



UNIVERSIDAD DE CHILE  
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS  
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA, BIOTECNOLOGÍA Y  
MATERIALES

MODIFICACIÓN DE LAS PROPIEDADES FOTOACTIVAS DEL DIÓXIDO DE  
TITANIO ( $\text{TiO}_2$ ) MEDIANTE LA INTRODUCCIÓN DE DEFECTOS DURANTE EL  
DEPÓSITO POR PULVERIZACIÓN CATÓDICA REACTIVA

TESIS PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR EN CIENCIAS DE LA  
INGENIERÍA, MENCIÓN CIENCIA DE LOS MATERIALES

ROBERTO MILÁN VILLARROEL BOLCIC

PROFESORES GUÍA:

DR. GUILLERMO ANTONIO GONZÁLEZ MORAGA  
DR. RODRIGO ANDRÉS ESPINOZA GONZÁLEZ

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:

DR. RICARDO SCHREBLER GUZMÁN  
DR. SAMUEL HEVIA ZAMORA  
DR. MARCOS FLORES CARRASCO  
DR. TOMAS VARGAS VALERO

SANTIAGO DE CHILE  
2019



**RESUMEN DE LA TESIS PARA OPTAR AL GRADO DE:** DOCTOR EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA, MENCIÓN CIENCIA DE LOS MATERIALES.

**POR:** ROBERTO VILLARROEL BOLCIC.

**FECHA:** 30/03/2019.

**PROFESORES GUÍA:**

GUILLERMO GONZÁLEZ MORAGA.

RODRIGO ESPINOZA GONZÁLEZ.

## **MODIFICACIÓN DE LAS PROPIEDADES FOTOACTIVAS DEL DIÓXIDO DE TITANIO ( $\text{TiO}_2$ ) MEDIANTE LA INTRODUCCIÓN DE DEFECTOS DURANTE EL DEPÓSITO POR PULVERIZACIÓN CATÓDICA REACTIVA**

El desarrollo de esta tesis doctoral busca contribuir al conocimiento científico relacionado con la fabricación de dióxido de titanio mediante la inserción de defectos, conocido también como  $\text{TiO}_2$  autodopado. Para esto, se postularon dos aproximaciones no descritas en la literatura científica para emular los procedimientos más utilizados en la literatura científica, los que son Reducción química e Hidrogenación, pero modificando completamente el concepto de su fabricación. En vez de generar los defectos atacando el material tras su fabricación (estrategia *top-down*), se propone insertarlos durante el crecimiento de este (estrategia *bottom-up*), a través del control de la atmósfera presente durante su fabricación utilizando la técnica de pulverización catódica reactiva.

La primera aproximación utilizada consistió en la fabricación de un electrodo bicapa  $\text{TiO}_2/\text{Ti}_2\text{O}_3$  el cual emulase la generación de una capa defectuosa en la superficie del  $\text{TiO}_2$ , compuesta por el subóxido  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ . La segunda aproximación que se presenta guarda relación con generar un procedimiento de hidrogenación "*in-situ*" utilizando hidrógeno como gas adicional en la atmósfera del proceso reactivo.

El proceso de hidrogenación *in-situ* permitió comprender como la integración del hidrógeno en la matriz cristalina del  $\text{TiO}_2$  modifica tanto su estructura como su configuración electrónica, conllevando esto a la mejora de su fotoactividad.  $\text{TiO}_2$ . Finalmente, de los resultados obtenidos en el análisis de fotoactividad, utilizando como prueba de control la oxidación fotoelectroquímica del agua, solo se logra tener hasta un 25% más de fotocorriente en los electrodos de  $\text{TiO}_2$  hidrogenado, lo cual no se observa en los electrodos bicapa.

## Dedicatoria

A ti lector, tu interés por estas páginas mantiene vivo el objetivo de esta investigación. Espero encuentres en ellas el conocimiento que buscabas.

## Agradecimientos

En estas líneas pretendo expresar mi más sincero agradecimiento a todas aquellas personas que durante estos últimos años me han acompañado, amigos, familia y compañeros, que de una u otra forma han contribuido a que esta tesis haya llegado a buen fin. Considero que todo aquel que ha tenido alguna relación conmigo estos últimos años merece mi más sincera gratitud, ya que estoy seguro de que en algún momento han escuchado mis quejas y lamentaciones, alegrías y satisfacciones, o entusiastas explicaciones. Si alguno de ustedes no se encontrara en estas líneas, espero que no se sienta ofendido por ello, puede estar seguro de que responde a uno de mis habituales despistes.

Quisiera expresar mi completa gratitud y más sincero cariño a mis directores de Tesis, los Dres. Guillermo González y Rodrigo Espinoza, por darme la oportunidad de desarrollar esta investigación en sus respectivos grupos de investigación, por integrarme plenamente a sus temáticas y principalmente por darme vía libre para crear. Gracias por hacerme pensar y madurar.

Quisiera agradecer además a la comisión evaluadora de esta tesis doctoral, los Dres. Marcos Flores, Samuel Hevia, Ricardo Schrebler y Tomás Vargas, sus comentarios siempre constructivos me permitieron concluir de mejor manera esta investigación.

A los miembros del laboratorio de luminiscencia, quisiera agradecerles principalmente por su acogida durante estos años y su completa disposición para hacerme sentir uno más en su grupo. Vuestro cariño lo llevaré siempre conmigo.

Durante el desarrollo de esta tesis tuve la posibilidad de realizar una estancia doctoral en el Departamento de Física Aplicada, CINVESTAV Unidad Mérida, México. De esta maravillosa experiencia quisiera agradecer al Dr.

Gerko Oskam la acogida en su grupo de estudio, así como sus certeros aportes para el desarrollo esta investigación. A todos sus miembros, en especial Wendy, Dena Alberto y Renan, agradezco vuestra amistad y la posibilidad de interiorizarme a vuestra cultura. Espero verlos muy pronto.

Quisiera agradecer al laboratorio de superficies por su acogida durante el desarrollo de este doctorado, a sus profesores, estudiantes, investigadores posdoctorado y en especial el taller mecánico, gracias Andrés Espinosa por meterte en mi cabeza y realizar de bocetos muy mal hechos excelentes herramientas funcionales. Prometo devolver todos los sellos y tornillos solicitados.

Al Dr. Luis Ballesteros quisiera agradecer su amistad en estos años, así como también su aporte científico en el ámbito electroquímico.

A mis compañeros de laboratorio y doctorado, en especial a los que han sido parte del Laboratorio de materiales avanzados multifuncionales, LABMAM, gracias por hacer de esta experiencia una gran convivencia. Gracias Darío y Rocío por el gran apoyo entregado en la resurrección del sistema de *sputtering*.

A los amigos de la vida, quisiera agradecerles por el aliento y la compañía en estos años. Gracias por desconectarme cuando era necesario.

A mi familia quisiera agradecer por el apoyo absoluto durante todo este tiempo, gracias por creer en mí. En especial a Isadora, gracias por tu amor incondicional, infinita paciencia y darme la mayor alegría de mi vida.

Finalmente quisiera agradecer a la Comisión Nacional de Investigación Científica y Tecnológica, CONICYT, a la Agencia Mexicana de Cooperación Internacional para el Desarrollo, AMEXCID, y al Núcleo Milenio de Materiales Multifuncionales para la Ciencia Aplicada a Superficies, MULTIMAT, por el financiamiento para el desarrollo de investigación a través de la beca doctoral N°21151515, la beca de estancia en el extranjero y el financiamiento de término de tesis, respectivamente.

## Tabla de contenido

|                         |   |
|-------------------------|---|
| Resumen                 | ii  |
| Dedicatoria             | iii   |
| Agradecimientos         | iv  |
| Tabla de Contenido      | vi  |
| Índice de ilustraciones | xi  |
| Capítulo 1              | Introducción  |
| 16                      |   |
| 1.1                     | Motivación  |
| 16                      |   |
| 1.2                     | Sinopsis  |
| 18                      |   |
| Capítulo 2              | Estado del Arte, Propuesta y Objetivos  |
| 20                      |   |
| 2.1                     | Dióxido de titanio, TiO <sub>2</sub> .  |
| 20                      |   |
| 2.1.1                   | Antecedentes generales  |
|                         | 20  |
| 2.1.2                   | Estructura cristalina del TiO <sub>2</sub> .  |
|                         | 21  |
| 2.1.3                   | El TiO <sub>2</sub> como semiconductor, interacción TiO <sub>2</sub> -luz                                       |
|                         | 23  |
| 2.1.4                   | Principales aplicaciones de la interacción TiO <sub>2</sub> -luz.   |
|                         | 26  |
| 2.2                     | Mejoramiento de las propiedades fotoactivas del TiO <sub>2</sub> mediante la inserción de defectos, autodopaje. |
|                         | 32  |
| 2.3                     | Hidrogenación <i>in-situ</i> mediante <i>Sputtering</i> Reactivo  |
| 37                      |   |
| 2.4                     | Propuesta e Hipótesis:  |
| 39                      |   |

|   |   |    |
|---|---|----|
| 2.5 .....   | Objetivos   |    |
| 41  |   |    |
| 2.5.1 Objetivo Principal: .....   |   | 41 |
| 2.5.2 Objetivos Específicos: .....  |   | 41 |
| Capítulo 3.....   | Métodos Experimentales para el crecimiento y<br>caracterización de los electrodos de TiO <sub>2</sub> ..... | 42 |
| 3.1 .....   | Crecimiento de una película delgada   | 42 |
| 3.1.1 Llegada de los átomos a la superficie,<br>adsorción/desorción: .....                  |   | 43 |
| 3.1.2 Difusión superficial: .....   |   | 43 |
| 3.1.3 Nucleación: .....   |   | 44 |
| 3.1.4 Desarrollo de la Microestructura en el crecimiento de la<br>película.....             |   | 46 |
| 3.2 .....   | Pulverización Catódica, <i>Sputtering</i>   | 49 |
| 3.2.1 Tipo de descarga, <i>Diode Sputtering</i> v/s <i>Magnetron<br/>Sputtering</i> : ..... |   | 51 |
| 3.2.2 <i>Sputtering</i> reactivo: .....   |   | 52 |
| 3.2.3 Optimización del proceso de <i>Sputtering</i> reactivo: .....                         |   | 56 |
| 3.2.4 Ventajas de la técnica de <i>sputtering</i> .....                                     |   | 58 |
| 3.3 .....   | Técnicas de caracterización estructurales y morfológicas.   | 59 |
| 3.3.1 Difracción de rayos X: .....  |   | 59 |
| 3.3.2 Espectroscopia Raman: .....   |   | 62 |
| 3.3.3 Espectroscopia de absorción óptica en el rango UV/Vis: .....                          |   | 65 |

|   |   |
|---|---|
| 3.3.4 Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X,<br><i>XPS</i> : 67   |   |
| 3.3.5 Microscopía de barrido de electrones de emisión de<br>campo, <i>FE-SEM</i> : .....  | 69  |
| 3.4 .....   | Caracterización fotoelectroquímica<br>70                          |
| 3.4.1 Fotelectrólisis del agua: .....   | 71  |
| 3.4.2 Eficiencia de conversión fotón-corriente, <i>IPCE</i> : .....   | 72  |
| 3.5 Descripción del sistema de <i>Sputtering</i> reactivo a utilizar.....   | 74  |
| Capítulo 4.....   | Resultados<br>77  |
| 4.1 .....   | Control de la estequiometría en el proceso reactivo<br>77         |
| 4.1.1 Introducción .....  | 77  |
| 4.1.2 Metodología: .....  | 78  |
| 4.1.3 Caracterización estructural: .....  | 82  |
| 4.1.4. Caracterización morfológica: .....   | 89  |
| 4.1.5. Conclusiones sección 4.1: .....  | 94  |
| Finalmente, la obtención de $Ti_2O_3$ resulta de gran importancia para<br>el desarrollo de esta tesis, debido a que será el subóxido utilizado<br>para generar la capa defectuosa sobre el $TiO_2$ , como primera vía<br>para la formación de defectos en este material. .... | 94  |
| 4.2 .....   | Generación de electrodos $TiO_2$ -anatasa y $TiO_2/Ti_2O_3$<br>95 |
| 4.2.1. Introducción .....   | 95  |
| 4.2.2 Fabricación de electrodos de $TiO_2$ en fase anatasa .....  | 95  |
| 4.2.3 Fabricación electrodos bicapa $TiO_2/Ti_2O_3$ .....   | 99  |



|  |     |
|--|-----|
| 4.2.4 Caracterización fotoelectroquímica.....  | 108 |
| 4.2.5 Conclusiones sección 4.2: .....  | 110 |
| 4.3 ..... Modificación estructural del TiO <sub>2</sub> mediante la adición de hidrógeno como segundo gas reactivo ..... | 111 |
| 4.3.1 Introducción .....   | 111 |
| 4.3.2 Metodología para fabricación de electrodos H:TiO <sub>2</sub> :.....   | 111 |
| 4.3.3 Caracterización estructural: .....   | 112 |
| 4.3.4 Caracterización morfológica: .....   | 125 |
| 4.3.5 Caracterización Fotoelectroquímica .....   | 126 |
| 4.3.6. Conclusiones sección 4.3: .....   | 130 |
| Capítulo 5. Discusión .....  | 132 |
| 5.1 ..... Control de la atmósfera reactiva:  | 132 |
| 5.2 .....Generación de defectos por deficiencia de oxígeno:  | 133 |
| 5.3 ..... Generación de defectos por hidrogenación " <i>in-situ</i> ":   | 135 |
| Capítulo 6 Conclusiones finales.....   | 138 |
| Bibliografía .....   | 140 |
| Anexo I: Difracción de rayos X y textura. ....   | 151 |
| I.I Estudio de la textura por XRD. ....  | 151 |
| Anexo II: Cálculo espesores Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub> por elipsometría .....  | 154 |
| Anexo III. Formación de rutilo a mayores %H <sub>2</sub> .....   | 156 |
| III.I: Difractograma: .....  | 156 |
| III.II. Espectros Raman y de absorción:.....   | 156 |
| Anexo IV: Producción científica .....  | 158 |

|  |                    |     |
|--|--------------------|-----|
| IV.I.....                                      | Publicaciones (1): |     |
| 158  |                    |     |
| IV.II Participación en conferencias (6): ..... |                    | 158 |
| IV.III Otros: .....                            |                    | 160 |

## Índice de ilustraciones

|  |    |
|--|----|
| <i>Figura 1. Estructura cristalina de los diversos polimorfos del TiO<sub>2</sub>: (a) anatasa, (b) rutilo, (c) brookita y (d) TiO<sub>2</sub>-B. Imagen extraída de ref. [10].</i>  | 21 |
| <i>Figura 2. Construcción de la estructura de bandas a partir del solapamiento de orbitales en una celda de TiO<sub>2</sub>. [16]</i>  | 23 |
| <i>Figura 3. Representación de las bandas de energía del TiO<sub>2</sub>, a) En la condición de cero absoluto, b) Generación de portadores de carga mediante fotoexcitación [17].</i>  | 24 |
| <i>Figura 4. Mecanismo de fotoexcitación del TiO<sub>2</sub> y catalización de procesos reductores/oxidativos mediados por el excitón e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup>.</i>   | 26 |
| <i>Figura 5. Test antibacterial para la eliminación de colonias E. Coli con nanopartículas de TiO<sub>2</sub> fase anatasa en condiciones de iluminación UV y en oscuridad [20].</i>   | 27 |
| <i>Figura 6. Recubrimiento autolimpiante basado en nanopartículas de TiO<sub>2</sub> depositado sobre una fachada formada por bloques de mortero [23].</i>   | 28 |
| <i>Figura 7. Izquierda, Foto-reactor del tipo CPC (captadores cilindro-parabólicos) para el tratamiento de aguas mediante fotocatalisis heterogénea (Fuente, plataforma solar de Almería) [25]. Derecha, Filtro de aire fotocatalítico basado en TiO<sub>2</sub>, Air Oasis 5000PRO [26].</i>  | 29 |
| <i>Figura 8. Ventanas solares de celdas DSSC, École Polytechnique Federale de Lausanne, [28].</i>  | 30 |
| <i>Figura 9. Esquema de funcionamiento de una celda fotoelectroquímica basada en TiO<sub>2</sub> para la descomposición de la molécula de agua "water splitting".</i>  | 31 |
| <i>Figura 10. Primera aproximación de TiO<sub>2</sub> hidrogenado [36]. A) Modelo estadístico de la generación de las bandas en el TiO<sub>2</sub> negro. B) imagen del TiO<sub>2</sub> antes (izq.) y después (der.) del proceso de hidrogenación. C) Espectro XPS de la banda de Valencia. D) Degradación fotocatalítica del azul de metileno. E) Espectro XPS de la señal O1s. F) Espectro de Reflectancia difusa. E) Espectro Raman. Resultados extraídos de la Ref. [36].</i>   | 33 |
| <i>Figura 11. Demostración de la capa defectuosa de Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sobre la superficie de TiO<sub>2</sub>. a) Imagen de resolución atómica STEM-HAADF (High-Angle Annular Dark-Field Scanning Transmission Electron Microscopy) de un nanocrystal de TiO<sub>2</sub> en fase rutilo observada desde la dirección cristalina (001). b) Magnificación del área marcada por el rectángulo amarillo en a) y comparada con la estructura corindón del Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. c) estructura cristalina del Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de tipo corindón. Imágenes extraídas de referencia [53].</i> | 35 |
| <i>Figura 12. Etapas de crecimiento de una película delgada mediante técnicas de depósito físico en fase vapor (PVD).</i>  | 42 |
| <i>Figura 13. Mecanismos de nucleación de películas delgadas</i>   | 45 |

|   |    |
|---|----|
| <i>Figura 14. Modelo MD de zonas de crecimiento de películas delgadas en función a la razón de temperaturas <math>T/T_{fus}</math> [59].</i>  | 46 |
| <i>Figura 15. Modelo de zonas propuesto por Thornton [60].</i>  | 48 |
| <i>Figura 16. Esquema del proceso de bombardeo en un sistema de Sputtering convencional (Diode Sputtering).</i>   | 50 |
| <i>Figura 17. Diferencia entre Configuración de los electrodos del tipo Diodo planar (izquierda) y Magnetron (derecha).</i>   | 52 |
| <i>Figura 18. Comparación entre el proceso de sputtering convencional (izq.) con el proceso de sputtering reactivo (der.).</i>  | 53 |
| <i>Figura 19 Curva de relación entre la presión total del sistema de sputtering en función al flujo de gas reactivo inyectado, conocida también como Histéresis del proceso reactivo [61].</i>  | 54 |
| <i>Figura 20. Geometrías de detección de rayos X de un difractómetro, a) Bragg-Brentano. b) Incidencia rasante [68]</i>   | 61 |
| <i>Figura 21. Difractogramas de los tres polimorfos más comunes del <math>TiO_2</math>. (a) anatasa (JCPDS 21-1272), (b) rutilo (JCPDS 21-1276) y brookita (JCPDS 29-1360). Imagen extraída de ref [69].</i>  | 62 |
| <i>Figura 22. a) Representación esquemática del efecto Raman. Figura obtenida de Ref. [61]. b) Ejemplo de espectro Raman generado por señales de mayor frecuencia (anti-stokes) y de menor frecuencia (stokes).</i>   | 63 |
| <i>Figura 23. Espectros Raman característicos de los tres polimorfos más comunes del <math>TiO_2</math>: anatasa, rutilo y brookita. Espectros obtenidos de nanopartículas de fases puras generadas por síntesis hidrotermal (grupo de nanomateriales CINVESTAV, Mérida).</i> | 64 |
| <i>Figura 24. A) Espectro de absorción característico de un semiconductor con transición electrónica cercana a 400 nm. B) Cálculo de la brecha de energía mediante el modelo de Tauc.</i>   | 67 |
| <i>Figura 25. Espectros XPS de alta resolución de las señales A) <math>O1s</math> [76] y B) <math>Ti2p</math> [77] correspondientes a <math>TiO_2</math> modificado.</i>  | 68 |
| <i>Figura 26. Esquema de una celda electroquímica de tres electrodos</i>  | 71 |
| <i>Figura 27. Espectro de acción (IPCE) idealizado para la representación de un electrodo.</i>  | 73 |
| <i>Figura 28. Sistema de Sputtering reactivo utilizado en la tesis. 28.1) imagen de la cámara de vacío del sistema INTERCOVAMEX V3. 28.2) Imagen interior de la cámara.</i>   | 75 |
| <i>Figura 28. Curva genérica del comportamiento del consumo de oxígeno en el proceso reactivo en función al flujo de oxígeno presente en la cámara.</i>   | 79 |
| <i>Figura 29. Comportamiento de la corriente y el potencial necesarios para la generación del plasma a 150W relacionado con los distintos porcentajes de oxígeno utilizados para el crecimiento de las películas.</i>   | 81 |

|  |            |
|--|------------|
| <i>Figura 30. Difractogramas de los recubrimientos utilizados para realizar la curva genérica. Las indexaciones fueron realizadas en función a los patrones característicos de cada estructura (JCPDS). .....</i>  | <i>83</i>  |
| <i>Figura 31. Espectro vibracional correspondiente al crecimiento de la zona Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. .....</i>  | <i>86</i>  |
| <i>Figura 32. Espectros Raman de las muestras de TiO<sub>2</sub>. Izq. Espectro Raman completo. Der. Espectro de alta resolución en el rango 350-675 cm<sup>-1</sup>. .....</i>  | <i>87</i>  |
| <i>Figura 33. Imagen FE-SEM correspondiente al recubrimiento S1 de la zona plateada (α-Ti). Derecha. Vista superior. Izquierda, Sección transversal. ....</i>  | <i>89</i>  |
| <i>Figura 34. Micrografías FE-SEM correspondientes a los crecimientos de las muestras S2-S4 correspondientes a la zona dorada. Las imágenes de la izquierda presentan la vista superior de los recubrimientos. La imagen de la derecha presenta la sección transversal. ....</i>   | <i>91</i>  |
| <i>Figura 35. Imágenes FE-SEM del recubrimiento de Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Izquierda, vista superior. Derecha, sección transversal. ....</i>  | <i>92</i>  |
| <i>Figura 36. Imágenes FE-SEM de vista superior y sección transversal para los recubrimientos TiO<sub>2</sub> S6 y S7. ....</i>  | <i>93</i>  |
| <i>Figura 37. Difractograma obtenido para el crecimiento de TiO<sub>2</sub> sobre ITO. Los planos de difracción señalados con "*" pertenecen al sustrato. ....</i>   | <i>97</i>  |
| <i>Figura 38. Espectro vibracional Raman obtenido para el electrodo de TiO<sub>2</sub> sobre ITO. La figura interior presenta un barrido en alta resolución entre 350-700 cm<sup>-1</sup>. ....</i>  | <i>98</i>  |
| <i>Figura 39. Micrografía FE-SEM del electrodo de TiO<sub>2</sub> fase anatasa sobre ITO. ....</i>   | <i>99</i>  |
| <i>Figura 40. Espectros de transmitancia de los electrodos bicapas comparados con el TiO<sub>2</sub> fase anatasa. ....</i>  | <i>100</i> |
| <i>Figura 41. Difractograma del crecimiento TiO<sub>2</sub>/Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10 s obtenido mediante difracción de rayos X de ángulo rasante. Los picos de difracción señalados con "*" pertenecen al sustrato utilizado (ITO). ....</i>   | <i>102</i> |
| <i>Figura 42. Espectro Vibracional Raman del crecimiento TiO<sub>2</sub>/Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10s sobre ITO. ....</i>   | <i>103</i> |
| <i>Figura 43. Descomposición de las señales O1s de alta resolución del espectro XPS de las muestras A)TiO<sub>2</sub>, B)TiO<sub>2</sub>/Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5s y C) TiO<sub>2</sub>/Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10s. ....</i>   | <i>104</i> |
| <i>Figura 44. Descomposición de las señales Ti2p de alta resolución del espectro XPS de las muestras A) TiO<sub>2</sub>, B)TiO<sub>2</sub>/Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5s y C) TiO<sub>2</sub>/Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10s. Las contribuciones señaladas en las figuras corresponden a Ti<sup>4+</sup>(-) y Ti<sup>3+</sup>(-). ....</i> | <i>105</i> |
| <i>Figura 45. Imágenes FE-SEM electrodos A)TiO<sub>2</sub>, B)TiO<sub>2</sub>/Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5s y C) TiO<sub>2</sub>/Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10s. ....</i>  | <i>107</i> |
| <i>Figura 46. Perfiles potenciodinámicos j/E para los electrodosTiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub>/Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10 s en condiciones de oscuridad (línea segmentada) e iluminación (línea continua). ....</i>   | <i>109</i> |
| <i>Figura 47. Imágenes del electrodo TiO<sub>2</sub>/Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10s antes y después de la caracterización electroquímica. ....</i>  | <i>110</i> |

|  |     |
|--|-----|
| Figura 48. Difractogramas obtenidos de los electrodos de H:TiO <sub>2</sub> a distintas concentraciones de hidrógeno comparadas con la de TiO <sub>2</sub> , todas con fase anatasa. Los picos de difracción señalados con "*" pertenecen al sustrato (ITO). .....                               | 112 |
| Figura 49. Espectros Raman de los distintos crecimientos de H:TiO <sub>2</sub> , comparados con un crecimiento de anatasa. ....  | 114 |
| Figura 50. Sección de alta resolución del espectro vibracional Raman de los crecimientos H:TiO <sub>2</sub> y TiO <sub>2</sub> en el rango 250-750 cm <sup>-1</sup> . ....   | 115 |
| Figura 51. Estructura de la superficie de la anatasa con diferentes planos expuestos: a) TiO <sub>2</sub> [101] y b) TiO <sub>2</sub> {001}. Figura extraída de referencia [114]. ....   | 116 |
| Figura 52. Imágenes Raman de H:TiO <sub>2</sub> 10% de H <sub>2</sub> desarrolladas tomando en cuenta los perfiles de intensidad de los modos vibracionales E <sub>g</sub> (izquierda), B <sub>1g</sub> (centro) e imagen combinatoria de ambas (derecha). ....                                  | 118 |
| Figura 53. Imágenes Raman para el crecimiento de TiO <sub>2</sub> desarrolladas tomando en cuenta los perfiles de intensidad de los modos vibracionales E <sub>g</sub> (izquierda), B <sub>1g</sub> (centro) e imagen combinatoria de ambas (derecha). ....                                      | 119 |
| Figura 54. Espectros de absorbancia UV/Vis de los recubrimientos de TiO <sub>2</sub> y H:TiO <sub>2</sub> con distintas concentraciones de H <sub>2</sub> en la atmósfera reactiva. ....   | 120 |
| Figura 55. Cálculo de la brecha de energía mediante la relación de Tauc para los electrodos H:TiO <sub>2</sub> en comparación con el electrodo TiO <sub>2</sub> . BE representa el valor de la brecha de energía obtenida para cada uno de los electrodos. ....                                  | 121 |
| Figura 56. Izq. Espectros de absorción de nanocristales de anatasa con distinta cara cristalina cristalina predominante {001} 40%, {101} 76% y {010} 56%. Der. Cálculo teórico de los niveles de energía de para nanocristales de anatasa con distinta cara cristalina predominante. [116]. .... | 122 |
| Figura 57. Espectros de alta resolución del orbital Ti2p para los electrodos A) TiO <sub>2</sub> , B) H:TiO <sub>2</sub> 5s y C) H:TiO <sub>2</sub> 10s. ....  | 122 |
| Figura 58. Espectros de alta resolución del orbital Ti2p para los electrodos A) TiO <sub>2</sub> , B) H:TiO <sub>2</sub> 5s y C) H:TiO <sub>2</sub> 10s. Las contribuciones señaladas en las figuras corresponden a Ti <sup>4+</sup> (-) y Ti <sup>3+</sup> (-). ....                            | 124 |
| Figura 59. Micrografías FE-SEM de los electrodos H:TiO <sub>2</sub> 5% y 10%. Círculos en verde indican morfología de estructuras laminares. Círculos azules indican morfología de grano columnar. ....  | 125 |
| Figura 60. Perfiles potenciodinámicos en condiciones oscuridad (línea segmentada) e iluminación (línea continua) TiO <sub>2</sub> , H:TiO <sub>2</sub> 5% y H:TiO <sub>2</sub> 10% . ....  | 127 |
| Figura 61. Sistema para medición del espectro de acción IPCE. A) Celda van de Krol de tres electrodos. B) Lámpara de Xenon 200W. C) Monocromador Cornerstone 260. D) Electrodos potenciostato Autolab PGSTAT12. E) Sistema de control. ....  | 129 |

|   |            |
|---|------------|
| <i>Figura 62. Espectros de acción IPCE de los recubrimientos TiO<sub>2</sub> en fase anatasa (negro) y H:TiO<sub>2</sub> 10% (rojo). A) espectro global de fotoconversión IPCE en el rango 350nm-450nm. B) Zona ampliada del espectro de acción IPCE en el rango 370nm-410nm.....</i> | <i>129</i> |
| <i>Figura 63. Comparación de los difractogramas para muestras representativas a cada una de las zonas de crecimiento de cada subóxido, obtenidos mediante geometría de Bragg-Brentano e incidencia rasante. ....</i>  | <i>151</i> |
| <i>Figura 64. Comparación de los difractogramas para los crecimientos de TiO<sub>2</sub>, obtenidos mediante geometría de Bragg-Brentano e incidencia rasante. ....</i>   | <i>153</i> |
| <i>Figura 65. Esquema de depósito para el cálculo del espesor del recubrimiento bicapa TiO<sub>2</sub> Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, los valores de n representan el índice de refracción de cada uno de los componentes. ....</i>   | <i>154</i> |
| <i>Figura 66. Difractograma obtenido para el electrodo H:TiO<sub>2</sub> 15%. Planos en rojo corresponden a anatasa. Planos en azul corresponden a Rutilo. Los picos marcados con "*" corresponden al sustrato utilizado, ITO.....</i>  | <i>156</i> |
| <i>Figura 67. A) Espectro vibracional Raman del electrodo H:TiO<sub>2</sub> 15%. En Rojo se encuentran los modos vibracionales relacionados a la fase anatasa. En azul los relacionados a la fase rutilo. B) Espectro de absorción del electrodo H:TiO<sub>2</sub> 15%. ....</i>      | <i>157</i> |

## Capítulo 1. Introducción

### 1.1 Motivación

El aumento de la población y la creciente industrialización de la humanidad son factores que han causado un incremento en el consumo mundial de energía, conllevando serios problemas de contaminación ambiental debido a la utilización de combustibles fósiles y producción de desechos no biodegradables. Por ello, el desarrollo de nuevos métodos tanto de remediación ambiental como de producción de energía limpia se ha convertido hoy en día en un desafío importante para la comunidad científica. Existe consenso en que la mejor aproximación para tales problemas es investigar sistemas artificiales que imiten eficientemente la forma como la naturaleza logra tanto el suministro de energía como la conversión de desechos ambientalmente peligrosos. Un ejemplo típico es la fotosíntesis natural, que utiliza la energía solar para convertir el dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) —que ha devenido en un contaminante atmosférico importante— en compuestos químicos para transformarlos en otros necesarios tanto para la vida, crecimiento de organismos y/o para ser utilizados directamente como combustible para el funcionamiento de los mismos.

Desde mediados del siglo pasado ha emergido una fuerte corriente científica en la cual se ha promovido la utilización de semiconductores como la mejor estrategia para la conversión de energía solar, ya sea mediante procesos fotoquímicos para la producción directa de energía libre química, fotovoltaica; o simplemente propiciando reacciones químicas de manera espontánea que involucren indirectamente un gasto energético, como la fotocatalisis heterogénea.

Uno de los semiconductores más utilizados en la actualidad para tales fines es el dióxido de titanio,  $\text{TiO}_2$ , principalmente tras el descubrimiento de la



fotoelectrólisis del agua ("*Electrochemical Photolysis of water at a semiconductor electrode*", *Nature*, 1972) realizada por Fujishima y Honda, en el cual utilizan foto-ánodos de  $\text{TiO}_2$  para la evolución de oxígeno. El  $\text{TiO}_2$  posee propiedades intrínsecas que lo hacen un material atractivo para la formación de dispositivos fotoactivos, lo cual ha promovido una gran cantidad de investigaciones tendientes a mejorar sus propiedades, ya sea aumentando su rango de absorción de luz o modificando la reactividad de su superficie.

La alternativa más reciente que ha emergido para mejorar sus propiedades fotoactivas ha sido la inserción de defectos en la estructura el  $\text{TiO}_2$ , a lo cual se le ha denominado "autodopaje". Los resultados en la mejora de las propiedades fotoactivas del  $\text{TiO}_2$  autodopado resultan de gran interés, sin embargo, aún no se comprende cuál o cuáles son sus efectos directos en las propiedades fotoactivas del  $\text{TiO}_2$  autodopado.

Esta investigación de tesis doctoral busca promover el desarrollo de  $\text{TiO}_2$  autodopado a través de una estrategia diferente. Específicamente, integrando la generación de los defectos durante la formación del material, a través del control de la atmósfera reactiva durante el crecimiento de películas delgadas mediante la técnica de pulverización catódica reactiva. En esta tesis se reportan los resultados obtenidos utilizando dos rutas distintas para la generación de defectos en el  $\text{TiO}_2$ . La primera aproximación utilizada fue la inserción de una capa defectuosa sobre el  $\text{TiO}_2$ , generando un electrodo  $\text{TiO}_2/\text{TiO}_x$ . La segunda aproximación utilizada fue un proceso de hidrogenación *in-situ*, en el cual se utiliza hidrógeno como segundo gas reactivo durante el proceso de crecimiento del  $\text{TiO}_2$ . El acápite siguiente se presenta la estructura de esta tesis.

## 1.2 Sinopsis

Esta tesis doctoral se estructura de la siguiente manera:

En el capítulo 2 se presenta el estado del arte en dos secciones. La primera sección provee una breve descripción del  $\text{TiO}_2$  como material, comentando información bibliográfica selecta sobre las características principales y el rol de este óxido como semiconductor y su actividad fotoquímica -considerando entre otros su obtención, estructuras químicas y fases estables en condiciones normales- así como también las potenciales aplicaciones de esa última. La segunda sección presenta el estado del arte del conocimiento existente sobre  $\text{TiO}_2$  modificado mediante la inserción de defectos, particularmente en aquél conocido como  $\text{TiO}_2$  autodopado. En este capítulo además se incluyen dos secciones dirigidas a comentar la motivación y los objetivos planteados para el desarrollo de esta tesis doctoral, respectivamente.

En el capítulo 3 se presenta la metodología experimental para el desarrollo de esta tesis. Una primera sección aborda el crecimiento de una película delgada por técnicas de depósito físico en fase vapor, específicamente a través de la técnica de pulverización catódica reactiva. En la segunda sección se presenta la técnica de *Sputtering Reactivo*, utilizada en esta tesis para el crecimiento de electrodos de  $\text{TiO}_2$ . Finalmente, las secciones tres y cuatro de este capítulo presentan las técnicas de caracterización estructural, morfológica, electroquímica y fotoelectroquímica de los electrodos de  $\text{TiO}_2$  que se utilizaron en el desarrollo de esta tesis, así como también la manera de identificación de los polimorfos de  $\text{TiO}_2$  en base a dichas técnicas.

En el capítulo 4 se presentan los resultados obtenidos. Una primera sección presenta el formalismo utilizado para el control del proceso de integración de oxígeno dentro de los crecimientos realizados mediante la técnica de *sputtering reactivo*, obteniendo tanto  $\text{TiO}_2$  como diversos subóxidos de titanio. En la segunda sección se presenta la fabricación de electrodos de

TiO<sub>2</sub> en fase cristalina anatasa, así como también los resultados de la primera aproximación utilizada para la inserción de defectos; la cual fue la generación de un sistema bicapa TiO<sub>2</sub>/TiO<sub>x</sub>. La tercera sección de este capítulo presenta los resultados de la segunda aproximación utilizada para la generación de defectos en el TiO<sub>2</sub>, la cual fue un proceso de hidrogenación *in situ* utilizando una atmósfera reactiva constituida por oxígeno e hidrógeno.

Finalmente, en los capítulos 5 y 6 se presentan la discusión y las conclusiones finales obtenidas en esta tesis doctoral.

## Capítulo 2. Estado del Arte, Propuesta y Objetivos

### 2.1 Dióxido de titanio, $\text{TiO}_2$ .

#### 2.1.1 Antecedentes generales.

El dióxido de titanio,  $\text{TiO}_2$ , es un óxido abundante en la corteza terrestre que se compone de titanio (noveno elemento más abundante) y oxígeno, perteneciendo a la familia de los óxidos binarios de metales de transición. En la actualidad, la producción de  $\text{TiO}_2$  excede las 6 millones de toneladas por año, siendo proyectada una producción cercana a los 8 millones de toneladas métricas anuales para el 2022 [1]. El principal aumento en la producción industrial de este óxido se debe a su utilización como pigmento (*Pigment White 6, CI 77891*), en remplazo de óxidos de plomo, para la producción de pinturas blancas, plásticos y papel, lo que representa el 87% del total de su producción. La utilización de este pigmento también ha trascendido a otros sectores como textil, alimentario, farmacéutico y cosmético [1,2].

Gracias a sus propiedades intrínsecas, tales como estabilidad química, bajo costo, biocompatibilidad, alto índice de refracción y la capacidad de absorber luz en el rango ultravioleta (UV) [3], durante las últimas décadas el  $\text{TiO}_2$  ha generado gran atención en el mundo científico, destacando sus aplicaciones como películas antirreflectantes para celdas solares [4], sensores de gases [5], sustituto en huesos y soportes bio-mecánicos de reforzamiento [6], transistores de efecto de campo metal-óxido-semiconductor (*MOSFET, en inglés, Metal oxide semiconductor field emission transistor*) para dispositivos en microelectrónica [7], como catalizador de reacciones de reducción selectiva [8] y aplicaciones foto-inducidas como adsorción de sustancias o conversión hidrofílica [9], algunas de las cuales se explican con detalle a en la siguiente sección de esta tesis.

### 2.1.2 Estructura cristalina del $\text{TiO}_2$ .

El  $\text{TiO}_2$  se encuentra en la naturaleza principalmente formando cuatro polimorfos conocidos como rutilo, anatasa, brookita y  $\text{TiO}_2(\text{B})$ ; los primeros dos polimorfos poseen estructura cristalina tetragonal, en cambio los otros dos poseen estructura ortorrómbica y monoclinica, respectivamente. En la Figura 1 se presentan imágenes de la estructura cristalina de los distintos polimorfos del  $\text{TiO}_2$ .

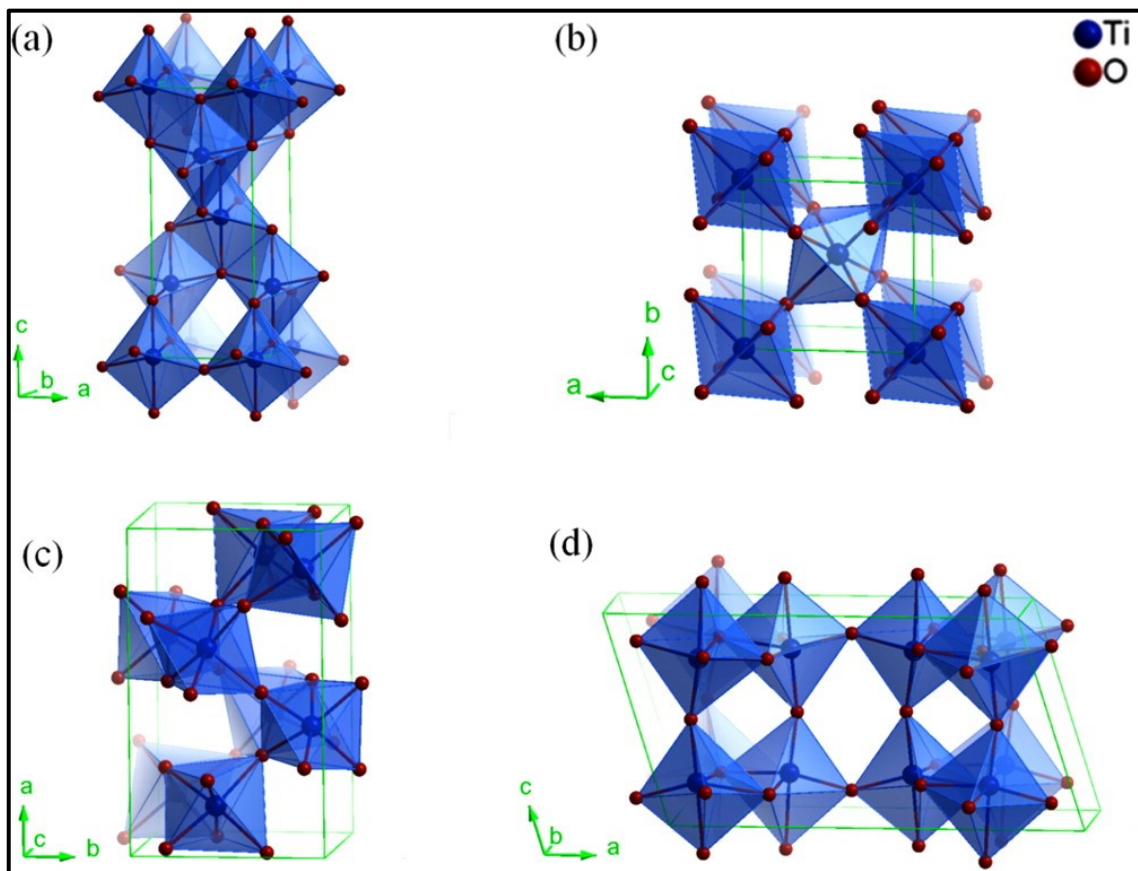


Figura 1. Estructura cristalina de los diversos polimorfos del  $\text{TiO}_2$ : (a) anatasa, (b) rutilo, (c) brookita y (d)  $\text{TiO}_2\text{-B}$ . Imagen extraída de ref. [10].

Como se observa en la Figura 1, los cuatro polimorfos del  $\text{TiO}_2$  presentan una configuración de átomos de titanio rodeados cada uno por 6 átomos de oxígeno formando un octaedro, representados en cada polimorfo con

octaedros azules. Las diferencias en las estructuras cristalinas de cada polimorfo radica a la distorsión de estos octaedros, así como también en la forma en como comparten sus bordes y vértices. En el caso del polimorfo anatasa cada octaedro comparte 4 bordes; así, esta estructura puede ser vista como un ordenamiento en cadena de los octaedros de forma zigzagueante unidos unos a otros a través de bordes compartidos; en el rutilo dos bordes opuestos de cada octaedro se comparten formando una cadena lineal, y cada una de estas cadenas se une a las otras compartiendo átomos de oxígeno de las esquinas del octaedro [11]; en la brookita la cadena de uniones del octaedro se produce en los átomos de oxígeno de las esquinas superior e inferior [12]; finalmente, en el  $\text{TiO}_2(\text{B})$  los octaedros se unen compartiendo vértices y bordes [13]. Los parámetros estructurales característicos de cada uno de los polimorfos del  $\text{TiO}_2$  se exhiben en la Tabla 1.

Tabla 1. Parámetros estructurales de los distintos polimorfos de  $\text{TiO}_2$ .

| Polimorfo                | Estructura cristalina | Grupo espacial | Parámetros de red |       |       |                |
|--------------------------|-----------------------|----------------|-------------------|-------|-------|----------------|
|                          |                       |                | a/nm              | b/nm  | c/nm  | $\beta/^\circ$ |
| Anatasa                  | Tetragonal            | $I4_1/amd$     | 0.379             |       | 0.951 |                |
| Rutilo                   | Tetragonal            | $P4_2/mnm$     | 0.459             |       | 0.296 |                |
| Brookita                 | Ortorrómbica          | $Pbca$         | 0.918             | 0.545 | 0.515 |                |
| $\text{TiO}_2(\text{B})$ | Monoclínica           | $C2/m$         | 1.216             | 0.374 | 0.651 | 107.3          |

Además, se han sintetizado otros dos polimorfos a alta presión, el  $\text{TiO}_2(\text{II})$  con estructura  $\text{PbO}_2$  [14] y el  $\text{TiO}_2(\text{H})$  con estructura Holandita ( $[\text{Ba}(\text{Mn}^{4+}\text{Mn}^{2+})_8\text{O}_{16}]$ ) [15]. Sin embargo, éstas últimas estructuras no serán discutidas debido a que no tienen relevancia para el desarrollo de este trabajo.

### 2.1.3 El TiO<sub>2</sub> como semiconductor, interacción TiO<sub>2</sub>-luz

La característica semiconductor de TiO<sub>2</sub> se deriva de su configuración electrónica. Para este material, el solapamiento de los orbitales atómicos resulta en una configuración de estados deslocalizados próximos entre sí que forman bandas de estados electrónicos permitidos. Los electrones de las capas más internas de los átomos se sitúan en niveles discretos, limitados por curvas de energía potencial, mientras que los electrones más externos se distribuyen en los niveles de energía que forman las bandas de valencia (BV) de menor energía, asociada al nivel 2p de los iones O<sup>2-</sup> y la banda de conducción (BC), de mayor energía, que se encuentra asociada a uno de los desdoblamientos t<sub>2g</sub> del nivel energético 3d del titanio (iones Ti<sup>4+</sup>). En la Figura 2 se presenta el esquema de la construcción de la estructura de bandas de energía en el TiO<sub>2</sub> [16].

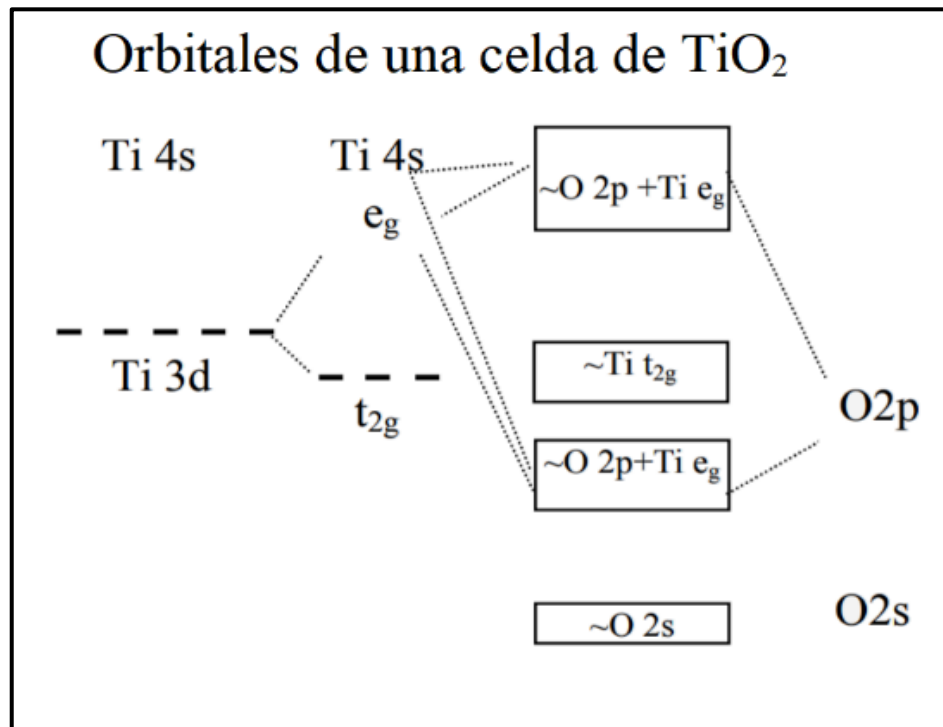


Figura 2. Construcción de la estructura de bandas a partir del solapamiento de orbitales en una celda de TiO<sub>2</sub>. [16]

La banda de conducción se llenará solo cuando electrones de BV adquieran la energía suficiente para alcanzar un estado excitado que les permita superar la barrera energética entre estas bandas, conocida también como brecha de energía prohibida (BE), la cual dependerá intrínsecamente del tipo de polimorfo de  $\text{TiO}_2$  (para el caso del material masivo varía entre 3.0 eV para el polimorfo rutilo y 3.2 eV para el polimorfo anatasa).

Para que un electrón de la BV posea la energía suficiente para migrar hacia la BC resulta necesario proveer al semiconductor de energía –térmica, eléctrica o fotónica– a través de una fuente externa. Un ejemplo de excitación del  $\text{TiO}_2$  es la absorción de fotones de energía ( $h\nu$ ) igual o mayor que BE (fotoexcitación) lo cual promoverá electrones, o portadores de carga negativos ( $e^-$ ), desde su banda de valencia a la banda de conducción, generando portadores de carga positivos, conocido como huecos ( $h^+$ ), en la banda de valencia. Este proceso se representa esquemáticamente en la Figura 3.

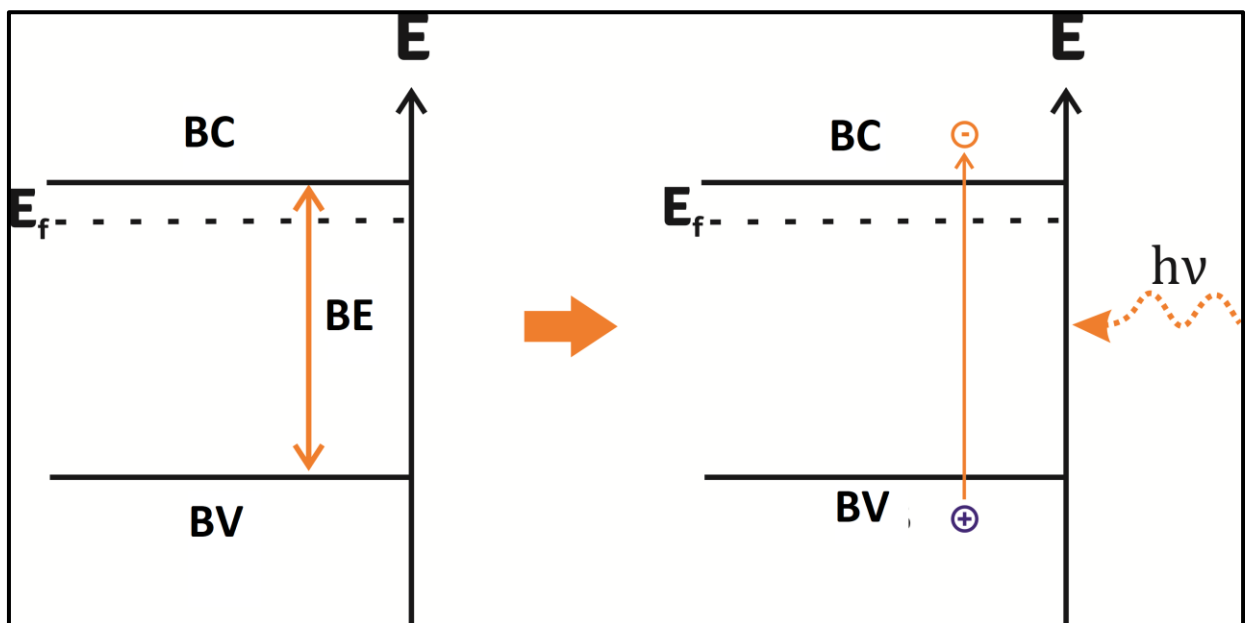


Figura 3. Representación de las bandas de energía del  $\text{TiO}_2$ , a) En la condición de cero absoluto, b) Generación de portadores de carga mediante fotoexcitación [17].



Este par  $e^-/h^+$  generado tras la fotoexcitación, conocido también como excitón, puede recombinarse emitiendo la energía absorbida ya sea como calor (recombinación no radiativa) o luz (emisión radiativa), revirtiendo el sistema a su estado original; o bien, alcanzar la superficie del material semiconductor de manera disociada pudiendo allí producir energía libre química reaccionando con componentes del medio adsorbidos sobre la misma. La energía de los huecos ( $h^+$ ) equivalente a la de la banda de conductividad crea sobre la superficie sitios altamente electronegativos capaces de actuar como oxidantes fuertes. Por otra parte, los electrones foto-inducidos crean sitios de alta energía sobre la superficie del semiconductor que actúan como reductores (dadores de electrones) fuertes.

En otras palabras, los portadores de cargas en la superficie actúan como catalizadores para propiciar nuevas reacciones de óxido-reducción (reacciones REDOX). El electrón, puede actuar como agente reductor, mientras que el hueco, de carga positiva, puede actuar como agente oxidante. Este fenómeno catalítico implica que, el semiconductor excitado al actuar simultáneamente como reductor y como oxidante se regenera, sin participar en la ecuación de reacción neta. Un esquema de lo anterior se encuentra en la Figura 4.

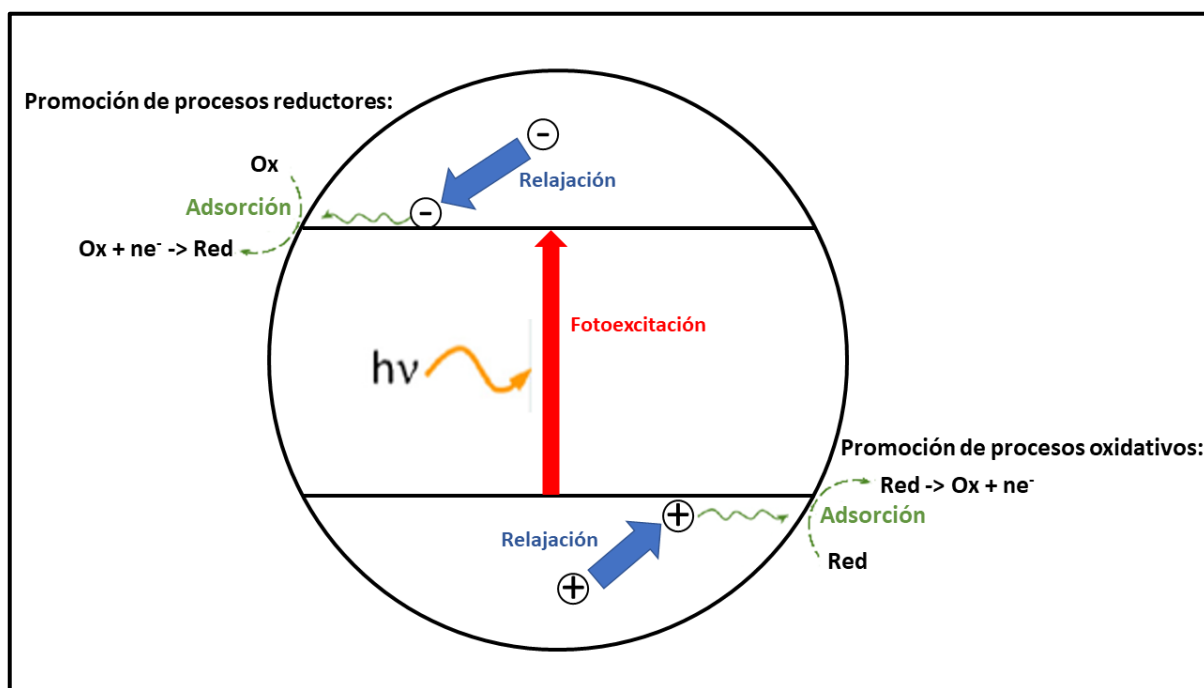


Figura 4. Mecanismo de fotoexcitación del  $\text{TiO}_2$  y catalización de procesos reductores/oxidativos mediados por el excitón  $e^-/h^+$ .

Cabe destacar que, en términos globales, el  $\text{TiO}_2$  es un material que tiene comportamiento de semiconductor extrínseco de tipo N; esto debido a pequeñas desviaciones en su estequiometría producidas comúnmente por un déficit de átomos de oxígeno [18]. Estos defectos en el material generan vacancias aniónicas alrededor de las cuales el déficit de carga negativa se compensa mediante la disminución de la carga positiva de los cationes a su alrededor. Es decir, las desviaciones en la estequiometría forman iones  $\text{Ti}^{3+}$  que actúan como donadores de electrones los que trasladan el nivel de Fermi hacia la banda de conducción [16].

#### 2.1.4 Principales aplicaciones de la interacción $\text{TiO}_2$ -luz.

La generación de especies catalizadoras en la superficie del  $\text{TiO}_2$ , por medio de cargas fotoinducidas, es un eslabón esencial para la conversión de luz en

múltiples aplicaciones, entre las cuales se pueden destacar:

#### 2.1.4.1 Aplicaciones en el área de la salud:

Gracias a su alto nivel de biocompatibilidad, resistencia a la corrosión y sus propiedades antisépticas, los materiales basados en  $\text{TiO}_2$  se utilizan ampliamente para aplicaciones médicas, como implantes ortopédicos, dentales o cánulas cardiovasculares, que requieren de tratamientos asépticos que eviten la proliferación de bacterias u otros bio-contaminantes sobre su superficie. Por otra parte, las especies reactivas que se generan en la superficie del  $\text{TiO}_2$  pueden también actuar como biosensores en la detección de glucosa y otros agentes [19]. En la Figura 5 se presenta una prueba antibacteriana realizada con nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  estimuladas con luz UV.

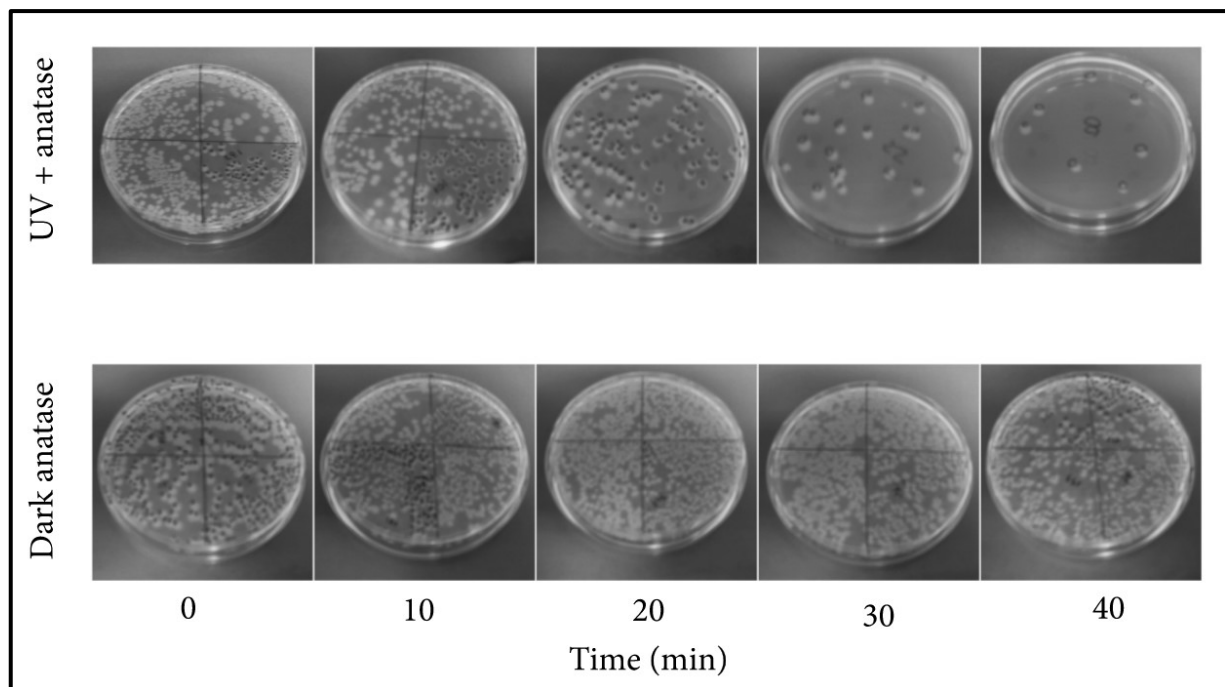


Figura 5. Test antibacteriana para la eliminación de colonias *E. Coli* con nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  fase anatasa en condiciones de iluminación UV y en oscuridad [20].

#### 2.1.4.2 Aplicaciones en construcción:

La activación química asistida por luz del  $\text{TiO}_2$  conlleva tanto un proceso fotocatalítico como a la modificación de la mojabilidad de este material [21]. Esto se ha utilizado para desarrollar pavimentos, cementos y recubrimientos fotoactivos autolimpiantes con propiedades de remediación ambiental; pinturas bactericidas; recubrimientos autolimpiantes [22], como se ilustra en la Figura 6.



Figura 6. Recubrimiento autolimpiante basado en nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  depositado sobre una fachada formada por bloques de mortero [23].

#### 2.1.4.3 Remediación ambiental:

Desde el descubrimiento de la actividad fotocatalítica del  $\text{TiO}_2$  realizado por Fujishima y Honda [24] han sido numerosas las aplicaciones desarrolladas con este material para la remediación ambiental, enfocadas principalmente en la remoción de contaminantes metálicos y orgánicos en agua potable, así como también en dispositivos purificadores de aire. El  $\text{TiO}_2$  en la actualidad es uno de los materiales más utilizados en los procesos de oxidación avanzada, POA's. Uno de los POA's más conocido es la fotocatalisis heterogénea, el cual consiste

en utilizar la fotoexcitación del  $\text{TiO}_2$  para generar radicales hidroxilos en su superficie, los cuales descomponen oxidativamente compuestos orgánicos adheridos a ella. A continuación, en la Figura 7 se ilustran dos ejemplos de este tipo de aplicaciones.

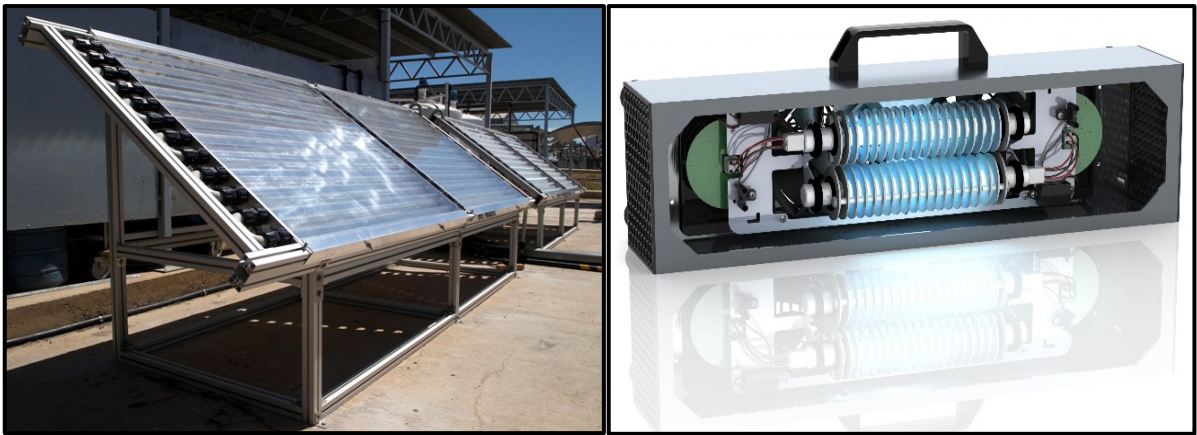


Figura 7. Izquierda, Foto-reactor del tipo CPC (captadores cilindro-parabólicos) para el tratamiento de aguas mediante fotocatalisis heterogénea (Fuente, plataforma solar de Almería) [25]. Derecha, Filtro de aire fotocatalítico basado en  $\text{TiO}_2$ , *Air Oasis 5000PRO* [26].

#### 2.1.4.4 Conversión de energía:

La sensibilización de semiconductores de brecha de energía amplia vía adsorción física o química de colorantes ha emergido como una gran opción para la generación de energía fotovoltaica. En este tipo de celda solar, el colorante es excitado por luz visible y los electrones son inyectados en la banda de conducción del semiconductor de banda ancha, comúnmente  $\text{TiO}_2$ , los cuales son extraídos a un circuito externo, generando corriente eléctrica. Grätzel y colaboradores fueron los primeros en desarrollar este tipo de celdas solares a las cuales se les conocen como celdas solares sensibilizadas por colorantes o celdas *DSSC* por sus siglas en inglés (*Dye sensitized solar cell*) [27]. Si bien la eficiencia de fotoconversión de este tipo de celdas es aún baja presentan gran interés debido a que su fabricación es económica y su

versatilidad permite fabricar desde paneles solares hasta techos o ventanales de uso doméstico con capacidad de convertir energía solar, como se presenta en la Figura 8.

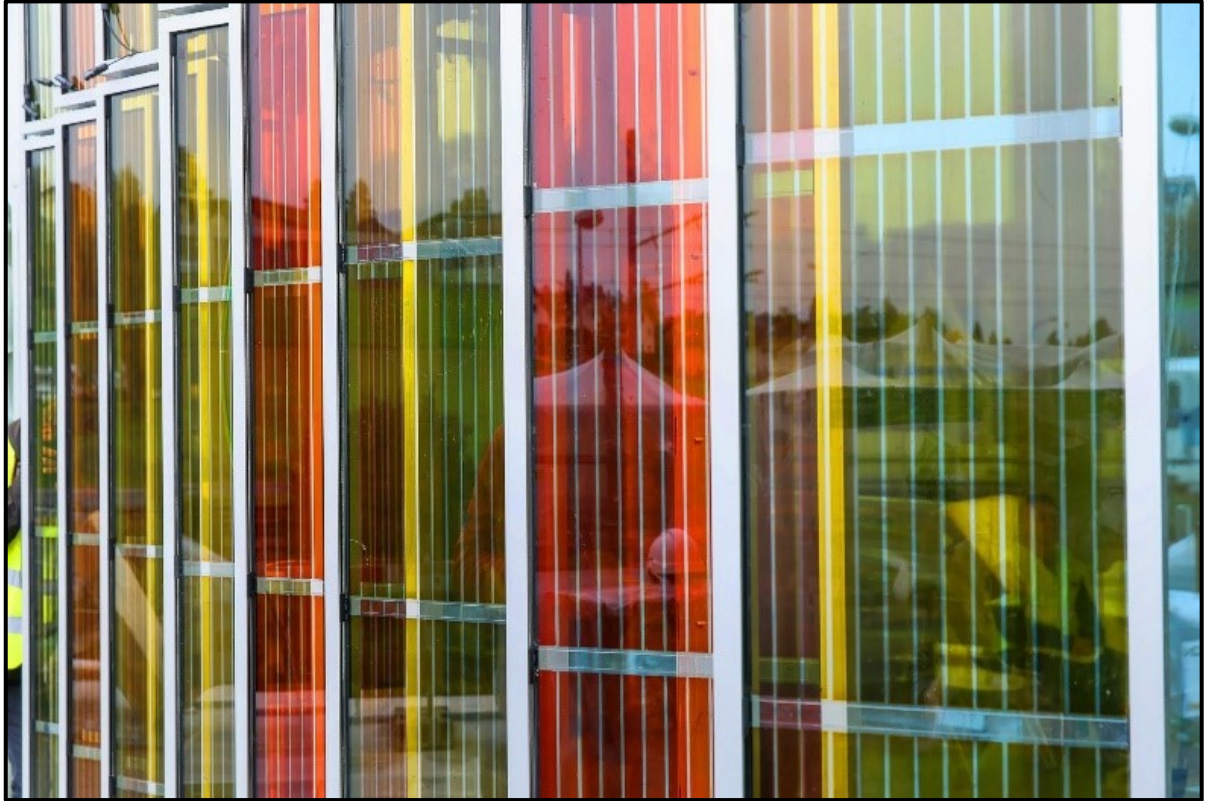


Figura 8. Ventanas solares de celdas *DSSC*, *École Polytechnique Federale de Lausanne*, [28].

Uno de los mayores problemas en la utilización de celdas fotovoltaicas es que la energía producida debe ser utilizada en el momento o bien ser almacenada. Una alternativa a esto son las celdas fotoelectroquímicas, las cuales son capaces de llevar a cabo la conversión de energía solar en energía libre química, que queda almacenada en los enlaces de compuestos estables, denominados combustibles [29]. En este tipo de celdas se llega, a través de reacciones fotoinducidas, a productos finales con un contenido de energía libre mayor que las sustancias iniciales (comúnmente  $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $CO$ ). Los productos finales pueden ser hidrógeno y oxígeno, metanol, metano u otros [30]. La



energía acumulada en estos enlaces puede ser transformada en el momento que se desee en otro tipo de energía, como la eléctrica, a través de celdas de combustión o de otros dispositivos.

La celda fotoelectroquímica más común es la desarrollada para la descomposición de la molécula de agua, proceso conocido como *water splitting*, mediante el cual se divide la molécula del agua en reacciones de evolución de hidrógeno y oxígeno en cada uno de sus electrodos. Comúnmente el  $\text{TiO}_2$  es utilizado dentro del sistema fotoelectroquímico como foto-ánodo para la evolución de oxígeno en esta reacción. La Figura 9 presenta un esquema de una celda fotoelectroquímica utilizada para la descomposición del agua.

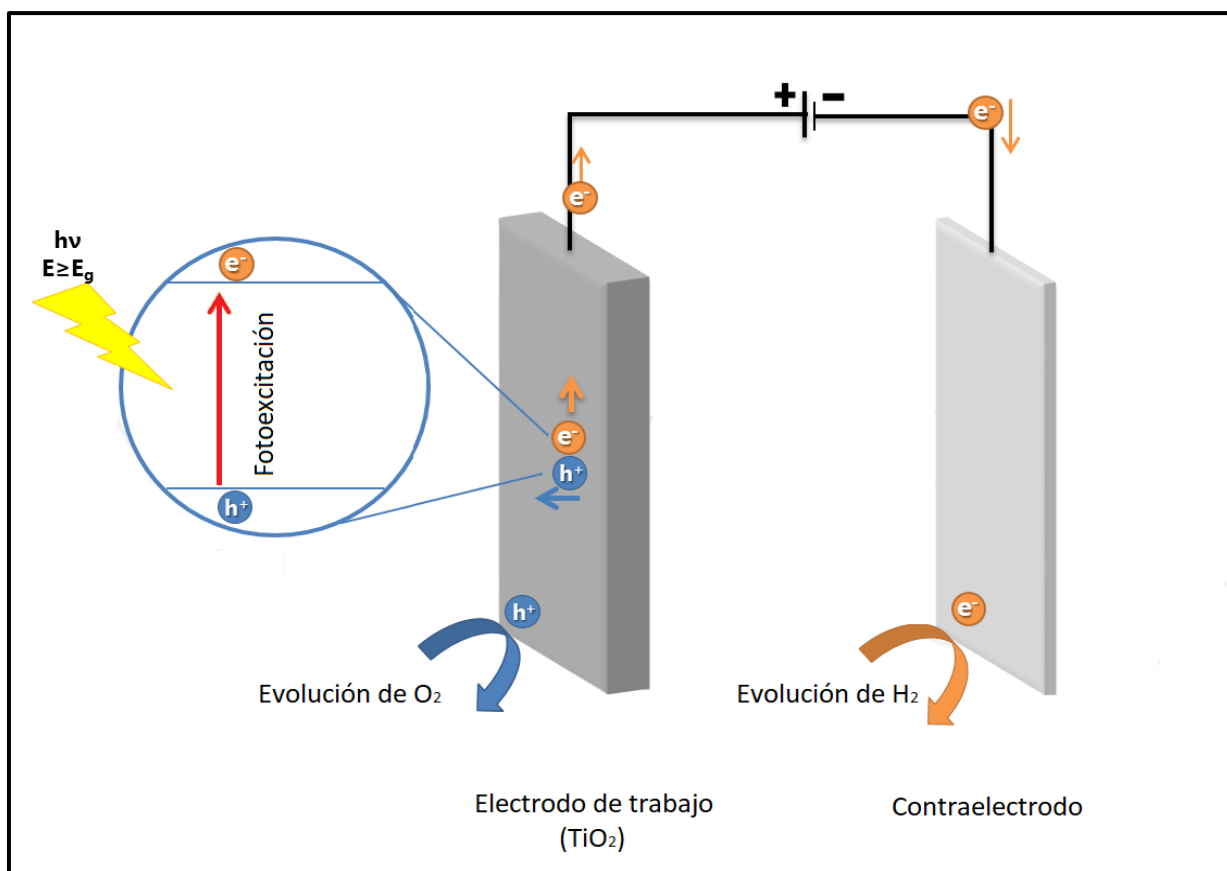


Figura 9. Esquema de funcionamiento de una celda fotoelectroquímica basada en  $\text{TiO}_2$  para la descomposición de la molécula de agua "water splitting".

## 2.2 Mejoramiento de las propiedades fotoactivas del TiO<sub>2</sub> mediante la inserción de defectos, autodopaje.

Durante los últimos años se han realizado diversos estudios para mejorar las propiedades fotoactivas del TiO<sub>2</sub>, predominando la búsqueda de modificaciones que permitan aumentar el rango de absorción de luz del material. En este sentido, con la intención de que el material que pueda absorber luz en el rango visible de la radiación solar las mejores aproximaciones se han realizado mediante el dopaje, obteniendo buenos resultados mediante la inserción de átomos metálicos (dopaje catiónico) - por ejemplo de átomos de hierro [31] o vanadio [32] - o de átomos no metálicos (dopajes aniónicos) como nitrógeno [33], carbón [34] o flúor [35].

A fines de 2011 el grupo de investigación dirigido por Chen y colaboradores [36] propuso una nueva forma de mejorar la propiedades fotoactivas del TiO<sub>2</sub> generando nanocristales compuestos por dos fases, un núcleo cristalino de TiO<sub>2</sub> cubierto por una capa de TiO<sub>x</sub> con un alto grado de desorden. Esta capa desordenada fue producida mediante un proceso de hidrogenación a alta presión de H<sub>2</sub> (20 Bar) a una temperatura de 200°C durante 5 días. En el proceso de hidrogenación se notaron modificaciones en el color de las partículas de TiO<sub>2</sub>, las cuales paulatinamente comenzaron a oscurecerse (ver Figura 10.B), lo que se denominó TiO<sub>2</sub> autodopado o TiO<sub>2</sub> hidrogenado. La adición de estos defectos en la superficie del nanocristal aumentó notoriamente el rango de absorción del TiO<sub>2</sub> llegando incluso hasta la región infrarroja del espectro visible (Figura 10.D). Esto se debería a la generación de estados intermedios en la brecha de energía producidos por la gran cantidad de defectos en el material [36].



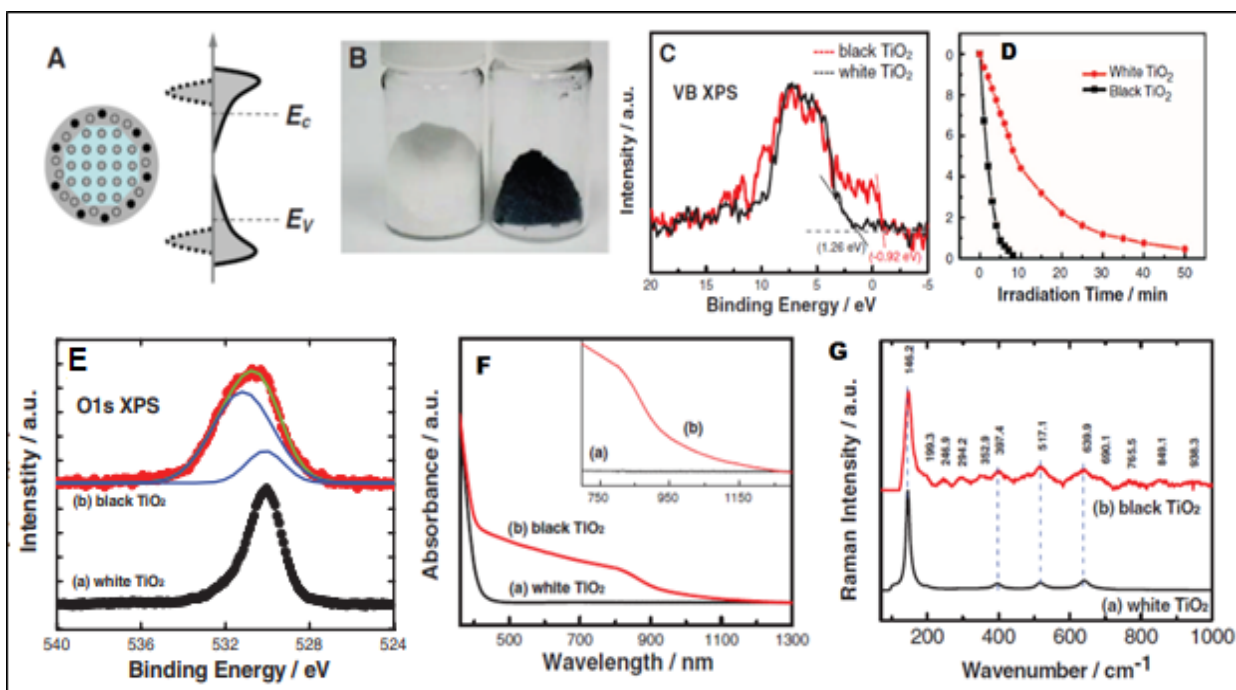


Figura 10. Primera aproximación de  $\text{TiO}_2$  hidrogenado [36]. A) Modelo estadístico de la generación de las bandas en el  $\text{TiO}_2$  negro. B) imagen del  $\text{TiO}_2$  antes (izq.) y después (der.) del proceso de hidrogenación. C) Espectro XPS de la banda de Valencia. D) Degradación fotocatalítica del azul de metileno. E) Espectro XPS de la señal O1s. F) Espectro de Reflectancia difusa. G) Espectro Raman. Resultados extraídos de la Ref. [36].

Es interesante notar que, en el trabajo de Chen [36], los análisis de XPS de la señal  $\text{Ti}2p$  no detectan la presencia de  $\text{Ti}^{3+}$ . Sin embargo, la hidrogenación generó una considerable alteración en la señal O1s, en la cual se puede notar un claro aumento en la contribución correspondiente a la energía de ligadura del enlace Ti-OH (Figura 10.E). También resulta interesante que el espectro XPS en la región de los electrones de la banda de valencia, donde observó un ensanchamiento de la distribución de estados producida probablemente por niveles interbandas situados cercanos al nivel de energía de la BV, los cuales simulan un continuo (Figura 10.A, C y F). Otro aspecto importante destacado por Chen fue la aparición de nuevas contribuciones en el espectro Raman, las que no corresponden a ninguno de los polimorfos del  $\text{TiO}_2$  (Figura 10.G).

Los experimentos fotocatalíticos de los nanocristales de  $\text{TiO}_2$  autodopado se presentan en la Figura 10.D. En una prueba estándar de degradación de la

molécula de azul de metileno obtuvieron la descomposición total del colorante en ocho minutos, muy por debajo respecto a los resultados con  $\text{TiO}_2$  sin modificar, cercano a una hora.

Este descubrimiento generó gran interés en la comunidad científica dedicada a la investigación en nanomateriales a base de  $\text{TiO}_2$ . Recientemente, se han utilizado diversos métodos de síntesis para producir materiales basados en  $\text{TiO}_2$  autodopado de variados tamaños y morfologías con diversos tipos de síntesis de hidrogenación, entre ellos el tratamiento térmico en hidrógeno [18–20], plasma de hidrógeno [21–23]; así como también utilizando otros tipos de síntesis para la generación de deficiencias de oxígeno, tales como reducción química [24–26], oxidación química [27–29], reducción electroquímica [30–32] y ultrasonido [51]. Cada uno de estos métodos determina directamente distintas propiedades y rendimientos de los materiales de  $\text{TiO}_2$ .

Aunque los fotocatalizadores basados en  $\text{TiO}_2$  autodopado han demostrado en general excelentes propiedades ópticas, químicas y electrónicas, aún no es claro un patrón específico de comportamiento. El gran dilema presente en el desarrollo del  $\text{TiO}_2$  autodopado ha sido sin lugar a duda el comprender qué factores son los que influyen directamente en las propiedades fotocatalíticas y fotoelectroquímicas del material. A continuación, se discuten las diversas modificaciones estructurales encontradas en el  $\text{TiO}_2$  autodopado.

- **Capa defectuosa:** Tras los procesos de hidrogenación y reducción química de nanocristales de  $\text{TiO}_2$ , diversos estudios reportan la presencia de una capa superficial desordenada, lo cual viene acompañada siempre de vacancias de oxígeno ( $\text{V}_\text{O}$ 's) y contracciones de la red [36,37]. La más reciente de las aproximaciones propuestas para explicar este fenómeno es un estudio por microscopía de transmisión electrónica en alta resolución (HR-TEM) presentado por Tian y colaboradores durante el 2017 [52,53]. Según estos autores, la modificación tanto del color del

material como de sus propiedades fotoactivas se debe a la formación de un óxido no estequiométrico,  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ , sobre la superficie del  $\text{TiO}_2$ .

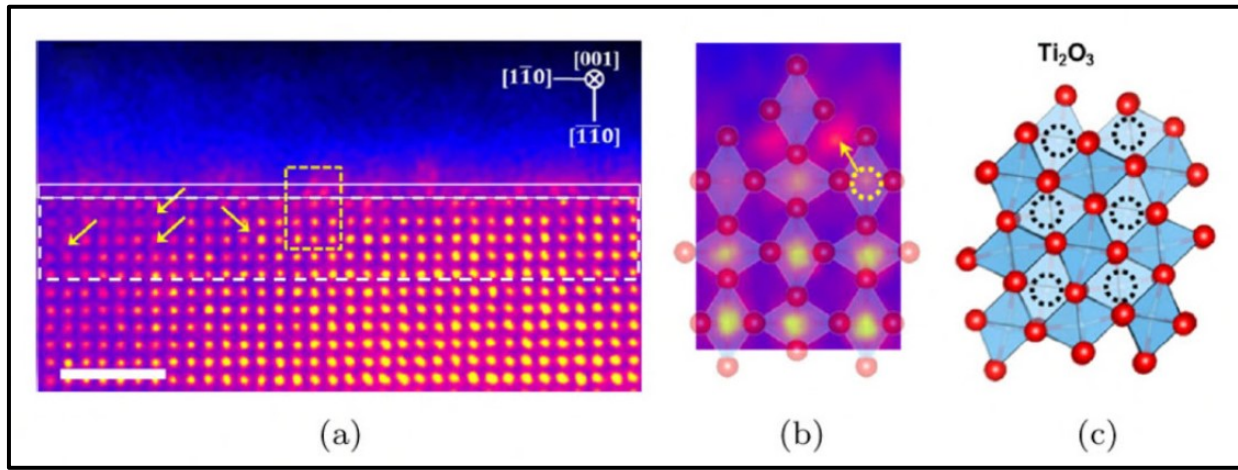


Figura 11. Demostración de la capa defectuosa de  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  sobre la superficie de  $\text{TiO}_2$ . a) Imagen de resolución atómica STEM-HAADF (*High-Angle Annular Dark-Field Scanning Transmission Electron Microscopy*) de un nanocrystal de  $\text{TiO}_2$  en fase rutilo observada desde la dirección cristalina (001). b) Magnificación del área marcada por el rectángulo amarillo en a) y comparada con la estructura corindón del  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ . c) estructura cristalina del  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  de tipo corindón. Imágenes extraídas de referencia [53].

- Presencia de  $\text{Ti}^{3+}$ :** Mediante estudios de resonancia de spin electrónico (ESR) en nanopartículas de anatasa, Liu y colaboradores encontraron la presencia de vacancias de oxígeno y  $\text{Ti}^{3+}$  cuyas concentraciones relativas dependen de la temperatura utilizada en el proceso de hidrogenación. A temperaturas de  $300^\circ\text{C}$ , observan solo la presencia de  $\text{V}_\text{O}$ 's, pero al ir aumentando paulatinamente la temperatura comienza a aparecer  $\text{Ti}^{3+}$ . Por otro lado, Kang y colaboradores [42] generaron nanotubos reducidos químicamente en una solución de  $\text{NaBH}_4$  y también encontraron la presencia de  $\text{Ti}^{3+}$ . Sin embargo esto es aún controversial, por cuanto otros estudios no han confirmado la presencia de  $\text{Ti}^{3+}$  [36,39,40,51].
- Ti-H:** Al hidrogenar microesferas compuestas por nanoalambres de  $\text{TiO}_2$ , Zheng y colaboradores [38] encontraron un hombro de baja energía de ligadura en la señal XPS del Ti 2p, atribuyéndolo al enlace Ti-H. Según

ellos, la presencia de Ti-H disminuye la cantidad de grupos OH en la superficie. Wang y colaboradores [39] también observaron este efecto en la generación de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> negro mediante hidrogenación por plasma.

- **Ti-OH:** Diversas investigaciones advierten la presencia de una contribución en la señal O1s del espectro *XPS* utilizando diversos métodos de hidrogenación [36–38,43,47,51,54]. Chen y colaboradores observan además que la eficiencia fotocatalítica de su sistema aumenta conforme al aumento de esta contribución [36] .
- **Vacancias de Oxígeno (Vo's):** Los reportes existentes indican frecuentemente la presencia de vacancias de oxígeno en tratamientos térmicos de hidrógeno, reducción electroquímica reducción química y oxidación química. Actualmente se cree que estas vacancias de oxígeno son las responsables de la creación de niveles de energía intermedios entre la banda de valencia y la de conducción. Como resultado se produce un aumento en la absorción del TiO<sub>2</sub> hacia la región visible e incluso infrarroja. Estas vacancias de oxígeno pueden ser consideradas como donantes superficiales en la red del TiO<sub>2</sub> que generan además un aumento en la conductividad del material. También se ha reportado que el TiO<sub>2</sub> con deficiencias de oxígeno tiene una alta concentración de portadores de carga de lo cual conlleva a efectos de resonancia plasmónica superficial que mejoran su eficiencia fotocatalítica [39].
- **Alteración del borde de la banda de valencia:** Tanto Chen [36] como Naldoni [37] reportan corrimientos en la banda de valencia tras la hidrogenación del TiO<sub>2</sub>, los cuales son comúnmente observados en el espectro de banda de valencia medido mediante *XPS*.

En la Tabla 2 se presenta un cuadro resumen de las diversas técnicas reportadas para la síntesis de TiO<sub>2</sub> autodopado y los posibles defectos que permitirían explicar su comportamiento.

Tabla 2. Resumen de defectos presentes en función a los distintos métodos de síntesis

| Método de Hidrogenación               | Autor                   | Capa Defectuosa (Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) | Vo's | Ti <sup>3+</sup> | Ti-OH | Ti-H | Cambios VB |
|---------------------------------------|-------------------------|---|------|------------------|-------|------|------------|
| Tratamiento Térmico en H <sub>2</sub> | CHEN 2011 [36]          |   |      |                  |       |      |            |
|                                       | NALDONI 2012 [37]       |   |      |                  |       |      |            |
|                                       | ZHENG 2012 [38]         |   |      |                  |       |      |            |
| Plasma de H <sub>2</sub>              | WANG 2013 [39]          |   |      |                  |       |      |            |
|                                       | TENG 2014 [40]          |   |      |                  |       |      |            |
|                                       | LIU 2015 [41]           |   |      |                  |       |      |            |
| Reducción Química                     | KANG 2013 [42]          |   |      |                  |       |      |            |
|                                       | SINHAMAHPATRA 2015 [43] |   |      |                  |       |      |            |
|                                       | WANG 2013 [39]          |   |      |                  |       |      |            |
| Oxidación Química                     | LIU 2013 [45]           |   |      |                  |       |      |            |
|                                       | GRABSTANOWICZ 2013 [46] |   |      |                  |       |      |            |
|                                       | PEI 2013 [47]           |   |      |                  |       |      |            |
| Reducción electroquímica              | DONG 2014 [48]          |   |      |                  |       |      |            |
|                                       | XU 2013 [49]            |   |      |                  |       |      |            |
|                                       | YAN 2015 [54]           |   |      |                  |       |      |            |
| Ultrasonido                           | FAN 2015 [51]           |   |      |                  |       |      |            |

|                      |                         |            |
|----------------------|-------------------------|------------|
| Defectos encontrados | Defectos no encontrados | No reporta |
|----------------------|-------------------------|------------|

### 2.3 Hidrogenación *in-situ* mediante *Sputtering* Reactivo

La información existente sobre la utilización de hidrógeno para la formación de películas semiconductoras o dieléctricas mediante la técnica de pulverización catódica reactiva es, a nuestro mejor entender, relativamente escasa. Entre los ejemplos existentes al respecto cabe mencionar el crecimiento de películas de óxido de zinc (ZnO) utilizando hidrógeno,

informado por Ran Park y colaboradores [55]. Estos autores introducen hidrógeno en la atmósfera de argón, observando un aumento de portadores de cargas libres y de la conductividad del material. Otro ejemplo es el crecimiento de películas de nitruro de aluminio (AlN) informado por Lee y colaboradores [56], quienes reportan una variación en la orientación preferencial de la estructura cristalina del AlN, la cual iría cambiando desde la orientación (002) a un sistema mixto de orientaciones (100) y (110) con el aumento del hidrógeno.

En el caso del TiO<sub>2</sub>, Musil y colaboradores [57] estudiaron la adición de hidrógeno en la atmósfera reactiva Ar+O<sub>2</sub>, utilizando un blanco de titanio metálico. Así, obtuvieron un aumento en la conductividad del recubrimiento, y mejoras tanto en cristalinidad de la estructura como también las propiedades hidrofílicas del material. Por último, Luciu y colaboradores [58] informaron la generación de recubrimientos de TiO<sub>2</sub> en una atmósfera de Argón e hidrógeno partiendo con un blanco de TiO<sub>2</sub> como material a pulverizar. Así, obtuvieron recubrimientos amorfos en los que pudieron observar una división de los estados  $e_g$  en el espectro *UPS* de la banda de valencia, lo que relacionaron con distorsiones en la estructura del TiO<sub>2</sub> debido a un efecto Jahn-Teller. Luciu y colaboradores atribuyen la presencia de esta distorsión a la existencia de vacancias de oxígeno.

En función a lo anterior, no existen resultados claros en función a la influencia en las propiedades fotoactivas del TiO<sub>2</sub> hidrogenado mediante pulverización catódica reactiva. Por lo cual resulta de gran interés generar conocimiento en función a esto.

## 2.4 Propuesta e Hipótesis:

La complejidad del proceso de fotoconversión de energía ha evitado hasta el momento tener una visión mecanística nítida del mismo. Si bien existen una gran cantidad de experimentos los resultados a menudo no son comparables, toda vez que no existe una metrología adecuada. La eficiencia de los materiales se evalúa generalmente en función a medidas cinéticas interpretadas mediante modelos simples, que no permiten evaluar todas las variables que determinan el comportamiento del fotocatalizador. El avance del conocimiento relacionado con este material está en un estado en el que aún se siguen descubriendo nuevas variables que deben ser investigadas, sobre todo cuando aparecen como una forma eficaz para mejorar el rendimiento de fotoactivo del material. El  $\text{TiO}_2$  autodopado aparece como una innovación que podría, por una parte, generar fotocatalizadores más eficientes y, por otra, introducir nuevas variables cuya comprensión y manejo es importante para el desarrollo de esta disciplina.

Existe consenso en que se trata de reducción química del  $\text{TiO}_2$ , involucrando o no la presencia de hidrógeno, y que cuya actividad proviene de una arquitectura de diversos tipos de defectos en el  $\text{TiO}_2$  cristalino. Sin embargo, se observa que los estudios existentes difieren en la naturaleza y concentración de éstos, así como del papel que juegan en la eficiencia del catalizador. En consideración a lo anterior, para avanzar en este tema se requiere disponer de estudios sistemáticos que permitan correlacionar la naturaleza y la cantidad de defectos existentes en el material amorfo con la eficiencia fotocatalítica del mismo. Así sin necesariamente llegar al mejor material posible se puede contribuir a avanzar en la búsqueda del mismo.

Se han reportado diversas técnicas para la preparación de  $\text{TiO}_2$  autodopado. Sin embargo, a nuestro mejor entender, no existe ningún informe que se mencione la inserción de defectos durante el crecimiento del material,

sin contar con un proceso posterior de reducción de este. Considerando lo anterior, resulta un desafío interesante la búsqueda de estrategias de síntesis que promuevan el desarrollo de estos defectos en el TiO<sub>2</sub> autodopado durante su crecimiento.

En esta tesis nos permitimos sugerir que, mediante la utilización de la técnica de pulverización catódica reactiva será posible preparar series de materiales prediseñados que permitan establecer correlaciones entre la naturaleza del defecto del material y la actividad fotoactiva del mismo, en donde la generación de defectos en el TiO<sub>2</sub> pueda producirse solamente controlando la atmósfera reactiva del proceso, sin necesidad de incluir etapas posteriores que involucren elevadas temperaturas ni altos flujos de hidrógeno.

Las hipótesis centrales de esta investigación son:

- “Establecer un preciso control en la atmósfera reactiva del proceso de Sputtering permitirá modular los defectos presentes en el dióxido de titanio, correlacionándolos así con la eficiencia fotoactiva del material”.
- “Generar las modificaciones en el TiO<sub>2</sub> durante el crecimiento del material, sin la necesidad de tratamientos posteriores, permitirá la fabricación de fotocatalizadores a base de TiO<sub>2</sub> autodopado bajo condiciones abordables, de forma más rápida, reproducible y escalable”.



## 2.5 Objetivos

Para el desarrollo de esta tesis doctoral se proponen los siguientes objetivos:

### 2.5.1 Objetivo Principal:

“Fabricar TiO<sub>2</sub> defectuoso mediante *Sputtering reactivo*, evaluando sus propiedades fotocatalíticas y fotoelectroquímicas.”

### 2.5.2 Objetivos Específicos:

- Controlar los parámetros del proceso de *sputtering* reactivo para generar depósitos cristalinos de TiO<sub>2</sub> en fase preferente anatasa.
- Generar electrodos de TiO<sub>2</sub> autodopado deficientes en oxígeno mediante el control del gas reactivo.
- Generar electrodos de TiO<sub>2</sub> hidrogenado a través de la utilización de dos gases reactivos (H<sub>2</sub> y O<sub>2</sub>) en el proceso de *sputtering*.
- Caracterización fotoelectroquímica de los electrodos basados en TiO<sub>2</sub> autodopado.

## Capítulo 3. Métodos Experimentales para el crecimiento y caracterización de los electrodos de $\text{TiO}_2$

### 3.1 Crecimiento de una película delgada

Una película delgada fabricada mediante métodos de depósito físico en fase vapor (*PVD*, por sus siglas en inglés) presenta propiedades de crecimiento muy diferentes a las de un material en volumen, particularmente cuando el espesor de la película es extremadamente pequeño. Este comportamiento está determinado por los diferentes procesos que tienen lugar en las etapas iniciales del crecimiento de la película, las cuales se presentan en la Figura 12.

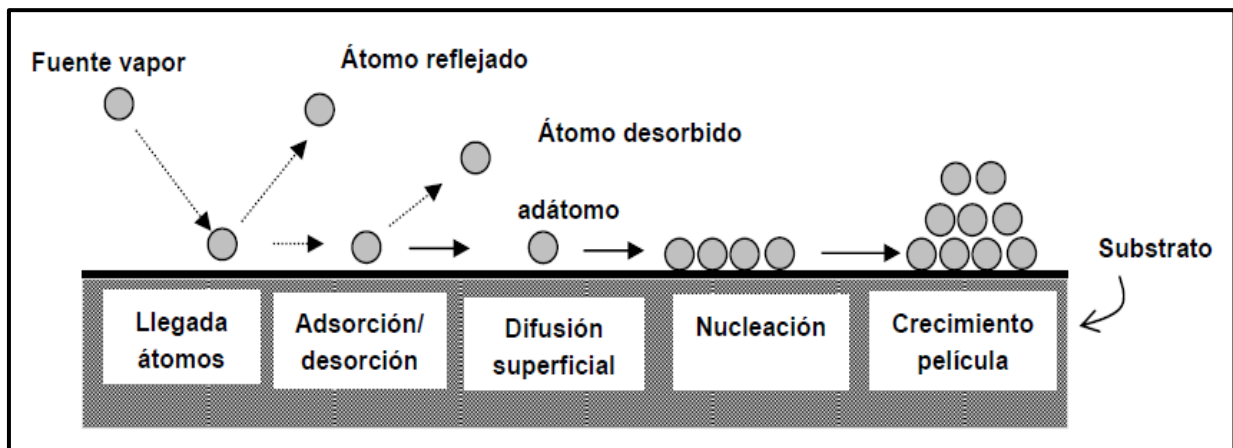


Figura 12. Etapas de crecimiento de una película delgada mediante técnicas de depósito físico en fase vapor (*PVD*).

Como se ilustra en la Figura 12 las etapas del conjunto “vapor-superficie en crecimiento” son las siguientes:

### 3.1.1 Llegada de los átomos a la superficie, adsorción/desorción:

Cuando los átomos de la fase vapor inciden en el sustrato, ocurren una serie de sucesos en función de la energía de los átomos incidentes y del tipo de interacción sustrato/adsorbato. Si se produce una interacción sustrato/adsorbato fuerte, los átomos incidentes ceden energía hasta alcanzar un equilibrio térmico con la superficie, quedando adsorbidos en ella, siendo por esto denominados "adátomos". Al contrario, si se produce una interacción débil o nula los átomos incidentes no se adsorberán siendo reflejados de la superficie.

Los adátomos en la superficie entran en equilibrio térmico con la red del sustrato vibrando con frecuencias similares. En este proceso, los átomos pueden difundir saltando entre posiciones de energía mínima.

### 3.1.2 Difusión superficial:

Los adátomos en la superficie no permanecen en una posición fija, ya sea por la energía cinética residual que aún poseen o bien la de su propio estado de vibración. Mientras mayor sea la energía con la que estos difundan sobre la superficie, mayor será la distancia que puedan recorrer en la superficie.

En el proceso de difusión, los adátomos pueden encontrar una posición en donde la energía con la cual se enlazan a la superficie sea mayor a la energía de difusión que posean, comúnmente escalones o defectos atómicos. En este caso, las partículas quedarán enlazadas a ella, creando así sitios de nucleación.

### 3.1.3 Nucleación:

Los núcleos de crecimiento pueden constituirse ya sea por átomos individuales o por pequeñas agrupaciones de ellos. Los factores principales que controlan la cinética de formación de los núcleos son la naturaleza y el estado de la superficie, así como las energías de adsorción y de cohesión o enlace que exista entre ellos.

En condiciones normales de supersaturación, esto es cuando el flujo de átomos/moléculas incidentes es mayor al reflejado (desorbido), los adátomos tienen tiempo para difundir sobre la superficie alcanzando posiciones de mínima energía potencial, formando así núcleos estables. Existen tres mecanismos básicos de nucleación:

- a) Volmer-Weber:** En este caso la energía de enlace entre los adátomos es mayor que la energía de adsorción, produciéndose la formación de pequeños núcleos. El crecimiento se genera en forma de islas que coalescen para acabar formando una capa continua.
  
- b) Van der Merwe:** En este caso la energía de adsorción de los adátomos es mayor que la de enlace entre ellos. Esto no permitirá que difundan sobre la superficie y los átomos adsorbidos quedarán en las posiciones de llegada. Teniendo una densidad de puntos de adsorción uniformes los núcleos se extenderán uniformemente por la superficie, por lo cual cada capa nucleará de modo bidimensional sobre las anteriores, obteniendo una superficie perfectamente plana.
  
- c) Stranski-Krastanov:** Este modelo es una mezcla de los dos anteriores, en las primeras etapas de nucleación se forma una o

varias monocapas y después continúa el crecimiento en forma de islas.

En la Figura 13 se presentan los modelos de los tres mecanismos de nucleación:

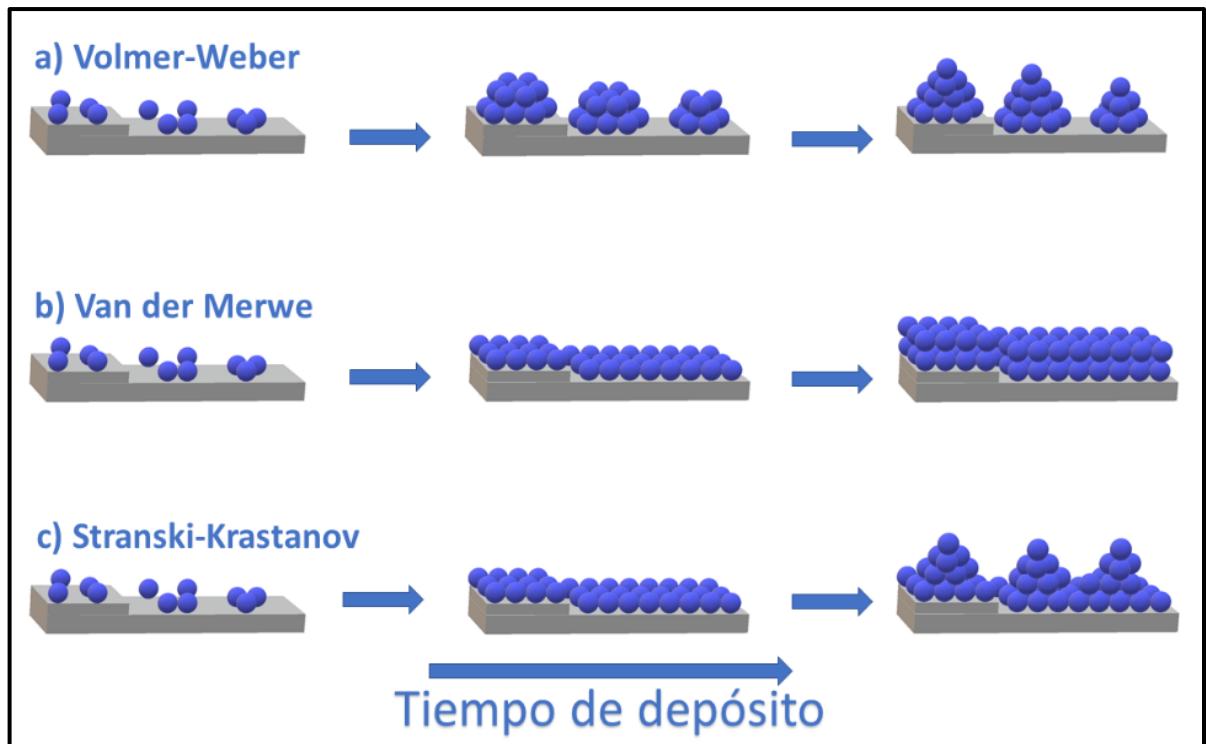


Figura 13. Mecanismos de nucleación de películas delgadas

De los mecanismos existentes, el de Volmer Weber es el que presenta mayor importancia para el desarrollo de esta tesis, este mecanismo es el más frecuente y ocurre cuando la capa y el sustrato están formados por materiales con estructura cristalina distinta.

### 3.1.4 Desarrollo de la Microestructura en el crecimiento de la película

Tras la coalescencia de las islas se comienza a formar una capa continua sobre el substrato, los siguientes adátomos se incorporan a la microestructura de esta nueva superficie mediante procesos de adsorción y difusión. Estos nuevos adátomos pueden presentar otros procesos, como difusión por borde de grano o bien hacia el interior de estos. Estos últimos dos procesos requieren elevadas energías de activación, ocurriendo generalmente cuando el substrato se encuentra a temperaturas elevadas.

Movchan y Demchishin (MD) [59] derivaron, a partir de sus estudios sobre películas delgadas de diferentes metales y óxidos metálicos evaporados, un modelo de estructura de zonas para la estructura interna de las películas delgadas. Este modelo se realizó en función de la razón entre la temperatura de depósito,  $T$ , sobre el substrato y la temperatura de fusión,  $T_{fus}$ , del material depositado. Este modelo se presenta esquemáticamente en la Figura 14.

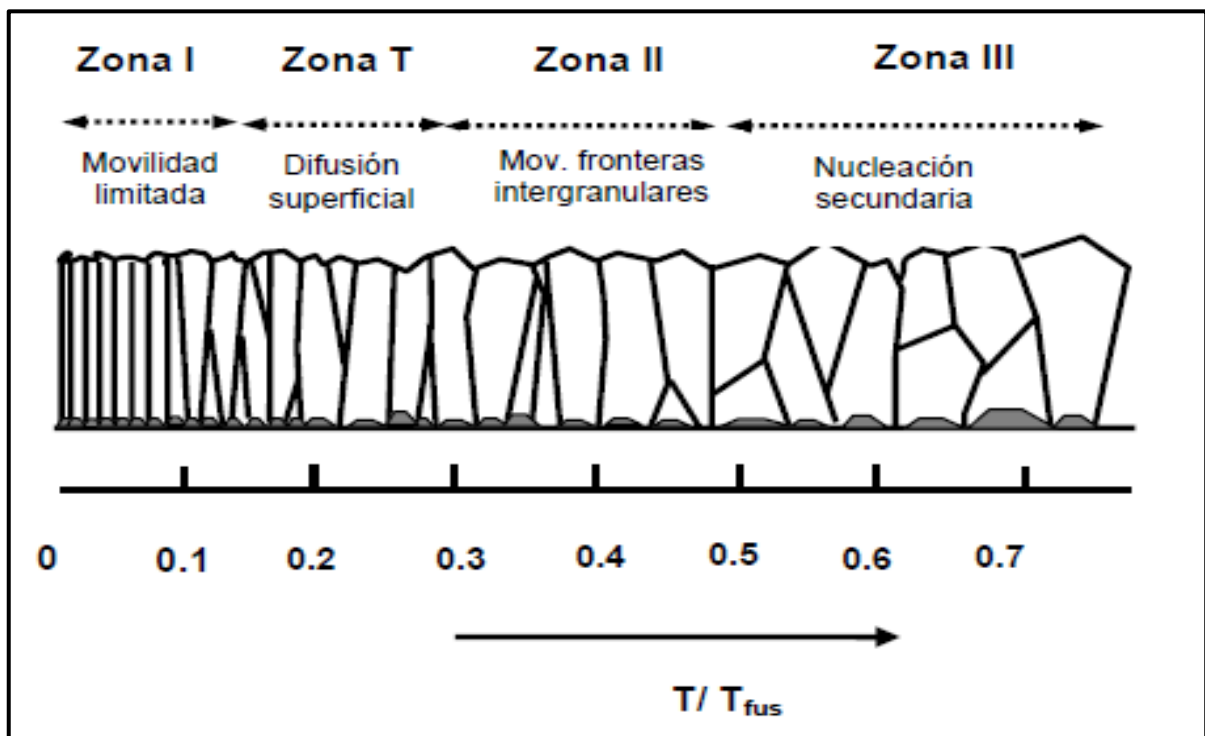


Figura 14. Modelo MD de zonas de crecimiento de películas delgadas en función a la razón de temperaturas  $T/T_{fus}$  [59].

Cada una de las zonas que se presentan en la Figura 14 representa lo siguiente:

- a) Zona I:** Consiste en la formación de una microestructura columnar con amplios bordes entre los granos, los cuales se forman principalmente por efectos de sombreado (debido a incidencia no normal de los adátomos a la superficie) y baja movilidad de los adátomos.
  
- b) Zona T:** En casos de incidencia normal y superficies planas puede existir un cierto grado de difusión superficial. Se generan granos columnares más definidos, con buenas propiedades mecánicas y eléctricas.
  
- c) Zona II:** Esta zona también presenta un crecimiento de microestructura tipo grano columnar, pero esta vez los bordes intergranos son más estrechos y los granos tienen mayor ancho; en esta región, el crecimiento está determinado completamente por la migración a lo largo de las fronteras intergranulares.
  
- d) Zona III:** En este caso la estructura se encuentra dominada por los fenómenos de difusión interna y recristalización; las propiedades de las capas resultantes en esta zona coinciden con las del material masivo, *bulk*.

Thornton extendió este modelo a la técnica de pulverización catódica, donde la presencia de un gas que interactúa con los átomos pulverizados desde el blanco disminuye la energía de llegada de los átomos a la superficie [60]. Así, asumiendo un mecanismo de crecimiento del tipo de Volmer-Weber

y tomando en cuenta la presión utilizada en el proceso de pulverización catódica Thornton define un nuevo modelo de estructuras, el cual se presenta en la Figura 15 .

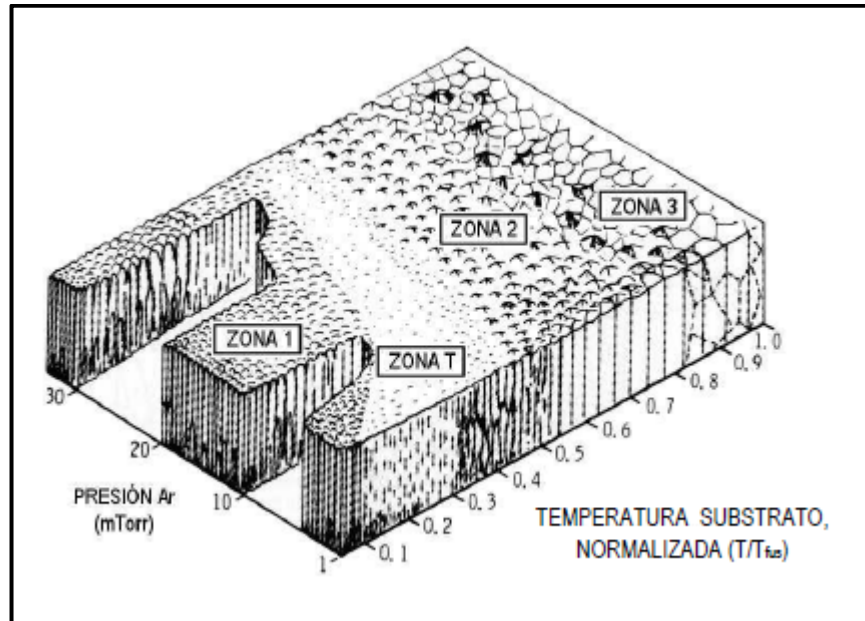


Figura 15. Modelo de zonas propuesto por Thornton [60].

El modelo diseñado por Thornton presenta la misma estructura de zonas que el modelo MD, pero agrega la influencia de la presión existente en el sistema. Es posible observar que a bajas temperaturas de sustrato la presión influye en la morfología de los granos columnares, incrementando su diámetro y perdiendo cristalinidad. Por otro lado, la influencia de la presión disminuye en función al aumento de la temperatura del sustrato, no influyendo prácticamente cuando la razón  $T/T_{fus}$  se aproxima a uno. De ello se concluye que la pérdida de energía de llegada de los átomos a depositar, debido a las colisiones que pudiese tener en el trayecto con los gases presentes, es irrelevante para la morfología de crecimiento de la película a temperaturas elevadas [60].



### 3.2 Pulverización Catódica, *Sputtering*

La pulverización catódica o "*sputtering*" por su nombre en inglés (de aquí en adelante se utilizará el anglicismo "*sputtering*" para referirnos a esta técnica) es una técnica de depósito físico en fase vapor, utilizada para la generación de recubrimientos del tipo película delgada. Se basa en el bombardeo intenso de iones positivos, producidos en una descarga eléctrica en forma de plasma, sobre el material a evaporar (pulverizar). Cuando la energía de estos iones es suficientemente elevada, los átomos de la superficie del cátodo en el cual impactan (comúnmente el material a depositar) son liberados mediante intercambio de momento cinético, pasando a la fase vapor, a esto se le conoce como pulverización del blanco.

Un sistema de *sputtering* convencional consiste esencialmente en un reactor de atmósfera controlada por un gas inerte, comúnmente en bajo vacío, en el cual se encuentran dos electrodos: un electrodo formado por el material a evaporar, también denominado blanco de *sputtering*, que se encuentra conectado - y un ánodo -donde se posiciona el sustrato a recubrir. En la Figura 16 se ilustra esquemáticamente el proceso de bombardeo en un sistema de *sputtering*.

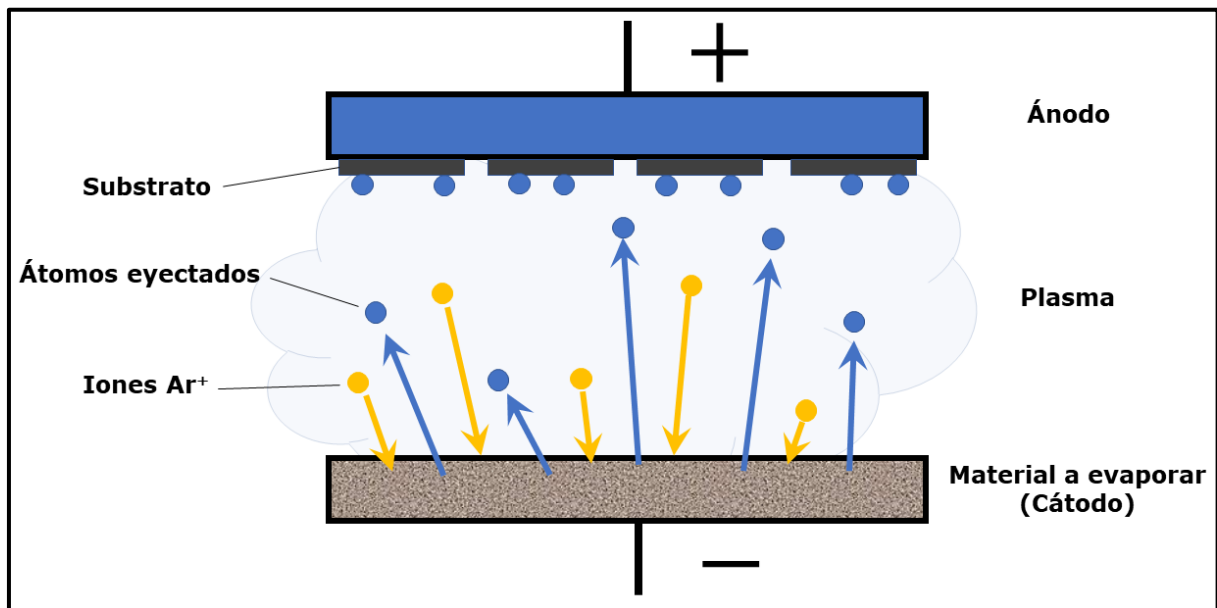


Figura 16. Esquema del proceso de bombardeo en un sistema de *Sputtering* convencional (*Diode Sputtering*).

Tras la descarga eléctrica entre los electrodos el cátodo, conectado al terminal negativo de la fuente de alimentación, está sometido al bombardeo intenso de los iones positivos generados por la descarga, los que son acelerados como consecuencia de la diferencia de potencial aplicada entre los electrodos, liberando así átomos del blanco. El bombardeo de los iones no solo produce la liberación de estas partículas, sino también la emisión de electrones secundarios que son acelerados hacia el plasma. Estos electrones cumplen la función de producir nuevos iones del gas inerte para mantener el plasma (descarga auto-mantenida), mediante procesos de ionización en cascada, compensando así la pérdida de carga en los electrodos y en las paredes del reactor.

Para realizar la descarga comúnmente se utilizan gases de elementos del grupo 18 de la tabla periódica (gases nobles), principalmente porque este tipo de gases aportan iones al procedimiento de pulverización sin intervenir en la reacción misma. De los gases nobles el más utilizado para este propósito es el argón. Ello por cuanto este gas posee una masa atómica, 40 u,

suficientemente elevada para generar una transferencia del momento cinético a los átomos del blanco adecuada y, además, económicamente accesible.

La evolución del *Sputtering* como técnica para el crecimiento de recubrimientos ha llevado al desarrollo de variadas estrategias para optimizar las variables del proceso de crecimiento de la película. Entre ellas cabe mencionar los tipos de descarga utilizadas en el proceso, los cuales se comentan a continuación.

### 3.2.1 Tipo de descarga, *Diode Sputtering* v/s *Magnetron Sputtering*:

La diferencia entre la descarga de arco estándar (*diode sputtering*) y la que se produce mediante el uso de un magnetrón situado en el cátodo (*Magnetron sputtering*) es la presencia de un campo magnético por sobre el material a evaporar, producido por un imán conocido como magnetrón. Este campo magnético afecta la trayectoria de las partículas cargadas, haciendo que giren alrededor de las líneas de campo. En otras palabras, el campo magnético confina los electrones generados aumentando la eficiencia del plasma. En la Figura 17 se presenta un esquema de los distintos tipos de configuraciones de los electrodos en función a la descarga producida.

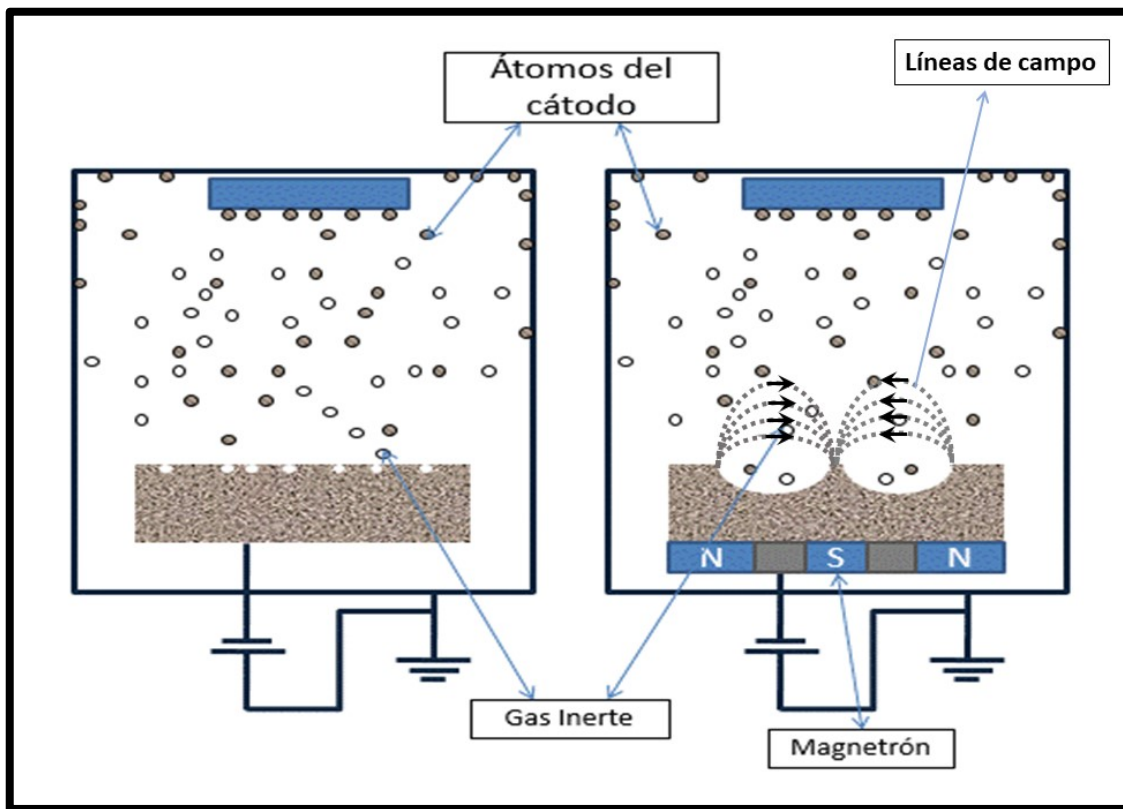


Figura 17. Diferencia entre Configuración de los electrodos del tipo Diodo planar (izquierda) y Magnetron (derecha).

El confinamiento del plasma permite operar en condiciones de presión y potencial bajos. La importancia de utilizar una menor presión para la generación del plasma se relaciona directamente a una menor dispersión por colisiones y una mayor intensidad de iones acelerados hacia el material a evaporar. Estas condiciones producen en conjunto un aumento en la tasa de depósito para la formación del recubrimiento.

### 3.2.2 Sputtering reactivo:

Si el gas utilizado para la ionización del plasma es inerte, este no inducirá ninguna reacción química con el material del blanco a pulverizar, por lo cual la composición de la película resultante solo dependerá del material del blanco. En cambio, cuando se inyecta un segundo gas a la atmósfera utilizada en el proceso de crecimiento de la película, el cual pueda reaccionar químicamente

con el material del blanco, existe la posibilidad de generar un nuevo compuesto, esto se conoce como pulverización catódica reactiva o *Sputtering* Reactivo. Un esquema de lo anterior se presenta en la Figura 18.

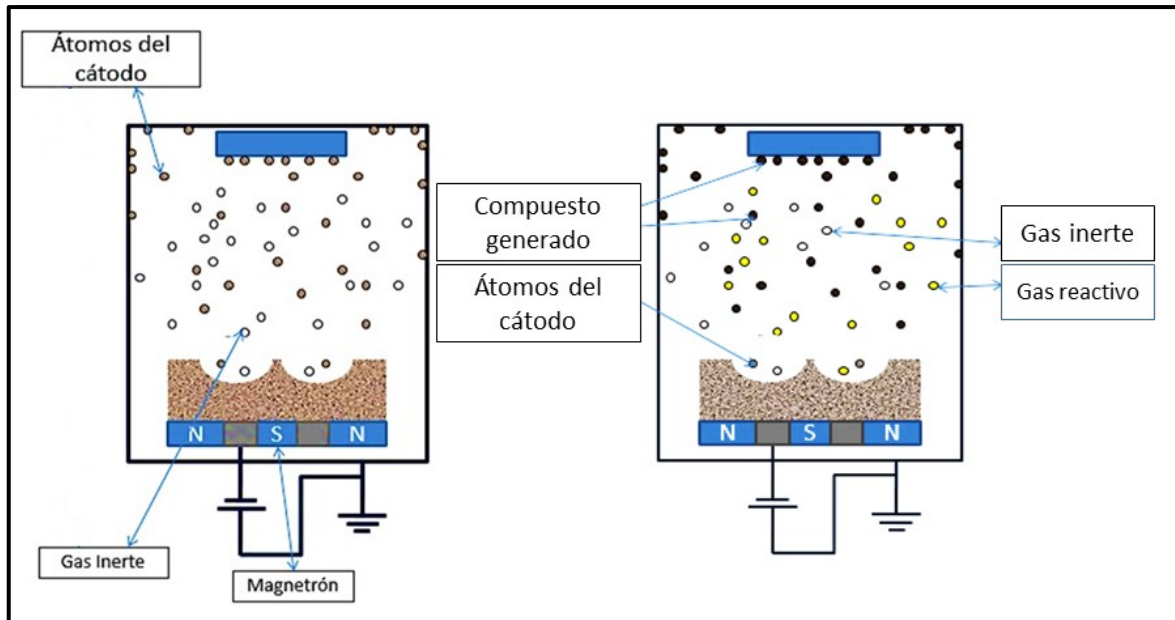


Figura 18. Comparación entre el proceso de *sputtering* convencional (izq.) con el proceso de *sputtering* reactivo (der.)

Los gases mayormente utilizados son  $O_2$  (para la formación de óxidos),  $N_2$  o  $NH_3$  (para la formación de nitruros) y  $CH_4$ ,  $C_2H_4$  o  $C_3H_8$  (para la formación de carburos).

Dentro del proceso de crecimiento de la película por *sputtering* reactivo resulta de gran interés obtener un control tanto en la estequiometría como en la fase cristalina resultante en los recubrimientos, esto debido principalmente a que el gas reactivo no solo reacciona con el material pulverizado que se comienza a condensar en el sustrato, sino también con la superficie del blanco pudiendo incluso cambiar su composición, lo que se conoce como envenenamiento del blanco. La integración de oxígeno dentro del crecimiento de la película consta de variadas etapas de absorción de gas reactivo, las cuales se esquematizan en la Figura 19.

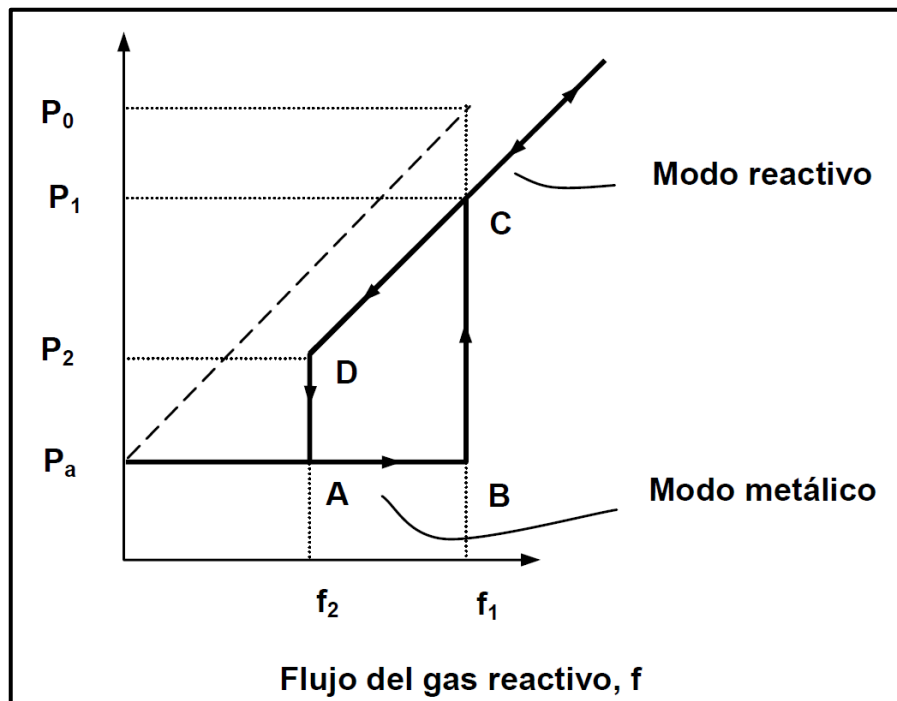


Figura 19 Curva de relación entre la presión total del sistema de sputtering en función al flujo de gas reactivo inyectado, conocida también como Histéresis del proceso reactivo [61].

La Figura 19 presenta un esquema que relaciona la presión total de la cámara de sputtering,  $P$ , en función al flujo de gas reactivo añadido,  $f$ , en el cual se puede observar lo siguiente [61]:

- A flujos bajos de gas reactivo (trayecto A-B) la presión total del sistema se mantiene constante, correspondiente al valor de la presión otorgada por el gas inerte,  $P_a$ . Ello debido a que todo el gas reactivo en la cámara es atrapado por la película en crecimiento, formando los primeros estados de oxidación del compuesto a depositar. Cuando se opera el proceso de *sputtering* reactivo bajo estas condiciones se dice que el proceso se lleva a cabo en modo metálico.
- Cuando se llega a un flujo crítico,  $f_1$ , la relación de átomos (moléculas) de gas reactivo con los átomos del metal llegan a la superficie de formación de la película con el valor adecuado para la formación de un compuesto estequiométrico (Punto B). En este

caso el coeficiente de captura, que se define como la razón entre los átomos metálicos que puedan ser capturados por el gas reactivo, cae drásticamente. En este momento el incremento adicional de flujo de gas reactivo producirá un incremento brusco en la presión total,  $P_1$ , donde se ubica el punto C.

- La transición del punto B al punto C se debe a que, una vez formado el compuesto el exceso de gas introducido en el sistema reacciona con el material del blanco formando una capa superficial del compuesto gas reactivo-metal. Esto reduce considerablemente la velocidad de *sputtering* del metal, lo que conlleva a que resulta necesario una diferencia de potencial mayor para mantener activo el plasma debido al cambio en la constante dieléctrica del material. A este fenómeno se le conoce como envenenamiento del blanco. Cuando se opera el proceso reactivo bajo estas condiciones se dice que el proceso se lleva a cabo en modo reactivo. De aquí en adelante el aumento del flujo del gas reactivo conllevará a un aumento lineal en la presión.
- Ahora, si se disminuye el flujo del gas reactivo en el punto C, la presión también disminuirá linealmente hasta alcanzar un punto D,  $P_2$ , ya que el modo reactivo se mantendrá hasta que permanezca la capa de envenenamiento del blanco. Cuando la capa de envenenamiento desaparece completamente (f2) nuevamente se alcanza el modo metálico de operación, disminuyendo bruscamente la presión regresando a un valor normado por el gas inerte,  $P_a$ . La forma que toma este ciclo se conoce como histéresis del proceso reactivo.

### 3.2.3 Optimización del proceso de *Sputtering* reactivo:

Para controlar la estequiometría y las propiedades estructurales de los productos durante la preparación de compuestos mediante la técnica de *sputtering* reactivo se han realizado diferentes aproximaciones, tomando en cuenta principalmente los fenómenos que se producen antes y después del envenenamiento del blanco [62–66].

Como alternativa para lograr una optimización del proceso reactivo Pinnow y colaboradores [67] propusieron un método para el crecimiento de películas estequiométricas de óxido de iridio, considerando el consumo de oxígeno como clave en el control del proceso reactivo. Desarrollando un equilibrio termodinámico sencillo en la atmósfera del proceso ellos controlan el consumo de este gas mediante un parámetro al denominan velocidad de bombeo de la película o en inglés *film pumping speed* ( $s_f$ ), el cual les permitió obtener las condiciones en las cuales se formara  $\text{IrO}_2$  con la mayor tasa de depósito posible [67].

En esta tesis se propuso utilizar el modelo de Pinnow y colaboradores, agregando además la relación del consumo de oxígeno, durante el proceso de crecimiento, con la estructura cristalina resultante de las películas crecidas. El modelo utilizado se describe con más detalle a continuación.

Para determinar el consumo de oxígeno se requiere conocer primero las condiciones iniciales del proceso. Considerando un sistema convencional de *sputtering*, la razón de la presión total del sistema en función del tiempo se define de la forma siguiente:

$$\frac{dP}{dt} = \frac{1}{V}(Q_{in} + Q_{des} - Q_{ads} - P_{(t)} \cdot s_p) \quad (1)$$



Donde  $Q_{in}$  es el flujo total de gas entrante a la cámara,  $Q_{des}$  y  $Q_{ads}$  son los flujos desorbidos y adsorbidos por la cámara, respectivamente.  $P_{(t)}$  es la presión total del sistema y  $s_p$  la velocidad de bombeo constante que mantiene la presión, proporcionada por la configuración del sistema de vacío. Una vez alcanzado el equilibrio,  $dP/dt = 0$  (asumiendo un balance entre los gases adsorbidos y desorbidos dentro del sistema) es posible reescribir esta ecuación de la siguiente forma:

$$Q_{in} = P_0 \cdot s_p \quad (2)$$

Si se utiliza solo gas inerte durante el proceso, se obtiene que tras la ignición del plasma la presión total del sistema será constante. En cambio, si se adiciona un gas reactivo como oxígeno al flujo entrante,  $Q_{in} = Q_{Ar} + Q_{O_2}$ , tras la ignición del plasma el gas reactivo comenzará a ser consumido en el crecimiento de la película modificando la presión total del sistema. Esto se puede representar mediante ecuación siguiente:

$$Q_{in} = P_{sp} \cdot (s_p + s_f) \quad (3)$$

Donde  $P_{sp}$  es la presión total tras la ignición del plasma y  $s_f$  es la velocidad mediante la cual el oxígeno estará siendo consumido por el crecimiento de la película, o velocidad de bombeo por película. Teniendo en cuenta que el bombeo del sistema es constante y puede ser calculado desde la ecuación (2). Se puede obtener el valor  $s_f$  a partir del cálculo del consumo de oxígeno:

$$s_f = \frac{s_p}{P_{sp}} (P_0 - P_{sp}) \quad (4)$$

Así,  $s_f$  será el parámetro que se utilizará en esta investigación para relacionar el consumo de oxígeno con la estructura cristalina y estequiometría resultante en los crecimientos de los distintos óxidos de titanio.

### 3.2.4 Ventajas de la técnica de sputtering

Entre las ventajas de utilizar esta técnica de depósito físico en fase vapor se destacan:

- La posibilidad de realizar depósitos a baja temperatura (sin la necesidad de calentar el material a evaporar).
- Versatilidad en los materiales a evaporar (metales conductores, aislantes, semiconductores, etc.).
- Buena adhesión (debido a la alta energía de incidencia de los adátomos, que puede ser del orden de 100 a 1000 eV).
- Control de la velocidad de depósito, a través de la potencia aplicada a la descarga.
- Control de la estequiometría en la utilización de blancos compuestos (mezclas estequiométricas de distintos materiales).
- Posibilidad de generar compuestos controlando la atmósfera (*Sputtering Reactivo*).

### 3.3 Técnicas de caracterización estructurales y morfológicas.

Para comprender el efecto generado por las modificaciones al material, el estudio estructural y morfológico de los recubrimientos desarrollados en esta investigación requirió utilizar diversas técnicas complementarias de caracterización. A continuación, se describen brevemente las técnicas utilizadas en el desarrollo de esta tesis.

#### 3.3.1 Difracción de rayos X:

Cuando una radiación electromagnética de longitud de onda cercana a un nanómetro (radiación X) atraviesa la materia, el vector electrónico de la radiación interactúa con los electrones de los átomos de ésta produciendo difusión. Si esta difusión se produce dentro un entorno ordenado, como el de un cristal, generará interferencias tanto constructivas como destructivas entre los rayos reflejados. Estas interferencias, se producen porque los centros de difusión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación incidente, dando como resultado la difracción. Este fenómeno se puede explicar mediante la ley de Bragg, quien observó que las sustancias cristalinas difractan rayos X muy característicos, con picos cuya intensidad depende fuertemente de la longitud de onda de excitación de los rayos X, así como de la orientación del cristal. Dado que los cristales se componen por familias de planos separados por distancias idénticas “ $d$ ”, Bragg plantea que la interferencia constructiva de los rayos X monocromáticos (de longitud de onda  $\lambda$ ) que interactúan con un cristal puede expresarse a través de la ecuación 5

$$n \lambda = 2 d \text{ sen}(\theta) \quad (5)$$

En esta ecuación, conocida como la ley de Bragg,  $\theta$  es el ángulo de incidencia de la radiación, por ende,  $2d\sin\theta$  corresponde a la diferencia de camino óptico, y  $n$  un número entero. Para que la interferencia sea constructiva, la diferencia de caminos ópticos debe ser un número entero de  $n$  veces la longitud de la onda incidente.

El patrón de interferencia de los haces difractados por un cristal es característico para cada tipo de estructura, a punto de considerarse la "huella digital de la misma". Así, la difracción de rayos X de una muestra policristalina permite abordar la identificación de estructuras y fases cristalina presentes. Los estudios de polimorfismo, transiciones de fase, tamaño de cristalito, etc., se estudian habitualmente por difracción de rayos X [61].

En el caso de las películas delgadas, es posible obtener distintos tipos de información del recubrimiento dependiendo de la geometría de adquisición de los rayos difractados por el material a analizar. A continuación, se describen las dos geometrías de difracción de rayos X utilizadas para el desarrollo de esta tesis:

#### 3.3.1.1 Geometría Bragg-Brentano, (BB):

La configuración geométrica más utilizada en ensayos de difracción de rayos X, tanto para películas delgadas como para muestras polvos, es la de Bragg Brentano, (BB), también conocida como configuración  $\theta$ - $2\theta$ . En esta geometría, el ángulo entre el haz de incidencia y su detección se mantiene constante, variando simultáneamente para estar en condición de reflexión, conocida también como condición de Bragg, en todo el rango utilizado en la medición. Una película delgada policristalina debiese, en teoría, poseer una distribución aleatoria de dominios cristalinos, por lo que el difractograma esperado presentaría intensidades y posiciones cristalográficas similares a las

predichas para el material en polvo. Por otra parte, esta geometría permite una mejor identificación de los planos normales a la superficie [61].

### 3.3.1.2 Geometría de incidencia rasante, (GI):

Esta configuración posee peculiaridades que la hacen particularmente adecuada para el estudio de láminas delgadas policristalinas. En esta geometría, los rayos X monocromáticos inciden sobre la muestra con un ángulo de incidencia muy pequeño, que se mantiene fijo durante todo el proceso de adquisición del difractograma, mientras el detector barre a distintos ángulos el haz difractado. Esta configuración permite un aumento de la señal detectada, debido al bajo ángulo de incidencia y, además, disminuye la señal del sustrato. A diferencia de la geometría (BB), (GI) permite una detección del espaciado interplanar de los planos de red no normales a la superficie [68].

La Figura 20 ilustra las dos diferentes geometrías mencionadas para la adquisición de rayos X difractados por la muestra.

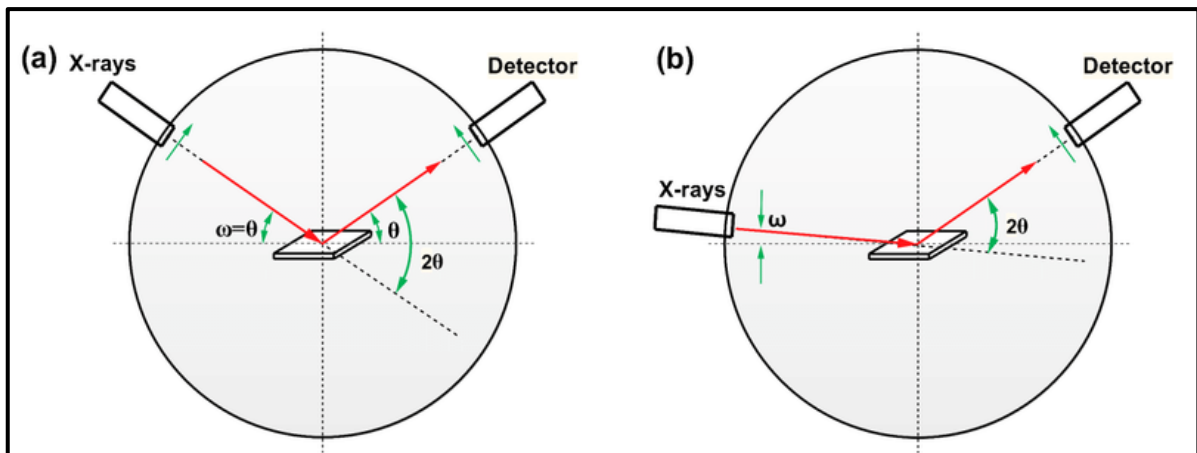


Figura 20. Geometrías de detección de rayos X de un difractómetro, a) Bragg-Brentano. b) Incidencia rasante [68]

Como se menciona en el capítulo anterior, el  $\text{TiO}_2$  posee polimorfos con fases y estructuras cristalinas distintas. En la Figura 21 se presentan los difractogramas característicos de los tres polimorfos más comunes del  $\text{TiO}_2$  [69].

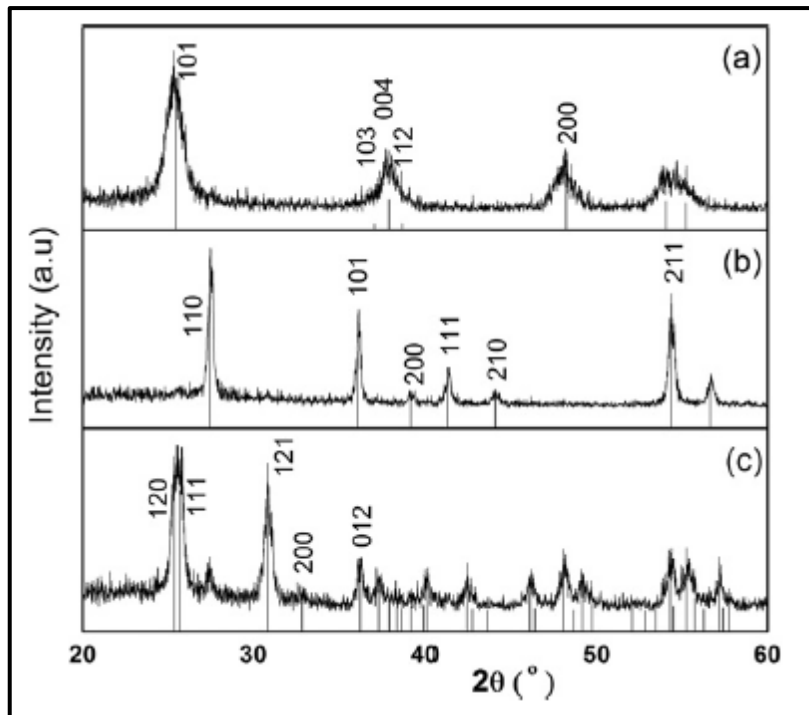


Figura 21. Difractogramas de los tres polimorfos más comunes del  $\text{TiO}_2$ . (a) anatasa (JCPDS 21-1272), (b) rutilo (JCPDS 21-1276) y brookita (JCPDS 29-1360). Imagen extraída de ref [69].

### 3.3.2 Espectroscopia Raman:

La espectroscopia Raman es una técnica utilizada para el estudio de los modos vibracionales, rotacionales y otros modos de baja frecuencia de un sistema [70]. La interacción de la materia con una fuente potente de radiación monocromática (láser) produce la variación en la frecuencia de la luz dispersada por el material a analizar (dispersión inelástica), esto se conoce como efecto Raman. En la Figura 22 se presenta un esquema de este efecto.

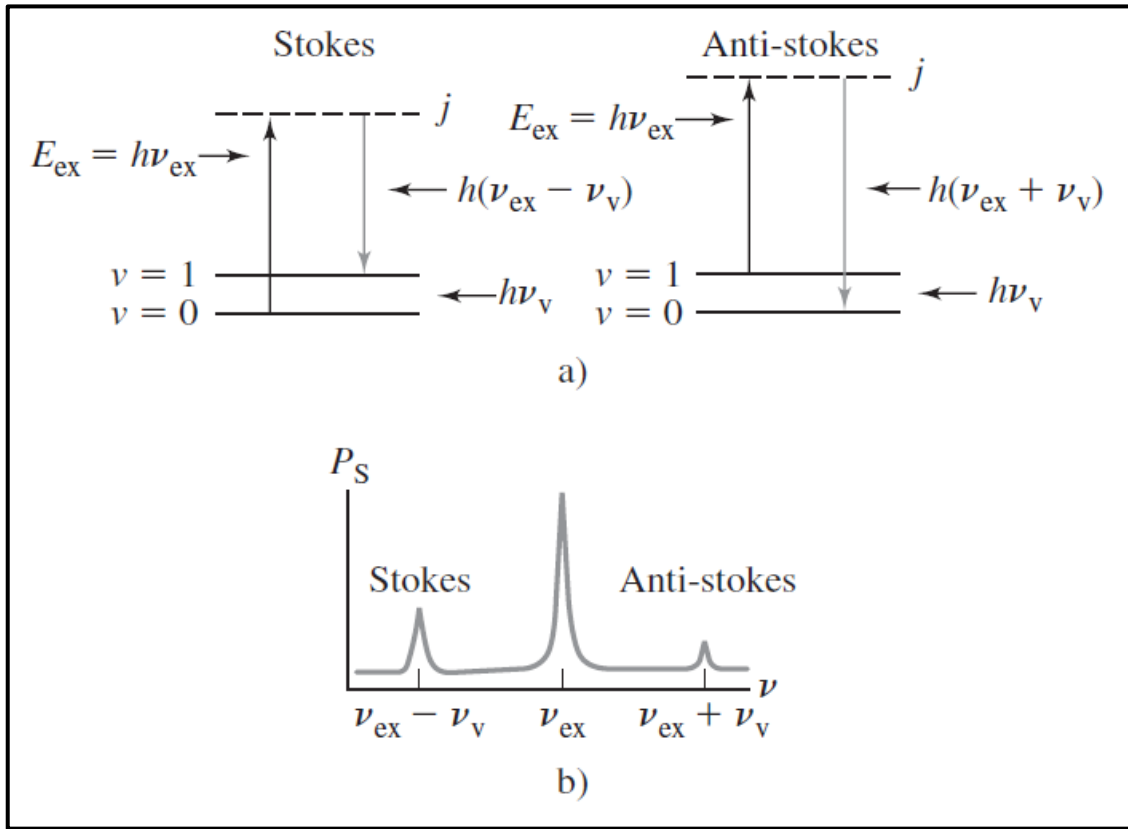


Figura 22. a) Representación esquemática del efecto Raman. Figura obtenida de Ref. [61].  
 b) Ejemplo de espectro Raman generado por señales de mayor frecuencia (anti-stokes) y de menor frecuencia (stokes).

De la figura anterior se puede expresar que, cuando una molécula es irradiada con un haz monocromático de energía  $h\nu_{ex}$ , la excitación del sistema promueve a dicha molécula desde su estado fundamental hacia un estado virtual de nivel energético  $j$ , indicado con una línea discontinua en la imagen anterior. Un material con un estado vibracional fundamental  $v=0$  puede absorber la energía del fotón incidente y relajarse emitiendo un fotón con energía  $h(\nu_{ex} - \nu_v)$ , como se ilustra en la parte izquierda de la Figura 22 a). La frecuencia de la dispersión de estos fotones será menor a la frecuencia incidente y se denomina dispersión de Stokes. Por otro lado, cuando la molécula se encuentra ya en un estado vibracional excitado  $v=1$  pueden difundir también radiación de manera inelástica, y así producir también una

señal Raman, pero ahora de energía  $h(\nu_{ex} + \nu_v)$ . Esta radiación, dispersada a una frecuencia mayor, se conoce como dispersión de *Antistokes*. Finalmente, parte importante de la luz incidente no pierde energía al interactuar con el material; produciendo dispersión elástica conocida como el efecto Rayleigh. La señal Rayleigh se encontrará en la posición 0 del espectro de frecuencia vibracional, ya que tendrá la misma frecuencia que la luz incidente  $\nu_{ex}$  [71].

La dispersión Raman es espontánea y generalmente muy débil, aproximadamente una millonésima de los fotones emitidos. Esta técnica, además de no ser destructiva, presenta muchas ventajas, entre ellas, es posible realizar mediciones en medios acuosos y no requiere preparaciones especiales de la muestra

En el caso del  $TiO_2$ , cada polimorfo presenta un patrón Raman distinto, en función a su grupo espacial. En la Figura 23. Espectros Raman característicos de los tres polimorfos más comunes del  $TiO_2$ : anatasa, rutilo y brookita. Espectros obtenidos de nanopartículas de fases puras generadas por síntesis hidrotermal (grupo de nanomateriales CINVESTAV, Mérida). se presentan los espectros característicos de los tres polimorfos más comunes del  $TiO_2$ , anatasa, rutilo y brookita.

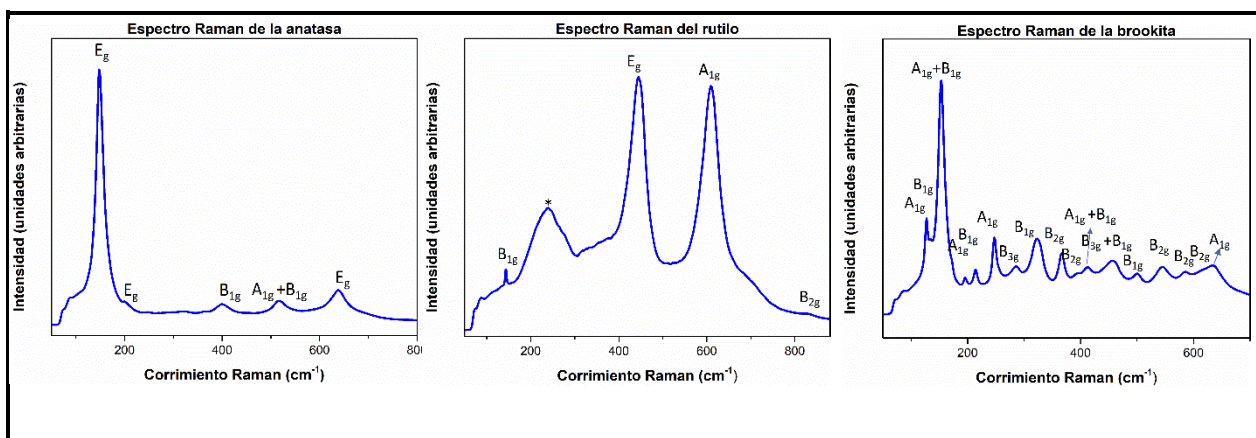


Figura 23. Espectros Raman característicos de los tres polimorfos más comunes del  $TiO_2$ : anatasa, rutilo y brookita. Espectros obtenidos de nanopartículas de fases puras generadas por síntesis hidrotermal (grupo de nanomateriales CINVESTAV, Mérida).



La fase anatasa posee un grupo espacial  $I4_1/amd$  y presenta 6 modos vibracionales característicos en Raman, 3 modos de estiramiento simétrico relacionados al enlace O-Ti-O (indexado por los índices de *Mulliken* como  $E_g$ ), 1 modo de flexión anti-simétrica de la vibración O-Ti-O ( $A_{1g}$ ) y dos modos de flexión simétrica de vibración O-Ti-O ( $B_{1g}$ ) [72]. En el caso del rutilo, de grupo espacial  $P4_2/mnm$ , posee 4 modos vibracionales activos en Raman, 1 Modo de estiramiento simétrico ( $E_g$ ) un modo de flexión anti-simétrica  $A_{1g}$ , un modo de flexión simétrica  $B_{1g}$  y un modo de flexión simétrica  $B_{2g}$  [73]. Finalmente, la brookita posee un grupo espacial  $Pbca$ , posee 36 modos vibracionales activos en Raman predichos por teoría de grupos, de los cuales son posibles comúnmente encontrar 20, 6 modos de flexión anti-simétricos  $A_{1g}$ , 6 modos de flexión simétrica  $B_{1g}$ , 6 modos de flexión simétrica  $B_{2g}$  y 2 modos de flexión simétrica  $B_{3g}$  [74].

### 3.3.3 Espectroscopia de absorción óptica en el rango UV/Vis:

Un espectrómetro de absorción óptica, conocido también como espectrofotómetro, es un sistema óptico diseñado para la obtención de información relacionada con las transiciones entre niveles electrónicos de moléculas o materiales y de sus impurezas, dopantes, defectos o centros de color. Esta técnica consiste en hacer pasar un haz de luz con un amplio espectro de frecuencias por el material a analizar, caracterizando las diferencias en intensidad (bandas de absorción) entre los haces incidentes y transmitidos.

En el caso del  $TiO_2$ , es común utilizar esta técnica para el estudio de la transición de electrones desde su banda de valencia hacia su banda de conducción, producto de la excitación por luz, lo que se encuentra caracterizado por una fuerte absorción a longitudes de onda menores a 400 nm (3.0~3.2 eV) que varía en función al polimorfo específico del  $TiO_2$ .

Por otra parte, a través de la relación de Tauc es posible obtener información sobre la brecha de energía de semiconductores a través de la relación:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - BE)^n \quad (5)$$

Donde  $\alpha$  es el coeficiente de absorción,  $A$  la constante de absorción,  $h\nu$  la energía del fotón incidente,  $BE$  la brecha de energía y  $n$  es un factor que representa el tipo de transición entre bandas de un semiconductor. El valor de  $n$  en función al tipo de transición se presenta en la Tabla 3:

Tabla 3. Factor n del tipo de transición

| <b>n</b>   | <b>Tipo de transición</b> |
|------------|---------------------------|
| <b>1/2</b> | Directa permitida         |
| <b>2</b>   | Indirecta permitida       |
| <b>3/2</b> | Directa prohibida         |
| <b>3</b>   | Indirecta prohibida       |

Para calcular el valor de la brecha de energía se grafica  $(\beta \cdot h\nu)^{\frac{1}{n}}$  en el eje de las ordenadas versus la energía del fotón incidente ( $h\nu$ ) en el eje de las abscisas. El ancho de la brecha de energía,  $BE$ , corresponderá al valor del intercepto obtenido extrapolando la parte lineal de la gráfica. En la Figura 24 se muestra un ejemplo de los espectros de absorción del  $\text{TiO}_2$ , así como el cálculo de la brecha de energía mediante la relación de Tauc [75].

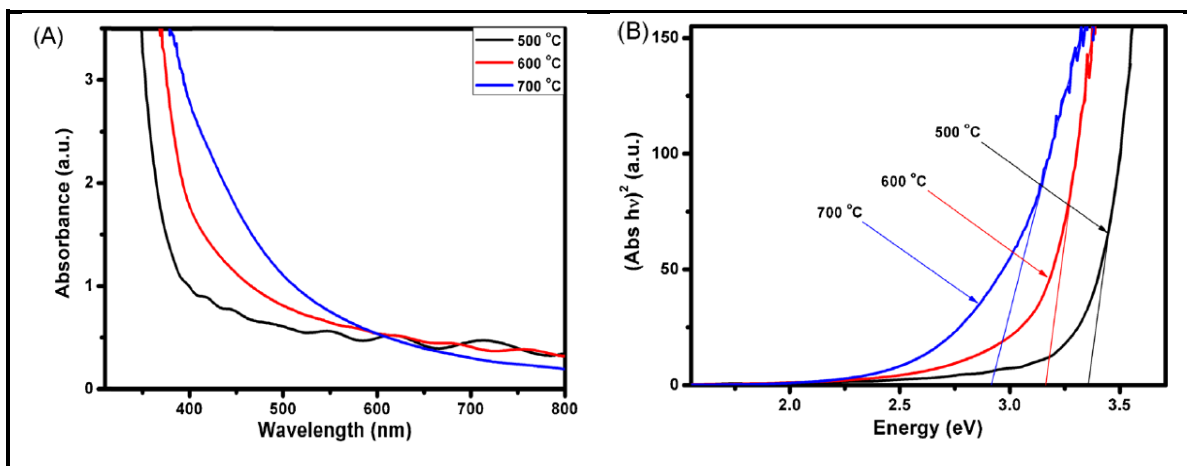


Figura 24. A) Espectro de absorción característico de un semiconductor con transición electrónica cercana a 400 nm. B) Cálculo de la brecha de energía mediante el modelo de Tauc.

### 3.3.4 Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X, XPS:

Técnica de espectroscopia que implica la medición de espectros compuestos por fotoelectrones emitidos por un material tras el impacto de fotones de rayos X, la cual comúnmente se utiliza para conocer el estado químico, estequiometría y estructura electrónica de los elementos que componen un material. En el caso del  $\text{TiO}_2$ , las principales señales a estudiar del espectro son las fotoemisiones de los electrones de orbitales internos  $\text{O}1s$ , en el caso del oxígeno, y  $\text{Ti}2p$ , en el caso del titanio. La Figura 25 presenta un análisis típico de estas señales en el  $\text{TiO}_2$ .

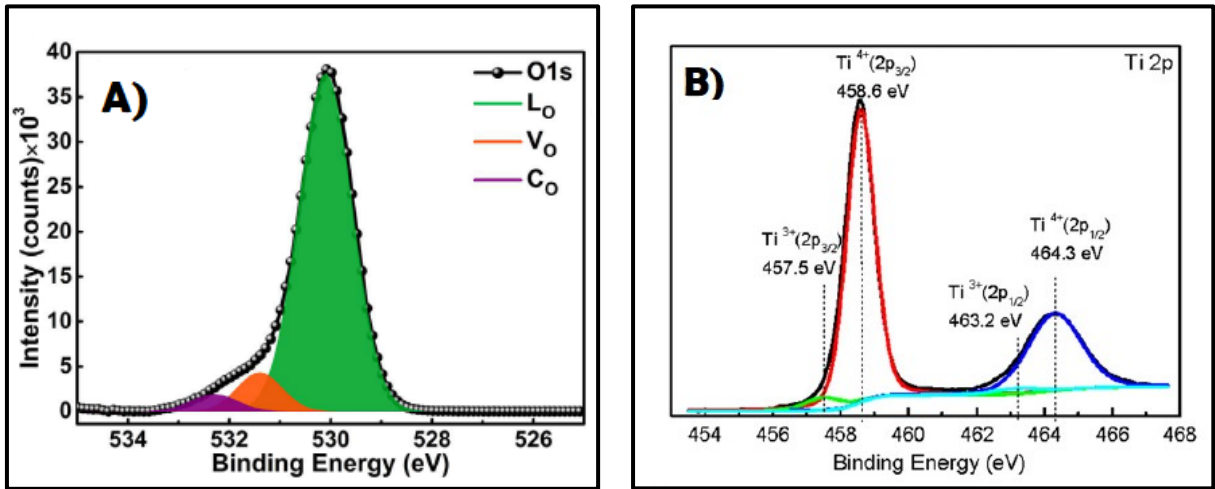


Figura 25. Espectros XPS de alta resolución de las señales A) O1s [76] y B) Ti2p [77] correspondientes a TiO<sub>2</sub> modificado.

La Figura 25 A) representa un análisis de descomposición de la señal de alta resolución O1s en función a las distintas especies que la contribuyen. Para el TiO<sub>2</sub> es común observar tres contribuciones en esta señal; la de menor energía de ligadura corresponde a la contribución del oxígeno en la red que se encuentra completamente coordinado con el titanio (O-Ti<sup>4+</sup>); la señal de mediana energía de ligadura corresponde a la contribución parcialmente coordinada con el titanio (O-Ti<sup>3+</sup>), característica de la presencia de vacancias de oxígeno así como también de la formación de Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [76–80]; finalmente, la señal de mayor energía de ligadura representa a grupos O-H adsorbidos químicamente en la superficie del TiO<sub>2</sub>, los cuales se forman al estar en contacto con el ambiente. Cabe destacar que en el caso del TiO<sub>2</sub> es común encontrar contribuciones en la señal O1s relacionadas a vacancias de oxígeno, ya que, como fue mencionado en la sección 2.1.3, estas vacancias propician el corrimiento del nivel de fermi hacia la banda de conducción (semiconductor tipo N) [16].

La Figura 25 B) representa la descomposición de la señal de alta resolución del orbital de titanio Ti2p. Como se observa en la figura, esta señal

se compone de dobletes spin-orbita  $2p_{3/2}$  y  $2p_{1/2}$ , el doblete de mayor energía de ligadura corresponde a los átomos de titanio coordinados completamente ( $Ti^{4+}$ ), los cuales se encuentran separados entre sí por una diferencia de energía de ligadura de  $\Delta E=5.7$  eV. El doblete de menor energía corresponde a los átomos de titanio parcialmente coordinados  $Ti^{3+}$ , los cuales tienen una distancia de separación de  $\Delta E=5.4$  eV [77,80–82].

### 3.3.5 Microscopía de barrido de electrones de emisión de campo, *FE-SEM*:

La microscopía de barrido de electrones es una de las técnicas más utilizadas para el estudio de películas delgadas. En esta técnica, los electrones emitidos desde un filamento se dirigen hacia el analito, siendo enfocados en su trayectoria por una serie de lentes condensadores y luego desviados por bobinas electromagnéticas, de manera que puedan realizar un barrido. Cuando el haz de electrones choca con la muestra, interacciona con ella produciendo varios tipos de señales como electrones secundarios, electrones retrodispersados, rayos X, electrones Auger, catodoluminiscencia, las cuales se obtienen con un detector característico para cada una. Para la formación de imágenes comúnmente se utilizan los detectores de electrones secundarios y de electrones retrodifundidos [61] .

Un microscopio de barrido de emisión de campo, conocido como *FE-SEM* por sus siglas en inglés difiere principalmente en la forma de generar los electrones. El *FE-SEM* utiliza como fuente de electrones un cañón de emisión de campo, el cual proporciona haces de alta y baja energía muy focalizados. Esto mejora notablemente la resolución espacial permitiendo a su vez trabajar a potenciales muy bajos.

Este instrumento es capaz de ofrecer información topográfica y química procedente de la superficie de la película, así como también de su sección

estratigráfica o sección transversal (importante para estudiar el fenómeno de crecimiento de la película).

### 3.4 Caracterización fotoelectroquímica

La electroquímica de semiconductores es una disciplina ampliamente reportada durante las últimas décadas. Esta ciencia tiene como objetivo final conocer los fenómenos que ocurren en la interfaz semiconductor/electrolito, proveyendo información clave para entender la dinámica de los portadores de carga en una amplia gama de diversas aplicaciones como la conversión/almacenamiento de energía, descontaminación de residuos orgánicos, grabado en tecnología de semiconductores, corrosión o fotografía [83,84].

La investigación de los procesos tanto electroquímicos como fotoelectroquímicos en un semiconductor tienen lugar comúnmente en una celda de dos o tres electrodos, los cuales son el electrodo de trabajo (en nuestro caso el  $\text{TiO}_2$ ) un contraelectrodo y un electrodo de referencia. El medio en el cual se propagan los iones es un electrolito líquido. La Figura 26 muestra un esquema del funcionamiento de una celda fotoelectroquímica de tres electrodos.

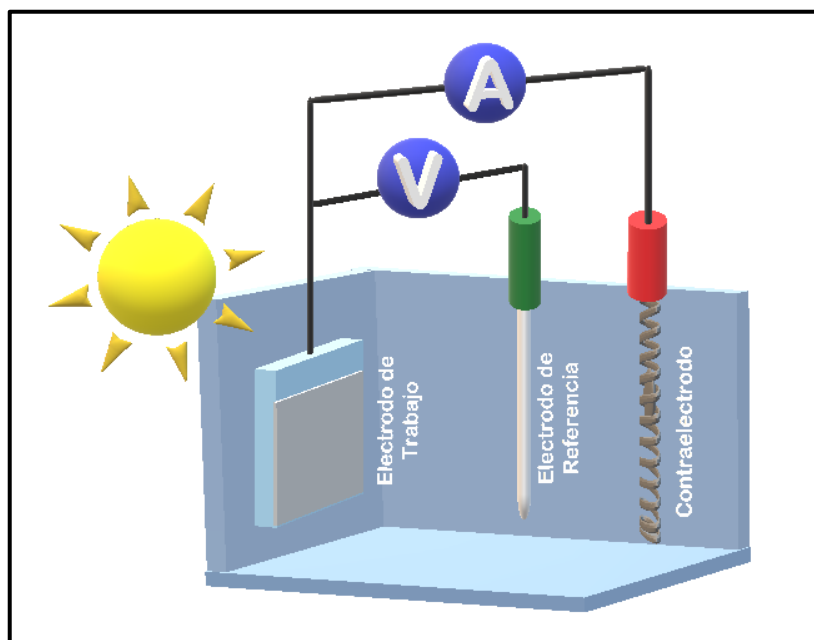
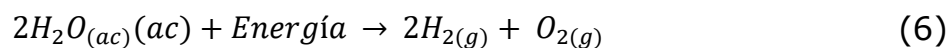


Figura 26. Esquema de una celda electroquímica de tres electrodos

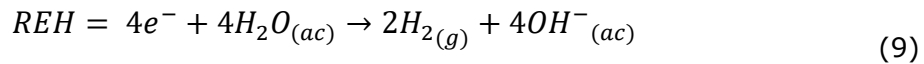
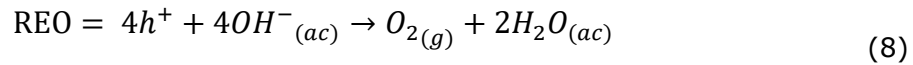
Como se observa en la Figura 26, en un sistema de tres electrodos, el de referencia es un electrodo de potencial constante y conocido que se utiliza para medir el potencial del electrodo de trabajo en una escala electroquímica definida. Para los estudios fotoelectroquímicos en esta tesis se utilizó la reacción de disociación de la molécula de agua vía fotoelectrólisis, la cual se explica a continuación.

#### 3.4.1 Fotoelectrólisis del agua:

La fotoelectrólisis del agua consiste en la disociación de la molécula de agua en hidrógeno (semirreacción de reducción) y oxígeno (semirreacción de oxidación). La ecuación general de este proceso de disociación puede representarse de la siguiente forma:



En la fotoelectrólisis del agua, el  $\text{TiO}_2$  se utiliza como fotoánodo (electrodo de trabajo) para la oxidación del agua. El mecanismo de dicho proceso en un medio básico puede describirse a través de las siguientes reacciones:



La interacción de fotones con energía mayor o igual a la brecha de energía del  $\text{TiO}_2$  generan pares  $e^-/h^+$  (7); los huecos generados en la banda de valencia migran hacia la superficie del material (interfaz semiconductor/electrolito) propiciando la reacción de oxidación de hidroxilos disueltos en la disolución (8); a esta reacción se le conoce como reacción de evolución de oxígeno o REO. Por otro lado, los electrones generados en la banda de conducción son impulsados hacia el seno del semiconductor, siendo transportados mediante un circuito externo hacia el contraelectrodo, donde propiciarán la reacción de reducción de agua produciendo hidrógeno molecular y especies hidroxilos (9), a esta reacción se le conoce como reacción de evolución de hidrógeno o REH.

### 3.4.2 Eficiencia de conversión fotón-corriente, *IPCE*:

Un criterio que suele utilizarse a la hora de seleccionar un semiconductor como electrodo adecuado para promover una reacción dentro de una fotocelda es la efectividad en la separación de carga en función de la o las longitudes de onda incidentes en la fotocelda. Para esto se evalúa la Eficiencia de conversión de fotones incidentes en corriente eléctrica, técnica que se conoce como *IPCE*



por sus siglas en ingles “*Incident Photon to Current Conversion Efficiency*”. Esta eficiencia se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$IPCE(\%) = \frac{\text{flujo de electrones producidos } (\frac{mol}{s})}{\text{flujo de fotones incidentes } (\frac{mol}{s})} = \frac{[j_{fot}(A/cm^2)] \times hc(Vm)}{P_{\lambda}(W/cm^2) \times \lambda(nm)} \quad (10)$$

En donde  $j_{fot}$  es la densidad de fotocorriente generada,  $h$  es la constante de Planck,  $c$  es la velocidad de la luz,  $P_{\lambda}$  es la potencia de luz incidente en una longitud de onda específica  $\lambda$ . De la representación gráfica entre la corriente fotogenerada en función de la longitud de onda se obtiene lo que se conoce como espectro de acción, el cual se representa en la Figura 27.

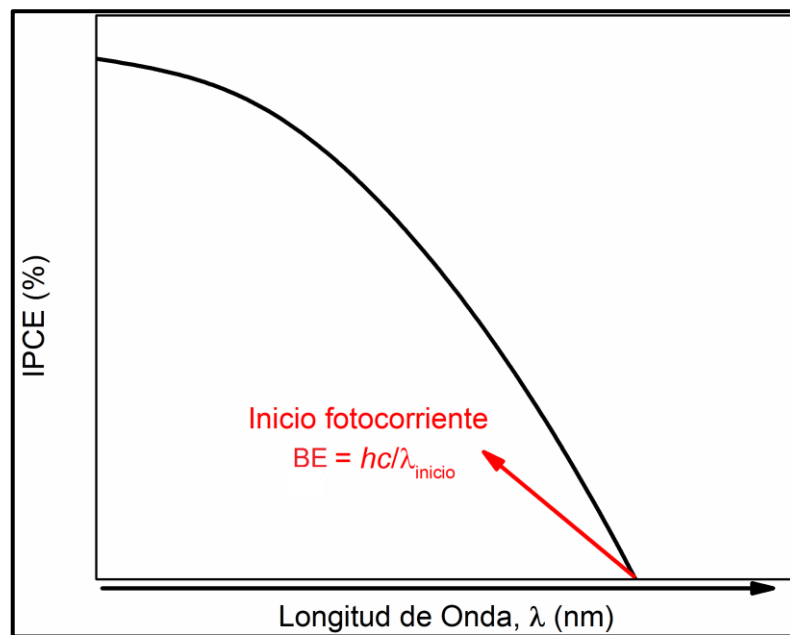


Figura 27. Espectro de acción (IPCE) idealizado para la representación de un electrodo.

El espectro de acción de un electrodo entrega información importante sobre la contribución que cada longitud de onda incidente ( $\lambda$ ) tendrá sobre la respuesta de generación de electrones. Por otro lado, como se observa en la Figura 27, la longitud de onda a la que comienza a generarse la fotocorriente

( $\lambda_{\text{inicio}}$ ) se corresponde con el valor energético de los fotones que comienzan a generar pares de portadores de carga en el semiconductor y, por tanto, su valor expresado en unidades energéticas coincide (salvo estados interbandas) con la anchura del intervalo de energía prohibida del semiconductor a utilizar, BE. En otras palabras, su valor constituye una forma de determinación de la brecha de energía del semiconductor [83].

### 3.5 Descripción del sistema de *Sputtering* reactivo a utilizar

Para el desarrollo de esta Tesis Doctoral se utilizó un sistema de depósito físico *Sputtering* reactivo diseñado por la empresa INTERCOVAMEX (Modelo V3) pero refaccionado por los miembros del Laboratorio de Materiales Avanzados Multifuncionales, LABMAM. El detalle de los componentes del sistema se presentan en la Figura 28

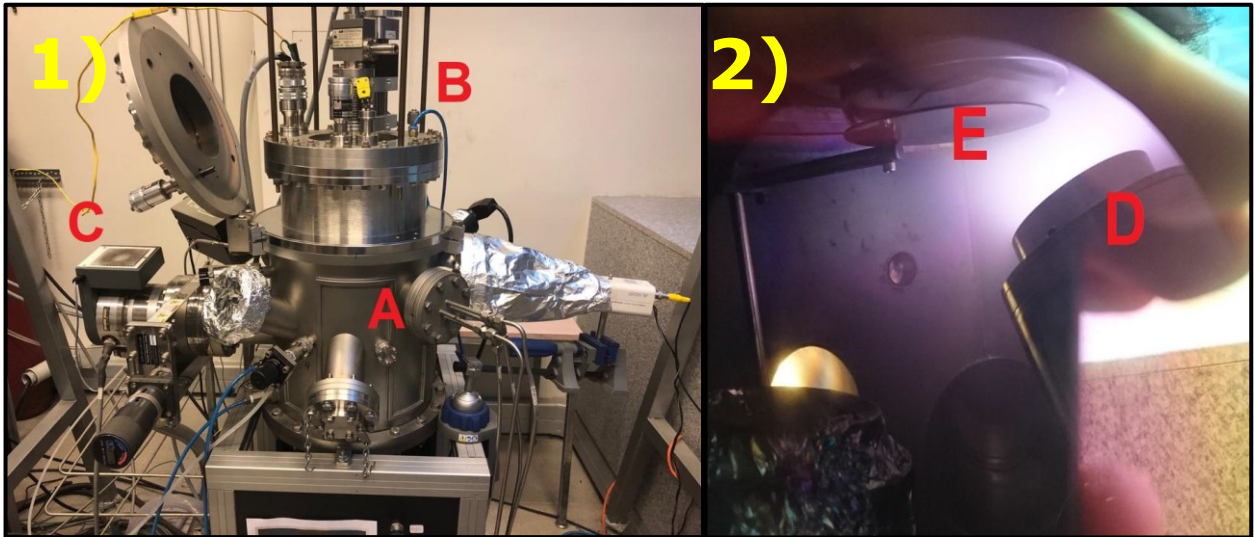


Figura 28. Sistema de *Sputtering* reactivo utilizado en la tesis. 28.1) Imagen de la cámara de vacío del sistema INTERCOVAMEX V3. 28.2) Imagen interior de la cámara.

En la Figura 28.1 se aprecia la cámara de vacío utilizada para el crecimiento de los electrodos de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{TiO}_2$  defectuoso, como se puede observar en la Figura, en la brida etiquetada con la letra A se encuentra el conector de inyección de gases utilizados, según corresponderá para cada experimento, los cuales son:

- Argón UHP, 99.999 %, AGA.
- Oxígeno UHP, 99.999 %, Linde.
- Hidrógeno UHP, 99.995 %, AGA.

Etiquetado con la letra B se encuentra el sistema automático de posicionamiento de muestras y con la letra C el sistema de vacío, compuesto por una bomba turbomolecular ATP 80C (diseñada para gases corrosivos) asistida por una bomba rotatoria Pascal 2005CT, ambas de la firma ADIXEN.

Finalmente, la Figura 28.2 presenta una imagen del interior de la cámara de vacío, en la cual etiquetado con la letra D se encuentra al magnetrón utilizado, este magnetrón es de la firma Kurt Lesker modelo TORUS UHV 2". Como material a pulverizar en todos los experimentos (cátodo) se utilizó un blanco de Titanio 99.999% de 2" de diámetro y 0.25" de espesor, marca Kurt

Lesker, alimentado con una fuente de voltaje continuo marca MAXIM modelo 1500 *DC Sputtering*. Finalmente, el portamuestras (letra E) donde se coloca substrato en posición contraria al magnetrón y posee además un obturador (*shutter*) para controlar los tiempos de depósito.

Cabe destacar que, en función al experimento a realizar, se utilizaron distintos parámetros para el depósito (posición, flujo de gases, etc.) Estos se encuentran detallados en la sección metodología de cada experimento.

## Capítulo 4. Resultados

### 4.1 Control de la estequiometría en el proceso reactivo

#### 4.1.1 Introducción

Para el desarrollo de esta investigación resulta importante comprender la integración del oxígeno en el sistema titanio/oxígeno, para así producir óxidos y subóxidos de titanio con distintas estequiometrías.

En el estudio de la formación de óxidos de titanio mediante *sputtering* reactivo, las investigaciones se han centrado principalmente en la obtención de polimorfos específicos del  $\text{TiO}_2$ . Parámetros como la temperatura del substrato [85], presión parcial de oxígeno [86–88] o la energía de los iones incidentes [8,89] son los más utilizados para controlar el crecimiento ya sea de fases puras o mixtas de anatasa y rutilo. Por otro lado, de los subóxidos solo es posible encontrar información en donde indican una transición directa entre el monóxido de Titanio ( $\text{TiO}$ ) y el  $\text{TiO}_2$ , debido principalmente al corto rango de estequiometría de las especies que se encuentran entre estos óxidos [90–93].

Para analizar la influencia que tiene el consumo de oxígeno en la estequiometría resultante de las películas obtenidas, se adaptó el modelo teórico propuesto por Pinnow y colaboradores (sección 3.2.3) para el sistema titanio-oxígeno. La metodología utilizada, así como los resultados obtenidos se describen en detalle en las secciones siguientes.

#### 4.1.2 Metodología:

Para el estudio de la integración de oxígeno en el proceso reactivo se utilizaron los siguientes parámetros experimentales:

- **Presión de Purgado:**  $3 \times 10^{-6}$  Torr.
- **Blanco de evaporación:** Titanio metálico (99.995%).
- **P<sub>0</sub>:**  $5 \times 10^{-3}$  Torr.
- **D<sub>t-s</sub>:** 45mm.
- **Potencia:** 150W DC (7.4 Wcm<sup>-2</sup>).
- **Tiempo de depósito:** 30 min. para %O<sub>2</sub> menores a 12.7% y 60 min. para %O<sub>2</sub> igual o mayor a 12.7%.

Los porcentajes de flujos de O<sub>2</sub> utilizados para comprender la integración del gas reactivo en el crecimiento de la película fueron 4.6%, 6.1%, 7.4%, 8.9%, 11.1%, 12.7% y 14.2% (del flujo total del gas entrante a la cámara).

A continuación, la Figura 29 presenta la relación obtenida entre el valor experimental obtenido para el consumo de oxígeno con las condiciones planteadas anteriormente:

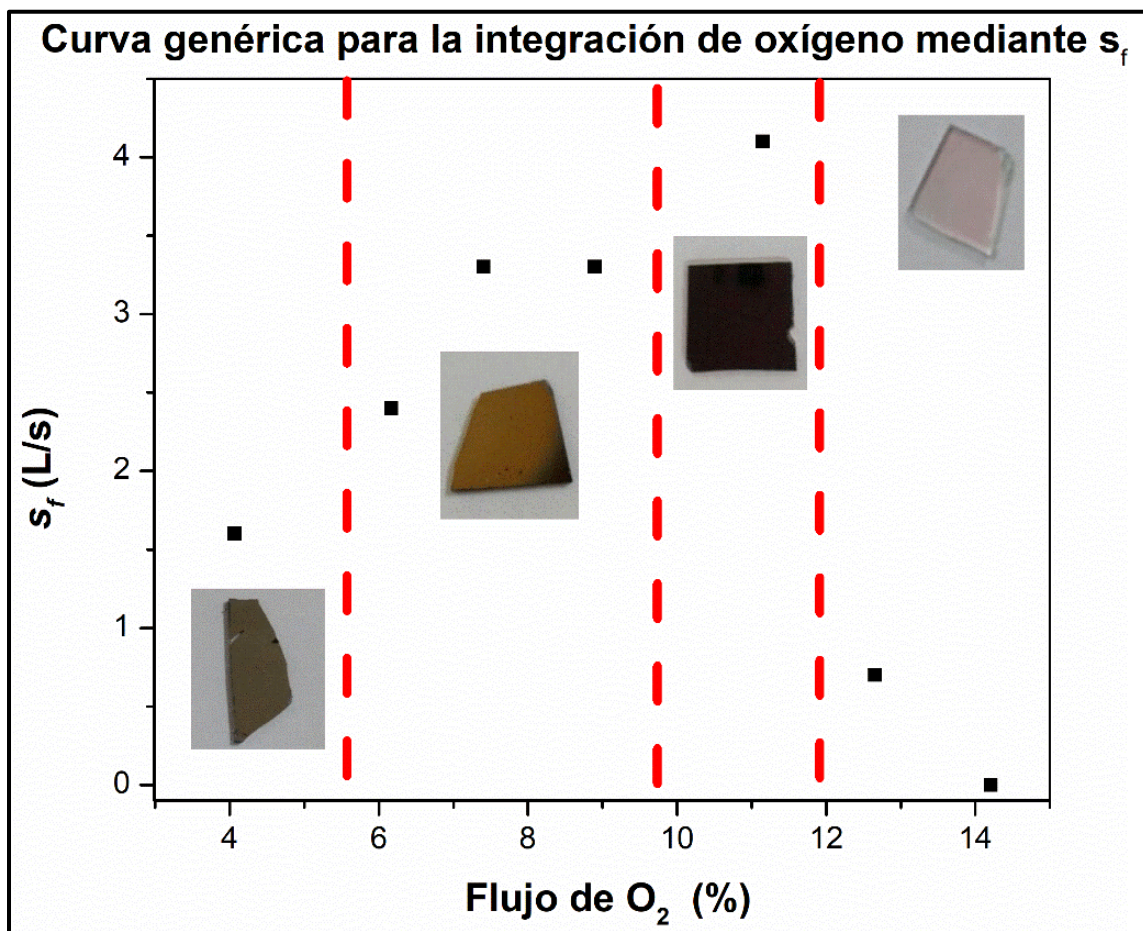


Figura 29. Curva genérica del comportamiento del consumo de oxígeno en el proceso reactivo en función al flujo de oxígeno presente en la cámara.

Como se observa en la Figura 29, los crecimientos resultantes cambian de coloración en función al porcentaje de oxígeno utilizado. Ello permite una separación en regiones definidas en el espacio flujo/consumo de O<sub>2</sub>. Una primera región, donde la coloración es similar al titanio metálico, se representará como zona plateada. En una segunda etapa de integración de oxígeno la coloración se torna dorada. Después aparece una estrecha región con una coloración negra. Finalmente se distingue una región en donde no se observa coloración; la que fue definida como región transparente; en esta última región se presume que crece el dióxido de titanio, TiO<sub>2</sub>. Un resumen de lo anterior se presenta en la Tabla 4.

Tabla 4: Muestras para la generación de la curva genérica.

| <b>Zona</b>         | <b>Muestra</b> | <b>Porcentaje de flujo de O<sub>2</sub></b> | <b>Velocidad de bombeo por película <math>s_f</math> (l/s)</b> |
|---------------------|----------------|---|--|
| <b>Plateada</b>     | S1             | 4.6%  | 1.6  |
| <b>Dorada</b>       | S2             | 6.1%  | 2.4  |
|                     | S3             | 7.4%  | 3.3  |
|                     | S4             | 8.9%  | 3.3  |
| <b>Negra</b>        | S5             | 11.1%                                       | 4.1  |
| <b>Transparente</b> | S6             | 12.7%                                       | 0.7  |
|                     | S7             | 14.2%                                       | 0  |

Del valor experimental obtenido para  $s_f$ , es posible notar un aumento transitorio de este parámetro en función al aumento de oxígeno hasta que se produce una saturación, lo que lleva a que  $s_f$  decrezca fuertemente cuando el porcentaje de oxígeno alcanza el 12.7%. Este decaimiento se debe principalmente a una modificación de la composición química del material a evaporar. En otras palabras, se produce una oxidación del titanio, cambiando completamente el régimen de fabricación de la película. Esto se conoce en *sputtering* reactivo como "*target poisoning*" o envenenamiento del blanco. Bajo esta condición de trabajo, las primeras capas del blanco se compondrán ahora de dióxido de titanio y se pulverizará este compuesto.

Dado que para la fabricación de los depósitos se utilizó una potencia fija, 150W DC, fue posible monitorear de manera paralela el comportamiento tanto de la corriente como del potencial necesario para la generación del plasma. El resultado de estas observaciones se muestra en la Figura 30.



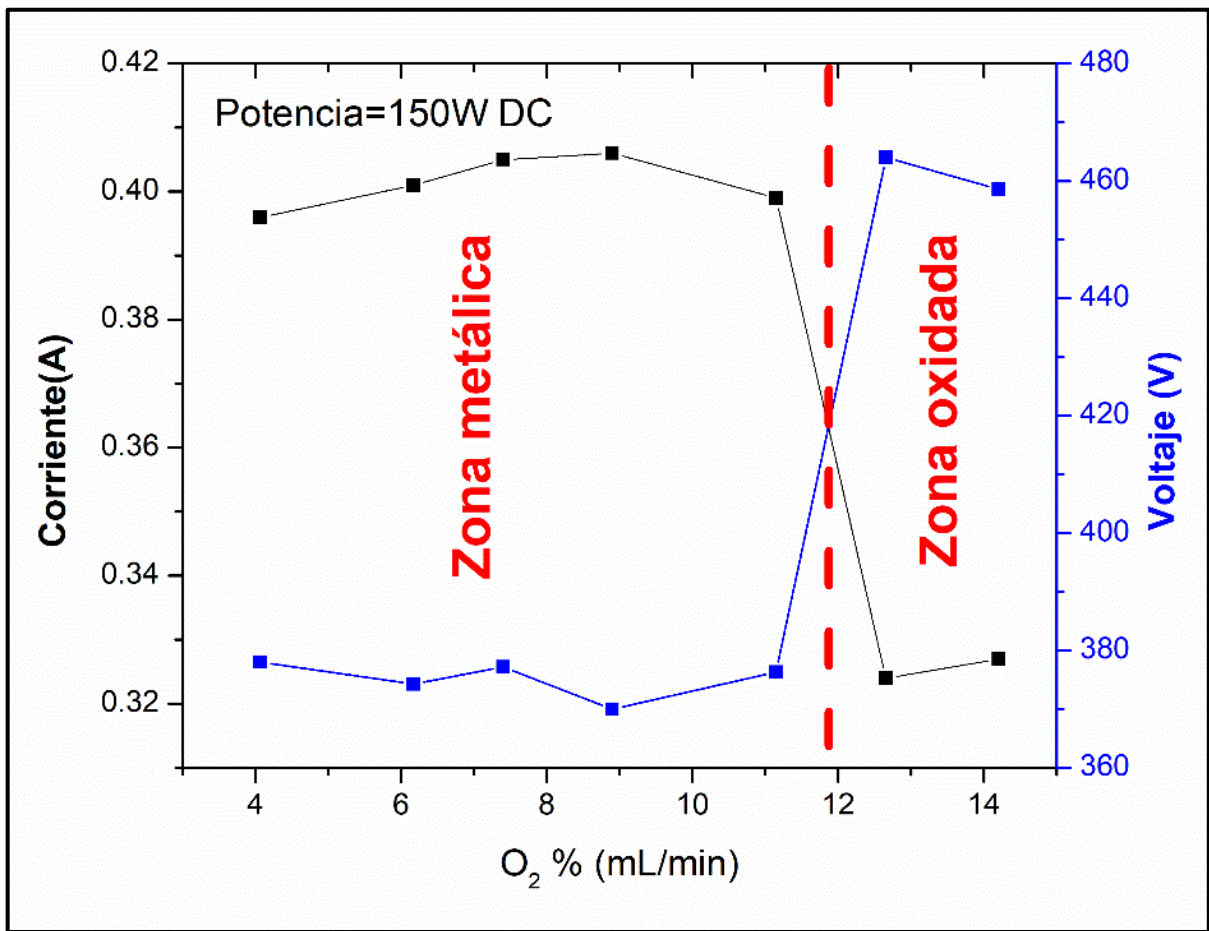


Figura 30. Comportamiento de la corriente y el potencial necesarios para la generación del plasma a 150W relacionado con los distintos porcentajes de oxígeno utilizados para el crecimiento de las películas.

En la Figura 30 se observa que, cuando el porcentaje de oxígeno utilizado alcanza el 12.7%, se produce un drástico decaimiento en la densidad de corriente- así como un aumento en el potencial- de manera análoga a lo que ocurrió con  $s_f$  en la Figura 29. El cambio brusco de estos parámetros es consistente con la oxidación o envenenamiento del blanco debido a que, al cambiar su composición química (entrando a estado oxidado) la ignición del plasma requiere un potencial mayor. Finalmente, debido a que los recubrimientos fueron realizados en condición de potencia constante (150W DC) durante el depósito, para mantener dicha potencia constante la densidad de corriente utilizada disminuirá.

Analizando el comportamiento de los parámetros eléctricos utilizados para generar el plasma- así como también el comportamiento del consumo de oxígeno- en función del flujo de oxígeno utilizado es posible deducir lo siguiente:

- Los sub-óxidos se producen cuando el oxígeno del plasma interactúa con los átomos de titanio, sin modificar la superficie del blanco (Zona metálica).
- La formación de  $\text{TiO}_2$  se produce tras la oxidación del blanco (Zona oxidada).

Lo anterior se puede corroborar mediante la caracterización estructural descrita en la sección siguiente.

#### 4.1.3 Caracterización estructural:

Para investigar posibles diferencias estructurales entre las distintas regiones observadas en la generación de películas se realizaron estudios de difracción de rayos X utilizando la geometría de Bragg-Brentano (BB). Para corroborar la información estructural de los recubrimientos se realizó también espectroscopía Raman. La Figura 31 presenta los difractogramas obtenidos para cada uno de los recubrimientos a estudio.

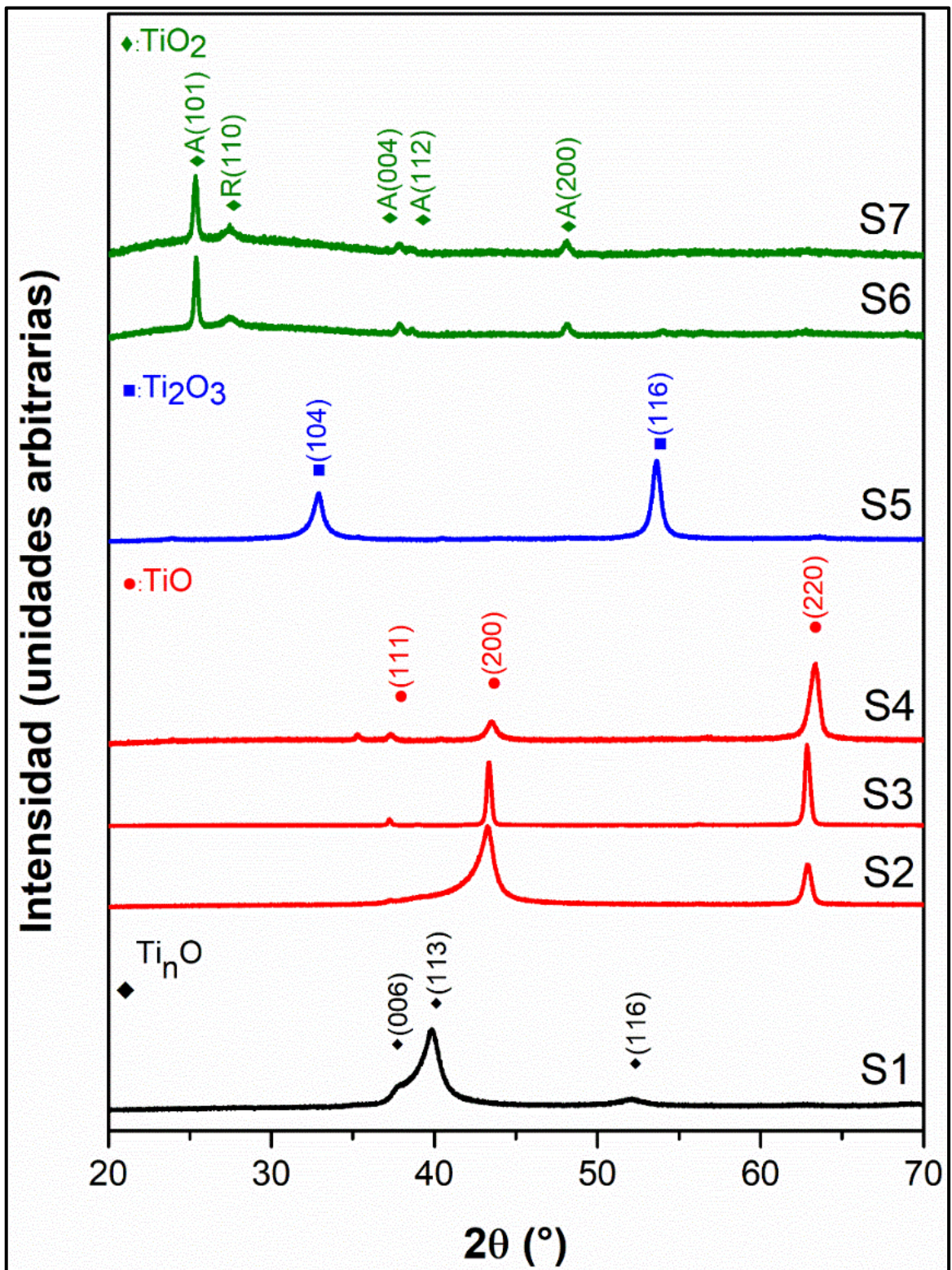


Figura 31. Difractogramas de los recubrimientos utilizados para realizar la curva genérica. Las indexaciones fueron realizadas en función a los patrones característicos de cada estructura (JCPDS).



El análisis de los patrones de difracción obtenidos permite relacionar las zonas de coloración que poseen los recubrimientos con diversos óxidos de titanio, definidos a continuación:

#### 4.1.3.1. Zona plateada, $\alpha$ -Ti:

En la zona plateada, la película obtenida corresponde al patrón de difracción del  $Ti_3O$ , una fase también denominada  $\alpha$ -Ti (JCPDS 76-1644). Este compuesto rico en Ti se caracteriza por tener una estructura hexagonal hcp, similar a la del titanio, en la cual los átomos de oxígeno se encuentran parcialmente disueltos en los intersticios de los octaedros de la estructura [94].

#### 4.1.3.2. Zona dorada, TiO:

Los difractogramas obtenidos en la zona dorada, desde la muestra S2 a la S4, corresponden a una estructura cúbica (JCPDS 89-5010) conocida como monóxido de titanio, TiO. Esta fase se estabilizó en un amplio rango de flujo de oxígeno utilizado, debido principalmente al rango de estequiometría que posee, el que va de  $TiO_{0.6}$  a  $TiO_{1.25}$  [95]. Se observa además un leve corrimiento a la derecha en los picos de difracción conforme al aumento de oxígeno en esta zona. Esto se relaciona con el hecho de que el aumento de oxígeno dentro de la matriz cúbica produce una disminución en el parámetro de red del cristal [95,96].

#### 4.1.3.3. Zona Negra, $Ti_2O_3$ :

En la zona negra, el difractograma para este crecimiento, S5, responde al patrón identificado como  $Ti_2O_3$ , una estructura romboédrica del tipo

corindón, conocida como sesquióxido de titanio o tistarita (JCPDS 89-4746), que posee un pequeño rango de estequiometría que va desde  $\text{TiO}_{1.49}$  a  $\text{TiO}_{1.51}$  [95]. Esta es una estructura cristalina que se pensaba solo podía ser generada sintéticamente [97], ha sido descubierta recientemente en la naturaleza dentro del meteorito Allende [97].

La obtención de  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  mediante *sputtering* reactivo no ha sido muy reportada, ya que como fue comentado anteriormente, la mayoría de los trabajos que estudian la integración de oxígeno en el proceso reactivo del titanio no alcanzan a encontrar una zona para la producción de este subóxido, debido principalmente a su corto rango de estequiometría [90–93,95].

#### 4.1.3.4. Zona Transparente, $\text{TiO}_2$ :

Finalmente, en la zona transparente es posible encontrar dos polimorfos de  $\text{TiO}_2$ , la anatasa (JCPDS 21-1272) y el rutilo (JCPDS 21-1276). Resulta relevante mencionar que la obtención de estos polimorfos se obtuvo en condiciones de saturación del blanco, o sea, en la zona oxidativa del proceso reactivo.

#### 4.1.3.5 Espectroscopia Raman.

Un estudio detallado de la estructura cristalina de los recubrimientos obtenidos se realizó a través de espectroscopia vibracional Raman. Considerando las reglas de selección,  $\alpha$ -Ti y TiO no poseen modos vibracionales de primer orden activos en Raman [98]. Es por esto que, en el siguiente análisis, solo se considerarán los recubrimientos correspondientes a las zonas de crecimiento  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2$ .

En la Figura 32, se presenta el espectro Raman obtenido para el recubrimiento perteneciente a la zona de crecimiento de  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ .

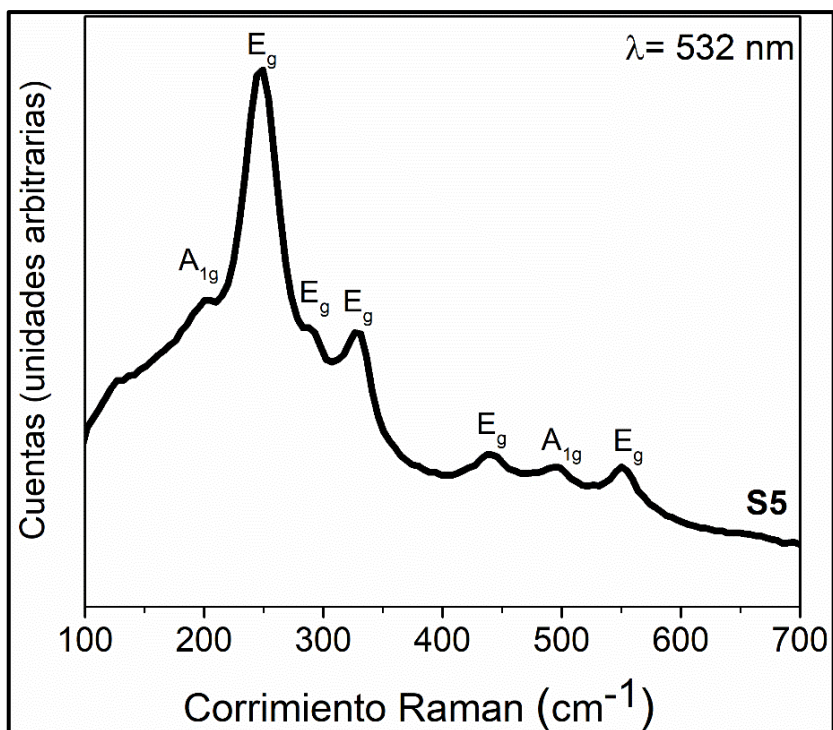


Figura 32. Espectro vibracional correspondiente al crecimiento de la zona  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ .

Del espectro vibracional obtenido para la muestra S5 se observa la presencia de 7 modos vibracionales característicos al  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ , 5 modos de flexión  $E_g$  y 2 modos de estiramiento  $A_{1g}$ . Estos modos coinciden tanto con los observados en el  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  sintetizado [99], así como con en la tistarita [97]. Detalles de las posiciones de los modos vibracionales se consignan en la Tabla 5.

En el caso de los recubrimientos con fases mixtas de  $\text{TiO}_2$ , los espectros Raman obtenidos se presentan en la Figura 33.

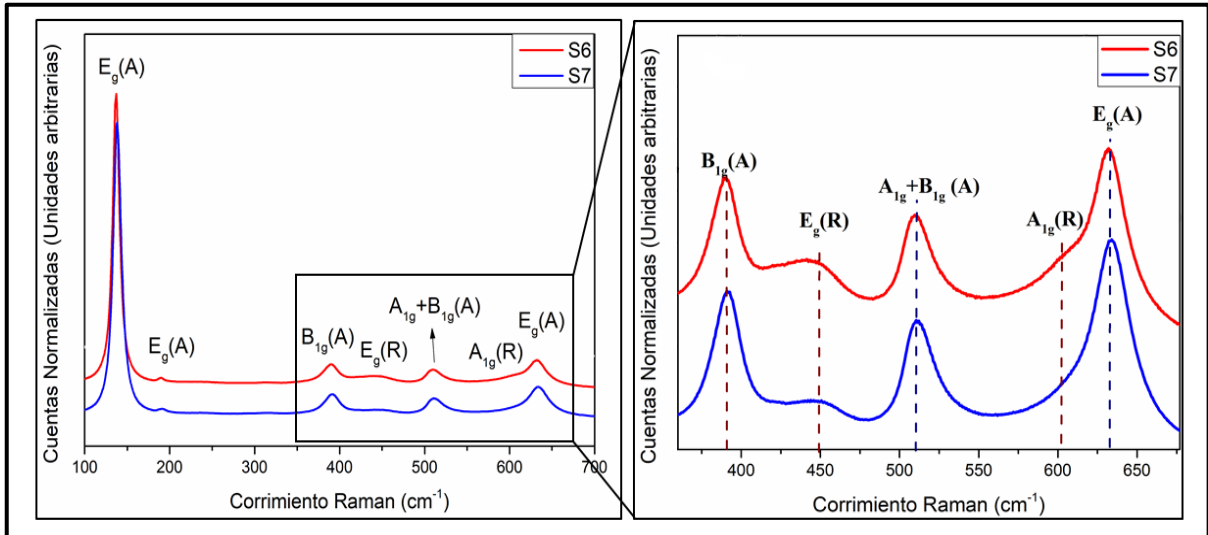


Figura 33. Espectros Raman de las muestras de TiO<sub>2</sub>. Izq. Espectro Raman completo. Der. Espectro de alta resolución en el rango 350-675 cm<sup>-1</sup>.

La anatasa tiene un grupo espacial D4h(I41/amd) conteniendo dos unidades de fórmula en su celda unitaria. De acuerdo con la teoría de grupos, existen seis modos activos por Raman ( $A_{1g} + 2B_{1g} + 3E_{1g}$ ), los cuales están identificados en las frecuencias 144 cm<sup>-1</sup> ( $E_g$ ), 197 cm<sup>-1</sup> ( $E_g$ ), 399 cm<sup>-1</sup> ( $B_{1g}$ ), 513 cm<sup>-1</sup> ( $A_{1g}$ ), 519 cm<sup>-1</sup> ( $B_{1g}$ ) y 639 cm<sup>-1</sup> ( $E_g$ ). Por otra parte, el rutilo también tiene dos moléculas en su celda unitaria con un grupo espacial D4h(P42/mnm). Esta fase cristalina del TiO<sub>2</sub> tiene un total de 15 modos vibracionales; de ellos sólo 4 son activos en Raman, los cuales están identificados en las frecuencias 143 cm<sup>-1</sup> ( $B_{1g}$ ), 447 cm<sup>-1</sup> ( $E_g$ ), 612 cm<sup>-1</sup> ( $A_{1g}$ ) y 826 cm<sup>-1</sup> ( $B_{2g}$ ) [100].

Adicionalmente, los espectros Raman obtenidos se utilizaron para estimar la fracción en peso de cada una de las fases presentes en los recubrimientos de TiO<sub>2</sub> utilizando la relación de Castrejón-Sánchez [101]:

$$\frac{W_A}{W_R} = 1.01 \left[ \frac{I_{A(399)}}{I_{R(447)}} - 0.33 \right] \quad (11)$$

En donde  $W_A/W_R$  es el porcentaje en peso de la anatasa en relación al rutilo,  $I_{A(399)}$  e  $I_{R(447)}$  son las intensidades relativas de los modos vibracionales  $B_{1g}$  y  $E_g$  de la anatasa y rutilo, respectivamente. Utilizando la

Ec. (11), con los valores de las intensidades observados en los espectros de los dos crecimientos de TiO<sub>2</sub> analizados, se determinó que la razón en peso anatasa/rutilo ( $\frac{W_A}{W_R}$ ) varía aproximadamente entre un 65% y un 76% conforme al aumento de gas reactivo. Los modos vibracionales obtenidos para cada fase se presentan en la Tabla 5.

Tabla 5. Modos vibracionales de los recubrimientos Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y TiO<sub>2</sub>

| <b>Estructura</b>          |  | <b>Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>         |                          |                          | <b>Estructura</b>                |                 | <b>TiO<sub>2</sub></b>                     |           |                      |
|----------------------------|--|--|--------------------------|--------------------------|----------------------------------|-----------------|--|-----------|----------------------|
| <b>Muestra</b>             |  | <b>S5</b>                                  | <b>Tistarita</b><br>[97] | <b>Sintético</b><br>[99] | <b>Muestra</b>                   |                 | <b>S6</b>                                  | <b>S7</b> | <b>Ref.</b><br>[100] |
| <b>Modos vibracionales</b> |  | <b>Corrimiento Raman (cm<sup>-1</sup>)</b> |                          |                          | <b>Modos vibracionales</b>       |                 | <b>Corrimiento Raman (cm<sup>-1</sup>)</b> |           |                      |
|                            |  |  |                          |                          | <b>Anatasa</b>                   | <b>Rutilo</b>   |  |           |                      |
| <b>A<sub>1g</sub></b>      |  | 207  | -                        | 209.7                    | E <sub>g</sub>                   |                 | 143  | 144       | 144                  |
| <b>E<sub>g</sub></b>       |  | 252  | 240                      | 274                      | E <sub>g</sub>                   |                 | 195  | 196       | 197                  |
| <b>E<sub>g</sub></b>       |  | 300  | 288                      | 301                      | B <sub>1g</sub>                  |                 | 396  | 396       | 399                  |
| <b>E<sub>g</sub></b>       |  | 340  | 322                      | 341                      |                                  | E <sub>g</sub>  | 450  | 453       | 447                  |
| <b>E<sub>g</sub></b>       |  | 446  | 426                      | 453                      | A <sub>1g</sub> +B <sub>1g</sub> |                 | 515  | 516       | 513                  |
| <b>A<sub>1g</sub></b>      |  | 503  | 490                      | 507                      |                                  | A <sub>1g</sub> | 611  | -         | 613                  |
| <b>E<sub>g</sub></b>       |  | 565  | 552                      | 558                      | E <sub>g</sub>                   |                 | 638  | 638       | 641                  |



#### 4.1.4. Caracterización morfológica:

El estudio de la morfología de los recubrimientos obtenidos se realizó utilizando microscopia electrónica de barrido de emisión de campo (*FE-SEM*). A continuación, se presentan los resultados obtenidos para cada una de las zonas de crecimiento.

##### 4.1.4.1 Zona plateada, $\alpha$ Ti:

La Figura 34 muestra un recubrimiento correspondiente a la zona  $\alpha$ -Ti. La morfología de esta película corresponde a la de una película compacta en la cual no se observa con claridad la formación de granos columnares. Esto guarda relación directa a la polidispersión del difractograma obtenido para este recubrimiento.

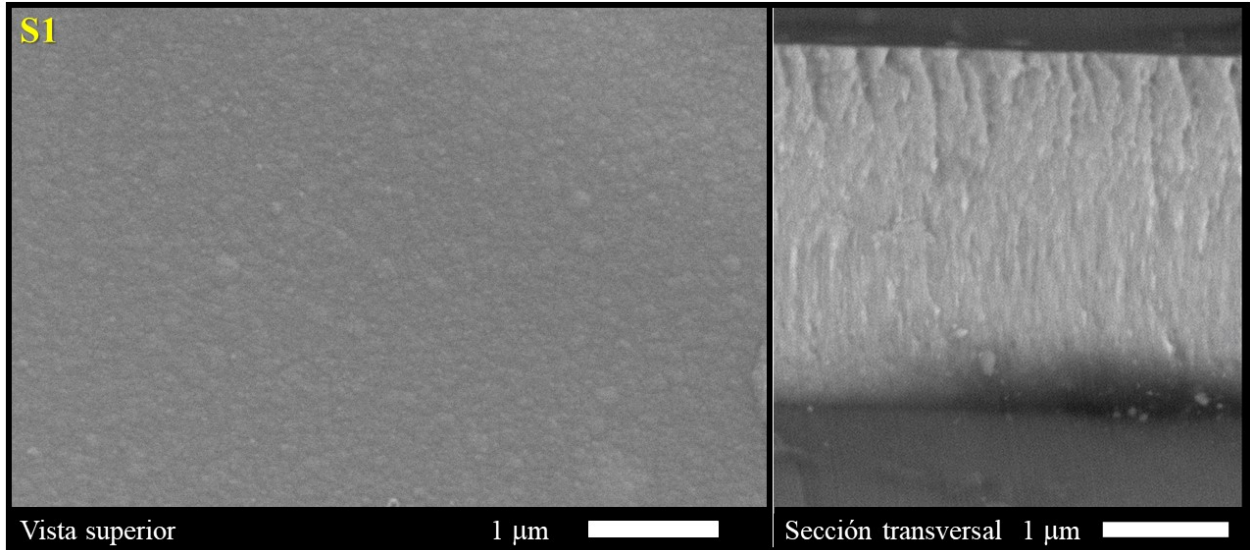


Figura 34. Imagen FE-SEM correspondiente al recubrimiento S1 de la zona plateada ( $\alpha$ -Ti). Derecha. Vista superior. Izquierda, Sección transversal.

#### 4.1.4.2 Zona Dorada, TiO:

La Figura 35 presenta los recubrimientos obtenidos en la zona dorada (S2-S4). En estos crecimientos es posible observar que, junto con el aumento del porcentaje de oxígeno utilizado, se aprecia un ensanchamiento de los granos columnares en el crecimiento de este subóxido.

#### 4.1.4.3 Zona negra, Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:

La Figura 36 presenta la morfología del recubrimiento Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (S5). Este recubrimiento exhibe otro tipo de crecimiento granular, esta vez se observa una superficie suave con la presencia de aglomerados. Por otra parte, en la sección transversal se observan granos columnares irregulares con un grado mayor de desorden comparado con los recubrimientos anteriores.

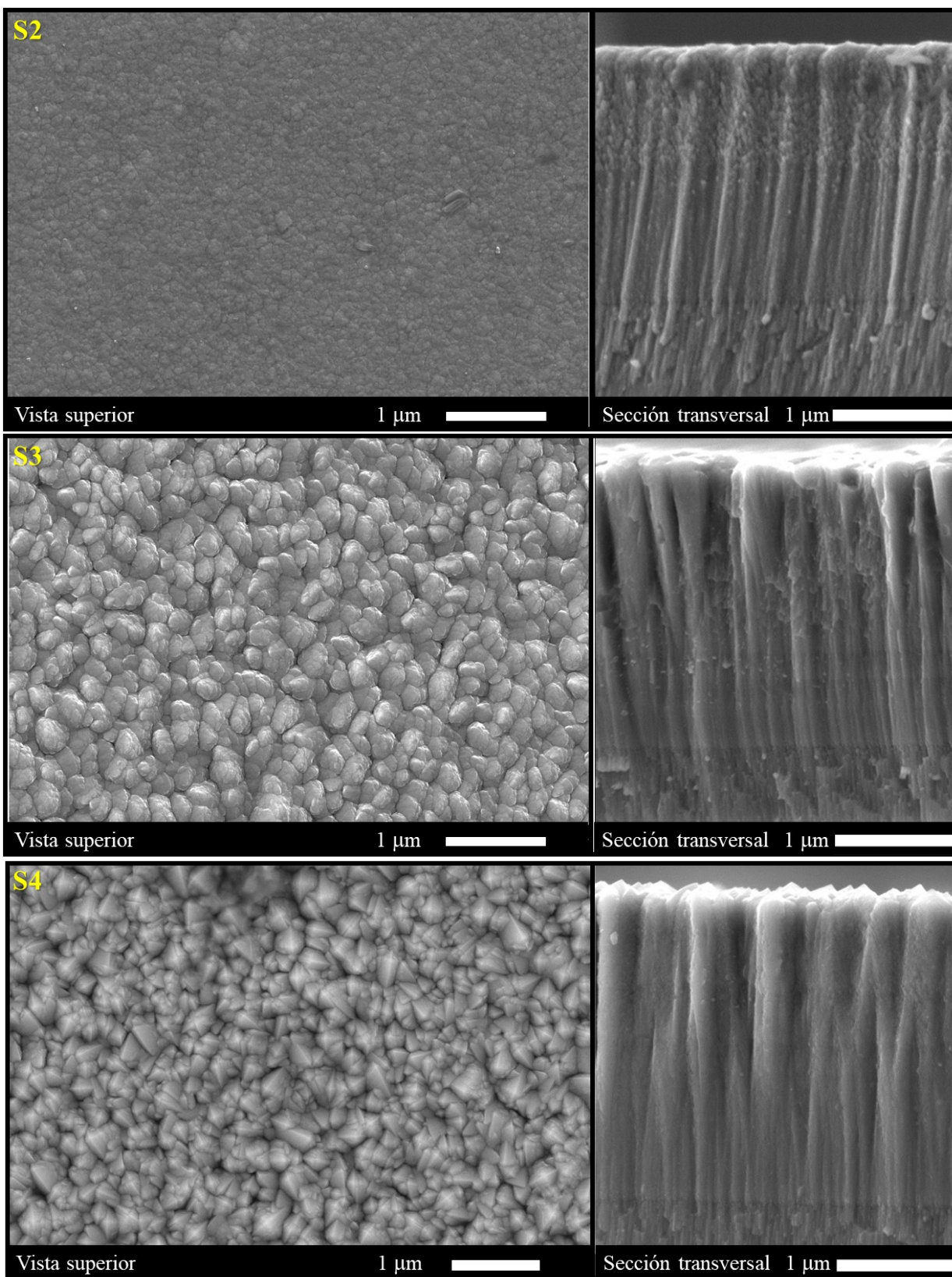


Figura 35. Micrografías FE-SEM correspondientes a los crecimientos de las muestras S2-S4 correspondientes a la zona dorada. Las imágenes de la izquierda presentan la vista superior de los recubrimientos. La imagen de la derecha presenta la sección transversal.

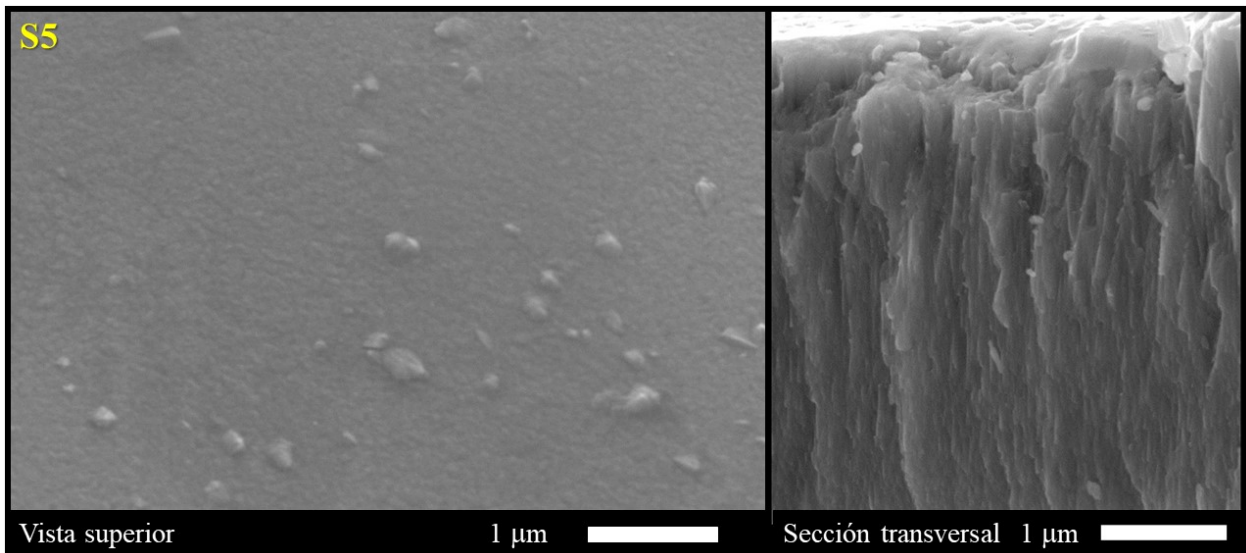


Figura 36. Imágenes FE-SEM del recubrimiento de  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ . Izquierda, vista superior. Derecha, sección transversal.

#### 4.1.4.4 Zona transparente, $\text{TiO}_2$ :

La Figura 37 presenta la morfología de crecimiento de los recubrimientos de  $\text{TiO}_2$  (S6 y S7). En estas micrografías se observa una clara disminución en el espesor de la película, esto debido a que el depósito se generó en la región oxidativa del proceso reactivo. También es posible destacar la presencia de granos columnares irregulares [60].



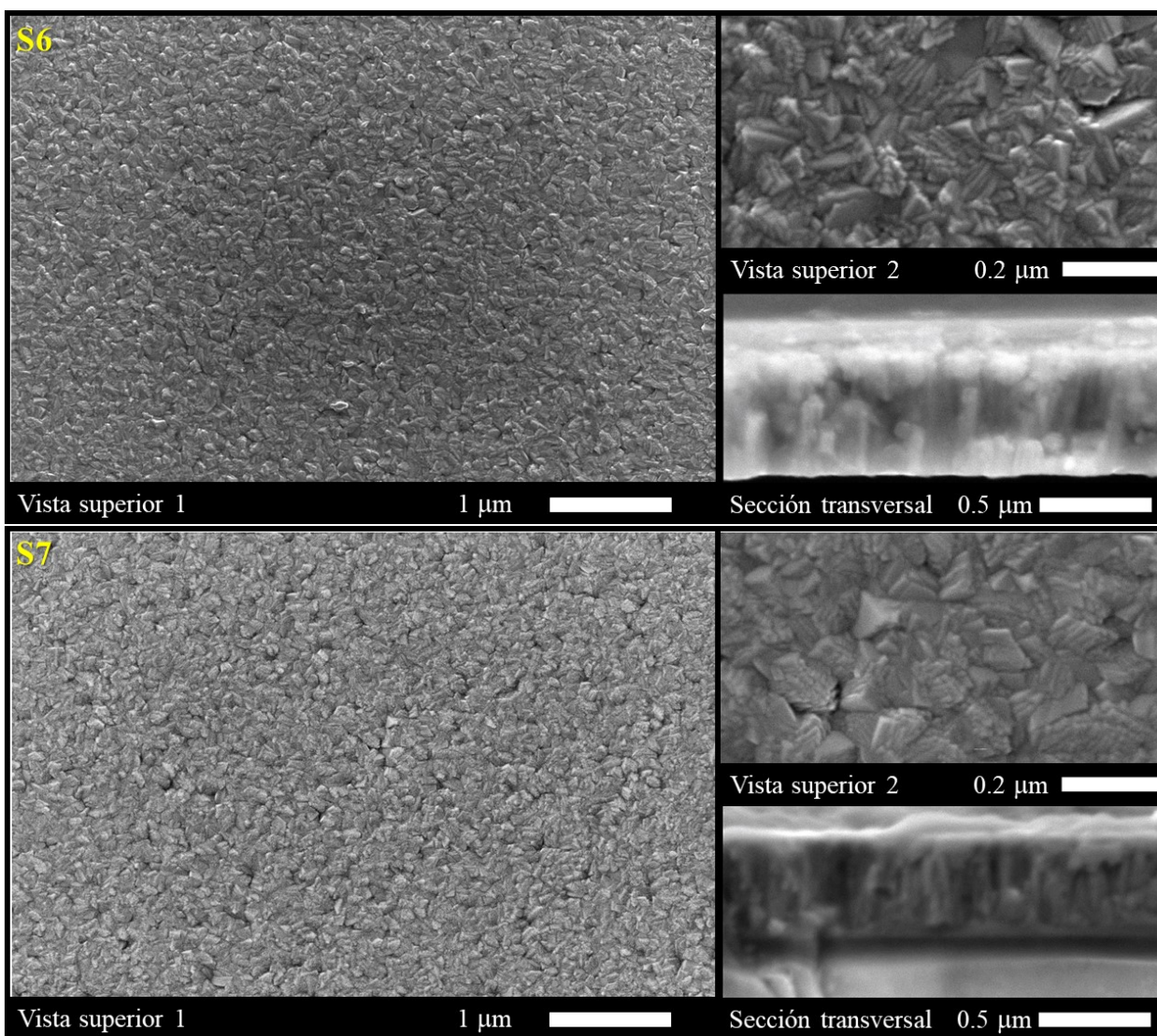


Figura 37. Imágenes FE-SEM de vista superior y sección transversal para los recubrimientos TiO<sub>2</sub> S6 y S7.

#### 4.1.5. Conclusiones sección 4.1:

- Se obtuvo un parámetro experimental en el proceso *sputtering* reactivo,  $s_f$ , el cual permitió identificar zonas de crecimiento para los distintos óxidos de titanio en forma de película delgada.
- Se obtuvo el crecimiento de tres subóxidos de titanio, ( $\alpha$ -Ti, TiO y Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) en la zona metálica del proceso reactivo.
- Se pudo identificar que, el crecimiento de TiO<sub>2</sub> se logró en la zona oxidativa del proceso reactivo. Si bien la tasa de depósito decrece aproximadamente un orden de magnitud comparado con los otros óxidos de titanio obtenidos en esta investigación, aún presenta un valor superior en comparación a la utilización de blancos cerámicos depositados utilizando fuentes de radiofrecuencia para la ignición del plasma [102].

Finalmente, la obtención de Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> resulta de gran importancia para el desarrollo de esta tesis, debido a que será el subóxido utilizado para generar la capa defectuosa sobre el TiO<sub>2</sub>, como primera vía para la formación de defectos en este material.

## 4.2 Generación de electrodos $\text{TiO}_2$ -anatasa y $\text{TiO}_2/\text{Ti}_2\text{O}_3$

### 4.2.1. Introducción

En esta tesis, la primera aproximación para la formación de defectos en el  $\text{TiO}_2$  consistió en emular la capa defectuosa que se produce tras la reducción química de este material a través de la generación de un compuesto bicapa  $\text{TiO}_2/\text{Ti}_2\text{O}_3$ . Para esto, en función a los resultados obtenidos en la sección 4.1, se prepararon electrodos  $\text{TiO}_2/\text{Ti}_2\text{O}_3$  sobre un substrato conductor. Como muestra control se preparó un electrodo de fase pura anatasa.

Para el análisis de las propiedades fotoelectroquímicas de los electrodos desarrollados, se utilizó óxido de estaño dopado con indio (*ITO*, por sus siglas en inglés) como substrato conductor transparente. Se optó por usar este substrato debido a que presenta una rugosidad similar al vidrio y es transparente a la luz en los rangos de longitud de onda requeridos para este experimento [103].

### 4.2.2 Fabricación de electrodos de $\text{TiO}_2$ en fase anatasa

Como muestra de referencia se desarrollaron electrodos solo en fase anatasa, considerando que, si bien todos los polimorfos del  $\text{TiO}_2$  presentan propiedades fotocatalíticas y fotoelectroquímicas, esta fase ha sido reportada como la más eficiente [104].

#### 4.2.2.1 Metodología para la fabricación de electrodos de TiO<sub>2</sub> en fase preferente anatasa:

Los parámetros utilizados para el crecimiento de los electrodos de TiO<sub>2</sub> en fase anatasa fueron:

- **Presión de Purgado:**  $3 \times 10^{-6}$  Torr.
- **Blanco de evaporación:** Titanio metálico.
- **P<sub>0</sub>:**  $5 \times 10^{-3}$  Torr.
- **D<sub>t-s</sub>:** 40mm.
- **Potencia:** 150W DC ( $7.4 \text{ Wcm}^{-2}$ ).
- **Tiempo de depósito:** 60 minutos, (600nm apróx).
- **Presión de parcial de oxígeno:** 14.2%

#### 4.2.2.2 Caracterización estructural:

La Figura 38 presenta el difractograma del electrodo de TiO<sub>2</sub> sobre un substrato de *ITO*.



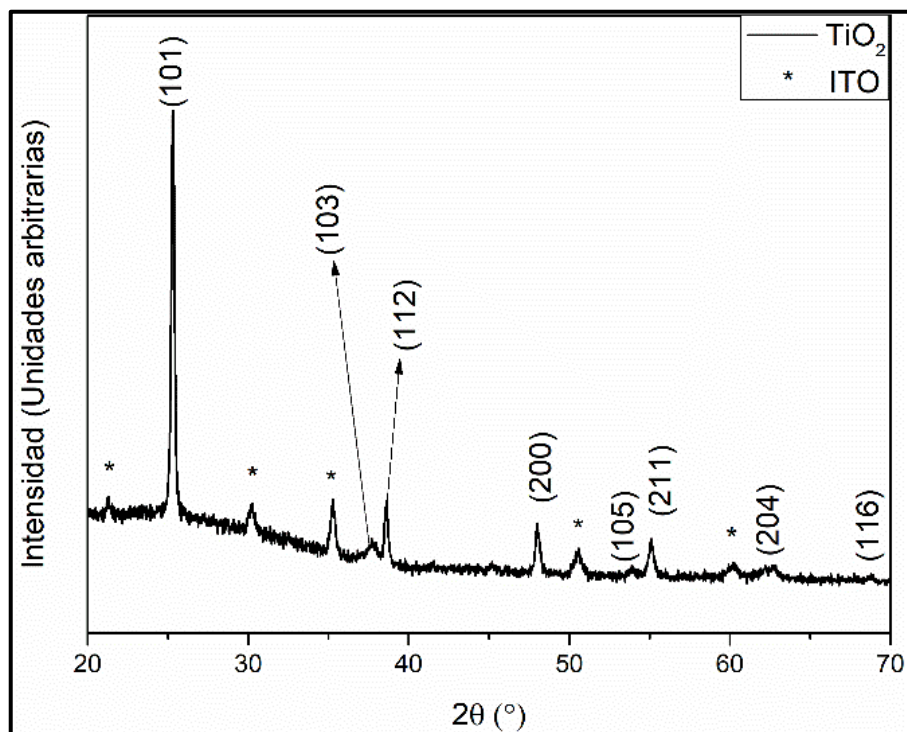


Figura 38. Difractograma obtenido para el crecimiento de TiO<sub>2</sub> sobre ITO. Los planos de difracción señalados con "\*" pertenecen al sustrato.

Del difractograma obtenido en la Figura 38 es posible verificar solo la presencia de los planos cristalinos pertenecientes al sustrato (\*) y a la estructura tetragonal de la fase anatasa (JCPDS 21-1272): (101), (103), (112), (200), (105), (211), (204) y (116). Se observa además que el plano cristalino (101), ubicado a 25.3°, presenta el máximo de intensidad del difractograma. Esto es característico de esta fase, debido a que es el plano cristalino de menor energía superficial (0.40 J m<sup>-2</sup>) [105].

Para confirmar a nivel microestructural que no existen fases diferentes a la anatasa en los electrodos de TiO<sub>2</sub>, se realizó un análisis mediante espectroscopia Raman, el cual se presenta en la Figura 39.

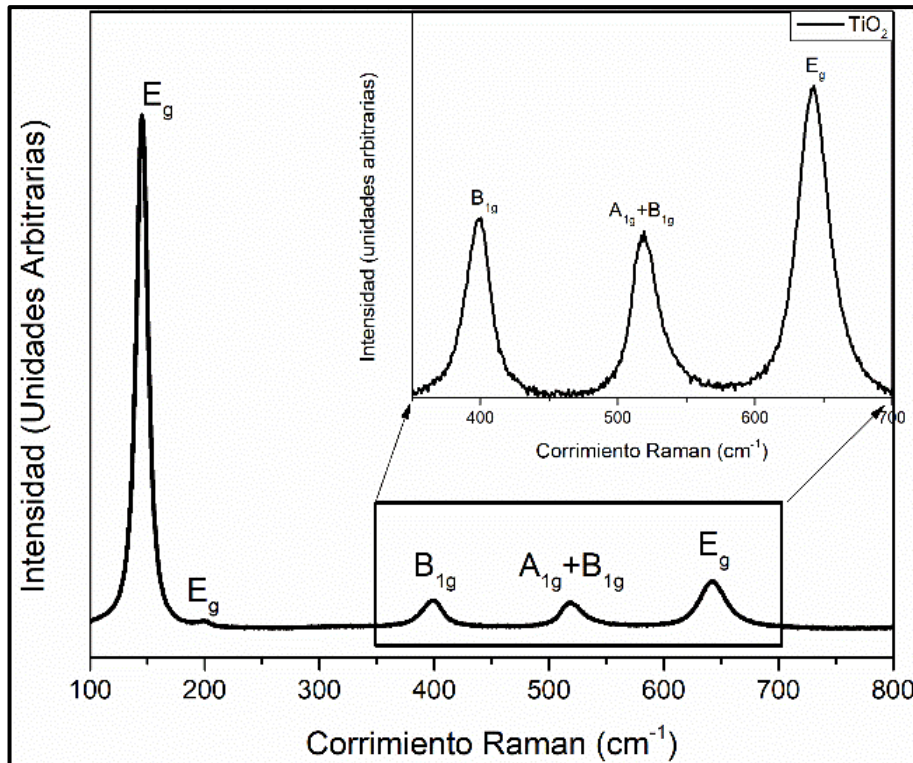


Figura 39. Espectro vibracional Raman obtenido para el electrodo de  $\text{TiO}_2$  sobre *ITO*. La figura interior presenta un barrido en alta resolución entre  $350\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ .

En el espectro Raman obtenido para el electrodo de  $\text{TiO}_2$  se corrobora solo la presencia de los modos vibracionales correspondientes al polimorfo anatasa ( $3E_g+2B_{1g}+1A_{1g}$ ).

#### 4.2.2.3 Caracterización morfológica:

De la imagen *FE-SEM* obtenida para el electrodo de  $\text{TiO}_2$  en fase anatasa, presentada en la Figura 40, se observa una morfología de granos columnares de tamaño irregular con "cabeza piramidal", característico de un crecimiento de la zona de transición o "zona T" del modelo de Thornton [60]. Según este modelo, para que ocurra este tipo de crecimiento los adátomos llegan a la superficie con una energía de difusión tal que permitirá la nucleación de cristales pequeños orientados en forma columnar [60].

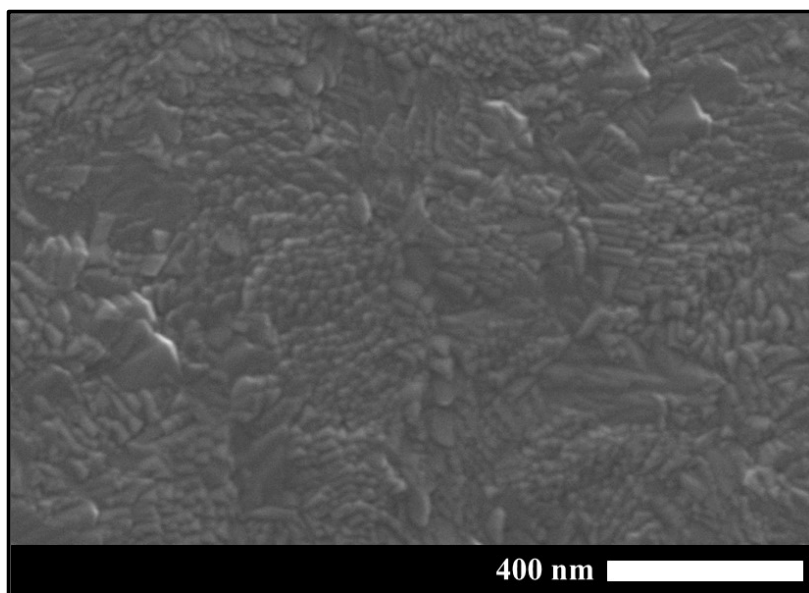


Figura 40. Micrografía FE-SEM del electrodo de  $\text{TiO}_2$  fase anatasa sobre *ITO*.

#### 4.2.3 Fabricación electrodos bicapa $\text{TiO}_2/\text{Ti}_2\text{O}_3$

Una vez establecidos los parámetros para la obtención de la anatasa, así como el subóxido  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ , se generaron electrodos bicapa de estos compuestos sobre *ITO* como sustrato. Considerando el tiempo de depósito del subóxido, los electrodos se denominaron  $\text{TiO}_2/\text{Ti}_2\text{O}_3$  5s y  $\text{TiO}_2/\text{Ti}_2\text{O}_3$  10s. Los parámetros utilizados se presentan a continuación.

##### 4.2.3.1 Metodología para la formación de bicapa $\text{TiO}_2/\text{Ti}_2\text{O}_3$ :

Los parámetros utilizados para el crecimiento de los electrodos de bicapa  $\text{TiO}_2/\text{Ti}_2\text{O}_3$  en fase anatasa fueron:

- **Presión de Purgado:**  $3 \times 10^{-6}$  Torr.
- **Blanco de evaporación:** Titanio metálico 99.995%.
- **$P_0$ :**  $5 \times 10^{-3}$  Torr.
- **$D_{t-s}$ :** 40mm.
- **Potencia:** 150W DC ( $7.4 \text{ Wcm}^{-2}$ ).
- **Tiempo de depósito de  $\text{TiO}_2$ :** 60 minutos, (500 nm espesor).

- **Presión de parcial de oxígeno para la formación de  $\text{TiO}_2$ :** 14.2%
- **Tiempo de depósito bicapa  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ :** 10 y 5 segundos ( $30.9 \pm 0.5$  y  $16.3 \pm 0.1$  nm de espesor respectivamente).<sup>1</sup>
- **Presión parcial de oxígeno para bicapa:** 11.2% (parámetro utilizado para el crecimiento  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ )

#### 4.2.3.2 Caracterización estructural:

La Figura 41 presenta los espectros de transmitancia en el rango UV-Vis de los electrodos obtenidos en comparación con el  $\text{TiO}_2$  en fase anatasa.

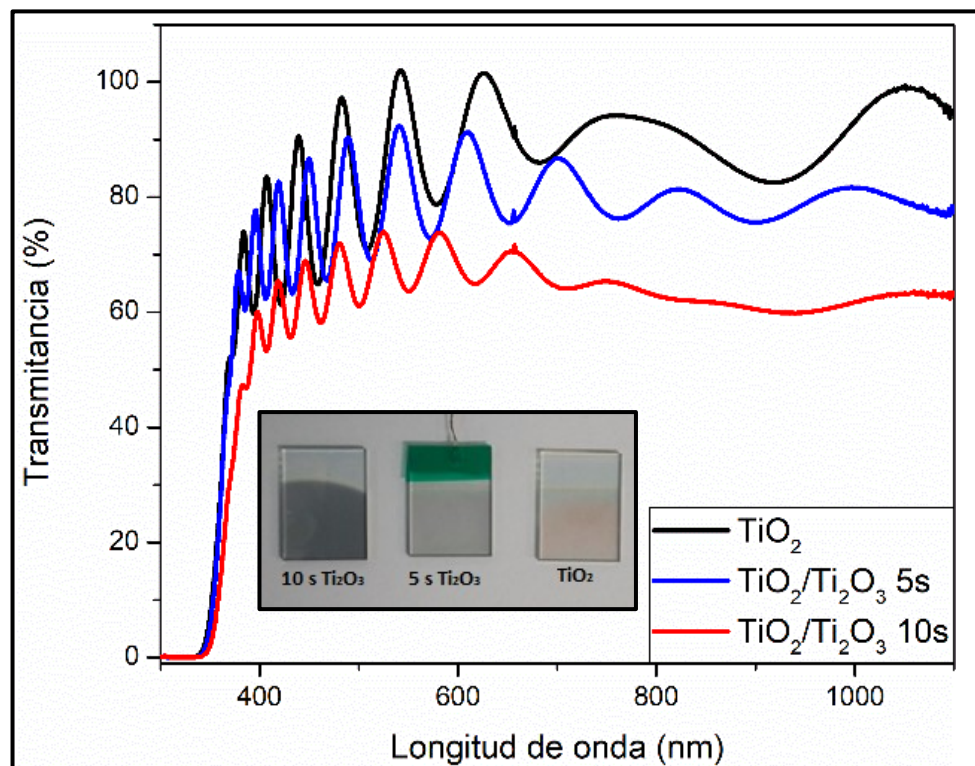


Figura 41. Espectros de transmitancia de los electrodos bicapas comparados con el  $\text{TiO}_2$  fase anatasa.

<sup>1</sup> Los espesores de los electrodos bicapa fueron obtenidos utilizando la técnica de elipsometría, el resultado de este análisis se encuentra en el Anexo II.

Los espectros de transmitancia presentados en la Figura 41 presentan la transición típica del  $\text{TiO}_2$  en longitudes de onda cercanas a 380nm acompañada de un continuo de absorción oscilante que se extiende prácticamente a todo el espectro visible, el cual aumenta con el espesor de la capa de  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ . La oscilación que se observa en la parte visible es un patrón de interferencia característico de películas delgadas y es un fenómeno que se produce por la interferencia de los haces de luz que reflejan en cada cara de la película. Este patrón de interferencia entrega información sobre los índices de refracción y el espesor de la película delgada (Interferometría de Fabry-Perot). Cabe destacar que el leve corrimiento al azul en el patrón de interferencia de los electrodos obtenidos es una evidencia del aumento de su espesor, esto también se observa en la imagen inserta dentro de la Figura 41, donde se ilustra el notorio cambio en el color que experimenta el electrodo conforme al aumento del espesor de la capa de  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ . Finalmente, el comportamiento óptico concuerda con lo reportado en la literatura en relación a la capa defectuosa [106,107]. Por otro lado,.

Para conocer la estructura cristalina del electrodo bicapa, se realizó un estudio de difracción de rayos X en un difractómetro optimizado para el análisis en ángulo rasante (GI-XRD Siemens D5000, CINVESTAV Mérida) del electrodo bicapa con un espesor mayor de  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ . El difractograma obtenido se presenta en la Figura 42.

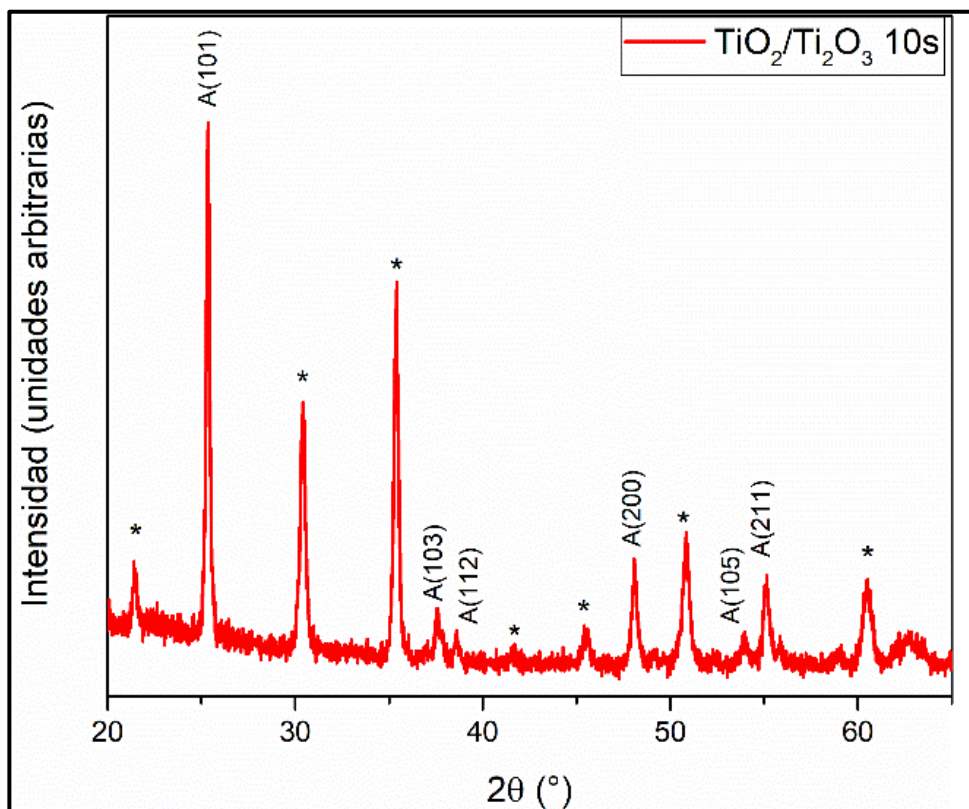


Figura 42. Difractograma del crecimiento  $\text{TiO}_2/\text{Ti}_2\text{O}_3$  10 s obtenido mediante difracción de rayos X de ángulo rasante. Los picos de difracción señalados con "\*" pertenecen al sustrato utilizado (ITO).

El difractograma obtenido para el electrodo bicapa  $\text{TiO}_2/\text{Ti}_2\text{O}_3$  10s no detecta la presencia del subóxido. Solo resulta posible observar picos correspondientes a los planos cristalinos de la anatasa (JCPDS 21-1272): (101), (103), (112), (200), (105) y (201).

Adicionalmente, mediante espectroscopia vibracional Raman se realizó un análisis microestructural del electrodo bicapa  $\text{TiO}_2/\text{Ti}_2\text{O}_3$  10s, el cual se presenta en la Figura 43.



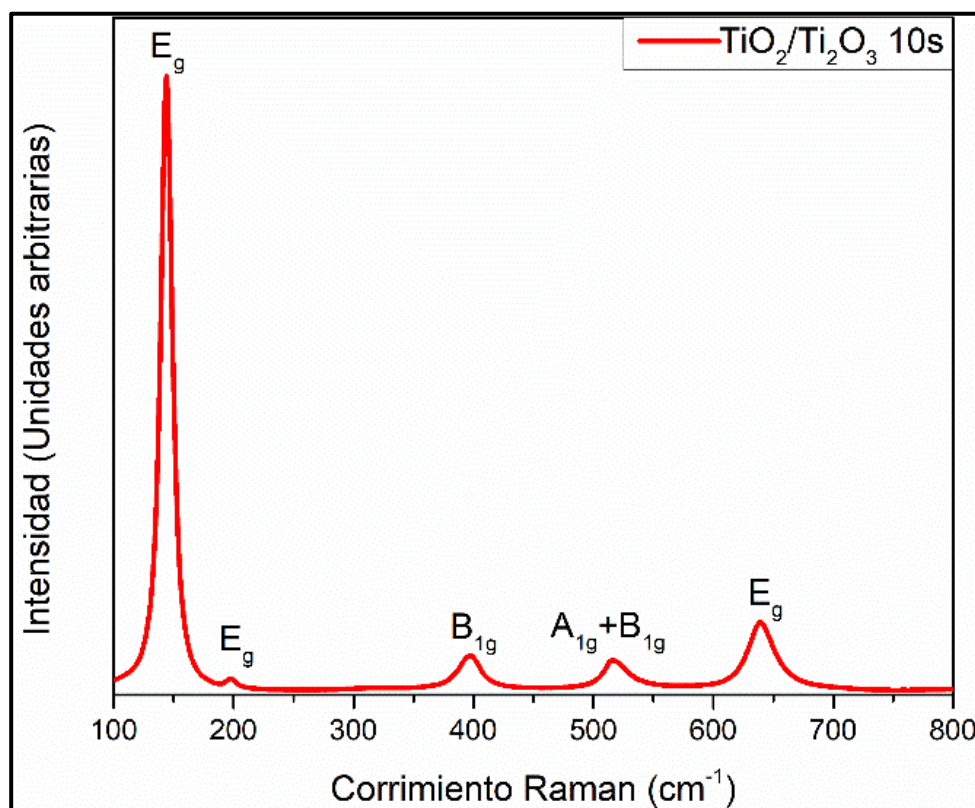


Figura 43. Espectro Vibracional Raman del crecimiento  $\text{TiO}_2/\text{Ti}_2\text{O}_3$  10s sobre *ITO*.

Del espectro Raman obtenido para el electrodo  $\text{TiO}_2/\text{Ti}_2\text{O}_3$  10s también resulta perceptible solo la presencia de los modos vibracionales correspondiente a la fase cristalina anatasa.

Para analizar la composición, así como el estado químico de los componentes presentes en los electrodos estudiados se realizó espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X, *XPS*. Los análisis de los espectros de alta resolución para las señales principales del oxígeno, correspondiente al orbital  $\text{O}1s$ , y del titanio, correspondiente al orbital  $\text{Ti}2p$ , se presentan en las Figuras 43 y 44. Cabe destacar que los espectros obtenidos fueron alineados utilizando la energía de ligadura de la contribución de carbono adventicio de la señal  $\text{C}1s$  (284.8 eV).

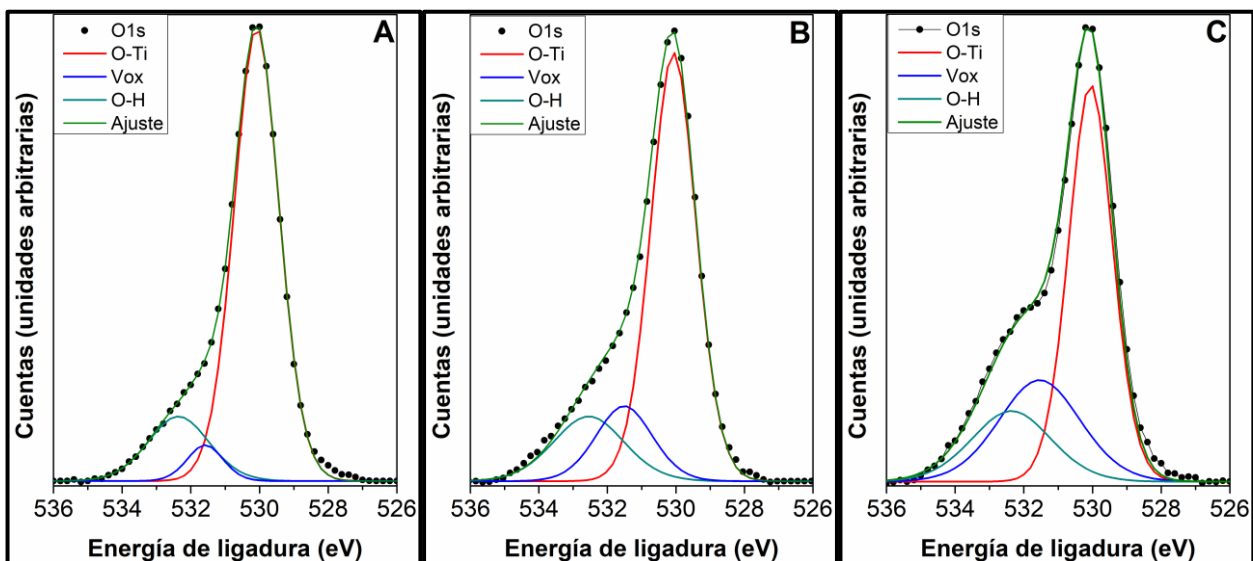


Figura 44. Descomposición de las señales O1s de alta resolución del espectro XPS de las muestras A)TiO<sub>2</sub>, B)TiO<sub>2</sub>/Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5s y C) TiO<sub>2</sub>/Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10s.

Como se observa en la Figura 44, las señales O1s obtenidas para los electrodos en estudio se pueden descomponer en tres contribuciones. La contribución ubicada a menor energía de ligadura (~530 eV), O-Ti, proviene de los átomos de oxígeno de la red que se encuentran completamente coordinados al titanio (O-Ti<sup>4+</sup>). La contribución de mediana energía de ligadura (~531.5 eV) se atribuye a las vacancias de oxígeno (Vo's) o defectos en la matriz del metal-óxido (O-Ti<sup>3+</sup>). Por último, la contribución de mayor energía de ligadura (~532.5 eV) corresponde al enlace O-H que se produce por la adsorción química de especies hidroxilo en la superficie. La Tabla 6 presenta el detalle de la descomposición de la señal O1s con la posición y concentración de las contribuciones presentes en cada uno de los electrodos en estudio.



Tabla 6. Resultados obtenidos de la descomposición de la señal O1s.

| Muestra   | O-Ti (eV) | Vo's (eV) | O-H (eV) | % O-Ti | % Vo's | % O-H |
|---|-----------|-----------|----------|--------|--------|-------|
| TiO <sub>2</sub>  | 530.0     | 531.5     | 532.4    | 79.6   | 5.0    | 15.3  |
| TiO <sub>2</sub> /Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>5s  | 530.0     | 531.5     | 532.5    | 68.7   | 16.3   | 15.0  |
| TiO <sub>2</sub> /Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>10s | 530.0     | 531.5     | 532.4    | 55.7   | 26.4   | 17.9  |

Del resultado del análisis realizado a los electrodos se observa que no existen corrimientos relevantes en la posición de las contribuciones analizadas. Por otro lado, resulta relevante la relación "aumento Vo's / disminución O-Ti" que se produce en los electrodos conforme se incrementa el espesor utilizado de la película de subóxido. En el caso del TiO<sub>2</sub> prístino se obtuvo un valor de concentración Vo's de 5.0%, el cual se incrementó hasta un 26.4% para el electrodo bicapa TiO<sub>2</sub>/Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. El incremento sostenido de vacancias se correlaciona con la formación del subóxido Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la superficie [76–80].

Los espectros obtenidos para la señal Ti2p de los electrodos de estudio se presentan en la Figura 45.

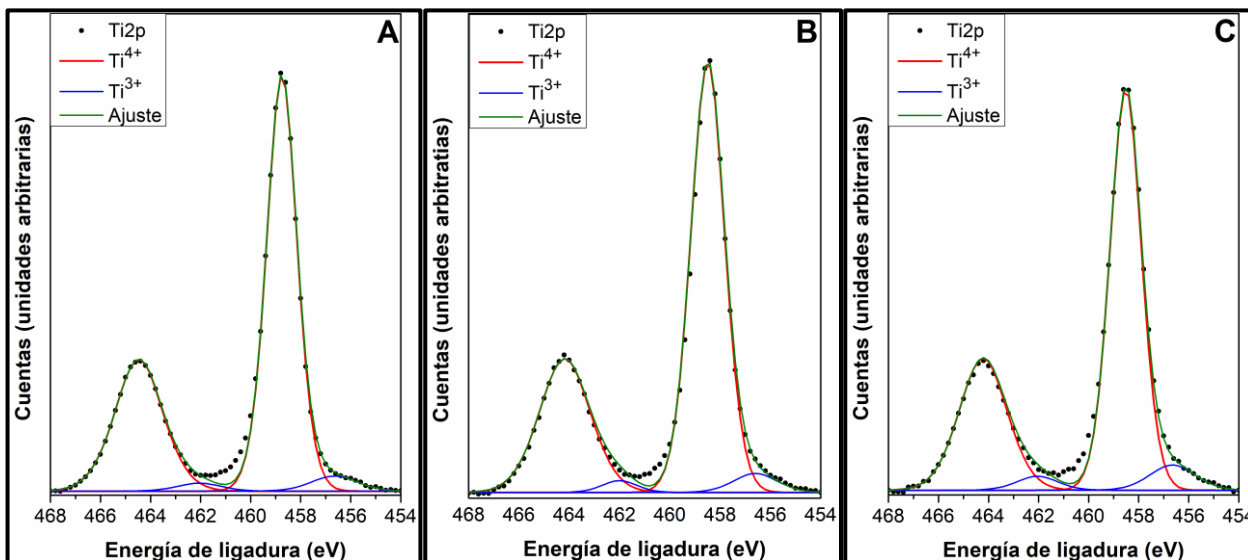


Figura 45. Descomposición de las señales Ti2p de alta resolución del espectro XPS de las muestras A) TiO<sub>2</sub>, B) TiO<sub>2</sub>/Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5s y C) TiO<sub>2</sub>/Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10s. Las contribuciones señaladas en las figuras corresponden a Ti<sup>4+</sup>(-) y Ti<sup>3+</sup>(-).

Como se observa en la Figura 45, las señales correspondientes al orbital Ti2p en los tres electrodos se pueden descomponer en dos pares de dobletes correspondientes al Ti<sup>4+</sup>; titanio coordinado completamente dentro de la matriz cristalina, de mayor energía de ligadura y al Ti<sup>3+</sup>; característico del catión Ti<sup>3+</sup> y el subóxido Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a menor energía de ligadura [77,80–82]. El análisis en detalle de las posiciones de los dobletes, así como su concentración, se consigna en la Tabla 7.

Tabla 7: Resultados obtenidos de la descomposición de la señal Ti2p.

| Muestra  | Ti <sup>4+</sup> 3/2 |      | Ti <sup>4+</sup> 1/2 |      | Ti <sup>3+</sup> 3/2 |     | Ti <sup>3+</sup> 1/2 |     |
|--|----------------------|------|----------------------|------|----------------------|-----|----------------------|-----|
|  | eV                   | %    | eV                   | %    | eV                   | %   | eV                   | %   |
| <b>TiO<sub>2</sub></b>                                     | 458.6                | 63.2 | 464.3                | 31.6 | 456.6                | 3.4 | 462.0                | 1.7 |
| <b>TiO<sub>2</sub>/Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub><br/>5s</b>  | 458.5                | 62.7 | 464.2                | 31.4 | 456.6                | 3.9 | 462.0                | 1.9 |
| <b>TiO<sub>2</sub>/Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub><br/>10s</b> | 458.5                | 61.1 | 464.2                | 30.5 | 456.6                | 5.5 | 462.0                | 2.8 |

El análisis de las contribuciones se desarrolló utilizando las constantes de posición, área y ancho a media altura (*FWHM*) característicos de cada uno de los dobletes. Las contribuciones obtenidas para cada uno de los electrodos no presentan corrimientos relevantes entre sí, pero si es posible observar diferencias en las concentraciones de los dobletes. El doblete relacionado con el crecimiento de Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> incrementa su concentración conforme al espesor presente de dicha capa, desde un 5.1% para el TiO<sub>2</sub> a un 5.8% para el electrodo TiO<sub>2</sub>/Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5s llegando hasta un 8.3% para el electrodo TiO<sub>2</sub>/Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10s. Finalmente, los resultados obtenidos mediante el análisis XPS confirman la presencia del subóxido Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como capa defectuosa sobre el TiO<sub>2</sub>.

#### 4.2.3.3 Caracterización Morfológica:

A continuación, la Figura 46 las micrografías *FE-SEM* obtenidas para los electrodos bicapa  $\text{TiO}_2/\text{Ti}_2\text{O}_3$  en comparación con el electrodo  $\text{TiO}_2$ .

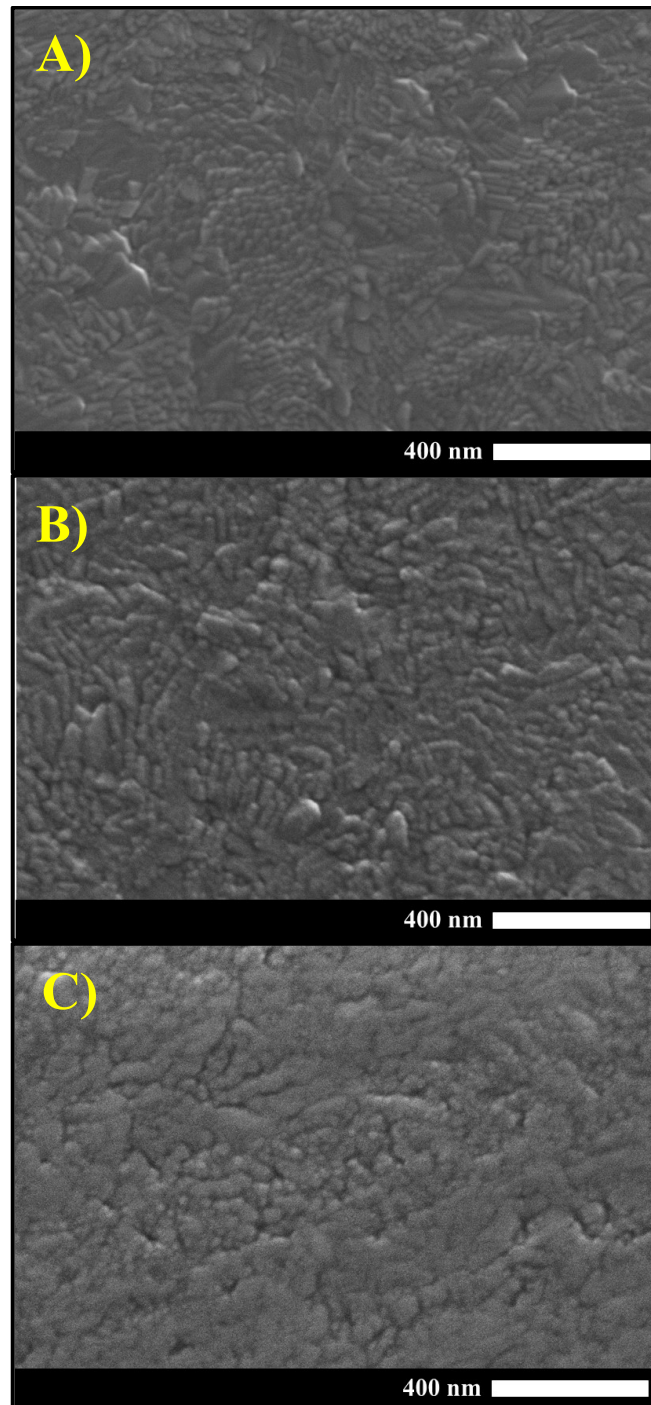


Figura 46. Imágenes FE-SEM electrodos A)  $\text{TiO}_2$ , B)  $\text{TiO}_2/\text{Ti}_2\text{O}_3$  5s y C)  $\text{TiO}_2/\text{Ti}_2\text{O}_3$  10s.

En la Figura 46 se observa que en los electrodos bicapa, cuando se incrementa el espesor de la capa  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ , se comienza a perder paulatinamente la morfología característica del  $\text{TiO}_2$  en fase anatasa (Figura 406.A). En el electrodo  $\text{TiO}_2/\text{Ti}_2\text{O}_3$  5s (Figura 40.B) es posible observar cúmulos de depósito que comienzan a modificar la característica cabeza piramidal de los crecimientos de  $\text{TiO}_2$  (Figura 40.A). Por otra parte, en el electrodo  $\text{TiO}_2/\text{Ti}_2\text{O}_3$  10s (Figura 40.C) se observa la coalescencia de estos cúmulos de subóxido, los cuales comienzan a formar una película homogénea.

#### 4.2.4 Caracterización fotoelectroquímica

El análisis fotoelectroquímico fue realizado en una celda de 3 electrodos del tipo van de Krol, provista de una ventana óptica de fluoruro de calcio ( $\text{CaF}_2$ ), con un área de exposición de  $0.64 \text{ cm}^2$ . Como fuente de luz se utilizó un simulador solar  $100 \text{ mW cm}^{-2}$  AM 1.5. Como electrodo de referencia se utilizó un electrodo  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  1M KCL y como contraelectrodo un espiral de platino.

##### 4.2.4.1 Estudios de perfiles potenciodinámicos de los electrodos $\text{TiO}_2/\text{Ti}_2\text{O}_3$ :

En la Figura 47 se presentan los perfiles potenciodinámicos para los sistemas  $\text{TiO}_2$  y  $\text{TiO}_2/\text{Ti}_2\text{O}_3$  10 s. Estas medidas se obtuvieron utilizando un programa de perturbación  $E(t)$ , el cual consistió en una voltametría de barrido lineal a  $10 \text{ mV s}^{-1}$  en 0.1 M de NaOH (pH=13). La ventana de potencial estuvo comprendida entre  $-1.0 \text{ V} \leq E \leq 0.75 \text{ V}$  vs.  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  1 M en KCl ( $0.236 \text{ V}$  v/s NHE). Las medidas se realizaron en condiciones de oscuridad y, posteriormente, bajo iluminación.

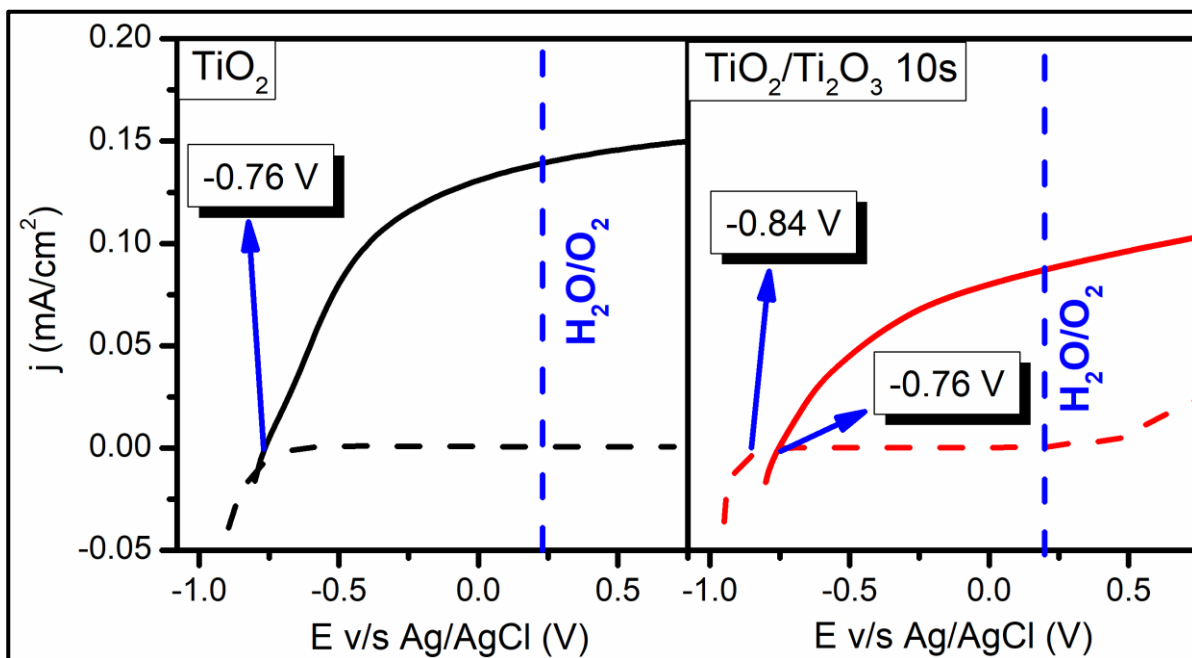


Figura 47. Perfiles potenciodinámicos  $j/E$  para los electrodos  $\text{TiO}_2$  y  $\text{TiO}_2/\text{Ti}_2\text{O}_3$  10 s en condiciones de oscuridad (línea segmentada) e iluminación (línea continua).

En la Figura 47 se observan los perfiles potenciodinámicos para los electrodos  $\text{TiO}_2$  y  $\text{TiO}_2/\text{Ti}_2\text{O}_3$  10s, bajo condiciones de oscuridad e iluminación constante. Para el electrodo de  $\text{TiO}_2$ , la característica voltampérica obtenida en condiciones de oscuridad no presenta una respuesta de corriente apreciable en toda la ventana de potencial. En cambio, bajo iluminación se observa una densidad de fotocorriente apreciable a partir de  $-0.76$  V, alcanzando una respuesta constante de  $0.13 \text{ mA cm}^{-2}$  a potencial de oxidación del agua en medio básico.

Por otra parte, el perfil potenciodinámico en oscuridad del electrodo  $\text{TiO}_2/\text{Ti}_2\text{O}_3$  10s presenta un incremento de la corriente a potenciales mayores de  $0.20$  V, asociado a la respuesta específica de oxidación del  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  presente en la bicapa, bajo las condiciones impuestas de potencial y pH [108]. La característica voltampérica obtenida en condiciones de iluminación para este electrodo presenta un desplazamiento hacia potenciales positivos del orden de  $0.08$  V, alcanzando una respuesta constante de  $\approx 0.08 \text{ mA cm}^{-2}$  a potencial de oxidación del agua.

La disminución en la foto-respuesta obtenida para el electrodo de  $\text{TiO}_2/\text{Ti}_2\text{O}_3$ , estaría relacionada con la descomposición del subóxido de la bicapa y una formación de una capa de bloqueo amorfa, que conlleva a una disminución del proceso de transferencia de carga en la interfase semiconductor/electrolito. Esto se corrobora con la decoloración del electrodo tras la caracterización electroquímica, como se observa en la Figura 48.

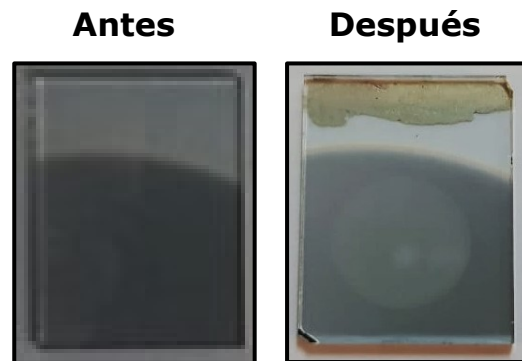


Figura 48. Imágenes del electrodo  $\text{TiO}_2/\text{Ti}_2\text{O}_3$  10s antes y después de la caracterización electroquímica.

#### 4.2.5 Conclusiones sección 4.2:

- Se logró la obtención de  $\text{TiO}_2$  con fase cristalina preferente anatasa, sin la necesidad de fuentes adicionales de temperatura en el proceso de fabricación ni tratamientos de recocido posteriores.
- Se generaron electrodos bicapa  $\text{TiO}_2/\text{Ti}_2\text{O}_3$ , los cuales presentan propiedades ópticas y estructurales similares a lo existente en la literatura científica referentes a reducción química del  $\text{TiO}_2$  [106,107].
- Los estudios fotoelectroquímicos realizados a los recubrimientos mediante bicapas  $\text{TiO}_2/\text{Ti}_2\text{O}_3$  presentan oxidación a potenciales cercanos a la oxidación del agua, además no muestran un incremento en las propiedades fotoelectroquímicas del material.

## 4.3 Modificación estructural del TiO<sub>2</sub> mediante la adición de hidrógeno como segundo gas reactivo

### 4.3.1 Introducción

Tal como se indicó en la propuesta de esta tesis doctoral, como segunda vía para la generación de defectos en el TiO<sub>2</sub> se postuló emular el proceso de hidrogenación mediante la adición de hidrógeno en la atmósfera reactiva durante el crecimiento del TiO<sub>2</sub> por *sputtering*. Los detalles de este experimento se presentan a continuación.

### 4.3.2 Metodología para fabricación de electrodos H:TiO<sub>2</sub>:

Para la realización de los electrodos de TiO<sub>2</sub> hidrogenado, a los cuales se les designará como "H:TiO<sub>2</sub>", se utilizaron los parámetros descritos para el crecimiento del TiO<sub>2</sub> en fase anatasa, pero agregando distintos flujos de hidrógeno en la atmósfera reactiva del proceso de *sputtering*. Los parámetros experimentales utilizados fueron los siguientes:

- **Presión de Purgado:**  $3 \times 10^{-6}$  Torr.
- **Blanco de evaporación:** Titanio metálico.
- **Substrato:** ITO.
- **P<sub>0</sub>:**  $5 \times 10^{-3}$  Torr.
- **D<sub>t-s</sub>:** 40mm.
- **Potencia:** 150W DC ( $7.4 \text{ Wcm}^{-2}$ ).
- **Tiempo de depósito:** 60 min.
- **Porcentaje O<sub>2</sub>:** 14.2% O<sub>2</sub>
- **Porcentaje H<sub>2</sub>:** 5 y 10%.

### 4.3.3 Caracterización estructural:

En la Figura 49 se presentan los difractogramas obtenidos para los electrodos de H:TiO<sub>2</sub> crecidos con flujos de hidrógeno equivalentes al 5% y 10% del flujo total, comparados con el electrodo de TiO<sub>2</sub> fase anatasa. Los productos obtenidos se rotularon como H:TiO<sub>2</sub> 5% y H:TiO<sub>2</sub> 10% respectivamente. Utilizando porcentajes mayores de hidrógeno se obtuvo la presencia de la fase rutilo, esto se presenta en detalle en el Anexo III.

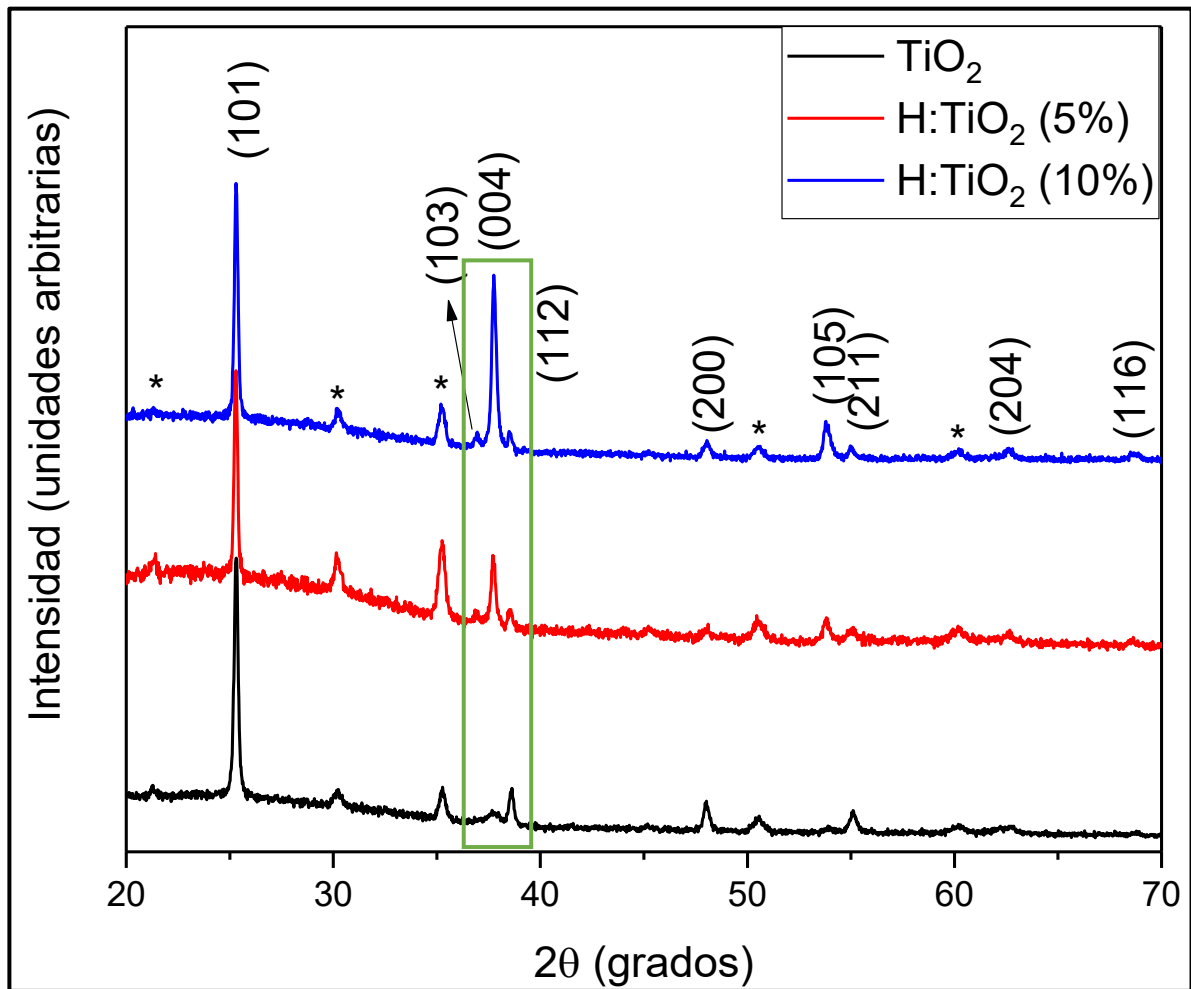


Figura 49. Difractogramas obtenidos de los electrodos de H:TiO<sub>2</sub> a distintas concentraciones de hidrógeno comparadas con la de TiO<sub>2</sub>, todas con fase anatasa. Los picos de difracción señalados con "\*" pertenecen al sustrato (ITO).

Se observa que los depósitos de electrodo H:TiO<sub>2</sub> presentan 9 picos de difracción característicos de la anatasa, correspondientes a los planos



cristalinos (101), (103), (004), (112), (200), (105), (211), (204) y (106), de acuerdo al patrón de difracción JCPDS 21-1272. Sin embargo, los difractogramas de los electrodos H:TiO<sub>2</sub> presentan una diferencia estructural significativa comparado con el electrodo de TiO<sub>2</sub>. Específicamente, se detecta un aumento en la intensidad del pico de difracción correspondiente al plano cristalino (004), que crece en función al aumento del flujo de hidrógeno utilizado en la atmósfera del proceso reactivo. El aumento en la intensidad del plano cristalino (004) en películas delgadas de anatasa sugiere una orientación preferencial a lo largo del eje c de la red cristalina. Esto ha sido reportado en la literatura como la presencia de un plano dominante en la superficie del cristal de anatasa en la dirección cristalográfica [001], conocido también como "cara cristalina {001}" [109,110].

Para complementar el análisis estructural se analizaron los espectros Raman obtenidos para los electrodos H:TiO<sub>2</sub>, así como también el del TiO<sub>2</sub> en fase anatasa de manera comparativa, lo que se ilustra en la Figura 50.

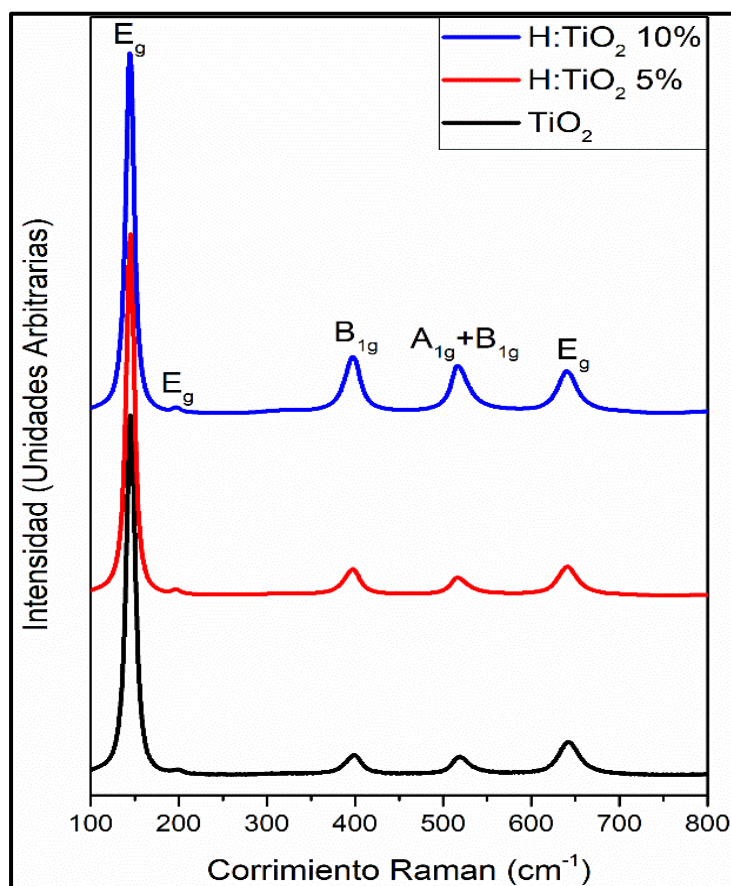


Figura 50. Espectros Raman de los distintos crecimientos de H:TiO<sub>2</sub>, comparados con un crecimiento de anatasa.

Los espectros vibracionales obtenidos para los electrodos H:TiO<sub>2</sub> muestran claramente las bandas correspondientes a los 6 modos vibracionales característicos de la anatasa (3 E<sub>g</sub>, 2 B<sub>1g</sub> y 1 A<sub>1g</sub>). Los modos vibracionales E<sub>g</sub> se relacionan principalmente a la vibración simétrica de estiramiento O-Ti-O, los modos B<sub>1g</sub> con la vibración simétrica de flexión O-Ti-O y el modo A<sub>1g</sub> con la vibración antisimétrica de flexión O-Ti-O.

Para un análisis detallado de las bandas que aparecen en los espectros del H:TiO<sub>2</sub>, en la Figura 51 se presenta una zona ampliada de estos espectros, en el rango de frecuencias entre 250 a 750 cm<sup>-1</sup>.

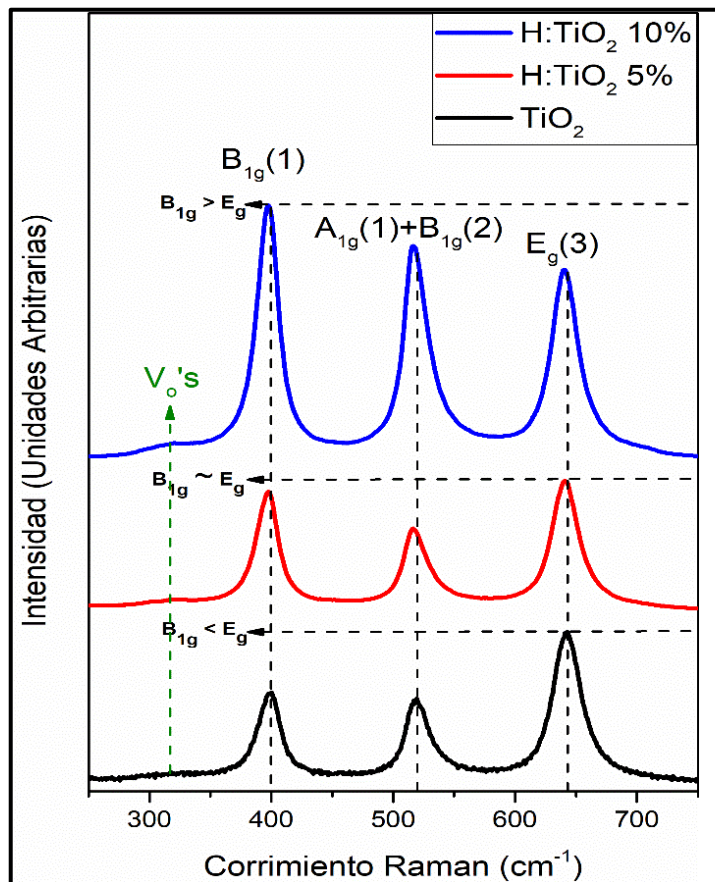


Figura 51. Sección de alta resolución del espectro vibracional Raman de los crecimientos H:TiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub> en el rango 250-750 cm<sup>-1</sup>.

Analizando en detalle esta sección del espectro, lo más llamativo es el cambio en las intensidades relativas de las bandas relacionadas a los modos vibracionales B<sub>1g</sub> (1), A<sub>1g</sub>(1)+B<sub>1g</sub>(2) y E<sub>g</sub>(3). En otras palabras, la intensidad relativa de la banda correspondiente a la vibración simétrica de estiramiento, E<sub>g</sub>(3), disminuye en relación a las intensidades relativas de las bandas de flexión tanto simétricas como antisimétricas, A<sub>1g</sub> (1) y B<sub>1g</sub> (1 y 2) respectivamente.

Adicionalmente, se observa un modo vibracional débil centrado en 310 cm<sup>-1</sup> (marcado en verde en la Figura 51). La presencia de este modo vibracional ha sido relacionado a la generación de vacancias de oxígeno en la estructura del TiO<sub>2</sub>[111-113].

Una manera de explicar el efecto que tuvo la hidrogenación en la estructura cristalina del  $\text{TiO}_2$  resulta posible a través de las caras cristalinas expuestas de la anatasa. Como se observa en Figura 52, la cara cristalina  $\{101\}$ - la principal cara expuesta en un cristal de anatasa- está compuesta por modos saturados de enlace  $\text{Ti}_{6c}$  y  $\text{O}_{3c}$  y por modos no saturados  $\text{Ti}_{5c}$  y  $\text{O}_{2c}$ . En cambio, la cara cristalina  $\{001\}$  solo presenta los modos de enlace no saturados  $\text{Ti}_{5c}$  y  $\text{O}_{2c}$ .

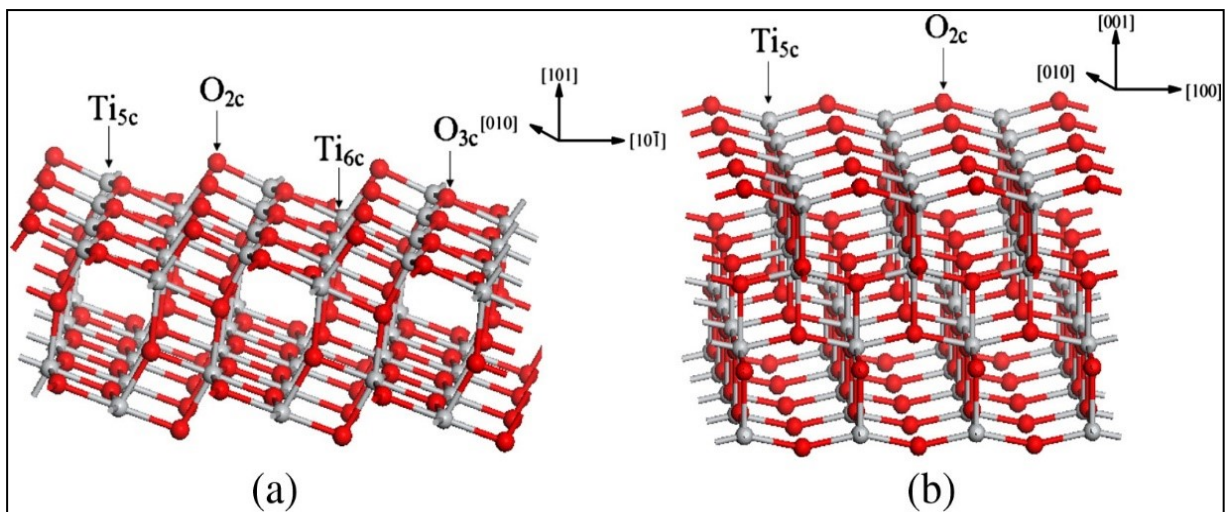


Figura 52. Estructura de la superficie de la anatasa con diferentes planos expuestos: a)  $\text{TiO}_2$   $[101]$  y b)  $\text{TiO}_2$   $\{001\}$ . Figura extraída de referencia [114].

Los enlaces no saturados de coordinación del titanio rompen la simetría octaédrica característica de la anatasa. Debido a esto, el número de vibraciones simétricas de estiramiento O-Ti-O (características del plano del octaedro) disminuye cuando existen caras cristalinas  $\{001\}$ . Esto quiere decir que, a mayores porcentajes de caras cristalinas expuestas  $\{001\}$  menor será el número de vibraciones simétricas de estiramiento O-Ti-O y por lo tanto, la intensidad de las bandas del espectro relacionadas a los modos vibracionales  $E_g$  disminuirán. En contraste a esto, cuando existe un mayor número de caras cristalinas  $\{001\}$  las vibraciones simétricas y antisimétricas de flexión O-Ti-O

aumentan, así como también las bandas del espectro asociadas a los modos vibracionales  $A_{2g}$  y  $B_{1g}$  aumentarán en intensidad [115].

La diferencia entre las dos técnicas de caracterización estructural presentadas para el análisis de los electrodos H:TiO<sub>2</sub> radica en la sensibilidad, la microscopía confocal Raman entrega un análisis con resolución submicrométrica de los electrodos, en cambio a través de la técnica de difracción de rayos X se obtiene un resultado masivo [115]. Por esto, Para realizar un análisis en detalle de la configuración estructural de los electrodos de H:TiO<sub>2</sub> se realizó un mapeo de la superficie de los electrodos mediante microscopía confocal Raman, tomando en cuenta las intensidades relativas de las vibraciones que pueden representar a cada cara cristalina. Es decir, utilizando las intensidades relativas del primer modo  $B_{1g}$  (399 cm<sup>-1</sup>) y el tercer modo  $E_g$  (639 cm<sup>-1</sup>) se generaron imágenes de la superficie de los electrodos hidrogenados. En la Figura 53 se presentan las imágenes obtenidas referentes al mapeo de intensidades relativas de los modos vibracionales en cuestión.

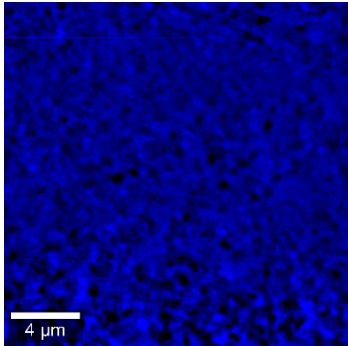
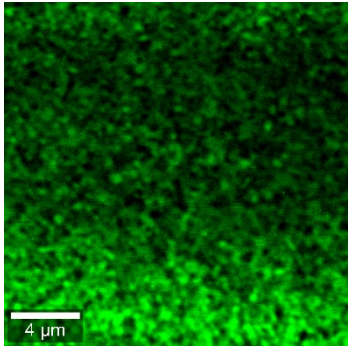
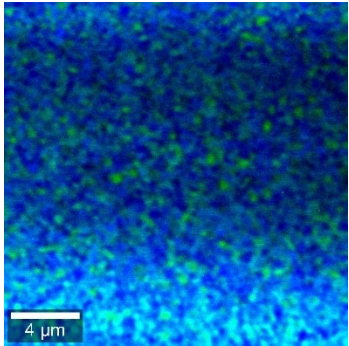
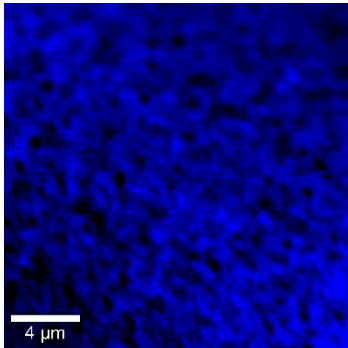
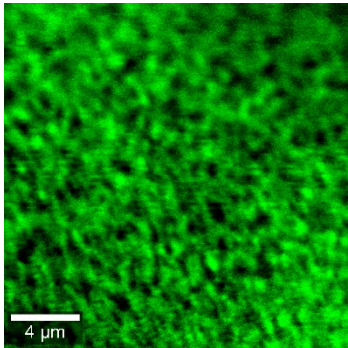
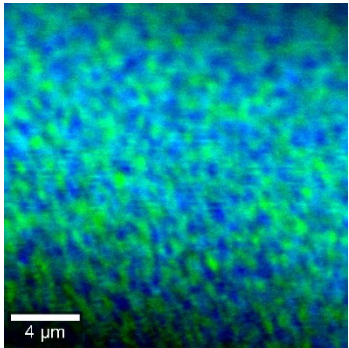
|  | <b>Mapeo de intensidad<br/>Banda E<sub>g</sub><br/>Relacionada al plano<br/>{101}</b> | <b>Mapeo de intensidad<br/>Banda B<sub>1g</sub><br/>Relacionada al plano<br/>{001}</b> | <b>Combinación de los<br/>dos dominios de<br/>intensidades</b>                       |
|--|---|--|--|
| <b>H:TiO<sub>2</sub><br/>5% H<sub>2</sub></b>  |      |      |   |
| <b>H:TiO<sub>2</sub><br/>10% H<sub>2</sub></b> |     |     |  |

Figura 53. Imágenes Raman de H:TiO<sub>2</sub> 10% de H<sub>2</sub> desarrolladas tomando en cuenta los perfiles de intensidad de los modos vibracionales E<sub>g</sub> (izquierda), B<sub>1g</sub> (centro) e imagen combinatoria de ambas (derecha).

Como se observa en la Figura 53. El mapeo Raman de la superficies de H:TiO<sub>2</sub> presenta una relación de intensidades relativas de los modos a estudio con colores característicos para cada vibración, utilizando el siguiente condicional:

- En los puntos de la imagen donde la intensidad relativa de la vibración E<sub>g</sub>(3) sea mayor que la intensidad relativa de la vibración B<sub>1g</sub>(1) se expondrá un máximo de color azul en la imagen.
- En los puntos de la imagen donde la intensidad relativa de la vibración B<sub>1g</sub> sea mayor que la intensidad relativa de la vibración E<sub>g</sub>(3) se expondrá un máximo de color verde en la imagen.



De acuerdo a lo anterior, si relacionamos los máximos de intensidad de cada uno de los modos vibracionales en estudio con la presencia de caras cristalinas relacionadas a ese modo [115], este análisis señalará con alta intensidad en verde las zonas en las que se exponga preferentemente la presencia de la cara cristalina {001}; por otro lado, las zonas de mayor intensidad en azul serán las zonas que posean preferentemente la cara cristalina {101}. Finalmente, las zonas celestes se presentan como una combinación de ambas caras cristalinas.

De acuerdo a lo anterior, conforme al aumento del porcentaje hidrógeno utilizado para el crecimiento de los electrodos de H:TiO<sub>2</sub>, se observa un incremento de zonas correspondientes a la cara cristalina {001}. Para realizar un análisis comparativo se realizó adicionalmente un mapeo Raman del crecimiento de TiO<sub>2</sub> sin hidrogenar, el cual se presenta en la Figura 54.

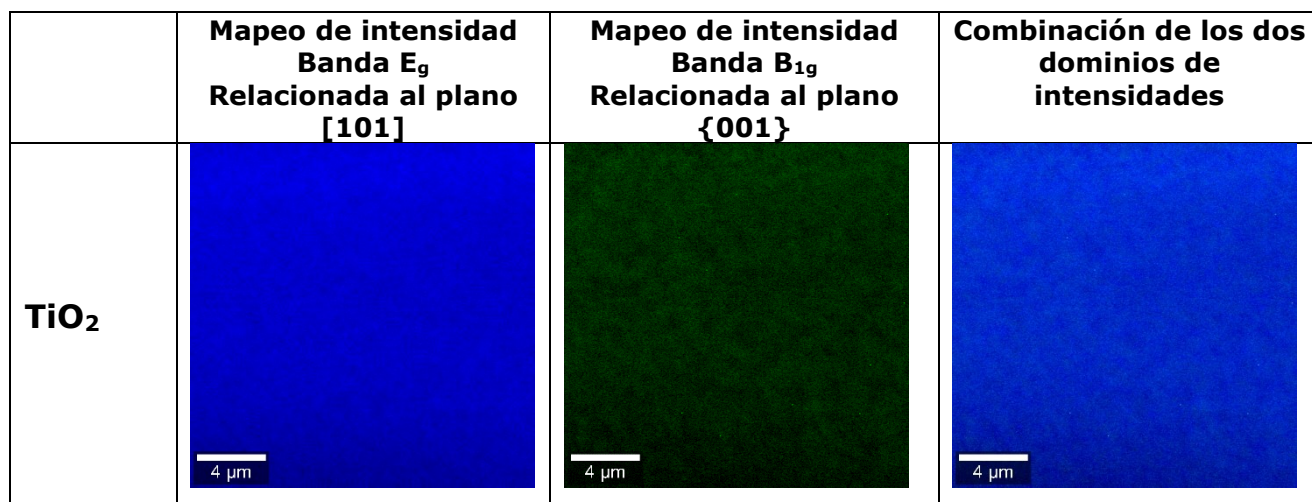


Figura 54. Imágenes Raman para el crecimiento de TiO<sub>2</sub> desarrolladas tomando en cuenta los perfiles de intensidad de los modos vibracionales E<sub>g</sub> (izquierda), B<sub>1g</sub> (centro) e imagen combinatoria de ambas (derecha).

Como se muestra en la Figura 54, el electrodo de TiO<sub>2</sub> no presenta el mismo comportamiento de los modos vibracionales que los electrodos hidrogenados, ya que la intensidad de la banda E<sub>g</sub> es constante y mayor, en toda el área de mapeo Raman, a la intensidad de la banda B<sub>1g</sub>. Esto quiere

decir que en el  $\text{TiO}_2$  no se observa la presencia predominante de la cara cristalina  $\{001\}$ .

Según los resultados obtenidos, el mapeo Raman confirma que, en los electrodos hidrogenados, se produce una coexistencia de estructuras que presentan caras cristalinas expuestas orientadas en las direcciones cristalográficas  $\{001\}$  y  $\{101\}$  de la anatasa. Adicionalmente, la superficie correspondiente a la presencia caras cristalinas  $\{001\}$  (color verde) presenta un aumento conforme se incrementa el porcentaje de hidrógeno utilizado en el crecimiento del  $\text{H}:\text{TiO}_2$ .

Finalmente, para analizar la transición de absorción característica del  $\text{TiO}_2$ , se realizaron análisis de absorbancia en los electrodos hidrogenados a través de espectrofotometría en el rango UV/Vis. Los resultados obtenidos se ilustran en la Figura 55.

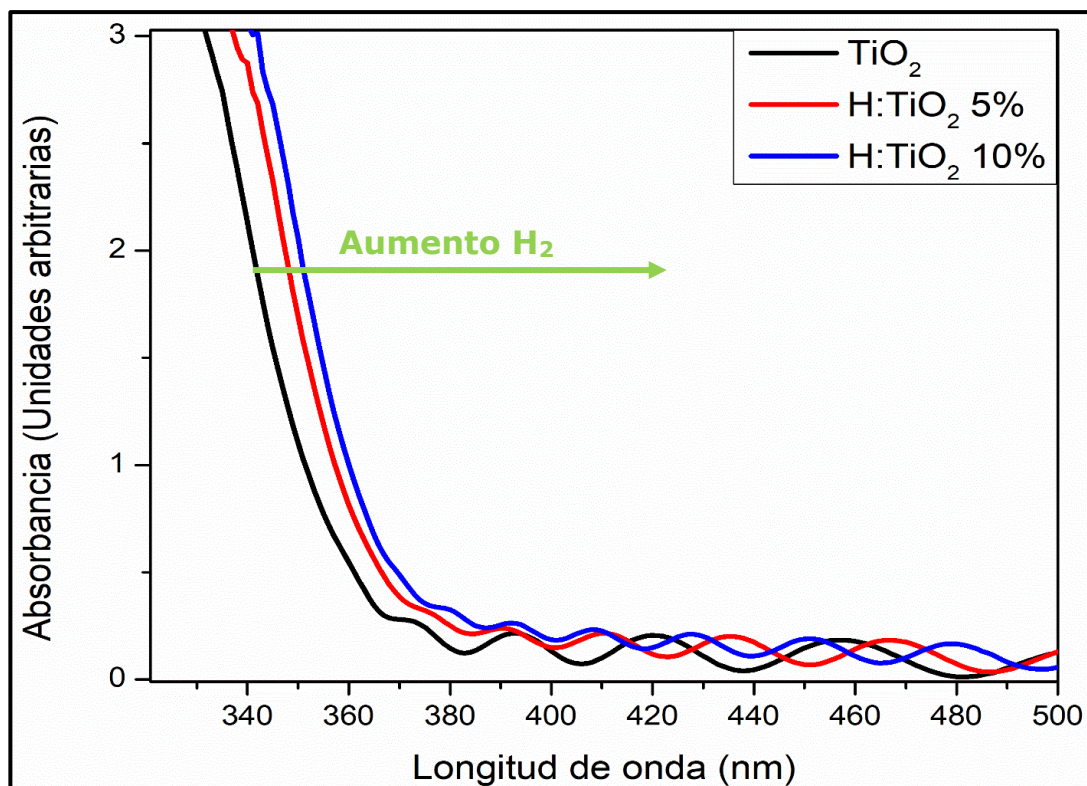


Figura 55. Espectros de absorción UV/Vis de los recubrimientos de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{H}:\text{TiO}_2$  con distintas concentraciones de  $\text{H}_2$  en la atmósfera reactiva.



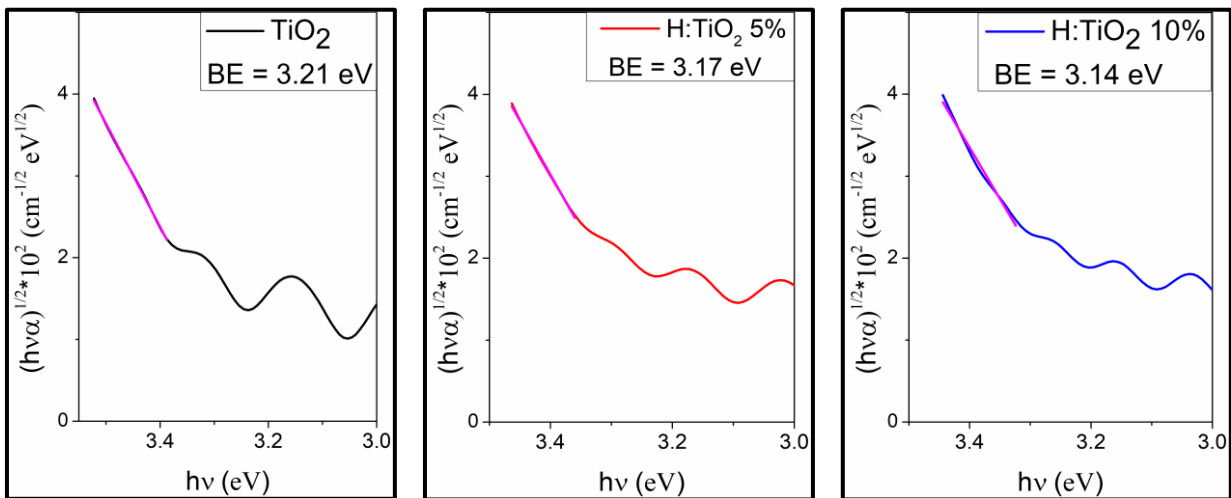


Figura 56. Cálculo de la brecha de energía mediante la relación de Tauc para los electrodos H:TiO<sub>2</sub> en comparación con el electrodo TiO<sub>2</sub>. BE representa el valor de la brecha de energía obtenida para cada uno de los electrodos.

Como muestra la Figura 55 todos los crecimientos presentan una transición en el espectro de absorción característica del TiO<sub>2</sub>. Sin embargo, a medida que aumenta el porcentaje de hidrógeno utilizado en el proceso reactivo se observa un leve corrimiento al rojo en esta transición.

Consecuentemente, en la Figura 56 resulta posible observar un corrimiento en la brecha de energía (BE) calculada mediante la relación de Tauc. En el caso del TiO<sub>2</sub> sin hidrogenar el valor obtenido de la brecha de energía fue de 3.21 eV, en cambio para los crecimientos hidrogenados los valores fueron 3.17 eV para H:TiO<sub>2</sub> 5% y 3.14 eV para el crecimiento H:TiO<sub>2</sub> 10%.

Diversos reportes científicos también plantean cuando la anatasa posee un mayor porcentaje de la cara cristalina {001} se produce disminución en la brecha de energía [116]. Esto que se ha reportado como un corrimiento en la banda de conducción de la anatasa cuando posee un mayor porcentaje de la cara cristalina {001} y se debería a la configuración electrónica característica de dicha cara [116].

En la Figura 57 se presenta un ejemplo de esto así como el resultado de una aproximación teórica referente a la estructura de bandas de nanocristales de anatasa con diferentes porcentajes de caras cristalinas expuestas. Aquí es

posible observar que la brecha de energía de la cara cristalina  $\{001\}$  es menor a las otras caras características de la anatasa [116].

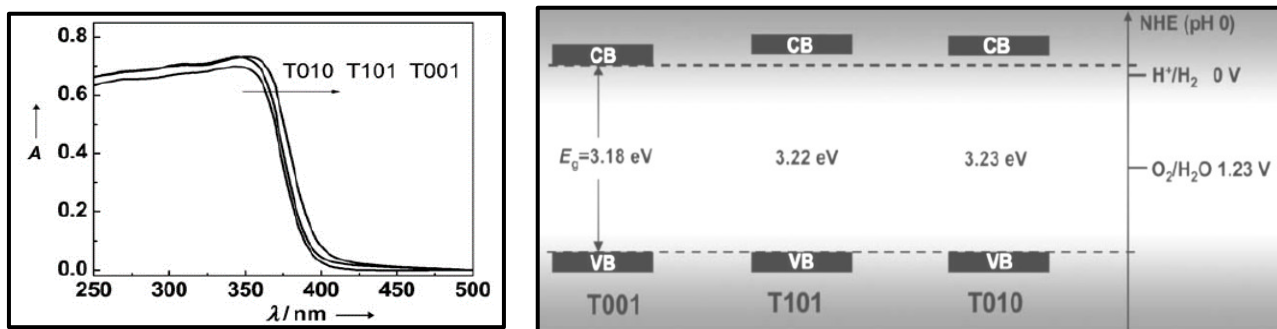


Figura 57. Izq. Espectros de absorción de nanocristales de anatasa con distinta cara cristalina predominante  $\{001\}$  40%,  $\{101\}$  76% y  $\{010\}$  56%. Der. Cálculo teórico de los niveles de energía de para nanocristales de anatasa con distinta cara cristalina predominante. [116].

Finalmente, para la comprensión de las modificaciones en el entorno químico y composición de los electrodos se realizaron estudios *XPS* de alta resolución de las señales O1s y Ti2p, los que se muestran en las Figuras 58 y 59, respectivamente.

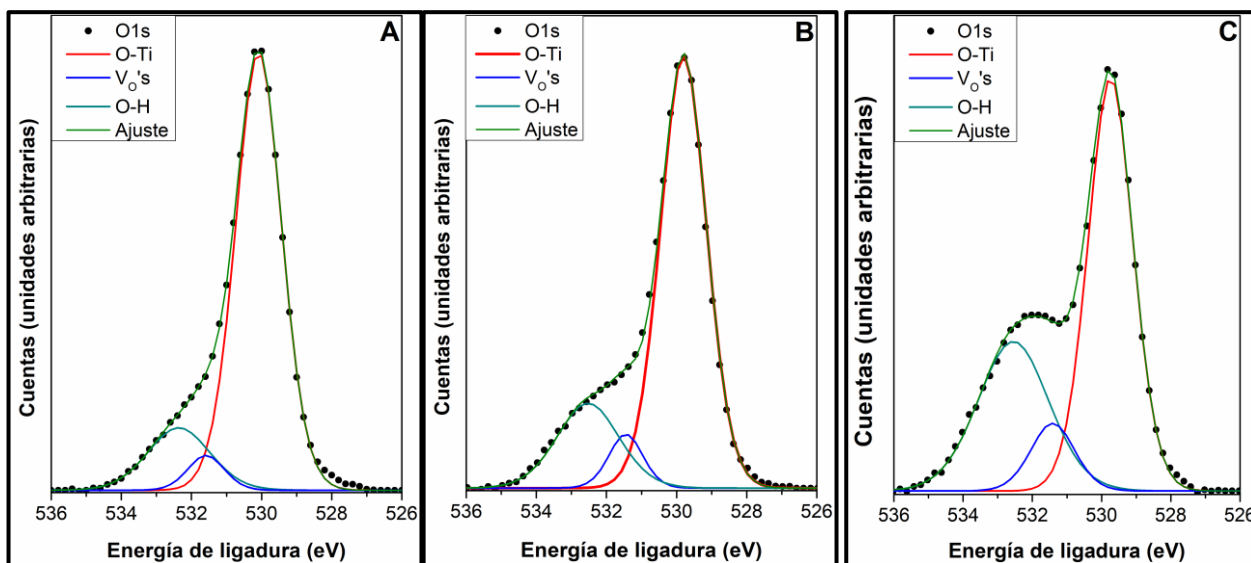


Figura 58. Espectros de alta resolución del orbital Ti2p para los electrodos A)  $\text{TiO}_2$ , B)  $\text{H}:\text{TiO}_2$  5s y C)  $\text{H}:\text{TiO}_2$  10s.

Como se observa en la Figura 58, las señales O1s obtenidas para los electrodos estudiados se pueden descomponer en tres contribuciones. La

contribución ubicada a menor energía de ligadura ( $\sim 530$  eV), O-Ti, proviene de los átomos de oxígeno de la red que se encuentran completamente coordinados al titanio (O-Ti<sup>4+</sup>). La contribución de mediana energía de ligadura ( $\sim 531.5$  eV) se atribuye a las vacancias de oxígeno (Vo's) o defectos en la matriz del metal-óxido (O-Ti<sup>3+</sup>). Por último, la contribución de mayor energía de ligadura ( $\sim 532.5$  eV) corresponde al enlace O-H en la superficie. El detalle de las posiciones y concentraciones de cada contribución se encuentran en la Tabla 8.

Tabla 8: Posición y concentración relativa de las contribuciones obtenidas en el análisis de descomposición de la señal O1s.

| <b>Muestra</b>               | <b>O-Ti (eV)</b> | <b>Vo's (eV)</b> | <b>O-H (eV)</b> | <b>% O-Ti</b> | <b>% Vo's</b> | <b>% O-H</b> |
|------------------------------|------------------|------------------|-----------------|---------------|---------------|--------------|
| <b>TiO<sub>2</sub></b>       | 530.0            | 531.5            | 532.4           | 79.6          | 5.0           | 15.3         |
| <b>H:TiO<sub>2</sub> 5%</b>  | 529.9            | 531.4            | 532.5           | 73.8          | 6.78          | 19.4         |
| <b>H:TiO<sub>2</sub> 10%</b> | 529.8            | 531.4            | 532.5           | 57.9          | 9.2           | 32.9         |

Del análisis obtenido resulta posible observar un gran incremento en la contribución correspondiente a la formación de enlaces O-H tras la hidrogenación, desde un 15% para el electrodo prístino de TiO<sub>2</sub>, hasta un 32.9% para el electrodo H:TiO<sub>2</sub> 10%. Por otra parte, se observa también un ligero aumento en la contribución relacionada a la presencia de defectos de oxígeno en la red, la cual aumenta desde un 5.0% en el TiO<sub>2</sub> prístino a un 9.2% para el electrodo H:TiO<sub>2</sub> 10%.

En la Figura 59 se presentan los espectros de alta resolución obtenidos para los orbitales Ti2p pertenecientes a los electrodos en estudio.

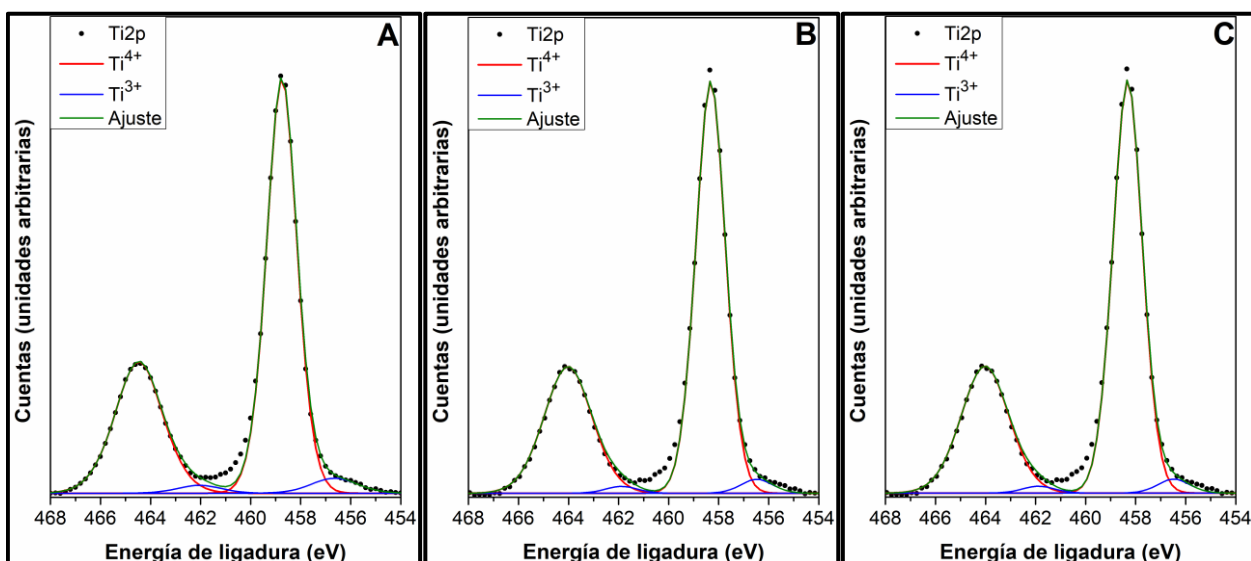


Figura 59. Espectros de alta resolución del orbital Ti2p para los electrodos A) TiO<sub>2</sub>, B) H:TiO<sub>2</sub> 5s y C) H:TiO<sub>2</sub> 10s. Las contribuciones señaladas en las figuras corresponden a Ti<sup>4+</sup>(-) y Ti<sup>3+</sup>(-).

Como se observa en la Figura 59, resulta posible descomponer las señales obtenidas en dos pares de contribuciones relacionadas a la presencia de Ti<sup>4+</sup>, de mayor energía de ligadura, y Ti<sup>3+</sup> de menor energía de ligadura. El detalle de las posiciones, así como las concentraciones relativas de cada una de éstas se presenta en la Tabla 9.

Tabla 9. Posición y concentración relativa de las contribuciones obtenidas en el análisis de descomposición de la señal Ti2p

| Electrodo                        | Ti <sup>4+</sup> 3/2 |      | Ti <sup>4+</sup> 1/2 |      | Ti <sup>3+</sup> 3/2 |     | Ti <sup>3+</sup> 1/2 |     |
|----------------------------------|----------------------|------|----------------------|------|----------------------|-----|----------------------|-----|
|                                  | eV                   | %    | eV                   | %    | eV                   | %   | eV                   | %   |
| <b>TiO<sub>2</sub></b>           | 458.6                | 63.2 | 464.3                | 31.6 | 456.6                | 3.4 | 462.0                | 1.7 |
| <b>H:TiO<sub>2</sub><br/>5%</b>  | 458.6                | 63.7 | 464.3                | 31.8 | 456.6                | 3.0 | 462.0                | 1.4 |
| <b>H:TiO<sub>2</sub><br/>10%</b> | 458.3                | 64.2 | 464.0                | 32.1 | 456.5                | 2.4 | 461.9                | 1.2 |

Del análisis realizado a las contribuciones, se destaca un corrimiento de la señal Ti2p del orden de 0.3 eV en el electrodo H:TiO<sub>2</sub> 10%. Por otro lado, la contribución referente a Ti<sup>3+</sup> disminuye su concentración conforme aumenta el flujo de hidrógeno utilizado para el crecimiento de los electrodos. Ambos efectos han sido reportados en la literatura científica como la formación de enlaces Ti-H en la superficie del material [38,39].

#### 4.3.4 Caracterización morfológica:

La morfología de los electrodos hidrogenados se analizó mediante Microscopia de barrido electrónico de emisión de campo (*FE-SEM*). En la Figura 60 se presentan las micrografías obtenidas de la superficie de los electrodos H:TiO<sub>2</sub> 5% y 10%.

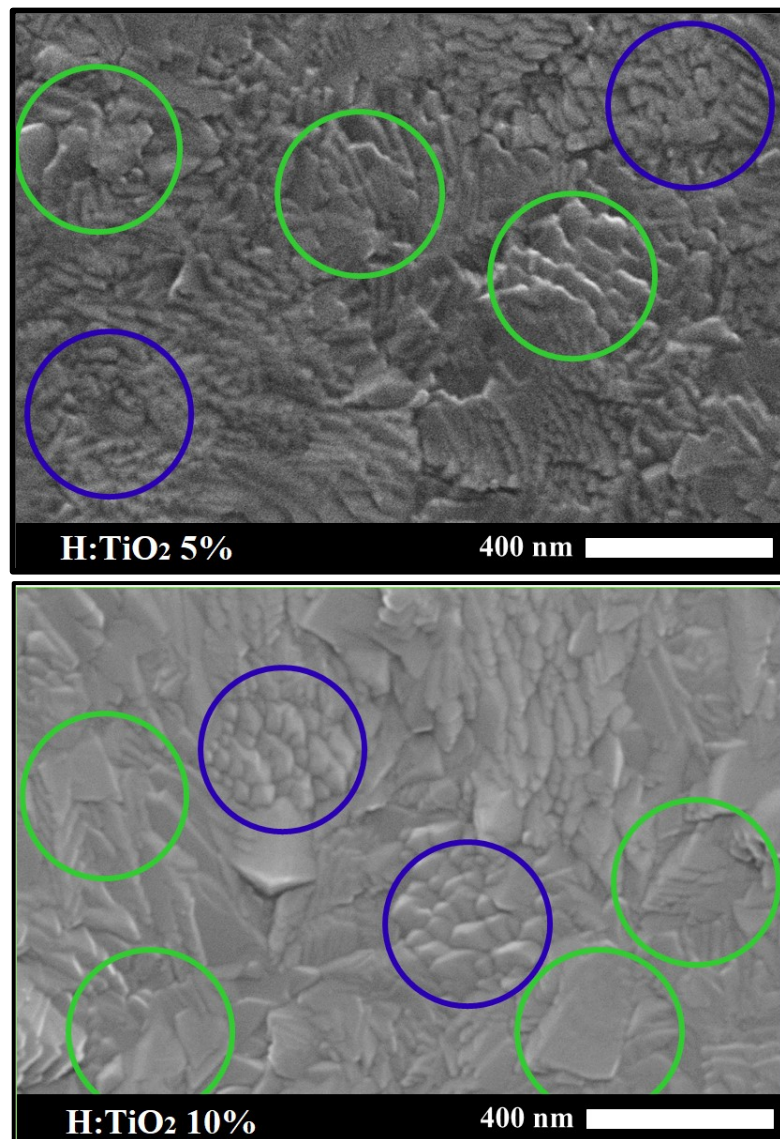


Figura 60. Micrografías FE-SEM de los electrodos H:TiO<sub>2</sub> 5% y 10%. Círculos en verde indican morfología de estructuras laminares. Círculos azules indican morfología de grano columnar.

En las micrografías FE-SEM obtenidas para la muestra H:TiO<sub>2</sub> 10% H<sub>2</sub>, se observan dos tipos de morfologías, las cuales corresponden a granos columnares de cabeza piramidal (círculos azules, ●) y estructuras planas de mayor tamaño (círculos verdes, ○). Cabe destacar que ambas morfologías coexisten de manera aleatoria en la superficie.

La morfología de granos columnares con cabeza piramidal resulta similar a la obtenida en el crecimiento de TiO<sub>2</sub> sin hidrogenar (Figura 40), mientras que la obtención de la morfología plana solo se produce en la capa de TiO<sub>2</sub> hidrogenado. Una manera de explicar la presencia de estas zonas con morfologías planas radica en la presencia de la cara cristalina {001}. Ya se ha reportado en otras investigaciones que la formación de esta dirección cristalográfica conlleva a la generación de estructuras bidimensionales o planas [105,117].

La coexistencia de ambas morfologías de crecimiento en el material reafirma los resultados obtenidos mediante mapeos Raman, los cuales indican zonas de distribución aleatoria de los modos vibracionales característicos para las caras cristalinas expuestas {001} y {101} en el TiO<sub>2</sub> hidrogenado.

#### 4.3.5 Caracterización Fotoelectroquímica

El análisis fotoelectroquímico se realizó en una celda de 3 electrodos del tipo van de Krol, provista de una ventana óptica de fluoruro de calcio (CaF), con un área de exposición de 0.64 cm<sup>2</sup>. Como fuente de luz se utilizó un led comercial UV 365nm (LED Engine LZ1) de 50 mW cm<sup>-2</sup>. Para las medidas de IPCE se empleó una fuente de luz blanca (Xe 200W), provista de un monocromador. Como electrodo de referencia se utilizó un electrodo Ag/AgCl 1M KCl y como contraelectrodo un espiral de platino.

##### 4.3.5.1 Perfiles potenciodinámicos:

En la Figura 61 se presentan los perfiles potenciodinámicos para los sistemas  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{H}:\text{TiO}_2$  5% y  $\text{H}:\text{TiO}_2$  10%. Estas medidas fueron obtenidas utilizando un programa de perturbación  $E(t)$ , el cual consistió en una voltametría de barrido lineal a  $10 \text{ mV s}^{-1}$  en  $0.1 \text{ M}$  de  $\text{NaOH}$  ( $\text{pH}=13$ ). La ventana de potencial estuvo comprendida entre  $-1.0 \text{ V} \leq E \leq 0.7 \text{ V}$  vs.  $\text{Ag}/\text{AgCl}$   $1 \text{ M}$  en  $\text{KCl}$  ( $0.236 \text{ V}$  v/s NHE).

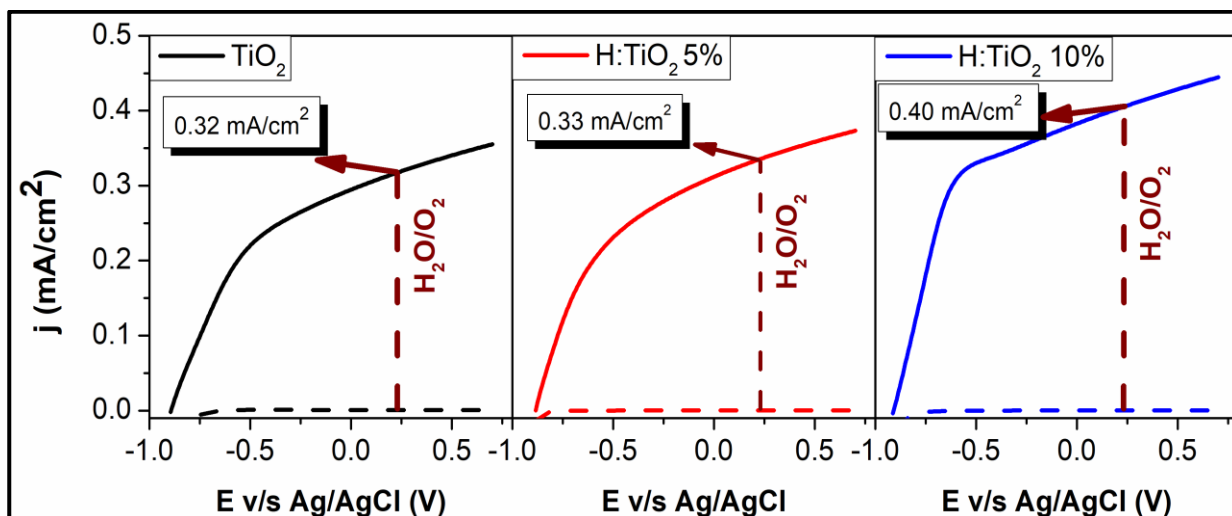


Figura 61. Perfiles potenciodinámicos en condiciones oscuridad (línea segmentada) e iluminación (línea continua)  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{H}:\text{TiO}_2$  5% y  $\text{H}:\text{TiO}_2$  10% .

La Figura 61 muestra que los perfiles potenciodinámicos registrados en condiciones de oscuridad no presentan una densidad de corriente apreciable en ninguna de las muestras analizadas durante el barrido de potencial utilizado. En ausencia de iluminación, existe una muy baja densidad de portadores de carga y la reacción de oxidación de agua solamente ocurrirá de manera apreciable una vez que se ha alcanzado un alto potencial ( $E > 1.0 \text{ V}$  v/s  $\text{Ag}/\text{AgCl}$   $1 \text{ M}$ ) y, por lo tanto, una pronunciada curvatura de bandas provocando un fuerte gradiente de deserción de los portadores de carga mayoritarios ( $e^-$ ) y de acumulación de los portadores minoritarios ( $h^+$ ) en la interfase semiconductor/electrolito.

Con respecto a los perfiles potenciodinámicos registrados en condiciones de iluminación, se observa un aumento progresivo de las densidades de

fotocorriente conforme al aumento del hidrógeno utilizado para la formación de los electrodos. El electrodo  $\text{TiO}_2$  presenta un valor de  $0.32 \text{ mA/cm}^2$  a potencial de oxidación del agua como referencia ( $2.54 \text{ V v/s Ag/AgCl KCl 1 M}$ ). En cambio, para el electrodo modificado mediante hidrogenación  $\text{H:TiO}_2$  10%, la densidad de fotocorriente aumenta de forma pronunciada a bajos potenciales, alcanzando un valor de  $0.40 \text{ mA/cm}^2$  al mismo potencial. Este aumento de un 25% de eficiencia para el proceso de fotooxidación estaría relacionado con el incremento efectivo del proceso de transferencia de los portadores de carga en la interfaz semiconductor/electrolito, a través de los sitios activos del material, según lo observado en los análisis estructurales de los electrodos hidrogenados (sección 4.2.3).

#### 4.3.5.2 Respuesta espectral, *IPCE*:

Para estudiar la influencia de las modificaciones estructurales en el espectro de fotoconversión en función a la longitud de onda (*IPCE*), en esta tesis se diseñó un experimento para obtener la respuesta espectral sincronizando mediciones de corriente a potencial constante de un potencistato (Autolab PGSTAT12) utilizando como fuente de excitación de luz una lámpara de Xe acoplada con un monocromador (Newport Cornerstone 260) para la generación de señales de luz monocromática. Las medidas se realizaron en una celda de tres electrodos del tipo Van de Krol, con ventana de fluoruro de calcio como paso óptico. Por otro lado, la calibración de la emisividad de la luz monocromática se realizó mediante curvas de calibración, utilizando un fotodiodo calibrado en el rango 350-900nm (Thorlabs FDS100-CAL). El intervalo utilizado para la excitación de luz monocromática fue de 2 nm y el potencial constante utilizado fue de  $E = 0.254 \text{ V v/s Ag/AgCl 0.1M KCl}$ , valor estimado del potencial de oxidación del agua. Como electrodo



de referencia se utilizó la reacción  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  1M KCl y como contraelectrodo un espiral de platino. El sistema desarrollado se presenta en la Figura 62.

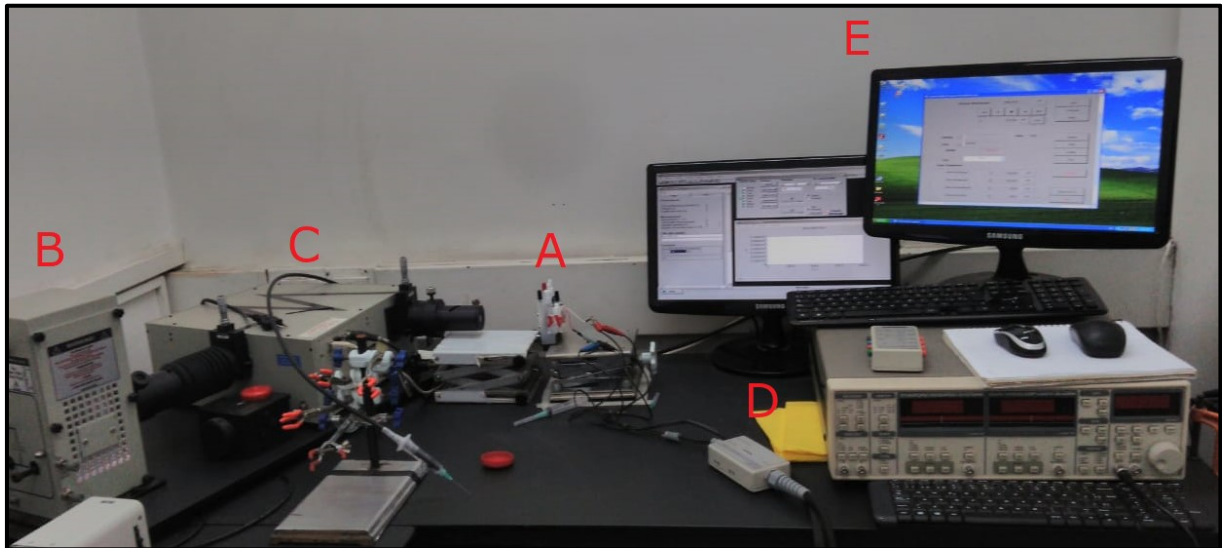


Figura 62. Sistema para medición del espectro de acción *IPCE*. A) Celda van de Krol de tres electrodos. B) Lámpara de Xenon 200W. C) Monocromador Cornerstone 260. D) Electrodo potenciostato Autolab PGSTAT12. E) Sistema de control.

La Figura 63 muestra el espectro de acción *IPCE* obtenido para los electrodos  $\text{HTiO}_2$  10% y  $\text{TiO}_2$  obtenidos en este experimento.

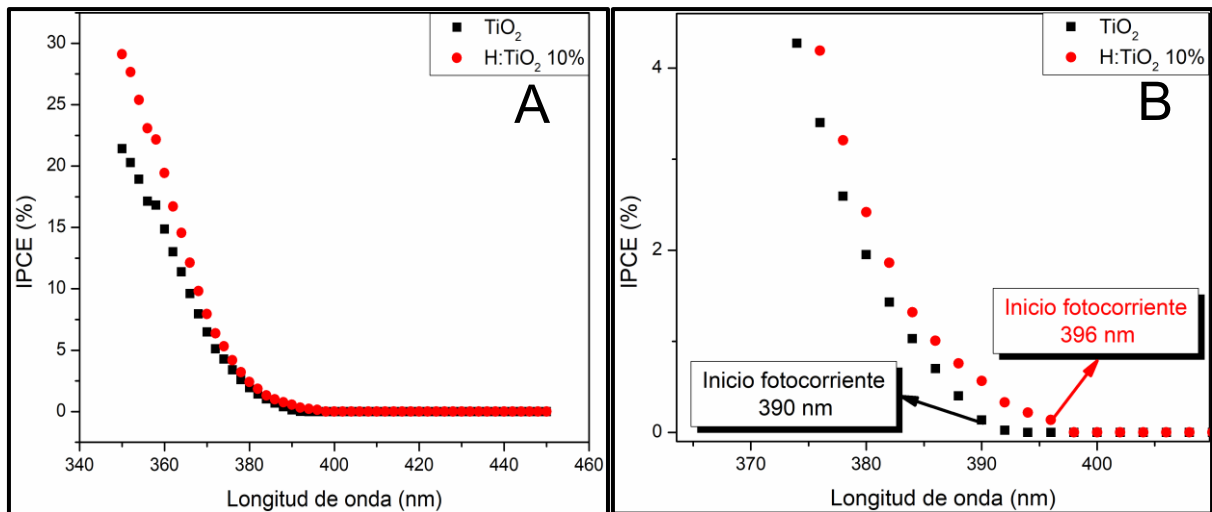


Figura 63. Espectros de acción *IPCE* de los recubrimientos  $\text{TiO}_2$  en fase anatasa (negro) y  $\text{H:TiO}_2$  10% (rojo). A) espectro global de fotoconversión *IPCE* en el rango 350nm-450nm. B) Zona amplificada del espectro de acción *IPCE* en el rango 370nm-410nm

Como se ilustra en la Figura 63, a una longitud de onda de 350 nm se obtuvieron eficiencias de fotoconversión de 29% y 21% para los electrodos de H:TiO<sub>2</sub> 10% y TiO<sub>2</sub> respectivamente. Este incremento en la generación de fotorespuesta por parte del H:TiO<sub>2</sub> 10% se mantuvo durante todo el rango de medición. Por otra parte, se observa que el electrodo TiO<sub>2</sub> presenta un inicio en la generación de fotocorriente a longitudes de onda del orden de los 390 nm, en cambio, en el electrodo HTiO<sub>2</sub> 10% este inicio ocurre a 396 nm. El corrimiento a longitudes de onda mayores observado en el electrodo hidrogenado se relaciona con la diferencia obtenida en la brecha de energía calculada a través de los espectros de absorbancia (Figura 56), en donde se obtuvo una diferencia de 0.07 eV entre ambos electrodos.

#### 4.3.6. Conclusiones sección 4.3:

- De los resultados obtenidos es posible observar que la inclusión de hidrógeno promovió el crecimiento preferente del plano cristalino (004), generando una modificación tanto estructural como morfológica en el crecimiento de los recubrimientos en fase anatasa. El crecimiento de dicho plano se relaciona con la formación de la cara cristalina {001}.
- A su vez, por espectroscopía vibracional Raman fue posible observar que estas superficies presentan defectos de oxígeno.
- Mediante barridos realizados por microscopía Raman fue posible identificar la coexistencia de granos con caras cristalinas {001} y {101} en los crecimientos de H:TiO<sub>2</sub>, no así en el recubrimiento de TiO<sub>2</sub> sin hidrogenar.
- Los espectros de absorbancia muestran un ligero corrimiento al rojo en la transición característica del TiO<sub>2</sub> conforme aumenta el porcentaje de

hidrógeno utilizado para la formación de los crecimientos; esto quiere decir que absorberá fotones de menor energía.

- Los espectros *XPS* obtenidos reafirman la formación de enlaces O-H y/o Ti-H en la superficie del material.
- El electrodo H:TiO<sub>2</sub> preparado mediante el proceso de hidrogenación presentó una mejor respuesta fotoelectroquímica que el electrodo de TiO<sub>2</sub>, concordante con lo establecido en la literatura científica (Sección 2.2).
- Por otro lado, mediante el espectro de acción (*IPCE*) fue posible corroborar que por un lado el aumento mayoritario en la generación de fotocorriente en los electrodos hidrogenados se produce principalmente en el rango de luz ultravioleta. Por otro lado, el ligero corrimiento al rojo en los espectros de absorción de los electrodos hidrogenados es compatible con el corrimiento en generación de fotocorriente.

## Capítulo 5. Discusión

El trabajo descrito en esta tesis responde a nuestro interés en contribuir al conocimiento sobre el diseño, preparación y funcionamiento de materiales basados en  $\text{TiO}_2$  modificados mediante la inserción de defectos que mejoren sus propiedades fotoactivas.

Como se describió en el estado del arte descrito en sección 2.2, la creación de defectos en el  $\text{TiO}_2$  se ha realizado principalmente a través procesos de reducción química o de hidrogenación, utilizando estrategias de fabricación “*top-down*” bajo condiciones de reacción generalmente extremas. En esta investigación se logró la generación de defectos en el  $\text{TiO}_2$  utilizando los mismos procesos, pero mediante una estrategia “*bottom-up*”, a través del control de la atmósfera presente en el sistema durante el crecimiento del material por *Sputtering* reactivo. La reducción química se imitó a través de la formación de un compuesto bicapa  $\text{TiO}_2/\text{Ti}_2\text{O}_3$ , en el cual el subóxido representa la capa defectuosa generada en el  $\text{TiO}_2$  tras el ataque químico reductor a su superficie. Por otro lado, para emular la hidrogenación, se propuso la adición de hidrógeno a la atmósfera reactiva durante el crecimiento del  $\text{TiO}_2$ . Finalmente, la evaluación de la fotoactividad de los productos se realizó probando los materiales como foto-ánodos en la reacción de fotoelectrólisis del agua. A continuación, se discute cada una de esas etapas separadamente.

### 5.1 Control de la atmósfera reactiva:

En principio focalizamos esta investigación en la búsqueda de un procedimiento experimental cuyo control permitiese parametrizar la formación de cada una de las principales especies de óxidos de titanio en el sistema  $\text{Ti}/\text{O}$ . Para esto se postuló modular la integración del oxígeno en la película crecida durante el proceso de *sputtering* reactivo como parámetro de control,

representando dicho parámetro como la velocidad de bombeo de la película,  $s_f$ . Este parámetro corresponde esencialmente a la condición de equilibrio termodinámico entre la concentración del catión metálico y oxígeno en el plasma, necesarios para la formación de una especie química determinada.

La parametrización propuesta para el sistema Ti/O nos permitió discriminar con razonable exactitud zonas de crecimiento específico para distintos subóxidos de titanio, tales como  $\alpha$ -Ti, TiO y Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. También se comprobó que la formación del TiO<sub>2</sub> se produce solo cuando el gas de oxígeno alcanza la saturación del sistema; esto quiere decir que la composición del material a evaporar (titanio) cambia por efecto del gas reactivo, condición que se conoce como envenenamiento del blanco. En esta condición se logró la obtención de fases mixtas de TiO<sub>2</sub> anatasa-rutilo, así como también anatasa pura, polimorfo principal a estudiar en esta tesis, sin necesidad de tratamientos de cristalización posteriores. Entre estos resultados, la obtención del subóxido Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, escasamente reportado en la literatura, fue particularmente importante para el desarrollo de esta tesis, ya que se utilizó este subóxido como capa defectuosa en el material compuesto TiO<sub>2</sub>/Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, como se discute en las secciones siguientes.

## 5.2 Generación de defectos por deficiencia de oxígeno:

Recientemente Tian y colaboradores [53] propusieron a base de un profundo análisis TEM de alta resolución que la capa defectuosa generada por reducción química sobre nanopartículas de TiO<sub>2</sub> correspondería a la formación de una capa nanométrica de Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La formación de esta capa aportaría vacancias de oxígeno y cationes Ti<sup>3+</sup> a la superficie del material. De acuerdo con la literatura, estos defectos generarían una disminución en la brecha de energía del material y promoverían la separación del excitón tras la fotoexcitación [53].

Con relación a lo anterior, en esta investigación se utilizó la generación de un material compuesto por un núcleo de anatasa cubierto con una capa nanométrica de  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  (capa defectuosa del  $\text{TiO}_2$ ) como primera aproximación a la inserción de defectos, emulando así el concepto de la reducción química. Específicamente, se fabricaron películas bicapa constituidas por 500 nm de  $\text{TiO}_2$  en fase anatasa recubiertas con crecimientos del orden de una decena de nanómetros del subóxido  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ , utilizando los parámetros obtenidos en la sección anterior.

Los fotoelectrodos  $\text{TiO}_2/\text{Ti}_2\text{O}_3$  poseen a nivel estructural las mismas características que las reportadas en la literatura [53]. En principio, los espectros *XPS* obtenidos para los electrodos  $\text{TiO}_2/\text{Ti}_2\text{O}_3$  presentaron un aumento de la contribución situada en torno a los 531.5 eV, lo que se sabe está relacionado directamente con la presencia de  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  en la estructura [53], así como también el incremento de la contribución relacionada al doblete  $\text{Ti}^{3+}$  en la señal  $\text{Ti}2p$ . Por otro lado, los espectros de absorción UV-visible obtenidos presentaron la transición electrónica característica del  $\text{TiO}_2$ , en torno a los 400nm, acompañada de un continuo de absorción en todo el espectro visible que crece con el espesor de la capa de  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ .

Para analizar el efecto en la fotoactividad del material se utilizó como experimento control la oxidación fotoelectroquímica del agua, utilizando una celda fotoelectroquímica de 3 electrodos y un simulador solar como fuente de luz [42]. Los resultados de estos experimentos no mostraron mejoramiento perceptible alguno de las propiedades fotoactivas del fotoelectrodo tras la adición de la "capa defectuosa". Por el contrario, la capa defectuosa se descompuso, oxidándose a potenciales del orden de 0.2 V v/s  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  1M KCL en soluciones básicas (pH 13). De acuerdo a la literatura, la oxidación del material defectuoso se debería a que el  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  no es estable bajo las condiciones experimentales utilizadas [108]. Esto concuerda con las pruebas fotoelectroquímicas posteriores realizadas con el mismo electrodo, donde el

material presentó un comportamiento similar al TiO<sub>2</sub> prístino, pero con una menor intensidad de fotocorriente generada.

Cabe destacar que en la actualidad la presencia abundante de cationes Ti<sup>3+</sup> en la superficie del TiO<sub>2</sub> rico en defectos aún se encuentra en debate. De hecho, diversas investigaciones sugieren que especies como cationes Ti<sup>3+</sup> en la superficie del material se oxidarían rápidamente incluso en condiciones ambientales [36,39,40,51,118]. Esto se pudo corroborar en esta tesis mediante el estudio XPS. Por esto, en función a los resultados obtenidos en esta tesis, la utilización de TiO<sub>2</sub> modificado con abundancia de cationes Ti<sup>3+</sup> y Vo's en su superficie no implicaría una mejora en las propiedades fotoactivas del material en el experimento de fotoelectrólisis del agua.

### 5.3 Generación de defectos por hidrogenación "*in-situ*":

La segunda vía para la generación de defectos en el TiO<sub>2</sub> utilizada en esta tesis fue la adición de hidrogeno gaseoso a la atmósfera reactiva durante el proceso de crecimiento del material, proceso al cual denominamos hidrogenación "*in-situ*". Para el crecimiento de estos electrodos se utilizaron los parámetros correspondientes a la fabricación de anatasa, pero con adición de hidrógeno a la atmósfera reactiva.

Los resultados obtenidos mostraron que, en una primera etapa, la adición de pequeñas concentraciones de hidrógeno a la atmósfera del proceso de *sputtering* reactivo, induce un crecimiento de cristalitos anómalo; específicamente, con una superficie compuesta por un número mayor de policristales con la cara cristalina {001} expuesta, obteniéndose el máximo efecto cuando se utilizó un 10% de hidrógeno. La anomalía consiste en que la cara cristalina {001} posee una elevada energía superficial (0.90 J m<sup>-2</sup>), prácticamente el doble de la cara cristalina {101} [105]. Por ello su presencia

comúnmente desaparece durante el proceso de crecimiento del cristal, minimizando así la energía total del sistema [105]. Es por esto que, la estabilización de la cara cristalina {001} implicaría reducir su energía superficial [105].

El crecimiento de la cara cristalina {001} sería atribuible a la absorción de hidrógeno atómico en los sitios coordinativamente no saturados de enlace tanto del titanio ( $Ti_{5c}$ ) como del oxígeno ( $O_{2c}$ ) durante el crecimiento del cristal, actuando este átomo como agente controlador de morfología [119].

Esto también fue corroborado mediante análisis *XPS*, los cuales muestran un aumento sostenido de la contribución de la banda relacionada con el enlace O-H en la señal O1s conforme aumenta la concentración de  $H_2$  en el sistema. Adicionalmente, también se observa un corrimiento a menores energías de ligadura de la señal Ti2p, lo que ha sido interpretado en la literatura científica como formación de enlaces Ti-H [38,39].

Una forma de explicar este efecto es la propuesta por Lu y colaboradores [38], quienes sugieren que el hidrógeno se adhiere preferencialmente a los átomos parcialmente coordinados tanto de titanio ( $Ti_{5c}$ ) como de oxígeno ( $O_{2c}$ ). Entonces, si la superficie de la cara cristalina {001} se compone solo de  $Ti_{5c}$  y  $O_{2c}$ , la estabilización de la misma por ese mecanismo resultaría evidente [38].

La evaluación fotoelectroquímica del  $TiO_2$  hidrogenado mostró un comportamiento distinto tanto al del  $TiO_2$  prístino como al de la bicapa  $TiO_2/Ti_2O_3$  discutido anteriormente. Los electrodos H: $TiO_2$  resultaron estables en todo el rango de potencial utilizado en la reacción para la oxidación fotoelectroquímica del agua. Además, el fotoánodo H: $TiO_2$  10% fue significativamente más fotoactivo que el  $TiO_2$  prístino, generando una fotocorriente un 25% mayor en los perfiles potenciodinámicos realizados con luz ultravioleta como fuente de excitación. Así también se observó un corrimiento al rojo en el espectro de acción mediante mediciones *IPCE*. En



otras palabras, los fotoelectrodos hidrogenados presentaron una mejor fotoactividad.

A nuestro mejor entender, los resultados obtenidos en esta tesis doctoral mostraron claramente que la hidrogenación del  $\text{TiO}_2$  conllevó la formación de distintos defectos en el material, los cuales concomitantemente generaron una mejora en las propiedades fotoelectroquímicas del material. Por un lado, la formación de  $\text{V}_\text{O}$ 's produjo un ligero corrimiento al rojo en el espectro de acción del material, lo que se traduce en la capacidad de generación de fotocorriente con fotones de menor energía. En cambio, el notorio aumento de fotocorriente sería generado por la absorción de hidrógeno sobre los sitios de enlace no coordinados en los átomos en la superficie del  $\text{TiO}_2$ , actuando el hidrógeno como canal que provee una rápida transferencia de portadores de cargas hacia las moléculas a catalizar [120], aumentando la actividad fotocatalítica del material. Los resultados obtenidos son concordantes con los que existen actualmente en la literatura, obtenidos mediante otras técnicas de hidrogenación [36,121].

Finalmente, utilizando porcentajes mayores de  $\text{H}_2$  se observó que el cambio de color del  $\text{TiO}_2$  hidrogenado ocurre cuando comienza a crecer el polimorfo rutilo. Esta transición de fase se podría explicar considerando la inestabilidad termodinámica de la estructura fase anatasa que produciría la presencia de mayores cantidades de hidrógeno en la atmósfera reactiva, lo que propiciaría [122,123].

## Capítulo 6 Conclusiones finales

El desarrollo de esta tesis doctoral ha contribuido al conocimiento en el ámbito de los fotocatalizadores de banda de energía prohibida ancha como el  $\text{TiO}_2$  generados mediante pulverización catódica reactiva, principalmente a través de resultados como:

- El establecimiento de una rutina para el control de crecimiento de distintas especies en el sistema Ti-O a través de la técnica de pulverización catódica reactiva permitió el crecimiento selectivo de distintos óxidos de titanio en la zona metálica del proceso reactivo tales como  $\alpha$ -Ti, monóxido de titanio (TiO), sesquióxido de titanio ( $\text{Ti}_2\text{O}_3$ ), así como también distintos polimorfos de  $\text{TiO}_2$ ; todo esto sólo modulando la integración de oxígeno en la síntesis del material.
- La hidrogenación “*in-situ*” realizada en esta investigación permitió comprender la cinética del comportamiento de la integración de hidrógeno en el sistema durante el crecimiento del polimorfo anatasa del  $\text{TiO}_2$ . Ello permite concluir que el crecimiento preferente de la cara cristalina {001} es un estadio temprano del proceso de hidrogenación de la anatasa. Por contraparte, el exceso de defectos producidos por la hidrogenación, visualizado en el cambio de coloración, resultaría termodinámicamente desfavorable para la conformación de la fase anatasa, no así para la conformación de la fase rutilo.
- Los resultados de esta investigación corroboraron la importancia de la reacción del  $\text{TiO}_2$  con hidrógeno para mejorar la fotoactividad de ese semiconductor, efecto que se produce concomitantemente por la presencia de defectos intrínsecos del material como  $\text{Vo}$ 's y  $\text{Ti}^{3+}$ , así como

la evidente formación de enlaces O-H en la superficie del TiO<sub>2</sub> hidrogenado.

- Finalmente, a través de esta investigación se ha demostrado que mediante la técnica de *sputtering* reactivo, con atmósfera controlada de gases O<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>, resulta posible modificar el concepto de fabricación del material, generando los defectos durante el crecimiento del mismo, bajo condiciones menos drásticas que las utilizadas hasta el momento y a la vez generando conocimiento en torno a la interacción TiO<sub>2</sub>-H.

## Bibliografía

- [1] Industry Experts, Titanium Dioxide ( TiO<sub>2</sub> ) – A Global Market Overview, 2016.
- [2] C. Tian, S. Huang, Y. Yang, Anatase TiO<sub>2</sub> white pigment production from unenriched industrial titanyl sulfate solution via short sulfate process, *Dye. Pigment.* 96 (2013) 609–613. doi:<https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2012.09.016>.
- [3] X. Chen, S.S. Mao, X. Chen, S.S. Mao, Titanium Dioxide Nanomaterials : Synthesis , Properties , Modifications and Applications, *Chem. Rev.* 107 (2007) 2891–2959. doi:10.1021/cr0500535.
- [4] M. Mazur, D. Wojcieszak, J. Domaradzki, D. Kaczmarek, S. Song, TiO<sub>2</sub> / SiO<sub>2</sub> multilayer as an antireflective and protective coating deposited by microwave assisted magnetron sputtering, 21 (2013) 233–238. doi:10.2478/s11772.
- [5] R. Yordanov, S. Boyadjiev, V. Georgieva, CHARACTERIZATION OF RF AND DC MAGNETRON REACTIVE SPUTTERED TiO<sub>2</sub> THIN FILMS FOR GAS SENSORS, 9 (2014) 467–474.
- [6] F.N. Oktar, Hydroxyapatite–TiO<sub>2</sub> composites, *Mater. Lett.* 60 (2006) 2207–2210. doi:<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2005.12.099>.
- [7] M.K. Bera, C. Mahata, A. Chakraborty, S.K. Nandi, J.N. Tiwari, J.Y. Hung, C.K. Maiti, TiO<sub>2</sub>/GeO<sub>x</sub>Ny stacked gate dielectrics for Ge-MOSFETs, *Semicond. Sci. Technol.* 22 (2007) 1352. doi:10.1088/0268-1242/22/12/020.
- [8] B. Wang, S. Wei, L. Guo, Y. Wang, Y. Liang, B. Xu, F. Pan, A. Tang, X. Chen, Effect of deposition parameters on properties of TiO<sub>2</sub>films deposited by reactive magnetron sputtering, *Ceram. Int.* 43 (2017) 10991–10998. doi:10.1016/j.ceramint.2017.05.139.
- [9] X. Zhang, H. Cui, M. Humayun, Y. Qu, N. Fan, X. Sun, Exceptional performance of photoelectrochemical water oxidation of single-crystal rutile TiO<sub>2</sub> nanorods dependent on the hole trapping of modified chloride, *Nat. Publ. Gr.* (2016) 1–8. doi:10.1038/srep21430.
- [10] Y. Ma, X. Wang, Y. Jia, X. Chen, H. Han, C. Li, Titanium Dioxide-Based Nanomaterials for Photocatalytic Fuel Generations, *Chem. Rev.* 114 (2014) 9987–10043. doi:10.1021/cr500008u.
- [11] M. Gopal, W.J. Moberly Chan, D.J. L.C., Room temperature synthesis of crystalline metal oxides, *J. Mater. Sci.* 32 (1997) 6001–6008. doi:10.1023/A:1018671212890.

- [12] O. Carp, C.L. Huisman, A. Reller, Photoinduced reactivity of titanium dioxide, *Prog. Solid State Chem.* 32 (2004) 33–177. doi:10.1016/j.progsolidstchem.2004.08.001.
- [13] T.P. Feist, P.K. Davies, The soft chemical synthesis of TiO<sub>2</sub> (B) from layered titanates, *J. Solid State Chem.* 101 (1992) 275–295. doi:https://doi.org/10.1016/0022-4596(92)90184-W.
- [14] P.I. Simons, F. Dache, The structure of TiO<sub>2</sub> II, a high-pressure phase of TiO<sub>2</sub>, *Acta Crystallogr.* 23 (1967) 334. doi:10.1107/S0365110X67002713.
- [15] M. Latroche, M. Brohan, R. Marchand, M. Tournoux, New Hollandite Oxides : TiO<sub>2</sub>(H) and K<sub>0.06</sub>TiO<sub>2</sub>, *J. Solid State Chem.* 81 (1989) 78–82. doi:https://doi.org/10.1016/0022-4596(89)90204-1.
- [16] R.J. Candal, S.A. Bilmes, M.A. Blesa, Semiconductores con actividad fotocatalítica, in: *Elimin. Contam. Por Fotocatálisis Heterogénea*, CYTED, 2005: pp. 79–101.
- [17] G.G. Bessegato, T.T. Guaraldo, M.V.B. Zanoni, Enhancement of Photoelectrocatalysis Efficiency by Using Nanostructured Electrodes, in: M. Aliofkhaei (Ed.), *Mod. Electrochem. Methods Nano, Surf. Corros. Sci.*, INTECH, 2014: pp. 271–319. doi:http://dx.doi.org/10.5772/58333.
- [18] B.J. Morgan, G.W. Watson, Intrinsic n-type Defect Formation in TiO<sub>2</sub>: A Comparison of Rutile and Anatase from GGA+U Calculations, *J. Phys. Chem. C.* 114 (2010) 2321–2328. doi:10.1021/jp9088047.
- [19] Y. Cheng, H. Yang, Y. Yang, J. Huang, K. Wu, Z. Chen, X. Wang, C. Lin, Y. Lai, Progress in TiO<sub>2</sub> nanotube coatings for biomedical applications: a review, *J. Mater. Chem. B.* (2018). doi:10.1039/C8TB00149A.
- [20] S. León-Ríos, R. Espinoza González, S. Fuentes, E. Chávez Ángel, A. Echeverría, A.E. Serrano, C.S. Demergasso, R.A. Zárate, One-Dimensional TiO<sub>2</sub> -B Crystals Synthesised by Hydrothermal Process and Their Antibacterial Behaviour on Escherichia coli, *J. Nanomater.* 2016 (2016) 1–8. doi:10.1155/2016/7213672.
- [21] M. Takeuchi, K. Sakamoto, G. Martra, S. Coluccia, M. Anpo, Mechanism of Photoinduced Superhydrophilicity on the TiO<sub>2</sub> Photocatalyst Surface, *J. Phys. Chem. B.* 109 (2005) 15422–15428. doi:10.1021/jp058075i.
- [22] Y. Ohama, D. Van Gemert, *Application of Titanium Dioxide Photocatalysis to Construction Materials*, Springer, 2011. doi:10.1007/978-94-007-1297-3.
- [23] L.E. Lisbona, *Materiales fotocatalíticos y sus aplicaciones en construcción*, Universitat Politècnica de Catalunya, 2016. https://upcommons.upc.edu/bitstream/handle/2117/84141/Memòria\_Li

sbonaLucia Espiga.pdf.

- [24] A. FUJISHIMA, K. HONDA, Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode, *Nature*. 238 (1972) 37. <http://dx.doi.org/10.1038/238037a0>.
- [25] Instalaciones de tratamientos solar de aguas, Plataforma Solar de Almería, (n.d.). <https://www.psa.es/es/instalaciones/aguas.php> (accessed March 19, 2018).
- [26] Filtro de Aire fotocatalítico, Air Oasis, (n.d.). <http://www.airoasis.com> (accessed March 19, 2018).
- [27] B. O'Regan, M. Grätzel, A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films, *Nature*. 353 (1991) 737. <http://dx.doi.org/10.1038/353737a0>.
- [28] EPFL's campus has the world's first solar window, (2014). <https://actu.epfl.ch/news/epfl-s-campus-has-the-world-s-first-solar-window/> (accessed March 20, 2018).
- [29] M.G. Walter, E.L. Warren, J.R. McKone, S.W. Boettcher, Q. Mi, E.A. Santori, N.S. Lewis, Solar water splitting cells, *Chem. Rev.* 110 (2010) 6446–6473. doi:10.1021/cr1002326.
- [30] H.L. Tuller, Solar to fuels conversion technologies : a perspective, *Mater. Renew. Sustain. Energy*. 6 (2017) 1–16. doi:10.1007/s40243-017-0088-2.
- [31] H. Moradi, A. Eshaghi, S. Rahman, K. Ghani, Ultrasonics Sonochemistry Fabrication of Fe-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles and investigation of photocatalytic decolorization of reactive red 198 under visible light irradiation, *Ultrason. Sonochem.* 32 (2016) 314–319. doi:10.1016/j.ultsonch.2016.03.025.
- [32] W.Z. and Q.L. and Z.Z. and J. Zhang, Preparation and properties of vanadium-doped TiO<sub>2</sub> photocatalysts, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 43 (2010) 35301. <http://stacks.iop.org/0022-3727/43/i=3/a=035301>.
- [33] C. Di Valentin, E. Finazzi, G. Pacchioni, A. Selloni, S. Livraghi, M.C. Paganini, E. Giamello, N-doped TiO<sub>2</sub>: Theory and experiment, *Chem. Phys.* 339 (2007) 44–56. doi:<https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2007.07.020>.
- [34] G. Wu, T. Nishikawa, B. Ohtani, A. Chen, Synthesis and Characterization of Carbon-Doped TiO<sub>2</sub> Nanostructures with Enhanced Visible Light Response, *Chem. Mater.* 19 (2007) 4530–4537. doi:10.1021/cm071244m.
- [35] G. Wu, A. Chen, Direct growth of F-doped TiO<sub>2</sub> particulate thin films with high photocatalytic activity for environmental applications, *J. Photochem.*

Photobiol. A Chem. 195 (2008) 47–53.  
doi:<https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2007.09.005>.

- [36] X. Chen, L. Liu, P.Y. Yu, S.S. Mao, Increasing solar absorption for photocatalysis with black hydrogenated titanium dioxide nanocrystals., *Science*. 331 (2011) 746–50. doi:10.1126/science.1200448.
- [37] A. Naldoni, M. Allieta, S. Santangelo, M. Marelli, F. Fabbri, S. Cappelli, C.L. Bianchi, R. Psaro, V. Dal Santo, Effect of nature and location of defects on bandgap narrowing in black TiO<sub>2</sub> nanoparticles, *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 7600–7603. doi:10.1021/ja3012676.
- [38] Z. Zheng, B. Huang, J. Lu, Z. Wang, X. Qin, X. Zhang, Y. Dai, M.-H. Whangbo, Hydrogenated titania: synergy of surface modification and morphology improvement for enhanced photocatalytic activity, *Chem. Commun.* 48 (2012) 5733. doi:10.1039/c2cc32220j.
- [39] Z. Wang, C. Yang, T. Lin, H. Yin, P. Chen, D. Wan, F. Xu, F. Huang, J. Lin, X. Xie, M. Jiang, H-doped black titania with very high solar absorption and excellent photocatalysis enhanced by localized surface plasmon resonance, *Adv. Funct. Mater.* 23 (2013) 5444–5450. doi:10.1002/adfm.201300486.
- [40] F. Teng, M. Li, C. Gao, G. Zhang, P. Zhang, Y. Wang, L. Chen, E. Xie, Preparation of black TiO<sub>2</sub> by hydrogen plasma assisted chemical vapor deposition and its photocatalytic activity, *Appl. Catal. B Environ.* 148–149 (2014) 339–343. doi:10.1016/j.apcatb.2013.11.015.
- [41] N. Liu, V. Häublein, X. Zhou, U. Venkatesan, M. Hartmann, M. Mačković, T. Nakajima, E. Spiecker, A. Osvet, L. Frey, P. Schmuki, “Black” TiO<sub>2</sub> Nanotubes Formed by High-Energy Proton Implantation Show Noble-Metal- co -Catalyst Free Photocatalytic H<sub>2</sub> -Evolution, *Nano Lett.* (2015) 150914125930001. doi:10.1021/acs.nanolett.5b02663.
- [42] Q. Kang, J. Cao, Y. Zhang, L. Liu, H. Xu, J. Ye, Reduced TiO<sub>2</sub> nanotube arrays for photoelectrochemical water splitting, *J. Mater. Chem. A*. 1 (2013) 5766. doi:10.1039/c3ta10689f.
- [43] A. Sinhamahapatra, J.-P. Jeon, J.-S. Yu, A new approach to prepare highly active and stable black titania for visible light-assisted hydrogen production, *Energy Environ. Sci.* (2015). doi:10.1039/C5EE02443A.
- [44] Z. Wang, C. Yang, T. Lin, H. Yin, P. Chen, D. Wan, F. Xu, F. Huang, J. Lin, X. Xie, M. Jiang, Visible-light photocatalytic, solar thermal and photoelectrochemical properties of aluminium-reduced black titania, *Energy Environ. Sci.* 6 (2013) 3007. doi:10.1039/c3ee41817k.
- [45] X. Liu, S. Gao, H. Xu, Z. Lou, W. Wang, B. Huang, Y. Dai, Green synthetic approach for Ti<sup>3+</sup> self-doped TiO(2-x) nanoparticles with efficient visible light photocatalytic activity., *Nanoscale*. 5 (2013) 1870–5.

doi:10.1039/c2nr33563h.

- [46] L.R. Grabstanowicz, S. Gao, T. Li, R.M. Rickard, T. Rajh, D.-J. Liu, T. Xu, Facile oxidative conversion of TiH<sub>2</sub> to high-concentration Ti(3+)-self-doped rutile TiO<sub>2</sub> with visible-light photoactivity., *Inorg. Chem.* 52 (2013) 3884–90. doi:10.1021/ic3026182.
- [47] Z.X. Pei, L.Y. Ding, H. Lin, S.X. Weng, Z.Y. Zheng, Y.D. Hou, P. Liu, Facile synthesis of defect-mediated TiO<sub>2-x</sub> with enhanced visible light photocatalytic activity, *J. Mater. Chem. A.* 1 (2013) 10099–10102. doi:10.1039/C3ta12062g.
- [48] J. Dong, J. Han, Y. Liu, A. Nakajima, S. Matsushita, S. Wei, W. Gao, Defective black TiO<sub>2</sub> synthesized via anodization for visible-light photocatalysis, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 6 (2014) 1385–1388. doi:10.1021/am405549p.
- [49] C. Xu, Y. Song, L. Lu, C. Cheng, D. Liu, X. Fang, X. Chen, X. Zhu, D. Li, Electrochemically hydrogenated TiO<sub>2</sub> nanotubes with improved photoelectrochemical water splitting performance., *Nanoscale Res. Lett.* 8 (2013) 391. doi:10.1186/1556-276X-8-391.
- [50] P. Yan, G. Liu, C. Ding, H. Han, J. Shi, Y. Gan, C. Li, Photoelectrochemical Water Splitting Promoted with a Disordered Surface Layer Created by Electrochemical Reduction, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* (2015) 150204111108009. doi:10.1021/am508738d.
- [51] C. Fan, C. Chen, J. Wang, X. Fu, Z. Ren, G. Qian, Z. Wang, Black Hydroxylated Titanium Dioxide Prepared via Ultrasonication with Enhanced Photocatalytic Activity, *Sci. Rep.* 5 (2015) 11712. doi:10.1038/srep11712.
- [52] M. Tian, M. Mahjouri-samani, K. Wang, A.A. Puretzky, D.B. Geohegan, W.D. Tennyson, N. Cross, C.M. Rouleau, T.A. Zawodzinski, G. Duscher, G. Eres, Black Anatase Formation by Annealing of Amorphous Nanoparticles and the Role of the Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Shell in Self-Organized Crystallization by Particle Attachment, (2017). doi:10.1021/acsami.7b02764.
- [53] M. Tian, M. Mahjouri-Samani, G. Eres, R. Sachan, M. Yoon, M.F. Chisholm, K. Wang, A.A. Puretzky, C.M. Rouleau, D.B. Geohegan, G. Duscher, Structure and Formation Mechanism of Black TiO<sub>2</sub> Nanoparticles, *ACS Nano.* 9 (2015) 10482–10488. doi:10.1021/acsnano.5b04712.
- [54] P. Yan, G. Liu, C. Ding, H. Han, J. Shi, Y. Gan, C. Li, Photoelectrochemical Water Splitting Promoted with a Disordered Surface Layer Created by Electrochemical Reduction, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 7 (2015) 3791–3796. doi:10.1021/am508738d.



- [55] Y. Ran, J. Kim, Y. Sung, Applied Surface Science Effect of hydrogen doping in ZnO thin films by pulsed DC magnetron sputtering, 255 (2009) 9010–9014. doi:10.1016/j.apsusc.2009.06.083.
- [56] H. Lee, K. Lee, Y. Yong, J. Lee, G. Kim, Effect of hydrogen addition on the preferred orientation of AlN films prepared by reactive sputtering, 271 (1995) 50–55.
- [57] J. Musil, V. Ondok, Effect of hydrogen on sputtering discharge and properties of TiO<sub>2</sub> films, in: 28th ICPIG, 2007: pp. 675–678.
- [58] I. Luciu, R. Bartali, N. Laidani, Influence of hydrogen addition to an Ar plasma on the structural properties of TiO<sub>2-x</sub> thin films deposited by RF sputtering, J. Phys. D. Appl. Phys. 45 (2012) 345302. doi:10.1088/0022-3727/45/34/345302.
- [59] B.A. Movchan, A. V. Demchisin, Rost i struktura tonkich tverdotelnykh plenok, Phys. Met. Metallogr. 28 (1969) 83.
- [60] J.A. Thornton, The microstructure of sputter - deposited coatings, J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film. 4 (1986) 3059–3065. doi:10.1116/1.573628.
- [61] José M. Albella, Láminas delgadas y recubrimientos. Preparación, propiedades y aplicaciones, Editorial CSIC, Madrid, 2003.
- [62] S. Berg, T. Larsson, C. Nender, H. Blom, Predicting thin - film stoichiometry in reactive sputtering, J. Appl. Phys. 63 (1988) 887–891. doi:10.1063/1.340030.
- [63] J. Musil, P. Baroch, J. Vlček, K.H. Nam, J.G. Han, Reactive magnetron sputtering of thin films: present status and trends, Thin Solid Films. 475 (2005) 208–218. doi:https://doi.org/10.1016/j.tsf.2004.07.041.
- [64] S. Berg, T. Nyberg, Fundamental understanding and modeling of reactive sputtering processes, Thin Solid Films. 476 (2005) 215–230. doi:https://doi.org/10.1016/j.tsf.2004.10.051.
- [65] D. Severin, O. Kappertz, T. Kubart, T. Nyberg, S. Berg, A. Pflug, M. Siemers, M. Wuttig, Process stabilization and increase of the deposition rate in reactive sputtering of metal oxides and oxynitrides, Appl. Phys. Lett. 88 (2006) 161504. doi:10.1063/1.2196048.
- [66] S. Berg, E. Särhammar, T. Nyberg, Upgrading the “ Berg-model ” for reactive sputtering processes, Thin Solid Films. 565 (2014) 186–192. doi:10.1016/j.tsf.2014.02.063.
- [67] C.U. Pinnow, I. Kasko, C. Dehm, B. Jobst, M. Seibt, U. Geyer, Preparation and properties of dc-sputtered IrO<sub>2</sub> and Ir thin films for oxygen barrier applications in advanced memory technology, J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct. 19 (2001) 1857.

doi:10.1116/1.1401750.

- [68] M. Raza, Oxygen vacancy stabilized zirconia (OVSZ); synthesis and properties, niversity of Mons, 2017. doi:10.13140/RG.2.2.30274.58566.
- [69] D. Reyes-Coronado, G. Rodríguez-Gattorno, M.E. Espinosa-Pesqueira, C. Cab, R. De Coss, G. Oskam, Phase-pure TiO<sub>2</sub> nanoparticles: Anatase, brookite and rutile, *Nanotechnology*. 19 (2008). doi:10.1088/0957-4484/19/14/145605.
- [70] B. Mihailova, Raman and IR spectroscopy in materials science . Symmetry analysis of normal phonon modes, (n.d.).
- [71] D.A. Skoog, F.J. Holler, S.R. Crouch, *Principios de Análisis Instrumental*, Sexta Edic, Cengage Learning, 2008.
- [72] T. Ohsaka, F. Izumi, Y. Fujiki, Raman Spectrum of Anatase, TiO, 7 (1978) 321–324.
- [73] U. Balachandran, N.G. Eror, Raman Spectra of Titanium Dioxide, *J. Solid State Chem.* 47 (1982) 276–282.
- [74] G.A. Tompsett, G.A. Bowmaker, R.P. Cooney, J.B. Metson, K.A. Rodgers, J.M. Seakins, The Raman Spectrum of Brookite, TiO<sub>2</sub>, *J. Raman Spectrosc.* 26 (1995) 57–62.
- [75] J.I. Pankove, *Optical Processes in Semiconductors*, Dover, 1975. <https://books.google.cl/books?id=HHM9Vo0DYZAC>.
- [76] A. Ghobadi, T.G. Ulusoy, R. Garifullin, M.O. Guler, A.K. Okyay, A Heterojunction Design of Single Layer Hole Tunneling ZnO Passivation Wrapping around TiO<sub>2</sub> Nanowires for Superior Photocatalytic Performance, *Sci. Rep.* 6 (2016) 1–15. doi:10.1038/srep30587.
- [77] X. Zhang, H. Tian, X. Wang, G. Xue, Z. Tian, J. Zhang, S. Yuan, T. Yu, Z. Zou, The role of oxygen vacancy-Ti<sup>3+</sup> states on TiO<sub>2</sub> nanotubes surface in dye-sensitized solar cells, *Mater. Lett.* 100 (2013) 51–53. doi:10.1016/j.matlet.2013.02.116.
- [78] B. Bharti, S. Kumar, H. Lee, R. Kumar, Formation of oxygen vacancies and Ti<sup>3+</sup> state in TiO<sub>2</sub> thin film and enhanced optical properties by air plasma treatment, *Sci. Rep.* 6 (2016) 1–12. doi:10.1038/srep32355.
- [79] S. Shi, D. Gao, Q. Xu, Z. Yang, D. Xue, Singly-charged oxygen vacancy-induced ferromagnetism in mechanically milled SnO<sub>2</sub> powders, *RSC Adv.* 4 (2014) 45467–45472. doi:10.1039/c4ra05475j.
- [80] V. Dao, L.L. Larina, H. Choi, Plasma Reduction of Nanostructured TiO<sub>2</sub> Electrode to Improve Photovoltaic Efficiency of Dye-Sensitized Solar Cells, *J. Electrochem. Soc.* 161 (2014) 896–902. doi:10.1149/2.0421414jes.

- [81] X. Wang, Y. Li, X. Liu, S. Gao, B. Huang, Y. Dai, Preparation of Ti<sup>3+</sup> self-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles and their visible light photocatalytic activity, *Chinese J. Catal.* 36 (2015) 389–399. doi:10.1016/S1872-2067(14)60234-5.
- [82] Z. Wan, G. Huang, W. Huang, C. Jiao, X. Yan, The enhanced photocatalytic activity of Ti<sup>3+</sup> self-doped TiO<sub>2</sub> by a reduction method, *Mater. Lett.* 122 (2014) 33–36. doi:10.1016/j.matlet.2014.01.181.
- [83] J. González Velasco, *Conversión y almacenamiento de energía por vía electroquímica y fotoelectroquímica*, First Edit, Cultiva Libros SL, Madrid, 2012.
- [84] J. González Velasco, *Fotoelectroquímica de semiconductores*, Editorial Reverté, 2010. <https://books.google.cl/books?id=oG91nQAACAAJ>.
- [85] M.H. Suhail, G.M. Rao, S. Mohan, Dc reactive magnetron sputtering of titanium-structural and optical characterization of TiO<sub>2</sub> films, *J. Appl. Phys.* 71 (1992) 1421–1427. doi:10.1063/1.351264.
- [86] R. Pandian, G. Natarajan, S. Rajagopalan, M. Kamruddin, A.K. Tyagi, On the phase formation of titanium oxide thin films deposited by reactive DC magnetron sputtering: influence of oxygen partial pressure and nitrogen doping, *Appl. Phys. A.* 116 (2014) 1905–1913. doi:10.1007/s00339-014-8351-1.
- [87] M. Horprathum, P. Eiamchai, P. Chindaudom, A. Pokaipisit, P. Limsuwan, Oxygen Partial Pressure Dependence of the Properties of TiO<sub>2</sub> Thin Films Deposited by DC Reactive Magnetron Sputtering, *Procedia Eng.* 32 (2012) 676–682. doi:10.1016/j.proeng.2012.01.1326.
- [88] D. Rafieian, W. Ogieglo, T. Savenije, R.G.H. Lammertink, Controlled formation of anatase and rutile TiO<sub>2</sub> thin films by reactive magnetron sputtering, *AIP Adv.* 5 (2015) 97168. doi:10.1063/1.4931925.
- [89] A. Amin, D. Köhl, M. Wuttig, The role of energetic ion bombardment during growth of TiO<sub>2</sub> thin films by reactive sputtering, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 43 (2010) 405303. doi:10.1088/0022-3727/43/40/405303.
- [90] K.G. Geraghty, Kinetics of the Reactive Sputter Deposition of Titanium Oxides, *J. Electrochem. Soc.* 123 (1976) 1201–1207. doi:10.1149/1.2133036.
- [91] F. Lapostolle, A. Billard, J. von Stebut, Structure/mechanical properties relationship of titanium–oxygen coatings reactively sputter-deposited, *Surf. Coatings Technol.* 135 (2000) 1–7. doi:[https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(00\)00721-0](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(00)00721-0).
- [92] G.S. Chen, C.C. Lee, H. Niu, W. Huang, R. Jann, T. Schütte, Sputter deposition of titanium monoxide and dioxide thin films with controlled

- properties using optical emission spectroscopy, *Thin Solid Films*. 516 (2008) 8473–8478. doi:10.1016/j.tsf.2008.04.093.
- [93] W.C. Peng, Y.H. Chen, J.Y. Chen, J.L. He, D.S. Wu, High power impulse magnetron sputtered p-type  $\gamma$ -titanium monoxide films: Effects of substrate bias and post-annealing on microstructure characteristics and optoelectrical properties, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 61 (2017) 85–92. doi:10.1016/j.mssp.2017.01.005.
- [94] Bo Holmberg, Disorder and Order in Solid Solutions of Oxygen in alpha-Titanium, *Acta Chem. Scand.* 16 (1962) 1245–1250. doi:10.3891/acta.chem.scand.16-1245.
- [95] S. Andersson, B. Collén, U. Kuylenstierna, A. Magnéli, Phase Analysis Studies on the Titanium-Oxygen System, *Acta Chem. Scand.* 11 (1957) 1641–1652. doi:10.3891/acta.chem.scand.11-1641.
- [96] G.S. Chen, C.C. Lee, H. Niu, W. Huang, R. Jann, T. Schütte, Sputter deposition of titanium monoxide and dioxide thin films with controlled properties using optical emission spectroscopy, 516 (2008) 8473–8478. doi:10.1016/j.tsf.2008.04.093.
- [97] C. Ma, G.R. Rossman, Tistarite,  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ , a new refractory mineral from the allende meteorite, *Am. Mineral.* 94 (2009) 841–844. doi:10.2138/am.2009.3203.
- [98] P. Kern, J. Michler, Local Electron Beam Induced Reduction and Crystallization in Electrochemically Deposited Amorphous  $\text{TiO}_2$  Films, *MRS Proc.* 950 (2007). doi:10.1557/PROC-0950-D15-18.
- [99] M. Sobaszek, K. Siuzdak, M. Sawczak, J. Ryl, R. Bogdanowicz, Fabrication and characterization of composite  $\text{TiO}_2$  nanotubes / boron-doped diamond electrodes towards enhanced supercapacitors, *Thin Solid Films*. 601 (2016) 35–40. doi:10.1016/j.tsf.2015.09.073.
- [100] W. Ma, Z. Lu, M. Zhang, Investigation of structural transformations in nanophase titanium dioxide by Raman spectroscopy, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 66 (1998) 621–627.
- [101] V.H. Castrejon-Sanchez, E. Camps, M. Camacho-Lopez, C. Enrique, Quantification of phase content in  $\text{TiO}_2$  thin films by Raman spectroscopy, *Superf. Y Vacio.* 27 (2014) 88–92.
- [102] T. Kubart, D. Depla, D.M. Martin, T. Nyberg, S. Berg, High rate reactive magnetron sputter deposition of titanium oxide, *Appl. Phys. Lett.* 92 (2008) 13–16. doi:10.1063/1.2938054.
- [103] Ossila Ltd, ITO glass substrates, (2019). <https://www.ossila.com/products/ito-glass-substrate>.
- [104] T. Luttrell, S. Halpegamage, J. Tao, A. Kramer, E. Sutter, M. Batzill, Why

is anatase a better photocatalyst than rutile? - Model studies on epitaxial TiO<sub>2</sub> films, *Sci. Rep.* 4 (2014) 1–8. doi:10.1038/srep04043.

- [105] G. Liu, H.G. Yang, J. Pan, Y.Q. Yang, G. Qing, M. Lu, H. Cheng, Titanium Dioxide Crystals with Tailored Facets, (2014).
- [106] W. Zhou, W. Li, J. Wang, Y. Qu, Y. Yang, K. Zhang, L. Wang, H. Fu, D. Zhao, W. Zhou, W. Li, J. Wang, Y. Qu, Y. Yang, Y. Xie, K. Zhang, L. Wang, Ordered Mesoporous Black TiO<sub>2</sub> as Highly Efficient Hydrogen Evolution Photocatalyst Ordered Mesoporous Black TiO<sub>2</sub> as Highly Efficient Hydrogen Evolution Photocatalyst, (2014).
- [107] J. Dong, J. Han, Y. Liu, A. Nakajima, S. Matsushita, S. Wei, Defective Black TiO<sub>2</sub> Synthesized via Anodization for Visible-Light Photocatalysis, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 6 (2014) 4–7.
- [108] P. Acevedo-Peña, G. Vázquez, D. Laverde, J. Pedraza-Rozas, I. González, PROPIEDADES SEMICONDUCTORAS DE PELÍCULAS ANÓDICAS DE Ti: INFLUENCIA DE LAS TRANSFORMACIONES ESTRUCTURALES, *Rev. Lat. Met. Mat.* 30 (2010) 201–209.
- [109] S. Chen, M.G. Mason, H.J. Gysling, G.R. Paz-Pujalt, T.N. Blanton, T. Castro, K.M. Chen, C.P. Fictorie, W.L. Gladfelter, A. Franciosi, P.I. Cohen, J.F. Evans, Ultrahigh vacuum metalorganic chemical vapor deposition growth and in situ characterization of epitaxial TiO<sub>2</sub> films, *J. Vac. Sci. Technol. A* 11 (1993) 2419–2429. doi:10.1116/1.578587.
- [110] B.-S. Jeong, D.P. Norton, J.D. Budai, G.E. Jellison, Epitaxial growth of anatase by reactive sputter deposition using water vapor as the oxidant, *Thin Solid Films* 446 (2004) 18–22. doi:https://doi.org/10.1016/S0040-6090(03)01238-0.
- [111] G. Liu, F. Li, D.W. Wang, D.M. Tang, C. Liu, X. Ma, G.Q. Lu, H.M. Cheng, Electron field emission of a nitrogen-doped TiO<sub>2</sub> nanotube array, *Nanotechnology* 19 (2008). doi:10.1088/0957-4484/19/02/025606.
- [112] J.Y. Zheng, S.H. Bao, Y. Guo, P. Jin, Anatase TiO<sub>2</sub> films with dominant {001} facets fabricated by direct-current reactive magnetron sputtering at room temperature: Oxygen defects and enhanced visible-light photocatalytic behaviors, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 6 (2014) 5940–5946. doi:10.1021/am500979j.
- [113] A.S. Ichimura, B.M. Mack, S.M. Usmani, D.G. Mars, Direct Synthesis of Anatase Films with ~ 100% (001) Facets and [001] Preferred Orientation, (2012). doi:10.1021/cm300573m.
- [114] F. Hui, X. Wang, W. Zhao, L. Zhao, T. Chu, S. Yu, Surface Science Adsorption of 2-propanol on anatase TiO<sub>2</sub> (101) and (001) surfaces: A density functional theory study, *Surf. Sci.* 616 (2013) 76–84. doi:10.1016/j.susc.2013.05.005.

- [115] F. Tian, Y. Zhang, J. Zhang, C. Pan, Raman Spectroscopy: A New Approach to Measure the Percentage of Anatase TiO<sub>2</sub> Exposed (001) Facets, *J. Phys. Chem. C*. 116 (2012) 7515–7519. doi:10.1021/jp301256h.
- [116] J. Pan, G. Liu, G. Qing, M. Lu, H. Cheng, On the True Photoreactivity Order of {001}, {010}, and {101} Facets of Anatase TiO<sub>2</sub> crystals, *Angew. Chem. Int.* 50 (2011) 2133–2137. doi:10.1002/anie.201006057.
- [117] W. Wei, N. Yaru, L. Chunhua, X. Zhongzi, Hydrogenation of TiO<sub>2</sub> nanosheets with exposed {001} facets for enhanced photocatalytic activity, *RSC Adv.* 2 (2012) 8286–8288. doi:10.1039/C2RA21049E.
- [118] T. Leshuk, R. Parviz, P. Everett, H. Krishnakumar, R.A. Varin, F. Gu, Photocatalytic Activity of Hydrogenated TiO<sub>2</sub>, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 5 (2013) 1892–1895. doi:10.1021/am302903n.
- [119] H.G. Yang, C.H. Sun, S.Z. Qiao, J. Zou, G. Liu, S.C. Smith, H.M. Cheng, G.Q. Lu, Anatase TiO<sub>2</sub> single crystals with a large percentage of reactive facets, *Nature.* 453 (2008) 638. <https://doi.org/10.1038/nature06964>.
- [120] H. Zhang, P. Zhou, Z. Chen, W. Song, H. Ji, C. Chen, J. Zhao, Hydrogen-Bond Bridged Water Oxidation on {001} Surfaces of Anatase TiO<sub>2</sub>, *J. Phys. Chem. C*. 121 (2017) 2251–2257. doi:10.1021/acs.jpcc.6b11900.
- [121] X. Chen, L. Liu, Z. Liu, M.A. Marcus, W. Wang, N.A. Oyler, M.E. Grass, B. Mao, P. Glans, P.Y. Yu, J. Guo, S.S. Mao, Properties of Disorder-Engineered Black Titanium Dioxide Nanoparticles through Hydrogenation, (2013) 1–7. doi:10.1038/srep01510.
- [122] W. Mao, M. Wilde, S. Ogura, J. Chen, K. Fukutani, H. Matsuzaki, T. Terai, Hydrogen-Accelerated Phase Transition and Diffusion in TiO<sub>2</sub> Thin Films, *J. Phys. Chem. C*. 122 (2018) 23026–23033. doi:10.1021/acs.jpcc.8b06893.
- [123] F. Amano, M. Nakata, High-temperature calcination and hydrogen reduction of rutile TiO<sub>2</sub>: A method to improve the photocatalytic activity for water oxidation, *Appl. Catal. B Environ.* 158–159 (2014) 202–208. doi:10.1016/j.apcatb.2014.04.025.
- [124] D. Moebius, R. Miller, Novel Methods to study interfacial layers, in: H. Motschmann, R. Teppner (Eds.), 2001, 2001.

## Anexo I: Difracción de rayos X y textura.

### I.I Estudio de la textura por XRD.

Se observa textura o crecimientos preferentes en la mayoría de los crecimientos, por lo cual, una manera de conocer en detalle la estructura cristalina de los recubrimientos obtenidos es mediante la utilización de una geometría de incidencia en ángulo rasante. Figura 64 presenta los difractogramas obtenidos para los subóxidos de titanio, comparados en función a la geometría de medición.

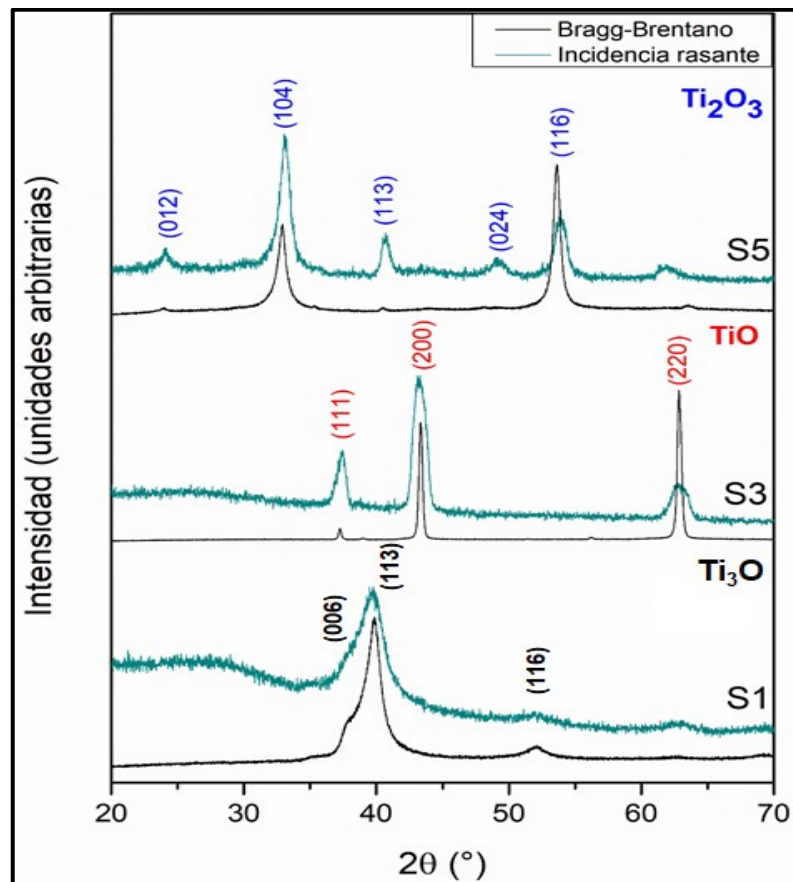


Figura 64. Comparación de los difractogramas para muestras representativas a cada una de las zonas de crecimiento de cada subóxido, obtenidos mediante geometría de Bragg-Brentano e incidencia rasante.

De los difractogramas obtenidos se puede deducir que para el crecimiento  $\alpha$ -Ti, no existe mucha diferencia en los patrones de difracción obtenidos para cada geometría, lo cual demuestra que existe una gran polidispersión de cristalitos en este recubrimiento. Caso contrario ocurre en tanto para el recubrimiento de la zona de crecimiento TiO y Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. En el caso del TiO, es posible observar una clara diferencia en las razones de intensidad de los picos de difracción en función a la geometría de adquisición. El difractograma obtenido para este óxido mediante GI posee una mayor relación al patrón polidisperso de este material, utilizando como referencia el patrón JCPDF 89-5010. Algo similar ocurre en el Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, siendo apreciable además la presencia de nuevos picos de difracción. Esto confirma la observación de crecimientos preferentes de los recubrimientos, relacionados principalmente a las condiciones de anisotropía utilizadas en su preparación.

A continuación, en la Figura 65, se presentan los difractogramas obtenidos con las distintas geometrías de adquisición utilizadas para los recubrimientos de TiO<sub>2</sub>.



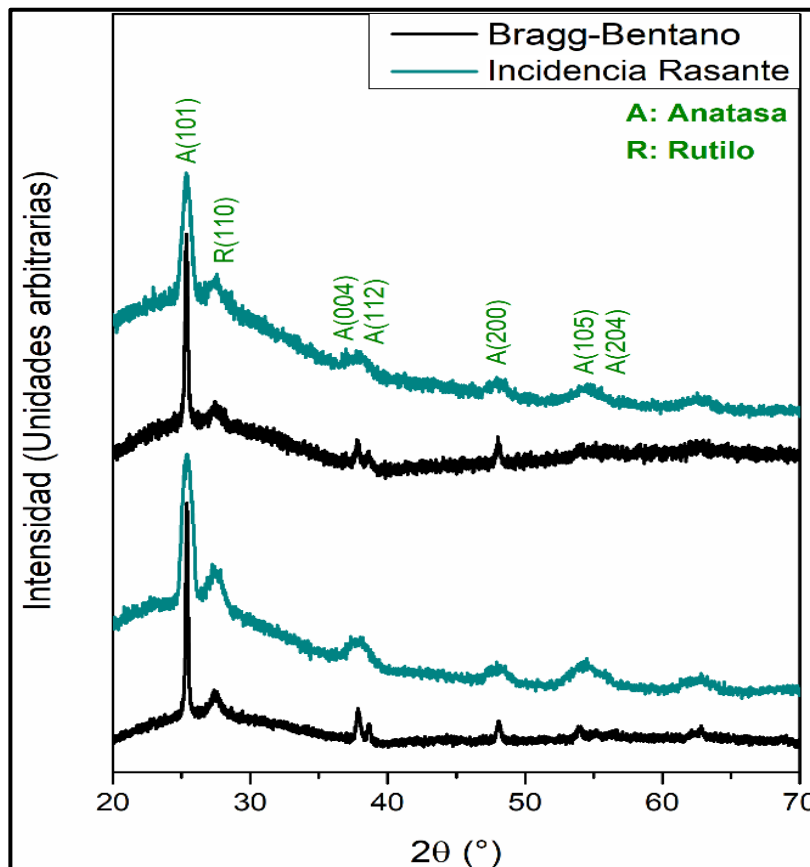


Figura 65. Comparación de los difractogramas para los crecimientos de  $\text{TiO}_2$ , obtenidos mediante geometría de Bragg-Brentano e incidencia rasante.

Como se observa en la Figura 65, en ambas geometrías es posible observar la presencia de los dos polimorfos característicos del  $\text{TiO}_2$ , anatasa y rutilo.

## Anexo II: Cálculo espesores Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por elipsometría

La elipsometría mide el cambio en la amplitud ( $\Psi$ ) y desfase ( $\Delta$ ) de la polarización de la luz reflejada por la superficie de una muestra. Estos valores se relacionan con los coeficientes de reflexión paralelo ( $R_p$ ) y perpendicular ( $R_s$ ) a través de las ecuaciones de Lorentz:

$$\frac{R_p}{R_s} = \tan(\Psi) e^{i\Delta}$$

A esta ecuación se le conoce como la ecuación básica de la elipsometría [124]. Para el cálculo de los espesores en los sistemas multicapa TiO<sub>2</sub>/Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> desarrollados en esta tesis se utilizó el modelo de Drude aplicado a varias variables, proporcionado por el software del elipsómetro de reflectancia SE400-adv de la marca SENTECH (*SE400 Advanced 2.20*). Para este modelo se aplicaron los valores conocidos por literatura de los índices de refracción de cada componente, así como los espesores conocidos para el ITO (100nm) y el TiO<sub>2</sub> (500 nm).

El sistema multicapa a estudiar fue el siguiente:

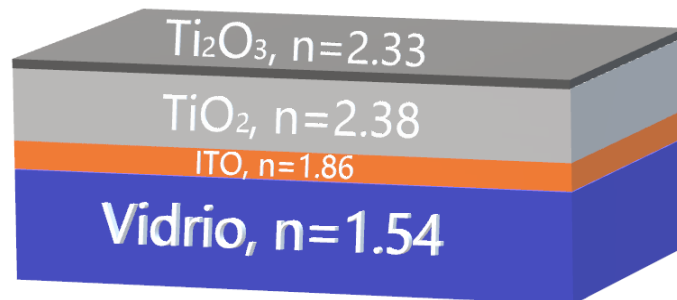


Figura 66. Esquema de depósito para el cálculo del espesor del recubrimiento bicapa TiO<sub>2</sub>/Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, los valores de n representan el índice de refracción de cada uno de los componentes.

Para la obtención del espesor de la componente Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en las bicapas TiO<sub>2</sub>/Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5s y 10s se adquirieron 10 puntos en la superficie de ambos sistemas. Los valores obtenidos se presentan en la siguiente tabla.

| <b>Evento</b> | <b>Espesor Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub><br/>5s (nm)</b> | <b>Espesor Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub><br/>10s (nm)</b> |
|---------------|--|---|
| 1             | 16.2   | 30.9  |
| 2             | 16.3   | 31.2  |
| 3             | 16.3   | 30.7  |
| 4             | 16.3   | 30.7  |
| 5             | 16.1   | 30.5  |
| 6             | 16.2   | 30.6  |
| 7             | 16.2   | 31.5  |
| 8             | 16.4   | 30.7  |
| 9             | 16.4   | 31.9  |
| 10            | 16.4   | 30.5  |

En función a los datos obtenidos, los espesores de la película de subóxido para los sistemas bicapas TiO<sub>2</sub>/Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5s y TiO<sub>2</sub>/Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10s son respectivamente 16.3 ±0.1 y 30.9 ± 0.5 nm.

### Anexo III. Formación de rutilo a mayores %H<sub>2</sub>

A continuación, se reportan los resultados obtenidos para la fabricación de electrodos con porcentaje de hidrógeno de 15%.

#### III.I: Difractograma:

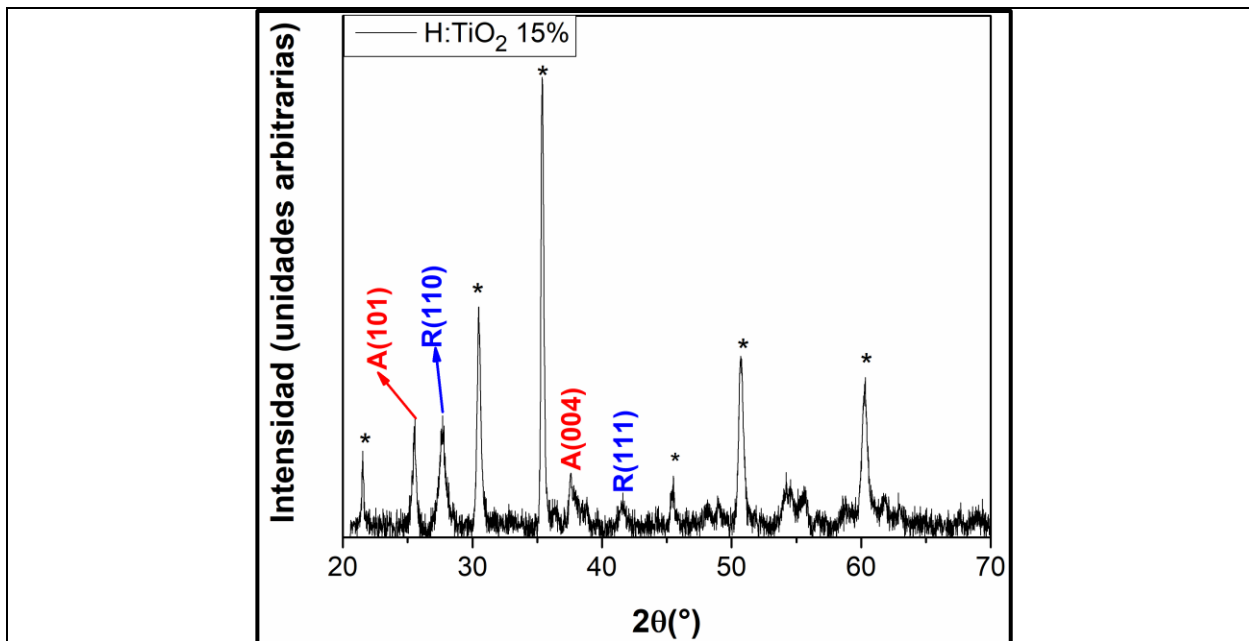


Figura 67. Difractograma obtenido para el electrodo H:TiO<sub>2</sub> 15%. Planos en rojo corresponden a anatasa. Planos en azul corresponden a Rutilo. Los picos marcados con "\*" corresponden al sustrato utilizado, ITO.

Como se observa en la Figura 67, a mayores porcentajes de hidrógeno comienza a aparecer el polimorfo rutilo en el electrodo, fase más estable de todos los polimorfos de TiO<sub>2</sub>. Al menos es posible observar los picos correspondientes a los planos cristalinos del rutilo (110) y (111), en los ángulos de difracción  $2\theta = 27.4^\circ$  y  $41.2^\circ$  respectivamente, JCPDS 21-1276.

#### III.II. Espectros Raman y de absorción:

A continuación, la figura 68 presenta los espectros Raman y de absorción del electrodo H:TiO<sub>2</sub> 15%.

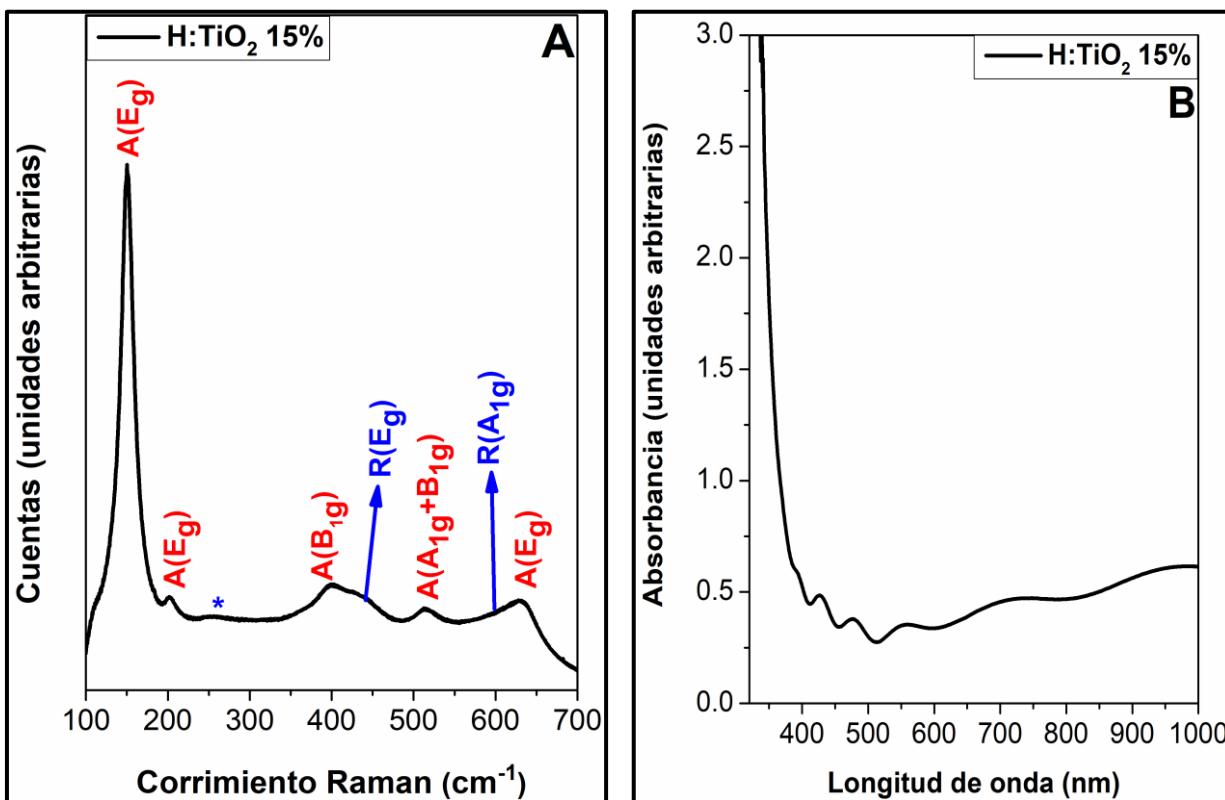


Figura 68. A) Espectro vibracional Raman del electrodo H:TiO<sub>2</sub> 15%. En Rojo se encuentran los modos vibracionales relacionados a la fase anatasa. En azul los relacionados a la fase rutilo. B) Espectro de absorción del electrodo H:TiO<sub>2</sub> 15%.

Del espectro vibracional Raman es posible concluir la coexistencia de las fases rutilo y anatasa del TiO<sub>2</sub>, ya que se observan los 6 modos vibracionales característicos de la fase anatasa (3 E<sub>g</sub>+2 B<sub>1g</sub>+1 A<sub>1g</sub>) y además los modos E<sub>1g</sub> y A<sub>1g</sub> del [100]. Por último, el espectro de absorción presenta una ligera banda ancha de absorción en el visible la cual incrementa su valor a longitudes de onda superiores a 600nm. El color negro-verdoso que posee el recubrimiento permite concluir que el cambio en la coloración del material debido a la gran cantidad de defectos que pueden ocurrir a porcentajes mayores de hidrógeno. En esta condición la formación de la fase anatasa se vuelve inestable y comienza el crecimiento de la fase rutilo, termodinámicamente más estable.

## Anexo IV: Producción científica

### IV.I Publicaciones (1):

**Autores:** **R. Villarroel**, R. Espinoza-Gonzalez, J. Lisoni, G. Gonzalez-Moraga.  
**Título:** Influence of the oxygen consumption on the crystalline structure of titanium oxides thin films prepared by DC reactive magnetron sputtering  
**Journal:** **Vacuum, 154, 52-57, 2018.**  
**DOI:** [10.1016/j.vacuum.2018.04.049](https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2018.04.049)

### IV.II Participación en conferencias (6):

**Autores:** **R. Villarroel, D. Zambrano, R. Espinoza-González, L. Ballesteros y G. González-Moraga.**  
**Título:** Hidrogenación de películas delgadas de TiO<sub>2</sub> crecidas por pulverización catódica reactiva, efecto sobre la estructura y sus propiedades fotoelectroquímicas.  
**Conferencia:** V Encuentro de Investigadores Emergentes  
**Modalidad de presentación:** Póster.  
**Lugar:** \*Premio al mejor póster  
Antofagasta, Chile.  
**Año:** 2018.

**Autores:** **R. Villarroel, D. Zambrano, R. Espinoza-González, L. Ballesteros y G. González-Moraga.**  
**Título:** Hidrogenación de películas delgadas de TiO<sub>2</sub> crecidas por pulverización catódica reactiva, efecto sobre la estructura y sus propiedades fotoelectroquímicas.  
**Conferencia:** V Congreso Nacional de Nanotecnología  
**Modalidad de presentación:** Póster.  
**Lugar:** Pucón, Chile.  
**Año:** 2018.

**Autores:** **R. Villarroel**, D. Zambrano, R. Espinoza-González, G. González, G. Oskam.

**Título:** Titanium oxides thin films growth by Dc Reactive Sputtering for energy conversion applications.

**Conferencia:** XXVII International Materials Research Congress.  
**Modalidad de presentación:** Poster.

**Lugar:** Cancun, Mexico.

**Año:** 2017.

**Autores:** **R. Villarroel**, R. Espinoza-González, G. González.

**Título:** Relación entre la estequiometría y la integración del gas reactivo en el crecimiento de películas delgadas de óxidos de titanio mediante *Reactive Sputtering*.

**Conferencia:** III Taller de conversión de energía solar y térmica.  
**Modalidad de presentación:** Oral.

**Lugar:** Antofagasta, Chile.

**Año:** 2016.

**Autores:** **R. Villarroel**, R. Espinoza-González, G. González.

**Título:** Correlation between Film Pumping Speed and Stoichiometry in Titanium Oxides thin films growth by DC Reactive Sputtering.

**Conferencia:** XV Brazil Materials Research Society Meeting.  
**Modalidad de presentación:** Poster.

**Lugar:** Campinas, Brazil.

**Año:** 2016.

**Autores:** **R. Villarroel**, R. Espinoza-González, G. González.

**Título:** Control de la estequiometría en películas delgadas nanoestructuradas de óxidos de titanio producidas mediante pulverización catódica reactiva.

**Conferencia:** IV Congreso nacional de nanotecnología.  
**Modalidad de presentación:** Poster.

**Lugar:** Olmué, Chile.

**Año:** 2016.

#### IV.III Otros:

Beca de estancia doctoral otorgada por el gobierno mexicano a través de la Agencia Mexicana de Cooperación Internacional para el Desarrollo. Estancia que se realizó en el Centro de Investigaciones Avanzadas, CINVESTAV, unidad Mérida, a cargo del Dr. Gerko Oskam.

Beca de Doctorado nacional CONICYT 21151515