficie del electrodo, es decir se mide la profundidad de los túneles que se aprecian en la fotografía de 2000 aumentos.

La siguiente tabla presenta los resultados de SEM:

10	2	10.83	3.09
20	4	14.12	1.24
30	6	8.64	1.75
50	8	20.68	2.28
70	10	16.3	1.76

Las siguientes fotografías presentan los resultados de SEM a 2000 aumentos y algunas a 720 aumentos, se han retocado para una mejor comprensión:

Los números centrales presentan el voltaje al que fue hecha esta placa. Quiero aclarar que la placa se encuentra de perfil y la zona más iluminada es la de una de las superficies, la menos iluminada es uno de los lados.

El número que procede a la X es la cantidad de aumentos. La escala se presenta con la raya superior al penúltimo dato de la foto, el número 10.0u indica que la escala representa 10 micrómetros.

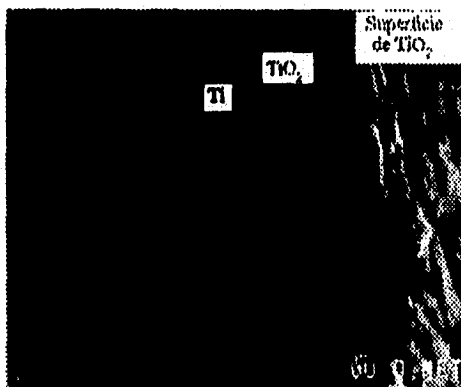


Foto #1.

Placa de 5 V, aumentos 2000, Espesor Superficial 10.83 ( $\mu$ ), Espesor Poroso 2.68 ( $\mu$ ).

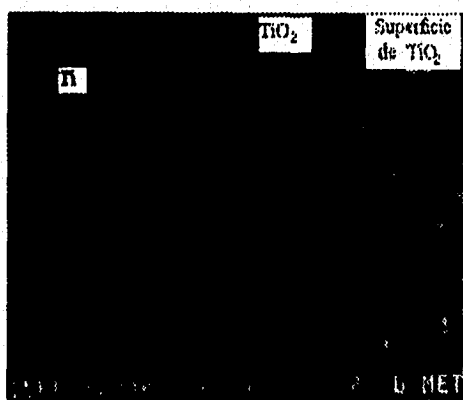


Foto #2.

Placa de 10 V, aumentos 2000, Espesor Superficial 10.83 ( $\mu$ ), Espesor Poroso 3.09 ( $\mu$ ).



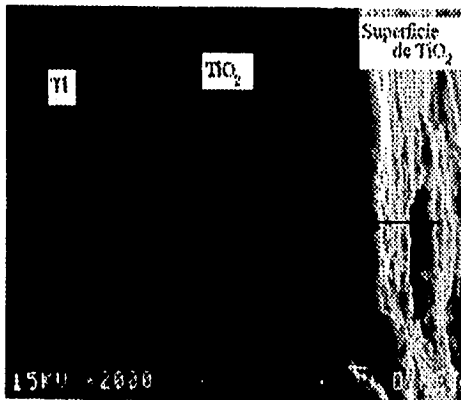


Foto #3.

Placa de 15 V, aumentos 2000, Espesor Superficial 19.91 ( $\mu$ ), Espesor Poroso 1.44 ( $\mu$ ).

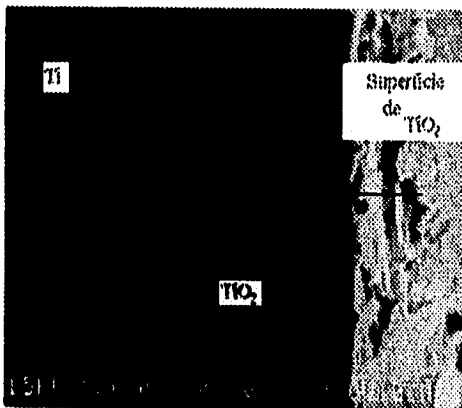


Foto #4.

Placa de 20 V, aumentos 2000, Espesor Superficial 14.12 ( $\mu$ ), Espesor Poroso 1.24 ( $\mu$ ).

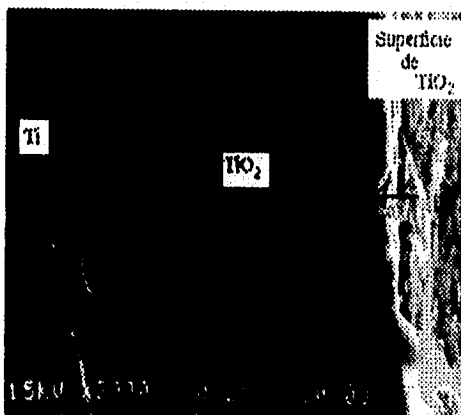
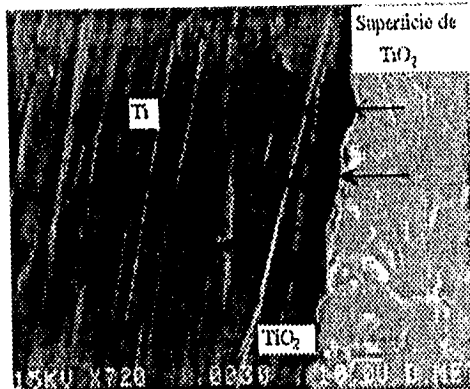
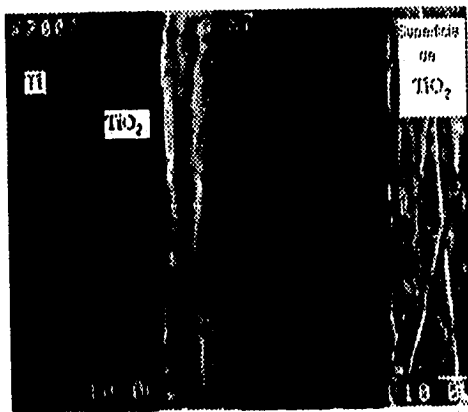


Foto #5.

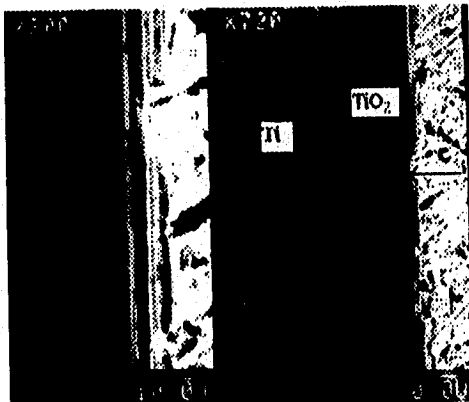
Placa de 25 V, aumentos 2000, Espesor Superficial 22.98 ( $\mu$ ), Espesor Poroso 1.40 ( $\mu$ ).



**Foto # 6.**  
 Placa de 30 V, aumentos 2000, Espesor Superficial 8.64 ( $\mu$ ), Espesor Poroso 1.75 ( $\mu$ ).



**Foto #7.**  
 Placa de 40 V, aumentos 2000, Espesor Superficial 7.00 ( $\mu$ ), Espesor Poroso 1.84 ( $\mu$ ). A partir de esta fotografía se presentan en una sola imagen ambos aumentos, las escalas fueron insertadas de otras gráficas a los mismos aumentos, 2000 a la izquierda y 720 a la derecha.



**Foto #8.**  
 Placa de 50V, aumentos 2000, Espesor Superficial 20.6 ( $\mu$ ), Espesor Poroso 2.28 ( $\mu$ ).

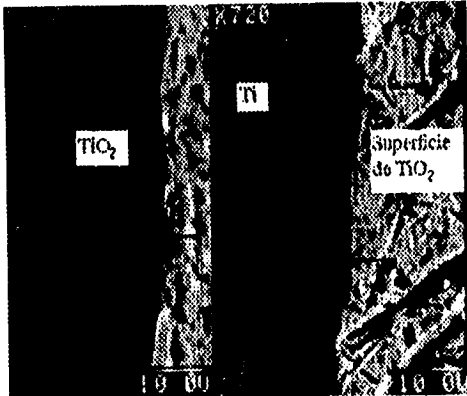


Foto #9.  
Placa de 60V, aumentos 2000, Espesor Superficial 15.21 ( $\mu$ ), Espesor Poroso 1.56 ( $\mu$ ).

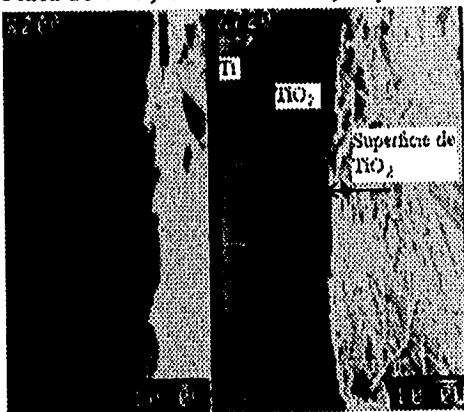


Foto #10.  
Placa de 70V, aumentos 2000, Espesor Superficial 16.30 ( $\mu$ ), Espesor Poroso 1.76 ( $\mu$ ).

Se anexa gráfica comparativa en la siguiente página.

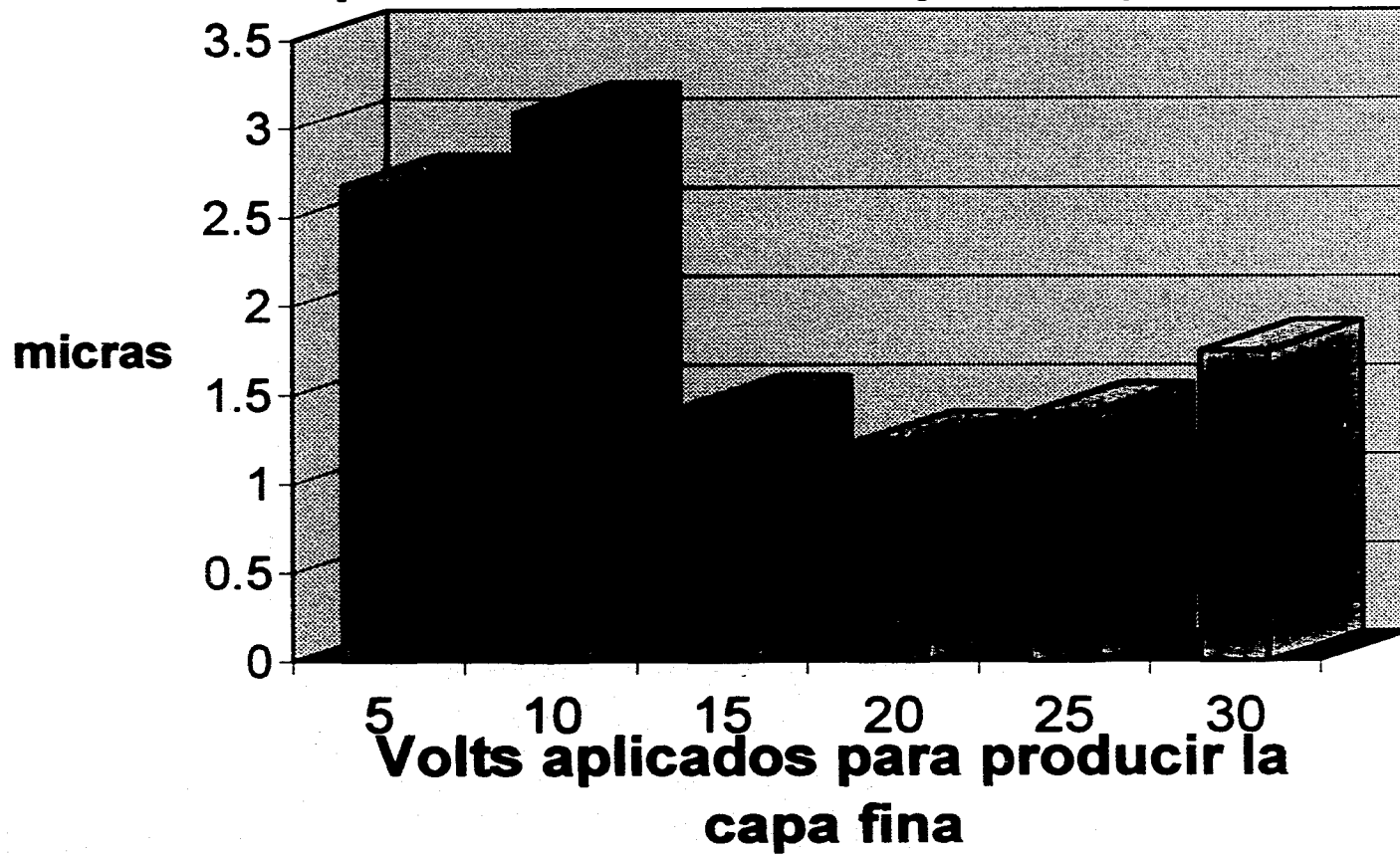
### **Voltamperogramas**

La lectura de los valores en los voltamperogramas debe analizarse en miliampers, por lo que pondremos un ejemplo comparativo para la transformación de mV/cm a mA/cm:

Escala:

0.25(mV/cm)

### Espesor de la oxidación porosa (micras)



Transformación a mA/cm:

(Escala)(Salida del potenciostato en XA/1V de salida)(conversión) = mA/cm

$(0.25\text{mV/cm})(1\text{mA/V})(\text{V}/10^3\text{mV}) = 0.25 \cdot 10^{-3} \text{ mA/cm}$

Los voltamperogramas tienen los siguientes puntos en común, a excepción de que la gráfica muestre lo contrario:

El potencial anódico llegó hasta 1.5V y el catódico hasta -1.0

El valor de inicio es:  $E_{inc} = 00.42\text{V}$  ya que es el potencial de Reposo de nuestra celda

La Velocidad de Barrido es 100mV/s

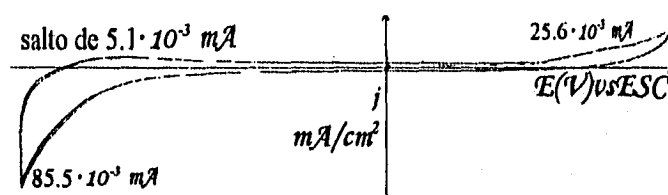
La siguiente tabla presenta los resultados de los voltamperogramas:

Voltaje	Figura	Resposta en Obicary ( $\mu\text{A} \cdot 10^3$ )	Resposta en Obicary
10	4.12	10.20	18.90
15	4.13	3.25	4.75
20	4.14	3.25	4.75
25	4.15	1.00	0.95
30	4.16	1.00	0.95
40	4.17	10.70	19.75
50	4.18	3.55	3.75
60	4.19	6.40	11.75
70	4.20	6.20	7.82

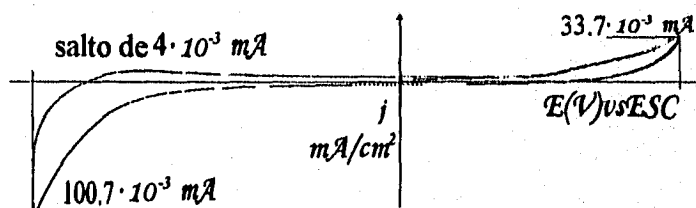
Las siguientes gráficas presentan los voltamperogramas obtenidos. La escala se ha unificado, excepto para las gráficas de 25 y 30 V, para una mejor observación de los datos. Los voltamperogramas nos permiten conocer la respuesta del electrodo (en este caso nuestras placas preparadas): al variar el voltaje en las X, obtenemos una respuesta en Y (densidad de corriente, en mA/cm<sup>2</sup>). Es importante observar que en algunos Voltamperogramas se

observan dos picos o bien pueden ser curvas; si dichas curvas se presentan antes de terminar el barrido ya sea a la derecha o a la izquierda, pueden ser reacciones de oxidación, si se presenta en el primer cuadrante, o de reducción si se presentan en el tercero.

Pero hay otra razón para observar un cambio como el antes mencionado, y es que el semiconductor sea de tipo-n o de tipo-p, si la reacción tiene una curvatura menor sin luz, ésta, y no la anterior, es la explicación. Los semiconductores tipo-n provocan una curvatura en el primer cuadrante, y los tipo-p en el tercero.[23]



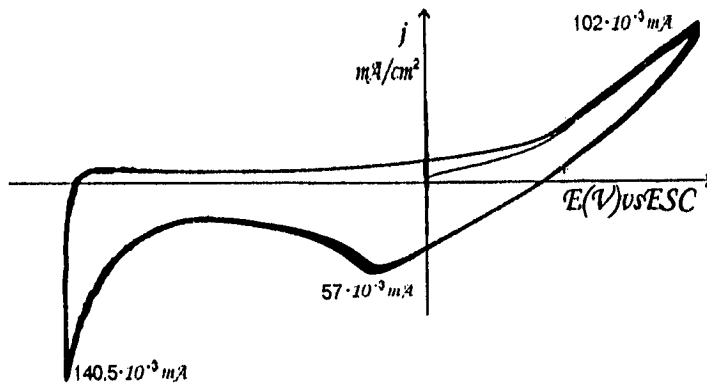
Voltamperograma de la placa de 5 V, en oscuro.



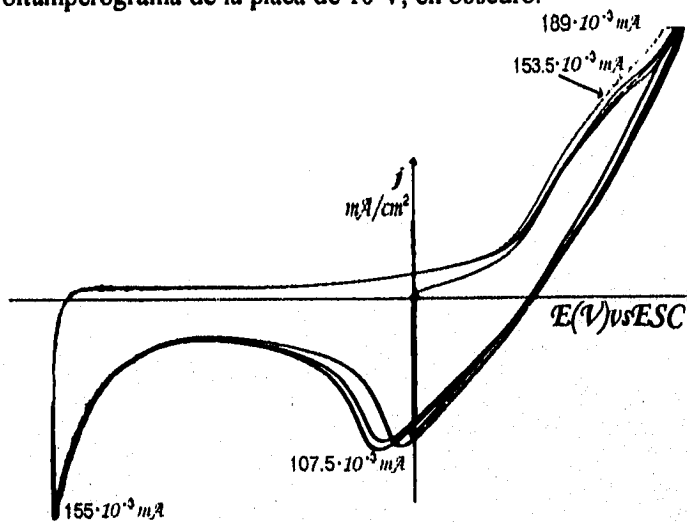
Voltamperograma de la placa de 5 V, en iluminación.

Figura 4.11

En el Voltamperograma de la placa de 5V, Figura 4.11, observamos una variación en la densidad de corriente de respuesta ( $j$ ) que asociamos con oxidación y/o fotooxidación de la capa porosa. En la parte catódica la densidad de corriente de respuesta ( $j$ ) se debe a la producción de hidrógeno ( $85.5 \cdot 10^3 \text{ mA}$  oscuro y  $100.7 \cdot 10^3 \text{ mA}$  iluminado), en la parte anódica la densidad de corriente de respuesta ( $j$ ) se debe a la producción de oxígeno ( $25.5 \cdot 10^3 \text{ mA}$  en oscuro a  $33.7 \cdot 10^3 \text{ mA}$  iluminado). Como resultado de la reducción de protones, en la parte catódica se señala una fuerte adsorción de  $\text{H}_2$  producido. Por el estudio del patrón de difracción de electrones (se presenta caracterización en resultados TEM, ver en la página correspondiente) se sabe que es rutilo.



Voltamperograma de la placa de 10 V, en oscuro.

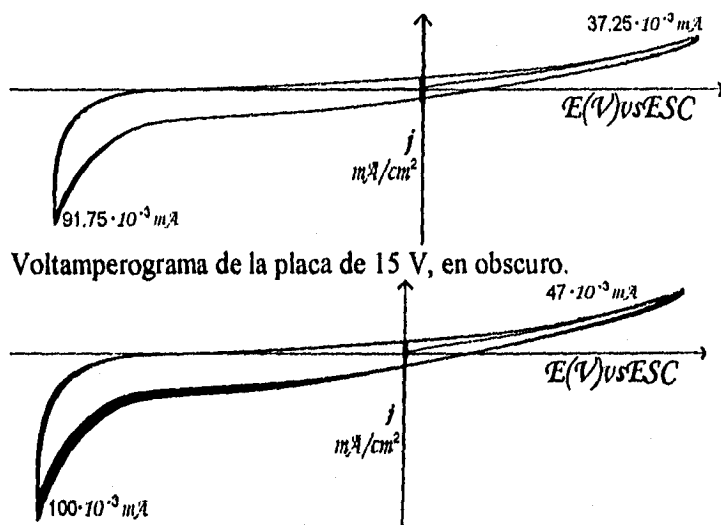


Voltamperograma de la placa de 10 V, en iluminación.

Figura 4.12

En el Voltamperograma de la placa de 10V, Figura 4.12, la densidad de corriente de respuesta ( $j$ ) a la luz presenta un gran aumento en la oxidación de  $102 \cdot 10^{-3} \text{mA}$  a  $189 \cdot 10^{-3} \text{mA}$ , y un aumento en la respuesta ( $j$ ) reducción de  $140.5 \cdot 10^{-3} \text{mA}$  a  $155 \cdot 10^{-3} \text{mA}$ . Además se observa una reacción intermedia, y en ella el aumento de su reducción de  $57 \cdot 10^{-3} \text{mA}$  a  $107.5 \cdot 10^{-3} \text{mA}$  y un aumento su oxidación de  $102 \cdot 10^{-3} \text{mA}$  a  $153.5 \cdot 10^{-3} \text{mA}$ . La fotorrespuesta es evidente, hay una mayor oxidación en presencia de luz, se ha manejado que esta respuesta se debe a las reacciones de los centros activos de  $\text{Ti}^{\text{III}}$  que pueden ser los responsables de los picos de reacción que se observan en la figura # 4.12. Por el estudio del

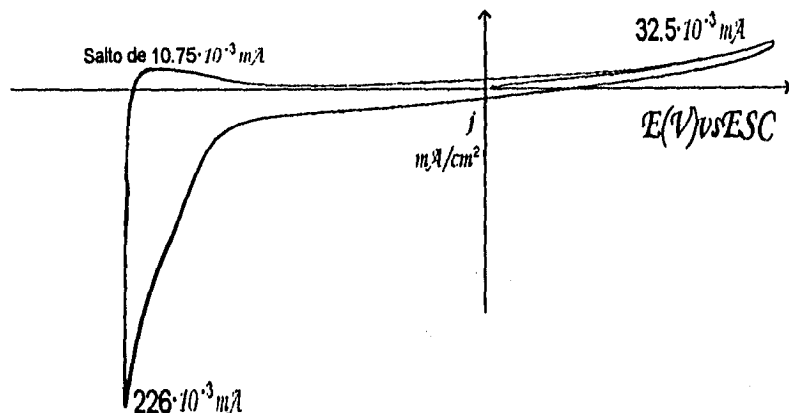
patrón de difracción de electrones (se presenta caracterización en resultados TEM, ver en la página correspondiente) se sabe que es anatasa.



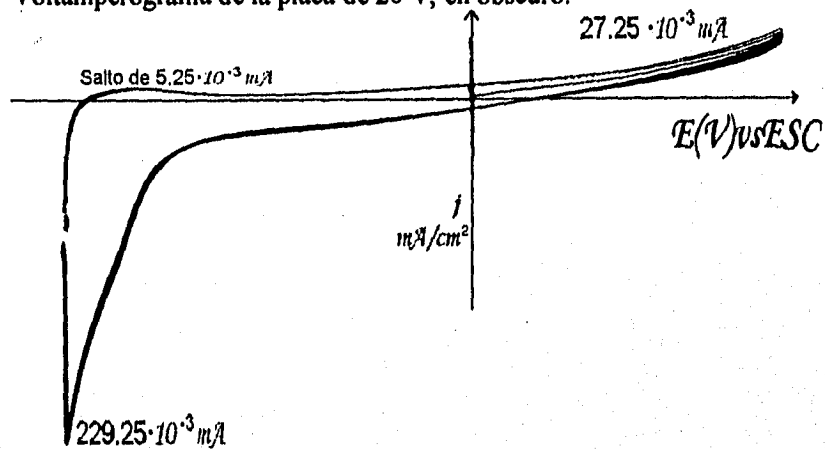
Voltamperograma de la placa de 15 V, en iluminación.  
Figura 4.13

En el Voltamperograma de la placa de 15V, Figura 4.13, observamos una variación en la densidad de corriente de respuesta ( $j$ ) que asociamos con oxidación y/o fotooxidación de la capa porosa. En la parte catódica la densidad de corriente de respuesta ( $j$ ) se debe a la producción de hidrógeno ( $91.75 \cdot 10^{-3} mA$  oscuro y  $100 \cdot 10^{-3} mA$  iluminado), en la parte anódica la densidad de corriente de respuesta ( $j$ ) se debe a la producción de oxígeno ( $37.25 \cdot 10^{-3} mA$  en oscuro a  $47 \cdot 10^{-3} mA$  iluminado). Como resultado de la reducción de protones, en la parte catódica se señala una fuerte adsorción de  $H_2$  producido. Por el estudio del patrón de difracción de electrones (se presenta caracterización en resultados TEM, ver en la página correspondiente) se sabe que es rutilo.





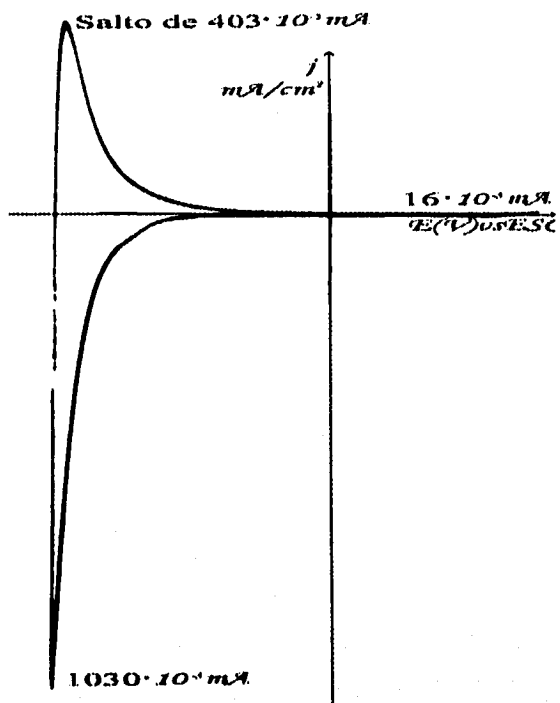
Voltamperograma de la placa de 20 V, en oscuro.



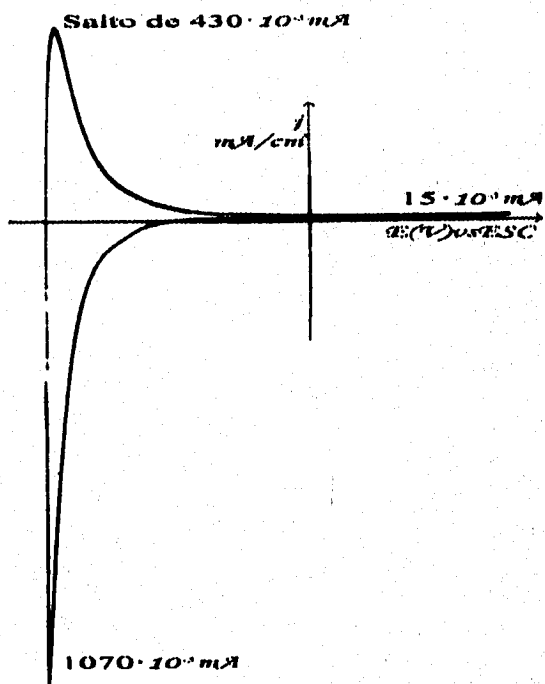
Voltamperograma de la placa de 20 V, en iluminación.

Figura 4.14

En el Voltamperograma de la placa de 20V, Figura 4.14, observamos una variación en la densidad de corriente de respuesta ( $j$ ) que asociamos con oxidación y/o fotooxidación de la capa porosa. En la parte catódica la densidad de corriente de respuesta ( $j$ ) se debe a la producción de hidrógeno ( $226 \cdot 10^{-3} \text{ mA}$  oscuro y  $229.25 \cdot 10^{-3} \text{ mA}$  iluminado), en la parte anódica la densidad de corriente de respuesta ( $j$ ) se debe a la producción de oxígeno ( $32.5 \cdot 10^{-3} \text{ mA}$  en oscuro a  $27.25 \cdot 10^{-3} \text{ mA}$  iluminado), como se observa, la fotooxidación no aumentó sino disminuyó. Como resultado de la reducción de protones, en la parte catódica se señala una fuerte adsorción de  $\text{H}_2$  producido. Por el estudio del patrón de difracción de electrones (se presenta caracterización en resultados TEM, ver en la página correspondiente) se sabe que es rutilo.



Voltamperograma de la placa de 25 V, en obscuro.



Voltamperograma de la placa de 25 V, en iluminación.

Figura 4.15

En el Voltamperograma de la placa de 25V, Figura 4.15, observamos una variación en la densidad de corriente de respuesta ( $j$ ) que asociamos con oxidación y/o fotooxidación de la capa porosa. En la parte catódica la densidad de corriente de respuesta ( $j$ ) se debe a la producción de hidrógeno ( $1030 \cdot 10^{-3} \text{mA}$  obscuro y  $1070 \cdot 10^{-3} \text{mA}$  iluminado), en la parte anódica la densidad de corriente de respuesta ( $j$ ) se debe a la producción de oxígeno ( $16 \cdot 10^{-3} \text{mA}$  en obscuro a  $15 \cdot 10^{-3} \text{mA}$  iluminado), como se puede apreciar, la fotooxidación no aumentó. Como resultado de la reducción de protones, en la parte catódica se señala una fuerte adsorción de  $\text{H}_2$  producido. Por el estudio del patrón de difracción de electrones (se presenta caracterización en resultados TEM, ver en la página correspondiente) se sabe que es rutilo. El enorme salto se lo atribuyo a la gran cantidad de contaminantes que tiene esta placa y por ello hacen difícil la desorción.

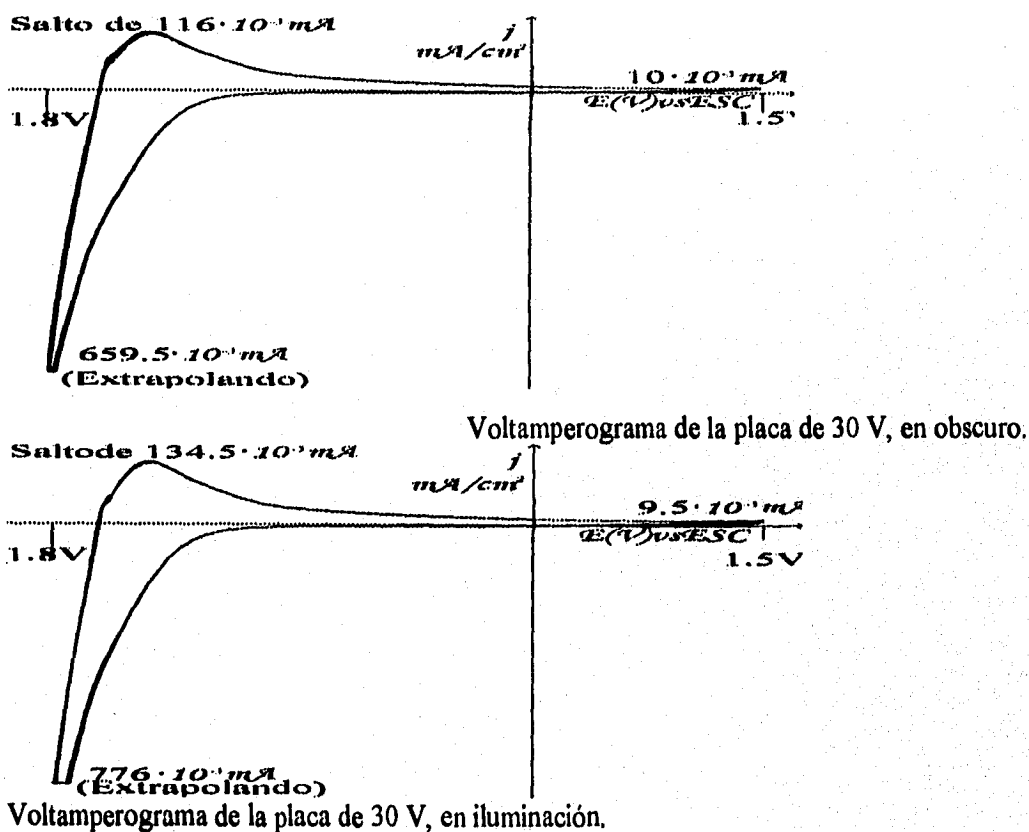
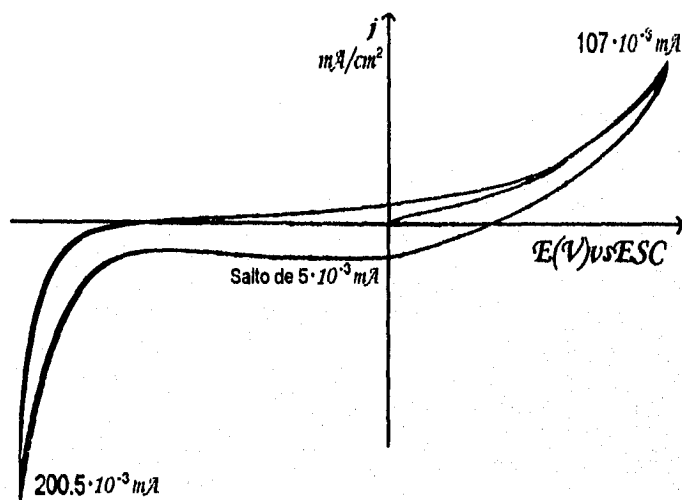


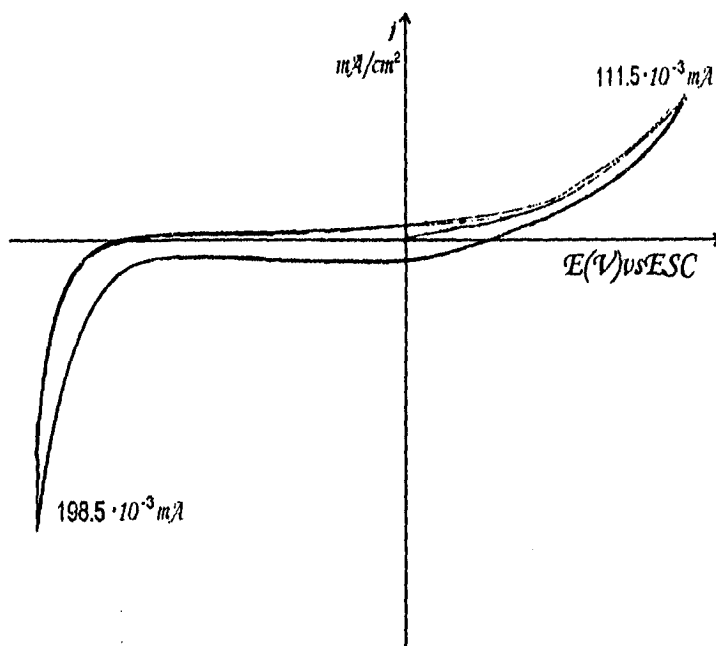
Figura 4.16

En el Voltamperograma de la placa de 30V, Figura 4.16 (rutilo), observamos una variación en la densidad de corriente de respuesta ( $j$ ) que asociamos con oxidación y/o fotooxidación

de la capa porosa. En la parte catódica la densidad de corriente de respuesta ( $j$ ) se debe a la producción de hidrógeno ( $659.5 \cdot 10^{-3} \text{mA}$  obscuro y  $776 \cdot 10^{-3} \text{mA}$  iluminado), en la parte anódica la densidad de corriente de respuesta ( $j$ ) se debe a la producción de oxígeno ( $10 \cdot 10^{-3} \text{mA}$  en obscuro a  $9.5 \cdot 10^{-3} \text{mA}$  iluminado), como se puede apreciar, la fotooxidación no aumentó. Como resultado de la reducción de protones, en la parte catódica se señala una fuerte adsorción de  $\text{H}_2$  producido.



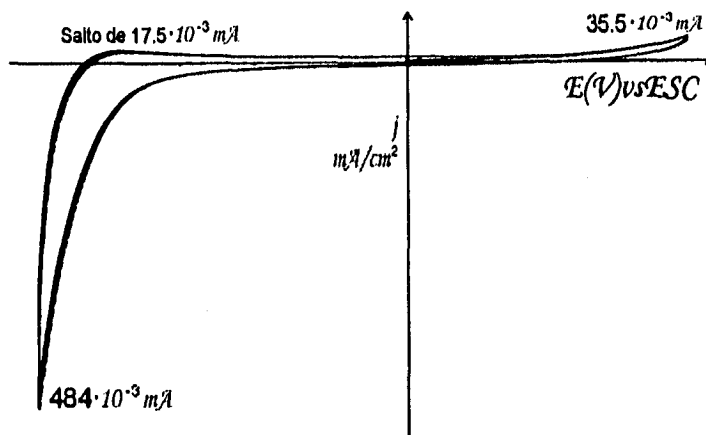
Voltamperograma de la placa de 40 V, en obscuro.



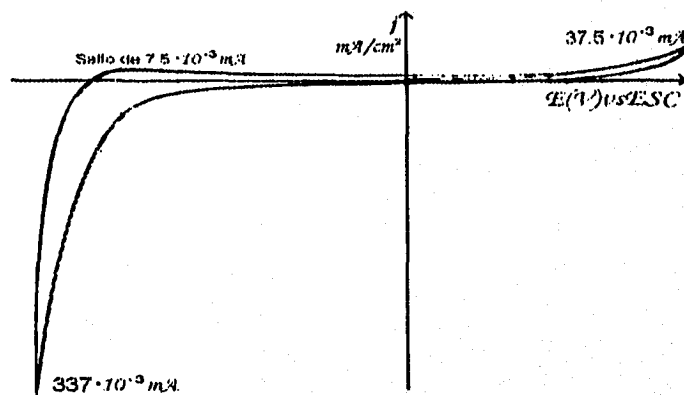
Voltamperograma de la placa de 40 V, en iluminación.

Figura 4.17

En el Voltamperograma de la placa de 40V, Figura 4.17 (rutilo), observamos una variación en la densidad de corriente de respuesta ( $j$ ) que asociamos con oxidación y/o fotooxidación de la capa porosa. En la parte catódica la densidad de corriente de respuesta ( $j$ ) se debe a la producción de hidrógeno ( $200.5 \cdot 10^{-3} \text{ mA}$  obscuro y  $198.5 \cdot 10^{-3} \text{ mA}$  iluminado), es decir, disminuyó; en la parte anódica la densidad de corriente de respuesta ( $j$ ) se debe a la producción de oxígeno ( $107 \cdot 10^{-3} \text{ mA}$  en obscuro a  $111.5 \cdot 10^{-3} \text{ mA}$  iluminado). Como resultado de la reducción de protones, en la parte catódica se señala una fuerte adsorción de  $\text{H}_2$  producido.



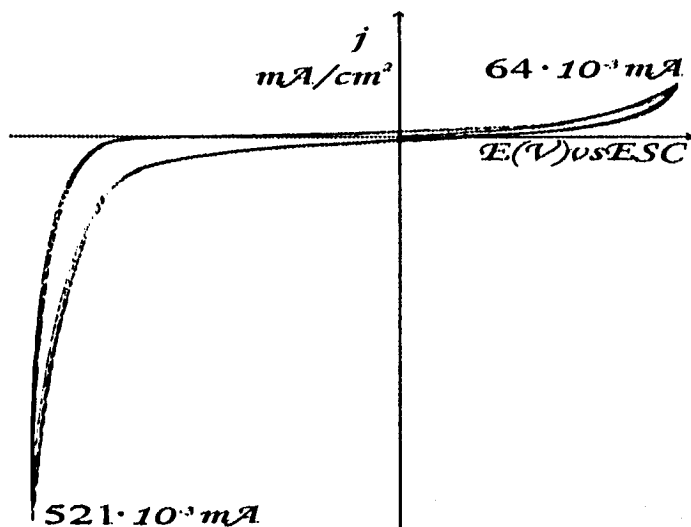
Voltamperograma de la placa de 50 V, en obscuro.



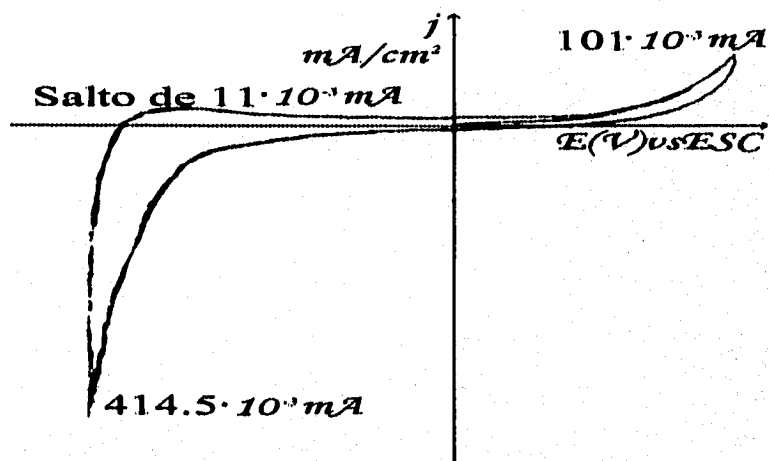
Voltamperograma de la placa de 50 V, en iluminación.

Figura 4.18

En el Voltamperograma de la placa de 50V, Figura 4.18 (rutilo), observamos una variación en la densidad de corriente de respuesta ( $j$ ) que asociamos con oxidación y/o fotooxidación de la capa porosa. En la parte catódica la densidad de corriente de respuesta ( $j$ ) se debe a la producción de hidrógeno ( $484 \cdot 10^3 \text{ mA}$  obscuro y  $337 \cdot 10^3 \text{ mA}$  iluminado), disminuye considerablemente; en la parte anódica la densidad de corriente de respuesta ( $j$ ) se debe a la producción de oxígeno ( $35.5 \cdot 10^3 \text{ mA}$  en obscuro a  $37.5 \cdot 10^3 \text{ mA}$  iluminado). Como resultado de la reducción de protones, en la parte catódica se señala una fuerte adsorción de  $\text{H}_2$  producido.



Voltamperograma de la placa de 60 V, en oscuro.

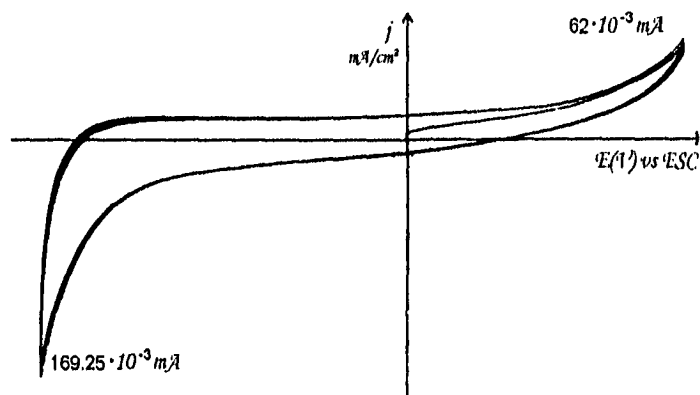


Voltamperograma de la placa de 60 V, en iluminación.

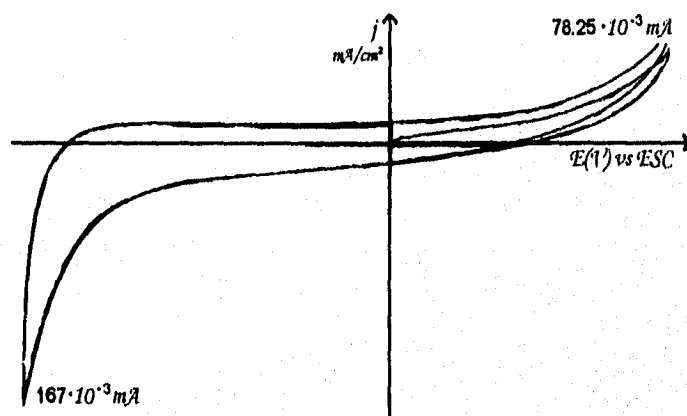
Figura 4.19

En el Voltamperograma de la placa de 60V, Figura 4.19 (rutilo), observamos una variación en la densidad de corriente de respuesta ( $j$ ) que asociamos con oxidación y/o fotooxidación de la capa porosa. En la parte catódica la densidad de corriente de respuesta ( $j$ ) se debe a la producción de hidrógeno ( $521 \cdot 10^3 \text{ mA}$  oscuro y  $414.5 \cdot 10^3 \text{ mA}$  iluminado), en la parte anódica la densidad de corriente de respuesta ( $j$ ) se debe a la producción de oxígeno ( $64 \cdot$

$10^{-3}$ mA en oscuro a  $101 \cdot 10^{-3}$ mA iluminado). Como resultado de la reducción de protones, en la parte catódica se señala una fuerte adsorción de  $H_2$  producido.



Voltamperograma de la placa de 70 V, en oscuro.



Voltamperograma de la placa de 70 V, en iluminación.

Figura 4.20

En el Voltamperograma de la placa de 70V, Figura 4.20 (rutilo), observamos una variación en la densidad de corriente de respuesta ( $j$ ) que asociamos con oxidación y/o fotooxidación de la capa porosa. En la parte catódica la densidad de corriente de respuesta ( $j$ ) se debe a la producción de hidrógeno ( $169.25 \cdot 10^{-3}$ mA oscuro y  $167 \cdot 10^{-3}$ mA iluminado), disminuyendo; en la parte anódica la densidad de corriente de respuesta ( $j$ ) se debe a la producción de oxígeno ( $62 \cdot 10^{-3}$ mA en oscuro a  $78.25 \cdot 10^{-3}$ mA iluminado). Como

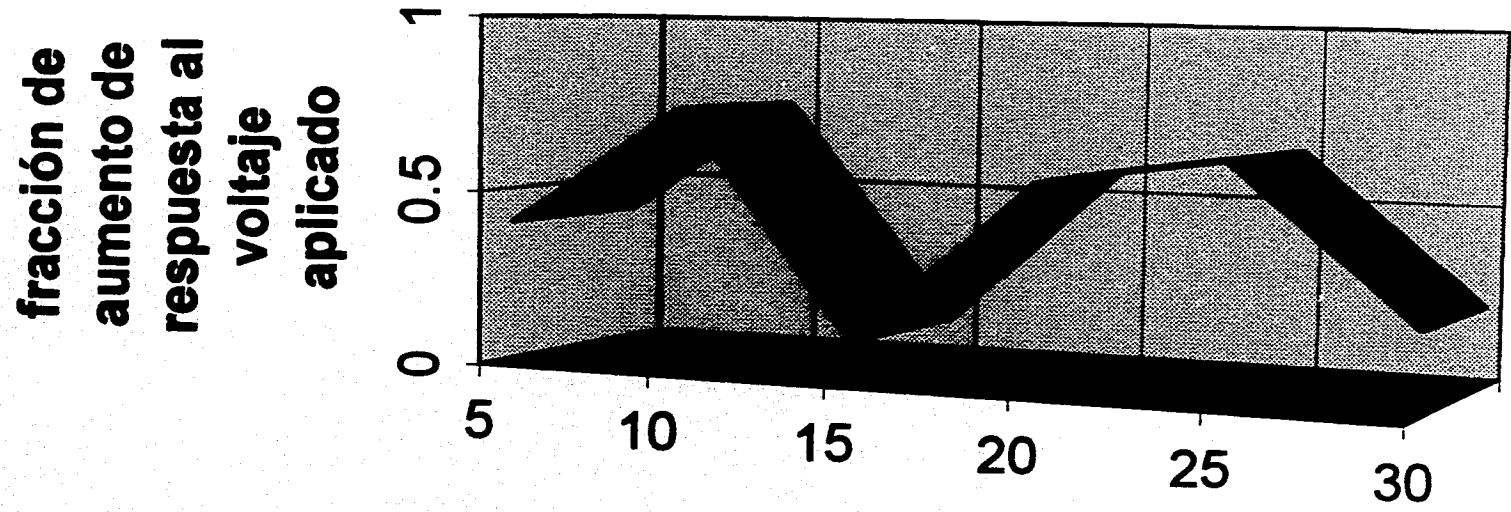


resultado de la reducción de protones, en la parte catódica se señala una fuerte adsorción de  $H_2$  producido.

Se anexa gráfica comparativa en la siguiente página.

La placa de 10V tiene una respuesta a la luz interesante como fotosemiconductor ya que se puede apreciar en la gráfica un aumento aproximado al 80% de su respuesta en luz que en oscuro. Es decir a nosotros nos interesa un semiconductor tipo-n y solo se presenta a los 10V.

Tomando en cuenta la fotorrespuesta, se decidieron estudiar por TEM las placas de 0 a 5 Volts, y también por Detector Oxígeno-Nitrógeno.



**Volts aplicados para producir la capa fina**

### **Detector Oxígeno-Nitrógeno**

El Detector de Oxígeno-Nitrógeno a temperatura de 40 °C, mostró los siguientes resultados del oxígeno :

Placa	% Oxígeno	Presión (Atm)
blanca	0.00441	23
5	0.00885	53
10	0.01042	58
15	0.01005	77
20	0.01833	194
25	0.01629	120
30	0.01096	77

El de mayor % en peso de oxígeno es la placa de 20V, la placa de 5 es la de menor.

El Detector de Oxígeno-Nitrógeno a temperatura de 40 °C, mostró los siguientes resultados del Nitrógeno:

Placa	% Nitrógeno	Presión (Atm)
5	0.00031	1
15	0.00181	2
25	0.01440	2
30	0.00031	1

Para el **Detector de Oxígeno-Nitrógeno** se utilizó un corte de la placa total, dicho corte se pesó, antes y después de ser incinerada mostrando los siguientes pesos:

<i>Voltaje</i>	<i>Peso de la placa (g)</i>
blanco	0.0375
5	0.0459
10	0.0430
15	0.0524
20	0.0330
25	0.0507
30	0.0507

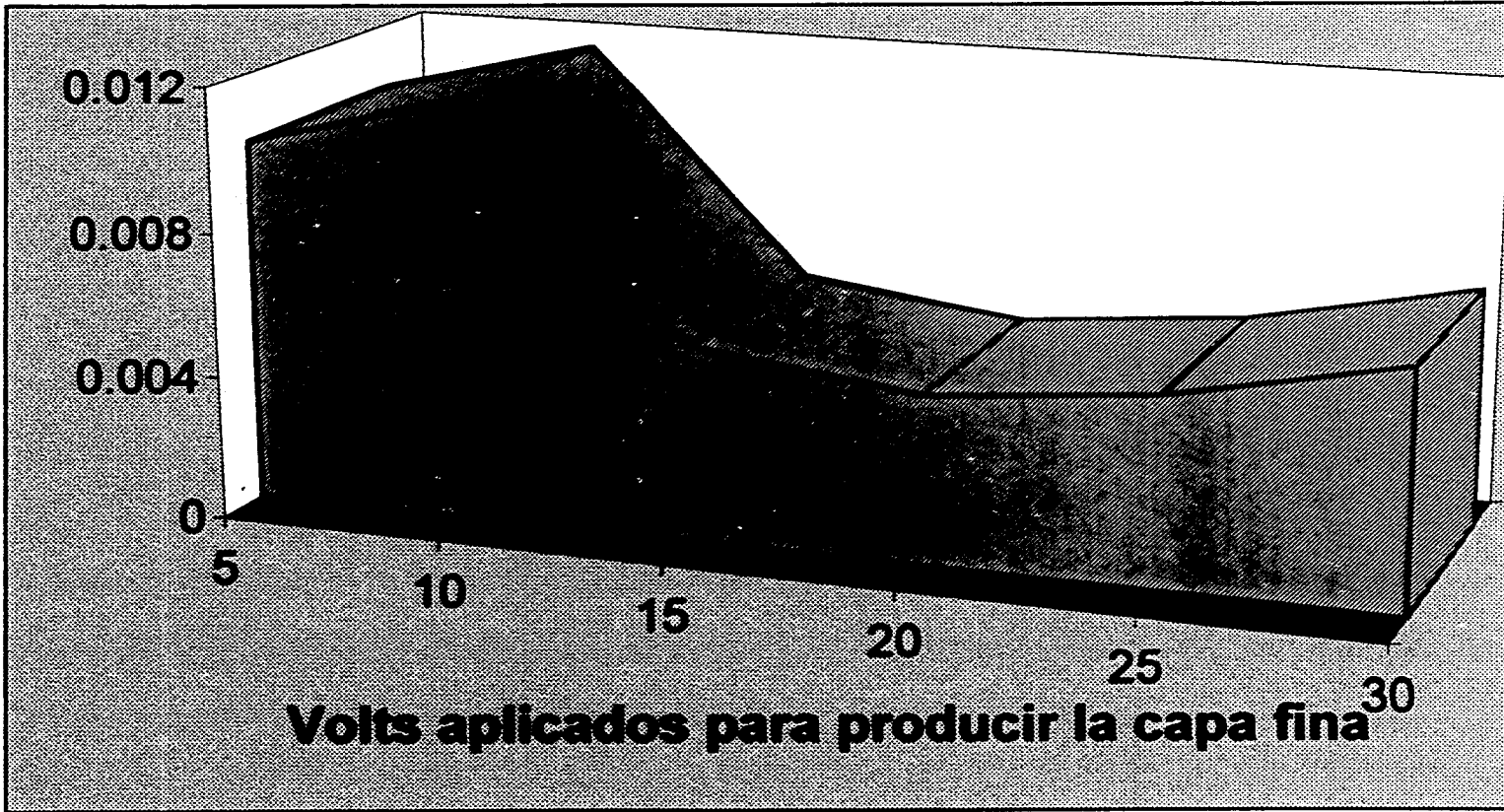
El peso promedio de las placas, sin oxidar, de 1cm<sup>2</sup> es de 0.2g, la densidad promedio es de 3.78428 g/cm<sup>3</sup>. Con los gramos de la placa oxidada, entre la densidad promedio obtenemos el volumen de la muestra oxidada y por regla de tres se obtiene el % del Volumen oxidado.

<i>Voltaje</i>	<i>% Oxígeno sobre Volumen Oxidado</i>
5	0.01141
10	0.011693
15	0.00448
20	0.004692
25	0.004291
30	0.006622

Se anexa gráfica comparativa en la siguiente página.

De donde concluimos que la placa de 10V es la de mayor porcentaje de oxígeno por volumen oxidado.

**% de Oxígeno/Volumen de la capa**



## EDS

Los siguientes resultados se obtuvieron por EDS, y son representativos de la placa producida a 10 volts:

Elementos encontrados en la placa	Zona menos oxidada % en peso	Zona más oxidada % en peso
Ti	96.66	96.3
Cu	2.06	1.87
Zn	1.08	1.84

Los siguientes resultados se obtuvieron por EDS sólo pertenecen a la placa de 25 volts:

Elementos encontrados en la placa	Zona menos oxidada % en peso	Zona más oxidada % en peso
Ti	96.42	96.3
Cu	1.99	2.91
Zn	1.58	2.13
Si		2.95
Cl		0.11
K		0.42

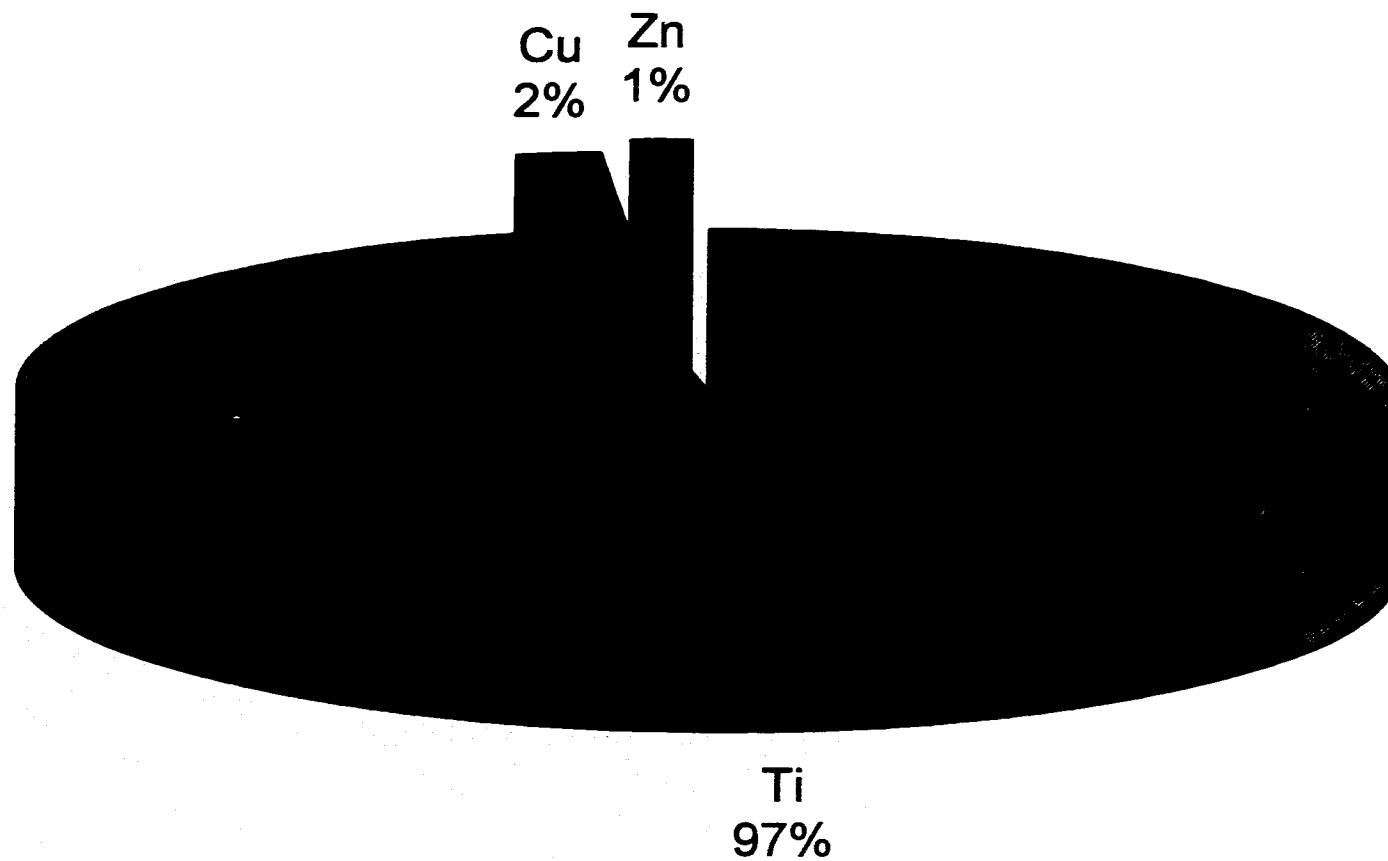
Se anexan gráficas comparativas en las siguientes páginas.

Los valores de Cu y Zn se descartan porque en el microscopio que utilizamos son constantes por los materiales de la celda donde se colocó la placa, esto lo comprobamos con resultados de R-X que como se mencionó no aportaron parte esencial al trabajo

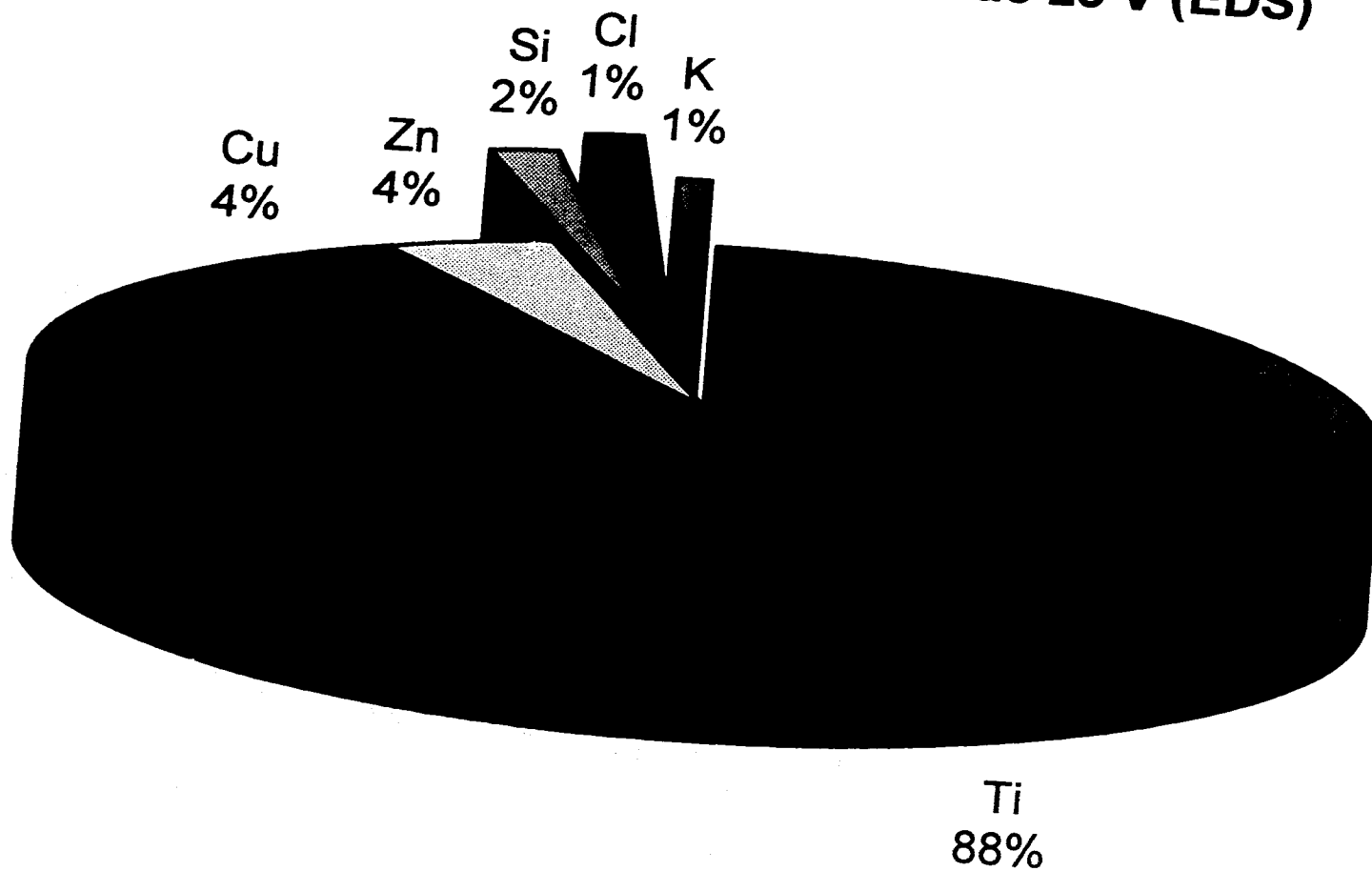
Los siguientes resultados se obtuvieron por EDS y pertenecen a la placa de 40 volts:

Elementos encontrados en la placa	Zona menos oxidada % en peso	Zona más oxidada % en peso
Ti	100%	100%
Cu		2.3

## Composición de la placa de 10 V (EDS)



# Composición de la placa de 25 V (EDS)





## **TEM**

La preparación del óxido para poder ser analizado por TEM se realizó en una rejilla de Ti, ya que para esta técnica se debe tener un espesor de micras. No hay que olvidar que los patrones aquí presentados son una muestra de las seis rejillas estudiadas.

Los análisis de TEM para obtener los datos de los patrones de **difracción de la placa anodizada** son:

Las **distancias medidas** en dos de los patrones 2425 y 2426 correspondientemente son:

1.14	1.15
1.18	1.19
1.20	1.21

Los resultados de "R" para estas medidas de los patrones 2425 y 2426 correspondientemente son:

2.4455	2.4242
2.3626	2.3428
2.3232	2.3040

En otros patrones (patrones 2427 y 2437 correspondientemente) se encontraron las siguientes distancias:

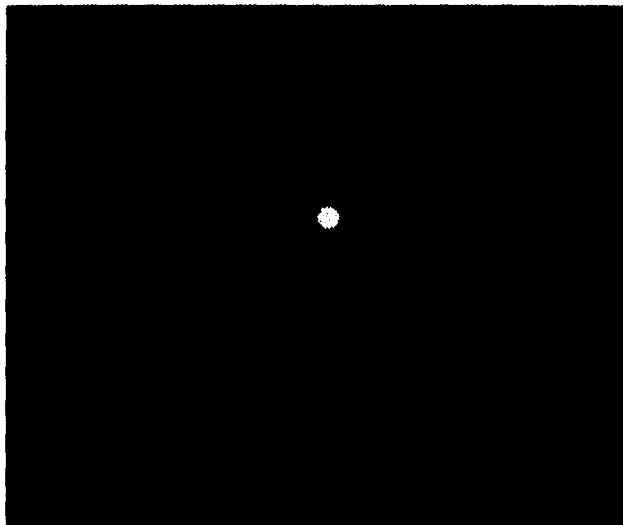
0.59	1.10
1.22	1.24
1.27	1.27
1.65	1.12
	2.045

Los resultados de "R" para estas medidas de los patrones 2427 y 2437 correspondientemente son:

4.6856	2.5345
2.2851	2.2403
2.1952	2.1952
1.6896	2.4892
	1.3598

Estos resultados son comparables con las distancias interplanares de los Rayos-X.

A continuación presento algunos de los patrones obtenidos.



**Figura 4.21**

De aquí se obtienen las distancias interplanares.

De estas distancias podemos decir que corresponden al dióxido de titanio denominado Anatasa, la placa muestra la rejilla de 10V.

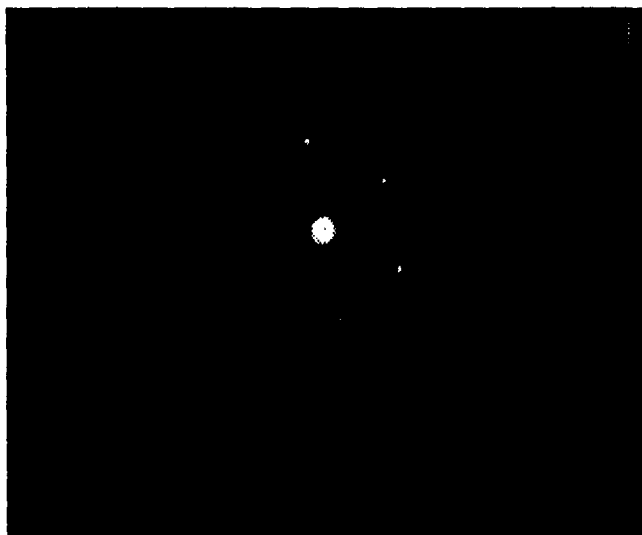


Figura 4.22

De estas distancias podemos decir que corresponden al dióxido de titanio denominado Anatasa, la placa muestra la rejilla de 10V.

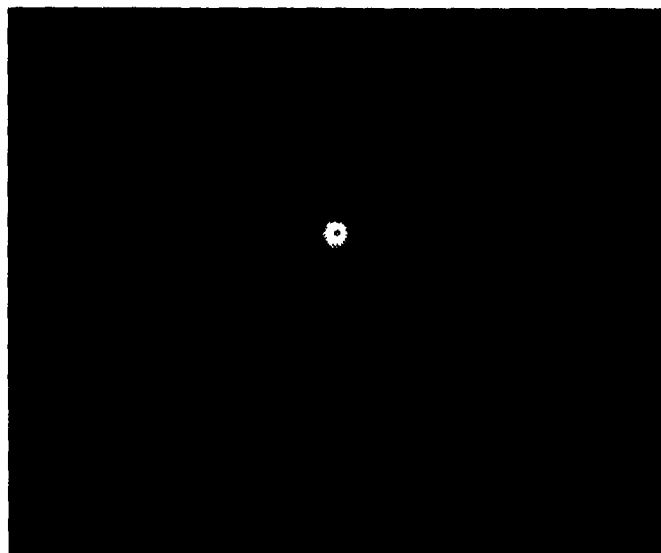


Figura 4.23

De estas distancias podemos decir que corresponden al dióxido de titanio denominado Rutilo, la placa muestra la rejilla de 5V.

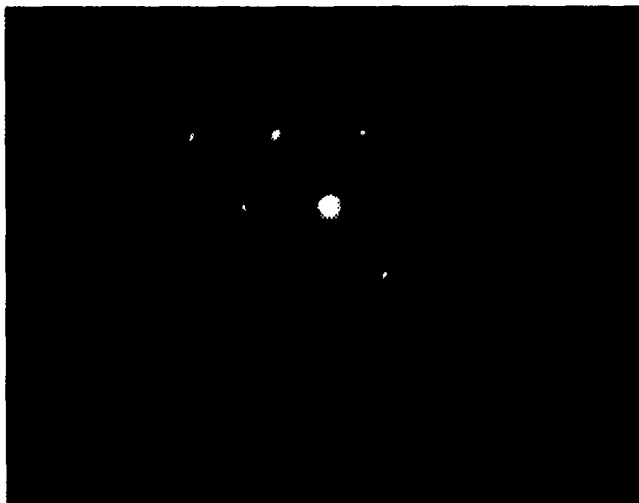


Figura 4.24

De estas distancias podemos decir que corresponden al dióxido de titanio denominado Rutilo, la placa muestra la rejilla de 5V.

Algunas de las distancias para diferentes óxidos, encontradas en la literatura, se presentan a continuación:

Monóxido de Titanio (TiO)<sub>2</sub>

d(Angstroms)	I/I <sub>1</sub>	hkl
2.407	45	111
2.085	100	200
1.475	50	220
1.259	14	311

Oxido de Titanio (II) TiO

Angstroms)	I/I <sub>1</sub>	hkl
2.441	30	
2.414	80	
2.390	80	
2.098	80	

Anosovite ( $\text{Ti}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ )

<b>d(Angstroms)</b>	<b>I/I<sub>1</sub></b>	<b>hkl</b>
2.42	50	130
2.37	40	040
2.17	60	024
2.14	20	042

Oxido de Titanio (III) ( $\text{Ti}_2\text{O}_3$ )<sub>10</sub>

<b>d(Angstroms)</b>	<b>I/I<sub>1</sub></b>	<b>hkl</b>
2.572	60	110
2.277	8	006
2.238	35	113
2.116	12	202

Oxido de Titanio ( $\text{Ti}_3\text{O}_5$ )

<b>d(Angstroms)</b>	<b>I/I<sub>1</sub></b>	<b>hkl</b>
2.676	60	203
2.611	40	203
2.378	40	311
2.364	40	113

Anatasa ( $\text{TiO}_2$ )

<b>d(Angstroms)</b>	<b>I/I<sub>1</sub></b>	<b>hkl</b>
2.431	10	103
2.378	20	004
2.332	10	112
1.892	35	200
1.3641	6	116

**Rutilo (TiO<sub>2</sub>)**

<b>d(Angstroms)</b>	<b>I/I<sub>1</sub></b>	<b>hkl</b>
2.48	50	101
2.29	8	200
2.188	25	111
2.054	10	210
1.6874	60	211
1.3598	20	301

**Brokita (TiO<sub>2</sub>)**

<b>d(Angstroms)</b>	<b>I/I<sub>1</sub></b>	<b>hkl</b>
2.476	25	012
2.409	18	201
2.37	6	131
2.344	4	220

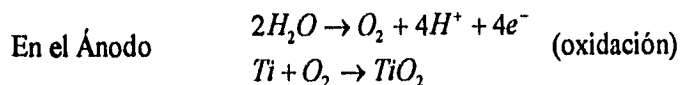
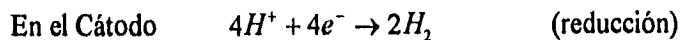
Los reportes de rayos-X sólo se encuentran para veintisiete óxidos del titanio.

Con ello podemos concluir que el óxido formado es TiO<sub>2</sub> Anatasa para la placa de 10V, y Rutilo para las demás.

Para finalizar, como se esperaba sólo se encontró TiO<sub>2</sub>. Tomando en cuenta todos los resultados, las placas de 50 a 70 V no presentan ninguna reacción interesante y además sus intervalos de respuesta en luz son muy bajos. En el Voltamperograma de la placa de 40V podemos observar una pequeña reacción intermedia, casi nula, lamentablemente la diferencia de la reacción de oxidación es muy pequeña y por ello no se recomienda el uso de dicha placa como fotosemiconductor. Por ello se descartan todas las placas excepto la de 10V para proponerla como un fotosemiconductor de buenos resultados, las reproducciones de la respuesta a la luz en general dieron un 20% de discrepancia con la presentada en este trabajo.

## CONCLUSIONES:

- La ecuación que describe la reacción en el electrodo es la siguiente:



- La respuesta a la corriente es un estudio electroquímico clave de este trabajo. La respuesta relevante fue del electrodo de 10V, un aumento del orden de 80%, que se caracterizó como anatasa. Ref. [16]
- La anatasa tiene una mayor densidad de oxígeno por volumen con respecto al rutilo.
- Hay una barrera importante de anatasa que estudiar entre los 9 y los 10 o 12 volts de producción en el anodizado [18,22]. Esto se debe a la red cristalina que se forma con este voltaje. Los sitios de  $Ti^{III}$  son creados por el movimiento de Oxígeno resultando un semiconductor tipo-n. [24]
- El objetivo de la tesis que es la producción de la capa delgada de  $TiO_2$  por medio de la anodización. Se cumplió en todas las placas.

## COMENTARIOS

- Otra opción es que la recristalización en el microscopio electrónico, por los bombardeos de un voltaje acelerado a 80 o más kV, pudieron provocar en la capa fina inestable el reacomodo de sus moléculas. [21]
- Otra situación que puede pasar es que al estar tratando de coordinar el titanio, la capa superficial se estabilice como rutilo. Este es una opción de investigarse.
- El óxido encontrado en la placa de 10V era Anatasa. Este estudio debe seguirse porque el análisis es desde un punto final, es decir, debería poderse estudiar en puntos intermedios; lo anterior es posible con el estudio de "RHEED" (high-energy electron-diffraction) para obtener información perpendicular a la superficie, y dar diferentes aspectos de la superficie geométrica, que combinada con la difracción de Rayos-X que ya obtuvimos, complementan las estructuras. Si se llega a realizar este estudio puede ser interesante obtener las curvas de nivel del material (Mapa de Patterson). [17]

## REFERENCIAS

- [1] ZHEREBTSOV, I.P. "Fundamentos de la Electrónica" 1a. ed. Ed. Mir, Moscu 1976
- [2] HUHEEY, J.E. "Química inorgánica, principios de estructura y reactividad. 2a. ed. Ed. Harla 1981.
- [3] FINKLEA, H.O. "Photoelectrochemistry: Introductory Concepts" J. Chem. Ed. 60:325-327 (1983)
- [4] TURNER, J.A. "Energetics of the Semiconductor-Electtolite Interface" J.Chem. Ed. 60:327-329 (1983)
- [5] NOZIK, A.J. "Photoelectrochemistry applications to solar energy conversion" Ann.Rev. Phys. Chem. 29:189-222 (1978)
- [6] KISSINGER, P.T., HEINEMAN, W.R. "Cyclic Voltammetry" J.Chem. Ed. 60:702-706 (1983)
- [7] MABBOTT, G.A. "An Introduction to Cyclic Voltammetry" J.Chem. Ed. 60:697-701 (1983)
- [8] MALOY, J.T. "Factors Affecting the Shape of Current-Potential Curves" J.Chem. Ed. 60:285-289 (1983)
- [9] EVANS, D.H., O'CONNELL, K., et. al. "Cyclic Voltammetry" J.Chem. Ed. 60:290-295 (1983)
- [10] PARKER, V.D. "Precision in Linear Sweep and Cyclic Voltammetry" 1st. ed. U.S.A. 1985
- [11] McCAFFREY, J.P., BARIBEAU, J.M. "A Transmission Electron Microscope (TEM) Calibration Standard Sample for All Magnification, Camera Constant, and Image/Diffraction Pattern Rotation Calibrations" Microsc. Res. Tech., 32: 449-454 (1995).
- [12] BOWEN, D.K., HALL, C.R. "Microscopy of Materials" 1st. ed. Ed The Macmillan Press LTD (1975).
- [13] YACAMAN, M.J., REYES, J. "Microscopía Electrónica Una visión del microcosmos" 1a. ed. Ed. CONACYT-FCE (1995).



- [14] CREUS-SOLE, A. "Instrumentación Industrial" 4a. ed. Ed. Ediciones Alfaomega, S.A. de C.V. México 1992.
- [15] GAUL, Emily "Coloring Titanium and Related Metals by Electrochemical Oxidation" J. Chem. Ed., 70 (1993) 176-178.
- [16] ZSHACK, P. , COHEN,J.B. , CHUNG, Y.W. "Structure of the  $\text{TiO}_2$  (100)1X3 surface determined by glancing angle X-ray diffraction and low energy electron diffraction" Surf. Sci. 262 (1992) 395-408.
- [17] HARDMAN, P.J., CASSANOVA, R. et. al. "Electronic structure effects of potassium adsorption on  $\text{TiO}_2$ (100)" Surf. Sci. 269/270 (1992) 677-681.
- [18] WIESLER,D.G.,TONEY,M.F., et. al. "X-ray diffraction from anodic  $\text{TiO}_2$  films: in situ and ex situ comparison of the  $\text{Ti}(0001)$  face" Surf. Sci. 302 (1994) 341-349.
- [19] HUGENSCHMIDT, M.B., GAMBLE,L., CAMPBELL, C.T. "The interaction of  $\text{H}_2\text{O}$  with a  $\text{TiO}_2$ (110) surface" Surf. Sci. 302 (1994) 329-340
- [20] HUHEEY, J.E. "Química inorgánica, principios de estructura y reactividad" 2a. ed. Ed. Harla 1981
- [21] LOTTIAUX,M., BOULESTEIX,C., et. al. "Morphology and structure of  $\text{TiO}_2$  thin layers vs. thickness and substrate temperature" Thin Solid Films 170 (1989) 107-126
- [22] WIESLER, D.G., TONEY, M.F., et. al. "Structure and epitaxy of anodic  $\text{TiO}_2/\text{Ti}(1120)$ " Surf. Sci. 268 (1992) 57-72
- [23] GERISHER,H. "The impact of semiconductors on the concepts of electrochemistry" Electroch. Acta 35 (1990) 1677-1699
- [24] SANDER, M., ENGEL T. "Atomic level structure of  $\text{TiO}_2$  (110) as a function of surface oxygen coverage" Surf. Sci. 302(1994) L263-L268

## LECTURAS RECOMENDADAS:

Para una mejor comprensión de los fenómenos que he tratado añado la siguiente lista de lecturas recomendadas:

- BARD, A.J. "Chemical Modification of Electrodes" J. Chem. Ed. 60:302-304 (1983)
- WIESLER, D.G., TONEY, M., et al. "Structure and epitaxy of anodic TiO<sub>2</sub>/Ti(1120)" Surf. Sci. 268:57-72 (1992)
- TAVERNER, A.E., HOLLAMBY, P.S., et al. "An inverse photoemission study of empty electronic states in TiO<sub>2</sub>" Surf. Sci. 287/288:653-657 (1993)
- DIEBOLD, U., PAN J.M. AND MADEY, T.E., et. al. "Ultrathin metal films on TiO<sub>2</sub> (110): metal overlayer spreading and surface reactivity" Surf. Sci. 287/288:896-900 (1993)
- HEISE, R., COURTHS, R. "Examination of the electronic structure of TiO<sub>2</sub> (100) using photoelectron diffraction" Surf. Sci. Lecture 287/288: 658-661 (1993)
- GATOS, H.C. "Semiconductor electronics and the birth of the modern science of surfaces" Surf. Sci. Lecture 287/288:1-23 (1993)
- TAKAGI, S., GOTOH, T. "Observation of a titanium surface by desorbed ion images with a scanning electron microscope" Surf. Sci. Lectures 287/288:361-365 (1993)
- LU, M., ZHANG, Q., HUA, Z. "Observations of Coulomb correlation effects during oxidation processes of La, Ce, Cr and Ti by ILS and DAPS" Surf. Sci. Lectures 341: 182-189 (1995)
- MROZEK, P., HAN, M., SUNG, Y-E, et. al. "Sulfate adsorption on a Au (111) electrode studied by AES, CEELS, LEED and cyclic voltammetry" Surf. Sci. Lecture 319:21-33 (1994)
- VOGT, K.W., KOHL, P.A., CARTER, W.B. et. al. "Characterization of thin titanium oxide adhesion layers on gold: resistivity, morphology, and composition" Surf. Sci. Lecture 301:203-213 (1994)

FE DE ERRATAS:

Pag.26 Fig. 1.10 dice:

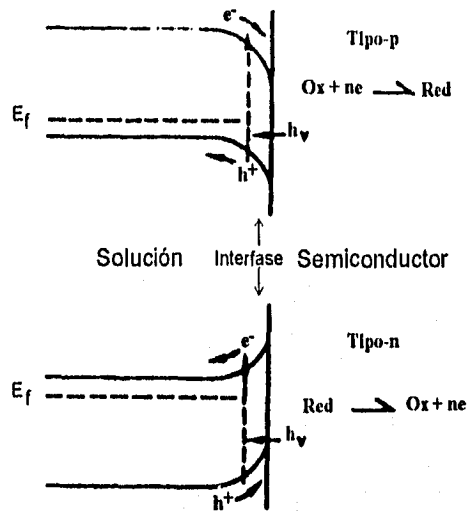


Figura 1.10 Un esquema de las bandas para semiconductores tipo-p y tipo-n en condiciones de iluminación y pares redox en la solución

debe decir:

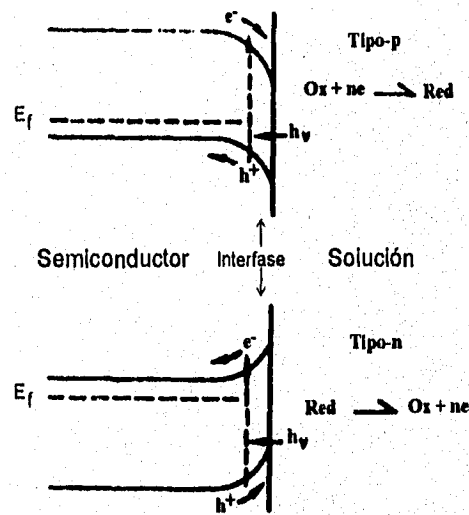


Figura 1.10 Un esquema de las bandas para semiconductores tipo-p y tipo-n en condiciones de iluminación y pares redox en la solución