



**Universidad Michoacana
De San Nicolás De Hidalgo**



**División De Estudios De Posgrado
Facultad De Ingeniería Química**

Depósito de capa atómica de películas delgadas de TiO_2 a partir de tetrakis (dimetilamino) titanio y H_2O sobre hierro comercial

Tesis presentada por:

José Domingo González Ramírez

A la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Ingeniería Química
para obtener el grado de:

Doctor en Ciencias en Ingeniería Química

Director:

Doctor en Ciencias en Ingeniería Ambiental

José Apolinar Cortés

Co-director:

Doctor en Ciencias en Física de Materiales

Gabriel Alonso Núñez

Morelia, Michoacán. Agosto de 2019.

Resumen

Depósito de capa atómica de películas delgadas de TiO₂ a partir de tetrakis (dimetilamino) titanio y H₂O sobre hierro comercial.

Por: José Domingo González Ramírez.

Agosto de 2019.

Doctor en Ciencias en Ingeniería Química.

Codirigida por: Dr. José Apolinar Cortés y Dr. Gabriel Alonso Núñez.

Este trabajo de investigación describe el depósito de capa atómica (DCA) del dióxido de titanio (TiO₂) sobre un sustrato de hierro comercial/sintético, partiendo de tetrakis (dimetilamino) titanio (TDMAT) y agua desionizada como fuentes de titanio y oxígeno, respectivamente. Este sustrato en particular fue preparado para su uso en un periodo corto de tiempo (25 min a 30 min) mediante un procedimiento simple, el cual podría representar una opción nueva e interesante para elaborar películas delgadas a través de un proceso de DCA. El depósito del TiO₂ fue estudiado a una temperatura de crecimiento (T_C) de 225°C. El número de ciclos de DCA varió de 50 ciclos a 250 ciclos y sus correspondientes efectos fueron investigados. Las muestras elaboradas fueron caracterizadas mediante análisis de EFX, DRX, ER, MFA, MEB y ACAC para así examinar su composición y microestructura. Las películas de TiO₂ crecieron en fase anatasa, la cual se fue desarrollando gradualmente con un número creciente de ciclos de DCA. La EFX indicó una contaminación con silicio similar para todas las muestras elaboradas, lo cual se debió a las lijas usadas durante la preparación del sustrato. La morfología y la topografía de estas capas fueron claramente determinadas por la superficie del soporte de hierro. Se obtuvieron películas de TiO₂ rugosas con valores de la rugosidad superficial media cuadrática (RSMC) de al menos 89 nm. Las muestras, según los resultados de su caracterización, serían potencialmente adecuadas para aplicaciones catalíticas.

Palabras clave: síntesis, anatasa, crecimiento, rugosidad, wustita.

Abstract

Atomic layer deposition of TiO₂ thin films from tetrakis (dimethylamino) titanium and H₂O on commercial-grade iron.

By: José Domingo González Ramírez.

August of 2019.

Doctor in Chemical Engineering.

Codirected by: Ph.D. José Apolinar Cortés & Ph.D. Gabriel Alonso-Núñez.

This report describes a titanium dioxide (TiO₂) atomic layer deposition (ALD) on a commercial-grade/synthetic iron substrate from tetrakis (dimethylamino) titanium (TDMAT) and de-ionized water as titanium and oxygen sources, respectively. This particular substrate was prepared in a short period of time (25 min to 30 min) by a simple procedure, which could represent a new and interesting option to elaborate thin films through an ALD process. The TiO₂ deposition was studied at the support temperature of 225°C. The number of ALD cycles was varied in the range of 50 cycles to 250 cycles and the effects of this parameter were investigated. The samples were characterized by XPS, XRD, RS, AFM, SEM and CACA analyses in order to scrutinize their composition and microstructure. TiO₂ films grew as anatase phase, which was gradually developed with a rising number of ALD cycles. XPS indicated a silicon contamination due to sandpapers used during the substrate preparation, which was similar for all samples. The morphology and topography of these layers were clearly determined by the iron support surface. Rough TiO₂ films were obtained with RMS roughness of at least 89 nm. The samples, according to the characterization results, would be potentially suitable for catalytic applications

Dedicada a:

Yuriskiri Cruz Vargas, mi esposa del alma. No tengo palabras para expresar todo el amor y gratitud que tengo por ti. Llegaste cuando menos lo esperaba y me trajiste una felicidad fantástica que no supe vivirla o aprovecharla como era justo debido a los múltiples problemas en mi alma y sólo claramente al final de nuestra estadía juntos me di cuenta de lo increíblemente importante que eres para mí y de la falta que me hace tu presencia y vitalidad, las cuales iluminaban mis días y noches. No sabía lo que tenía hasta que lo vi perdido, pero no sabía lo que estaba perdiendo hasta que lo encontré. Reconozco mis faltas contigo, tomo responsabilidad por éstas con convicción para repararlas y te ruego y le ruego a Dios que me perdonen por el daño que te hayan causado. Siente mucha satisfacción porque has transformado a un niño inseguro, tímido, celoso, rencoroso y caprichoso, el cual conociste durante nuestro noviazgo, en un hombre seguro, responsable, amoroso y comprensivo (un hombre de bien). Mis logros son tus logros también.

Hoy, nuestras acciones y decisiones nos alejaron para evitarnos más daños y prejuicios, pero confío en la voluntad de Dios y si Él quiere y logramos vencer al orgullo y los prejuicios, nos reuniremos de nuevo y nada ni nadie nos podrán separar. Mientras tanto, sigue sanando tu corazón y alma para volver a ser feliz, yo haré lo mismo. **NUNCA SE TE OLVIDE QUE TE AMO MUCHÍSIMO, M1 94573 L170. ¡Donde quiera que estés, espero que estés muy bien!**

Aquel que no lucha, no tiene derecho a sobrevivir.

Hiroya Oku.

Agradecimientos

- ❖ A Dios, ya que por su infinita misericordia y sabiduría me ha permitido continuar en esta vida, recuperarme de muchas cuestiones desfavorables en cierto sentido y concluir esta etapa académica.
- ❖ A Consuelo Ramírez Campos (†), Antonio González Hueramo e Ivvón González Ramírez, quienes incansable e incondicionalmente me han apoyado siempre en cualquier etapa y situación de mi vida.
- ❖ A Yuriskiri Cruz Vargas, quien desde el inicio de nuestra relación mostró amor, comprensión y apoyo hacia mí y me brindó una nueva forma de ver la vida, con la cual estoy apenas comenzando a vivir la misma de una forma feliz.
- ❖ Al resto de mi numerosa familia paterna y materna, las cuales han estado también presentes para cuando he necesitado su apoyo para distintas situaciones de mi vida.
- ❖ A mis amigos (en especial a Godi, Chato, Quique, Liz y Sandra), quienes siguen estando presentes en mi vida y me han ayudado constante e incondicionalmente.
- ❖ Al Dr. José Apolinar Cortes, la Dra. Maricela Villicaña Méndez y el Dr. Gabriel Alonso Núñez, quienes me brindaron su guía, apoyo y tolerancia en el sentido académico y en el sentido humano para concebir este trabajo de investigación.
- ❖ A mis sinodales en este trabajo de investigación, quienes me recomendaron ideas y me hicieron observaciones para la mejora de éste.
- ❖ A los profesores, técnicos y seres humanos que contribuyeron a mi formación académica y me apoyaron en mis estancias académicas en el CNyN y el Cinvestav.
- ❖ A la UMSNH, la cual me recibió y me formó académicamente en una gran parte de mi vida y ha contribuido a la personalidad que poseo ahora.
- ❖ A la FIQ y su Posgrado, los cuales me han dado una profesión y han hecho crecer mis conocimientos acerca de ésta y de múltiples aspectos.
- ❖ Al CONACYT, sin el cual no hubiera llegado a la culminación de esta investigación. Este consejo ha permitido acercar la ciencia y tecnología al alcance de casi todos.

¡Sin todos ustedes este trabajo no se hubiera concluido de esta manera y las palabras no me bastan para expresar mi gratitud!

Índice

I. Introducción	1
II. Antecedentes.....	4
1. Técnicas para el depósito de películas delgadas.	4
2. Generalidades del depósito químico de vapor.....	5
3. Desarrollo del depósito de capa atómica.....	6
3.1. Parámetros del depósito de capa atómica.....	7
4. Películas de TiO ₂ obtenidas mediante el depósito de capa atómica.....	8
4.1. Substratos utilizados para el depósito de capa atómica de las películas de TiO ₂	11
5. Depósito de capa atómica de películas de TiO ₂ sobre substratos metálicos.	12
III. Justificación.....	15
IV. Hipótesis	16
V. Objetivo.....	17
Objetivos particulares.....	17
VI. Marco teórico	18
1. Mecanismo de funcionamiento del depósito de capa atómica.	18
1.1. Beneficios del depósito de capa atómica.....	22
2. Reacciones químicas involucradas en el depósito de capa atómica.	22
VII. Metodología.....	25
1. Desarrollo del material final.....	25
1.1. Preparación del sustrato de hierro.	25
1.2. Depósito de capa atómica de TiO ₂ sobre hierro.	27
2. Caracterización.....	31
2.1. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X.	32
2.2. Difracción de rayos X.	34
2.3. Espectroscopia Raman.	35
2.4. Microscopía de fuerza atómica.....	36
2.5. Microscopía electrónica de barrido.	37
2.6. Ángulo de contacto y análisis de contorno.....	38
VIII. Resultados y discusión	41

1. Desarrollo del material final.....	41
1.1. Preparación del sustrato de hierro.	42
1.2. Depósito de capa atómica de TiO ₂ sobre hierro.	42
2. Caracterización.....	43
2.1. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X.	44
2.2. Difracción de rayos X.	51
2.3. Espectroscopia Raman.	55
2.4. Microscopía de fuerza atómica.....	60
2.5. Microscopía electrónica de barrido.	64
2.6. Ángulo de contacto y análisis de contorno.....	67
IX. Conclusiones	72
X. Trabajos futuros.....	74
XI. Apéndices.....	75
1. Crecimiento auto-limitante del depósito de capa atómica de TiO ₂	75
XII. Bibliografía.....	77

Índice de figuras

Figura 1-1. Capas delgadas de TiO ₂ sobre sustratos con superficies de diferentes clases. ..	2
Figura 2-1. Ambiente en el cual se lleva a cabo el depósito químico de vapor para una película delgada cualquiera.	5
Figura 2-2. Estructura química del tetrakis (dimetilamino) titanio.	10
Figura 2-3. Esquema típico de un sistema fotoelectrocatalítico utilizado para la degradación de contaminantes orgánicos que se encuentran disueltos en agua.....	14

Figura 6-1. Ciclo de pulsaciones de gases o vapores binarios involucrados en el depósito de capa atómica de una película delgada.....	20
Figura 6-2. Crecimiento por ciclo como una función del tiempo de pulsación (dosis).....	21
Figura 6-3. Crecimiento por ciclo con diferentes modos de crecimiento respecto a la temperatura de depósito.....	21
Figura 7-1. Placas prístinas de hierro forjado de grado comercial/sintético.	26
Figura 7-2. Esmeriladora eléctrica montada con un disco de esmeril fino.....	27
Figura 7-3. Acabado superficial de las piezas preparadas para el proceso de depósito de capa atómica.	27
Figura 7-4. Reactor de depósito de capa atómica de tipo flujo de fabricación propia.	28
Figura 7-5. Purificador de gas inerte y monitor de oxígeno <i>Centorr/Vacuum Industries</i> , modelo 2A.....	29
Figura 7-6. Contenedores individuales de las fuentes de titanio y oxígeno.	30
Figura 7-7. Espectrómetro fotoelectrónico de rayos X de alta resolución <i>SPECS</i> , modelo <i>FlexMod</i>	33
Figura 7-8. Difractómetro de rayos X <i>Philips</i> , modelo <i>X'Pert MPD</i>	34
Figura 7-9. Espectrómetro Raman <i>HORIBA</i> , modelo <i>XploRA</i>	36
Figura 7-10. Microscopio de fuerza atómica <i>Park Systems</i> , modelo <i>XE-70</i>	37
Figura 7-11. Microscopio electrónico de barrido y haz de iones enfocados <i>JEOL</i> , modelo <i>JIB-4500 MultiBeam</i>	38
Figura 7-12. Dispositivo de ángulo de contacto y análisis de contorno <i>DataPhysics Instruments</i> , modelo <i>OCA 50</i>	39

Figura 8-1. Espectros de barrido amplio de la espectroscopia fotoelectrónica de rayos X para las muestras 0-C, 50-C, 150-C y 250-C. La indexación de los picos fue realizada con la base de datos del espectrómetro fotoelectrónico de rayos X que se utilizó.....	45
Figura 8-2. Ventana del nivel de núcleo Ti 2p de los espectros de la espectroscopia fotoelectrónica de rayos X para las muestras 0-C, 50-C, 150-C y 250-C.	48
Figura 8-3. Ventana del nivel de núcleo Fe 2p de los espectros de la espectroscopia fotoelectrónica de rayos X para las muestras 0-C, 50-C, 150-C y 250-C.	50
Figura 8-4. Gráfica de los patrones de difracción de rayos X para todas las muestras aquí producidas. Las reflexiones Bragg de referencia del hierro comercial/sintético (diamantes) y el Fe _{0.98} O (puntos) han sido marcadas y fueron identificadas con el PDF#06-0696 y el PDF#39-1088, respectivamente.....	52
Figura 8-5. Espectros Raman para todas las muestras aquí producidas. Las posiciones de las bandas de la wustita [51] y la anatasa [23][48] están etiquetadas como asteriscos negros y asteriscos rojos, respectivamente.....	59
Figura 8-6. Imágenes tridimensionales de la topografía superficial obtenidas a través de la microscopia de fuerza atómica para las muestras 0-C (a), 50-C (b), 150-C (c) y 250-C (d). Las áreas de escaneo son representadas como mapas cuadrados con medidas laterales de 7.5 μm (a, d) y 10 μm (b, c).	62
Figura 8-7. Fotomicrografías de la morfología superficial obtenidas mediante la microscopia electrónica de barrido para las muestras 0-C (a), 50-C (b), 150-C (c) (d) y 250(e) (f). Las fotomicrografías fueron grabadas con magnificaciones de x5000 (a, b, c, e) o x15000 (d, f).	66
Figura 8-8. Fotografía de una gota de agua en contacto con la superficie de la muestra 0-C para la determinación del su correspondiente resultado del ángulo de contacto y análisis de contorno.	69
Figura 11-1. Zona de crecimiento auto-limitante del depósito de capa atómica de dióxido de titanio con TDMAT.	76

Índice de tablas

Tabla 8-1. Muestras preparadas o desarrolladas.....	41
Tabla 8-2. Valores de la RSMC calculados para todas las muestras aquí producidas.	63
Tabla 8-3. Valores del ángulo de contacto medidos para todas las muestras aquí producidas.	71

I. Introducción

El dióxido de titanio (TiO_2) es reconocido hoy en día como el material fotocatalítico más importante y eficiente, el cual además es ambientalmente amigable, fotoestable, químicamente inerte, no tóxico y de bajo costo [1][2][3][4][5][6][7][8][9][10][11][12][13][14][15][16][17]. Las características únicas que reúne este óxido semiconductor provocan una explotación versátil como piedra preciosa, pigmento blanco, material para celdas solares, material para mejorar la resistencia a la corrosión [18][19], aunque su uso como fotocatalizador, excitado por luz ultravioleta (UV), en la fotocatalisis heterogénea ha sido el más importante durante las últimas décadas. Este catalizador *per se*, comúnmente constituido por la fase cristalina anatasa o en una mezcla de dicha fase y una pequeña proporción de la fase rutilo, ha llegado a ser ampliamente estudiado para la purificación de aguas residuales con contaminantes recalcitrantes, tales como colorantes, surfactantes, detergentes, pesticidas o herbicidas, consiguiendo resultados efectivos contra éstos [20][21][22][23][24][25][26][27][28][29][30][31][32]. Desde el descubrimiento de las propiedades fotocatalíticas del TiO_2 en la década de 1970, ha habido un interés científico en éstas y recientemente, muchos productos comerciales basados en la fotocatalisis con dicho material han estado apareciendo en el mercado y cientos de sus aplicaciones han sido patentadas cada año [4][5][15][21]. Lo anterior demuestra que hay esfuerzos intensivos que son todavía dedicados a la fabricación de este material catalítico [26].

Muchas de las aplicaciones del semiconductor en cuestión están basadas en capas delgadas con grosores de algunos nanómetros solamente, las cuales se encuentran sobre sustratos planos o sustratos con estructuras tridimensionales [18] (Figura 1-1). Con el fin de conseguir tal configuración para el uso del semiconductor, se debe adoptar una estrategia simple, fácil, no costosa y adecuada para fijar el semiconductor a este tipo de sustratos y evitar dificultades para la obtención de capas delgadas [12].

El método de depósito de capa atómica (DCA) o mejor conocido por las siglas *ALD* (*atomic layer deposition*) es un método de recubrimiento de películas delgadas que se lleva a cabo en fase gas [1][2][4][33] y facilita el depósito de películas delgadas sobre soportes de varias composiciones de forma simultánea con un control preciso del espesor de la monocapa depositada (en escala Ångström, nanométrica o atómica) [11][16][21][34][35][36]; posee muchas ventajas para el crecimiento homogéneo de películas delgadas y densas sobre una gran variedad de soportes con estructuras planas o tridimensionales [18][35][37], incluyendo ciertas nanoestructuras con superficies densas y rugosas [5].

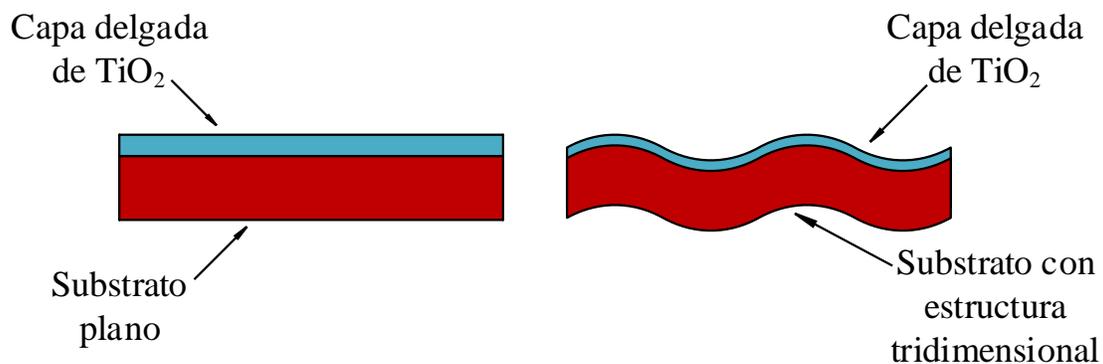


Figura 1-1. Capas delgadas de TiO_2 sobre sustratos con superficies de diferentes clases.

El DCA resuelve el crecimiento de películas delgadas y ultradelgadas de manera conforme y uniforme o lisa con un espesor preciso sobre sustratos de grandes áreas debido al depósito capa por capa que realiza, los ciclos alternados de pulsaciones (introducción) o depósito con saturación de los precursores del material que se pretende depositar y sus respectivas reacciones superficiales auto-limitantes en conjunto con el soporte, dejando bajos contenidos de impurezas en las películas formadas. Además este método de depósito posee una buena reproducibilidad y un excelente control de la composición de las películas a temperaturas relativamente bajas (debajo de 100°C) [21][33][34][35][37][38][39]. Por otra parte, las películas formadas están firmemente unidas al sustrato y por lo tanto, éstas no pueden ser fácilmente desprendidas del sustrato [35].

Las particularidades del DCA lo convierten en un proceso atractivo y práctico para el diseño y la síntesis de películas delgadas fotocatalíticas. Adicionalmente, el crecimiento de estructuras de multicapa es también sencillo con este proceso [4][11][14][18][38]. El DCA es entonces así potencialmente interesante para el depósito de materiales catalíticamente activos sobre sustratos escasamente uniformes y fácilmente costeables, los cuales pueden ser preparados con un “simple” procedimiento en un corto tiempo [35], ya que las películas delgadas de TiO_2 sintetizadas a través de la ruta del DCA son adecuadas para varias aplicaciones debido a su alta estabilidad química, actividad fotocatalítica, índice de refracción y constante dieléctrica [14].

II. Antecedentes

1. Técnicas para el depósito de películas delgadas.

Una película delgada se define como una capa de material con un espesor que oscila desde algunas fracciones de nanómetros hasta varios micrómetros [18][39]; el espesor de una película ultradelgada está en el orden de algunos nanómetros [39]. Existen distintas estrategias que se llevan a cabo en fase líquida o fase vapor para conseguir el depósito de dichas películas [17][23][24][39], aunque en particular las películas delgadas de óxidos metálicos han sido comúnmente desarrolladas por técnicas concretas, tales como los procesos sol-gel en conjunto con la impregnación, el depósito químico de vapor (DQV), el depósito por láser pulsado y la pulverización catódica (*sputtering*) [4][5][6][7][9][15][17][19][22][23][24][25][26][27][33][35].

Los métodos en fase líquida son relativamente simples, pero son menos que ideales, ya que a menudo tienen poco control del crecimiento de la película y usualmente dejan grietas o agujeros pequeños en la misma, lo cual hace difícil el recubrimiento conforme sobre las superficies de los sustratos y consecuentemente puede evitar el recubrimiento completo de esos sustratos. Asimismo, estos métodos típicamente requieren lavado, secado, separación y otros procesos de manipulación adicionales, haciéndolos consumir o acumular más energía y tiempo. Complementariamente, la cristalización de las películas formadas se consigue a través de su calentamiento por un tiempo extendido. No obstante, las impurezas todavía pueden permanecer en los materiales conseguidos si todos esos procesamientos adicionales no son realizados correctamente y además, el recubrimiento es fácilmente separado de los soportes [17][23][24][39].

Por otro lado, las técnicas en fase vapor tienen ventajas significativas sobre las técnicas en fase líquida, entre las que se encuentran el uso de una mayor cantidad de materiales para el recubrimiento, la aplicación a una gama más amplia de sustratos, una mayor flexibilidad y un control superior sobre las condiciones de los procesos y convenientemente poseen un

mayor acceso a las superficies de los sustratos durante el depósito debido a la naturaleza eficiente de los reactores de contacto gas-sólido [39].

2. Generalidades del depósito químico de vapor.

Los depósitos realizados en fase vapor incluyen al DQV, el cual es considerablemente conocido por el depósito de precursores gaseosos sobre sólidos para la producción de dispositivos en estado sólido, la formación de recubrimientos de protección y el diseño estructural de cerámicos; cabe mencionar que se utiliza en gran medida para producir películas delgadas en la industria de los semiconductores. Sin embargo, esta técnica no ofrece el mejor control o calidad del material, ya que ésta se utiliza comúnmente por su velocidad y no por su precisión [23][39].

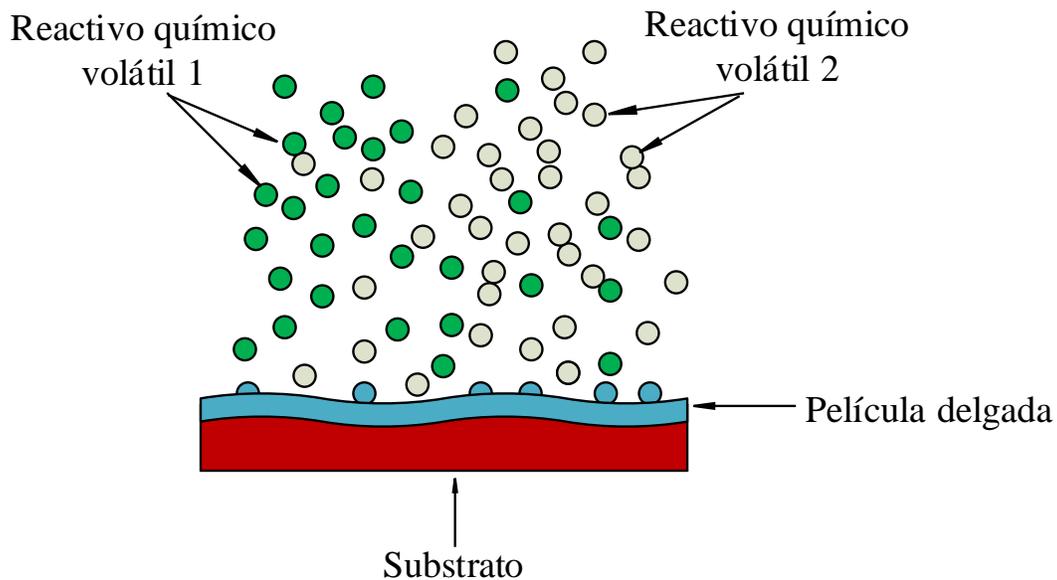


Figura 2-1. Ambiente en el cual se lleva a cabo el depósito químico de vapor para una película delgada cualquiera.

Durante una reacción de DQV, el sustrato se expone a los reactivos químicos volátiles, los cuales coinciden en fase gaseosa dentro de una atmósfera inerte con condiciones altas de

temperatura y presión, para que de esta forma, los precursores volátiles de la película reaccionen o se descompongan en la superficie de éste y produzcan el material deseado o la película delgada deseada [2][6][39]. Tal escenario se ilustra en la Figura 2-1 y así se puede entender que esta tecnología se vuelve dependiente del tiempo y la temperatura de la reacción [39].

El DQV no es capaz de producir películas ultradelgadas o delgadas en ciertos sustratos o controlar inherentemente la ubicación y el espesor de la película. A menudo, las películas obtenidas por el DQV deben ser "sobredimensionadas" para conseguir uniformidad en las mismas y ello se convierte en un problema crucial para la producción de películas delgadas en muchas industrias [39].

El DCA puede superar muchos de los inconvenientes de las técnicas de depósito tradicionales [39]. El DCA es similar al DQV, excepto que mantiene a los precursores separados a lo largo del proceso de recubrimiento [2][19][35][39], con lo cual se puede lograr un control en el crecimiento de la capa atómica de la película tan fino como $\sim 1 \text{ \AA}$ (100 pm) por monocapa [16][18][19]. Adicionalmente, las películas producidas mediante esta técnica no requieren una etapa de calentamiento o calcinación posterior a su desarrollo con la finalidad de ser cristalizadas, puesto que los sustratos pueden ser calentados *in-situ* durante el depósito [17][18].

3. Desarrollo del depósito de capa atómica.

El método del DCA ha sido recientemente descrito en varias investigaciones científicas, centrándose en diferentes áreas, tales como catálisis, nanotecnología y materiales electrónicos u optoelectrónicos [18][33][35][38]. El DCA puede ser utilizado para depositar varios tipos de películas delgadas, incluyendo diversos óxidos, nitruros, sulfuros y metales [19][35].

El DCA fue desarrollado originalmente para la fabricación de películas delgadas de ZnS:Mn luminiscente policristalino y películas aislantes de Al_2O_3 amorfa, las cuales debían ser depositadas sobre sustratos de gran área para la fabricación de pantallas de panel plano

electroluminiscente. El método fue denominado como epitaxia de capa atómica (ECA) y fue introducido en todo el mundo a finales de 1970 [19][38]; la primera literatura referente a la ECA fue acerca de compuestos policristalinos y películas de óxidos amorfos. Desde 1985, el crecimiento epitaxial de compuestos policristalinos ganó mucho interés, pero no se logró un verdadero avance en esta área debido a la complicada química superficial que involucraba [38].

A partir de mediados de la década de 1990 hubo un rápido aumento en el interés hacia el DCA, el cual fue originado por la microelectrónica basada en el silicio, precisamente a consecuencia del dimensionamiento cada vez menor de los dispositivos electrónicos novedosos [19][38]. Adicionalmente, este método ha resultado más adecuado y más atractivo para los fines mencionados debido a que en muchos casos el espesor requerido para las películas ha disminuido al orden de algunos pocos nanómetros y con lo cual, el principal inconveniente del DCA (la baja velocidad de depósito) es cada vez menos importante [38][39]. Por otra parte, la atracción hacia tal método en la industria ha aumentado aún más a causa de las bajas temperaturas de procesamiento ($<400^{\circ}\text{C}$) [38] y se ha convertido en una herramienta poderosa, la cual es ampliamente utilizada para la fabricación de capas delgadas de óxidos en la industria microelectrónica [18][33].

Se espera que la tecnología de recubrimiento con el DCA juegue un rol mayor en el campo de los materiales avanzados debido al gran potencial que tienen los procesos del DCA para reducir los costos de producción sin sacrificar el funcionamiento de los materiales que se pretenden elaborar [39]. No obstante, tal tecnología ha ganado recientemente gran atención para el crecimiento de películas delgadas de TiO_2 [2].

3.1. Parámetros del depósito de capa atómica.

Los procesos del DCA son comúnmente realizados bajo cierto grado de vacío con el fin de conseguir ventajas importantes en el proceso de depósito de las películas delgadas, tal como la reducción en la probabilidad de contaminación del material final y un claro acceso a la superficie donde se llevará a cabo el depósito. Los reactores utilizados a escala industrial y en la mayoría de los laboratorios son de tipo flujo, los cuales trabajan a presiones que van

desde 1 mbar hasta 10 mbar y realizan las etapas de pulsaciones y sus respectivas purgas en el menor tiempo posible [38].

La temperatura mínima de crecimiento de las películas para esta técnica de depósito dependerá de los precursores y el agente oxidante que se seleccionen para sintetizar la película en cuestión [16]. Por otro lado, un ciclo de DCA alcanza grosores en las películas de ~0.01 nm hasta 0.20 nm, dependiendo del material de recubrimiento y las modificaciones en las condiciones del proceso; esta baja velocidad de crecimiento provee el control para un depósito a escala atómica [39]. Cabe señalar que el crecimiento por ciclo depende de la concentración de los sitios de absorción presentes en el substrato y/o del impedimento estérico [14].

4. Películas de TiO₂ obtenidas mediante el depósito de capa atómica.

En el DCA, la gama explorada de los precursores (fuentes de titanio) para las películas de TiO₂ es amplia hasta ahora y es posible encontrar síntesis exitosas al respecto con varios de éstos en diferentes publicaciones científicas. Los alcóxidos del titanio (IV) (*e. g.*, metóxido, etóxido, isopropóxido) y haluros de titanio (*e. g.*, tetracloruro, tetrafluoruro, tetrayoduro) son más típicamente usados para tal fin y son comúnmente acoplados con el agua (H₂O), como un agente oxidante, para la obtención del TiO₂ [4][18][33][35]. La selección de alguno de estos compuestos organometálicos dependerá de la temperatura elegida para llevar a cabo el proceso de DCA [35], aunque algunos de los precursores más ordinariamente usados son el tetracloruro de titanio (TiCl₄), el cual es el precursor más considerablemente investigado entre los demás precursores explorados, y el tetraisopropóxido de titanio (TIPT) [1][2]. En este punto es preciso mencionar que el DCA con TiCl₄ provoca una contaminación con cloro en la superficie del substrato, contaminación que es causada por la presencia de cloruros residuales, subproductos de las propias reacciones del DCA [1], los cuales generan, a su vez, una preocupación desde el punto de vista de la corrosión de los materiales [2][19].

Debido a su fácil manejo, sus procesos de depósito bien descritos y el bajo contenido de residuos remanentes que consiguen en las películas depositadas, los alcóxidos de titanio se

han encontrado como el rango más importante de precursores del material fotocatalítico en cuestión y han sido empleados exitosamente en un sinnúmero de sus síntesis [38]. En lo particular, el DCA del TiO_2 a partir de TIPT y H_2O ha sido extensamente estudiado durante los últimos 20 años [1][2][4][14][18][19][33][35][40][41], con lo cual ha aparecido un límite superior alrededor de 250°C para las reacciones auto-limitantes o el crecimiento auto-limitante; bajo tal condición de temperatura se ha reportado que se realiza la descomposición del TIPT, por lo cual se alcanza dicho límite por efecto de la descomposición de la molécula del TIPT [5]. Por tal motivo, posibles precursores alternativos han sido evaluados más profundamente en años recientes, tales como el etóxido de titanio, el metóxido de titanio y el tetrakis (dimetilamino) titanio (TDMAT), para así lograr superar ese límite u optimizar las distintas condiciones de trabajo del DCA [1].

El TDMAT ha surgido y ha sido propuesto particularmente como una atractiva o buena alternativa para reemplazar al TIPT [1][16][18][34]. Los primeros reportes respecto al uso del TDMAT para el DCA del TiO_2 fueron publicados en 2006 [18]. El TDMAT es un compuesto químico complejo (alquilamina) formado por una molécula simétrica, en la cual el átomo de titanio está enlazado con cuatro aminocarbonos del tipo $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ (Figura 2-2) [16]. Tiene la ventaja de ofrecer productos de precursor y productos de descomposición térmica en fase gas sin toxicidad ni corrosivos [1], además, su descomposición térmica es observada en algunos casos a 300°C o temperaturas más altas [18], logrando así un mayor margen en las condiciones de trabajo para el DCA del TiO_2 en comparación con las mismas condiciones que ofrece el uso del TIPT; sin embargo, en el reactor de DCA será requerido un tiempo más prolongado para purgar con un gas inerte al TDMAT en los casos donde se trabaja a esas temperaturas altas, esto con la finalidad de asegurar un régimen de crecimiento lineal, esto es, el aumento del grosor de la película conforme al aumento de los ciclos de DCA [18]. La reacción para la formación del óxido semiconductor es frecuentemente realizada con agua para que esta sustancia actúe como una fuente de oxígeno; cabe señalar que la misma no tiene problemas de volatilidad ni problemas de estabilidad térmica y posee una reactividad a temperaturas razonables ($<500^\circ\text{C}$), asimismo forma especies químicas superficiales (grupos $-\text{OH}$) que son adecuadas para que el precursor metálico se ancle [4][14][16][18][35][38].

En lo que respecta a la estructura cristalina y la morfología conseguidas por el DCA en las películas de TiO_2 , son características dependientes del precursor y de la temperatura a la cual se trabaja o realiza el depósito [14][18][24][25][35][42]. En la mayoría de los casos, la fase cristalina anatasa se obtiene con una temperatura de depósito $\sim 200^\circ\text{C}$, mientras que el rutilo comienza a cristalizarse a 350°C o 400°C . Con temperaturas de depósito por debajo de 200°C , las películas se componen mayormente de fase amorfa, la cual es la fase menos densa del TiO_2 [14][16][18][34][35][41][42][43]. Sin embargo, Abendroth y cols. [18] sintetizaron por medio del proceso de DCA una película delgada de TiO_2 con terminación anatasa y rutilo a una temperatura de depósito superior a 250°C , aunque esto fue explicado por el mecanismo de descomposición del TDMAT y el DQV que se genera subsecuentemente. Bajo estas condiciones, las reacciones del DCA eran dominadas en la superficie del sustrato y en la fase gas, lo cual es natural para el DCA y es característico para el DQV, respectivamente.

Por otra parte, la difusión del soporte en las mismas películas puede afectar la cristalización de éstas, pero esto puede ser evitado al incrementar el grosor de las películas depositadas para de tal forma, conseguir una película con una superficie libre del soporte y una perfecta cristalización, permitiendo asimismo una unión firme entre estos dos materiales; este fenómeno está relacionado con la necesidad de un grosor crítico para el desarrollo de la estructura cristalina [14][23][42]. Es pertinente indicar que los cambios en la estructura cristalina están también correlacionados con la rugosidad del soporte que se está utilizando durante el DCA del TiO_2 [14].

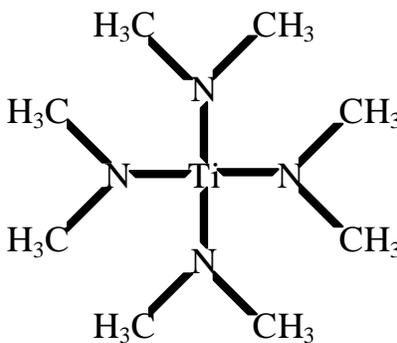


Figura 2-2. Estructura química del tetrakis (dimetilamino) titanio.

4.1. Substratos utilizados para el depósito de capa atómica de las películas de TiO₂.

El DCA del TiO₂ puede llevarse a cabo sobre una gran cantidad de substratos con superficies lisas [35], esto con el fin de investigar alguna de las propiedades de este óxido semiconductor, las cuales, además de las ya mencionadas, incluyen: auto-limpieza, anti-empañamiento, esterilización (antibacteriana, antimicrobiana y antifúngica) y biocompatibilidad [41][42][43]. Los substratos utilizados en este proceso son, en su mayoría, simplemente comprados con las características analíticas válidas para los múltiples experimentos que se pretenden realizar, entonces, los substratos son bien caracterizados y se procede a su utilización tal cual son entregados; no obstante, éstos son usualmente caros y reciben varios tratamientos robustos adicionales y previos al mismo proceso para alcanzar las características de interés en esos experimentos [14][16][33][34].

Un ejemplo de lo antes mencionado son los materiales (*e. g.*, obleas) de silicio monocristalino con orientación (100), los cuales han sido especialmente utilizados como substratos para dicho propósito y pueden ser a veces utilizados tal cual son adquiridos o pueden ser sometidos a procedimientos de desbaste con soluciones de ácidos fuertes (*e. g.*, HF) y enjuague (con agua desionizada o etanol) o limpieza (manual o ultrasónica) con solventes orgánicos (*e. g.*, isopropanol, acetona) y secado (bajo un flujo de gas de nitrógeno) para remover sus contaminaciones superficiales y usar posteriormente en el reactor de DCA [1][2][3][14][16][18][34][35]. Tales procedimientos son, en este caso, destinados a la limpieza superficial del material de silicio, con lo cual se pasiva la misma superficie con una capa de SiO₂ cuando ésta no es nativa [16]. En el mejor de los casos de limpieza, los substratos de silicio son únicamente sopladados con aire presurizado para quitar el polvo de su superficie [33]. Cabe señalar que depósitos similares son también hechos de forma popular sobre el vidrio (*soda-lime*, borosilicato o recubierto con óxido de estaño indio), cuyas superficies son limpiadas con etanol [4][33][43].

Por otro lado, los soportes metálicos sorprendentemente reciben preparaciones para el DCA aún más complejas que los materiales antes indicados, preparaciones en las cuales se involucran tiempos prolongados y/o métodos extenuantes aunados o no al proceso de desbaste señalado. La situación común para demostrar lo anterior es la preparación de la superficie del soporte metálico a través de un proceso de pulido que concluye hasta conseguir

un pulido espejo o un valor específico en la medición de la rugosidad superficial, lo cual, en tales circunstancias, es alcanzado después de un largo tiempo que involucra el uso de varias clases de lijas y materiales (polvos). La superficie de los soportes metálicos es luego limpiada secuencialmente en un baño ultrasónico de forma separada con solución de hidróxido de sodio, acetona, etanol y agua desionizada y secada en un esterilizador de calor seco o bajo un flujo de gas de nitrógeno [19][42][43]. Por consiguiente, un método simple, breve y adecuado para la preparación de los sustratos utilizados en el DCA del TiO_2 se convierte en algo deseable.

5. Depósito de capa atómica de películas de TiO_2 sobre sustratos metálicos.

Hasta la fecha, es de gran importancia y significado técnico proteger de la corrosión a los metales, para lo cual se deposita un recubrimiento protector sobre las superficies metálicas, recubrimiento que actúa como una barrera que, a su vez, evita el contacto directo entre la superficie metálica y los medios corrosivos [41]. Por tales motivos, los sustratos metálicos, tales como el acero inoxidable de distintas clases, han sido usualmente recubiertos por el DCA del dióxido de titanio para mejorar efectivamente su resistencia o protección ante las sustancias altamente corrosivas [14][19][41][42][43]. La ruta de los recubrimientos cerámicos, incluyendo el recubrimiento de TiO_2 , ha atraído mucha atención en este campo de investigación debido a la mayor o mejorada resistencia al calor, a la corrosión y al desgaste que presentan estos materiales en comparación con los metales [41]. Sin embargo, también el recubrimiento de TiO_2 ha sido utilizado como aislante eléctrico sobre los sustratos metálicos que, por ejemplo, son utilizados en las estructuras de los condensadores eléctricos [18]. Cabe señalar que este semiconductor fue utilizado en estos casos indistintamente en fase amorfa, fase anatasa o fase rutilo.

Los resultados conseguidos con tales aplicaciones fueron alentadores y para ello se han utilizado configuraciones del mismo recubrimiento en monocapas y en multicapas intercaladas con recubrimientos de SiO_2 o Al_2O_3 , logrando adherirse perfectamente a los sustratos [19][41]. Adicionalmente, el acero inoxidable ha sido recubierto con este óxido semiconductor para degradar fotocatalíticamente al formaldehído en fase gas, contaminante

orgánico que fue removido en un alto grado del medio en cuestión [23]. Asimismo el hierro galvanizado ha sido recubierto con el mismo óxido para investigar sus actividades fotocatalíticas correspondientes en presencia de una solución de 4-clorofenol, sustancia que fue degradada eficientemente de esta manera. Estas actividades con el TiO_2 han sido similarmente investigadas para otros sustratos metálicos, tales como las aleaciones de titanio, las aleaciones de aluminio y el níquel. [43]. Además este mismo recubrimiento ha sido utilizado, bajo la iluminación con luz UV, como película de desactivación fúngica y bacteriana sobre la superficie metálica de una aleación de Co–Cr, con lo cual se han demostrado capacidades importantes para esas funciones de desactivación [42]. La fase anatasa es la más adecuada para estos otros casos.

A partir de que típicamente se ha indicado que la transferencia de electrones entre la película de material catalítico y su sustrato metálico puede afectar la eficiencia fotocatalítica [6][22][23][24][42][44][45], siendo esta transferencia todavía más alterada cuando se aplica un potencial polarizado o una corriente de polarización eléctrica a dicho ensamble de materiales, se establecieron los preceptos que dieron origen al proceso de degradación de contaminantes orgánicos disueltos en agua denominado como fotoelectrocatalisis [6][13][15][17][26][27][46]. La fotoelectrocatalisis casi comparte su principio de operación con la fotocatalisis, sin embargo, el primero de estos procesos de degradación involucra un campo eléctrico para su funcionamiento (Figura 2-3), lo cual mejora significativamente la eficiencia fotocatalítica para la degradación de contaminantes orgánicos en comparación con su contraparte [15][27].

El níquel es un material que ha sido probado de manera exitosa como soporte de películas de TiO_2 , permitiendo así degradaciones fotocatalíticas de contaminantes en fase gas [22]. No obstante, Zhang y cols. [6] y Xiaoli y cols. [12] tuvieron en mente al proceso de degradación fotoelectrocatalítico y señalaron que este metal o aquellos del mismo tipo podrían ser recubiertos con TiO_2 y usados consecuente y prácticamente como fotoelectrodos en el proceso, ello debido a su buena conductividad eléctrica. Bajo el mismo esquema, Xiaoli y cols. [12] desarrollaron un tipo de fotoelectrodo, el cual consistía en una película delgada de TiO_2 soportada sobre níquel, con el objetivo de degradar o descomponer al fenol. Los resultados experimentales han demostrado que la velocidad de remoción del contaminante

mediante la oxidación fotoelectrocatalítica es mayor que la velocidad de remoción alcanzada por la oxidación fotocatalítica para el mismo contaminante.

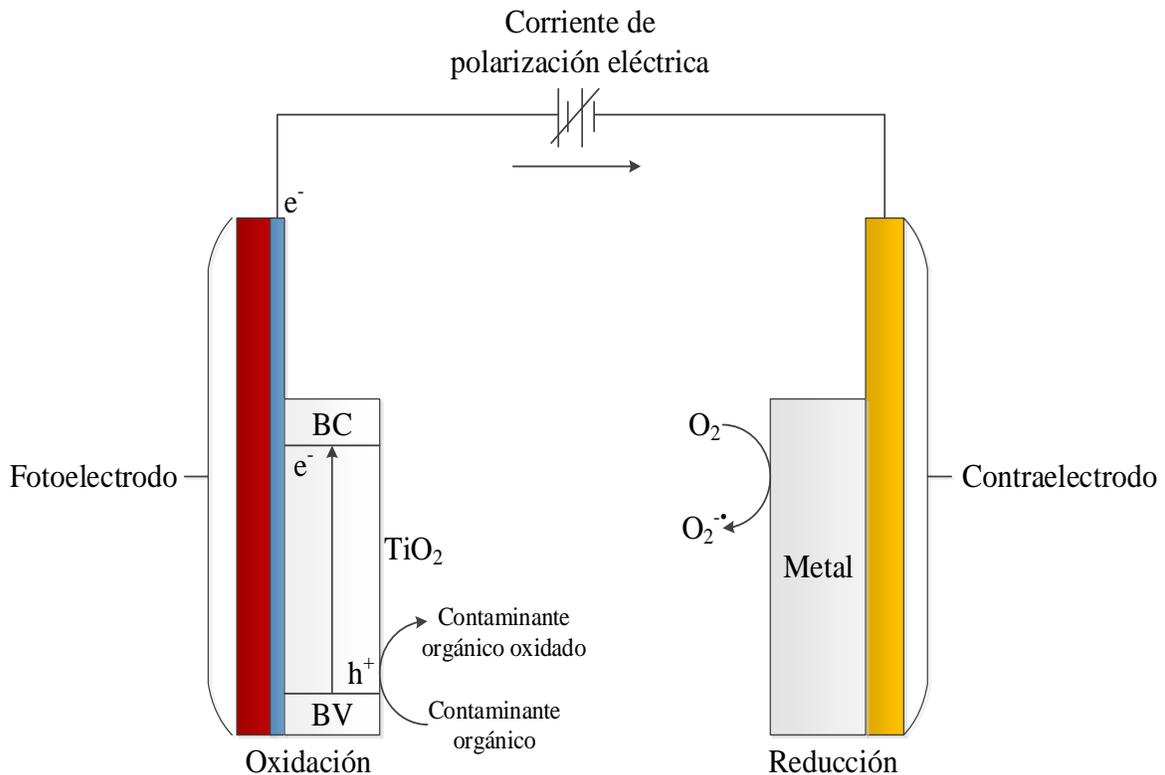


Figura 2-3. Esquema típico de un sistema fotoelectrocatalítico utilizado para la degradación de contaminantes orgánicos que se encuentran disueltos en agua.

El fenol también ha sido degradado fotoelectrocatalíticamente con este óxido semiconductor depositado sobre hojas de titanio. Tal fotoánodo (fotoelectrodo) mantuvo un funcionamiento estable durante la degradación del contaminante modelo, demostrando así las ventajas de estos electrodos para la remoción de contaminantes orgánicos [24]. El titanio asimismo ha sido señalado como un sustrato con una buena conductividad eléctrica, característica necesaria o esencial en la fotoelectrocatalisis [24][26][27].

III. Justificación

El TiO_2 es ampliamente reconocido como un material que ofrece características bondadosas e importantes para múltiples propósitos. Muchas de las aplicaciones del TiO_2 están basadas en capas delgadas, las cuales se encuentran sobre sustratos que poseen estructuras planas o tridimensionales. El método de DCA puede obtener sin mayores dificultades tal ensamble de materiales, puesto que este método ofrece muchas ventajas para el depósito homogéneo de películas delgadas sobre una gran variedad de soportes. En este sentido, se propone la evaluación del TDMAT y el H_2O como fuentes de titanio y oxígeno, respectivamente, para el DCA del TiO_2 , utilizando hierro de grado comercial/sintético como soporte. El TDMAT es el precursor de titanio más atractivo para las películas de TiO_2 en años recientes debido a sus particularidades ya indicadas. Por otra parte, el soporte elegido podría ser potencialmente adecuado para este objetivo, ya que los materiales de hierro son ciertamente costeables y altamente disponibles. No obstante, los materiales de hierro serían aún más adecuados si son preparados a través de un procedimiento más breve, simple y fácil que los procedimientos de preparación citados.

La presente investigación es, en general, útil para los diversos campos de aplicación del TiO_2 , tales como, la fotocatalisis o la fotoelectrocatalisis, dado que el óxido metálico en cuestión ha demostrado una gran capacidad de uso en los procesos de esta clase para degradar contaminantes orgánicos. Sin embargo, esta investigación puede ser más significativa en la búsqueda de nuevos sustratos para el DCA del TiO_2 , ofreciendo así una mayor gama de sustratos para ese fin.

IV. Hipótesis

El depósito de capa atómica de una película delgada y cristalina de dióxido de titanio, utilizando como sus precursores al tetrakis (dimetilamino) titanio y al agua, es factible a una temperatura de crecimiento de 225°C sobre un sustrato de hierro comercial/sintético preparado al respecto con tratamientos relativamente menos complejos que los tratamientos de preparación convencionales que se les dan a prácticamente todos los sustratos usados en el depósito de capa atómica.

V. Objetivo

Evaluar la capacidad del tetrakis (dimetilamino) titanio y el agua desionizada como precursores de películas delgadas de dióxido de titanio producidas mediante el depósito de capa atómica a una temperatura de crecimiento de 225°C sobre un sustrato de hierro comercial/sintético.

Objetivos particulares.

- I. Determinar la influencia de la película y el sustrato indicados en las propiedades fisicoquímicas de los materiales finalmente producidos.
- II. Evaluar el efecto del grosor de película en la composición de las fases cristalinas, la morfología y la topografía de los mismos materiales desarrollados.
- III. Evaluar el efecto de los parámetros de preparación para los soportes en cuestión con respecto al soporte finalmente utilizado en el depósito de capa atómica.
- IV. Determinar la influencia de la rugosidad superficial de los soportes metálicos en la microestructura resultante en las capas de TiO_2 a través de los cambios producidos en la morfología superficial y la estructura cristalina de éstas.

VI. Marco teórico

1. Mecanismo de funcionamiento del depósito de capa atómica.

El principio de funcionamiento del DCA está basado en pulsaciones alternadas de gases o vapores hacia un reactor y el contacto de éstos con la superficie de algún sustrato que se encuentra dentro del mismo reactor. Dichos gases o vapores constituyen los diferentes precursores químicos de la película delgada que se pretende depositar y actúan, a su vez, como reactivos químicos ante el contacto anterior, con lo cual subsecuentemente se da origen a fenómenos de quimisorción y/o reacciones superficiales del tipo gas-sólido entre tales reactivos y el sustrato, llevando a cabo así el DCA como tal. Para nuestro conocimiento, el reactor de DCA es purgado con un gas inerte (nitrógeno o argón) entre las pulsaciones, ello con la finalidad de eliminar el exceso de precursor y sus subproductos volátiles en la cámara de reacción; por consiguiente, el DQV “parasitario” sobre el sustrato es evitado, lo cual es esencial para el DCA, puesto que si no es de esta forma, provocaría la competencia directa entre el DCA y este otro proceso de depósito [1][2][3][4][5][6][16][19][21][33][35][37][38][39]. Cabe señalar que el proceso de DCA rompe la reacción del DQV en dos semirreacciones [2][19][39].

Los precursores altamente reactivos reaccionan por separado a través de reacciones superficiales sin auto-descomponerse durante el proceso de DCA. Por lo tanto, este proceso está estrictamente controlado por la química superficial; por otra parte, en el DQV hay varios procesos elementales que pueden afectar el crecimiento de las películas [47].

El proceso de DCA se realiza fundamentalmente a través de etapas de saturación secuenciales, etapas que son propiciadas por medio de un ajuste adecuado de las condiciones experimentales del mismo proceso, esto es, la temperatura y los tiempos de pulsación de los precursores, así como el tiempo para purgar a cada uno de éstos en el reactor. El ajuste de esas condiciones causa que el sustrato se sature superficialmente con el reactivo en turno durante cada pulsación y prepara la superficie (capa) recién generada de esa forma para otro

ciclo de pulsaciones, lo cual se conoce como reactivación superficial (Figura 6-1). Bajo estas condiciones, el crecimiento de una película delgada es estable y por lo tanto, el aumento del grosor de la misma es constante con cada ciclo de pulsaciones o reacciones; el mecanismo de crecimiento auto-limitante toma lugar de esta manera e implica que la cantidad de material depositado en cada ciclo de reacciones es constante [1][2][3][4][5][6][16][18][19][21][33][35][37][38][39]. Los ciclos indicados son entonces repetidos hasta que se consigue el espesor deseado en la película, mientras que la estequiometría requerida en la misma se obtiene variando la relación de las pulsaciones de sus distintos precursores [4][33]. Es pertinente mencionar que en un proceso ideal de DCA, el espesor de la película formada dependerá únicamente del número de ciclos de depósito [2][4][16][18][35][39][40].

La dosis de los precursores debe ser lo suficientemente grande como para que todos los sitios superficiales disponibles se ocupen y se consiga un proceso de DCA auto-limitante con saturación superficial (Figura 6-2). Por encima de la dosis requerida para esa saturación, la velocidad de crecimiento para las películas delgadas se mantiene constante sin importar cuán grande sea la dosis suministrada. La auto-descomposición de los precursores conduciría naturalmente a un mecanismo de crecimiento de tipo DQV, así que se requiere suficiente estabilidad térmica para los precursores en el DCA. El ciclo de crecimiento del proceso de DCA produce idealmente una capa atómica del material que se pretende depositar. Sin embargo, solamente una fracción de una monocapa es depositada por ciclo debido a impedimentos estéricos o un número limitado de sitios reactivos superficiales. Las velocidades de crecimiento típicas por ciclo son menos de la mitad de una monocapa [47].

Por lo general, hay un cierto intervalo de temperatura donde el proceso de DCA es auto-limitante. La velocidad de crecimiento es independiente de la temperatura o sólo débilmente dependiente de la temperatura en este intervalo de temperatura, lo cual es controversial para los procesos de DQV. Es deseable tener un amplio intervalo de temperatura para el crecimiento auto-limitante en el DCA y una dependencia de la temperatura tan pequeña como sea posible dentro de este intervalo, puesto que esto asegura la reproducibilidad del crecimiento de la película [47]. Las velocidades de crecimiento observadas contra la temperatura en los procesos de DCA se muestran en la Figura 6-3.

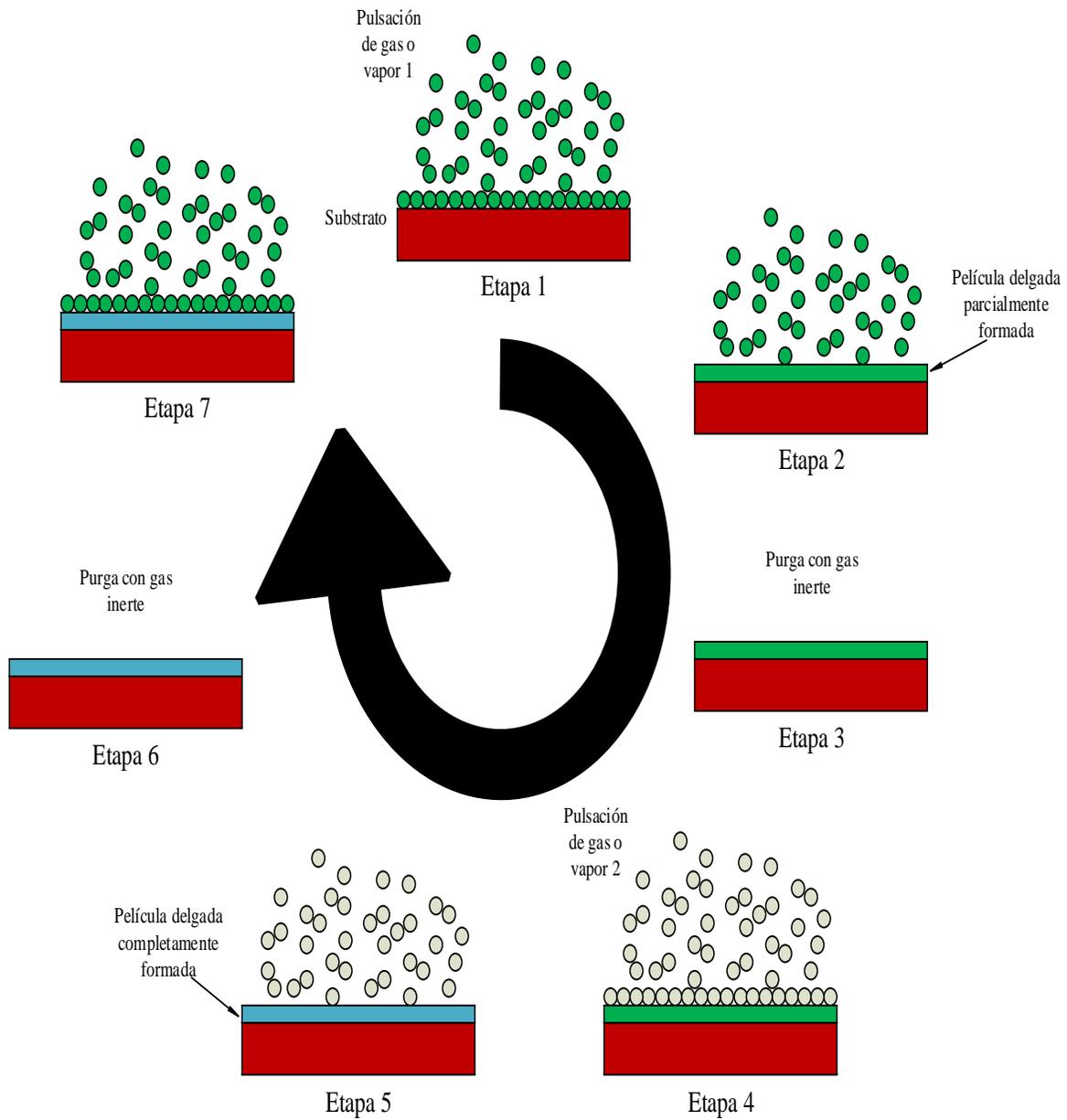


Figura 6-1. Ciclo de pulsaciones de gases o vapores binarios involucrados en el depósito de capa atómica de una película delgada.

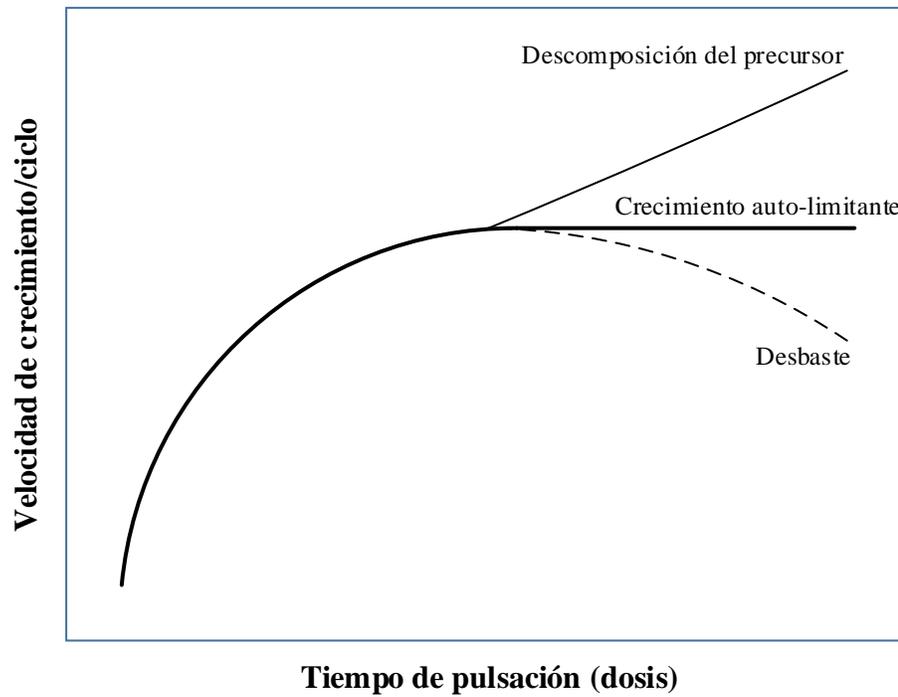


Figura 6-2. Crecimiento por ciclo como una función del tiempo de pulsación (dosis).

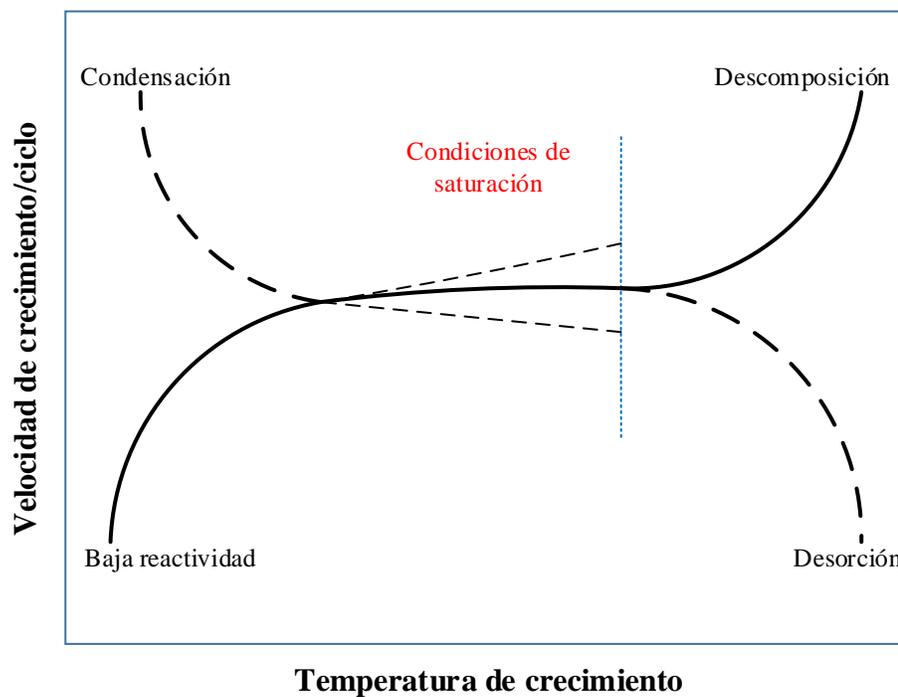


Figura 6-3. Crecimiento por ciclo con diferentes modos de crecimiento respecto a la temperatura de depósito.

1.1. Beneficios del depósito de capa atómica.

Los beneficios ampliamente establecidos y mayormente conocidos del proceso de DCA son los siguientes [47]:

- ❖ Conformidad y uniformidad para áreas grandes. El modo de crecimiento auto-limitante conduce a una excelente conformidad y uniformidad de las películas crecidas. Siempre que la dosis de los precursores sea lo suficientemente grande como para saturar todos los sitios superficiales disponibles, se pueden depositar películas perfectamente conformes sobre estructuras complejas.
- ❖ Control preciso del espesor. El control sencillo del espesor es obtenido por medio de la variación del número de ciclos de depósito.
- ❖ Películas densas y homogéneas. Las películas depositadas con el DCA son generalmente densas, continuas, homogéneas y libres de agujeros.
- ❖ Reproducibilidad. El mecanismo de crecimiento auto-limitante asegura una buena reproducibilidad y un escalamiento sencillo de los procesos. Estos factores hacen del DCA una técnica especialmente atractiva para aplicaciones industriales.
- ❖ Bajo presupuesto térmico. Una baja temperatura de depósito es buscada posteriormente para muchas aplicaciones. Las temperaturas de crecimiento en los procesos de DCA pueden ser considerablemente más bajas que las mismas en los procesos de DQV. La temperatura de reacción típica en un proceso de DCA está en el intervalo de 200°C a 350°C. Sin embargo, se aplican a menudo temperaturas más bajas, así como temperaturas más altas.

2. Reacciones químicas involucradas en el depósito de capa atómica.

Una cuestión clave en la aplicación exitosa del DCA es el desarrollo continuo de la química del reactivo [47], así que los precursores crucialmente adecuados para las películas delgadas que se pretenden producir por este método de depósito deben ser, por supuesto, volátiles y térmicamente estables, asimismo deben experimentar el fenómeno de la quimisorción en la superficie del soporte y/o reaccionar rápidamente con los grupos superficiales nativos del soporte en cuestión, además de reaccionar completamente entre sí

(precursor con precursor) sobre la misma superficie [38][47]. Estos precursores también deben reunir propiedades esenciales, tales como no auto-descomposición, reacción completa, no desbaste de la película o el sustrato, no disolución en el material que se pretende recubrir y suficiente pureza. No obstante, los mismos precursores se buscan con propiedades deseables, pero no necesarias, tales como subproductos volátiles inertes, bajo costo, facilidad para sintetizar y manejo y no toxicidad [47].

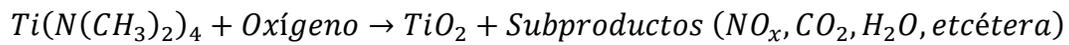
Se necesitan precursores volátiles con suficiente presión de vapor para el proceso de DCA. La volatilidad comúnmente requerida se encuentra entre 0.1 Torr y 1 Torr a temperaturas que pueden ser alcanzadas con las fuentes en uso. El DCA tiene requerimientos especiales para los precursores en comparación con el DQV, ya que en el DCA los precursores son introducidos uno a la vez sobre la superficie del sustrato. Por otra parte, la reacción completa es también esencial para la pureza de la película. La descomposición del precursor no está permitida debido a que se podría perder el control superficial, evitando así que se consigan la homogeneidad y la conformidad (las propiedades importantes de las películas producidas por el DCA) [47].

Es posible conseguir las etapas de saturación en un corto tiempo (menos de 1 s) mediante el cumplimiento de los requisitos previos para así garantizar una velocidad de depósito razonable [38]. Se puede decir puntualmente que cuanto mayor es la reactividad de los precursores, más rápido se satura la superficie del sustrato y más corto se puede hacer el ciclo de DCA [47]. Cabe señalar que el DCA da origen a fuertes enlaces químicos entre los precursores y la superficie del soporte, con lo cual la película producida con este método no puede ser tan fácilmente desprendida de su soporte [35][39].

Los procesos de DCA han sido descritos particularmente para cada combinación de precursores de alguna película o material. En el caso específico de las películas delgadas de TiO_2 , las reacciones químicas para su depósito proceden principalmente a través de la formación de grupos hidroxilo superficiales en el sustrato [14][18], grupos en los cuales se acopla, por ejemplo, el TDMAT (el grupo hidroxilo desempeña un papel importante como sitio de adsorción para el TDMAT) [16][18]; sin embargo, se considera que los puentes de oxígeno participan a altas temperaturas con las mismas reacciones superficiales [14]. El agua

es comúnmente usada como el agente oxidante para ese caso singular, ya que no hay un enlace Ti–O en el TDMAT [34]. Así finalmente se forma la capa de TiO₂ como tal.

Lee y cols. [43] han explicado particularmente las reacciones químicas involucradas en el DCA del TiO₂ sobre un sustrato compuesto mayormente de hierro, partiendo de TDMAT como fuente de titanio. Es entonces que durante la etapa de la pulsación del TDMAT, el TDMAT es introducido en la cámara de reacción para que las moléculas de éste sean adsorbidas sobre la superficie del sustrato y saturen la misma. Las moléculas de TDMAT restantes, es decir, aquellas que no fueron adsorbidas, son evacuadas cuando la cámara de reacción es enseguida purgada con un gas inerte. El enlace Ti–N del TDMAT es posteriormente roto durante la etapa de la pulsación del agente oxidante o la fuente de oxígeno, por lo cual el titanio reacciona instantáneamente con el oxígeno y forma, a su vez, una capa atómica de TiO₂. El oxígeno restante y sus subproductos, tales como NO_x, CO₂ y H₂O, son evacuados. Todo este proceso de DCA puede ser descrito globalmente mediante la siguiente ecuación química:



VII. Metodología

La metodología propuesta para la presente investigación consta del DCA (síntesis) del TiO_2 sobre un substrato de hierro comercial/sintético, partiendo de TDMAT y H_2O desionizada como fuentes de titanio y oxígeno, respectivamente, y la caracterización de las muestras producidas por la acción previa. Los métodos y técnicas decisivamente aplicados para conseguir los objetivos anteriores son detallados en las siguientes secciones.

1. Desarrollo del material final.

Los materiales finalmente producidos involucran la unión de la película delgada y el portador sólido antes indicados, lo cual es interpretado como el depósito de esa película en el soporte indicado. Por lo tanto, el método de DCA fue responsablemente aprovechado para tal fin. En este sentido, la superficie del soporte metálico debió ser convenientemente preparada o tratada para que esa unión tuviera lugar sin mayores dificultades.

1.1. Preparación del substrato de hierro.

La preparación del soporte de hierro que fue utilizado en esta investigación se llevó a cabo mediante procedimientos de desbaste y limpieza, procedimientos con los cuales se aseguró una cierta superficie uniforme y libre de impurezas (contaminantes). El material elegido para soportar las películas de TiO_2 fue hierro forjado de grado comercial/sintético, el cual puede ser adquirido en forma de tira o placa (Figura 7-1). Esta clase de hierro presentaba toda su superficie recubierta con alguna sustancia oleaginosa, sustancia que protegía de la corrosión y proporcionaba una coloración oscura a su superficie, así que tal sustancia fue primeramente retirada de este material metálico, como parte del procedimiento de preparación del substrato para el DCA, con una tela de algodón. El material mayormente

libre de la substancia aceitosa que lo cubría fue posteriormente cortado de forma mecánica en piezas de 1.5 cm × 1.5 cm con una cortadora eléctrica de metales; cabe señalar que el grosor que poseían estas piezas era 1 mm.

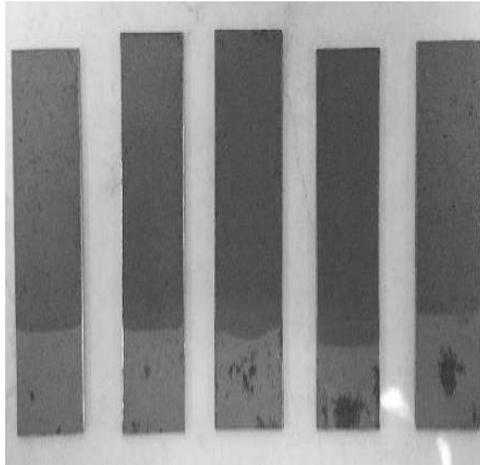


Figura 7-1. Placas prístinas de hierro forjado de grado comercial/sintético.

La preparación subsecuente de las piezas cortadas se realizó a través de un pulido mecánico y pulidos manuales, para lo cual se utilizó una esmeriladora o amoladora eléctrica y lijas de agua de carburo de silicio, respectivamente. Las piezas fueron inicialmente pulidas con un disco de esmeril fino montado en la esmeriladora eléctrica (Figura 7-2), para así alisar parcialmente la superficie de esos portadores y remover la mayoría de las impurezas superficiales. Las piezas fueron en seguida pulidas con las lijas para continuar o completar tales procesos de alisado y de remoción, al principio con una lija de grano 180 y al final con una lija de grano 1000; lo anterior produjo superficies con acabado brillante, lo cual esencialmente significaría superficies uniformes y limpias. Es importante señalar que durante todo el pulido manual se usó etanol como agente lubricante entre las lijas y las piezas, asimismo se usó para enjuagar estas piezas, puesto que su velocidad de evaporación es considerable y así no era necesario esperar un tiempo largo para que las piezas se secaran.

Las piezas cortadas fueron en último lugar limpiadas ultrasónicamente con acetona durante 5 min y luego secadas con aire a presión. El acabado superficial de dichas piezas se observa en la Figura 7-3 y éstas eran consecutivamente almacenadas en bolsas herméticamente

selladas para minimizar el contacto entre el aire y las piezas (el aire también era extraído, en la medida de lo prácticamente posible, de las bolsas), previniendo así la oxidación de las mismas en forma notable hasta ser cargadas e inmovilizadas en la cámara de reacción. No obstante, las piezas fueron, en general, colocadas dentro del reactor de DCA sin perder tiempo después de que fueron secadas con aire a presión.



Figura 7-2. Esmeriladora eléctrica montada con un disco de esmeril fino.



Figura 7-3. Acabado superficial de las piezas preparadas para el proceso de depósito de capa atómica.

1.2. Depósito de capa atómica de TiO_2 sobre hierro.

Las películas de TiO_2 fueron producidas (y simultáneamente depositadas sobre los sustratos previamente preparados) por medio de un reactor de DCA de tipo flujo de fabricación propia (Figura 7-4), utilizando TDMAT de la marca *Sigma-Aldrich* con una

pureza de 99.999% y agua desionizada como fuentes de titanio y oxígeno, respectivamente. Este reactor se componía fundamentalmente de una cámara de reacción de acero inoxidable y múltiples contenedores o recipientes metálicos, los cuales son usados para el almacenamiento y suministro de los precursores de los materiales que se pretenden producir.

Todos los procesos con el reactor de DCA emplearon, entre cada pulsación de los precursores, gas de N₂ purificado para purgar la cámara de reacción durante la producción del TiO₂. Dicho gas fue purificado y suministrado por medio de un purificador de gas inerte y monitor de oxígeno que pertenece a la marca *Centorr/Vacuum Industries*, modelo 2A (Figura 7-5). Cabe señalar que el suministro del gas inerte era oportunamente realizado, ya que este purificador estaba directamente conectado al reactor. Asimismo la presión de trabajo o la presión base del reactor se conservó alrededor de ~20 mTorr durante todos los procesos con el reactor.

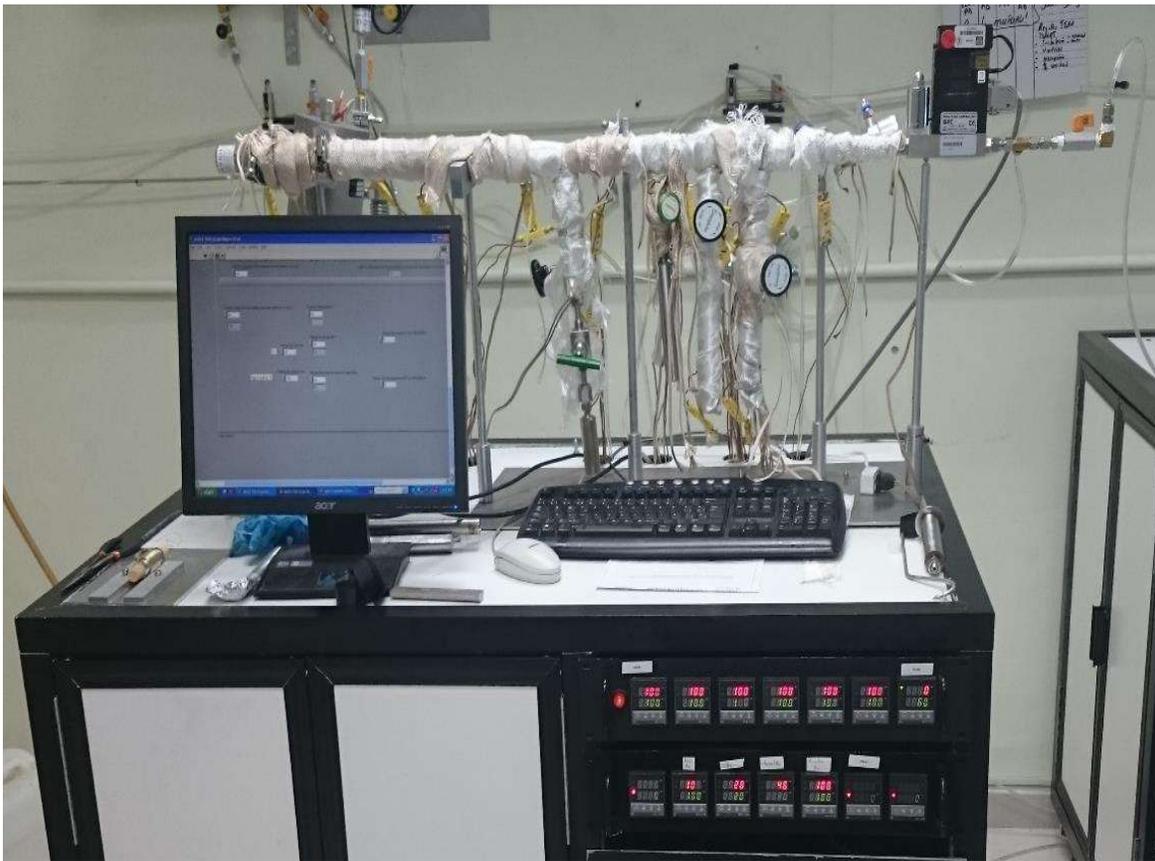


Figura 7-4. Reactor de depósito de capa atómica de tipo flujo de fabricación propia.

El TDMAT y el agua desionizada fueron almacenados en contenedores metálicos individuales que se encontraban lateralmente afuera de la cámara de reacción del reactor de DCA (Figura 7-6). Las fuentes de titanio y oxígeno eran evaporadas en sus respectivos contenedores, desde los cuales eran consecutivamente transferidas o pulsadas hasta la cámara de reacción a través de válvulas adecuadas.

Las piezas de hierro que fueron almacenadas en las bolsas herméticamente selladas eran de nuevo limpiadas ultrasónicamente con acetona durante 5min e igualmente secadas con aire a presión antes del inicio del proceso de DCA, ello para remover cualquier contaminante superficial que pudiera haberse fijada a éstas mientras estaban almacenadas. Inmediatamente después de este procedimiento, la pieza de hierro (el substrato) era cargada o fijada en el portaobjetos del reactor de DCA. La cámara de reacción era luego calentada hasta una temperatura de 225°C, lo cual sucedía mientras ésta era simultáneamente purgada con N₂, para que el substrato fuera igualmente calentado hasta la misma temperatura; el tiempo estimado para alcanzar dicha temperatura y el equilibrio térmico a través de todo el substrato fue alrededor de 10 min. Es pertinente aclarar que la temperatura en cuestión es denominada como la temperatura de crecimiento (T_C) o depósito de la película de TiO₂ sobre el substrato de hierro. Las reacciones químicas del DCA empezaban después de este último paso y una vez que era alcanzada la presión base del reactor, las cuales se repetían constantemente durante los múltiples ciclos de DCA para cada substrato en particular.



Figura 7-5. Purificador de gas inerte y monitor de oxígeno *Centorr/Vacuum Industries*, modelo 2A.



Figura 7-6. Contenedores individuales de las fuentes de titanio y oxígeno.

Los tiempos adoptados para las pulsaciones de los precursores del TiO_2 y sus correspondientes purgas fueron los mismos para todos los experimentos de síntesis aquí presentados y están basados en trabajos de investigación previos del bloque de investigación de nanosíntesis del Centro De Nanociencias Y Nanotecnología de la Universidad Nacional Autónoma De México (Apéndice 1). En esos trabajos ya han sido alcanzados y optimizados los parámetros necesarios para el crecimiento auto-limitante de las películas del óxido semiconductor señalado y además, se ha determinado la ventana del DCA, es decir, el límite de los parámetros del DCA con los cuales se producen cambios insignificantes en la velocidad de crecimiento de la película del mismo óxido [18]. Estos trabajos fueron realizados con el mismo equipo de reacción que se utilizó en la presente investigación, aunque en éstos se utilizaron soportes de silicio con el fin de conseguir un depósito homogéneo de material sobre una superficie lisa para así medir ciertos parámetros del depósito de películas, tales como el crecimiento de la película por cada ciclo, entre otros. Sin embargo, es un hecho que los parámetros de depósito de los mismos trabajos subsiguientemente han sido extrapolados a otra clase de soportes, obteniendo así resultados similarmente comparables entre sí para el crecimiento de la misma película. Por lo tanto, lo anterior proporcionó la certeza que se encuentra detrás de los tiempos adoptados.

El orden y los tiempos de las pulsaciones y las exposiciones a las purgas de todos los ciclos de DCA para el crecimiento de la película de TiO_2 a la T_C mencionada sobre los soportes de hierro fueron consecuentemente establecidos como: 150 ms para la pulsación de TDMAT, 30 s de purga, 100 ms para la pulsación de agua desionizada, 20 s de purga y 20 s para restablecer la presión base, presión que era siempre requerida por la cámara de reacción para comenzar a trabajar en un ciclo de DCA; durante esos últimos 20 s añadidos se realizaba la reactivación (preparación) superficial de la capa recién generada para otro ciclo igual de pulsaciones y purgas o simplemente se terminaba el proceso de DCA, con lo cual se retiraba el nuevo material fabricado. Es oportuno señalar que la duración para cada ciclo de DCA fue de ~ 70 s. Los ciclos de DCA se repetían hasta alcanzar el número deseado de ciclos y así era controlado directamente el espesor de la película de TiO_2 depositada sobre el soporte, puesto que la cantidad de material depositado en cada ciclo era constante según los resultados de las investigaciones del bloque de arriba.

El número de ciclos de DCA que se programó para las distintas muestras fue: 50 ciclos, 100 ciclos, 150 ciclos, 200 ciclos, 250 ciclos; de esa forma se obtendrían películas de TiO_2 con distintos espesores. Según los resultados de las investigaciones del mismo bloque, el espesor esperado con cada ciclo de DCA es $\sim 1 \text{ \AA}$ y por lo tanto, los espesores esperados en las películas aquí sintetizadas serían, respetivamente: 5 nm, 10 nm, 15 nm, 20 nm, 25 nm.

2. Caracterización.

Las técnicas con las cuales se efectuó la caracterización de los materiales desarrollados fueron las siguientes:

- ❖ Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (EFX).
- ❖ Difracción de rayos X (DRX).
- ❖ Espectroscopia Raman (ER).
- ❖ Microscopía de fuerza atómica (MFA).
- ❖ Microscopía electrónica de barrido (MEB).
- ❖ Ángulo de contacto y análisis de contorno (ACAC).

La caracterización de tales materiales fue realizada con muestras preparadas especialmente para este fin, las cuales fueron sintetizadas bajo las mismas condiciones descritas, pero con diferencias en el tamaño de los soportes de hierro, ya que éstas fueron de $7.5 \text{ mm} \times 7.5 \text{ mm}$. De esa manera, las muestras se pudieron ajustar adecuadamente a los requerimientos de algunos equipos de caracterización o análisis, aunque asimismo se lograba simplemente hacer más fácil su manejo y transporte hacia otros equipos.

En conjunto o individualmente, todas las técnicas indicadas ayudaron a elucidar las características intrínsecas y superficiales de los materiales aquí desarrollados, con lo cual se logró comprender la influencia o el comportamiento de la preparación del soporte de hierro y las variables fijadas para el reactor de DCA sobre esas características, así como su interrelación.

2.1. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X.

La EFX es una técnica que permitió caracterizar la superficie de los especímenes preparados o fabricados e incluso la interfase entre su recubrimiento y substrato en términos relativos a sus composiciones, esto es, elementos químicos, y los contenidos o concentraciones de sus constituyentes primarios (titanio, hierro y oxígeno). Esta técnica adicionalmente brindó información acerca de los correspondientes estados de oxidación de los elementos químicos en cuestión, asimismo permitió sugerir información sobre la forma más probable que la estequiometría de esos especímenes podría exhibir.

La EFX realizó finas mediciones de los parámetros recién mencionados para la superficie de los materiales, con las cuales se pretendió distinguir entre los elementos químicos introducidos por la contaminación superficial a las películas producidas y aquellos elementos que fueron incorporados durante el proceso de DCA en las mismas. Cabe señalar que este estudio posee una alta sensibilidad para la detección de componentes residuales o contaminantes que provienen del proceso de DCA del TiO_2 o para los contaminantes del propio ambiente [11][18], los cuales pueden permanecer en las películas definitivamente si no se presenta algún obstáculo.

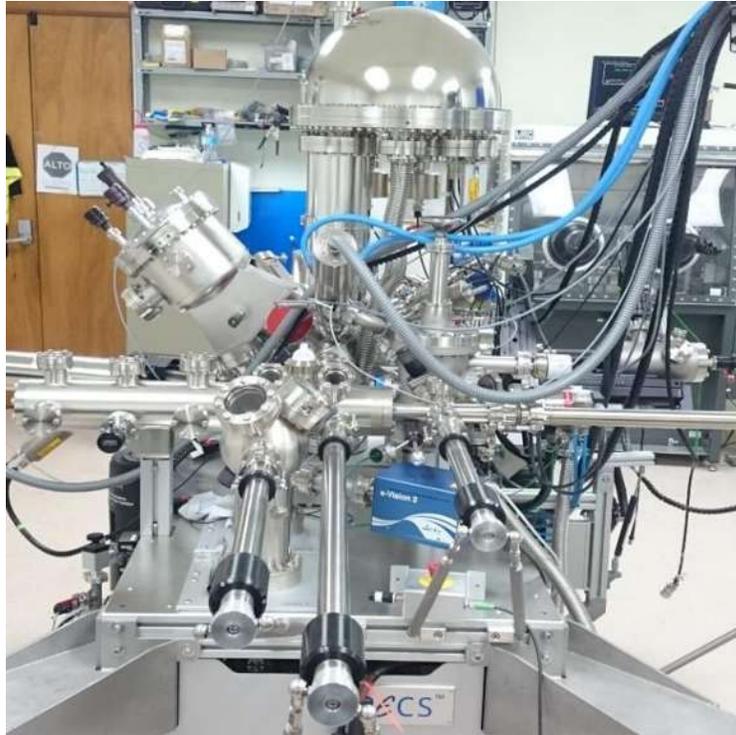


Figura 7-7. Espectrómetro fotoelectrónico de rayos X de alta resolución *SPECS*, modelo *FlexMod*.

Las determinaciones analíticas fueron obtenidas por medio de un espectrómetro fotoelectrónico de rayos X de alta resolución perteneciente a la marca *SPECS*, modelo *FlexMod* (Figura 7-7). Tal sistema estaba equipado con una fuente dual monocromática para la radiación con haces de rayos X Al $K\alpha$ (1486.6 eV)/Mg $K\alpha$ (1253 eV), aunque la primera de éstas fue la que se utilizó en los análisis de la presente investigación. La posterior excitación de los especímenes con la fuente indicada se llevó a cabo bajo condiciones de ultra alto vacío (presión base igual a 3×10^{-10} Torr). Los datos de los análisis fueron colectados a través de un sistema analizador de energía hemisférico concéntrico con detección multicanal. El instrumento de espectrometría fue configurado con una energía de operación de 25 W. Las posiciones de los picos en los espectros de la EFX fueron calibradas utilizando la señal del enlace carbono-carbono (C-C) proveniente de la contaminación adventicia con hidrocarburo, enlace que se encuentra referenciado con una energía de enlace o ligadura del C 1s a 284.5 eV.

Los valores de las concentraciones superficiales en los especímenes fueron estimados con el empleo de los datos de los espectros de la EFX y su tratamiento con el paquete de *software*

MultiPak, versión 6.0. Esos valores están basados solamente en los tamaños relativos de las áreas de los picos correspondientes al titanio y oxígeno, áreas que fueron normalizadas con sus respectivos factores de sensibilidad relativa en el mismo paquete de software. Las diferentes concentraciones superficiales fueron expresadas en términos de porcentaje atómico.

2.2. Difracción de rayos X.

La DRX es capaz escudriñar las fases cristalinas y el grado de cristalinidad que presentan los materiales cristalinos, así como la evolución de estos parámetros con respecto al cambio o modificación de una variable en particular o múltiples variables. Por lo tanto, las investigaciones microestructurales de las muestras producidas fueron conducidas con esta técnica.



Figura 7-8. Difractómetro de rayos X *Philips*, modelo *X'Pert MPD*.

Los patrones de difracción de los rayos X que se presentan más adelante fueron obtenidos a temperatura ambiente mediante mediciones convencionales de DRX, para lo cual se utilizó un difractor de rayos X que pertenece a la marca *Philips*, modelo *X'Pert MPD* (Figura 7-8), con una fuente de irradiación de cobre $\text{Cu K}\alpha_1$ ($\lambda=0.154056$ nm) que operó a un voltaje de aceleración y una corriente de emisión de 45 kV y 40 mA, respectivamente. Los patrones de difracción de los rayos X fueron adquiridos en el intervalo 2-Theta de 20° hasta 90° con un tamaño de paso o una velocidad de escaneo de $0.04^\circ/\text{s}$.

Es pertinente mencionar que el análisis y el procesamiento de los datos obtenidos por esta técnica se realizaron con la ayuda del paquete de *software MDI JADE*, versión 5.0.37, ello para agilizar la identificación de las fases cristalinas. La identificación de las fase cristalinas se llevó a cabo con los archivos de difracción del polvo (*powder diffraction file* o *PDF*) que se encontraban dentro de la base de datos del mismo paquete de software.

2.3. Espectroscopia Raman.

Este método analítico fue aplicado particularmente al estudio de las propiedades químicas estructurales de los materiales preparados, con lo cual se identificaron o revelaron las variaciones de estas propiedades por efecto del número de ciclos de DCA. La ER fue capaz de determinar adicionalmente el grado de cristalinidad de los materiales. Toda la información de la ER consecuentemente proveyó resultados microestructurales complementarios para las observaciones realizadas con la DRX.

Los datos de la ER fueron recolectados a temperatura ambiental con un espectrómetro Raman (Figura 7-9) perteneciente a la marca *HORIBA*, modelo *XploRA*, el cual estaba equipado con un microscopio óptico de la marca *Olympus*, modelo *BX41*. La resolución espectral que se fijó en tal equipo fue 4 cm^{-1} para el intervalo de 100 cm^{-1} a 1000 cm^{-1} . Durante las mediciones de la ER, la potencia enfocada de la fuente, esto es, el haz de luz láser incidente, para la excitación de las muestras fue aproximadamente 10 mW con una longitud de onda de 514 nm. Una muestra de referencia de silicio fue usada para la calibración de la dispersión o desplazamiento Raman (*Raman shift*).



Figura 7-9. Espectrómetro Raman *HORIBA*, modelo *XploRA*.

2.4. Microscopía de fuerza atómica.

La MFA fue esencial para la caracterización de las muestras respecto a su topografía superficial. Esta técnica de caracterización fue principalmente utilizada para revisar la rugosidad o aspereza superficial de las muestras elaboradas, puesto que la misma es particularmente idónea para tal análisis, con lo cual se verificó la uniformidad u homogeneidad superficial. El parámetro mencionado es medido y/o expresado a través de los valores de la rugosidad superficial media cuadrática (RSMC), ya sean éstos regionales o globales.

El sistema de microscopia utilizado para el estudio topográfico indicado fue un microscopio de fuerza atómica de la marca *Park Systems*, modelo *XE-70* (Figura 7-10). Sus estudios fueron llevados a cabo en aire mediante el uso de una sonda (*cantilever*) estándar de silicio que operó en modo contacto a una frecuencia de escaneo igual a 0.7 Hz. Las imágenes finalmente adquiridas con esas condiciones de trabajo fueron distintos mapas cuadrados de

diferentes sitios superficiales de cada muestra examinada. Los mapeos resultantes tuvieron medidas laterales de 7.5 μm y 10 μm .

El procesamiento de las imágenes adquiridas fue realizado con el paquete de *software XEI*, versión 1.8.0, con el cual también se calculó o evaluó la RSMC de las muestras examinadas. Es importante señalar que el único procesamiento que se hizo con las imágenes fue el alisamiento (*flattening*) de los mapas.

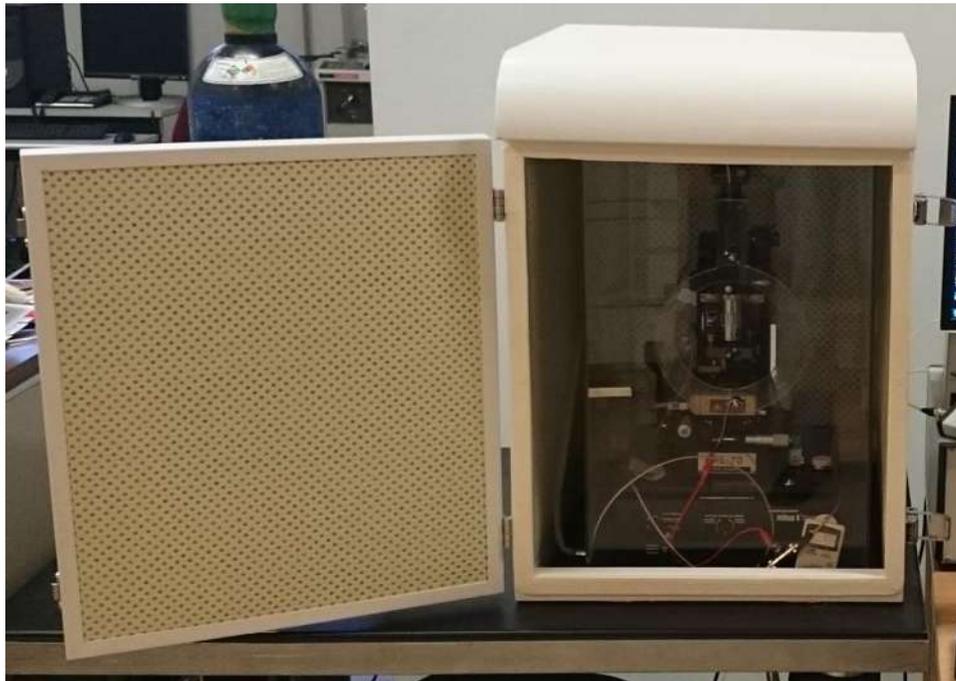


Figura 7-10. Microscopio de fuerza atómica *Park Systems*, modelo *XE-70*.

2.5. Microscopía electrónica de barrido.

Esta técnica de caracterización fue utilizada para brindar información adicional acerca de la morfología o textura superficial de los especímenes fabricados, así se buscaron e identificaron características particulares o defectos en la superficie de los mismos. Se puede decir que este análisis se utiliza conjuntamente con la MFA y puede confirmar o complementar la información referente a la morfología superficial obtenida por esta última

técnica. Con esta clase de análisis fue posible entender la conformación o la orientación que siguieron las películas aquí sintetizadas.

La información proporcionada por la MEB fue conseguida mediante el estudio de las fotomicrografías detalladas que se observan a distintos aumentos, las cuales se obtuvieron de diferentes zonas de la superficie de cada espécimen analizado. Esas fotomicrografías fueron tomadas con un microscopio electrónico de barrido y haz de iones enfocados (Figura 7-11) o mejor conocido en inglés como *scanning electron microscope and focused ion beam* (SEM-FIB) perteneciente a la marca JEOL, modelo *JIB-4500 MultiBeam*, a un voltaje de aceleración de 15 kV.



Figura 7-11. Microscopio electrónico de barrido y haz de iones enfocados JEOL, modelo *JIB-4500 MultiBeam*.

2.6. Ángulo de contacto y análisis de contorno.

La medición y el estudio del ACAC en los materiales producidos tuvo la finalidad de comprender el comportamiento de la superficie de los mismos ante un fluido en particular,

tal como lo es el agua; ello explicaría consecuentemente cómo se dispersaría el medio acuoso en la superficie. Las pruebas con esta técnica de caracterización son justificadas por las posibles aplicaciones de los materiales producidos, *e. g.*, fotocátalisis o fotoelectrocátalisis, ya que los materiales podrían ser ampliamente adecuados para tales aplicaciones y podrían superar las desventajas de los catalizadores fabricados convencionalmente, mostrando así buenas cualidades para la degradación de contaminantes en fase acuosa.



Figura 7-12. Dispositivo de ángulo de contacto y análisis de contorno *DataPhysics Instruments*, modelo *OCA 50*.

El ACAC de una gota de agua estática con respecto a una superficie con la cual se encuentra en contacto indica cuándo se puede mojar esta superficie o cuándo no se puede mojar la misma. De esa forma se obtiene un indicativo de la facilidad con que estas dos fases pueden entrar en contacto; las superficies que se pueden mojar entran en contacto más fácilmente

con la fase acuosa en comparación con las superficies que no se pueden mojar. Por lo tanto, así se tiene una idea de cuán simple es que estas dos fases entren en contacto para realizar las reacciones químicas correspondientes a las degradaciones fotocatalíticas o fotoelectrocatalíticas de contaminantes en fase acuosa.

Los resultados del ACAC para los materiales producidos fueron determinados a través de análisis ópticos de imágenes magnificadas, las cuales fueron recolectadas con la cámara del sistema utilizado para el ACAC, que mostraban una gota de agua sobre la superficie de cada material, es decir, a través del método de la gota sésil a temperatura ambiente. Una gota de 2.0 μL de agua desionizada se dejó caer sobre la superficie de los materiales mediante una microjeringa controlada por computadora. Las medidas del ángulo de contacto fueron realizadas con un dispositivo o instrumento de ACAC (Figura 7-12) completamente automático de la marca *DataPhysics Instruments*, modelo *OCA 50*, y el paquete de software *SCA 20*, versión 4.5.13.

VIII. Resultados y discusión

El número total de especímenes preparados o desarrollados con la experimentación indicada fue igual a seis, los cuales fueron diferenciables entre sí mediante el número de ciclos de DCA elegido para su síntesis. Con el objetivo de hacer una distinción precisa y práctica entre éstos y ubicar el número de ciclos de DCA involucrados en la síntesis de los mismos, se adoptó el siguiente formato para la nomenclatura de éstos:

Número de ciclos de DCA – C

El total de las muestras desarrolladas se encuentra especificado en la Tabla 8-1 con la nomenclatura diseñada. Esta nomenclatura resultó muy útil para la rápida identificación de las muestras en los resultados obtenidos. Cabe destacar que aparece la muestra 0-C en esta tabla, la cual se refiere a un material que no fue sometido a ciclo de DCA alguno, es decir, el soporte preparado de hierro sin recubrimiento alguno de TiO₂.

Tabla 8-1. Muestras preparadas o desarrolladas.

Muestra	0-C	50-C	100-C	150-C	200-C	250-C
----------------	-----	------	-------	-------	-------	-------

1. Desarrollo del material final.

El DCA del TiO₂ sobre el sustrato de hierro, partiendo de TDMAT y H₂O desionizada como las respectivas fuentes de titanio y oxígeno, fue denominado como la primera gran parte de todo el procedimiento experimental que se ha planteado. Es oportuno resaltar que dicha etapa del procedimiento experimental se concluyó notablemente sin disturbios experimentales, lo cual indicaría en casos similares cuidado durante el periodo durante en el cual se llevó a cabo el proceso de DCA del TiO₂.

1.1. Preparación del sustrato de hierro.

Todas las piezas metálicas cortadas fueron homogeneizadas y preparadas para el proceso de DCA de acuerdo a los procedimientos de desbaste y limpieza que se describieron. Cabe señalar que no hubo alteración alguna durante el desarrollo de los mismos. Sin embargo, es preciso mencionar que estas piezas metálicas fueron sometidas generalmente a pulidos, ya sean mecánicos o manuales, con distintas duraciones, ello debido a que no presentaban, a simple vista, el mismo grado de irregularidades superficiales; las piezas metálicas más lisas y con menos impurezas en su superficie eran más fácilmente preparadas con estos pulidos que las piezas que presentaban las características contrarias esas primeras piezas. Es digno destacar en este punto que la preparación completa para cada pieza tomó comúnmente un lapso de 25 min a 30 min.

1.2. Depósito de capa atómica de TiO_2 sobre hierro.

Los materiales recién salidos del reactor de DCA solamente exhibían a simple vista un color azulado tenue y casi homogéneo sobre la superficie de la cara de la pieza metálica que principalmente estuvo en contacto con los precursores del TiO_2 ; las demás caras de la pieza metálica prácticamente se mantuvieron como habían ingresado después de salir del reactor, aunque se podría decir que éstas sufrieron cambios imperceptibles a simple vista después de ello. La intensidad de esa coloración cambiaba singularmente para cada material sintetizado con diferente número de ciclos de DCA con respecto al soporte sin recubrimiento. Visualmente, dicho cambio fue más obvio para los materiales sometidos a los mayores números de ciclos de DCA. La tendencia que se pudo notar en las muestras sintetizadas fue: la intensidad de la coloración aumentaba conforme incrementaba el número de ciclos de DCA.

La tendencia anterior podría haber sido oportunamente atribuida a un aumento del grosor de la capa de TiO_2 que debería encontrarse depositada sobre el soporte de hierro, puesto que es un argumento congruente con el incremento de los ciclos de DCA y coincide con la coloración descrita por Shan y cols. [41] para el DCA de sus películas de TiO_2 sobre sustratos de acero inoxidable, material similar al sustrato aquí utilizado. No obstante, un

fenómeno similar a éste se observó en previos experimentos de calentamiento para piezas metálicas que no se pretendían recubrir. Esos experimentos fueron realizados en un horno a temperatura, tiempos y rampa de calentamiento análogos con los aquí descritos. El cambio de coloración para las superficies de estas otras piezas debió indicar una oxidación creciente en sus superficies causada por la temperatura [43]. Ese nivel de oxidación debió aumentar proporcionalmente con el tiempo de calentamiento. Cabe señalar que las muestras recubiertas sufrieron el cambio de color de forma menos intensa que las otras muestras, lo cual sugiere que las capas de TiO_2 impiden esta alteración superficial.

Se podría pensar consecuentemente que la superficie metálica es la parte vulnerable ante el calentamiento, así cuando la misma superficie está descubierta, ésta sufre un ataque directo por acción de la temperatura de calentamiento y el fenómeno en cuestión es más notorio. En cambio, cuando la superficie metálica presenta un recubrimiento, el mismo recubrimiento protege o estabiliza en cierto grado la superficie, reduciendo de esta manera el fenómeno observado.

Por otra parte, los parámetros optimizados del DCA que se han seleccionado en la presente investigación debieron permitir un crecimiento auto-limitante de las películas de TiO_2 durante su depósito sobre el soporte. Asimismo debió ser evitado un proceso de DQV por efecto de la presencia de TDMAT o sus subproductos durante la pulsación de agua desionizada o viceversa, ya que los tiempos para purgarlos fueron relativamente largos en comparación con sus respectivas pulsaciones. Los parámetros optimizados finalmente aseguraron una remoción total o suficiente de los reactivos químicos en el momento adecuado para así conseguir el crecimiento auto-limitante de las películas de TiO_2 .

2. Caracterización.

La caracterización de los materiales sintetizados fue el resto del procedimiento experimental que se ha descrito y con lo cual se concluyen los estudios del material. Los análisis con las técnicas de caracterización mencionadas fueron aplicados por lo general a todos los materiales, aunque cuando esto no fue así, se ha indicado en el apartado correspondiente. La discusión de los resultados obtenidos con tales técnicas se presenta de

forma individual en las siguientes secciones, no obstante, igualmente se presenta la interrelación entre los demás resultados cuando es adecuado.

2.1. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X.

La EFX es una técnica de caracterización altamente sensible a la superficie de cualquier material [14][40] y es por ello que con la misma se pudo pavimentar el camino para elucidar las composiciones y los estados de oxidación, así como las concentraciones, de los principales constituyentes superficiales de los materiales que se han sintetizado. Esta técnica fue, a su vez, una herramienta decisiva para la verificación del depósito de TiO_2 sobre el sustrato de hierro utilizado.

La Figura 8-1 representa los espectros que se obtuvieron con la EFX para las muestras 0-C, 50-C, 150-C y 250-C. Varios picos que corresponden a las señales del oxígeno, titanio, hierro e incluso silicio se pueden ver en tales espectros en el intervalo de las abscisas comprendido entre 0 eV y 200 eV. La intensidad de los picos del hierro, en particular, fue quedándose rezagada gradualmente hasta desaparecer a medida que el número de ciclos de DCA se elevó, lo cual demostraría que el depósito de TiO_2 sobre el sustrato de hierro fue virtualmente completado. Puesto que el hierro es el elemento químico principal de los sustratos, los picos del hierro se volverían débiles en esa medida debido a un impedimento o una dificultad creciente, esto es, el depósito sobre la superficie del sustrato, para detectar sus señales; este impedimento paulatinamente cubría la superficie del sustrato y bloqueaba, a su vez, paulatinamente la detección de estas señales, con lo cual se alcanzó un punto en el cual las mismas no pudieron continuar siendo detectadas y finalmente desaparecieron. Los picos del O 2s siguieron la misma tendencia con los ciclos de DCA que los picos del hierro, de manera que lo anterior implicaría que ambos elementos químicos están relacionados, es decir, ambos son parte del soporte puro, formando así un único compuesto químico, algún óxido de hierro. Los óxidos de hierro que se encuentran en la superficie del soporte serán presentados en la siguiente sección del actual capítulo.

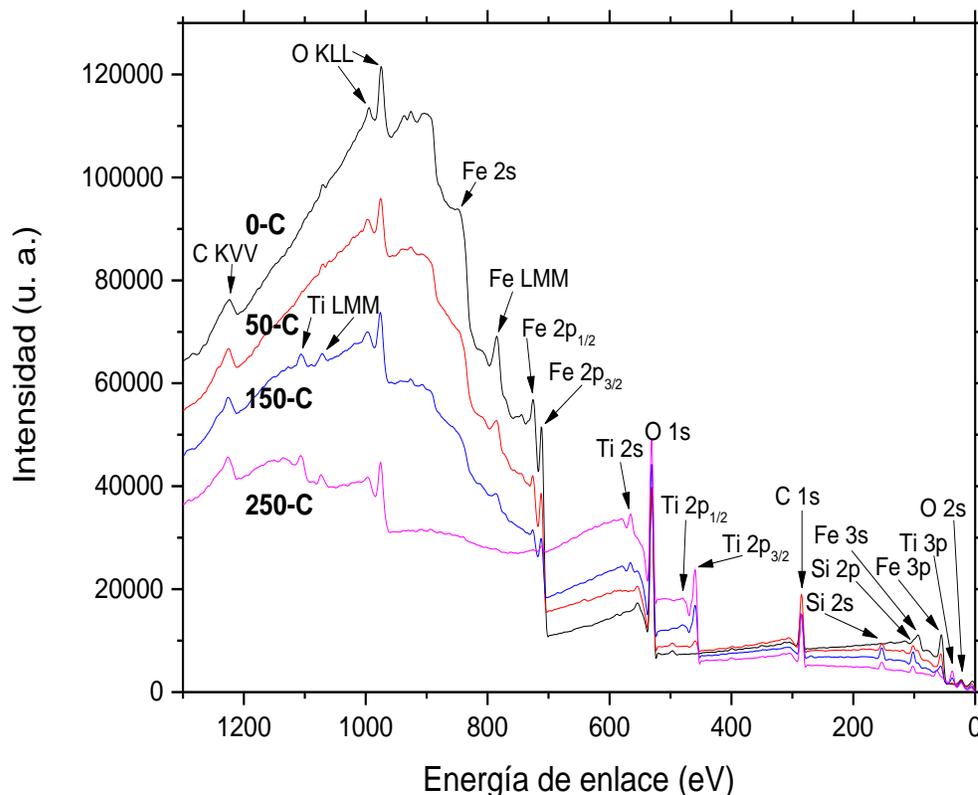


Figura 8-1. Espectros de barrido amplio de la espectroscopia fotoelectrónica de rayos X para las muestras 0-C, 50-C, 150-C y 250-C. La indexación de los picos fue realizada con la base de datos del espectrómetro fotoelectrónico de rayos X que se utilizó.

Es adecuado destacar en este punto que la superficie analizada para el sustrato fue enteramente recubierta por una película virtual de TiO_2 , ello considerando que el espectro de la EFX con ausencia de picos o señales pertenecientes al sustrato lo ha revelado así [41], lo cual se llevó a cabo paulatinamente según se ha descrito en esta sección. Sin embargo, las señales procedentes del sustrato pueden ser aún detectadas a pesar de que la superficie del sustrato esté totalmente cubierta por alguna película. La EFX tiene una capacidad de penetración variable para realizar sus correspondientes análisis, por lo cual brinda resultados para las capas exteriores o más próximas a la superficie del material analizado o las capas más profundas, es decir, las capas interiores alejadas de la superficie del mismo material.

Por otra parte, la intensidad de los picos del titanio con la variación de los ciclos de DCA siguió un comportamiento opuesto a la tendencia señalada para los picos del hierro y el O 2s, con lo cual se confirmó o aseguró un depósito creciente de titanio, ya que la intensidad de sus picos es directamente proporcional a su concentración. Este depósito se observó coherentemente iniciando con la muestra 50-C y finalizando con la muestra 250-C, la cuales mostraron los picos de titanio menos intensos y más intensos, respectivamente.

Las señales de silicio eran propensas a aparecer debido a los componentes de las lijas de agua de carburo de silicio que se emplearon durante los pulidos manuales. Estas lijas fueron consideradas como la única fuente factible de impurezas de silicio para la superficie del sustrato, razón por la cual las impurezas de silicio lograron migrar a la superficie. Cabe mencionar que se ha creído que las lijas consiguieron remover cualquier impureza que el pulido mecánico haya podido dejar en dicha superficie, ello a causa de su pulido más fino en comparación con éste último, evitando así la detección de cualquier otra impureza, al menos hasta el nivel que permitió el equipo de EFX que aquí se usó.

La intensidad de los picos del silicio pareció seguir un comportamiento ambiguo con los ciclos de DCA, con el cual el espectro de la muestra 0-C no exhibió señal alguna para el silicio y las demás espectros del resto de las muestras sí lo hicieron. Esta observación se atribuyó a contenidos aleatorios de silicio en la superficie de los sustratos, los cuales estaban influenciados por las impurezas de silicio que fueron retenidas bajo la película de TiO_2 , a una distancia no muy lejana de la superficie de ésta. Las impurezas de silicio pudieron quedar incrustadas o contenidas en las abolladuras o rayones de la superficie de los sustratos (esto será estudiado a profundidad en las secciones de resultados de la MFA y MEB). Sin embargo, un bajo contenido de impurezas de algún elemento químico, alrededor de 2% atómico, en las películas delgadas de TiO_2 depositadas no afectaría las propiedades de las mismas para alguna aplicación en particular, tal como la fotocatalisis [43].

La señal del C 1s que se muestra en los espectros anteriores indicó la existencia de carbono en todos los materiales analizados, aunque fue difícil distinguir cada uno de sus picos debido a que los éstos estaban superpuestos o se cruzaban entre sí. La intensidad de estos picos no mantuvo una tendencia aparente con los ciclos de DCA cuando los espectros fueron analizados cercanamente, revelando un orden como: $150\text{-C}=250\text{-C}<0\text{-C}<50\text{-C}$. La falta de

una tendencia en este caso presumiblemente involucra una contaminación superficial inevitable con carbono en los materiales. Aarik y cols. [14] reportaron que esa contaminación es frecuentemente inducida por carbono residual proveniente de algunas fuentes de titanio (incluyendo TDMAT), lo cual ocurre cuando éstas son utilizadas a 225°C o temperaturas más bajas. A pesar de que el argumento previo sería válido en la presente investigación bajo las condiciones experimentales, las intensidades de los picos del C 1s no tuvieron coherencia con el número de ciclos de DCA, puesto que se esperaría que la intensidad de los picos se elevara conforme incrementa los ciclos de DCA, dado que la concentración de carbono incrementaría con cada ciclo de DCA. Por lo tanto, la contaminación con carbono debe ser gobernada por las contribuciones realizadas por el carbono atmosférico, el cual se adsorbió naturalmente sobre los materiales después del proceso de DCA y no logró su desorción con el paso del tiempo hasta el análisis de los materiales en el equipo de EFX [14][16][41].

Shan y cols. [41] han reportado que los espectros obtenidos con la EFX para muestras similares (DCA del TiO₂ sobre acero inoxidable) contaminadas con carbono evidencian señales no detectables de carbono después de realizar un procedimiento de desbaste (*etching*) en la superficie de estas muestras, procedimiento que se realiza con el mismo equipo de EFX. Así pues, el argumento previo referente a la contaminación con carbono se confirmaría definitivamente con ese procedimiento, ya que éste permitiría acceder a capas un tanto más profundas de la película de TiO₂ para su posterior análisis con la técnica de caracterización. En dichas capas no existiría la contaminación superficial con carbono, elucidando así la clase de contaminación con carbono que presentan las muestras aquí sintetizadas.

Los residuos de nitrógeno que son originados mediante la disociación incompleta de la molécula de TDMAT fueron también estudiados para la superficie de los materiales. Sin embargo, las señales del nitrógeno no fueron encontradas en lo absoluto dentro de los espectros. Tal parece que esa ocurrencia fue bloqueada en los experimentos llevados a cabo, por lo cual se infirió que el enlace entre el nitrógeno y el Ti metálico fue consecuentemente bloqueado. Bajo las mismas circunstancias, Xie y cols. [34] mencionaron que el enlace Ti–N del TDMAT fue completamente roto entonces (al menos hasta el límite de detección o resolución del equipo de EFX). Es oportuno mencionar que los investigadores pueden obtener resultados contradictorios con estos últimos debido a ciertas variaciones en el uso

del TDMAT. Abendroth y cols. [18] observaron que la concentración de nitrógeno en sus materiales aumentaba conforme la T_C incrementaba (valor máximo igual a $6\pm 2\%$ atómico a T_C de 320°C). Kanomata y cols. [16], por su lado, detectaron una señal de nitrógeno en un proceso de DCA a temperatura ambiente, por lo cual indicaron que el nitrógeno del TDMAT no fue removido profundamente por el sistema en el cual se usó. La aparición de los picos relacionados con el Ti 2p en los espectros de la EFX indicaría finalmente la presencia de Ti^{4+} en la superficie analizada y la ausencia del enlace Ti-N, según Lee y cols. [43].

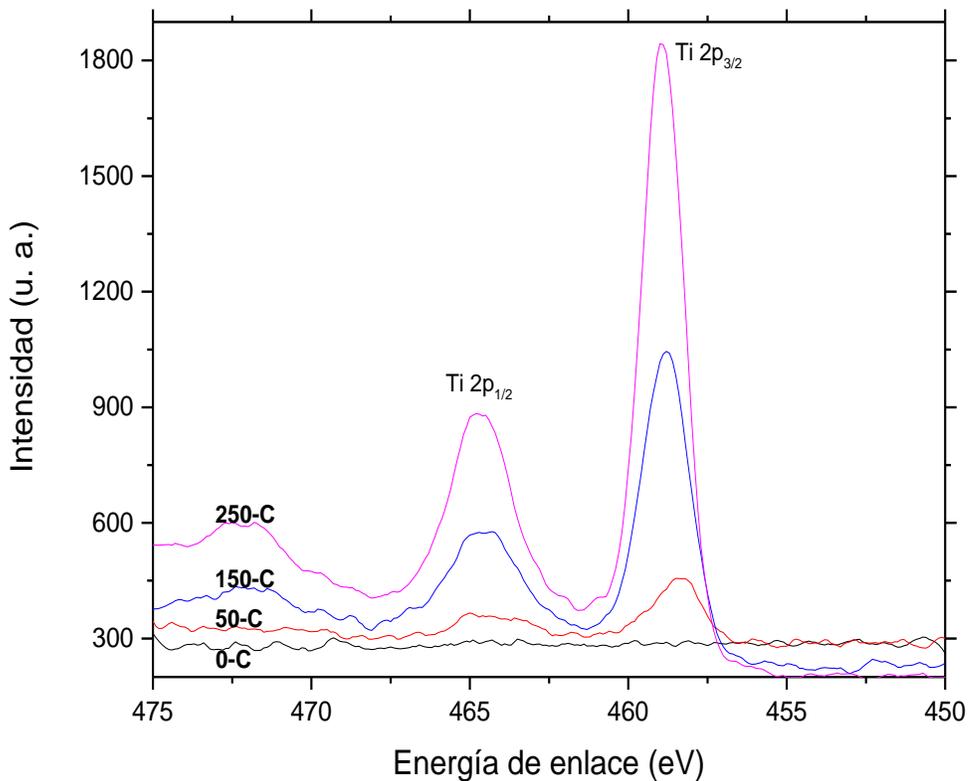


Figura 8-2. Ventana del nivel de núcleo Ti 2p de los espectros de la espectroscopia fotoelectrónica de rayos X para las muestras 0-C, 50-C, 150-C y 250-C.

Los picos del titanio y el hierro no varían su comportamiento con la variación de los ciclos de DCA para valores superiores de energía de enlace, lo cual se aprecia mejor en la Figura

8-2 y la Figura 8-3, respectivamente. No obstante, la tendencia con dicha variación para los picos del O 1s es igual a la tendencia observada para los picos del Ti, estando así en oposición completa al comportamiento de los picos del O 2s. Ello advertiría, como se racionalizó previamente, una correlación existente entre los picos del titanio y los picos del O 1s, por lo cual se entendió que ambas señales estarían relacionadas con la película que se depositó y formarían parte del mismo compuesto químico (óxido de titanio). Lee y cols. [43] han señalado la validez de esta relación.

La relación atómica Ti 2p:O 1s promedio de todas las muestras que se analizaron con la EFX fue estimada como 1:1.9 a través de las intensidades de los picos relacionados con el enlace Ti–O del doblete del TiO₂ (Ti 2p_{1/2} y Ti 2p_{3/2}), junto con sus correspondientes intensidades de los picos del O 1s [11][14][16][22][34][36][43]. Esa relación representa aproximadamente la composición estequiométrica de la fórmula química del TiO₂, comprobando así su depósito desde la muestra 50-C hasta la muestra 250-C. La superficie del sustrato de hierro fue entonces progresivamente cubierta por el TiO₂ con cada ciclo de DCA [1][2][16].

Por otro lado, los picos del Ti 2p y el Fe 2p en los espectros cambiaron constantemente la energía de enlace para sus valores de máxima intensidad según fue variado el número de ciclos de DCA. Esos valores se fueron desplazando en general de una energía de enlace particular a energías de enlace más altas. Estas observaciones sugieren que tales elementos estuvieron oxidándose durante el proceso de DCA conforme los ciclos de DCA incrementaron. Por consiguiente, el nivel de oxidación de los elementos sería dependiente de los mismos ciclos, aunque los ciclos sólo determinarían indirectamente ese nivel, ya que este fenómeno estaría directamente relacionado con un efecto del tiempo de calentamiento del proceso de DCA; este efecto será de nuevo abordado y discutido profundamente en la sección de los resultados de la ER para el sustrato de hierro. Cabe señalar que los distintos pulidos de la superficie de los sustratos debieron desarrollar superficies parcialmente oxidadas, donde los procesos de oxidación primariamente tomaron lugar y luego continuaron oxidándose con el incremento de los ciclos de DCA, puesto que estos pulidos generan nuevas superficies que aún no son estables ante el oxígeno atmosférico.

La relación entre las desviaciones de los valores de máxima intensidad de los picos del Ti 2p y el Fe 2p que fueron notadas con la inspección de la Figura 8-2 y la Figura 8-3,

respectivamente, y un estado de oxidación creciente para estos elementos químicos es corroborada por Kanomata y cols. [16]. Ellos argumentaron que el titanio en el TiO_2 no está completamente oxidado cuando dichos picos se comportan de esa forma, lo cual se puede extrapolar para los picos del hierro. En adición, Xie y cols. [34] y Liu y cols. [48] concuerdan con ellos y mencionaron puntualmente que los espectros asimétricos, es decir, los espectros con esos desplazamientos (*shifts*) químicos, indican una oxidación incompleta del titanio.

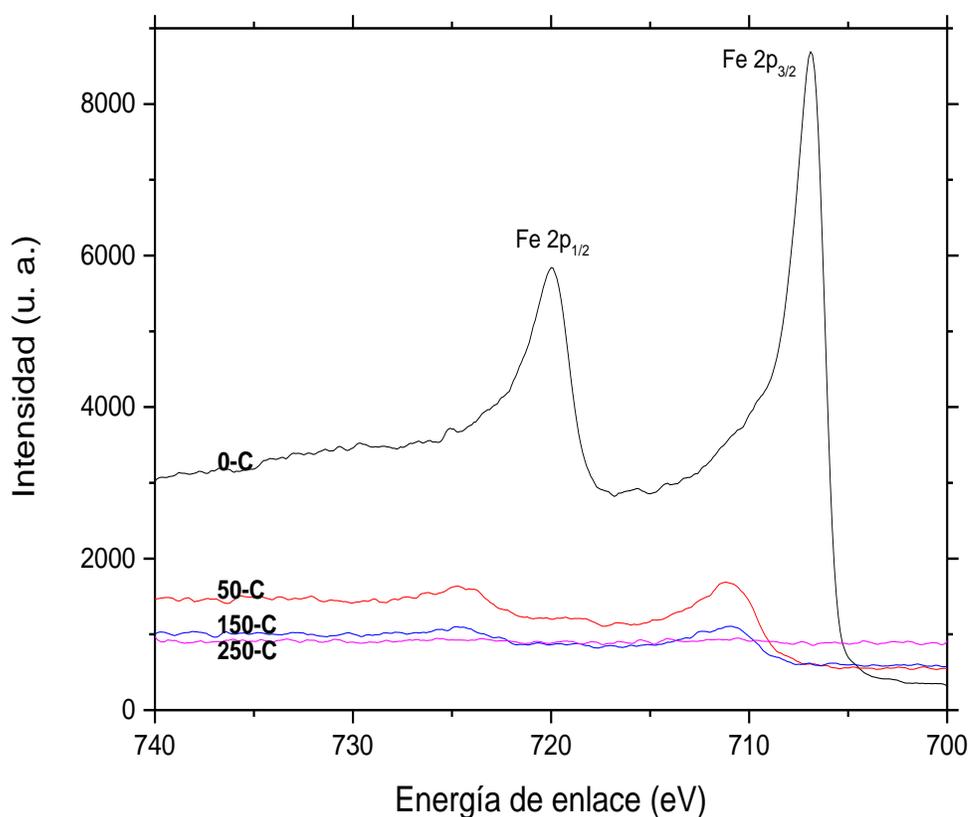


Figura 8-3. Ventana del nivel de núcleo Fe 2p de los espectros de la espectroscopia fotoelectrónica de rayos X para las muestras 0-C, 50-C, 150-C y 250-C.

Finalmente, los picos pequeños que están localizados a energías de enlace de aproximadamente 904 eV, 926 eV y 937 eV deben derivar del sustrato, dado que éstos se

comportan de la misma forma que los picos del hierro, apareciendo más definidos en el espectro del soporte sin recubrimiento y lentamente decreciendo en la medida que los ciclos de DCA incrementaron. Es probable que esos picos correspondan a cierta transición electrónica Auger del hierro debido a la energía de enlace en la cual se observan los mismos.

2.2. Difracción de rayos X.

La Figura 8-4 muestra la gráfica de los patrones de DRX para todos los especímenes aquí producidos. Las reflexiones Bragg relacionadas con el TiO_2 cristalino no fueron encontradas en lo absoluto dentro de estos difractogramas. Lo anterior es multifactorial, aunque principalmente fue atribuido a un bajo contenido de TiO_2 , esto es, una película delgada de TiO_2 , sobre la superficie del soporte de hierro, por lo cual fue imposible detectar con el equipo de DRX que se usó esas reflexiones, ya que este equipo sólo puede comenzar a detectar las señales de las fases cristalinas del óxido semiconductor sobre los soportes a partir de cierta cantidad del mismo o a partir de cierto grosor de la película de éste; los grosores de película adecuados para una fácil detección se encontrarían a partir de 55 nm [41][43]. Ello hace alusión a un límite de detección/resolución para el difractor [11][21][22][49], límite bajo el cual no fue posible detectar esas señales para dichos especímenes. Sin embargo, una pobre o nula cristalinidad en la película de TiO_2 asimismo evitaría la detección de las mismas señales [41][43], puesto que el fenómeno de la DRX es igualmente detectado a partir de cierto grado de cristalinidad y sólo es experimentado por los materiales cristalinos; esta ocurrencia será refutada en la sección de los resultados de la ER.

Una película delgada de TiO_2 es viablemente detectada por la técnica de caracterización de DRX de ángulo rasante (DRXAR) o mejor conocida en inglés como *glancing angle X-ray diffraction (GAXRD)* debido a que ésta mejora la detección de la película en comparación con la técnica de caracterización convencional de DRX, puesto que la DRXAR suprime la mayoría de las contribuciones provenientes de su soporte. La profundidad de la penetración de los rayos X a ángulos pequeños de incidencia aplicados con la DRXAR está confinada a la superficie más cercana del espécimen que se analiza [14][18]. Por tal motivo, la muestra 250-C fue examinada adicionalmente con la DRXAR, pero aun así las señales de las fases

crystalinas del TiO_2 no fueron expuestas para esta muestra pese a que ésta poseía la mayor cantidad de la materia de interés (en ella había también creció la película más gruesa del mismo óxido) entre el resto de las demás muestras según las ciclos de DCA. Se concluye consecuentemente que la película del TiO_2 se encuentra por debajo del límite de detección de la DRX.

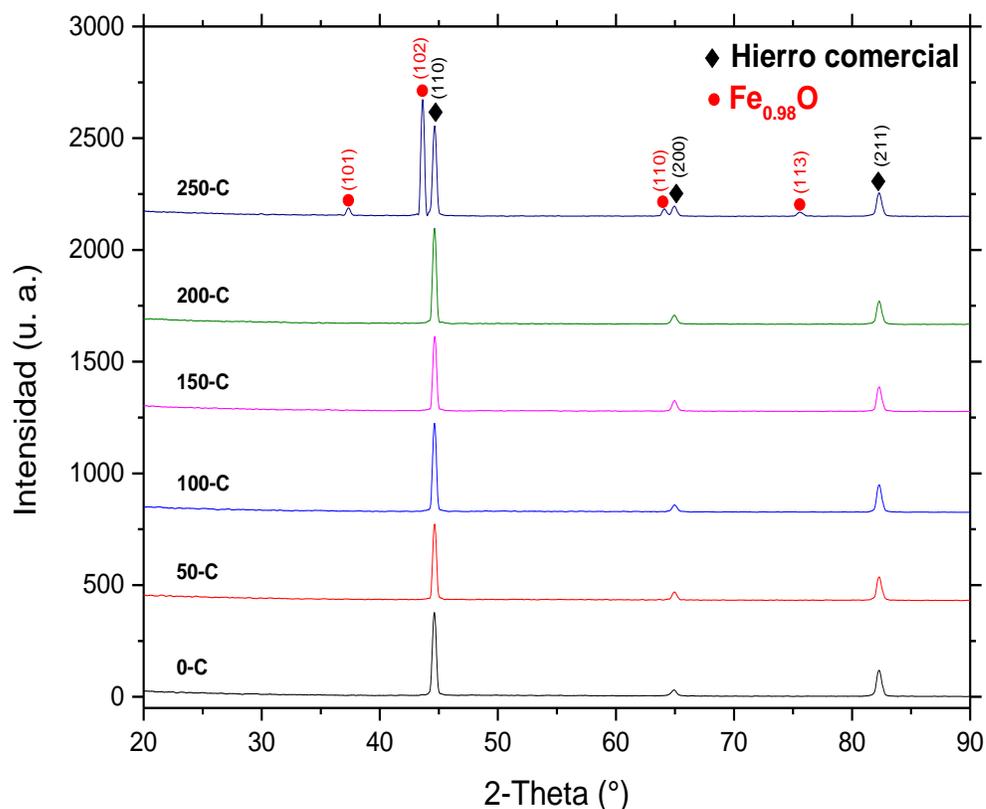


Figura 8-4. Gráfica de los patrones de difracción de rayos X para todas las muestras aquí producidas. Las reflexiones Bragg de referencia del hierro comercial/sintético (diamantes) y el $\text{Fe}_{0.98}\text{O}$ (puntos) han sido marcadas y fueron identificadas con el PDF#06-0696 y el PDF#39-1088, respectivamente.

Las reflexiones Bragg del soporte de hierro fueron solamente visibles en los difractogramas, puesto que sólo se hacen presentes fases cristalinas relacionadas con el hierro. Los picos que aparecieron a ángulos de difracción 2-Theta de 44.67° , 65.02° y 82.33° fueron asociados a

los planos cristalinos (110), (200) y (211), respectivamente, del hierro comercial/sintético. Todas los especímenes producidos, excepto la muestra 250-C, comprendieron a esta única fase cristalina con orientación preferida hacia el plano cristalino (110), orientación que se infiere mediante el pico dominante en la gráfica de los patrones de DRX.

La muestra 250-C se convirtió entonces en un material policristalino, en el cual coexistieron la fase cristalina del hierro comercial y una fase cristalina adicional. Esta última fase exhibió picos localizados a ángulos de difracción 2-Theta de 37.83° , 43.52° , 64.22° y 75.51° , los cuales correspondieron a los planos cristalinos (101), (102), (110) y (113), respectivamente, del $\text{Fe}_{0.98}\text{O}$. La orientación preferida de la fase del $\text{Fe}_{0.98}\text{O}$ fue hacia el plano cristalino (102). Es oportuno mencionar que el pico dominante de esta última fase fue incluso más prominente que el pico dominante de la otra fase, por lo cual se puede determinar que la fase del $\text{Fe}_{0.98}\text{O}$ se ha desarrollado más en el sentido cristalográfico sobre la superficie de esta muestra que la fase del hierro comercial, siendo así la fase cristalina dominante en esa superficie [42]; se podría pensar también que el $\text{Fe}_{0.98}\text{O}$ consecuentemente estuvo presente en una concentración o proporción más significativa sobre la superficie de la misma muestra que la fase original, ello entendido con las correspondientes intensidades de sus picos.

La aparición espontánea de este óxido de hierro tan particular no fue trivial y la etiología de su formación es parcialmente incierta, aunque esto será discutido profundamente en la siguiente sección. No obstante, la película de TiO_2 debió ser responsable por esta ocurrencia debido a los resultados de la DRX para los previos experimentos de calentamiento con las piezas metálicas, en los cuales no se observaron reflexiones Bragg del $\text{Fe}_{0.98}\text{O}$ para el espécimen análogo con la muestra 250-C. Un largo tiempo de calentamiento (casi 5 h) a una temperatura de 225°C , esto es, un tratamiento térmico, en conjunto con una oxidación incompleta de la superficie del soporte, según los resultados de la EFX que se mostraron, y el depósito de TiO_2 sobre la misma superficie tentativamente habrían promovido la aparición de ese peculiar óxido de hierro [22]. Bajo tales circunstancias, el tratamiento térmico habría dado origen a la oxidación de la superficie del soporte y la capa de TiO_2 , a su vez, habría apoyado y culminado dicha formación.

De acuerdo con la literatura y lo que se ha mencionado anteriormente, la T_c juega un rol importante para la obtención de la fase cristalina y su contenido dentro de algún material

[14][24][43]. Por lo tanto, es pertinente esperar el desarrollo de la fase cristalina anatasa para los especímenes aquí producidos, dado que la T_C seleccionada para su proceso de DCA se encuentra alrededor de la temperatura de depósito a la cual se señaló que se consigue la misma fase a pesar de que esto no haya sido probado concretamente con los presentes resultados.

El principio anterior es a menudo prometedor para la actividad catalítica de los especímenes producidos cuando éstos son irradiados con luz UV (fotocatálisis), ya que los fotocatalizadores compuestos de la fase anatasa poseen la estructura cristalina más reactiva y más utilizada del TiO_2 . La alta actividad de la fase anatasa se debe a su estructura cristalina que ofrece una adecuada banda prohibida (*band gap*) de aproximadamente 3.2 eV, la cual es más amplia que la banda prohibida del rutilo (3.0 eV), para ser activada bajo la iluminación con luz UV [2][4][12][13][17][26][42][43]. Cabe mencionar que la fase amorfa no es adecuada para ese fin, dado que el efecto fotocatalítico es drásticamente disminuido con la fase amorfa, ello debido a los defectos en su red cristalina, ya sea que se encuentren en el *bulk* o sobre la superficie de la película de TiO_2 . Tales defectos proveen centros de recombinación para los pares electrón-hueco fotogenerados, lo cual, a su vez, reduce la concentración de estos portadores de carga con un fuerte poder oxidativo que se necesitan para este efecto [17][25][26]. Los defectos de la red cristalina de en una película delgada son eliminados o reducidos considerablemente a través del proceso el DCA, esto debido a su preciso control del grosor de la capa depositada [25][36][50].

Cabe destacar que la eficiencia de un material fotocatalítico es adicionalmente dependiente del tipo de contaminante que se pretende remover [27]. En adición, las actividades fotocatalítica y fotoelectrocatalítica más altas bajo la iluminación con luz UV son conseguidas con películas delgadas de alrededor de 15nm, ya que estos procesos toman lugar sobre la superficie del catalizador; existirá una parte de la catalizador que no está activo cuando las películas son demasiado gruesas [6][12][15][23][24][25][26][27][35].

2.3. Espectroscopia Raman.

La ER fue subsecuentemente usada para explorar la información cristalina del TiO_2 , puesto que fue difícil detectar una pequeña porción de TiO_2 sobre el soporte metálico predominante a través de la técnica de caracterización de DRX. Las mediciones de la dispersión Raman fueron abordadas para las mismas muestras que se indicaron en el estudio de la DRX, ello con la finalidad de verificar sus cambios microestructurales con respecto a la variación del número de ciclos de DCA. La información suplementaria acerca de la fase cristalina anatasa del TiO_2 fue conseguida mediante la ER, ya que esta técnica de caracterización es menos sensible a la orientación de los cristales de las fases cristalinas [14] y es más sensible a la signatura de las fases anatasa y amorfa que la DRX [2].

La Figura 8-5 pertenece a los espectros Raman de las muestras mencionadas. La muestra 250-C exhibió claramente tres picos principales que se localizaron a 305 cm^{-1} , 521 cm^{-1} y 648 cm^{-1} . El pico más intenso de los tres anteriores, el cual se encontró a 648 cm^{-1} , obviamente emergió en la medida que los ciclos de DCA incrementaron; los dos picos restantes sólo fueron raramente vistos a partir de la muestra 200-C, es decir, después de los 200 ciclos de DCA. Los otros picos menores que fueron apreciados en la muestra 250-C eran borrosos o imperceptibles para las demás muestras.

El comportamiento observado en estos espectros es similar a la aparición del $\text{Fe}_{0.98}\text{O}$ en los resultados de DRX, en los cuales este óxido de hierro fue solamente observado en el difractograma de la muestra 250-C. Se pensó en consecuencia que los comportamientos de ambos resultados se relacionaban, esto es, se referían al mismo compuesto químico, por lo cual los resultados se complementarían entre sí. No obstante, dicha suposición es desglosada en seguida.

Hazan y cols. [51] han mencionado que los productos esperados de la corrosión del hierro puro (equivalente al hierro comercial/sintético) bajo una atmosfera rica en oxígeno son la wustita (FeO), magnetita (Fe_3O_4) y hematita (Fe_2O_3). Por lo tanto, uno o más de ellos pudieron haberse desarrollado en la superficie de los soportes utilizados debido a la naturaleza experimental de esta investigación. Las capas de esos óxidos aparecerían en la misma secuencia que éstos fueron nombrados, así la capa exterior de una superficie de hierro

corroído estaría conformada por hematita, bajo la cual subyacería magnetita, a la vez que debajo de esta última capa estaría la wustita. Cabe señalar que la hematita requiere temperaturas por encima de $\sim 570^{\circ}\text{C}$ para su aparición.

El $\text{Fe}_{0.98}\text{O}$ pareció ser homólogo a la wustita, considerando que ésta posee una estequiometría del tipo Fe_{1-x}O , donde $0.05 < x < 0.16$. Además, la aparición del $\text{Fe}_{0.98}\text{O}$ fue coherente con las condiciones necesarias para la aparición de la wustita, por lo cual se sustentó más fuertemente la relación entre estos dos compuestos químicos. Sin embargo, la wustita no es termodinámicamente estable a temperaturas por debajo de $\sim 570^{\circ}\text{C}$, así que fue difícil pensar que una capa de wustita se había desarrollado y se encontraba de forma estable en una proporción significativa sobre la superficie de las muestras. Oportunamente, se ha mencionado que el desarrollo de un cierto óxido de hierro sobre la superficie de cualquier material de hierro, así como su retención sobre la misma, pueden ser atribuidos a la influencia de elementos composicionales o de aleación del material de hierro en cuestión, los cuales reaccionan distintamente con el oxígeno, consiguiendo así desarrollar y estabilizar ciertos óxidos de hierro sobre la superficie de los materiales. Esos elementos podrían no tener influencia en los espectros Raman característicos de los óxidos de hierro a pesar de realizar las acciones anteriores [51].

La correspondencia entre el $\text{Fe}_{0.98}\text{O}$ y la wustita fue más obvia por la similitud de la localización de sus respectivos picos o bandas, puesto que la wustita exhibe tres bandas principales en los espectros Raman, donde el pico más pronunciado se sitúa a 662 cm^{-1} y los dos picos restantes de mediana intensidad se sitúan a 305 cm^{-1} y 529 cm^{-1} . Sus espectros característicamente poseen una línea base elevada por debajo de $\sim 600\text{ cm}^{-1}$, ello puede ser atribuido a la descomposición del FeO bajo la iluminación [51].

Los argumentos recién mencionados ofrecieron una explicación teórica para las ocurrencias observadas en los espectros Raman de las muestras. Se puede entender de esa forma que un compuesto químico ($\text{Fe}_{0.98}\text{O}$) similar a la wustita ha crecido sobre la superficie de los soportes que fueron recubiertos con TiO_2 , siendo retenido bajo la película de TiO_2 , aunque este óxido de hierro no fuera termodinámicamente inestable; este principio se infiere por el desarrollo paulatino del pico localizado a 648 cm^{-1} , lo cual correspondería con un desarrollo igualmente paulatino del $\text{Fe}_{0.98}\text{O}$. No obstante, se perciben fácilmente desplazamientos (*shifts*) “azules”

para los bandas a 521 cm^{-1} y 648 cm^{-1} en comparación con la localización de las bandas de la citación de la wustita. Dichos desplazamientos pueden ser asignados a las diferencias finas en la composición química que existen entre estos dos compuestos de hierro.

Los cambios microestructurales para el soporte de hierro en función del número de ciclos de DCA son más profundamente detallados por la ER debido al límite de resolución del equipo Raman que fue utilizado. Lo anterior es notablemente expuesto cuando se logró verificar la formación del $\text{Fe}_{0.98}\text{O}$ desde la muestra 50-C y hasta la muestra 250-C, lo cual, a su vez, es solamente verificado por la DRX en la muestra 250-C. Se puede sobre enfatizar en este caso que el cambio en los espectros Raman con la alteración de los ciclos de DCA es progresivo y no es abrupto como el cambio con la misma alteración que se mostró en los difractogramas. Complementariamente, el espectro Raman de la muestra 0-C fue comparado con el resto de los espectros Raman, con lo cual ninguna banda fue asignada a la superficie del hierro prístino.

Por otro lado, el $\text{Fe}_{0.98}\text{O}$ podría permanecer inalterado, es decir, sin transformarse a magnetita, sobre la superficie del soporte de hierro como una consecuencia del depósito de la capa de TiO_2 , ya que ésta impediría de alguna manera esa transformación y/o proveería la estabilidad necesaria para la existencia $\text{Fe}_{0.98}\text{O}$ bajo las circunstancias en cuestión. La hipótesis previa es parcialmente confirmada por el hecho de la existencia y la estabilidad de la wustita debajo de otras capas de óxido de hierro [51] y asimismo es confirmado por los experimentos análogos con las piezas metálicas que no se pretendían recubrir, con las cuales no se detectó ese óxido de hierro particular, revelando así diferencias significativas entre ambas clases de superficies. Por lo tanto, el TiO_2 habría influenciado directamente tal formación y tal retención.

La tendencia creciente para los picos de este óxido de hierro con respecto a la variación del de los ciclos de DCA consecuentemente indicaría que la capa del mismo óxido, en general, está desarrollándose (ya sea creciendo o cristalizándose) en la misma proporción que los ciclos de DCA incrementan, al igual que lo hizo su correspondiente capa de TiO_2 ; la misma tendencia es también marcada por picos más definidos y la aparición de otros picos pequeños u hombros. Por consiguiente, se puede pensar que el proceso de oxidación del soporte de

hierro, la estabilización del óxido de hierro producido y el proceso de DCA han tomado lugar simultáneamente en la cámara del reactor de DCA.

La posición de la máxima intensidad para el pico más pronunciado varió gradualmente con un desplazamiento (*shift*) “azul” en la medida que los ciclos de DCA se elevaron, ello desde la muestra 150-C y hasta la muestra 250-C, los espectros donde este pico está obviamente definido. Las bandas de los espectros Raman pueden presentar este fenómeno debido a cambios estructurales (desordenes) en la superficie del material que se llevaron a cabo durante las reacciones químicas de DCA. Dichas reacciones resultarían en la activación de los modos prohibidos Raman [48].

El hombro que fue localizado a 145 cm^{-1} y el pico pequeño que se encontró a 403 cm^{-1} fueron asignados a las bandas de la fase cristalina anatasa. Tales picos fueron solamente observados en los espectros de la muestra 200-C y la muestra 250-C, aunque en el espectro de la última de éstas fue donde se percibieron más claramente las bandas mencionadas. Esta ocurrencia hace alusión, al igual que en sección de la DRX, a un límite de detección/resolución para el equipo de ER, límite bajo el cual el equipo no puede detectar las señales de la fase anatasa. A pesar de que la fase anatasa no pudo ser detectada en los espectros de las demás muestras recubiertas con TiO_2 , se debería esperar un comportamiento para las bandas de la fase anatasa en los espectros similar a la tendencia de las bandas del $\text{Fe}_{0.98}\text{O}$, puesto que el TiO_2 fue depositado con cada ciclo de DCA según fue informado con los resultados de la EFX. La fase anatasa asimismo debió ser completada de forma gradual a causa de un efecto de la T_C .

La banda principal para la fase anatasa se encuentra aproximadamente a 143 cm^{-1} y le corresponde al modo de vibración E_g de la misma fase cristalina[2][14][23][48]. En contraste, una banda adicional más pequeña que se sitúa a aproximadamente 401 cm^{-1} le corresponde al modo de vibración B_{1g} de la fase anatasa [17][23][48]. Las bandas asignadas a la fase anatasa en los espectros Raman prácticamente coinciden con las bandas reportadas para la fase anatasa, asimismo las intensidades relativas entre esas bandas igualmente coinciden. La cristalización de la fase anatasa en las muestras fabricadas es consiguientemente confirmada de forma parcial por la ER. Se sugiere con los fundamentos anteriores que hay una cantidad substancial de fase anatasa en las muestras 150-C, 200-C y 250-C. La proporción de la fase anatasa estaría incrementando en las muestras conforme el número de ciclos de DCA

incrementó. La cristalización creciente de la fase anatasa es también conseguida de forma equivalente con la variación directamente proporcional de los ciclos de DCA [14][23].

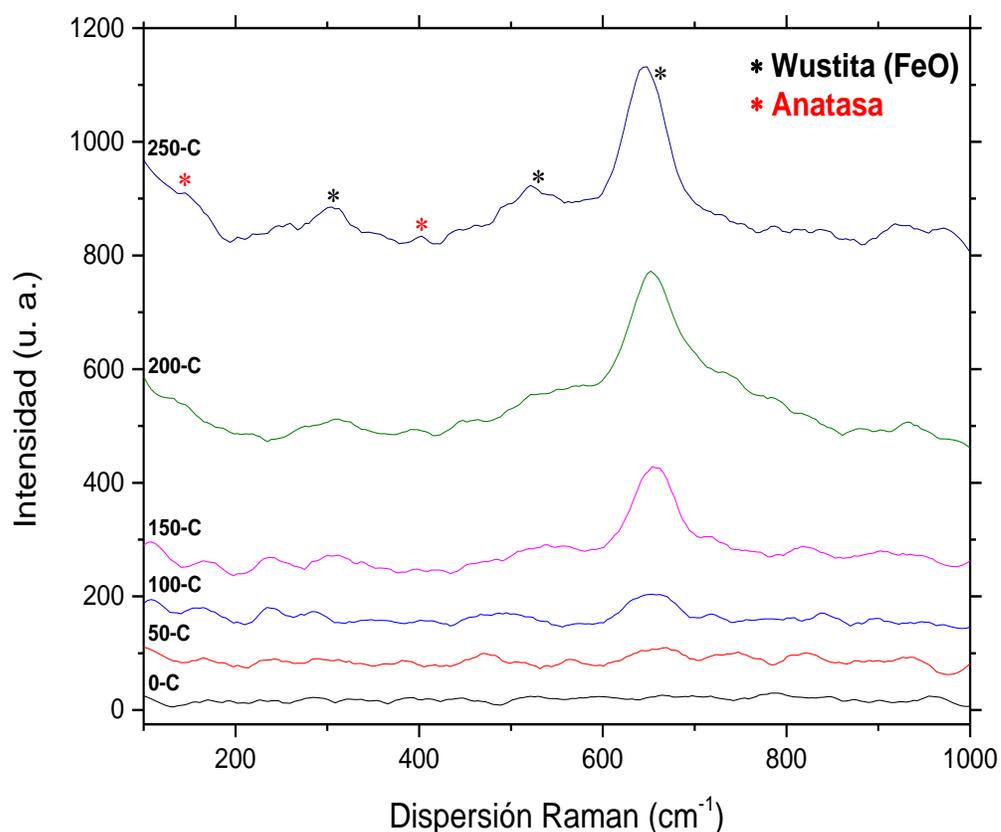


Figura 8-5. Espectros Raman para todas las muestras aquí producidas. Las posiciones de las bandas de la wustita [51] y la anatasa [23][48] están etiquetadas como asteriscos negros y asteriscos rojos, respectivamente.

Ninguna banda de los espectros Raman mostrados fue asignada a la fase rutilo, determinado así la ausencia de esta fase cristalina en las muestras, ello era esperado debido a las condiciones de elaboración de las muestras. Adicionalmente, no fue posible descartar el crecimiento de la fase amorfa en estos espectros, ya que los mismos poseen formas inciertas [2], principalmente los espectros de las muestras elaboradas con menos ciclos de DCA (<200 ciclos). La fase amorfa podría obtenerse con bajos números de ciclos de DCA, aunque la

película TiO_2 lentamente se transformaría a fase anatasa con el incremento del número de ciclos de DCA y la T_c . Un comportamiento así sería un indicador de un espesor crítico necesario para el desarrollo de una estructura cristalina [14][23][35].

2.4. Microscopía de fuerza atómica.

La evolución de la microestructura de los especímenes elaborados en cuanto a la variación del número de ciclos de DCA es acompañada comúnmente por cambios de la morfología superficial. Tales cambios fueron, a su vez, analizados por medio de la técnica de caracterización de MFA. La Figura 8-6 abarca ciertas imágenes representativas de los especímenes aquí elaborados, las cuales fueron obtenidas a través de la MFA.

Las superficies que se observaron en todas las imágenes de estos especímenes mostraron notablemente rugosidad o aspereza, así que sus correspondientes valores de la RSMC fueron adicionalmente listados en la Tabla 8-2. Cualquier valor de la RSMC en esta tabla está dado de forma global para cada muestra y fue obtenido con el promedio general de los mismos valores correspondientes a varias imágenes de la microscopía de fuerza atómica de la muestra en cuestión. La diferencia entre cada uno de los valores de la serie de imágenes para cualquier muestra no excedió la incertidumbre experimental.

Las imágenes de la MFA para los especímenes evidenciaron superficies con áreas planas discontinuas locales que se encontraban rodeadas por abolladuras de aproximadamente 150 nm de profundidad y son adyacentes a “microampollas” con elevaciones que fluctúan alrededor de los 200 nm. Los especímenes retuvieron estas características independientemente del número de ciclos de DCA. Los defectos observados en las superficies de las muestras 50-C, 150-C y 250-C fueron principalmente un resultado de la rugosidad superficial de sus correspondientes substratos, según lo han racionalizado Shan y cols. [41] con sus muestras, ya que existían defectos similares en la superficie de la muestra 0-C. Las hendiduras lineales y orientadas, ya sean estrechas o amplias, que se apreciaron en las imágenes fueron evidentemente relacionadas con los rayones producidos por las lijas de agua que se emplearon, ello de acuerdo con los reportes de Marin y cols. [19] y Huang y cols. [42]. Este tipo de superficies era esperado con el pulido manual y con las lijas empleadas,

puesto que los granos 180 y 1000 de estas últimas aún causan afectaciones significativas a nivel microscópico a las superficies y no logran aminorar al extremo la rugosidad superficial de los sustratos de hierro.

Un tiempo considerablemente más largo debería ser invertido, así como lijas de agua de granos más finos que los anteriores, para la preparación de estos sustratos con la finalidad de completar sus superficies con rugosidades extremadamente bajas, aunque los costos inherentes aumentarían. Se hace hincapié en que los beneficios de las superficies con baja rugosidad y esos costos deberían ser evaluados en conjunto para determinar cuál sería la rugosidad adecuada que se debería conseguir en las superficies de los sustratos.

Es pertinente mencionar que las películas de TiO_2 debieron recubrir completamente los sustratos de hierro a pesar de los defectos superficiales de éstos, puesto que los resultados de la EFX referentes a las medidas composicionales así lo indicaron. Bajo tales circunstancias y debido al proceso de DCA *per se*, se puede inferir que la interfaz rugosa entre el sustrato y la película delgada de TiO_2 no presentó vacíos o grietas, dado que esta película debió ser depositada de forma conforme sobre el sustrato; la fuerza de adhesión entre la película delgada y el sustrato sería consecuentemente muy buena [42][43]. Adicionalmente, la fuerza de adhesión entre tales componentes se ha enlistado como uno de los factores más importantes que determinan la vida útil y el rendimiento del componente recubierto [42].

El recubrimiento completo con la película de TiO_2 disminuiría totalmente la accesibilidad a dicho sustrato, actuando así como una barrera contra los medios corrosivos, lo cual ha sido una de las posibles aplicaciones de este ensamble de materiales. Cabe mencionar que los recubrimientos protectores destinados a este fin tienen usualmente grosores de algunos micrómetros, aunque una capa mucho más delgada (alrededor de 50 nm) puede proveer igualmente una buena protección contra los medios corrosivos, con lo cual se reducirían costos y peso en los materiales finalmente producidos y aumentaría consecuentemente la productividad de éstos [41].

Por otra parte, se puede notar que la RSMC de los especímenes incrementó en la medida que los ciclos de DCA aumentaron. Por lo tanto, se entendió que las películas de TiO_2 más gruesas (de acuerdo con el número de ciclos de DCA programado para su elaboración) entre estos

especímenes obtendrían los valores de la RSMC más altos. Se especuló entonces, según los resultados de otros investigadores [2][21][35], que la rugosidad de la superficie recubierta con la película de TiO_2 era directamente dictada por el número de ciclos de DCA. Sin embargo, se percibieron incrementos enormes en la cuantificación de los valores de la RSMC a partir de la muestra 150-C, con los cuales eventualmente la muestra 250-C alcanzó un valor de la RSMC casi cinco veces más grande que el valor de la RSMC de la muestra 150-C.

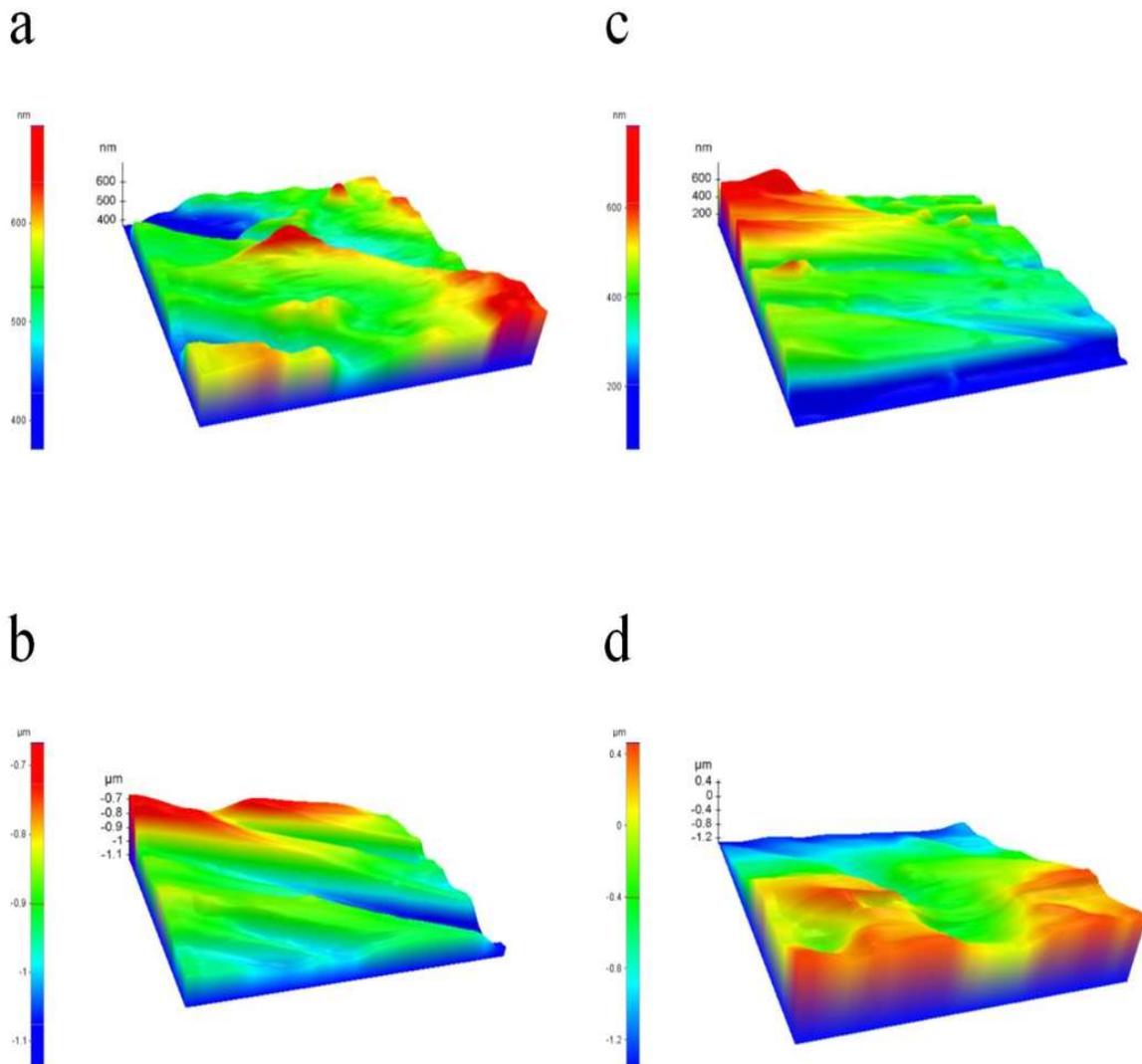


Figura 8-6. Imágenes tridimensionales de la topografía superficial obtenidas a través de la microscopía de fuerza atómica para las muestras 0-C (a), 50-C (b), 150-C (c) y 250-C (d). Las áreas de escaneo son representadas como mapas cuadrados con medidas laterales de $7.5 \mu\text{m}$ (a, d) y $10 \mu\text{m}$ (b, c).

Tales incrementos fueron tribuidos a la formación del $\text{Fe}_{0.98}\text{O}$ y su desarrollo gradualmente creciente (cambios microestructurales) sobre la superficie de los substratos conforme al aumento de los ciclos de DCA, no obstante, los efectos de la T_C y el tiempo de calentamiento (tratamiento térmico) del proceso de DCA *per se* pudieron ser responsables por esos incrementos. El desarrollo de los fenómenos anteriores provocaría superficies cada vez más irregulares, por lo cual se alcanzarían consecuentemente valores de la RSMC cada vez más elevados. Shan y cols. [41] han indicado que una baja T_C (150°C) para el DCA del TiO_2 es favorable para reducir los defectos superficiales causados por la diferencia en los coeficientes térmicos de la película de TiO_2 y su substrato, con lo cual se confirmó parcialmente que la T_C estuvo involucrada en dichos incrementos.

Tabla 8-2. Valores de la RSMC calculados para todas las muestras aquí producidas.

Muestra	0-C	50-C	100-C	150-C	200-C	250-C
RSMC (nm)	54.47	89.00	96.10	103.82	281.23	495.00

Dichos fenómeno parecerían estimular perjudicialmente la rugosidad superficial de los especímenes, ya que esto modifica excesivamente la superficie de los mismos; el depósito uniforme de una película de TiO_2 sobre éstos teóricamente continuaría ocurriendo bajo dichos fenómenos. Sin embargo, las superficies altamente rugosas que se obtuvieron mediante el procedimiento de preparación del substrato y el procedimiento experimental no deben ser consideradas en última instancia de esa forma, dado que ese tipo de superficies proveen más área para el depósito de una película de TiO_2 en comparación con las superficies extremadamente lisas. Lo anterior es crucial para la realización de las reacciones químicas que corresponden a las degradaciones fotocatalíticas o fotoelectrocatalíticas [22].

Heikkilä y cols. [21] asimismo han reportado con su proceso de DCA que la RSMC de las películas de TiO_2 es mayormente definida por la rugosidad de su correspondiente substrato o material subyacente. Por consiguiente, este fundamento explica que las capas de TiO_2 se depositan con conformidad sobre los substratos. Consecuentemente, los valores de la RSMC de los especímenes habrían sido inducidos por el substrato de hierro. De esa forma, el valor

de la RSMC de la muestra 0-C también habría dado origen a valores mayores de ese parámetro cuando los ciclos de DCA aumentaron.

Cabe señalar que el hallazgo de esos valores fue corroborado con los resultados de Abendroth y cols. [18] y Bratvold y cols. [33], quienes depositaron titanio con ciclos de DCA similares y a la misma T_c , respectivamente. Ellos utilizaron substratos de silicio con superficies considerablemente lisas, substratos enteramente diferentes al substrato de hierro. La importancia del tipo de substrato y sus características fue evidente con estas comparaciones. Los valores de la RSMC de los especímenes superaron los valores de la RSMC que obtuvieron los investigadores recién citados.

2.5. Microscopía electrónica de barrido.

La morfología superficial de ciertas muestras elaboradas fue además examinada por la MEB. La Figura 8-7 muestra las imágenes típicas (tomadas perpendicularmente a la superficie) con diferentes magnificaciones que se obtuvieron mediante la MEB para las muestras 0-C, 50-C, 150-C y 250-C. Se subraya que las texturas superficiales de estas muestras se mantuvieron prácticamente iguales sin importar la variación del número de ciclos de DCA, lo cual concordó con las observaciones de la MFA respecto a la similitud entre las superficies que exhibían las muestras analizadas con esta última técnica de caracterización a pesar de la misma variación. No obstante, todas las superficies mostradas en las imágenes obtenidas mediante la MEB teóricamente debieron estar recubiertas por una uniforme película delgada de TiO_2 , la cual se encontraría sin grietas ni agujeros [42].

Buchalska y cols. [35] señalaron que la morfología superficial de sus películas de TiO_2 sintetizadas por el proceso de DCA y soportadas sobre silicio depende de las fases cristalinas del mismo óxido. Sin embargo, las muestras de esta sección aparentemente excluyeron esa afirmación, aunque se haya mencionado o sugerido previamente que éstas experimentaron cambios de esa naturaleza; incluso se remarca que no se observaron diferencias morfológicas obvias entre las imágenes de la MEB pertenecientes a las muestras 0-C y 250-C, muestras con las cuales debería ser fácilmente apreciado algún cambio por comparación debido a sus condiciones de elaboración contrastantes.

La explicación más coherente para tal situación contradictoria estaría relacionado con la diferencia de soportes utilizados y sus características inherentes. El procedimiento de preparación que se ha descrito para el soporte de hierro alcanzó un nivel alto para la rugosidad superficial del material metálico en comparación con el nivel de rugosidad del soporte utilizado por los investigadores recién mencionados, consiguiendo así muestras con superficies dominadas por la morfología superficial del soporte de hierro. Por lo tanto, los cambios sutiles de la película de TiO_2 con respecto a la evolución de su microestructura serían imperceptibles sobre los soportes con rugosidad superficial alta, ya que serían insignificantes ante ese fondo, esto es, la superficie rugosa y sus correspondientes cambios microestructurales.

Las películas de TiO_2 sobre los soportes de hierro fueron en consecuencia imperceptibles, con lo cual no fue posible exponer el depósito de la película de TiO_2 sobre estos soportes a través de las técnicas de caracterización de microscopia aquí utilizadas. No obstante, las superficies visiblemente erosionadas sí fueron expuestas en todas las fotomicrografías que se presentaron. Adicionalmente, los arreglos alineados y prolongados, ya sean angostos o anchos, de los rayones producidos por las lijas de agua que se mencionaron en los resultados de la MFA fueron vistos en múltiples direcciones dentro del espacio de la micrografía. Cabe mencionar que esa clase de rayones son todavía notables a pesar de haber usado lijas de carburo de silicio (hasta grano 2000) y polvos de Al_2O_3 con tamaños de partícula entre 30 nm y 50 nm, según los resultados de Huang y cols. [42]. Sin embargo, la película de TiO_2 debe recubrir enteramente esos mismos rayones que se encontraban sobre la superficie de los soportes, ello de acuerdo con estos investigadores, aunque principalmente ello se debe a las ventajas del proceso de DCA *per se*.

La arquitectura superficial de las muestras aparentemente se deterioró o colapsó por el procedimiento de preparación para el soporte de hierro, sin embargo, se enfatiza que este procedimiento y el tipo de superficies que se obtuvieron para las muestras no ha fallado y ha sido benéfico para el depósito de una película de TiO_2 , como se explicó con los resultados de la MFA.

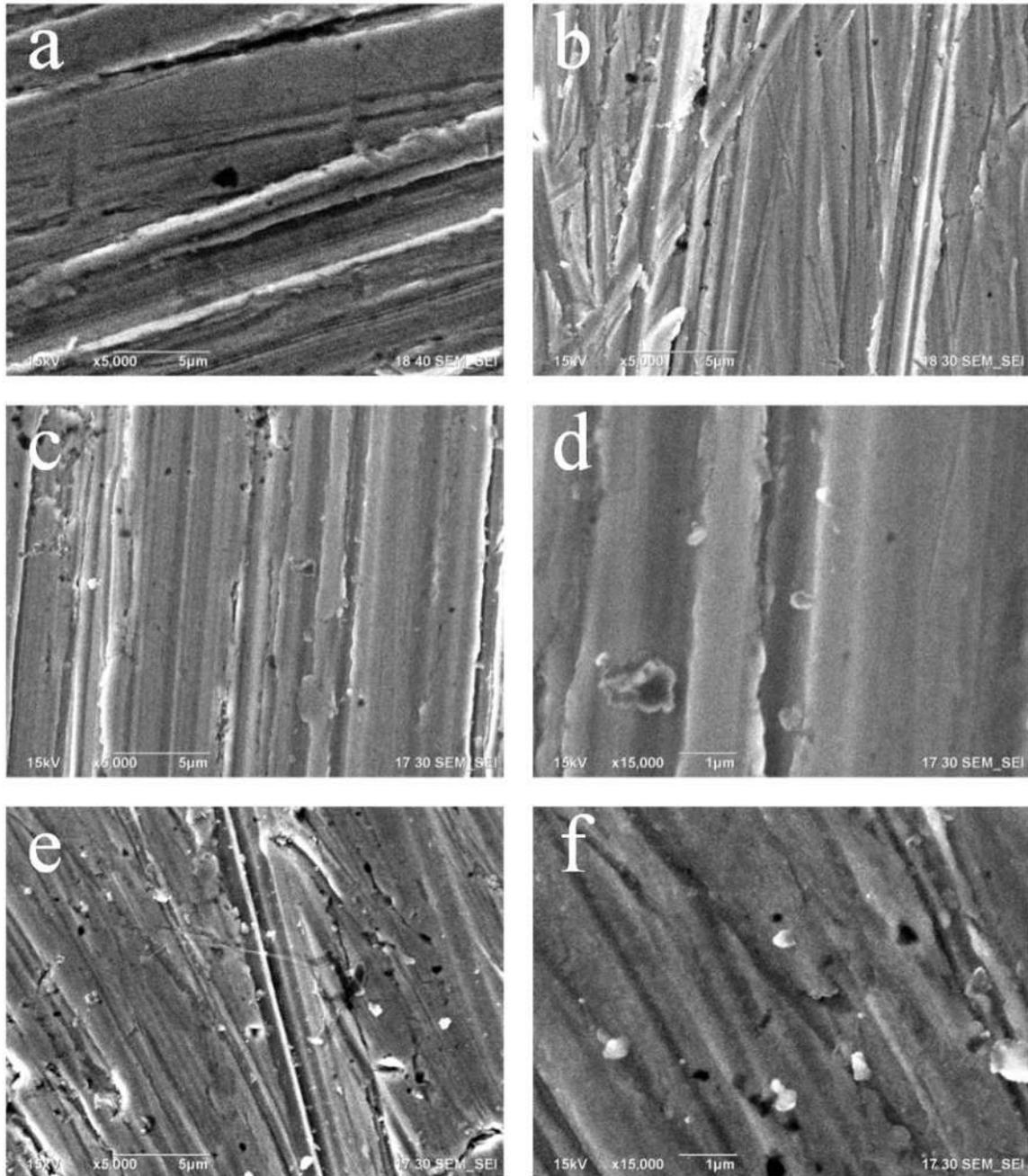


Figura 8-7. Fotomicrografías de la morfología superficial obtenidas mediante la microscopía electrónica de barrido para las muestras 0-C (a), 50-C (b), 150-C (c) (d) y 250(e) (f). Las fotomicrografías fueron grabadas con magnificaciones de x5000 (a, b, c, e) o x15000 (d, f).

Todas micrografías obtenidas a través de la MEB para las muestras en cuestión siempre mostraron superficies acabadas con puntos o granos gruesos y aislados que poseían siluetas o bordes redondeados irregularmente. Tales partículas parecían islas que se encontraban

distribuidos aleatoriamente y de forma separada entre sí. Sus tamaños eran tan finos como $0.50\ \mu\text{m}$ o tan grandes como $1.70\ \mu\text{m}$. Granos similares con tamaños de aproximadamente $100\ \text{nm}$ y en cantidades semejantes también fueron observados en las imágenes de Huang y cols. [42], las cuales fueron obtenidas con esta misma técnica de caracterización.

Se asumió, con cierta certeza, que esas partículas eran parte del soporte de hierro debido a su tamaño, conformación y presencia en la muestra 0-C. Las partículas estuvieron presentes en las piezas metálicas de hierro originales y seguramente tiene su origen en el proceso de fabricación del mismo material. Por consiguiente, dichos granos no se desvanecieron con los pulidos.

2.6. Ángulo de contacto y análisis de contorno.

El análisis del ACAC para todos los especímenes aquí producidos resultó particularmente importante para determinar la idoneidad de éstos como fotocatalizadores de las degradaciones fotocatalíticas o fotoelectrocatalíticas de contaminantes en fase acuosa. Las pruebas con esta técnica de caracterización singularmente brindaron información para estos especímenes referente a la capacidad de sus superficies para ser mojadas con agua. Tal información sería útil para comprender el futuro comportamiento de los mismos durante estas degradaciones.

La Figura 8-8 muestra la fotografía correspondiente a una gota de agua estática en contacto con la superficie de la muestra 0-C. Imágenes semejantes a esa fotografía fueron obtenidas para el resto de los especímenes analizados, por lo cual éstas no fueron agregadas en esta sección de resultados. El tipo de relación entre las dos fases (líquida y sólida), es decir, el ACAC de los especímenes, quedó claro en dichas imágenes. La gota de agua se extendió diferentemente sobre cada una de las superficies de los especímenes, con lo cual se obtuvieron distintos ángulos de contacto y contornos para la gota del fluido sobre las superficies.

Por otro lado, la Tabla 8-3 enlista los valores del ángulo de contacto que se obtuvieron para los especímenes. Cualquiera de estos valores está dado en forma de promedio para cada

muestra. El promedio general de los mismos valores fue obtenido con varias imágenes del ángulo de contacto de la muestra en cuestión. La diferencia entre cada uno de los valores de la serie de imágenes para cualquier muestra no excedió la incertidumbre experimental. La tendencia del valor del ángulo de contacto respecto a la variación del número de ciclos de DCA fue obvia en tal tabla. La relación entre estas dos propiedades fue inversamente proporcional. Sin embargo, la disminución del valor del ángulo de contacto de la muestra 250-C en comparación con el respectivo valor de la muestra 0-C fue <10%; la comparación entre tales muestras contrastantes indica el poco cambio de esta propiedad conforme a esa variación.

Los resultados del ángulo de contacto que se han mencionado indicaron que la superficie de todos los especímenes en cuestión es hidrófoba, esto es, no se moja, puesto que su valor se encuentra entre 45° y 90° o supera este último valor [42][52]. No obstante, la superficie de los especímenes comenzó a volverse menos hidrófoba conforme a la variación mencionada, lo cual se ha atribuido a los cambios microestructurales del sustrato y la película de TiO_2 depositada, así como a la sola presencia de esa película que a lo sumo tienen un par de decenas de nanómetros de grosor. Cabe destacar que los cambios microestructurales y la presencia de la película no fueron suficientes para conseguir superficies hidrófilas (con ángulos de contacto $<45^\circ$), esto es, sí se mojan.

Los resultados obtenidos en esta sección indicarían complejidad para que estas dos fases entren en contacto, por lo cual, en teoría, igualmente existiría complejidad para realizar las reacciones químicas correspondientes a las posibles aplicaciones fotocatalíticas o fotoelectrocatalíticas. Pese a ello, las mismas aplicaciones determinarán cuánto influyen estos resultados para la degradación de contaminantes en fase acuosa.

Las muestras de Huang y cols. [42], las cuales fueron sintetizadas en un reactor de DCA de fabricación propia a una T_C de 300°C , partiendo de TiCl_4 y H_2O , con grosores de $1.2\ \mu\text{m}$ a $1.4\ \mu\text{m}$ para las películas de TiO_2 depositadas sobre las superficies de una aleación de Co–Cr demostraron que una superficie originalmente hidrófoba puede volverse hidrófila por un efecto de la película en fase anatasa. Las superficies hidrófobas están asociadas con la adhesión o colonización de hongos, bacterias, microbios y virus, por lo cual se busca realizar tal cambio en la superficie con el uso de una de las propiedades de este material catalítico,

logrando así efectos inhibitorios (hasta cierto grado) para estos microorganismos. El valor del ángulo de contacto de la gota de agua mostró fue 103.0° para la superficie prístina y a 37.3° para la superficie de la aleación recubierta por la película indicada, mostrando así un decrecimiento significativo para ese valor.

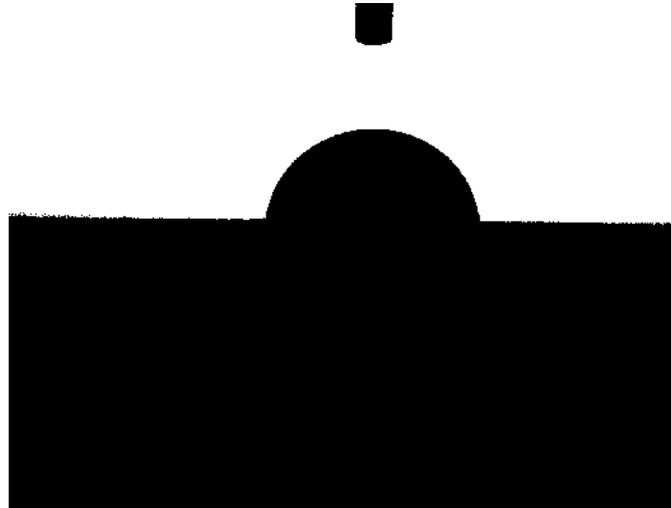


Figura 8-8. Fotografía de una gota de agua en contacto con la superficie de la muestra 0-C para la determinación del su correspondiente resultado del ángulo de contacto y análisis de contorno.

Es adecuado mencionar que las superficies de las películas de TiO_2 depositadas sobre el substrato de hierro aquí utilizado podrían llegar a ser superficies superhidrófilas después de que éstas sean expuestas a la luz UV, puesto que Lee y cols. [43] lo han demostrado así con sus películas delgadas (100 nm) de TiO_2 depositadas sobre hierro galvanizado o acero inoxidable, las cuales fueron desarrolladas por un proceso de DCA mejorado con plasma a 200°C , 250°C y 300°C , partiendo igualmente de TDMAT y plasma de O_2 . Estos investigadores sugirieron que la cristalización de la fase anatasa es el factor principal para mostrar el fenómeno de la superhidrofilia en tal clase de películas, mucho más que el crecimiento de la fase amorfa. Por lo tanto, la superficie de la película de TiO_2 se vuelve altamente hidrófila, es decir, superhidrófila después de la exposición a la luz UV. El fenómeno en cuestión permite que el agua sea eliminada fácilmente en conjunto con cualquier suciedad acumulada sobre dicha superficie, lo cual hace referencia a la propiedad de auto-limpieza de este óxido semiconductor en fase anatasa.

Los valores del ángulo de contacto para una gota de agua sobre las superficies de las películas delgadas de TiO_2 varían en función del tiempo de iluminación con luz UV. Esos valores específicamente disminuyen conforme aumenta el tiempo de iluminación con luz UV. La iluminación con luz UV ha revelado notablemente el efecto de la superhidrofilia sobre las superficies de las muestras en un tiempo igual a 20 min, con lo cual se han alcanzado valores próximos a 5° para los ángulos de contacto de las superficies de éstas. Las superficies de las películas de TiO_2 que fueron expuestas a la luz UV durante un tiempo moderado, cuyos ángulos de contacto para una gota de agua se aproximaron a 0° , indican que el agua tiene una tendencia a extenderse perfectamente a lo largo de todas estas superficies, por lo cual el agua asimismo puede remover la suciedad de las mismas superficie. No obstante, la recuperación de los valores originales del ángulo de contacto sobre las mismas superficies ha ocurrido casi por completo después de 1 h en un ambiente oscuro, indicando así que las superficies superhidrófilas han desaparecido, al igual que lo han hecho sus propiedades de auto-limpieza [43].

El fenómeno de la superhidrofilia involucra el aprovechamiento de los pares electrón-hueco fotogenerados, los cuales reaccionan de una manera diferente a la manera en que reaccionan para la degradación fotocatalítica. La hidrofilia superficial de la fase anatasa y de la fase rutilo de las películas delgadas de TiO_2 es independientes de su capacidad de degradación fotocatalítica. El fenómeno mencionado ocurre durante la iluminación con luz UV debido a la producción de vacancias de oxígeno sobre la superficie de la película de TiO_2 . Es entonces que después de la fotogeneración de los pares de electrón-hueco mediante la iluminación con luz UV, los electrones tienden a reducir los cationes Ti (IV) a los estados de oxidación Ti (III), mientras que los huecos oxidan a los aniones O_2^- . Los átomos de oxígeno son expulsados en este proceso de oxidación, con lo cual se producen vacancias de oxígeno. Las moléculas de agua pueden luego ocupar esas vacancias de oxígeno, produciendo así grupos $-\text{OH}$ adsorbidos en la superficie en cuestión, los cuales tienden a desarrollar la superficie hidrófila. En contraste, la recuperación gradual del valor original del ángulo de contacto para una gota de agua sobre la superficie de la película de TiO_2 en la obscuridad puede ser atribuida a la reoxidación del Ti^{3+} y al reemplazo de las moléculas adsorbidas de agua por aniones de oxígeno, con lo cual se reducen las vacancias de oxígeno [43].

Tabla 8-3. Valores del ángulo de contacto medidos para todas las muestras aquí producidas.

Tipo de muestra	0-C	50-C	100-C	150-C	200-C	250-C
Ángulo de contacto (°)	90.75	90.58	89.67	89.45	84.30	84.21

IX. Conclusiones

- ❖ Los resultados de los estudios de las muestras desarrolladas en la presente investigación mostraron que el proceso de depósito de capa atómica (DCA) a una temperatura de crecimiento de 225°C, en conjunto con el tetrakis (dimetilamino) titanio y el agua desionizada, efectivamente tuvieron la capacidad de dar gradualmente (con cada ciclo de DCA) origen a películas delgadas de dióxido de titanio sobre sustratos de hierro comercial/sintético, ello bajo las condiciones experimentales que se plantearon en esta investigación.
- ❖ Las propiedades fisicoquímicas de muestras fueron distinta y considerablemente influenciadas por la capa de TiO₂ y el sustrato. La influencia del sustrato en tales propiedades fue significativamente mayor que la influencia de la película en estas propiedades, lo cual fue explicado por un menor contenido de ésta en las muestras en comparación con el sustrato. Consecuentemente, los efectos de la capa de TiO₂ en estas propiedades fueron en su mayoría despreciables ante los efectos homólogos del sustrato.
- ❖ El efecto del grosor de la película de TiO₂ en la composición de las fases cristalinas de los especímenes producidos fue notable, dado que la fase anatasa se alcanzó paulatinamente conforme los ciclos de DCA aumentaron, por lo cual se concibe la necesidad de un grosor crítico de la película para el desarrollo de esta estructura cristalina. Por otro lado, la morfología y la topografía de los mismos especímenes pareció no ser influenciada por el espesor de dicha película sino más bien por el soporte, lo cual fue explicado nuevamente por sus respectivas proporciones en los especímenes.
- ❖ El procedimiento de preparación de los soportes permitió desarrollar soportes para el depósito de capa atómica con superficies ciertamente irregulares y no uniformes o lisas, las cuales poseían valores de la RSMC altos. No obstante, lo anterior resultó benéfico, puesto que ese tipo de superficies proveen más área para el depósito de una

película de TiO_2 en comparación con las superficies extremadamente lisas. Cabe destacar que el depósito de TiO_2 fue logrado independientemente del tipo de superficie del soporte.

- ❖ La rugosidad superficial de los soportes metálicos, así como la evolución de su correspondiente microestructura, determinaron principalmente los valores de la RSMC de las muestras indicadas.
- ❖ El $\text{Fe}_{0.98}\text{O}$ (wustita) se ha desarrollado y ha sido retenido en las muestras elaboradas mediante la capa de TiO_2 que se depositó sobre el soporte de hierro. Tal óxido no era esperado y su presencia influyó sobre la morfología superficial de las muestras.

X. Trabajos futuros

- ❖ Determinar el efecto de los valores del ángulo de contacto que se han obtenido para los materiales elaborados en las degradaciones fotocatalítica o fotoelectrocatalítica del colorante azul ácido 9 disuelto en agua.
- ❖ En el caso de la fotoelectrocatalisis, determinar las condiciones adecuadas para este tipo de degradación con los materiales sintetizados.
- ❖ Verificar los posibles beneficios y desventajas del $\text{Fe}_{0.98}\text{O}$ en tales degradaciones, así como buscar aplicaciones alternativas para este óxido de hierro cubierto por TiO_2 .

XI. Apéndices

1. Crecimiento auto-limitante del depósito de capa atómica de TiO₂.

La determinación de la zona de crecimiento auto-limitante del DCA del TiO₂ se llevó a cabo a través de la velocidad de crecimiento sobre sustratos de silicio. La zona de crecimiento auto-limitante fue conocida con la medición del espesor de diferentes películas obtenidas sobre los sustratos indicados, las cuales fueron obtenidas con un número constante de ciclos de DCA, mientras se variaban los tiempos de las pulsaciones de los precursores de la película de TiO₂ y los tiempos de sus respectivas purgas.

Las condiciones de saturación del DCA a la temperatura de la ventana del DCA se encontraron específicamente mediante una velocidad de crecimiento invariable, para lo cual se modificó el tiempo de pulsación de TDMAT y se conservaron constantes las demás tiempos. Lo anterior se hizo también para la optimización del tiempo de pulsación del agua desionizada y los tiempos de sus respectivas purgas, utilizando así progresivamente parámetros ya optimizados para conocer los restantes parámetros.

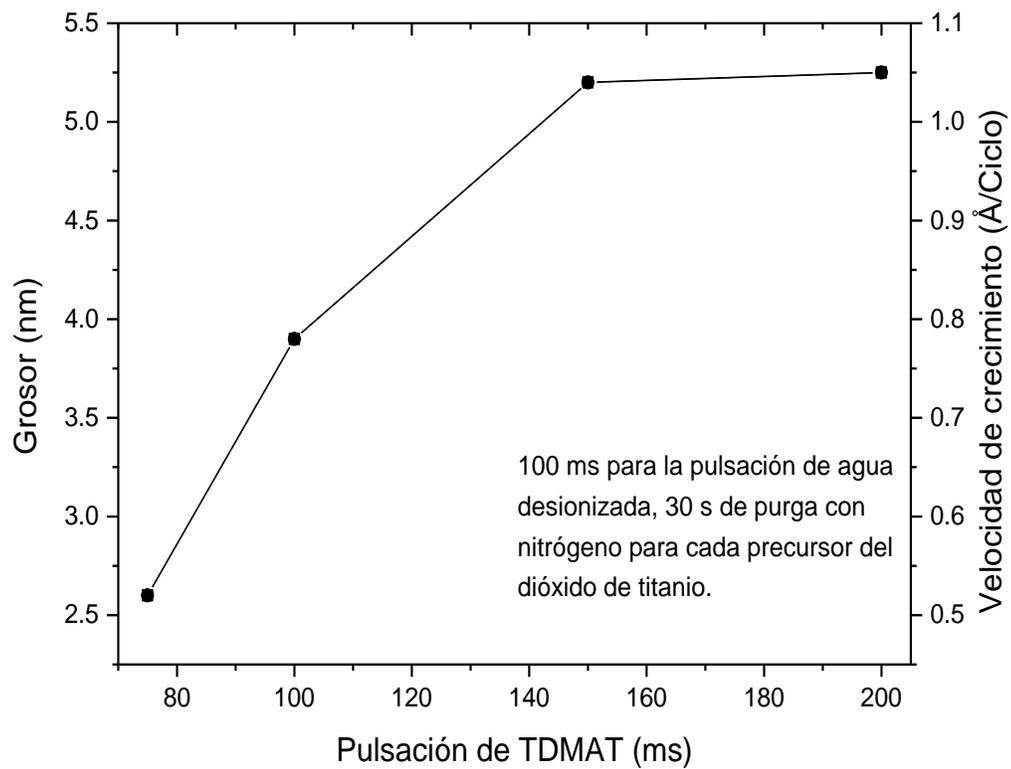


Figura 11-1. Zona de crecimiento auto-limitante del depósito de capa atómica de dióxido de titanio con TDMAT.

XII. Bibliografía

- [1] L. Avril, J. M. Decams, and L. Imhoff, “Pulsed direct liquid injection ALD of TiO₂ films using titanium tetraisopropoxide precursor,” *Phys. Procedia*, vol. 46, no. Eurocvd 19, pp. 33–39, 2013.
- [2] L. Avril y cols., “TiO₂ anatase films obtained by direct liquid injection atomic layer deposition at low temperature,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 288, pp. 201–207, 2014.
- [3] C. Das, M. Tallarida, and D. Schmeißer, “Linear dichroism in ALD layers of TiO₂,” *Environ. Earth Sci.*, vol. 70, no. 8, pp. 3785–3795, 2013.
- [4] V. Pore, M. Heikkilä, M. Ritala, M. Leskelä, and S. Areva, “Atomic layer deposition of TiO_{2-x}N_x thin films for photocatalytic applications,” *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 177, no. 1, pp. 68–75, 2006.
- [5] Z. Xie y cols., “Enhanced photoelectrochemical and photocatalytic performance of TiO₂ nanorod arrays/CdS quantum dots by coating TiO₂ through atomic layer deposition,” *Nano Energy*, vol. 11, pp. 400–408, 2015.
- [6] Y. Zhang y cols., “Photoelectrocatalytic degradation of recalcitrant organic pollutants using TiO₂ film electrodes: An overview,” *Chemosphere*, vol. 88, no. 2, pp. 145–154, 2012.
- [7] S. Boonyod, W. Sutthisripok, and L. Sikong, “Antibacterial Activity of TiO₂ and Fe³⁺ Doped TiO₂ Nanoparticles Synthesized at Low Temperature,” *Adv. Mater. Res.*, vol. 214, pp. 197–201, 2011.
- [8] Y. L. Pang and A. Z. Abdullah, “Effect of low Fe³⁺ doping on characteristics, sonocatalytic activity and reusability of TiO₂ nanotubes catalysts for removal of Rhodamine B from water,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 235–236, pp. 326–335, 2012.

- [9] Z. Yao, F. Jia, S. Tian, C. Li, Z. Jiang, and X. Bai, "Microporous Ni-Doped TiO₂ film photocatalyst by plasma electrolytic oxidation," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 2, no. 9, pp. 2617–2622, 2010.
- [10] L. Pereira y cols., "UV/TiO₂ photocatalytic degradation of xanthene dyes," *Photochem. Photobiol.*, vol. 89, no. 1, pp. 33–39, 2013.
- [11] A. Ghobadi, H. I. Yavuz, T. G. Ulusoy, K. C. Icli, M. Ozenbas, and A. K. Okyay, "Enhanced Performance of Nanowire-Based All-TiO₂ Solar Cells using Subnanometer-Thick Atomic Layer Deposited ZnO Embedded Layer," *Electrochim. Acta*, vol. 157, pp. 23–30, 2015.
- [12] Y. Xiaoli, S. Huixiang, and W. Dahui, "Photoelectrocatalytic Degradation of Phenol Using a TiO₂/Ni Thin-film Electrode," vol. 20, no. 4, October 2002, pp. 679–684, 2003.
- [13] P. S. Shinde y cols., "UVA and solar light assisted photoelectrocatalytic degradation of AO7 dye in water using spray deposited TiO₂ thin films," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 89, no. 1–2, pp. 288–294, 2009.
- [14] L. Aarik, T. Arroval, R. Rammula, H. Mändar, V. Sammelselg, and J. Aarik, "Atomic layer deposition of TiO₂ from TiCl₄ and O₃," *Thin Solid Films*, vol. 542, pp. 100–107, 2013.
- [15] K. Li y cols., "Optimization and application of TiO₂/Ti-Pt photo fuel cell (PFC) to effectively generate electricity and degrade organic pollutants simultaneously," *Water Res.*, vol. 62, pp. 1–10, 2014.
- [16] K. Kanomata, P. Pansila, B. Ahmmad, S. Kubota, K. Hirahara, and F. Hirose, "Infrared study on room-temperature atomic layer deposition of TiO₂ using tetrakis(dimethylamino)titanium and remote-plasma-excited water vapor," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 308, pp. 328–332, 2014.
- [17] L. Wen, B. Liu, X. Zhao, K. Nakata, and A. Fujishima, "Pre-treating sputtered TiO₂ film by photoelectrocatalysis to increase the performance of photo-activity and

- photoinduced hydrophilicity,” *J. Electroanal. Chem.*, vol. 688, pp. 224–227, 2013.
- [18] B. Abendroth y cols., “Atomic layer deposition of TiO₂ from tetrakis(dimethylamino) titanium and H₂O,” *Thin Solid Films*, vol. 545, pp. 176–182, 2013.
- [19] E. Marin, A. Lanzutti, M. Lekka, L. Guzman, W. Ensinger, and L. Fedrizzi, “Surface & Coatings Technology Chemical and mechanical characterization of TiO₂/Al₂O₃ atomic layer depositions on AISI 316 L stainless steel,” *Surf. Coat. Technol.*, vol. 211, pp. 84–88, 2012.
- [20] T. H. Kim, V. Rodríguez-González, G. Gyawali, S. H. Cho, T. Sekino, and S. W. Lee, “Synthesis of solar light responsive Fe, N co-doped TiO₂ photocatalyst by sonochemical method,” *Catal. Today*, vol. 212, pp. 75–80, 2013.
- [21] M. Heikkilä, E. Puukilainen, M. Ritala, and M. Leskelä, “Effect of thickness of ALD grown TiO₂ films on photoelectrocatalysis,” *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 204, no. 2–3, pp. 200–208, 2009.
- [22] H. Hu, W. Jun Xiao, J. Yuan, J. Wei Shi, M. Xia Chen, and W. Feng Shang GUAN, “Preparations of TiO₂ film coated on foam nickel substrate by sol-gel processes and its photocatalytic activity for degradation of acetaldehyde,” *J. Environ. Sci.*, vol. 19, no. 1, pp. 80–85, 2007.
- [23] J. Shang, W. Li, and Y. Zhu, “Structure and photocatalytic characteristics of TiO₂ film photocatalyst coated on stainless steel webnet,” *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 202, no. 1–2, pp. 187–195, 2003.
- [24] M. Zhou and X. Ma, “Efficient photoelectrocatalytic activity of TiO₂/Ti anode fabricated by metalorganic chemical vapor deposition (MOCVD),” *Electrochem. commun.*, vol. 11, no. 4, pp. 921–924, 2009.
- [25] W. Y. Gan, H. Zhao, and R. Amal, “Photoelectrocatalytic activity of mesoporous TiO₂ thin film electrodes,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 354, no. 1–2, pp. 8–16, 2009.
- [26] N. Baram, D. Starosvetsky, J. Starosvetsky, M. Epshtein, R. Armon, and Y. Ein-Eli, “Enhanced inactivation of E. coli bacteria using immobilized porous TiO₂

- photoelectrocatalysis,” *Electrochim. Acta*, vol. 54, no. 12, pp. 3381–3386, 2009.
- [27] C. Pablos, J. Marugán, R. Van Grieken, C. Adán, A. Riquelme, and J. Palma, “Correlation between photoelectrochemical behaviour and photoelectrocatalytic activity and scaling-up of P25-TiO₂ electrodes,” *Electrochim. Acta*, vol. 130, pp. 261–270, 2014.
- [28] V. A. Sakkas, I. M. Arabatzis, I. K. Konstantinou, A. D. Dimou, T. A. Albanis, and P. Falaras, “Metolachlor photocatalytic degradation using TiO₂ photocatalysts,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 49, no. 3, pp. 195–205, 2004.
- [29] Z. Zhang y cols., “Sonophotoelectrocatalytic degradation of azo dye on TiO₂ nanotube electrode,” *Ultrason. Sonochem.*, vol. 15, no. 4, pp. 370–375, 2008.
- [30] J. R. Bolton, K. G. Bircher, W. Tumas, and C. A. Tolman, “Figures-of-merit for the technical development and application of advanced oxidation technologies for both electric- and solar-driven systems (IUPAC Technical Report),” *Pure Appl. Chem.*, vol. 73, no. 4, pp. 627–637, 2001.
- [31] C. Comninellis, A. Kapalka, S. Malato, S. A. Parsons, I. Poulios, and D. Mantzavinos, “Advanced oxidation processes for water treatment: Advances and trends for R&D,” *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 83, no. 6, pp. 769–776, 2008.
- [32] A. S. Polo, M. C. Santos, R. F. B. De Souza, and W. A. Alves, “Pt-Ru-TiO₂ photoelectrocatalysts for methanol oxidation,” *J. Power Sources*, vol. 196, no. 2, pp. 872–876, 2011.
- [33] J. E. Bratvold, H. Fjellvåg, and O. Nilsen, “Atomic Layer Deposition of oriented nickel titanate (NiTiO₃),” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 311, pp. 478–483, 2014.
- [34] Q. Xie y cols., “Atomic layer deposition of TiO₂ from tetrakis-dimethyl-amido titanium or Ti isopropoxide precursors and H₂O,” *J. Appl. Phys.*, vol. 102, no. 8, p. 083521, 2007.
- [35] M. Buchalska, M. Surówka, J. Hämäläinen, T. Iivonen, M. Leskelä, and W. Macyk, “Photocatalytic activity of TiO₂ films on Si support prepared by atomic layer

- deposition,” *Catal. Today*, vol. 252, no. November, pp. 14–19, 2015.
- [36] K. D. Kim y cols., “Enhanced performance of organic photovoltaics by TiO₂-interlayer with precisely controlled thickness between ZnO electron collecting and active layers,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 279, pp. 380–383, 2013.
- [37] A. Purniawan y cols., “Fabrication and optical measurements of a TiO₂-ALD evanescent waveguide sensor,” *Sensors Actuators, A Phys.*, vol. 188, pp. 127–132, 2012.
- [38] M. Leskelä and M. Ritala, “Atomic layer deposition (ALD): From precursors to thin film structures,” *Thin Solid Films*, vol. 409, no. 1, pp. 138–146, 2002.
- [39] X. Liang, D. M. King, and a. W. Weimer, “Ceramic ultra-thin coatings using atomic layer deposition,” *Ceram. Nanocomposites*, pp. 257–283, 2013.
- [40] J. W. Nam, K. D. Kim, D. W. Kim, H. O. Seo, Y. D. Kim, and D. C. Lim, “CO oxidation of bare and TiO₂-coated NiO-Ni(OH)₂ nanoparticles,” *Curr. Appl. Phys.*, vol. 12, no. 2, pp. 429–433, 2012.
- [41] C. X. Shan, X. Hou, and K. L. Choy, “Corrosion resistance of TiO₂ films grown on stainless steel by atomic layer deposition,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 202, no. 11, pp. 2399–2402, 2008.
- [42] H. L., J. S., Z. O., M. X., and W. X., “Surface Hydrophilicity and Antifungal Properties of TiO₂ Films Coated on a Co-Cr Substrate,” *Biomed Res. Int.*, vol. 2017, 2017.
- [43] C. S. Lee y cols., “Photocatalytic activities of TiO₂ thin films prepared on Galvanized Iron substrate by plasma-enhanced atomic layer deposition,” *Thin Solid Films*, vol. 518, no. 17, pp. 4757–4761, 2010.
- [44] Z. Zhang, X. Chang, and A. Chen, “Determination of chemical oxygen demand based on photoelectrocatalysis of nanoporous TiO₂ electrodes,” *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 223, pp. 664–670, 2016.
- [45] E. R. A. Ferraz, G. A. R. Oliveira, M. D. Grando, T. M. Lizier, M. V. B. Zanoni, and

- D. P. Oliveira, "Photoelectrocatalysis based on Ti/TiO₂ nanotubes removes toxic properties of the azo dyes Disperse Red 1, Disperse Red 13 and Disperse Orange 1 from aqueous chloride samples," *J. Environ. Manage.*, vol. 124, pp. 108–114, 2013.
- [46] S. Lu, S.-S. Sun, R. Geng, and J. Gao, "Effects of modified TiO₂ photoanode on the photoelectrochemical properties of dye sensitized solar cells," *Thin Solid Films*, vol. 589, pp. 8–12, 2015.
- [47] M. Leskelä, J. Niinistö, and M. Ritala, "Atomic Layer Deposition," *Compr. Mater. Process.*, vol. 4, pp. 101–123, 2014.
- [48] Q. Liu, D. Ding, C. Ning, and X. Wang, "Black Ni-doped TiO₂ photoanodes for high-efficiency photoelectrochemical water-splitting," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 40, no. 5, pp. 2107–2114, 2015.
- [49] M. M. Momeni and Y. Ghayeb, "Fabrication, characterization and photoelectrochemical performance of chromium-sensitized titania nanotubes as efficient photoanodes for solar water splitting," *J. Solid State Electrochem.*, vol. 20, no. 3, pp. 683–689, 2016.
- [50] J.-L. Song, X. Wang, and C. C. Wong, "Simple Preparation of Fluorine-Doped TiO₂ Photoanode for High Performance Dye Sensitized Solar Cells," *Electrochim. Acta*, vol. 173, pp. 834–838, 2015.
- [51] E. Hazan, Y. Sadia, and Y. Gelbstein, "Characterization of AISI 4340 corrosion products using Raman spectroscopy," *Corros. Sci.*, vol. 74, pp. 414–418, 2013.
- [52] A. International, "ASTM D7334-08, standard practice for surface wettability of coatings, substrates and pigments by advancing contact angle measurement: active standard," *Am. Soc. Test. Mater.*, vol. 05.06, no. Reapproved, pp. 1–3, 2013.