

**Centro de Investigación Científica y de Educación
Superior de Ensenada, Baja California**



**Maestría en Ciencias
en Nanociencias**

**Estudio teórico-experimental de los procesos de nucleación de
TiO₂ sobre nanoestructuras de carbono**

Tesis
para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para obtener el grado de
Maestro en Ciencias

Presenta:

Jonathan Efraín Rodríguez Hueso

Ensenada, Baja California, México
2021

Tesis presentada por
Jonathan Efraín Rodríguez Hueso

y aprobada por el siguiente Comité

Dr. Hugo Alejandro Borbón Núñez

Co-director de tesis

Dr. Jonathan Guerrero Sánchez

Co-director de tesis

Miembros del comité

Dr. David Alejandro Domínguez Vargas

Dr. Francisco Javier Carranza Chávez



Dr. Sergio Fuentes Moyado

Coordinador del Posgrado en Nanociencias

Dr. Pedro Negrete Regagnon

Director de Estudios de Posgrado

Jonathan Efraín Rodríguez Hueso © 2021

Queda prohibida la reproducción parcial o total de esta obra sin el permiso formal y explícito del autor y director de la tesis

Resumen de la tesis que presenta **Jonathan Efraín Rodríguez Hueso** como requisito parcial para la obtención del grado de Maestro en Ciencias en Nanociencias con orientación en Materiales Avanzados.

Estudio teórico-experimental de los procesos de nucleación de TiO₂ sobre nanoestructuras de carbono

Resumen aprobado por:

Dr. Hugo Alejandro Borbón Núñez
Co-director de tesis

Dr. Jonathan Guerrero Sánchez
Co-director de tesis

En diversos campos de la ciencia e ingeniería de materiales la clave para el progreso científico y tecnológico es la comprensión y el control de las propiedades de la materia a escala de átomos y moléculas individuales. Sin embargo, realizar estudios y análisis a estas dimensiones es muy complicado dado que los equipos y técnicas que nos lo permiten son muy escasos y limitados en cuanto al conocimiento total de los fenómenos ocurridos dentro de ellos. Es por ello que el estudio de los procesos ocurridos dentro de los métodos y técnicas que permiten la manipulación de la materia a esta escala se han convertido en una parte fundamental del desarrollo científico en sus diversas áreas. En el presente trabajo se ha realizado un estudio teórico-experimental de los procesos y subprocesos que ocurren en las primeras etapas de crecimiento dióxido de titanio (TiO₂) sobre sustratos de grafeno hidroxilados por medio del depósito por capa atómica (ALD). Por medio de cálculos teóricos, utilizando la teoría del funcional de la densidad se evaluaron las primeras etapas de interacción de tres precursores de titanio de diferente naturaleza química, con el objetivo de comprender el mecanismo de reacción involucrado en el crecimiento de TiO₂, así como evaluar qué tipo de precursores presentan un crecimiento más favorable, en función de sus barreras de energía, y subproductos generados. A partir de los resultados obtenidos se demostró que el TDMAT es el precursor más favorable para crecer TiO₂ sobre una superficie de carbono hidroxilada. A partir de los resultados teóricos obtenidos, se utilizó el TDMAT para evaluar las primeras etapas de crecimiento de TiO₂ por ALD. Los resultados obtenidos por FTIR y XPS mostraron que los sustratos de grafeno dispersados y los sometidos a un proceso de fotoinducción presentaron mayor crecimiento de TiO₂, al exponerlo a 50 ciclos ALD de TDMAT/Agua. Además, se diseñó, acopló y evaluó un sistema que permite el análisis in situ de la interacción de los precursores químicos sobre la superficie por medio de espectroscopia de infrarrojo. El sistema, compuesto por un distribuidor de gases, una cámara aislada, y un espectrómetro de FTIR.

Palabras clave: ALD, cálculos computacionales, DFT, TiO₂, Grafeno, nanohibrido.

Abstract of the thesis presented by **Jonathan Efraín Rodríguez Hueso** as a partial requirement to obtain the Master of Science degree in Nanoscience with orientation in advanced materials

Theoretical-experimental study of the nucleation process of TiO₂ on carbon nanostructures

Abstract approved by:

Dr. Hugo Alejandro Borbón Núñez

Co-director de tesis

Dr. Jonathan Guerrero Sánchez

Co-director de tesis

In various fields of materials science and engineering, the key to scientific and technological progress is the understanding and the control of the properties of matter at the scale of individual atoms and molecules. However, carrying out studies and analysis of these dimensions is very complicated given that the equipment and techniques that allow it is very scarce and limited in terms of the total knowledge of the phenomena that occur within them. That is because the study of the processes that occur within the methods and techniques that allow the manipulation of matter at this scale has become a fundamental part of scientific development in its lot areas. In the present work, a theoretical-experimental study of the processes and sub-processes that happen in the first stages of growth of titanium dioxide (TiO₂) on hydroxylated graphene substrates employing atomic layer deposition (ALD) has been carried out. Through theoretical calculations, using the density functional theory, the first interaction stages of three titanium precursors of different chemical nature were evaluated, to understand the reaction mechanism involved in the growth of TiO₂, as well as evaluating what type of precursors show a more favorable growth, depending on their energy barriers, and by-products generated. From the results obtained it was shown that TDMAT is the most favorable precursor to grow TiO₂ on a hydroxylated carbon surface. From the theoretical results obtained, the TDMAT was used to evaluate the first stages of growth of TiO₂ by ALD. The results obtained by FTIR and XPS showed that the dispersed graphene substrates and those subjected to a photo-induction process showed the best growth of TiO₂ when exposed to 50 ALD cycles of TDMAT / Water. In addition, a system was designed, coupled, and evaluated that allows in situ analysis of the interaction of chemical precursors on the surface through infrared spectroscopy. The system was composed of a gas distributor, an isolated chamber, and an FTIR spectrometer.

Keywords: ALD, computational calculations, DFT, TiO₂, Graphene, nanohybrid.

Dedicatoria

Para todas los familiares, compañeros, profesores, y amigos que me han ayudado y apoyado a seguir creciendo constantemente.

Agradecimientos

Al Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada (CICESE), al Centro de Nanociencias y Nanotecnología (CNyN) por brindarme las instalaciones, equipos, material, clases y los medios necesarios para la realización de este trabajo de tesis.

A mis directores de tesis Hugo Alejandro Borbón Núñez y Jonathan Guerrero Sánchez, por aceptarme en su equipo de trabajo para desarrollar mi trabajo de tesis, así como brindarme su tiempo, atención, conocimiento y apoyo a lo largo de todo el transcurso del mismo.

A mis sinodales el Dr. David Alejandro Domínguez Vargas, y el Dr. Francisco Javier Carranza Chávez, por dar seguimiento al proyecto y brindarme sus valiosas retroalimentaciones.

A José Israel Páez por toda su orientación y apoyo al aprendizaje y desarrollo del manejo de la parte computacional

A mi familia, que simple y sencillamente les debo todo y sin ellos no habría conseguido nada ni habría llegado a ningún lado.

A los técnicos Israel Gradilla Martínez, Francisco Medina Ruiz, David Alejandro Domínguez Vargas y Aldo Rodríguez Guerrero, por auxiliarme en la caracterización y soporte técnico para el desarrollo de mi proyecto de tesis.

Al centro de supercomputo de la DGCTIC-UNAM por los recursos otorgados a través de los proyectos LANCAD-UNAM-DGTIC-051, LANCAD-UNAM-DGTIC-390 y LANCAD-UNAM-DGTIC-368.

A CONACYT por su apoyo económico a través de la beca. A los proyectos DGAPA-UNAM PAPIIT IN110018, IN113219, IN1032020 y IG200320, IN101019 y IA100920; A CONACYT por el apoyo parcial mediante los proyectos FORDECYT-CONACYT 272894; SENER-CONACyT-117373; Ciencia básica CONACYT A1-S-26789, A1-S-9070, A1-S-21084 y A1-S-21323.

Tabla de contenido

| | Página |
|--|-----------|
| Resumen en español..... | ii |
| Resumen en inglés..... | v |
| Dedicatorias..... | iv |
| Agradecimientos..... | v |
| Lista de figuras..... | ix |
| Lista de tablas..... | xiii |
| | |
| Capítulo 1. Introducción..... | 1 |
| 1.1 Antecedentes | 6 |
| 1.2 Justificación | 10 |
| 1.3 Hipótesis..... | 10 |
| 1.4 Objetivos | 10 |
| 1.4.1 Objetivo general..... | 10 |
| 1.4.2 Objetivos específicos..... | 10 |
| | |
| Capítulo 2. Marco Teórico | 12 |
| 2.1 Nanoestructuras..... | 12 |
| 2.2 Nanoestructuras de carbono | 14 |
| 2.2.1 Historia | 14 |
| 2.2.2 Nanoestructuras..... | 15 |
| 2.3 Nanoestructuras de óxidos metálicos..... | 21 |
| 2.4 Nanoestructuras híbridas..... | 23 |
| 2.4.1 Sistemas Orgánicos o inorgánico Dopados | 24 |
| 2.4.2 Sistemas Orgánico-inorgánicos o Híbridos..... | 24 |
| 2.5 Deposito por capa atómica | 26 |
| 2.6 Estudios procesos de superficie | 29 |
| 2.6.1 Espectroscopía de fotoelectrones emitidos..... | 30 |
| 2.6.2 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier | 32 |
| 2.6.3 Microscopio electrónico de barrido | 34 |
| 2.7 Cálculos teóricos | 36 |
| 2.7.1 Ecuación de Schrödinger | 36 |

| | | |
|---|--|-----------|
| 2.7.2 | Aproximación de Born-Oppenheimer | 37 |
| 2.7.3 | Principio Variacional..... | 38 |
| 2.7.4 | Aproximación de Hartree-Fock | 38 |
| 2.7.5 | Teoremas de Hohenberg-Kohn y densidad electrónica..... | 40 |
| 2.7.6 | Aproximación de gradiente generalizado | 41 |
| 2.7.7 | Pseudopotenciales | 42 |
| Capítulo 3. Metodología..... | | 43 |
| 3.1 | Cálculos teóricos | 43 |
| 3.1.1 | Optimización de estructuras | 43 |
| 3.1.2 | Evaluación del primer semiciclo ALD | 44 |
| 3.1.3 | Evaluación del segundo semiciclo ALD..... | 44 |
| 3.2 | Diseño para el acondicionamiento al espectrómetro de FTIR | 44 |
| 3.3 | Acondicionamiento al espectrómetro de FTIR..... | 45 |
| 3.4 | Parte experimental..... | 46 |
| 3.4.1 | sustrato de grafeno (GR) | 46 |
| 3.4.2 | Síntesis de nanohíbrido grafeno/ TiO ₂ por la técnica de depósito por capa atómica..... | 47 |
| 3.5 | Caracterización de grafeno y nanoestructura híbrida. | 48 |
| 3.5.1 | Microscopía electrónica de barrido | 48 |
| 3.5.2 | Espectroscopia de infrarrojo | 48 |
| 3.5.3 | Espectroscopia de fotoelectrones emitidos..... | 49 |
| Capítulo 4. Resultados y Discusión | | 50 |
| 4.1 | Cálculos teóricos utilizando la teoría del funcional de la densidad | 50 |
| 4.1.1 | Introducción al cálculo DFT | 50 |
| 4.1.2 | Creación de la súper red de grafeno hidroxilada | 52 |
| 4.1.3 | Creación y optimización de los precursores de titanio | 53 |
| 4.1.4 | Evaluación del primer semiciclo ALD | 54 |
| 4.1.5 | Evaluación del segundo semiciclo ALD (para una molécula de agua)..... | 58 |
| 4.1.6 | Evaluación del segundo semiciclo ALD (para dos moléculas de agua) | 63 |
| 4.1.7 | Evaluación del ciclo completo de ALD..... | 68 |
| 4.2 | Diseño y acondicionamiento al espectrómetro de FTIR | 70 |
| 4.2.1 | Funcionalidad del diseño..... | 71 |

| | | |
|---------------------------------------|--|-----------|
| 4.2.2 | Crecimiento y caracterización del ciclo ALD: | 73 |
| 4.3 | Preparación de sustrato para crecimiento de películas delgadas de TiO ₂ | 76 |
| 4.3.1 | Sustrato de grafeno (GR)..... | 76 |
| 4.4 | Crecimiento de TiO ₂ sobre grafeno por medio de la técnica ALD..... | 80 |
| 4.4.1 | Curva de calibración para el depósito de TiO ₂ | 80 |
| 4.4.2 | Caracterización de las películas delgadas: | 81 |
| 4.5 | Acondicionamiento al espectrómetro FTIR..... | 86 |
| Capítulo 5. Conclusiones | | 90 |
| Literatura citada | | 92 |
| Anexos | | 96 |

Lista de figuras

| Figura | | Página |
|--------|---|--------|
| 1 | Diferentes estructuras de formas alotrópicas de carbono. 1) Grafeno; 2) Grafito; 3) Diamante; 4) Fullerenos C_{60} ; 5) Nanotubo de carbono de pared simple; y 6) Nanocono..... | 15 |
| 2 | Representación esquemática de un ciclo ALD del proceso TMA/ H_2O | 27 |
| 3 | Diagrama del espectrómetro de fotoelectrones de rayos X. La fuente de rayos X incide sobre la muestra, penetra entre 1 y 10 nm y genera la salida de los electrones; luego, el detector recopila e identifica la energía de enlace de electrones que se traducirá y cuantifica cada elemento en porcentaje atómico..... | 31 |
| 4 | Esquema de un espectrofotómetro de FTIR | 33 |
| 5 | Diagrama esquemático del microscopio electrónico de barrido | 35 |
| 6 | Soporte de la cámara aislada impreso montado en el equipo <i>FTIR BRUKER TENSOR 27</i> | 46 |
| 7 | Representación mediante xcrsden de la celda unitaria de grafeno optimizada con una distancia interatómica de 1.426 Å | 52 |
| 8 | Celda de grafeno optimizada. a) celda 4x4 b) Celda 5x5 | 52 |
| 9 | a) Vista superior y lateral de la supercelda de GR 4x4 hidroxilada. b) Vista superior y lateral de la supercelda de GR 5x5 hidroxilada | 53 |
| 10 | Estructuras optimizada de las molécula precursoras de titanio: a) TDMAT, b) TIP, c) TTC | 53 |
| 11 | Mecanismo de reacción del TDMAT para el primer semiciclo ALD..... | 54 |
| 12 | Esquemas de la trayectoria de mínima energía de TDMAT para el primer semiciclo ALD..... | 55 |
| 13 | Mecanismo de reacción del TIP para el primer semiciclo ALD | 55 |
| 14 | Esquemas de la trayectoria de mínima energía de TIP para el primer semiciclo ALD. | 56 |
| 15 | Mecanismo de reacción del TTC para el primer semiciclo ALD..... | 56 |

| | | |
|----|---|----|
| 16 | Esquemas de la trayectoria de mínima energía de TTC para el primer semiciclo ALD..... | 57 |
| 17 | Esquemas comparativos de la trayectoria de mínima energía para el primer semiciclo ALD a) Trayectoria de seguida por las moléculas precursoras TDMAT, TIP y TTC al alcanzar sus respectivas barreras de energía y su posterior proceso de relajación. b) Trayectorias de mínima energía completas según cada paso (no. imagen) en la que ocurre para TDMAT, TIP y TTC..... | 58 |
| 18 | Mecanismo de reacción del TDMAT para el segundo semiciclo ALD (H ₂ O)..... | 59 |
| 19 | Esquemas de la trayectoria de mínima energía de TDMAT para el segundo semiciclo ALD con 1 molécula de agua..... | 59 |
| 20 | Mecanismo de reacción del TIP para el segundo semiciclo ALD (H ₂ O)..... | 60 |
| 21 | Esquemas de la trayectoria de mínima energía de TIP para el segundo semiciclo ALD con 1 molécula de agua. | 61 |
| 22 | Mecanismo de reacción del TTC para el segundo semiciclo ALD (H ₂ O)..... | 61 |
| 23 | Esquemas de la trayectoria de mínima energía de TTC para el segundo semiciclo ALD con 1 molécula de agua..... | 62 |
| 24 | Esquemas comparativos de la trayectoria de mínima energía para el ultimo semiciclo ALD con una molécula de agua. a) Trayectoria de seguida por las moléculas precursoras TDMAT, TIP y TTC al alcanzar sus respectivas barreras de energía y su posterior proceso de relajación. b) Trayectorias de mínima energía completas según cada paso (no. imagen) en la que ocurre para TDMAT, TIP y TTC. | 63 |
| 25 | Mecanismo de reacción del TDMAT para el segundo semiciclo ALD (2H ₂ O)..... | 63 |
| 26 | Esquemas de la trayectoria de mínima energía de TDMAT para el segundo semiciclo ALD con 2 molécula de agua..... | 64 |
| 27 | Mecanismo de reacción del TIP para el segundo semiciclo ALD (2H ₂ O)..... | 64 |
| 28 | Esquemas de la trayectoria de mínima energía de TIP para el segundo semiciclo ALD con 2 molécula de agua..... | 65 |
| 29 | Mecanismo de reacción del TTC para el segundo semiciclo ALD (2H ₂ O)..... | 65 |
| 30 | Esquemas de la trayectoria de mínima energía de TTC para el segundo semiciclo ALD con 2 molécula de agua..... | 66 |

| | | |
|----|---|----|
| 31 | Esquemas comparativos de la trayectoria de mínima energía para el ultimo semiciclo ALD con dos moléculas de agua. a) Trayectoria de seguida por las moléculas precursoras TDMAT, TIP y TTC al alcanzar sus respectivas barreras de energía y su posterior proceso de relajación. b) Trayectorias de mínima energía completas según cada paso (no. imagen) en la que ocurre para TDMAT, TIP y TTC..... | 68 |
| 32 | Temperaturas de depósito típico para el crecimiento de TiO ₂ por ALD para el TDMAT, TIP y TTC..... | 69 |
| 33 | Valores de las barreras energéticas de las trayectorias de mínima energía para el segundo semiciclo ALD con 1 y 2 moléculas de H ₂ O (*para el caso de 2 moléculas de H ₂ O del TTC no se tomó en cuenta el valor arrojado debido al desfase de trayectorias obtenidas)..... | 69 |
| 34 | Esquema sobre la naturaleza química de los precursores de titanio simulados y las especies secundarias que arrojan durante el crecimiento ALD..... | 70 |
| 35 | Diseño propuesto para el FTIR para las mediciones in situ IR..... | 71 |
| 36 | Juego de apertura de válvulas para llevar acabo el primer paso del ciclo ALD..... | 73 |
| 37 | Juego de apertura de válvulas para llevar acabo el paso 2a del ciclo ALD..... | 74 |
| 38 | Juego de apertura de válvulas para llevar acabo el paso 2b del ciclo ALD..... | 74 |
| 39 | Juego de apertura de válvulas para llevar acabo el tercer paso del ciclo ALD..... | 75 |
| 40 | Juego de apertura de válvulas para llevar acabo el paso 4a y 4b del ciclo ALD..... | 76 |
| 41 | Micrografías obtenidas mediante SEM del GR dispersado..... | 77 |
| 42 | Espectro de FTIR del GR dispersado..... | 78 |
| 43 | Espectros de FTIR del GR sin dispersar sometido a tratamiento de plasma (izquierda) y del GR dispersado sometido a tratamiento de plasma (derecha) | 78 |
| 44 | Espectro de FTIR del GR funcionalizado por fotoinducción | 79 |
| 45 | Curva de calibración en relación a la tasa de crecimiento (GPC por sus siglas en inglés) vs tiempo de pulso del precursor..... | 81 |
| 46 | micrografías obtenidas mediante SEM del GR dispersado expuesto a 50 ciclos ALD de TDMAT/H ₂ O..... | 82 |

| | | |
|----|---|----|
| 47 | Mapeo químico obtenido por EDS del GR dispersado expuesto a 50 ciclos ALD de TDMAT/H ₂ O..... | 83 |
| 48 | Espectros IR para los 4 depositos de TiO ₂ -GR crecidos por ALD. Espectros tomados por el equipo convencional FTIR. | 84 |
| 49 | Espectros XPS de TiO ₂ crecido durante 50 ciclos ALD de TDMAT/H ₂ O a partir de GR sin tratamiento ni dispersion (Sin Dis.), GR Dispersado (Dispers.), GR funcionalizado por plasma post-dispercion (Plasma), GR funcionalizado por fotoinducccion post-dispercion (Fotoind.). a) Espectro general, b) Espectro de alta resolución de Ti 2p, c) Espectro de alta resolución de C 1s, d) Espectro de alta resolución de O 1s | 85 |
| 50 | Sistema FTIR acondicionado para el crecimiento ALD y mediciones in situ a partir del diseño realizado. A): Línea, complementos y set de válvulas. B): Equipo "BRUKER TENSOR 27 FTIR". C): Camara desmontable. D): Equipo de computo del equipo | 87 |
| 51 | Espectros IR de las muestras de TiO ₂ -GR expuestos a 50 ciclos ALD de TDMAT/H ₂ O. Los espectros fueron tomados en el sistema acondicionado en medio vacio (~80mTorr) y temperatura de 80°C. a) Espectro de TiO ₂ -GR a partir de GR funcionalizado por plasma, b) Espectro de TiO ₂ -GR a partir de GR dispersado, c) Espectro de TiO ₂ -GR a partir de GR sin tratamiento, d) Espectro de TiO ₂ -GR a partir de GR funcionalizado por fotoinducccion-H ₂ O ₂ | 88 |
| 52 | Soporte de la cámara aislada compatible con el equipo "FTIR BRUKER TENSOR 27 spectroemer" diseñado e impreso en PLA..... | 96 |
| 53 | Esquema del proceso ocurrido en la cámara aislada dentro del equipo al llevar a cabo el crecimiento y caracterización en situ del ciclo ALD..... | 96 |
| 54 | Esquema del paso 0 ocurrido dentro de la cámara aislada (reactor) dentro del espectrómetro de FTIR | 97 |
| 55 | Esquema del paso 1 ocurrido dentro de la cámara aislada (reactor) dentro del espectrómetro de FTIR. | 97 |
| 56 | Esquema del paso 2 ocurrido dentro de la cámara aislada (reactor) dentro del espectrómetro de FTIR. | 98 |
| 57 | Esquema de la toma del primer espectro IR dentro de la cámara aislada (reactor) dentro del espectrómetro de FTIR..... | 98 |
| 58 | Esquema del paso 3 ocurrido dentro de la cámara aislada (reactor) dentro del espectrómetro de FTIR..... | 99 |

| | | |
|----|---|-----|
| 59 | Esquema del paso 4 ocurrido dentro de la cámara aislada (reactor) dentro del espectrómetro de FTIR..... | 99 |
| 60 | Esquema de la toma del segundo espectro IR dentro de la cámara aislada (reactor) dentro del espectrómetro de FTIR. | 100 |

Lista de tablas

| Tabla | | Página |
|-------|---|--------|
| 1 | Variación del parámetro de red vs la energía estructural final de la celda unitaria de grafeno donde el valor resaltado de color amarillo muestra el mejor valor obtenido. La optimización de la celda unitaria de grafeno se realizó con el resto de parámetros con los valores estándar recomendados..... | 50 |
| 2 | Datos de la curva de calibración del depósito de TiO ₂ en Si (001) en función del espesor y tasa de crecimiento en función del número y tiempo de los pulsos del precursor de titanio (TDMAT) en 200 ciclos ALD | 80 |
| 3 | Porcentaje atómico por elemento para las muestras a) TiO ₂ -GR funcionalizado por fotoinducción, b) TiO ₂ -GR funcionalizado por plasma, c) TiO ₂ -GR dispersado, d) TiO ₂ -GR sin dispersar (sin tratamientos) | 86 |

Capítulo 1. Introducción

La nanotecnología es un conjunto de métodos y técnicas para el tratamiento de la materia a escala nanométrica, destinada a la obtención de materiales con nuevas funcionalidades y características mejoradas. Entre los diversos materiales, las nanopartículas (NP) desempeñan un papel especial en una amplia gama de aplicaciones y, en particular, hay un gran número de estudios relacionados con nanopartículas de dióxido de titanio (TiO_2) y nanoestructuras de carbono (grafito, grafeno, nanotubos de carbono y nanoplatelets), así como en la búsqueda de la combinación de estos materiales para la mejora potencial de sus propiedades (Lusvardi et al., 2017).

Otro concepto de nanotecnología se refiere a las tecnologías que se ocupan tanto de nanopartículas como de nanoestructuras, enfatizado en la caracterización, fabricación y manipulación de nanoestructuras o nanomateriales; donde los materiales nanoestructurados son aquellos con al menos una dimensión que cae en una escala nanométrica. Según la dimensión de sus elementos estructurales, los materiales nanoestructurados se pueden clasificar en dimensiones cero (tales como, nanopuntos cuánticos), unidimensionales (tales como, nanotubos, nanocables), bidimensionales (tales como, grafeno, películas delgadas) y nanomateriales tridimensionales (tales como, nanocompuestos) (Pathakoti et al., 2017).

Una nanoestructura tiene un tamaño intermedio entre una nanodimensión y una microdimensión que se puede desarrollar en varias formas, donde se ven básicamente en forma de películas por capas (lamelares), grupos atómicos y estructuras de alambre. Existen muchas tecnologías para fabricar nanoestructuras y nanomateriales. Además, las propiedades de los materiales nanoestructurados dependen completamente del tamaño y la naturaleza de su microestructura. Los componentes básicos de los materiales nanoestructurados son básicamente NP, que son de la forma más simple; sin embargo, en el caso de los nanocompuestos o nanohíbridos estos están hechos de estructuras elementales más complicadas (L. H. Liu et al., 2012).

El campo de los materiales híbridos funcionales es una de las áreas de investigación más prometedoras y emergentes en química de materiales. Los materiales híbridos a nanoescala se pueden definir ampliamente como materiales sintéticos con componentes orgánicos e inorgánicos que están unidos por enlaces no covalentes o enlaces covalentes a escala nanométrica (L. H. Liu et al., 2012). Las ilimitadas combinaciones posibles de las distintas propiedades de los componentes inorgánicos, orgánicos

o incluso bioactivos en un solo material, en dimensiones nanométricas, ha atraído una atención considerable. Este enfoque brinda la oportunidad de crear una gran cantidad de materiales novedosos y avanzados con estructuras bien controladas y múltiples funciones. Las propiedades únicas de los nanomateriales híbridos avanzados pueden ser ventajosas para muchos campos, como materiales ópticos y electrónicos, biomateriales, catálisis, detección, recubrimiento y almacenamiento de energía(Pathakoti et al., 2017).

En nuestro caso en particular se llevará a cabo la fabricación de un nanohibrido de un material orgánico, carbono en su forma alotrópica de grafeno, y un material inorgánico, el TiO_2 . El caso particular del uso de carbono en el nanohibrido es debido a su capacidad de presentar una amplia gama de formas alotrópicas, como lo son grafito, grafeno, nanotubos de carbono, fullerenos, nanoplatelets, entre algunos otros. En el presente trabajo nos centraremos en la forma alotrópica de grafeno, el cual es un material nanométrico bidimensional que consiste en una sola monocapa independiente de grafito, conformada por una capa de átomos de carbono fuertemente unidos mediante enlaces con hibridación sp^2 en una superficie uniforme y una estructura de configuración atómica hexagonal. El grafeno se puede sintetizar a partir de grafito a un muy bajo costo(Anwar et al., 2016).

En cuanto a propiedades se refiere el grafeno (GR) es elástico y flexible, y presenta una gran conductividad térmica y eléctrica, lo que le permite disipar el calor y soportar intensas corrientes eléctricas sin calentarse. Es prácticamente transparente, hidrófugo y es tan denso que ni siquiera el gas helio puede atravesarlo; esta gran variedad de propiedades eleva su potencial de aplicaciones en diversas áreas, así como componente de nanodispositivos a un futuro cercano(Ferrari et al., 2015).

Por otro lado, el material inorgánico que conformara junto al grafeno nuestro nanocompuesto es un óxido metálico, ya que este tipo de materiales presentan una gran diversidad de propiedades, siendo de esta manera los más utilizados en la formación de nanocompuestos híbridos, de los cuales nos centraremos en nanopartículas de TiO_2 . Las NP de TiO_2 son un polvo blanco fino que han mostrado un gran interés en los últimos años, debido a sus características. Este polvo blanco, regularmente está compuesto de nanocristales de alta superficie, los cuales exhiben propiedades magnéticas y antibacterianas únicas que lo hacen ideal para su uso en una amplia gama de dominios(Haider et al., 2017).

Las nanopartículas de TiO_2 son de los nanomateriales más producidos, junto con las nanopartículas de SiO_2 y las nanopartículas de ZnO . El tamaño del mercado mundial de dióxido de titanio se valoró en USD 15,760 millones en 2018 y se espera que sea testigo de una tasa compuesta anual del 8,7% entre 2019 y

2025. Las NP de TiO_2 han sido estudiadas y sintetizadas desde el siglo XX debido a que están involucradas en la producción a gran escala gracias a su variedad de aplicaciones dentro de las diferentes industrias (Haider et al., 2017). Estas NP son utilizadas en productos diarios como protectores solares, pinturas, cremas dentales, entre otros. En cuanto al enfoque de procesos complejos las NP de TiO_2 son utilizadas en dispositivos como purificación del aire, diodos emisores de luz y celdas solares, como fotocatalizador, para descomponer compuestos orgánicos en aguas residuales, etc (Lusvardi et al., 2017).

De forma particular, el nanocompuesto híbrido de TiO_2 /grafeno, constituye un nuevo grupo de nanomateriales cuyo rendimiento se prueba con mayor frecuencia en condiciones de laboratorio gracias a sus propiedades mejoradas y su alto potencial de aplicaciones (Kusiak-Nejman & Morawski, 2019). En cuanto al nanocompuesto carbono- TiO_2 es un material muy atractivo para la fabricación de compuestos inorgánicos con matrices de GR gracias a su propiedad electrónica única, alta transparencia, estructura flexible, y gran área superficial específica teórica. Dentro de las mejoras, la alta superficie hace que el GR sea beneficioso para mejorar el contacto interfacial en el compuesto; así mismo la nanoestructura inorgánica TiO_2 dopada puede evitar la re-agregación de las láminas exfoliadas de GR, permaneciendo el rendimiento de GR (X. Liu et al., 2015). Además, los compuestos de TiO_2 -carbono también pueden mostrar una buena actividad fotocatalítica bajo luz UV. Por lo tanto, en comparación con los materiales puros. Debido al mejoramiento de las propiedades presentadas en los materiales híbridos, en comparación con sus materiales individuales, y a los resultados favorables reportados en la literatura, los materiales compuestos basados en GR exhiben actividades mejoradas debido al efecto sinérgico de los componentes de GR y TiO_2 (Yu et al., 2017). Existen una gran cantidad de técnicas por las cuales se pueden realizar este tipo de materiales híbridos. Algunos de los métodos de fabricación típicos para el nanohíbrido TiO_2 -GR son el método hidrotérmico, el método de solventes, el método de autoensamblaje, el método de electrospinning y el depósito por capa atómica (ALD, por sus siglas en inglés); nos enfocaremos en este último por los beneficios que ofrece para su estudio.

La técnica de depósito por capa atómica permite el depósito de películas delgadas basada en el uso secuencial de un proceso químico de fase gaseosa. ALD, debido a su control de crecimiento a escalas atómicas, es un proceso clave en la fabricación de diversos dispositivos, y forma parte del conjunto de herramientas disponibles para la síntesis de nanomateriales (Tiznado et al., 2014).

ALD es una técnica versátil que se puede utilizar para recubrir y funcionalizar superficies con componentes individuales o múltiples. La principal ventaja de ALD, debido a su naturaleza autolimitante, es su capacidad para controlar el espesor del recubrimiento hasta el nivel atómico en función del número

de ciclos de ALD. La técnica ALD tiene la característica de contar con tasas de crecimiento del orden de Angstroms (Å)(Palmstrom et al., 2015). El fundamento de la técnica ALD se basa en dos semi-ciclos. El primero de ellos es la adsorción química autolimitada del precursor que contiene el metal o no metal que se desea crecer, donde la superficie a recubrir está expuesta el tiempo suficiente para ser saturada. El exceso de precursor (en la fase gaseosa) es purgado de la cámara de depósito por medio de un gas inerte. La segunda mitad del ciclo ALD se complementa exponiendo la superficie saturada con el primer precursor al agente reactivo, el cual generará el producto deseado, y finalmente, exceso de gas reactivo, y los subproductos de reacción generados son expulsados utilizando un gas inerte como gas de arrastre(Tiznado et al., 2014).

En la última década, la técnica ALD ha mostrado un incremento considerable en el número de publicaciones generadas con un crecimiento casi exponencial. Es por ello que estudiar los fenómenos y comportamientos dentro de los procesos en ALD se ha vuelto una ardua tarea de suma importancia para poder comprender y mejorar los procesos dentro de la técnica(Sønsteby et al., 2020).

Un inconveniente de esta técnica es el costo de los precursores químicos, por lo que siempre se busca la manera de optimizar el uso de los mismos durante el proceso de crecimiento, siendo este uno de los diferentes enfoques que se buscarán en el presente trabajo, al realizar un estudio del crecimiento de películas de TiO_2 crecidas sobre un sustrato de grafeno, y evaluar la factibilidad de los mismos variando la naturaleza química del precursor de titanio utilizado para cada película sintetizada. Para realizar esta variación nos centramos en los 3 precursores más utilizados para el crecimiento de películas de TiO_2 , los cuales son:

- Tetrakis (dimetilamino) titanio: $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_4\text{Ti}$; (TDMAT)
- Tetracloruro de Titanio: (TiCl_4)
- Isopropóxido de Titanio: $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$ (TIP)

De esta manera se realizará el estudio del efecto que tiene cada uno de los precursores utilizados durante el proceso de nucleación y crecimiento de las películas de TiO_2 según la naturaleza química que poseen cada uno de estos precursores.

La alta precisión que otorga la técnica ALD, así como un control de crecimiento de película a escala atómica, colocan al ALD como el método ideal para estudiar los procesos de nucleación y primeras etapas de crecimiento de nuestro nanocompuesto híbrido TiO_2 /grafeno. Así mismo, la naturaleza autolimitante de los procesos de quimisorción de los precursores con la superficie durante el crecimiento cíclico de la película nos permite modelar dicho proceso mediante un estudio teórico utilizando la teoría del funcional de la densidad (DFT, por sus siglas en inglés), esto con el fin de desarrollar una propuesta de la química involucrada en las reacciones ocurridas en el proceso ALD durante las primeras etapas de crecimiento de TiO_2 sobre grafeno para cada película crecida (Sønsteby et al., 2020).

Para una mayor comprensión de los procesos involucrados en un crecimiento por medio de ALD se deben considerar varios factores, como son los tiempos de exposición y los tiempos de purga de ambos precursores, el impedimento estérico entre ligandos, la disponibilidad de sitios de adsorción y la interacción no covalente entre especies. La capacidad de contabilizar con precisión todos estos efectos podría optimizar los procesos ALD. Por lo tanto, para investigar los mecanismos de depósito de TiO_2 a nivel atómico, los modelos teóricos son una pieza clave (Paez-Ornelas et al., 2021).

En este trabajo, hemos utilizado cálculos de la teoría funcional de la densidad para determinar un mecanismo de reacción entre una superficie de grafeno funcionalizada con grupos OH, y los tres principales precursores de Titanio mencionados anteriormente (TDMAT, TIP, TiCl_4), utilizando vapor de agua como gas oxidante. Las reacciones fueron analizadas evaluando el intercambio de ligandos autopropagantes para explicar el proceso ALD.

DFT es un procedimiento variacional alternativo a la solución de la ecuación de Schrödinger, donde el funcional de la energía electrónica es minimizado con respecto a la densidad electrónica, por lo que sus ecuaciones son mucho más simples de resolver, lo que permiten tratar sistemas más grandes y calcular más propiedades a diferencia de otros métodos (Barbonetti et al., 2010). Por lo general es posible llegar a hacer simulaciones con unos pocos miles de átomos. Esto ha causado que esta teoría haya ido en incremento, ya que cada día se observa más su uso y es evidente en el número de publicaciones que se han generado año con año utilizando esta teoría, debido a las facilidades que brinda (Jazmin et al., 2012).

Una de las principales claves para el progreso científico y tecnológico en los últimos años es la comprensión y el control de las propiedades de la materia a escala de átomos y moléculas individuales, por lo que las teorías de la estructura electrónica de la materia se han convertido en una herramienta muy

útil, ya que las energías calculadas teóricamente se utilizan para determinar la energía de las reacciones de los diferentes modelos a escala molecular(Zydor & Elliott, 2011).

Actualmente la teoría funcional de la densidad de los primeros principios es una herramienta poderosa para comprender la química involucrada en las primeras etapas del proceso ALD de TiO_2 ; por lo que en la investigación llevada a cabo se utilizan cálculos DFT para ayudar a desarrollar una propuesta a los mecanismos de reacción involucrada en las primeras etapas de crecimiento dentro del proceso ALD de TiO_2 sobre grafeno para los diferentes precursores de Ti utilizados; en donde de manera consistente se relacionaran los datos experimentales obtenidos así como los resultados que se obtuvieron por este medio(Ali & Hashim, 2015).

Los datos experimentales se obtendrán de la caracterización fisicoquímica de recubrimientos generados por ALD. Así mismo se llevará a cabo el diseño y posterior modificación de un equipo BRUKER TENSOR 27 FTIR para poder realizar mediciones in situ durante las primeras etapas de crecimiento de las películas de TiO_2 sobre grafeno y de esta manera conocer las especies involucradas en los procesos de interacción de los precursores con la superficie. De esta manera se hará una comparación de los resultados teórico-experimentales de los procesos de nucleación y crecimiento del material nanohibrido de manera completando esto de suma importancia, ya que este tipo de procesos tienen muy pocos estudios reportados debido a la complejidad que conlleva realizar mediciones e investigaciones a esta escala, resaltando así el trabajo presente.

1.1 Antecedentes

Uno de los procesos de mayor interés a estudiar es el de los nanomateriales híbridos. Actualmente se han publicado de forma intensiva un gran número de artículos científicos relacionados con la síntesis, caracterización y aplicación de un nuevo tipo de nanocompuestos híbridos, específicamente de dióxido de titanio y grafeno. Este repunte se debe principalmente a los diversos estudios sobre el acoplamiento de TiO_2 con materiales de carbono, y a las propiedades presentadas por dichas estructuras, las cuales incluyen presencia de estados de energía adicionales como resultado de la hibridación de carbono en la red de titanio, mayor número de sitios activos en la superficie modificada, así como formación de vacantes de oxígeno y especies de Ti^{3+} , las cuales contribuyen a un aumento significativo de la actividad fotocatalítica, entre algunas otras(L. H. Liu et al., 2012).

En 2017, Iaoqing Yu *et. al.* discutieron el rendimiento de las nanoestructuras de TiO₂ puro, así como también explicó el mecanismo involucrado en la mejora de las propiedades al generar el nanohibrido TiO₂-GR. Se mostraron las aplicaciones del nanohibrido TiO₂-GR en diferentes tecnologías energéticas, como baterías de iones de litio, reacción fotocatalítica, supercondensador, celdas solares y sensores de gas, dentro de las cuales se logró obtener nuevos materiales de alto rendimiento con propiedades únicas y aplicaciones potenciales en tecnologías energéticas emergentes.

Además, se ha observado que el proceso de fabricación de las nanoestructuras híbridas de TiO₂-GR influye de forma directa en las propiedades de la nanoestructura. En este sentido, el contar con técnicas de síntesis que permitan un acoplamiento a nivel atómico de ambas estructuras permitirá potenciar la unión de la heteroestructura. Una técnica que permite dicho control, debido a su principio de crecimiento, es la técnica de ALD.

A pesar del crecimiento exponencial del uso de la técnica de ALD para el desarrollo de nanoestructuras, la mayoría de los mecanismos que conlleva el crecimiento de las películas obtenidas por esta técnica a menudo se simplifican en exceso o no se comprenden completamente. Esto se debe a la complejidad que involucra la química que rige cada semi-ciclo del crecimiento ALD a escala molecular. Estudiar los fenómenos e interacciones que se llevan a cabo dentro del proceso de crecimiento por ALD se ha vuelto una ardua tarea de suma importancia para poder comprender y mejorar los procesos dentro de la técnica. En este sentido, Henrik H. Sønsteby *et al.* (2020), destacan algunas de las principales fuentes de variación y errores de reproducibilidad, así como conceptos erróneos comúnmente cometidos durante la implementación de la técnica ALD, esto con el fin de proporcionar conocimientos útiles para desarrollar y documentar los procesos por ALD para un mejor control y reproducibilidad de la técnica. Una de las mayores debilidades es el desconocimiento de las diferentes reacciones químicas y físicas que ocurren durante el proceso de crecimiento de los depósitos, la cual permite llevar a cabo un control más preciso del proceso de crecimiento en las primeras etapas, así como mejorar diversos aspectos dentro del proceso y así hacerlo más eficaz y certero [2]. En ese sentido, el uso de cálculos teóricos que involucran dichas interacciones permiten comprender los mecanismos de reacción e interacción a nivel atómico producido en las primeras etapas del crecimiento por ALD [3].

En 2020, Guerrero Sanchez *et. al.* realizó el estudio de las etapas iniciales de la formación de ZnO en una superficie de nanotubos de carbono por la técnica ALD; donde, por medio de simulación computacional, utilizando DFT, se observó el proceso de adsorción de dietilzinc (DEZ) en nanotubos de carbono funcionalizados con grupos hidroxilo. Los resultados obtenidos ayudaron a predecir la química

que rige este proceso, demostrando que para llegar al estado estructural final del medio ciclo ALD, el cual es conocido, primero se tiene que pasar por reacciones e interacciones intermedias. En estas interacciones se detectó que las fuerzas de atracción juegan un papel fundamental para las reacciones de intercambio de ligando que ocurren a lo largo del subproceso; cabe destacar que las reacciones encontradas no habían sido detectadas durante el crecimiento de este tipo de películas por la técnica ALD; aportando así al conocimiento del mecanismo de reacción que se lleva a cabo, el cual puede jugar un papel muy importante para poder comprender lo ocurrido durante cada proceso y proponer una posible optimización de parámetros del proceso de crecimiento de las películas.

En seguimiento a dicho estudio, se evaluó el efecto del grupo funcional anclado a la superficie de carbono en la interacción de los precursores. Utilizando DFT se determinó el mecanismo de reacción involucrado en el ciclo completo entre una superficie de grafeno funcionalizada con grupos carboxilo (COOH) y los precursores de DEZ y agua, evaluando el intercambio de ligandos autopropagantes para explicar el proceso ALD. En este sentido, se encontró que la interacción del DEZ con la superficie de COOH se basaba en el intercambio de ligandos entre un grupo etilo y el grupo OH para formar mono-etilcinc (MEZ) quimisorbido. Se observó una disminución considerable de la barrera de energía necesaria para generar la interacción en comparación con el grupo hidroxilo. En segunda etapa del ciclo ALD, se observó el efecto que tiene la saturación de las moléculas de agua reducir la energía de reacción para formar ZnO sobre la superficie de carbono [4]. De esta manera, se logró determinar la importancia de realiza estudios por medio de primeros principios que permitan comprender los mecanismos de reacción involucradas en el crecimiento de películas delgas y la influencia de la naturaleza de los precursores y la superficie utilizada para llevar a cabo el crecimiento por ALD.

Por otra parte, es importante poder corroborar los resultados obtenidos por medio de los estudios teóricos. En este sentido, para lograr estudiar las posibles rutas de reacción involucradas en el crecimiento de películas por ALD se ha implementado el uso de técnicas espectroscópicas de alta resolución, como pueden ser la espectroscopia de fotoelectrones emitidos (XPS, por sus siglas en inglés) o la espectroscopia de infrarrojo (FTIR, por sus siglas en inglés). Ambas técnicas espectroscópicas permiten monitorear las especies resultantes durante cada proceso del ciclo de crecimiento ALD, y así, proponer un posible mecanismo de reacción involucrados. En el caso de la espectroscopia FTIR in situ se ha reportado el crecimiento de películas delgadas de TiO_2 , haciendo uso del Isopropóxido de Titanio (Bernal Ramos et al., 2013), Guylhaine Clavel, Et al. (2013); utilizando FTIR in situ investigaron el mecanismo de reacción responsable del depósito de TiO_2 durante dos procesos diferentes, libres de grupos hidroxilo. El estudio se centró en los mecanismos de reacción de superficie inicial del crecimiento de la película delgada de TiO_2

por reacción de un alcóxido de titanio con un ácido carboxílico o con ozono como fuente de oxígeno. A partir de las especies encontradas durante la caracterización del crecimiento de la película de TiO_2 se propuso un mecanismo de reacción para cada película crecida con sus respectivas agentes oxidantes, probando de esta manera que utilizar el FTIR in situ es una herramienta muy importante para realizar el estudio de las reacciones involucradas durante las primeras etapas de crecimiento por ALD.

Una vez mostradas dos de las herramientas más eficientes que nos sirven para llevar a cabo el estudio del crecimiento de películas híbridas crecidas por ALD, podemos determinar que al combinar ambas herramientas se tendrá un estudio mucho más completo y concreto sobre el material investigado.

Un ejemplo de ello es en el trabajo de *Ke W, Liu Y, Wang X, et al.* Donde se realizó el estudio teórico-experimental del proceso ALD inicial de películas de óxido de titanio sobre un material mesoporoso de sílice con la finalidad de comprender mejor su mecanismo a nivel molecular. Los autores realizaron una serie de caracterizaciones en las etapas iniciales durante el crecimiento de la película delgada para observar el comportamiento de los mecanismos de reacción, donde posteriormente complementaron con un estudio teórico por medio de cálculos DFT. Sus resultados de la parte experimental mostraron que las mediciones de adsorción-desorción indicaron que las películas crecen capa por capa, pero inicialmente exhiben densidades demasiado bajas. Los datos que obtuvieron mediante microscopía electrónica, difracción de rayos X, UV/visible y espectroscopía de absorción de rayos X, mostraron la naturaleza de crecimiento amorfo de las primeras monocapas, mientras que los resultados mediante EXAFS mostraron un crecimiento inicial con la formación de Ti tetraédrico sobre la superficie de Si-OH con enlaces Ti-O inusualmente largos. Una vez obtenidos estos resultados realizaron la simulación por cálculos computacionales por medio de DFT, los cuales mostraron las diferentes energías en el proceso de crecimiento que ayudaron a comprender las estructuras adoptadas durante dicho proceso, así como características adicionales, incluyendo la variación de la banda prohibida de la película durante el crecimiento de la misma. De esta manera se demostró que los resultados experimentales obtenidos sirvieron para confirmar los resultados por la parte teórica. Complementándose mutuamente ambos resultados lograron una comprensión más completa y de esta manera generar una propuesta para el mecanismo de reacción que explico el comportamiento del crecimiento de la película delgada de TiO_2 sobre sustratos de sílice mesoporoso.

1.2 Justificación

Estudiar los fenómenos y comportamientos dentro de los procesos en ALD se ha vuelto una ardua tarea de suma importancia para poder comprender y mejorar los procesos ocurridos dentro de la técnica, y de esta manera lograr optimizarla.

1.3 Hipótesis

Los procesos de nucleación de TiO_2 sobre sustratos de carbono se verán afectados por la naturaleza química de los precursores

1.4 Objetivos

1.4.1 Objetivo general

Determinar los procesos de nucleación y crecimiento de películas delgadas de TiO_2 sobre sustratos de carbono utilizando precursores de titanio con diferente naturaleza química, por medio de un estudio teórico-experimental.

1.4.2 Objetivos específicos

- Realizar un modelado teórico computacional sobre los procesos de adsorción de moléculas precursoras de titanio sobre una superficie de grafeno hidroxilada.
- Determinar las trayectorias de mínima energía involucradas en el crecimiento de TiO_2 sobre una superficie de carbono.

- Realizar un diseño y acondicionamiento al espectrómetro FTIR para realizar una evaluación in situ del proceso de crecimiento ALD.
- Definir los parámetros de depósito de las películas de TiO_2 mediante la técnica ALD.
- Realizar una caracterización química de las estructuras sintetizadas utilizando las técnicas espectroscópicas de infrarrojo y fotoelectrones emitidos (FTIR y XPS).

Capítulo 2. Marco Teórico

2.1 Nanoestructuras

Las nanopartículas están siendo estudiadas extensivamente, debido a las propiedades, tanto físicas, químicas o térmicas que están presentando a esas dimensiones, lo cual las hace atractivas para su aplicación en muchas áreas tecnológicas y científicas, entre ellas la biología, ingeniería, medicina entre otras. El avance en el control de sintetizar partículas a dimensiones nanométricas ha generado el desarrollo de materiales nanoestructurados para dar aplicaciones a sus diversas propiedades. La fabricación de estos materiales consiste en mezclar nanopartículas con sustratos o matrices como lo son los polímeros, cerámicos, metales, vidrio, etc., de tal manera que se transfieran las propiedades de las nanopartículas a los sustratos y los materiales resultantes obtengan mejoras en su resistencia mecánica, conductividad eléctrica, actividad antibacteriana, etc (Mendoza & Rodríguez-López, 2007).

En la actualidad, el desarrollo de materiales nanoestructurados es un área de la ciencia que se encuentra en continuo desarrollo con el fin de perfeccionar, afinar y descubrir técnicas experimentales que permitan controlar de forma adecuada su morfología y propiedades (Mendoza & Rodríguez-López, 2007). Para generar materiales nanoestructurados se distinguen dos tipos de enfoques:

- 1) Top-down o de arriba-abajo: enfoque que desarrolla las nanoestructuras “grabando” un patrón sobre un bloque de material.
- 2) Bottom-up o de abajo-arriba: enfoque en el que los materiales nanoestructurados se producen a partir de “ensamblaje” de átomos o moléculas.

En el enfoque top-down se inicia con una pieza grande de material, y a través de grabado o molienda, se obtiene de ella una nanoestructura mediante la remoción del material; esto puede hacerse mediante técnicas de alta precisión, como son las litográficas, utilizadas para producir circuitos en microprocesadores. Así mismo, las técnicas top-down ofrecen confiabilidad, y permiten obtener dispositivos bastante complejos, sin embargo, tienen la desventaja de requerir mucha energía, son costosas y ocupan procesos muy complejos. Por otra parte, las técnicas bottom-up se refieren a la construcción de estructuras átomo por átomo o molécula por molécula, mismas que, para una mejor revisión podemos separar en tres partes (Mendoza & Rodríguez-López, 2007):

- a) Síntesis química: Métodos para producir materias primas como moléculas o partículas, que se puedan utilizar directamente como productos o bien, para fabricar materiales más avanzados o complejos.

- b) Autoensamble: Técnicas en la que, los átomos o moléculas se ordenan a sí mismas dentro de nanoestructuras mediante interacciones físicas y/o químicas entre las unidades básicas. Su uso en la industria es relativamente nuevo, produce pocos desperdicios y utiliza poca energía. Pero, hasta hoy, a través de esta técnica solo se pueden crear sistemas muy simples y rudimentarios, y para mejorarlos es necesario perfeccionar los conocimientos en procesos termodinámicos y cinéticos a nivel nanométrico.

- c) Ensamble posicional: Los átomos, moléculas o sus agregados son manipulados deliberadamente y posicionados uno por uno. Este método es extremadamente laborioso y por lo mismo se usa más investigación que en proceso de la industrial(Mendoza & Rodríguez-López, 2007).

En los últimos años, los nanocompuestos han emergido como un nuevo tipo de materiales, atrayendo un gran interés en su investigación y desarrollo(MURGUIA, 2008).

Los materiales nanocompuestos han revolucionado las propiedades de los materiales compuestos ya que, por medio de ellos, es posible materializar el aprovechamiento de las propiedades de las nanopartículas y nanoestructuras. Los nanocompuestos, son materiales que consisten en la mezcla de nanopartículas o nanoestructuras con sustratos o matrices que comprenden la mayor composición de estos nanocompuestos como: cerámicos, metales, vidrio y polímeros, entre otros.

Existen muchos materiales potenciales para la fabricación de este tipo de estructuras, donde el carbono resalta como un material que ofrece facilitar y potenciar este tipo de estructuras por la gran cantidad de formas que puede adquirir y con ello la gran gama de propiedades y características que ofrece para la construcción de nanocompuestos(Dávila et al., 2011).

2.2 Nanoestructuras de carbono

2.2.1 Historia

El carbón ha sido un material ampliamente relacionado con el hombre desde sus inicios y a lo largo de la historia, pero a medida que se dispuso de instrumentación analítica cada vez más potente y fiable, el carbón fue clasificado en diferentes formas alotrópicas. Sin embargo, la verdadera revolución de la química del carbono ha tenido lugar en el último cuarto del siglo pasado, siendo en 1983, cuando se realizó la fabricación de nanodiamantes, no obstante, la investigación de las formas alotrópicas de carbono detonó con el descubrimiento de las moléculas de los fullerenos en 1985 mediante la descarga en un arco eléctrico formado entre dos electrodos de carbono en la atmósfera de un gas noble.

En 1992 se descubrió la presencia de estructuras esféricas concéntricas de carbono, llamadas “nanocebellas de carbono” (CNDs) al observar a los fullerenos y al microscopio electrónico, y forma simultánea en 1993 Bethune et al. describieron por primera vez los “nanotubos de carbono de pared simple” (SWCNTs) al adicionar algunos elementos metálicos como catalizadores en el experimento de arco eléctrico con electrodos de carbono.

En 1999 el grupo de Iijima, mediante la ablación de grafito, utilizando un láser de CO₂, sintetizaron los materiales nanoestructurados cónicos de carbono denominados “nanoconos” y “nanocuernos”, que pueden considerarse estructuras intermedias entre una lámina de grafeno y un fullereno.

A pesar de que el grafeno fue previamente descrito como “láminas de grafito”, “láminas de carbono” u “hojas de carbono” y de que se conocía su producción cuando se escribe con un lápiz de grafito en una hoja de papel, no fue hasta el año 2004, que fueron aislados y estudiados por primera vez. Se trata de una estructura en la que los átomos de carbono forman un panel plano hexagonal, de un átomo de espesor, el cual es considerado la forma base de las demás estructuras de carbono. Si se sitúan muchos paneles uno sobre otro se obtiene el grafito, si se enrolla una porción de las láminas en forma de esfera (balón de fútbol) se llega a la estructura de los fullerenos, y si el panel plano se enrolla formando un tubo se llega a la estructura de los nanotubos de carbono, aunque, cabe destacar que éstas no son las rutas sintéticas. A partir de cada uno de estos descubrimientos el desarrollo de la nanoquímica del carbono ha crecido de forma exponencial, especialmente en los primeros compases del siglo XXI (Valc et al., 2010).

2.2.2 Nanoestructuras

Los nanomateriales de carbono son una de las familias más importantes dentro de los materiales nanométricos. Los principales nanoestructuras dentro de esta familia son los fullerenos, los nanotubos y el grafeno, cuya composición es exactamente la misma (átomos de carbono), pero difieren en apariencia y características(Munir, 2018).

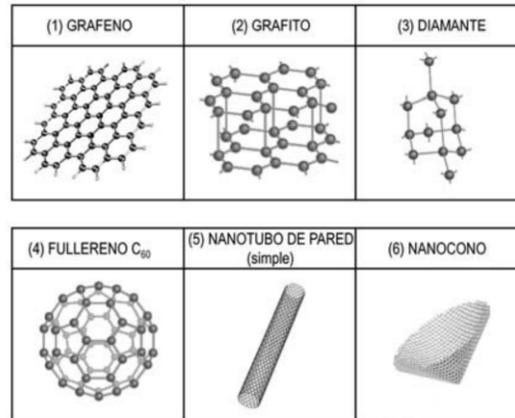


Figura 1. Diferentes estructuras de formas alotrópicas de carbono. 1) Grafeno; 2) Grafito; 3) Diamante; 4) Fullerenos C₆₀; 5) Nanotubo de carbono de pared simple; y 6) Nanocono(Munir, 2018).

Estas nanoestructuras pueden clasificarse por las dimensionalidades de las estructuras, que están relacionadas con las dimensiones del confinamiento cuántico y, por ende, con las aplicaciones nanoelectrónicas. Se distinguen cuatro tipos de nanoestructuras de carbono:

- 1) Estructuras de cero dimensiones (0D), como los fullerenos y cúmulos de diamantes.
- 2) Estructuras de una dimensión (1D), como los nanotubos de carbono.
- 3) Estructuras de dos dimensiones (2D), como el grafeno.
- 4) Estructuras de tres dimensiones (3D), como los diamantes.

Otras formas nanométricas de carbono que podemos encontrar son nanohilos, nanofibras, materiales mesoporosos de carbono, etc. Los materiales de carbono se han utilizado frecuentemente en electroquímica debido a que poseen una baja corriente residual, una superficie fácilmente renovable y un amplio rango de potencial de trabajo. Estos materiales además presentan un gran sobrepotencial de reducción del O_2 y una elevada densidad de defectos en los bordes(Araque Caballero, 2015).

A continuación, se van a describir sucintamente las nanoestructuras de carbono más relevantes enfatizando sus características estructurales diferenciales, así como sus propiedades(Munir, 2018).

2.2.2.1 Fullerenos

La nanoestructura “buckminster fullerene- C_{60} ” o fullereno se refiere a una molécula orgánica de 60 átomos de carbono formando una esfera de ~ 1 nm de diámetro con 12 pentágonos (P) y 20 hexágonos (H) distribuidos simétricamente. La curvatura respecto al grafeno se la confiere la presencia de pentágonos. El descubrimiento de esta estructura realizado por Kroto a Smalley y Curl marco el inicio de la Nanoquímica del carbono.

El método más usual de producir fullerenos consiste en establecer una alta diferencia de potencial entre dos electrodos próximos de grafito en una atmósfera inerte. El plasma de carbono entre los electrodos forma un residuo al enfriarse, de donde se aíslan los fullerenos.

Los electrones en los anillos hexagonales no se deslocalizan por toda la molécula. Por ello, la reactividad química de los mismos no es notable. La formación de derivados de los fullerenos al enlazar covalentemente grupos activos en su superficie cambia esta tendencia a la inercia química. Así pues, los fullerenos son estables, pero no totalmente inertes. Los átomos de carbono con hibridación sp^2 , que se encuentran a su nivel energético más bajo en el grafeno, deben doblarse para formar la esfera, lo que produce una tensión angular que potencia la reactividad.

La solubilidad de los fullerenos es escasa en la mayoría de los disolventes. Los disolventes más comunes son compuestos orgánicos aromáticos (ej. benceno, tolueno) y los derivados del disulfuro de carbono. En relación con su toxicidad, hay escasas evidencias de los efectos nocivos del fullereno C_{60} . Las moléculas de fullereno no han tenido la repercusión práctica que teóricamente se les atribuía

anteriormente, siendo las propiedades de mayor repercusión en Nanotecnología han sido la resistencia calorífica y la superconductividad(Munir, 2018).

2.2.2.2 Nanocebollas de carbono

Las nanocebollas de carbono (carbon nano-onions, CNOs) son nanopartículas de 20-100 nm de diámetro compuestas de varias capas de fullerenos concéntricas y constituyen la versión esférica de los nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNTs). Fueron descritas por Ugarte en 1992, pero todavía no han sido suficientemente explotadas. Se sintetizan mediante dos métodos:

- 1) Someter a los nanodiamantes a altas temperaturas ($> 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$)
- 2) Descarga eléctrica entre dos electrodos de carbono en medio acuoso, que conducen a nanocebollas de diferente tamaño, según las condiciones experimentales(Munir, 2018).

2.2.2.3 Nanotubos de carbono

Descubiertos por Iijima seis años después de los fullerenos, los nanotubos de carbono han abierto uno de los campos de aplicación más variados y prometedores de las nanoestructuras de carbono por sus propiedades físicas y químicas excepcionales. Existen factores limitantes de esta estructura que concentran la actividad de muchos científicos y tecnólogos en la actualidad:

- 1) La homogeneidad, reproducibilidad y la pureza del material.
- 2) Conocimiento de los potenciales problemas medioambientales, toxicológicos y de salud.

Los nanotubos de carbono presentan una estructura cilíndrica con dimensiones nanométricas en su diámetro (1-30 nm, según tipo) y nano/micrométricas en su longitud (10 nm - varios μm). Estructuralmente podemos pensar que proceden del enrollamiento de láminas de grafeno: cuando se trata de una sola lámina se producen los “nanotubos de carbono de pared simple” (SWCNTs) y si son varias láminas se obtienen los “nanotubos de carbono de pared múltiple” (MWCNTs).

Existen diferentes tipos de nanotubos de carbono de acuerdo a su arreglo estructural:

- Según el número de paredes del nanotubo, se distinguen los de pared simple (SWCNTs), de pared doble (DWNTs) y de pared múltiple (MWCNTs) que, en ocasiones tienen dimensiones diferentes.
- Según la estructura de los extremos del nanotubo, se pueden distinguir nanotubos abiertos o cerrados, siendo los nanotubos abiertos los que pueden alojar moléculas en su interior.
- Según la homogeneidad en su estructura, se distinguen nanotubos de carbono sin defectos o con defectos estructurales. Estos últimos son claves para la reactividad química de los nanotubos de carbono.

Los nanotubos de carbono son un ejemplo característico de la síntesis tipo “bottom-up”. Aunque existen muchas alternativas que conducen a diferentes geometrías y niveles de pureza, las tres rutas de síntesis más conocidas y empleadas para obtener nanotubos de carbono son, la técnica de descarga por arco, ablación por láser y depósito por vapor químico (CVD, por sus siglas en inglés).

Las características más relevantes de los nanotubos de carbono, teniendo en cuenta que éstas dependen del tipo de nanotubo, de sus dimensiones (longitud/diámetro), quiralidad, etc. son: sus propiedades eléctricas, propiedades magnéticas, superficie específica, propiedades mecánicas, su solubilidad, su reactividad química, entre otras (Munir, 2018).

2.2.2.4 Nanoconos y nanocuernos de carbono

En 2008 se descubrieron nuevas estructuras de carbono denominadas “nanoestructuras cónicas de carbono”, distinguen dos tipos principales: nanocuernos y nanoconos, según sea la forma de los extremos. Por una parte, este tipo de estructuras pueden considerarse como una variedad de los nanotubos de carbono, como estados intermedios del enrollamiento de una lámina de grafeno hacia la formación de fullerenos. Uno o varios anillos pentagonales (defectos) en la estructura del grafeno definen el ápice cónico. El resto de la estructura es de hexágonos de carbono.

Los nanoconos vienen definidos por una longitud que oscila entre 300 y 800 nm, un diámetro máximo en la base del cono de 1 μm y un grosor de pared de 20 a 50 nm. Los nanocuernos tienen una

longitud variable semejante a la de los nanotubos, con un diámetro creciente desde 1-2 nm en la punta a 4-5 nm en su extremo más ancho. La reactividad química de las nanoestructuras cónicas de carbono no difiere sustancialmente de la de sus homólogos los nanotubos de carbono y las propiedades de los derivados son similares, aunque más fácilmente procesables. Debido a su aparición algo más tardía, el número y variedad de las aplicaciones nanotecnológicas de las nanoestructuras cónicas de carbono es más reducida que la de los nanotubos de carbono(Munir, 2018).

2.2.2.5 Nanodiamantes

El término “nanodiamante” se emplea actualmente para describir una amplia variedad de estructuras que dependen de su origen e incluye los cristales de diamante presentes en el polvo interestelar y meteoritos, nanopartículas de diamante aisladas por nucleación de una fase gaseosa sobre una superficie, nanodiamantes microcristalinos (~ 5 nm de diámetro) obtenidos por detonación y películas de nanodiamantes, con sus pertinentes relaciones entre sí. Todas estas estructuras presentan diferencias importantes en propiedades físicas. No obstante, la estructura superficial y reactividad de la misma los asemejan. Su gran tendencia a formar derivados superficiales los hace asequibles comercialmente y les confiere estabilidad, lo que potencia sus aplicaciones. También es importante resaltar la tendencia a formar agregados.

Entre los métodos de síntesis más eficientes, se encuentra CVD asistido por plasma para formar películas o nanoparticulados El potencial campo de aplicaciones nanotecnológicas de los diferentes tipos de nanodiamantes es muy extenso y variado en nanomedicina y otras áreas. Los nano-láminados de diamantes encuentran su principal nicho de aplicación en los denominados Micro/nanosistemas electromecánicos(Valc et al., 2010).

2.2.2.6 Grafeno

El descubrimiento del grafeno en 2004, ha generado un gran interés en el desarrollo de materiales basados en nanoestructuras 2D Desde entonces, este material ha sido objeto de numerosas investigaciones debido a su estructura única y unas propiedades electrónicas y mecánicas que han hecho

a este material muy atractivo para numerosas aplicaciones. El grafeno es un compuesto formado por átomos de carbono con hibridación sp^2 distribuidos de forma ordenada en un espacio bidimensional, unidos mediante enlace covalente, situados a lo largo de un plano y que presentan un aspecto de panal de abeja. Los electrones localizados en los orbitales sp^2 forman entre sí enlaces sigma (σ) CCC, mientras que los electrones localizados en los orbitales p se posicionan perpendicularmente al plano, solapándose lateralmente y originando orbitales pi (π), lo cual contribuye a la deslocalización electrónica y a la conducción eléctrica en toda la superficie planar.

El término grafeno puede incluir desde una a varias capas apiladas y unidas mediante fuerzas de Van der Waals e interacciones entre orbitales π . Las propiedades del grafeno se ven afectadas por el número de capas que posea el material. En consecuencia, en la literatura se pueden encontrar términos como el grafeno de una sola capa, doble capa o bicapa de grafeno, grafeno de pocas capas (generalmente considerado entre 3 y 9 capas) y grafeno multicapa (entre 9 y 12 capas). A partir de unas 12 capas, el material tiende a un comportamiento más parecido al grafito.

En los últimos años, el grafeno ha sido objeto de estudio ya que presenta propiedades físicas y químicas únicas comparadas con otros materiales de carbono de gran aplicación en los campos de la electrónica, química o electroquímica, entre las que destacan:

- Alta conductividad térmica (entre 3080 y 5150 W/m*K) y eléctrica (200 S/m).
- Excelente estabilidad térmica con una temperatura de resistencia a la oxidación de hasta 601 °C.
- Alta elasticidad y dureza.
- Elevada área superficial (2600 cm²/g).

Alta resistencia mecánica (200 veces mayor que la del acero).

- Puede reaccionar químicamente con otras sustancias para formar compuestos con diferentes propiedades.
- Soporta la radiación ionizante.
- Es muy ligero y flexible.

- Bajo efecto Joule.
- Posee propiedades fotoeléctricas.

El grafeno presenta, además, excelentes propiedades electroquímicas entre las que se incluyen una amplia ventana de potencial, baja resistencia a la transferencia de carga y una excelente actividad electrocatalítica. Sin embargo, su aplicación sobre electrodos se ve afectada por la baja reactividad intrínseca, baja solubilidad y bajo rendimiento de producción (pocas monocapas por área de sustrato), que es causada principalmente por la elevada energía de interacción entre las capas (Munir, 2018).

2.3 Nanoestructuras de óxidos metálicos

Los óxidos metálicos en general, y en particular, los óxidos formados por metales de transición, son compuestos con propiedades electrónicas únicas, la mayoría de los fenómenos magnéticos, fenómenos fotocatalíticos, entre otros, involucran a este tipo de óxidos. Además, sus nanoestructuras, debido a sus dimensiones de unos cuantos nanómetros y a su gran superficie específica, resultan candidatos ideales para su conjunción en nanomateriales híbridos (Martín et al., 2021).

En la actualidad, la ingeniería de nanopartículas de óxidos metálicos es un área de intensa actividad científica debido a la variedad de aplicaciones potenciales en varios campos. La estructura electrónica de las nanopartículas puede revelar un carácter semiconductor, metálico o aislante. Las propiedades químicas y físicas únicas de las nanopartículas de óxidos metálicos se atribuyen a la alta densidad y al tamaño limitado de las esquinas y bordes de su superficie. Las posibles aplicaciones tecnológicas de las nanopartículas de óxidos metálicos juegan un papel vital atrayendo a investigadores con considerable interés en los campos de la química de materiales, medicina, agricultura, tecnología de la información, biomédica, óptica, electrónica, catálisis, medio ambiente, energía y sentido (Fernández-García & Rodríguez, 2009).

Se han sintetizado una serie de nanopartículas de óxidos metálicos entre las que se encuentran TiO_2 , SiO_2 , óxido de hierro, óxido de zinc (ZnO), óxido de galio (Ga_2O_3), óxido de níquel (NiO), óxido de cobre (CuO), etc. Se ha reportado una gran variedad de morfologías, como esféricas, triangulares, estrellas, nanocables, nanotubos, nanobarras, entre otras (Suárez Guevara, 2014).

La síntesis de nanopartículas de óxidos es un desafío actual y, esencialmente, los métodos de preparación correspondientes pueden agruparse en dos crecimientos principales en función de la naturaleza líquido-sólido y gas-sólido de las transformaciones. Los crecimientos mediante líquido-sólido son posiblemente las más utilizadas para controlar las características morfológicas con cierta versatilidad "química" y suelen seguir un enfoque "bottom-up". Existen una gran diversidad de métodos de síntesis de nanoestructuras de óxidos metálicos, entre los que destacan principalmente son métodos de coprecipitación, procesamiento de sol-gel, microemulsiones, solvotermales, entre otros. Por otra parte, los métodos de transformación de gas-sólido más empleados para la síntesis de polvo de óxido ultrafino son el depósito químico en fase de vapor, el depósito por láser pulsado y el depósito por capa atómica, siendo este último método el que otorga un gran control en el tamaño de óxido metálico sintetizado, ya que es una técnica especializada en depósito de películas delgadas de diferentes metales y óxidos metálicos(Martín et al., 2021).

Los métodos innovadores y sencillos de crear nanopartículas de óxido metálico del tamaño requerido son esenciales para lograr todas las propiedades magnéticas, electrónicas y químicas deseadas. En particular la conductividad eléctrica/iónica es una propiedad de los materiales de TiO_2 que se modula para encontrar practicidad en el área de sensores, optoelectrónica o fotovoltaica. El TiO_2 se puede reducir fácilmente a altas temperaturas, y esto impacta enérgicamente en su conductividad.

Las nanopartículas de TiO_2 se aplican en diversos tipos de aplicaciones industriales relacionadas con la fotocatalisis para la eliminación de contaminantes, las celdas solares y también en la ciencia y la ingeniería de materiales; por lo que el TiO_2 desempeñan un papel muy importante en muchas áreas de la química, la física y la ciencia de los materiales(Tio, s/f). Debido a su abundante disponibilidad y su alta densidad de energía específica, el TiO_2 también ha sido prometedor para supercapacitores, dispositivos electrónicos y de almacenamiento de energía. El TiO_2 nanoestructurado, debido a sus propiedades electrónicas y ópticas, presenta una excelente actividad fotocatalítica en presencia de luz ultravioleta. Sin embargo, debido a que tiene una brecha de energía prohibida amplia (3.2 eV), limita en gran medida la reacción del hidrógeno y su actividad fotocatalítica en presencia de luz visible. Por lo tanto, se han hecho muchos esfuerzos para sintetizar TiO_2 dopado con diferentes elementos, tales como metal- TiO_2 , azufre- TiO_2 y nanocompuestos de carbono- TiO_2 para resolver estos problemas(Yu et al., 2017).

2.4 Nanoestructuras híbridas

La ingeniería de nanomateriales ofrecen la posibilidad de diseñar una gran variedad de nanoarquitecturas tridimensionales, basándose en la combinación de varios de ellos. Esto ha abierto una nueva y amplia área de investigación en ciencia de los materiales, donde el campo de los nanomateriales híbridos funcionales en particular es una de las áreas de investigación más prometedoras y emergentes en el rubro de química de materiales(Mental & Mental, 1998).

Un nanomaterial híbrido se define como una combinación intencionada de al menos un nanomaterial, con uno o más materiales a nivel atómico o nanométrico, complementándose cada uno de ellos para tener nuevas y mejoradas funciones y propiedades. Así, se puede llamar material híbrido a cualquier sistema orgánico-inorgánico o biomineral en el cual, al menos uno de los componentes, orgánico o inorgánico, está presente con un escalamiento de tamaño de décimas a decenas de nanómetros. Los componentes que hacen a los híbridos pueden ser moléculas, oligómeros o polímeros, agregados e incluso partículas. Por lo que son considerados nanocompositos o incluso compositos a escala molecular(Mental & Mental, 1998).

La incorporación de moléculas orgánicas en redes inorgánicas o inversamente, resulta en una mezcla a escala nanométrica comúnmente denominada nanocompuestos híbridos orgánico-inorgánicos. En esta clase de híbridos hay interacciones débiles entre los componentes (fuerzas de Van der Waals, enlaces de hidrógeno o interacciones electrostáticas). Hay otros híbridos en los cuales las partes orgánica e inorgánica están químicamente ligadas mediante enlaces covalentes o iónico-covalentes.

El objetivo primordial al generar este tipo de materiales es mejorar o modular las propiedades, eléctricas, mecánicas, térmicas, fotocatalíticas, etc., de los materiales en cuestión, al mismo tiempo que se conservan un número de ventajas que posee el material en mayor composición.

Sin embargo, las propiedades de los materiales híbridos no son solo la suma de las contribuciones individuales de ambas fases, el rol de las fases internas podría ser predominante. Los materiales híbridos pueden ser clasificados en muchas formas dependiendo de la composición relativa de los componentes constituyentes, la naturaleza de las interacciones químicas entre ellos o los enlaces químicos involucrados.

La composición química es un parámetro importante puesto que su variación lleva a los materiales híbridos a comportamientos físico-químicos distintivos y propiedades profundamente

diferentes. Dos tipos de híbridos pueden sintetizarse bajo este criterio, Sistemas Orgánicos o inorgánico Dopados, y Sistemas Orgánico-inorgánicos o Híbridos(L. H. Liu et al., 2012).

2.4.1 Sistemas Orgánicos o inorgánico Dopados

Están usualmente basados en una fase mayoritaria la cual contiene una segunda en cantidades relativamente bajas (generalmente menos del 5%). Estos materiales suelen predominar las propiedades características del material que actúa como matriz (<95% del material), pero con algunas mejoradas en su estructura según la naturaleza y la proporción del material dopante (>5% del material)(Mental & Mental, 1998). Este tipo de sistemas suelen utilizarse en sistemas ópticos o electrónicos, lo cuales permiten eficientar las propiedades del material en mayor proporción.

2.4.2 Sistemas Orgánico-inorgánicos o Híbridos

En este tipo de sistemas, la fracción de cada componente es del mismo orden de magnitud. Sistemas en los cuales uno de los componentes está presente a niveles mayores al 10% corresponden a esta categoría. Sin embargo, la composición química no es por sí sola un criterio pertinente para clasificación. Se ha propuesto un criterio que relaciona el tipo de interacciones o la naturaleza de enlace químico entre las especies orgánicas e inorgánicas. La naturaleza de la interface ha sido utilizada para dividir estos materiales en tres distintas clases:

- **Clase I.** Los compuestos orgánicos e inorgánicos están embebidos y solamente enlaces débiles dan la cohesión a la estructura en conjunto. Moléculas orgánicas, polímeros o incluso moléculas orgánicas o polímeros encapsuladas en una matriz inorgánica. Estos materiales son sintetizados realizando la hidrólisis y policondensación de la red inorgánica, en presencia de la componente orgánica o polimerizando monómeros orgánicos en materiales inorgánicos porosos. Como ejemplos están los colorantes orgánicos o biomoléculas.
- **Clase II.** En estos materiales las dos fases están ligadas a través de fuertes enlaces químicos (enlaces covalentes o iónico-covalente). Los componentes orgánicos e inorgánicos también

interactúan vía el mismo tipo de enlaces débiles que definen a los híbridos de la clase I. Las componentes inorgánica y orgánica están conectadas por enlaces covalentes. Esta vía requiere precursores moleculares que contienen enlaces químicos hidrolíticamente estables entre el elemento que formara la red orgánica y la parte inorgánica.

- **Clase III.** Son biocompositos producidos por biomineralización natural, que consiste en una matriz polimérica orgánica reforzada por un depósito inorgánico. En biocompositos, depósitos de minerales inorgánicos han crecido in situ en la matriz polimérica orgánica bajo condiciones cuasi-estáticas, que controlan el proceso de biomineralización envolviendo las etapas de nucleación, selección de forma, dirección de crecimiento de cristal y orientación cristalográfica de los minerales. Estos dos sofisticados procesos son difíciles de realizar completamente en sistemas de modelos artificiales, sin embargo, ha habido varios esfuerzos para investigarlos (Mental & Mental, 1998).

Como ya se mencionó, las propiedades de los materiales híbridos no dependen solo de sus componentes orgánicos e inorgánicos, sino también de la interface entre ambas fases, las cuales son controladas por interacciones débiles y fuertes; también conocidos como nanocompositos de clase I o clase II.

La posibilidad de combinar las propiedades de compuestos orgánicos e inorgánicos en un único material es un reto que se originó con el inicio de la era industrial. Uno de los primeros y más conocidos híbridos orgánicos-inorgánicos viene de la industria de la pintura, donde los pigmentos inorgánicos eran suspendidos en mezclas inorgánicas. Aunque el concepto de materiales “híbridos” no fue mencionado en ese tiempo, el amplio incremento de trabajo de estructuras orgánico-inorgánico continuó con el desarrollo de las diferentes industrias, hasta que el concepto de materiales híbridos orgánicos-inorgánicos surgió más recientemente, cuando los investigadores innovaron en el desarrollo de materiales con mayor valor agregado. Estos nuevos materiales, considerados materiales avanzados, prometen nuevas aplicaciones en muchos campos tales como óptica, electrónica, mecánica y biología. En el caso particular del grafeno, es uno de los alótropos orgánicos más versátiles, por lo que ha sido empleado en numerosas aplicaciones como la construcción de nuevos materiales y el desarrollo de dispositivos electrónicos y optoelectrónicos, sensores químicos nanocompuestos, biosensores ópticos, dispositivos de almacenamiento de energía, etc. Así mismo, el avance tecnológico actual ha permitido su desarrollo en aplicaciones como sensores electroquímicos y biosensores (Kusiak-Nejman & Morawski, 2019).

En función del material con que se una el grafeno podemos dividir los nanomateriales híbridos resultantes en dos categorías: los nanomateriales híbridos inorgánicos, en los que el grafeno se combina con especies metálicas y no metálicas, normalmente en forma de nanopartículas; y los nanomateriales híbridos orgánicos, en los que el grafeno se combina con polímeros, materiales porosos, compuestos organometálicos, etc.

Existen numerosos métodos de preparación de materiales híbridos con grafeno, siendo los más comunes la unión mediante reacción de los distintos componentes o la generación in situ del grafeno y/o la especie inorgánica en una misma reacción. Los materiales híbridos formados por materiales inorgánicos y grafeno más importantes son los que combinan el material de carbono bidimensional con nanopartículas, ya sean metálicas o de óxidos metálicos; siendo estos últimos una de las combinaciones más estudiada. En el caso particular de nanoestructuras de óxidos metálicos como NiO, SnO₂, ZnO y TiO₂, han sido estudiados como materiales híbridos con grafeno, esto debido a que ofrecen actividad electrocatalítica, además de poseer una elevada área superficial, baja toxicidad, biocompatibilidad y estabilidad química. La formación de materiales híbridos grafeno- semiconductores resultan atractivos por sus aplicaciones en el campo electrónico, óptico y energético (celdas solares, baterías de Litio y supercondensadores). Los materiales semiconductores, tales como TiO₂, ZnO, SnO₂, Co₃O₄, CdSe o CdS, se pueden inmovilizar sobre óxido de grafeno o grafeno funcionalizado (grupos hidroxilo o carboxilo) mediante métodos de cristalización in situ, crecimiento asistido por microondas, deposición electroquímica y depósito por vapor, depósito por capa atómica, entre otros (Kusiak-Nejman & Morawski, 2019).

2.5 Depósito por capa atómica

El depósito por capa atómica (ALD, por sus siglas en inglés), es una técnica de crecimiento de películas delgadas en fase gaseosa que se ha descubierto y desarrollado de forma independiente en la década de 1960 en la Unión Soviética y en 1974 en Finlandia. Esta técnica se caracteriza por exponer el sustrato a una secuencia alternada de reactivos en fase gas. Debido a la naturaleza autolimitante de las reacciones superficiales, el espesor de la película se puede controlar a escala atómica (Palmstrom et al., 2015). Un proceso de crecimiento por ALD común consta de varios ciclos, y cada ciclo ALD comprende cuatro pasos característicos, que se muestran en la Fig.3 para el representar el proceso ALD para el

crecimiento de óxido de aluminio, utilizando trimetilaluminio (TMA) y agua (H_2O) como precursores (Johnson et al., 2014).

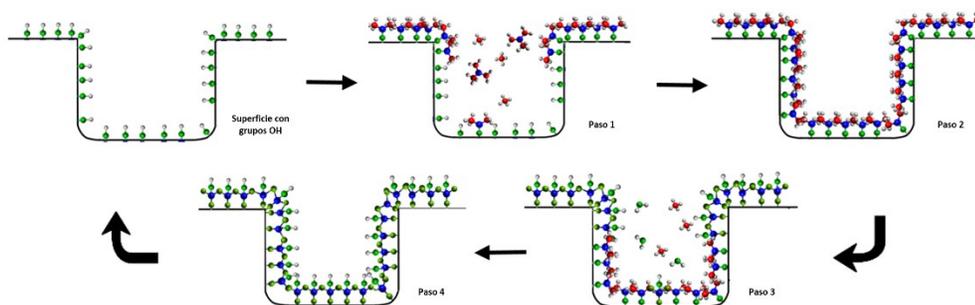


Figura 2. Representación esquemática de un ciclo ALD del proceso TMA/ H_2O .

- **Paso 1:** El primer precursor “A” (TMA) reacciona de forma autolimitada con los grupos funcionales disponibles en la superficie, grupos OH, hasta alcanzar la saturación de la superficie.
- **Paso 2:** El exceso de precursor “A” y los subproductos gaseosos (CH_4) se purgan por utilizando un gas inerte como gas de arrastre y una bomba de vacío.
- **Paso 3:** El segundo precursor “B” (H_2O) reacciona de forma autolimitada con las especies adsorbidas del precursor “A”, oxidando la superficie.
- **Paso 4:** El exceso del precursor “B” y los subproductos gaseosos (CH_4) se purgan por utilizando un gas inerte como gas de arrastre y una bomba de vacío.

Los pasos 1 y 2 se le conoce como primer semiciclo ALD, ya que al finalizar estos pasos se obtiene la primer semicapa depositada sobre la superficie, lista para la exposición del gas reactivo. A los pasos 3 y 4 se le conoce como segundo semiciclo ALD, donde una vez que se completa la segunda etapa del ciclo ALD, se obtiene la primer monocapa completa del material deseado al oxidarse la superficie del primer semiciclo. Una vez concluidos ambos semiciclos es deseable dejar una superficie activa que permita continuar con el crecimiento del segundo ciclo (Cremers et al., 2019).

A diferencia de otras técnicas de depósito, ALD tiene la capacidad de desarrollar películas uniformes y conformadas en estructuras planas, así como estructuras 3D con formas complejas y con una gran relación de profundidad. Esto se debe a que, en comparación con las técnicas de depósito por control de flujo, como son depósito por vapor químico, o depósito por vapor físico, el crecimiento de la película depende del flujo local del gas, lo que hace que el flujo de moléculas reactivas sea varios órdenes de magnitud mayores cerca de la entrada en comparación con la parte inferior de la estructura. (Palmstrom et al., 2015). Para el caso del depósito por ALD, la región de entrada recibirá un flujo más alto de moléculas reactivas. Sin embargo, la naturaleza auto-limitante de las reacciones superficiales durante el proceso de ALD da como resultado un crecimiento controlado en la superficie. Por esta y otras características ALD ha demostrado ventajas sobre el resto de los métodos de depósito para los requisitos de la siguiente generación de dispositivo electrónicos, los cuales empujan hacia estructuras más pequeñas y espacialmente más exigentes.

Un proceso crucial durante el crecimiento por ALD es el proceso de nucleación, el cual puede ir desde un ciclo, hasta durar varios ciclos. La nucleación está controlada por la interacción de los precursores con el sustrato y, a menudo, depende del tratamiento de la superficie del sustrato, así como del tipo de sitios de superficie disponibles para el crecimiento (Cremers et al., 2019). La nucleación a menudo se mejora controlando la química de la superficie mediante procesos para dejar una superficie terminada en hidroxilo que reacciona más fácilmente con diversos precursores de ALD, lo que resulta en una reacción más completa con la superficie del sustrato y una nucleación mejorada. El crecimiento posterior de la película después de la nucleación depende de las condiciones de procesamiento (es decir, elección del precursor, temperatura, sustrato, etc.). Existen otros aspectos externos que influyen directamente en el crecimiento ALD a considerar, como lo son la cantidad de sitios activos del sustrato, tiempos de exposición de los precursores, tiempo de purga, relación de las temperaturas de degradación entre precursor y sustrato, entre algunos otros aspectos a considerar. Dentro de estos aspectos la temperatura es uno de los aspectos que juega un papel de los muy importante en el proceso ALD (Sønsteby et al., 2020).

El crecimiento de materiales por ALD ocurre típicamente a temperaturas moderadamente elevadas (> 100 °C) para proporcionar suficiente energía necesaria para impulsar una reacción completa entre el sustrato y el precursor. Sin embargo, es necesario moderar la temperatura según la naturaleza de los materiales utilizados, ya que si la temperatura es demasiado alta, las especies de la superficie se pueden desorber, lo que da lugar a una cobertura superficial incompleta, o puede ocurrir una descomposición térmica de los precursores en la superficie. En cambio, a temperaturas más bajas, la reacción entre el sustrato y el precursor puede no completarse o las moléculas precursoras de la reacción

se pueden condensar en la superficie del sustrato, regenerando un crecimiento deficiente. La descomposición y condensación del precursor puede resultar en un depósito de vapor químico no controlado (similar a CVD), con tasas de crecimiento por ciclo muy superiores a las esperadas; mientras que la desorción de la superficie o una reacción incompleta pueden producir tasas de crecimiento inferiores a las esperadas. Esto deja un rango de temperatura ideal conocido como la “ventana ALD”, la cual describe el rango de temperatura adecuada para generar un crecimiento adecuado.

Debido a la naturaleza técnica secuencial de depósito en fase gaseosa capaz de crecer películas sobre superficies nanoestructuradas, con control de crecimiento a la escala atómica ALD es una técnica ideal para abordar los desafíos que se enfrentan en la miniaturización de las tecnologías a través de superficies y modificación de la interfaz.

De cara al futuro, ALD promete ser una técnica interesante para aplicaciones en la electrónica emergente, donde los nuevos semiconductores de menor dimensionalidad, utilizando estructuras basadas en nanolaminados, tubos, alambres. En este sentido, los alotropos de carbono en forma de grafeno o nanotubos de carbono poseen el potencial para cumplir con dichas necesidades tecnológicas, los cuales al ser modificados con capas ultra-delgadas de óxidos metálicos permitirán potenciar las propiedades únicas del material de baja dimensión. Además, con el escalado continuo y la adopción de nuevos diseños complejos y nuevos materiales híbridos compuestos, es probable que ALD se convierta en una herramienta aún más crítica para la industria de la microelectrónica en el futuro (Johnson et al., 2014).

2.6 Estudios procesos de superficie

A medida que aumenta la demanda de materiales de alto rendimiento, también aumenta la importancia de la ingeniería de superficies. Muchos de los problemas asociados con los materiales modernos solo pueden resolverse mediante la comprensión de las interacciones físicas y químicas que ocurren en la superficie o en las interfaces de las capas de un material. La química de la superficie influye en factores tales como velocidades de corrosión, actividad catalítica, propiedades adhesivas, humectabilidad, potencial de contacto, y mecanismos de falla, selectividad, etc (Aziz & Ismail, 2017).

La superficie de un material es el punto de interacción con el entorno externo y otros materiales. Una capa superficial se define como una capa atómica de hasta tres capas de espesor (~ 1 nm),

dependiendo del material. Las capas de hasta aproximadamente 10 nm de espesor se consideran películas ultrafinas y las capas de hasta aproximadamente 1 mm de espesor son películas delgadas. El resto del sólido se denomina material en bulto.

La superficie representa una discontinuidad entre una fase y otra y, por tanto, las propiedades físicas y químicas de la superficie son diferentes a las del material en bulto. Debido a que un átomo de la superficie no está rodeado por átomos en todos los lados, tiene potencial de enlace, lo que hace que el átomo de la superficie sea más reactivo que los átomos en general. Por lo tanto, la modificación de superficies se puede utilizar en una amplia variedad de aplicaciones para alterar o mejorar el rendimiento y el comportamiento de un material (Aziz & Ismail, 2017).

Existen diferentes técnicas de caracterización que permiten evaluar las modificaciones de la superficie de los materiales. Entre las técnicas más utilizadas se encuentran las técnicas espectroscópicas, siendo la espectroscopia de fotoelectrones de rayos X, y la espectroscopia de infrarrojo de las más utilizadas.

2.6.1 Espectroscopía de fotoelectrones emitidos

La espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS o ESCA) es una técnica analítica de superficie que permite el análisis cuantitativo y cualitativo de todos los elementos, excepto el hidrógeno, además de proporcionar información sobre la composición elemental, el estado químico de cada elemento, la posición de los átomos con respecto a la estructura cristalina del material. En donde, a partir de un fotón incidente de energía $h\nu$ sobre los átomos superficiales de una muestra provoca, por efecto fotoeléctrico, la emisión de fotoelectrones con una energía de ligadura.

$$Eb = h\nu - Ek - W \quad (1)$$

siendo $h\nu$ la energía de los fotones, Ek la energía cinética del fotoelectrón producido, W la función de trabajo del espectrómetro y Eb la energía de enlace el cual es un parámetro que identifica al electrón de forma específica, en términos del elemento y nivel atómico (Aziz & Ismail, 2017).

un papel crítico en el rendimiento, incluidos nanomateriales, energía fotovoltaica, catálisis, corrosión, adhesión, dispositivos electrónicos y empaques, medios magnéticos, tecnología de visualización, tratamientos de superficie y recubrimientos de película delgada utilizados para numerosas aplicaciones.

2.6.2 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier

Las ondas electromagnéticas cubren una amplia gama de frecuencias y/o longitudes de onda (desde unos 10^{-9} cm hasta 10^3 cm) y por esta razón se dividen en diferentes regiones (llamadas regiones espectrales). En una molécula se presentan tres tipos diferentes de niveles energéticos: electrónicos, vibracionales y rotacionales(Vasquez Moreno, 2012).

En una molécula, los átomos no ocupan posiciones fijas, sino que vibran dentro de un determinado espacio. Estos cambios de posición de los elementos de una molécula no pueden realizarse de manera discontinua, sino que requieren la absorción de cierta cantidad de energía (región del infrarrojo). La región del infrarrojo es de $13,000\text{ cm}^{-1}$ a 10 cm^{-1} . Esta región del espectro electromagnético tiene la capacidad de hacer vibrar moléculas orgánicas con grupos funcionales tales como NC-OH, COOH, C=C, CH, NO₂, etc. La mayoría de las bandas de absorción que indican que grupo funcional está presente en una muestra se encuentran en la región $4,000\text{ cm}^{-1}$ a $13,000\text{ cm}^{-1}$. Mientras que las bandas únicas de cada molécula, similares a una huella digital, son encontradas en la región entre $13,000\text{ cm}^{-1}$ a 400 cm^{-1} .

La espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) aprovecha el hecho de que algunas moléculas absorben frecuencias específicas que son características de su estructura(Vasquez Moreno, 2012). Entre los diferentes métodos de caracterización, la espectroscopia FTIR es una de las herramientas más poderosas para la determinación de grupos funcionales en una amplia gama de materiales y condiciones y podría utilizarse para análisis cualitativos y cuantitativos. La comprensión de las posiciones de las bandas de absorción IR en el espectro como números de onda podría usarse para identificar los diversos componentes químicos (por ejemplo, amidas aromáticas), que podrían no ser detectables en espectros de espectroscopia de fotoelectrones de rayos X(Mohamed et al., 2017).

La técnica consiste en analizar la radiación infrarroja que es absorbida al atravesar esta un compuesto dado, de tal manera que el espectro infrarrojo registra la radiación transmitida frente a la frecuencia de la radiación incidente. Cabe destacar que para que la molécula absorba radiación IR que

induzcan vibración en los enlaces, debe existir un cambio en el momento dipolar de la molécula y sus vibraciones, donde cada modo de vibración tiene asignada una frecuencia que corresponde a una banda de absorción en la región infrarroja (Vasquez Moreno, 2012).

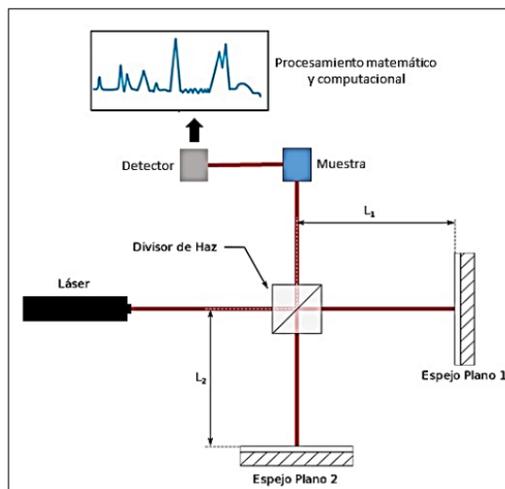


Figura 4. Esquema de un espectrofotómetro de FTIR (Vasquez Moreno, 2012).

En un espectrofotómetro de FTIR, la radiación emerge de una fuente y pasa a través de un interferómetro hacia la muestra antes de pasar por un detector, el cual amplifica la señal y filtra la contribución de las altas frecuencias y transforma la información en digital mediante un convertidor análogo a digital. Posteriormente la información es computarizada y sometida a una transformada de Fourier (Aguilar-Guzmán, 2020).

Básicamente, el espectro de IR obtenido del espectrómetro de FTIR se encuentra en la región de IR medio 2,5-15 μm entre 4000 y 666 cm^{-1} . Las energías de transición correspondientes a los cambios en el estado de energía vibratoria para muchos grupos funcionales se encuentran en la región del IR medio (4000-400 cm^{-1}) y, por lo tanto, la aparición de una banda de absorción en esta región puede usarse para determinar si existen grupos funcionales específicos dentro de la molécula. La frecuencia de las fuerzas de las vibraciones se obtiene mediante la ley de Hooke:

$$\gamma = \left(\frac{1}{2} \pi c\right) \sqrt{\frac{K}{\mu}} \quad (2)$$

- ν : frecuencia de vibración (cm^{-1})

- μ : masa reducida de los átomos (g): $\mu = m_1 \cdot m_2 / (m_1 + m_2)$

- k : constante de fuerza relacionada con la fuerza de disociación del enlace, o fuerza de enlace.

La radiación registrada debe ser solamente la originada por los movimientos vibracionales de las moléculas presentes en la sustancia objeto de estudio. Para ello, se ha de considerar (Vasquez Moreno, 2012):

- Preparar la muestra, en forma de pastilla, mezclada en muy poca proporción con bromuro de potasio (KBr).
- El portamuestras también ha de ser transparente a la radiación IR.
- Los espectrofotómetros de IR van equipados de una doble fuente, una atraviesa la muestra y otra una referencia, de modo que se puede eliminar el ruido de fondo debido a H_2O o CO_2 .

El modo de preparación de la muestra es muy importante para la obtención de un registro de alta calidad, el cual depende de:

- Utilizar un diluyente, KBr, transparente a la radiación IR de alta calidad.
- Preparar una pastilla lo más delgada y homogénea posible.
- El grosor de la pastilla dependerá de la cantidad de muestra utilizada y de la presión aplicada en su preparación. La transmisión de radiación a través de la pastilla es función de una relación óptima compuesto/diluyente.

2.6.3 Microscopio electrónico de barrido

El microscopio electrónico de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) permite observar la morfología de diversos tipos de materiales de tamaños y dimensiones desde micras hasta nanómetros en tiempo real (Alvarez Villa, 2021).

Las imágenes tridimensionales de alta resolución producidas por el SEM brindan información topográfica, morfológica y de composición que las hace invaluable en una variedad de aplicaciones científicas e industriales. Un SEM proporciona datos de superficie detallados de muestras sólidas. Toma electrones incidentales y los enfoca en un espécimen; los electrones que se dispersan en la superficie después de esta interacción se pueden analizar con una variedad de detectores que proporcionan información topográfica, morfológica y de composición con respecto a la superficie de una muestra. Aunque los SEM son equipos grandes y costosos, siguen siendo populares entre los investigadores debido a su amplia gama de aplicaciones y capacidades, incluidas las imágenes detalladas tridimensionales de alta resolución que producen(Choudhary & Priyanka, 2017). En el caso particular del área de nanotecnología es una herramienta muy utilizada para la caracterización morfológica y estructural de distintos nanomateriales.

El funcionamiento de este microscopio consiste en hacer incidir un haz de electrones acelerado con potenciales de entre 0,1-30 kV, y un alto vacío que permite que el haz no tenga interacción con partículas residuales del ambiente, las cuales puedan interferir el camino que recorre el haz. Cuando los electrones de alta energía interactúan con la superficie de un material, los átomos producen efectos físicos de dispersión, debido a la transmisión energía del haz de electrones y los átomos de la muestra, cambiando la trayectoria del haz incidente. Estas interacciones generan electrones secundarios, electrones retrodispersados y rayos X, que contienen información de la muestra que nos permite interpretar: topografía, composición, estructura cristalina, así como campos eléctricos y magnéticos locales(Alvarez Villa, 2021).

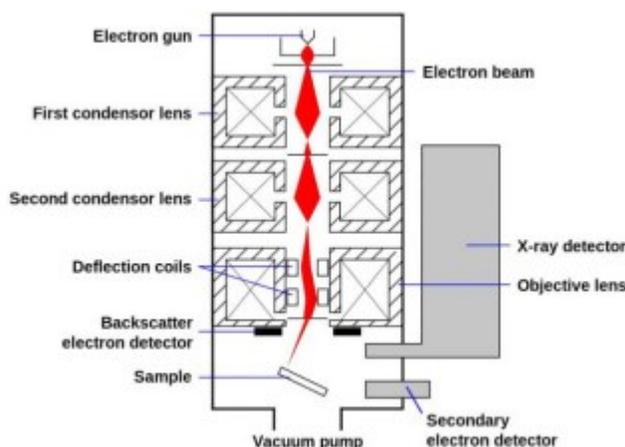


Figura 5. Diagrama esquemático del microscopio electrónico de barrido(Choudhary & Priyanka, 2017).

2.7 Cálculos teóricos

Una de las principales claves para el progreso científico y tecnológico en los últimos años es la comprensión y control de las propiedades de la materia a escala de atómica, por lo que las teorías de la estructura electrónica de la materia desarrolladas mediante cálculos computacionales se han convertido en una herramienta muy útil y poderosa, ya que los valores calculados teóricamente se utilizan para determinar algunos parámetros involucrados en las reacciones de los diferentes modelos a escala molecular (Barbonetti et al., 2010).

Las simulaciones por cálculos teóricos computacionales se están volviendo muy populares en los campos de la investigación científica. En los últimos años, el desarrollo de teorías, herramientas y modelaje de sistemas simples y complejos ha crecido de forma exponencial (González Vázquez, 2016). Para obtener resultados precisos y exactos de los métodos teóricos computacionales, la escala de los fenómenos físicos debe estar bien definida, donde las escalas relevantes de la materia son el tiempo y el tamaño.

En la ciencia de los materiales computacionales, la escala de interacciones atómicas se describe mejor mediante técnicas *ab initio*. Dentro de las simulaciones *ab initio* se resuelven las ecuaciones de la mecánica cuántica para cualquier sistema que pueda estar ordenado o desordenado, lo cual en realidad es un gran inconveniente, ya que resolver ese tipo de ecuaciones generalmente solo es posible para sistemas simples, debido al costoso computacional que implica (Macías, 2020). Actualmente, las herramientas de cálculo de este tipo de sistemas han mostrado un gran avance, generando resultados cada vez más precisos y predictivos, lo cual los ha colocado como una pieza clave en el diseño de experimentos complejos.

2.7.1 Ecuación de Schrödinger

En cálculos teóricos computacionales, si la interacción de los electrones se describe únicamente utilizando principios universales como las leyes fundamentales de la mecánica cuántica condensadas en la ecuación de Schrödinger. Este tipo de simulaciones se denominan de primeros principios o métodos *ab initio* (Macías, 2020). La ecuación de Schrödinger determina la energía asociada a un sistema según la posición de sus electrones y protones. Para esto se utiliza la ecuación de Schrödinger no-relativista independiente del tiempo:

$$\hat{H}\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N, R_1, R_2, \dots, R_M) = E\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N, R_1, R_2, \dots, R_M) \quad (3)$$

Donde \hat{H} es el operador Hamiltoniano para un sistema atómico que consta de M núcleos y N electrones en ausencia de campos magnéticos o eléctricos, Ψ es la función de onda que contiene la información de la posición de las electrones y protones dentro del sistema, y E el valor numérico de la energía asociada al sistema descrito por Ψ .

El operador Hamiltoniano describe la energía cinética y potencial del sistema de Ψ . La Ψ describe a todo el sistema ya que está compuesta de las funciones de onda individuales de cada partícula ϕ . En el caso más sencillo, el Hamiltoniano se puede separar por partes, sus componentes cinéticas y potenciales, siguiendo.

$$\hat{H}\Psi = [\hat{T} + \hat{V}] \Psi = E\Psi \quad (4)$$

Donde \hat{T} es el operador del componente de la energía cinética y \hat{V} el del potencial. Sin embargo, esta forma de la ecuación de Schrödinger considera absolutamente todas las interacciones entre todos los núcleos y todos los electrones, por más pequeñas que sean, y esto complica mucho el cálculo para sistemas más complejos (Macías, 2020).

2.7.2 Aproximación de Born-Oppenheimer

En el caso de las interacciones núcleo-electrón, Born y Oppenheimer determinaron que no era necesario incluirlas, esto debido a que la masa de los protones en el núcleo es considerablemente más grande que la de los electrones, aproximadamente 2000 veces mayor. De esta manera se consideró que los núcleos están fijos en el espacio y no se mueven, su energía cinética es cero y la energía potencial debida a la repulsión núcleo-núcleo es simplemente una constante. Esto a su vez implica que el efecto de los núcleos sobre los electrones se puede considerar como un potencial fijo. Siguiendo estas consideraciones, se reescribió la ecuación de Schrödinger como

$$\hat{H}_e \Psi_e = [\hat{T}_e + \hat{V}_{N-e} + \hat{U}_{e-e}] \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (5)$$

Donde \hat{T}_e es la energía cinética de los electrones, ya que los núcleos no aportan a esta energía al estar fijos, \hat{V}_{N-e} es el potencial fijo de los núcleos a los cual están sujetos los electrones, y \hat{U}_{e-e} es la interacción entre electrones. Como todos los componentes del Hamiltoniano solamente dependen de los electrones, a este se le conoce como Hamiltoniano electrónico (\hat{H}_e) y su valor de energía asociado será la electrónica (E_e). Por lo tanto, el valor total de la energía puede ser conocida sumando la energía de los núcleos E_N , la cual es calculada de manera sencilla conociendo la ubicación y carga de todos ellos (Macías, 2020).

2.7.3 Principio Variacional

El principio en el que se rigen estos métodos es el principio variacional, el cual es un mecanismo que se basa en aproximarse sistemáticamente a la función de onda del estado fundamental Ψ_0 , el estado que entrega la energía más baja E_0 .

2.7.4 Aproximación de Hartree-Fock

Al haber aplicado esta aproximación se redujo el problema a un cálculo de estructura electrónica de muchos cuerpos; el cual se puede resolver por medio del método de Hartree-Fock (Macías, 2020).

La función de onda electrónica Ψ_e está dada por una combinación de funciones de onda de un electrón χ . Sin embargo, buscar entre todas las χ aceptables es una tarea prácticamente imposible. El método de Hartree-Fock primero define las características de ortonormalidad que deben cumplir las χ , lo cual hace un subconjunto de χ mucho más manejable. Después separa las componentes del Hamiltoniano electrónico en el operador de Fock, esto es:

$$\hat{f} = \hat{T}_e + \hat{V}_{N-e} + V_{HF} \quad (6)$$

Este operador es idéntico a \hat{H}_e , con la única excepción de que reemplaza la interacción electrón-electrón \hat{U}_{e-e} por el potencial de Hartree-Fock V_{HF} . Este potencial es un potencial promedio de la repulsión de todos los electrones sobre el e a calcular. Las componentes de V_{HF} son el operador de Coulomb \hat{J} y el operador de intercambio \hat{I} . El operador de Coulomb representa el potencial promedio al cual está sujeto

un e en cierta posición con respecto a la distribución de carga de los demás electrones. Como la interacción de Coulomb depende de la posición de los electrones, esta se considera un efecto local. El operador de intercambio representa la interacción de intercambio, la cual surge del hecho de que los electrones son indistinguibles y en cualquier momento dos electrones pueden intercambiar su lugar. Este efecto no depende de la posición en la que estén los electrones, por lo que es no local.

En el método de Hartree-Fock, la función de onda tiene la forma de una determinante de Slater (Φ_{DS}), la cual es un producto antisimétrico que cumple con las condiciones de ortonormalidad de las χ . Por lo que la energía del método de Hartree-Fock E_{HF} va a estar dada por la Φ_{DS} la cual corresponde a la energía mínima. De esta manera la energía tiene la forma de un funcional con forma $E_{HF} = E[\Phi_{DS}]$, ya que le asigna un valor numérico a la función de onda representada por Φ_{DS} .

Para encontrar la Φ_{DS} que minimiza la energía, es necesario utilizar un proceso iterativo. En este proceso, se inicia con una suposición de Φ_{DS} , la cual se resuelve con el método de Hartree-Fock y del cual se obtienen nuevas χ que se utilizan para construir una nueva determinante de Slater Φ'_{DS} . Esta Φ'_{DS} se vuelve a resolver con el método de Hartree-Fock y se obtiene una nueva determinante. Este proceso se repite hasta que la Φ_{DS} que se resuelve es muy parecida a la Φ'_{DS} que se obtiene al resolver mediante el método de Hartree-Fock. A este proceso iterativo se le conoce como el procedimiento de campos auto-consistentes (SCF, por sus siglas en inglés). Cuando el SCF obtiene una determinante muy similar a la anterior, se considera que este llegó a una solución apropiada para E_{HF} .

A pesar de que las soluciones a E_{HF} pueden ser sumamente precisas, la Φ_{DS} que la determina siempre es inferior a la precisión de la Ψ exacta. Debido a esto, E_{HF} siempre va a ser un poco más grande, que la energía exacta E_0 . La diferencia de energía entre estas es la energía de correlación E_C . En general, la correlación surge del hecho de que el método de Hartree-Fock se trata las interacciones $e-e$ y $e-N$ como un promedio de la interacción de un e con todos los electrones y todos los núcleos, respectivamente. En la práctica, estos promedios pueden variar mucho para algunos electrones en posiciones no convencionales. La principal contribución a la correlación es la repulsión instantánea entre electrones, la cual sucede cuando hay dos electrones muy cercanos. Como la interacción $e-e$ únicamente considera la interacción promedio de la distribución de electrones, si el e sujeto a esta interacción está muy cerca de otro electrón, el promedio no considera la repulsión a la que están sujetos.

Existen varios acercamientos para incluir la correlación en los cálculos electrónicos, dos de los más usados son la teoría de perturbaciones de Møller-Plesset y el de clústeres acoplados. Sin embargo,

estos son muy costosos computacionalmente. Así mismo, la cantidad de electrones a incluir en el método de Hartree-Fock es una limitante computacional muy grande, ya que Φ_{DS} incluye explícitamente todas las funciones de onda de un electrón. Esto se traduce en más grados de libertad por cada electrón adicional en el cálculo del método de Hartree-Fock (Macías, 2020).

2.7.5 Teoremas de Hohenberg-Kohn y densidad electrónica

Generalmente se utiliza la densidad de carga (ρ) para calcular la ecuación de Schrödinger, en vez de la combinación de todas las χ que conforman Φ_{DS} . La ρ describe la probabilidad de encontrar un electrón en un volumen determinado del espacio, y es determinada de manera única por Ψ . Utilizando la densidad de carga el problema se reduce a únicamente 3 variables espaciales, ya que ρ es una observable real en las tres dimensiones espaciales. La teoría del funcional de la densidad (DFT, por sus siglas en inglés) redefine la ecuación de Schrödinger para que la energía calculada sea un funcional de ρ . Esto permite hacer un cálculo asequible computacionalmente para un número mucho mayor de electrones que en el método de Hartree-Fock, y que tenga resultados igual de precisos (Macías, 2020).

En 1964, Hohenberg y Kohn demostraron que la densidad de carga, se puede utilizar para determinar el operador Hamiltoniano y en consecuencia todas las propiedades que se obtienen de la ecuación de Schrödinger. La primera prueba fue que dos potenciales externos distintos (el potencial externo es determinado específicamente para un sistema), no pueden tener la misma ρ . Esta prueba también implica que una ρ única, va a determinar un Hamiltoniano único, una Ψ única, y una E única. Por lo que, encontrando la densidad de carga del estado base (ρ_0 , el subíndice 0 representa el estado base o estado de menor energía), también se encuentran las funciones de onda base (Ψ_0) y la energía del estado base (E_0).

La segunda prueba de Hohenberg y Kohn, se centró en demostrar que ρ cumple con el principio variacional. Donde en este caso nos implica que una densidad de carga de prueba ($\tilde{\rho}$) va a resultar en una energía de prueba (E), la cual va a representar un límite superior para E_0 . También nos dice que la única $\tilde{\rho}$ que puede resultar en E_0 , es precisamente ρ_0 . Esto nos permite utilizar un método auto-consistente como el del método de Hartree-Fock. A partir de las pruebas de Hohenberg y Kohn, Kohn y Sham plantearon una serie de ecuaciones que separan las componentes de la energía que se pueden saber con exactitud, con las que se tienen que aproximar. En estas, establecen un funcional universal de la densidad

$$[\rho] = T_S [\rho] + J[\rho] + E_{IC}[\rho] \quad (7)$$

Donde T_S es el funcional de la energía cinética de los electrones que no interactúan, J es el funcional de las contribuciones clásicas de Coulomb, y E_{IC} es el funcional que establece la energía de intercambio y correlación. El sistema que calcula la energía de T_S es no-interactivo, considera que los electrones no tienen carga, y se puede resolver de manera exacta. Sin embargo, esta energía es ligeramente distinta a la energía del sistema real T , donde los electrones si interactúan. La diferencia entre T_S y T también se incluye en el término de E_{IC} , el cual tiene la forma de:

$$E_I[\rho] = (T[\rho] - T_S [\rho]) + (E_{e-e} [\rho] - J[\rho]) = T_C [\rho] + E_{nc}[\rho] \quad (8)$$

Donde T_C es la diferencia entre T_S y T , y E_{nc} las cuales representan las interacciones no-clásicas, el intercambio y la correlación respectivamente. Conociendo la solución al término E_{IC} , se puede conocer de manera exacta el funcional universal de Kohn y Sham, y a su vez resolver las ecuaciones de Kohn y Sham para el sistema a calcular. Sin embargo, las soluciones a E_{IC} son imposibles de encontrar actualmente y es necesario utilizar una aproximación (Macías, 2020). La principal ventaja de DFT, se debe a que la precisión de sus resultados solamente depende de la precisión en la aproximación que se utilice para el potencial de intercambio-correlación, lo que implica que conforme se vayan encontrando métodos para obtener una aproximación más precisa, los resultados serán más cercanas a la solución real; es por ello que la técnica ha ido evolucionando en su precisión a través del tiempo y actualmente se está volviendo una de las herramientas más populares y utilizadas en los campos de la investigación científica (González Vázquez, 2016).

2.7.6 Aproximación de gradiente generalizado

Actualmente, el método más completo y eficiente para calcular E_{IC} , es el de la aproximación del gradiente generalizado (GGA, por sus siglas en inglés). Este utiliza una nube de electrones para aproximar los efectos de intercambio-correlación en el sistema, así como su gradiente, el cual nos da información de cómo va cambiando la nube de electrones. La energía de correlación de electrones es el término utilizado para describir el acoplamiento o correlación de los movimientos de los electrones y se define como la diferencia entre la energía de HF y la energía experimental. Este método también tiene la ventaja de que incluye términos con el espín del electrón (Macías, 2020).

2.7.7 Pseudopotenciales

El punto de partida de la teoría de los pseudopotenciales es el hecho de que los estados electrónicos pueden ser divididos en estados de coraza (electrones de capas internas) y estados de valencia. Mientras los primeros casi no se dan cuenta del hecho de que forman un material, los electrones de valencias están afectados enormemente por este hecho; si se está interesado en las propiedades eléctricas, los estados de valencias son los relevantes. Por ello, dentro de esta teoría, solo los electrones de valencia son manipulados, dejando a los electrones en la coraza y el núcleo como una sola entidad cargada (González Vázquez, 2016).

Para los estados de valencia se generan pseudofunciones de onda, los cuales conllevan a adicionar al Hamiltoniano un potencial repulsivo. La combinación de este potencial con el original, el cual es atractivo, es lo que se le denomina pseudopotencial. Esta es una función que varía suavemente. Al aplicar dicho método, las energías de los estados de valencia obtenidas son iguales entre el potencial real y el pseudopotencial. Además de esto, la pseudofunción de onda es equivalente a la real, fuera de un radio conocido como radio de corte (r_c). El pseudopotencial construido de esta manera comparte las mismas propiedades de dispersión de aquellos potenciales reales sobre el rango de energías de los estados de valencia. Estos resultados justifican el por qué la estructura electrónica de electrones de valencia fuertemente ligados puede ser descrita empleando un modelo de tipo electrón casi-libre con potenciales débiles. En la práctica una buena elección de r_c producirá el pseudopotencial adecuado, en forma tal que las correcciones entre estados de coraza y valencia pueden ser despreciadas (González Vázquez, 2016).

Capítulo 3. Metodología

3.1 Cálculos teóricos

3.1.1 Optimización de estructuras

El estudio teórico para evaluar un modelo del mecanismo de reacción involucrado en la interacción de precursores de titanio con una superficie de grafeno hidroxilada, se llevó a cabo utilizando cálculos de primeros principios, basados en DFT. Se utilizó el software de acceso libre Quantum espresso, el cual se basa la teoría del funcional de la densidad, en el uso de ondas planas y pseudopotenciales. Se utilizaron potenciales de correlación-intercambio utilizando una aproximación de gradiente generalizado (GGA por siglas en ingles), según lo declarado por Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE). Se utilizaron pseudopotenciales ultra suaves para considerar las interacciones ion-electron.

Se utilizaron cálculos con el método de la banda elástica (NEB, por sus siglas en ingles), para describir el proceso de adsorción del precursor, en este caso TDMAT, TIP y $TiCl_4$, por medio de los estados iniciales y finales en la formación de TiO_2 en grafeno funcionalizado con grupos hidroxilo. Los estados electrónicos y la densidad de carga se han expandido en ondas planas con límites de energía cinética de 40 Ry y 320 Ry, respectivamente. Las interacciones de correlación de intercambio electrón-electrón se han modelado utilizando la aproximación de gradiente generalizada, como lo afirma PBE. Los pseudopotenciales ultra suaves se han utilizado para considerar las interacciones ion-electrón. Los ciclos SCF se han considerado convergentes cuando el valor fue inferior a 1×10^{-6} Ry. Hemos utilizado un mínimo de convergencia energética de 1×10^{-4} Ry. Se utilizó una supercelda de grafeno 4×4 y 5×5 a partir de una celda unitaria de grafeno con un parámetro de red optimizado de 2.47 Å como sustrato. El espacio entre cada hoja de grafeno (eje z) fue de ~ 10 Å. Esta longitud es lo suficientemente grande como para impedir la interacción entre las moléculas precursoras de las interacciones vecinas. De igual manera se han separado dos celdas de grafeno por un espacio de vacío de 10 Å para evitar interacciones entre celdas vecinas. Se ha configurado un mallado de puntos k de $5 \times 5 \times 1$ y $4 \times 4 \times 1$ para las supercelda 4×4 y 5×5 respectivamente.

3.1.2 Evaluación del primer semiciclo ALD

Para el primer semiciclo ALD, se evaluó cada interacción entre sustrato y molécula precursora de titanio. Para describir la ruta de mínima energía de la interacción de los precursores TDMAT, TIP y TiCl_4 con el grupo hidroxilo anclado a la superficie de carbono. Para determinar dicha trayectoria se utilizaron siete imágenes intermedias, dejando un total de nueve imágenes, considerando la figura inicial y final. Se han optimizado por completo a través del método de banda elástica desplazada. En dicho método, los estados estables son puntos críticos con segundas derivadas positivas, mientras que los estados de transición (puntos de máximos y mínimos) tienen al menos una frecuencia negativa, lo que significa que tiene una fuerza cero y segundas derivadas negativas. De esta forma, los estados de transición son efectivamente puntos de máximos y mínimos, y una ligera perturbación lleva al sistema a un sitio estable. Cada imagen de la ruta converge cuando la fuerza ortogonal a la ruta es inferior a $0,05 \text{ eV/\text{Å}}$.

3.1.3 Evaluación del segundo semiciclo ALD

Para el segundo semiciclo del proceso ALD se evaluó la interacción entre la molécula del precursor adherida a la superficie obtenida del primer semiciclo y el gas oxidante, en este caso, moléculas de agua. Para describir las rutas de mínima energía de la interacción de la superficie obtenida del TDMAT, TIP y TiCl_4 con el gas oxidante, se utilizaron dos variables, una al interactuar con solo una molécula de agua, y otra con dos moléculas de agua, esto con el objetivo de evaluar el efecto de la saturación del gas reactante sobre la superficie. De forma similar al primer semiciclo, se utilizaron siete imágenes intermedias, dejando un total de nueve imágenes. Se han optimizado por completo a través del método de cálculos NEB. Los estados de transición son puntos máximos y mínimos, con ligeras perturbaciones que llevan al sistema a un sitio más estable. Cada imagen de la ruta converge cuando la fuerza ortogonal a la ruta es inferior a $0,05 \text{ eV/\text{Å}}$.

3.2 Diseño para el acondicionamiento al espectrómetro de FTIR

Se realizó un diseño de la modificación y adecuación del sistema de adsorción de gases para ser adaptado al espectrómetro de FTIR marca *BRUKER* modelo *TENSOR 27*. Para dicha adecuación se tomaron

en cuenta 3 principales componentes para simular el crecimiento ALD, el primero de ellos, una cámara aislada dentro del equipo, en la cual se crecerá la película delgada de TiO_2 , y al mismo tiempo se puedan realizar las mediciones en situ durante dicho crecimiento. Para ello se debe considerar que dicha cámara debe de ser capaz de controlar y aislar el ambiente donde se llevara a cabo el crecimiento ALD de las películas. El segundo componente es una conexión directa a una línea conectada a una serie de válvulas que deben ser capaces de transportar, controlar y evacuar la exposición los precursores en estado gaseoso para su posterior saturación de los mismos en la cámara aislada. Por último, el tercer componente es un sistema de calentamiento, el cual debe ser capaz de elevar la temperatura tanto en la línea que transportara el precursor, así como en la cámara aislada, donde dicha temperatura debe ser la suficiente para mantener los precursores en estado gaseoso, así como realizar el crecimiento ALD de las películas de TiO_2 .

3.3 Acondicionamiento al espectrómetro de FTIR

Se realizó el acondicionamiento diseñado para el espectrómetro de FTIR *BRUKER TENSOR 27* utilizando como base los componentes diseñados anteriormente. Como cámara aislada se utilizó un tubo de cuarzo de una pulgada de diámetro y 15 cm de largo sellado con dos ventanas de KBr en cada extremo. La cámara aislada se conectó a una línea ensamblada con piezas de acero inoxidable acopladas a un sistema de distribución de gases controlado por válvulas manuales. La línea controla la exposición de gases con un juego de válvulas manuales. Este sistema está dividido en 5 regiones: bomba mecánica de tipo rotatoria, entrada de nitrógeno de alta pureza, línea de distribución de gases, línea del precursor de titanio y línea del agente oxidante. El nivel de vacío en el sistema fue evaluado por un sensor de presión digital. El sistema de distribución fue calentado utilizando cintas calefactoras en la línea del sistema, controladas por un dispositivo de control de temperatura. Así mismo, de forma independiente se utilizó una serie de calentadores flexibles conectadas a un controlador de temperatura que se colocaron en la cámara aislada y los recipientes de los precursores. Para soportar la cámara aislada en la posición de incidencia del haz IR del espectrómetro de FTIR se realizó el diseño de un soporte compatible con las ranuras del equipo y la altura necesaria utilizando el programa AutoCAD 2021. Posteriormente, la pieza fue impresa en una impresora 3D de Ultimaker 3, en material PLA.

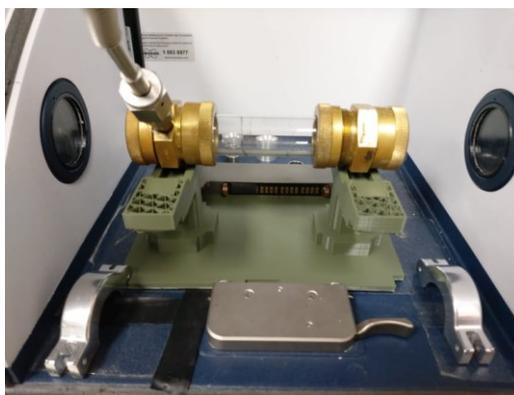


Figura 6. Soporte de la cámara aislada impreso montada en el equipo “FTIR BRUKER TENSOR 27”

Una vez se completaron las piezas y se realizó el armado del diseño planteado, se comprobó la funcionalidad del arreglo calentando el sistema en vacío, mientras se realizaba la toma de espectros de grafeno y TiO_2 embebidos en KBr.

3.4 Parte experimental

3.4.1 sustrato de grafeno (GR)

Para la obtención del sustrato de grafeno (GR) para el depósito de películas de TiO_2 se utilizaron nanoplaquetas de grafeno comerciales marca ALDRICH en forma de polvo, con un tamaño de partícula de $5 \mu\text{m}$ y un área superficial de $50\text{-}80 \text{ m}^2/\text{g}$ con un peso molar de 12.01g/mol .

3.4.1.1 Dispersión de GR

Se realizó una dispersión de las nanoplaquetas de GR con la finalidad de separar las hojas del mismo, y de esta manera tener una mayor superficie disponible para su posterior funcionalización. La dispersión se realizó por medio de un proceso ultrasónico, mezclando 100 mg de nanoplaquetas de GR en 100 mL de agua. La solución fue colocada en un equipo comercial marca *Cole Parmer*, utilizando 750 Watts

y 20 kHz aplicando 2 pulsos cada 3 segundos, por un tiempo total de 3 horas. La dispersión se realizó a una temperatura de 30 °C, con agitación constante.

3.4.1.2 Funcionalización de GR por plasma

Con el objetivo de modificar la superficie de grafeno con los grupos hidroxilo, el GR dispersado fue sometido a un tratamiento con plasma reactivo (gas oxígeno, O₂). Se utilizó un sistema Plasma Cleaner PDC-32G, a una frecuencia de 12 MHz y una potencia de 18 W, durante 50 minutos. Se partió de una presión base de 60 mTorr, y durante el proceso se controló el flujo de O₂ para tener una presión constante de 1000 mTorr.

3.4.1.3 Funcionalización de GR por fotoinducción

De forma paralela a la funcionalización por plasma se realizó una funcionalización utilizando un proceso de fotoinducción en presencia de peróxido de hidrógeno en presencia de luz ultravioleta. El proceso de fotoinducción se llevó a cabo en un reactor fotoquímico marca Rayonet modelo RPR 100 equipado con 16 lámparas UV con una longitud de onda de 300 nm, a temperatura ambiente.

Se mezclaron de 50 mg de GR dispersado con 50 ml de peróxido de hidrógeno al 30%, y se mantuvieron en agitación magnética durante 15 minutos; concluidos los 15 minutos, las soluciones fueron expuestas al proceso de fotoinducción durante 10, 15, 20, 40 y 60 minutos en agitación constante; finalizando la fotoinducción se deja reposar 24 horas, seguido de un proceso de secado para eliminar el peróxido de hidrógeno y así finalmente obtener el GR funcionalizado en polvo.

3.4.2 Síntesis de nanohíbrido grafeno/ TiO₂ por la técnica de depósito por capa atómica

La síntesis del nanohíbrido grafeno/TiO₂ se realizó creciendo una capa ultradelgada de TiO₂ sobre la superficie de grafeno modificada anteriormente. El grafeno funcionalizado (GR-OH) fue recubierto con

TiO₂ mediante la técnica de ALD, utilizando un sistema ALD comercial marca Beneq, modelo TF200. Para el recubrimiento de los polvos se utilizó una capsula metálica conformada por filtros porosos en los extremos (~80 µm). Dentro de la capsula se colocaron 10 mg polvo de GR-OH, junto con un unstrato de Si (~1 cm²), el cual tenía la función de testigo de crecimiento. La capsula fue colocada en la entrada de gas del reactor de películas delgadas del sistema ALD. El reactor y la capsula se calentaron hasta 150°C. Se utilizó creció tetrakis (dimetilamino) titanio (TDMAT) y agua desionizada (H₂O), como fuente de titanio y agente oxidante, respectivamente. El TDMAT se calentó a 70°C, mientras que el H₂O se mantuvo a temperatura ambiente. El proceso de crecimiento ALD fue automatizado utilizando pulsos de válvulas neumáticas de respuesta rápida. Con el fin de favorecer un mejor crecimiento del TiO₂ sobre la superficie de grafeno, la exposición de los precursores se realizó utilizando dos pulsos continuos, separados por una pausa de 500 ms. Los precursores fueron expuestos al reactor utilizando pulsos de 150 ms para el TDMAT, y 100 ms para el H₂O. Los tiempos de purga fueron de 6 s para ambos precursores. El exceso de precursor, y los subproductos de reacción fueron expulsados de la cámara utilizando una bomba mecánica, y un flujo de nitrógeno UHP 10⁻⁶ ppm de oxígeno), purificado y monitoreado con un sistema Centorr 2A-100-SS-220. El GR-OH fue expuesto a 50 ciclos de TDMAT/H₂O para estudiar la etapa de nucleación del TiO₂ en función de los grupos del proceso de modificación de la superficie de grafeno.

3.5 Caracterización de grafeno y nanoestructura híbrida.

3.5.1 Microscopía electrónica de barrido

Se analizó la estructura superficial del GR dispersado previo a ser funcionalizado por medio de un estudio morfológico utilizando un microscopio electrónico de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) marca JEOL JSM-5300, con detector para hacer análisis químico por medio de espectroscopía de dispersión de energía.

3.5.2 Espectroscopia de infrarrojo

La funcionalización química, así como el híbrido TiO₂-GR fueron analizados mediante espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier utilizando un espectrómetro marca Bruker, modelo

Tensor 27, en el rango de número de onda de 400-4000 cm^{-1} , con una resolución de 6 cm^{-1} y 100 barridos para cada espectro. Los análisis se realizaron en modo transmitancia, utilizando pastillas que contienen la muestra mezclada con KBr (espectralmente puro), previamente comprimida (5 toneladas) durante 3 min.

3.5.3 Espectroscopia de fotoelectrones emitidos

El nanohibrido de TiO_2 -GR se analizó mediante espectroscopia de fotoelectrones emitidos de rayos X (XPS), utilizando un sistema SPECS, con una presión base por debajo de 1×10^{-9} Torr. El sistema está equipado con un analizador de electrones hemisférico modelo PHOIBOS 150WAL y una fuente de rayos X modelo XRC 1000. Se utilizó la línea Al $K\alpha$ a 200 W. Se tomó un análisis de alta resolución a una energía de paso de 20 eV.

Capítulo 4. Resultados y Discusión

4.1 Cálculos teóricos utilizando la teoría del funcional de la densidad

4.1.1 Introducción al cálculo DFT

4.1.1.1 Estandarización de parámetros para los archivos de entrada

Se realizaron una serie de pruebas variando algunos parámetros de los archivos de entrada a utilizados para la creación y optimización de la celda de GR, así como las moléculas precursoras, y la interacción entre ambas. Para realizar esta prueba de parámetros se tomó la estructura de una celda unitaria de grafeno como estructura base para llevar a cabo la variación de cada uno de los parámetros variados, debido a que los datos reportados de forma teórica y experimental son bien conocidos. Además, al ser una estructura pequeña de únicamente 2 átomos la hace fácil de optimizar por el poco tiempo de cálculo y bajo gasto computacional que implica para las pruebas realizadas. Los parámetros variados para estandarizar los archivos de entrada fueron: el parámetro de red, las energías de corte. degauss, mallado de puntos K.

Tabla 1. Variación del parámetro de red vs la energía estructural final de la celda unitaria de grafeno donde el valor resaltado de color amarillo muestra el mejor valor obtenido. La optimización de la celda unitaria de grafeno se realizó con el resto de parámetros con los valores estándar recomendados.

| Parámetro de red | Energía total |
|------------------|---------------|
| 2.44 Å | -338.1785 eV |
| 2.46 Å | -338.1923 eV |
| 2.47 Å | -338.1925 eV |
| 2.48 Å | -338.1882 eV |
| 2.49 Å | -338.1797 eV |
| 2.50 Å | -338.1671 eV |
| 2.60 Å | -337.8403 eV |
| 2.70 Å | -337.2232 eV |
| 2.80 Å | -336.4065 eV |
| 2.90 Å | -335.4603 eV |
| 3.0 Å | -334.4412 eV |

En la tabla 1 podemos observar que los parámetros encontrados en la literatura (2.44 Å - 2.50 Å) en relación con la energía final estructural son las más bajas, y en este rango de datos la variación en la energía es muy pequeña, más sin embargo cuando comenzamos a alejarnos de estos valores los datos muestran un repunte muy significativo en la energía; demostrando que la estructura de la celda unitaria de grafeno se vuelve inestable conforme nos alejamos de la ventana de valores reportados en la literatura (2.44 Å - 2.50 Å). Así mismo podemos observar que el valor de 2.47 Å es el parámetro de red que nos arroja la menor energía estructural, lo que indica que es el valor con el cual la estructura está más estable, por lo que fue el valor utilizado para la optimización de la estructura y para seguir con las siguientes variaciones de parámetros. Se realizó el mismo procedimiento para el resto de los parámetros, dando como resultado:

- Parámetro de red: 2.47 Å

- Energías de corte: 40/360 Ry

- Degauss: 0.01

- Mallado de puntos K: 10 10 1

Los valores obtenidos se seleccionaron a partir de una variación de los valores recomendados para este tipo de cálculos reportados previamente, al igual que se hizo para el parámetro de red, los valores elegidos fueron los que resultaron con una energía estructural más baja o en su defecto, la que resultó con una mejor relación menor energía estructural-tiempo de cálculo.

4.1.1.2 Optimización de la celda unitaria de grafeno

Una vez estandarizados los archivos de entrada con los parámetros estándar y los resultantes de la variación, se obtuvo la estructura optimizada de la celda unitaria de grafeno. La estructura resultante se muestra en la figura 7, la cual tiene distancia entre átomos de carbono de 2.426 Å, que, al compararla con las distancias reportadas previamente (1.416 Å hasta 1.428 Å) podemos confirmar que tenemos una optimización adecuada.

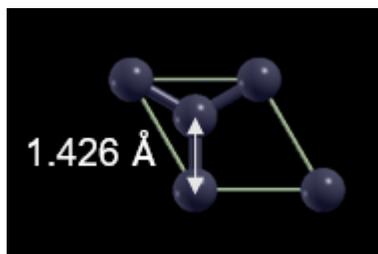


Figura 7. Representación mediante xcrsden de la celda unitaria de grafeno optimizada con una distancia interatómica de 1.426 Å.

4.1.2 Creación de la súper red de grafeno hidroxilada

4.1.2.1 Ampliación de la celda unitaria de grafeno a súper red de 4x4 y 5x5

Una vez que tenemos nuestra celda unitaria de grafeno únicamente se realiza una expansión de la misma en un visualizador, donde únicamente se ajustan los parámetros de red y el mallado de puntos k en base a los valores previos de la celda unitaria para el caso de una supercelda de grafeno 4x4 para las interacciones de las moléculas precursoras de titanio más pequeñas y una 5x5 para el caso del TIP que es la molécula precursora de mayor tamaño.

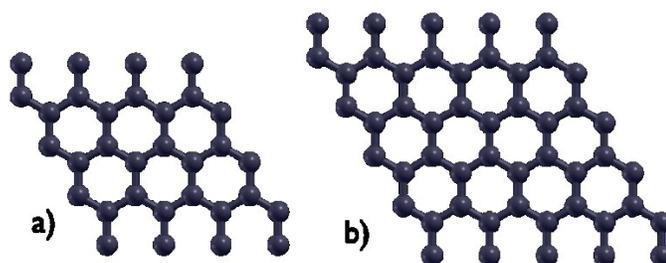


Figura 8. a) Celda 4x4 de grafeno optimizada. b) Celda 5x5 de grafeno optimizada

4.1.2.2 Implementación del grupo hidroxilo en las superceldas de grafeno

El siguiente paso fue romper un punto de la superceldas de grafeno simulando un defecto de la red, en el cual se colocó por un grupo hidroxilo y moléculas de H en los carbonos libres. Este proceso se

realizó para ambas superceldas. Se optimizaron las moléculas variando la posición del grupo hidroxilo cada 45° arrojando como posición más estable la estructura mostrada en la figura 9.

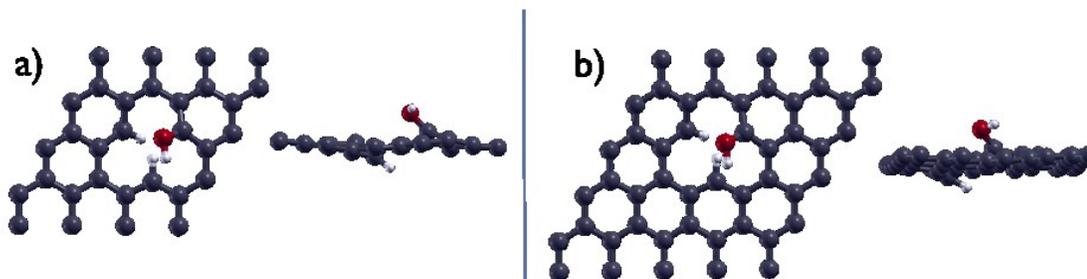


Figura 9. a) Vista superior y lateral de la supercelda de GR 4x4 hidroxilada. b) Vista superior y lateral de la supercelda de GR 5x5 hidroxilada

4.1.3 Creación y optimización de los precursores de titanio

Una vez se creó y optimizó la estructura más estable para el sustrato de GR hidroxilado se pasó a generar la optimización de las moléculas precursoras de titanio.

Al igual que en la celda unitaria de grafeno se creó un archivo de entrada con las respectivas coordenadas, parámetros y pseudopotenciales para cada uno de nuestros tres precursores de Titanio (Tetracloruro de titanio (TTC), Isopropóxido de Titanio (TIP) y TDMAT). Una vez se realizó el cálculo de relajación se obtuvieron las siguientes estructuras optimizadas:

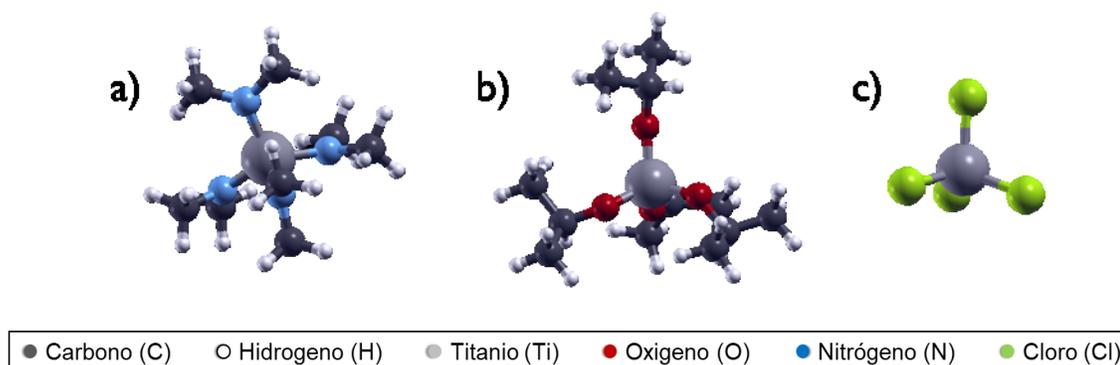


Figura 10. Estructuras optimizadas de las moléculas precursoras de titanio: a) TDMAT, b) TIP, c) TTC .

Se tomaron los valores correspondientes a las estructuras optimizadas para realizar una comparación con las distancias y ángulos reportados previamente en la literatura, tanto

experimentalmente como los reportados mediante cálculos teóricos, los cuales mostraron una concordancia (con un margen de $\pm 5\%$) adecuada con lo encontrado en la literatura, por lo que se obtuvo una optimización de moléculas de manera exitosa.

4.1.4 Evaluación del primer semiciclo ALD

Una vez optimizados los tres precursores de titanio y la superficie hidroxilada de grafeno se dio paso a la simulación del crecimiento de la película de TiO₂-GR. Para ello se simularon las reacciones del primer semiciclo ALD para cada precursor obteniendo las trayectorias de mínima energía con sus respectivas barreras de energía. Posteriormente se simuló una variación de la reacción del segundo semiciclo ALD, simulando la interacción entre la superficie obtenida del primer semiciclo con una y dos moléculas de agua, obteniendo de igual forma las trayectorias de mínima energía con sus respectivas barreras de energía para la evaluación del mecanismo de reacción y efecto de la cantidad de moléculas de agua.

4.1.4.1 Interacción entre TDMAT y la supercelda de grafeno 4x4:

En la primera reacción para la interacción TDMAT-GR(OH), el OH media el intercambio de ligandos entre un grupo dimetilamino y el H del OH para formar Trimetilamino titanio quimisorbido en el O que se mantiene en la superficie, liberando a su vez como segundo producto una molécula de dimetilamina.

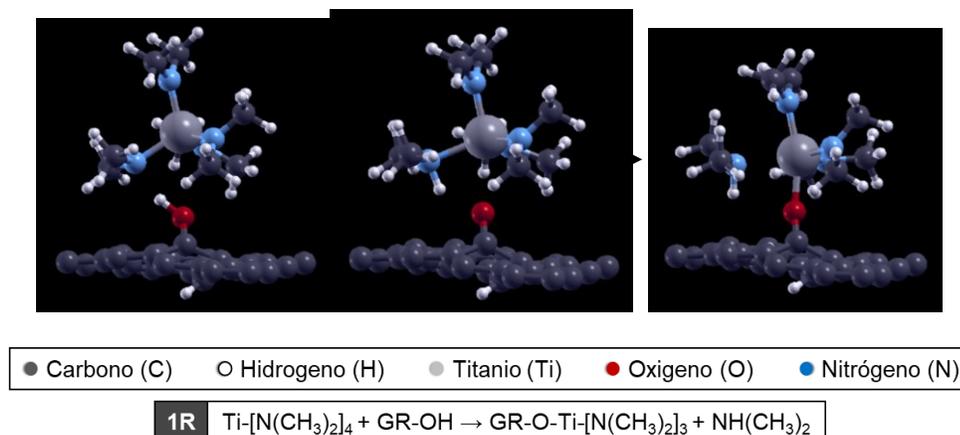


Figura 11. Mecanismo de reacción del TDMAT para el primer semiciclo ALD

La trayectoria de mínima energía para esta interacción arroja una barrera de energética de 0.010431 eV, la cual se alcanzó al llegar a la imagen no. 2. Posteriormente la estructura se relajó liberando energía, decreciendo a partir de este punto en 0.651839 eV.

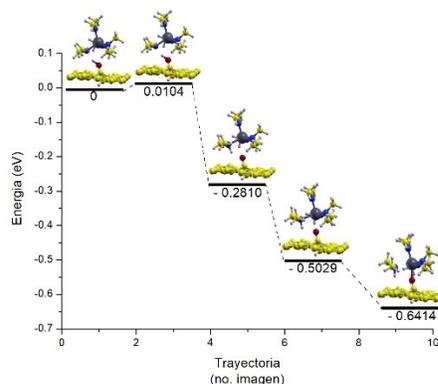
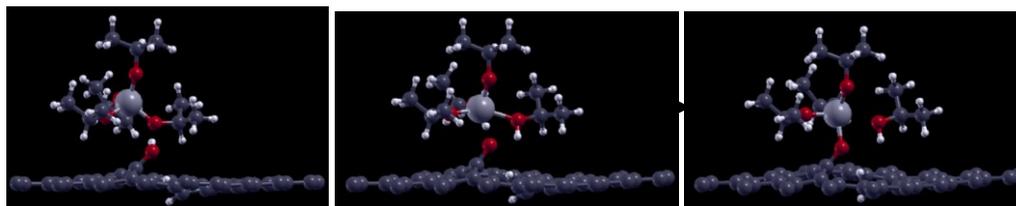


Figura 12. Esquemas de la trayectoria de mínima energía de TDMAT para el primer semiciclo ALD.

4.1.4.2 Interacción entre TIP y la supercelda de grafeno 5x5

En la primera reacción para la interacción TIP-GR(OH), el OH media el intercambio de ligando entre un grupo propoxido y el H del OH para formar Tripropoxido de titanio quimisorbido en el O que se mantiene en la superficie, liberando a su vez como segundo producto una molécula de alcohol isopropílico.



● Carbono (C) ○ Hidrogeno (H) ● Titanio (Ti) ● Oxigeno (O)



Figura 13. Mecanismo de reacción del TIP para el primer semiciclo ALD

La trayectoria de mínima energía para esta interacción arroja una barrera de energética de 0.651885 eV, la cual se alcanzó al llegar a la imagen no. 5. Posteriormente la estructura se relajó liberando energía, decreciendo a partir de este punto en 0.450863 eV.

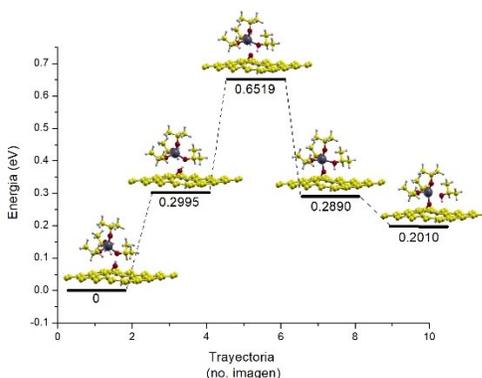


Figura 14. Esquemas de la trayectoria de mínima energía de TIP para el primer semiciclo ALD.

4.1.4.3 Interacción entre TTC y la supercelda de grafeno 4x4

En la primera reacción para la interacción TT-GR(OH), el OH media el intercambio de ligando entre un cloro y el H del OH para formar Tricloruro de titanio quimisorbido en el O que se mantiene en la superficie, liberando a su vez como segundo producto una molécula de ácido clorhídrico.

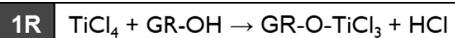
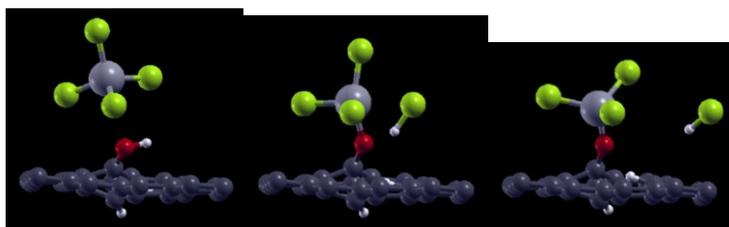


Figura 15. Mecanismo de reacción del TTC para el primer semiciclo ALD

La trayectoria de mínima energía para esta interacción arroja una barrera de energética de 0.766732 eV, la cual se alcanzó al llegar a la imagen no. 4. Posteriormente la estructura se relajó liberando energía, decreciendo a partir de este punto en 0.625089 eV.

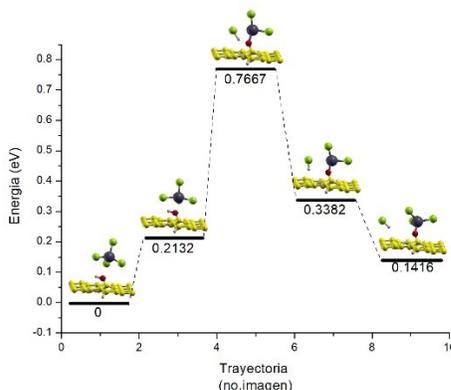


Figura 16. Esquemas de la trayectoria de mínima energía de TTC para el primer semiciclo ALD.

4.1.4.4 Comparación de las barreras de energía

Enfocándonos en las barreras de energía obtenidas de las trayectorias de mínima energía de las 3 moléculas precursoras de titanio, como se muestra en la figura 17. la molécula precursora que muestra un comportamiento destacado es la de TDMAT. En esta trayectoria podemos observar que la barrera energética es prácticamente nula y ocurre prácticamente al iniciar la trayectoria, sin embargo, al pasar esta barrera y realizar el intercambio de ligandos con la superficie hidroxilada se observa un notable decaimiento en la energía causado por el proceso de relajación de la molécula. Esto causa que en comparación de la diminuta barrera de energía se obtenga una energía de liberación mucho más grande en comparación de las otras moléculas precursoras.

En cuanto al TIP y el TTC muestran un comportamiento muy similar entre sí, donde sus barreras de energía en comparación del TDMAT son mucho más altas, pero la diferencia entre ambas no es tan notoria. La principal característica que podemos observar entre ambas trayectorias es que el intercambio de ligandos ocurre primero en la molécula de TTC que en la de TIP, pero su barrera de energía más alta que la de TIP. En cuanto al proceso de relajación pos-reacción el decaimiento de energía en el TTC es más marcado que en el TIP, lo cual se puede asumir a que al pasar la alta barrera de energía el TTC repulsa

rápidamente al subproducto generado en el intercambio de ligandos y se estabiliza rápidamente, cosa que en el TIP es más complicado ya que el impedimento estérico de la molécula no permite que este proceso ocurra rápidamente.

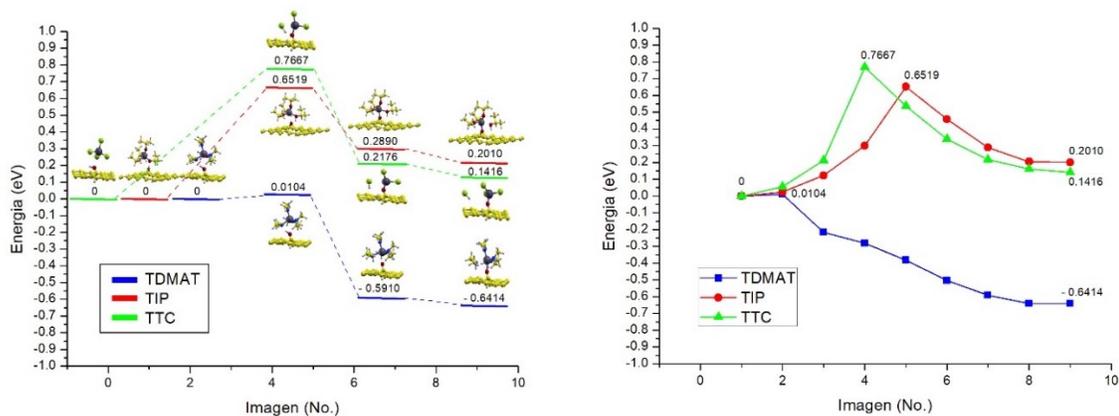


Figura 17. Esquemas comparativos de la trayectoria de mínima energía para el primer semiciclo ALD a) Trayectoria de seguida por las moléculas precursoras TDMAT, TIP y TTC al alcanzar sus respectivas barreras de energía y su posterior proceso de relajación. b) Trayectorias de mínima energía completas según cada paso (no. imagen) en la que ocurre para TDMAT, TIP y TTC.

4.1.5 Evaluación del segundo semiciclo ALD (para una molécula de agua)

4.1.5.1 Interacción entre H₂O y la superficie 1R del TDMAT:

En la segunda reacción para la interacción TDMAT-GR(OH), En este caso el Trimetilamino titanio quimisorbido en el O de la superficie interacciona con agua (H₂O), que induce en el intercambio de ligandos entre un grupo dimetilamino, ya que un H del H₂O se desprende para formar dimetilamino titanio quimisorbido en el O que se mantuvo en la superficie, liberando a su vez como segundo producto nuevamente una molécula de dimetilamina.

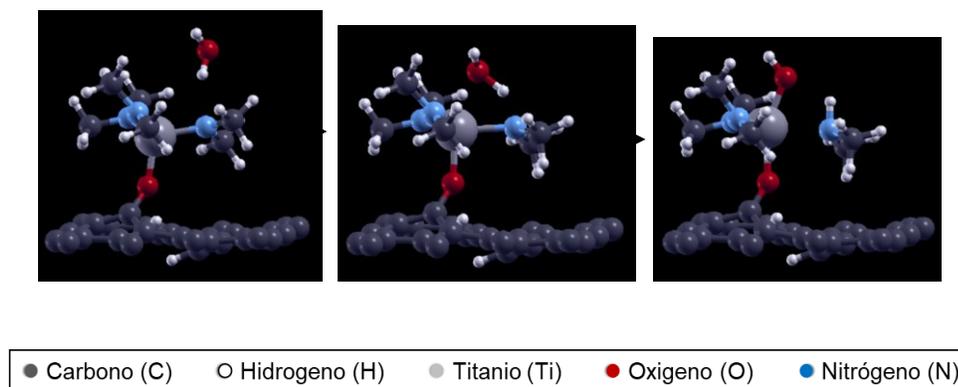


Figura 18. Mecanismo de reacción del TDMAT para el segundo semiciclo ALD (1H₂O).

La trayectoria de mínima energía para esta interacción arroja una barrera de energética de 0.396036 eV, la cual se alcanzó al llegar a la imagen no. 5. Posteriormente la estructura se relajó liberando energía, decreciendo a partir de este punto en 0.667808 eV.

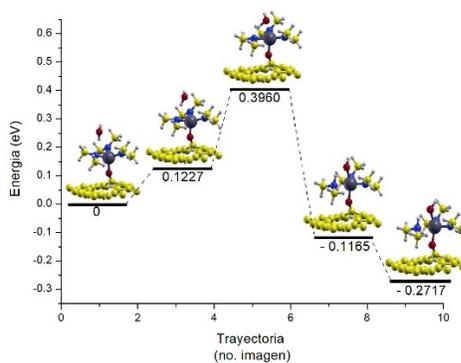


Figura 19. Esquemas de la trayectoria de mínima energía de TDMAT para el segundo semiciclo ALD con 1 molécula de agua.

4.1.5.2 Interacción entre H₂O y la superficie 1R del TIP

En la segunda reacción para la interacción TIP-GR(OH), En este caso el Tripropoxido de titanio quimisorbido en el O de la superficie interacciona con agua (H₂O), que induce en el intercambio de ligandos entre un grupo propoxido, ya que un H del H₂O se desprende para formar Dipropoxido de titanio con un OH, quimisorbido en el O que se mantuvo en la superficie, liberando a su vez como segundo producto nuevamente una molécula de alcohol isopropílico.

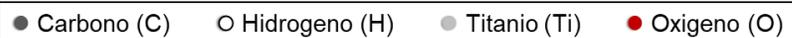
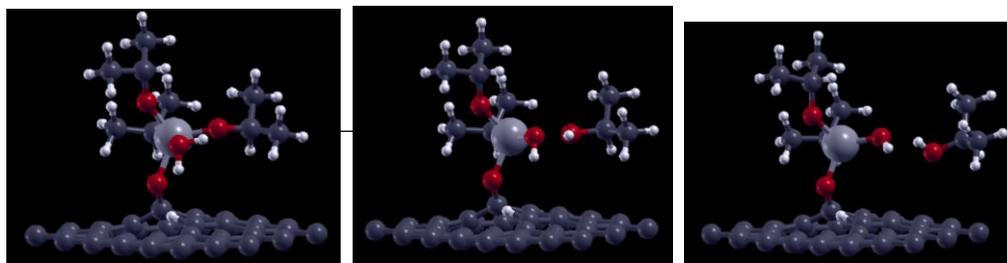


Figura 20. Mecanismo de reacción del TIP para el segundo semiciclo ALD (1H₂O).

La trayectoria de mínima energía para esta interacción arrojó una barrera de energética de 0.796658 eV, la cual se alcanzó al llegar a la imagen no. 5. Posteriormente la estructura se relajó liberando energía, decreciendo a partir de este punto en 0.460648 eV.

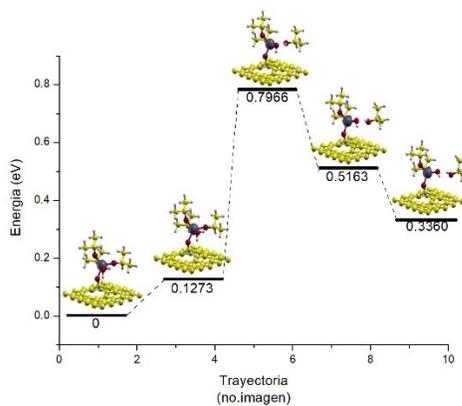


Figura 21. Esquemas de la trayectoria de mínima energía de TIP para el segundo semiciclo ALD con 1 molécula de agua.

4.1.5.3 Interacción entre H₂O y la superficie 1R del TTC

En la segunda reacción para la interacción TT-GR(OH), En este caso el Tricloruro de titanio quimisorbido en el O de la superficie interacciona con agua (H₂O), que induce en el intercambio de ligamentos entre un cloro, ya que un H del H₂O se desprende para formar dicloruro de titanio con un grupo OH, que esta quimisorbido en el O que se mantuvo en la superficie, liberando a su vez como segundo producto nuevamente una molécula de ácido clorhídrico.

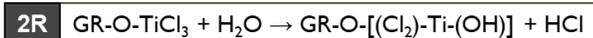
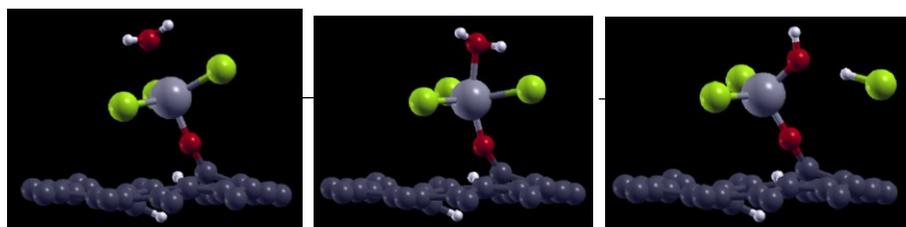


Figura 22. Mecanismo de reacción del TTC para el segundo semiciclo ALD (1H₂O).

La trayectoria de mínima energía para esta interacción arroja una barrera de energética de 0.957581 eV, la cual se alcanzó al llegar a la imagen no. 5. Posteriormente la estructura se relajó liberando energía, decreciendo a partir de este punto en 0.494599 eV.

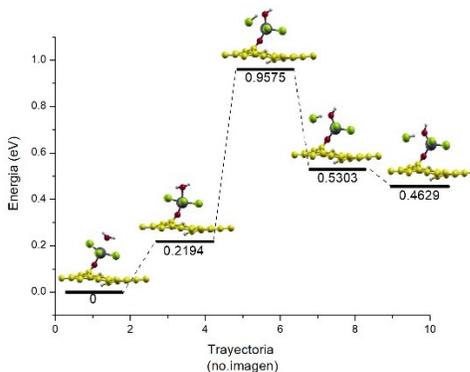


Figura 23. Esquemas de la trayectoria de mínima energía de TTC para el segundo semiciclo ALD con 1 molécula de agua.

4.1.5.4 Comparación de las barreras de energía

Enfocándonos en las barreras de energía obtenidas de las trayectorias de mínima energía de las 3 moléculas precursoras de titanio, en la figura 24. podemos observar como en este caso el comportamiento de las trayectorias para las 3 moléculas precursoras es casi idéntico, donde nuevamente la molécula precursora que muestra una menor barrera de energía y un proceso de relajación y por ende decaimiento en la energía más significativo y notorio es el TDMAT, manteniéndose, así como la molécula más susceptible para el crecimiento ALD. Por su parte el TTC y TIP también mantuvieron el mismo comportamiento, donde la barrera del TIP fue la intermedia fue la segunda más baja pero considerablemente más alta que la del TDMAT. Por otro lado, en cuanto al TTC fue la molécula precursora con una barrera energética considerablemente mayor en comparación del resto. Sin embargo, también mantuvo el comportamiento de ser la molécula con una trayectoria de decrecimiento en la energía pos-reacción más marcada y grande en comparación con el TTC y el TDMAT.

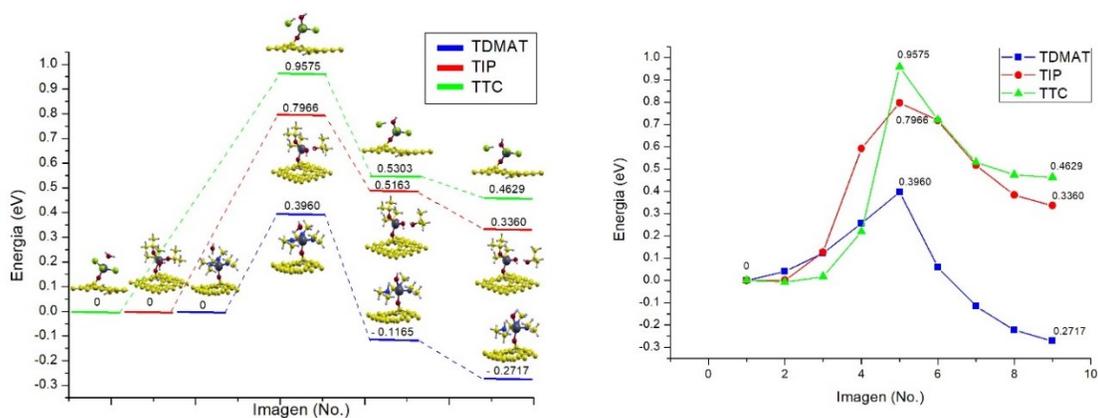


Figura 24. Esquemas comparativos de la trayectoria de mínima energía para el ultimo semiciclo ALD con una molécula de agua. a) Trayectoria de seguida por las moléculas precursoras TDMAT, TIP y TTC al alcanzar sus respectivas barreras de energía y su posterior proceso de relajación. b) Trayectorias de mínima energía completas según cada paso (no. imagen) en la que ocurre para TDMAT, TIP y TTC.

4.1.6 Evaluación del segundo semiciclo ALD (para dos moléculas de agua)

4.1.6.1 Interacción entre 2H₂O y la superficie 1R del TDMAT:

Para el caso de dos moléculas de agua ocurre el mismo proceso para cada metilo del Trimetilamino titanio quimisorbido en el O de la superficie, formando metilamino de titanio con dos OH, quimisorbido en el O de la superficie y liberando a su vez como segundo producto, dos moléculas de dimetilamina.

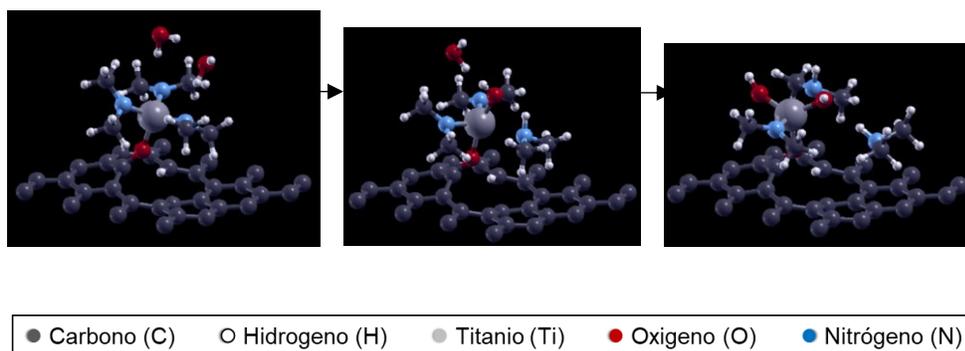


Figura 25. Mecanismo de reacción del TDMAT para el segundo semiciclo ALD (2H₂O).

La trayectoria de mínima energía para esta interacción arroja en este caso dos barreras energéticas de 0.243506 eV y 0.322557 eV, la cual se alcanzó al llegar a la imagen no. 3 y 5 respectivamente. Esto se debe a que en el mecanismo de reacción primero reacciona una molécula de agua (primera barrera) y posteriormente reacciona la segunda molécula de agua (segunda barrera). Una vez ambas moléculas de agua reaccionan la estructura se relaja y nuevamente libera energía, decreciendo en el diagrama a partir de este punto en 1.250737 eV (ver figura 26).

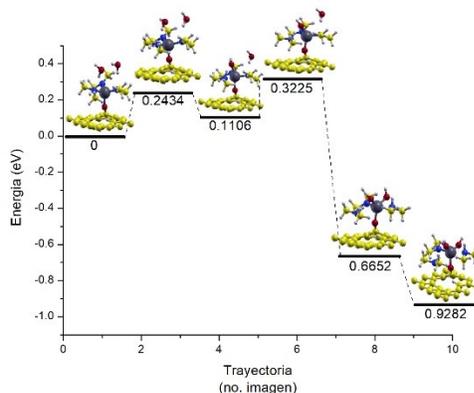


Figura 26. Esquemas de la trayectoria de mínima energía de TDMAT para el segundo semiciclo ALD con 2 molécula de agua.

4.1.6.2 Interacción entre 2H₂O y la superficie 1R del TIP:

Para el caso de dos moléculas de agua ocurre el mismo proceso para cada grupo propoxido del titanio quimisorbido en el O de la superficie, formando propoxido de titanio con dos OH, quimisorbido en el O de la superficie y liberando a su vez como segundo producto, dos moléculas de propoxido.

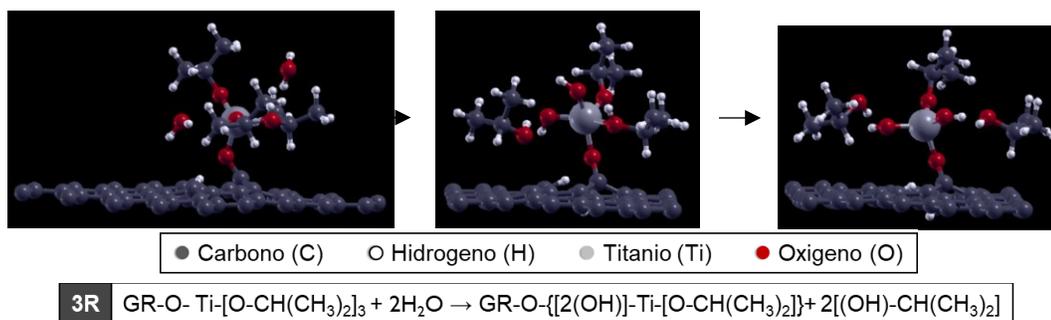


Figura 27. Mecanismo de reacción del TIP para el segundo semiciclo ALD (2H₂O).

La trayectoria de mínima energía para esta interacción arrojo en este caso dos barreras energéticas, la primera de 0.675657 eV y la segunda de 0.333812 eV, la cual se alcanzó al llegar a la imagen no. 3 y 5 respectivamente. Esto se debe a que en el mecanismo de reacción primero reacciona una molécula de agua (primera barrera) y posteriormente reacciona la segunda molécula de agua (segunda barrera). Una vez ambas moléculas de agua reacciona la estructura se relaja y nuevamente libera energía, decreciendo en el diagrama a partir de este punto en 0.763965 eV (ver figura 28).

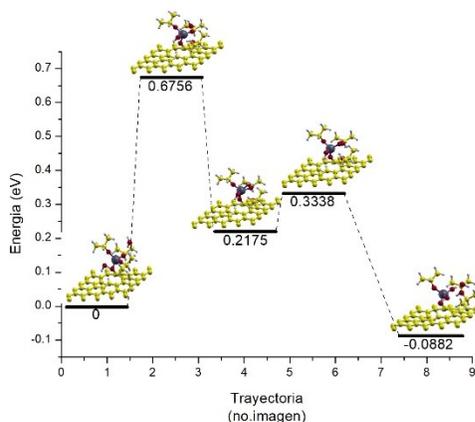


Figura 28. Esquemas de la trayectoria de mínima energía de TIP para el segundo semiciclo ALD con 2 moléculas de agua.

4.1.6.3 Interacción entre 2H₂O y la superficie 1R del TTC:

Para el caso de dos moléculas de agua ocurre el mismo proceso para cada cloro en el tricloruro quimisorbido en el O de la superficie, formando cloruro de titanio con dos OH, quimisorbido en el O de la superficie y liberando a su vez como segundo producto, dos moléculas de ácido clorhídrico. En este caso el mecanismo arrojo una barrera de energía de 1.19187 eV.

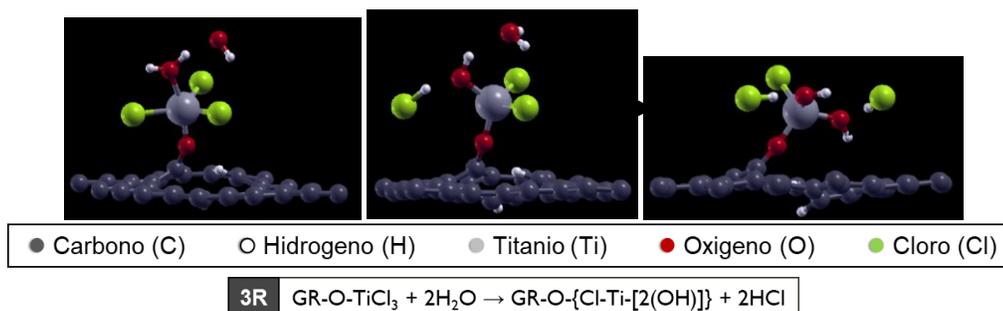


Figura 29. Mecanismo de reacción del TTC para el segundo semiciclo ALD (2H₂O).

La trayectoria de mínima energía para esta interacción arroja en este caso dos barreras energéticas, la primera de 0.912608 eV y la segunda de 1.19187 eV, la cual se alcanzó al llegar a la imagen no. 2 y 8 respectivamente. Esto se debe a que en el mecanismo de reacción primero reacciona una molécula de agua (primera barrera) y posteriormente reacciona la segunda molécula de agua (segunda barrera). Una vez ambas moléculas de agua reacciona la estructura se relaja y nuevamente libera energía, decreciendo en el diagrama a partir de este punto en 0.29541 eV (ver figura 30).

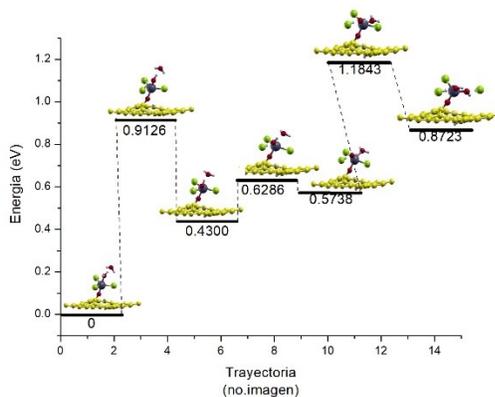


Figura 30. Esquemas de la trayectoria de mínima energía de TTC para el segundo semiciclo ALD con 2 molécula de agua.

4.1.6.4 Comparación de las barreras de energía

Pasando exclusivamente a lo que son las barreras de energía obtenidas de las trayectorias de mínima energía para este caso, la figura 31. nos muestra un comportamiento distinto y particular en comparación de las reacciones previas. En este caso en particular el hecho de que interactúen 2 moléculas con la superficie en lugar de una, género que se obtuviera una doble barrera de energía en las trayectorias de mínima energía, donde la primera está asociada con la primer molécula de agua que interactúa con la superficie y genera el primer intercambio de ligandos, posterior a eso ocurre un pequeño proceso de relajación en la estructura al acomodarse para alejar el producto secundario de la reacción y al mismo tiempo interactuar con la segunda molécula precursora para dar paso a la siguiente reacción. Una vez ocurrió este segundo intercambio de ligandos da lugar a la segunda barrera energética que aparece en nuestra trayectoria de energías. Una vez se pasa esta segunda barrera finalmente ocurre el decaimiento en la energía ocasionada por la relajación de las estructuras.

El comportamiento de cada precursor en este caso fue un poco distinto, ya que para el caso del TDMAT la doble barrera que presenta no tiene una diferencia tan marcada la una de la otra, siendo su segunda barrera la más alta, sin embargo, mantuvo la característica de poseer la barrera de energía, o en su defecto las barreras de energía más bajas entre las moléculas precursoras. Además, al pasar su segunda barrera es la molécula precursora que mayor decaimiento en la energía presenta al relajarse la estructura, que en comparación con demás la diferencia es muy marcada, mostrando así que mientras más se desprende de sus grupos aminos para adquirir los grupos hidroxilos más estable se vuelve la molécula. Por su parte el TIP si presento una diferencia bastante marcada entre sus barreras de energía, siendo la primera la más significativa, ya que pasar esta barrera presenta un decaimiento en la energía bastante marcado, posterior a ello la segunda barrera es muy pequeña en comparación de los comportamientos previos, y nuevamente al pasar esta barrera, pese a esa pequeña en comparación de la primera, se vuelve a marcar un decaimiento en la energía bastante notorio. Este comportamiento se puede atribuir al impedimento estérico de la molécula, ya que cuando muestra una mayor densidad de moléculas es cuando se presenta la barrera de energía más significativa, la cual es la primera, en donde interacciono con la primera molécula de agua. Otro indicativo de ello es que una vez se desprende de su grupo propoxido y lo comienza a alejar la energía decrece muy significativamente, así para cuando reacciona con la segunda molécula de agua ya tiene mucha mayor libertad de movimiento, por lo que la segunda barrera no es tan alta, sin embargo, cuando se desprende del segundo grupo propoxido la energía vuelve a caer precipitadamente. Cabe destacar que tanto para el caso del TDMAT como el TIP las barreras de energía son más bajas para el caso de 2 moléculas de agua que para 1, lo que nos da a entender que el proceso de interacción del segundo semiciclo ALD reacciona mejor con una mayor cantidad de moléculas de agua, que como ya se mencionó, se puede atribuir a que ambas moléculas quedan más libres y por ende más estables.

Para el caso en concreto de TTC ocurrió algo significativo, debido a que, pese a ser la molécula más pequeña fue la que presento más dificultad en las interacciones en esta trayectoria. Esto ocasiono que el proceso se necesitara dividir en el cálculo de la trayectoria de mínima energía en 2 partes diferentes, ya que la diferencia entre la reacción con la primera molécula de agua y la segunda molécula de agua fue muy marcada, lo que genero básicamente dos reacciones independientes con muchos movimientos cada una. Por esta razón el cálculo se dividió en dos, en el primero se llevó a cabo la primera reacción con una molécula de agua, finalizando con el reacomodo de la estructura. El segundo cálculo de trayectoria retomo el punto de relajación posterior a la primera reacción llevando a cabo el reacomodo para la reacción con la segunda molécula de agua y su último proceso de relajación. Sin embargo, esto causo que, en lugar de partir de un mismo punto, la segunda trayectoria, y por ende la segunda barrera, tuvieran un punto base

más alto provocando un pequeño desfase en las barreras a diferencia de haber sido con un solo calculo y una sola trayectoria genera, como en el caso del TDMAT y el TIP. de esta forma lo que se puede destacar de esta reacción es que la trayectoria y primera barrera mantuvieron el comportamiento de ser la interacción con las barreras energéticas más altas.

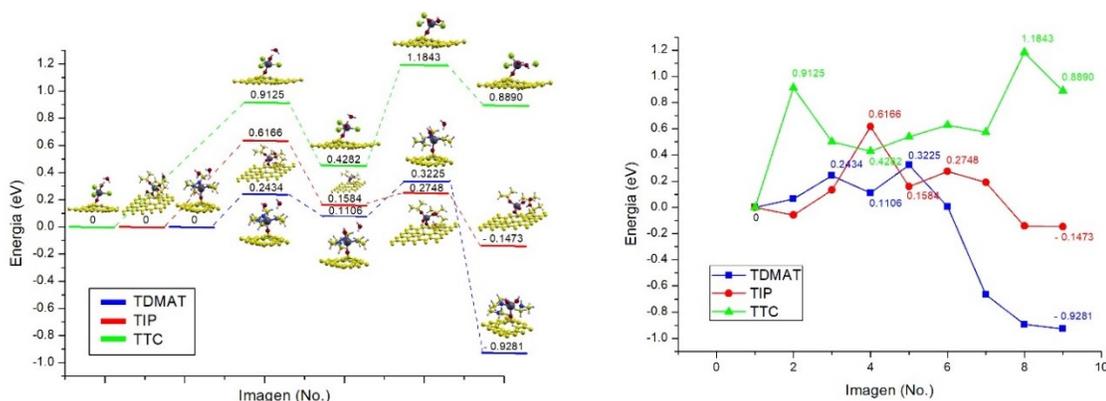


Figura 31. Esquemas comparativos de la trayectoria de mínima energía para el ultimo semiciclo ALD con dos moléculas de agua. a) Trayectoria de seguida por las moléculas precursoras TDMAT, TIP y TTC al alcanzar sus respectivas barreras de energía y su posterior proceso de relajación. b) Trayectorias de mínima energía completas según cada paso (no. imagen) en la que ocurre para TDMAT, TIP y TTC.

4.1.7 Evaluación del ciclo completo de ALD

4.1.7.1 Efecto de las barreras de energía en relación a la temperatura de depósito de cada precursor:

El estudio mostro que el precursor de titanio con mecanismo de reacción más favorable es el TDMAT, seguido del TIP y por último el TT, como lo muestran las barreras de energía obtenidas, que nos indican que la interacción que requiere una menor cantidad de energía para llevarse a cabo es el TDMAT y el que necesita mayor cantidad de energía para que la reacción ocurra es el TTC. Este resultado se puede asociar con las temperaturas de depósito que requiere para realizar el crecimiento de las películas de TiO_2 para cada precursor, ya que es la energía térmica que se necesita para favorecer la reacción:

| | | |
|-------|---|-----------|
| TDMAT | → | 120-150°C |
| TIP | → | 180-250°C |
| TTC | → | 200-350°C |

Figura 32. Temperaturas de depósito típico para el crecimiento de TiO₂ por ALD para el TDMAT, TIP y TTC.

4.1.7.2 Efecto de las moléculas de agua en la segunda reacción

Para el caso de la segunda reacción del ciclo ALD se simuló la reacción con 1 y 2 moléculas de agua con la finalidad de observar el efecto en las barreras de energía y la tendencia del intercambio de ligandos para cada grupo funcional en la formación de TiO₂ en las diferentes moléculas precursoras, dando como resultado una disminución en las barreras de energía, así como una mayor liberación de la misma posterior al intercambio de ligandos, lo que indica que se tiene mayor estabilidad en relación a una mayor cantidad de moléculas de agua, la única excepción fue el TTC ya que debido a que el cálculo de la trayectoria para 2 moléculas de agua conllevaba muchos pasos, se dividió en 2 partes, arrojando 2 trayectorias de mínima energía, donde la segunda trayectoria retomó el último punto de la primera como estructura inicial. Sin embargo, el realizar esto generó un desfase de la segunda barrera de energía causado por la diferencia de en la estructura inicial que se tomó de base para cada trayectoria, por lo que es posible que arrojara una segunda barrera de energía más grande. Considerando esta excepción, las barreras de energía muestran que, el efecto de saturación de las moléculas de agua es clave para reducir la energía de reacción para el segundo semiciclo del crecimiento ALD para las películas de TiO₂-GR.

| Precursor Ti / Moléculas agua | TDMAT | TIP | TTC |
|----------------------------------|-------------|-------------|--------------|
| H ₂ O | 0.396036 eV | 0.796658 eV | 0.957581 eV |
| 2H ₂ O | 0.322557 eV | 0.675657 eV | 1.19187 eV * |

Figura 33. Valores de las barreras energéticas de las trayectorias de mínima energía para el segundo semiciclo ALD con 1 y 2 moléculas de H₂O (*para el caso de 2 moléculas de H₂O del TTC no se tomó en cuenta el valor arrojado debido al desfase de trayectorias obtenidas).

4.1.7.3 Efecto de la naturaleza química de cada precursor

Estos resultados los podemos asociar el efecto que está teniendo la naturaleza química de cada precursor con la superficie y las moléculas de agua. donde los grupos aminos de la alquilamina mostraron mayor tendencia favorable para reaccionar con los grupos hidroxilo de la superficie del grafeno, así como con las moléculas de agua, seguido de la tendencia de la formación de alcoholes de los grupos propoxido del alcóxido, y finalmente, el Haluro fue la que mostro más dificultad para reaccionar con los grupos hidroxilo y moléculas de agua, ya que al ser la molécula menos densa y por ende más estable por lo que requiere más energía para romper sus enlaces y así asociarse para formar un ácido fuerte. Adicionalmente conocer el producto resultante de las reacciones durante el crecimiento ALD para cada especie es de gran utilidad, ya que esta puede afectar, tanto al crecimiento de la película como a los materiales del equipo ALD. La figura 34 muestra la naturaleza química y el producto secundario arrojado de cada precursor estudiado.

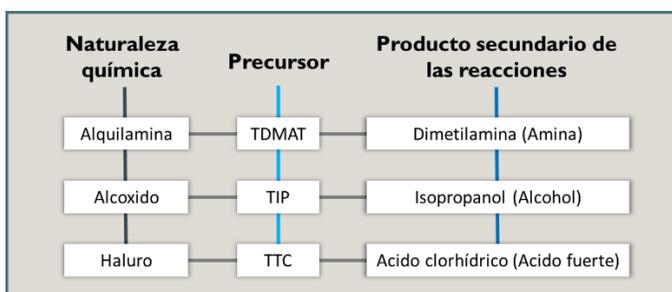


Figura 34. Esquema sobre la naturaleza química de los precursores de titanio simulados y las especies secundarias que arrojan durante el crecimiento ALD.

4.2 Diseño y acondicionamiento al espectrómetro de FTIR

En el diseño realizado para el acondicionamiento del espectrómetro de FTIR se planteó un sistema que conjuntara y permitiera el acceso controlado e independiente de los diferentes elementos necesario para generar y monitorear un crecimiento tipo ALD in-situ: un reactor (cámara aislada), línea de precursor metálico, línea para agente reactivo, línea de gas de arrastre, bomba de vacío, sistema de calentamiento y sensor de presión.

4.2.1 Funcionalidad del diseño

Todos los componentes necesarios fueron ensamblados mediante piezas y líneas de acero inoxidable, y se colocaron estratégicamente junto un set de válvulas que permitieran controlar el acceso a cada una de las zonas del sistema. El acomodo de los elementos y el arreglo en general se muestran en la figura 35.

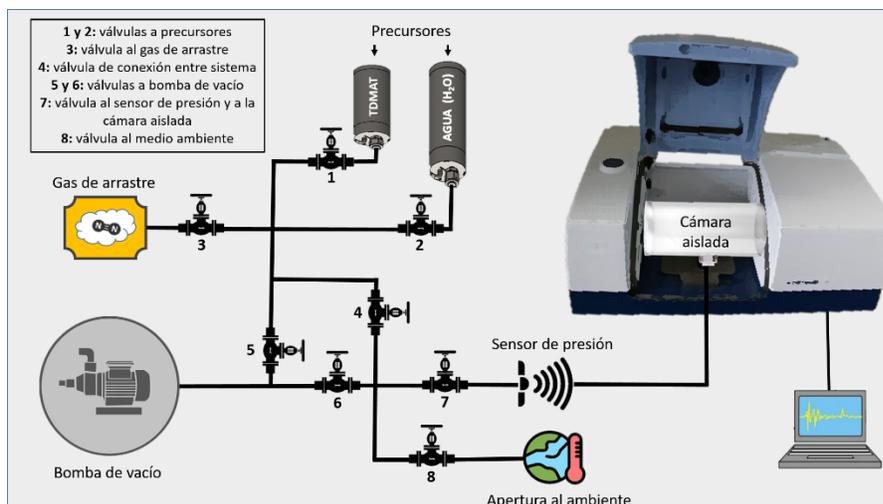


Figura 35. Diseño propuesto para el FTIR para las mediciones in situ IR

En la figura 35 se muestra un diagrama del acondicionamiento diseñado, donde se pueden observar los elementos necesarios para el crecimiento ALD. El control de la exposición y extracción de los precusores está basado en el uso de válvulas manuales y neumáticas, cada una de ellas con un objetivo principal.

- **Válvula 1:** La válvula 1 se colocó en la parte superior izquierda de la línea con la finalidad de controlar la exposición del precursor del metal de interés. Con el fin de tener un mayor control de la exposición del gas, se propone colocar una válvula neumática para la apertura del precursor.
- **Válvula 2:** La válvula 2 se colocó en la parte superior derecha de la línea con la finalidad de controlar la exposición del agente reactivo. De igual manera, se propone colocar una válvula neumática para la apertura del precursor.

- **Válvula 3:** La válvula 3 se colocó en la parte superior izquierda de la línea con la finalidad de controlar la entrada del gas de arrastre, necesario para extraer el exceso de precursor que no reaccionó, así como los subproductos de reacción.
- **Válvula 4:** La válvula 4 se colocó en la parte central de la línea con la finalidad de controlar el paso de cualquiera de los 3 gases provenientes de las líneas 1, 2 o 3, con el fin de dirigirlos a la cámara aislada de reacción.
- **Válvula 5:** la válvula 5, conecta directamente con la bomba de vacío, por lo que fue colocada en la parte inferior izquierda de la línea con el objetivo de controlar la extracción de los gases excedentes de los precursores, así como su acceso a la línea del gas de arrastre. Así mismo, al abrir las válvulas 4 y 5, permiten la extracción de los gases presentes en todo el sistema.
- **Válvula 6:** de forma similar, la válvula 6 conecta de forma directa con la bomba de vacío, sin embargo, su objetivo principal es controlar la extracción de los gases presentes en la cámara aislada.
- **Válvula 7:** La válvula 7 tiene un papel muy importante en el crecimiento del material de interés, debido a que su función es aislar la cámara de reacción. De esta manera, la apertura de esta válvula permite la exposición de los precursores, controlar los tiempos de impregnación, controlar la purga de precursores, y permitir la entrada y salida del gas de arrastre.
- **Válvula 8:** Finalmente la válvula 8 se colocó en la parte inferior central para controlar, en caso de ser necesario, una apertura al ambiente, con el objetivo de eliminar el vacío en las diferentes zonas de la línea partiendo de la parte inferior, de esta forma permitiendo la apertura y cambio de la cámara aislada o algún otro elemento de la zona inferior.

Este arreglo nos garantiza poder llevar a cabo el crecimiento cíclico ALD con las condiciones adecuadas, permitiendo a su vez la toma de espectros IR al exponer de forma independiente los precursores durante el crecimiento de la película. Como se mencionó anteriormente, el crecimiento ALD está dividido en dos semiciclos, por lo cual, a continuación, se describe cada uno de los procesos que se llevarían a cabo para el crecimiento del material de interés.

4.2.2 Crecimiento y caracterización del ciclo ALD:

4.2.2.1 Primer Semiciclo

- **Paso 1:** Exposición del precursor metálico.

Para realizar el primer semiciclo del crecimiento ALD se da apertura a la válvula 1, 4 y 7. Se generaría un pulso por medio de la válvula neumática de conecta al contenedor del precursor, el cual, debido a la apertura de las válvulas 4 y 7, permitirán la exposición de este a la cámara aislada montada en el espectrómetro, de esta manera saturando la superficie del sustrato (ver figura 36). Con el fin de promover la impregnación del precursor sobre toda la superficie del sustrato, la válvula 7 se cerrará por unos segundos.

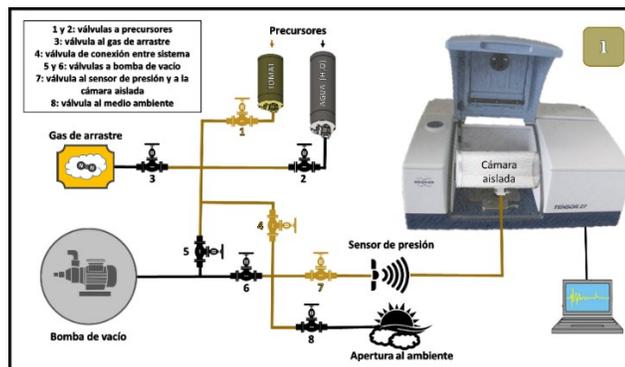


Figura 36. Juego de apertura de válvulas para llevar a cabo el primer paso del ciclo ALD.

- **Paso 2:** Purga

Con el fin de remover el exceso de precursor, y los subproductos de reacción, se lleva a cabo una purga de la cámara aislada. El proceso de purga se dividirá en dos subprocesos que implican dos configuraciones de apertura de válvulas:

- **2a:** Para realizar el primer paso de la purga, se da apertura a la válvula 4, 6 y 7. Esta configuración permite extraer el exceso de precursor y productos secundarios que se encuentra en la línea y en la cámara aislada tras el paso no. 1 (ver figura 37).

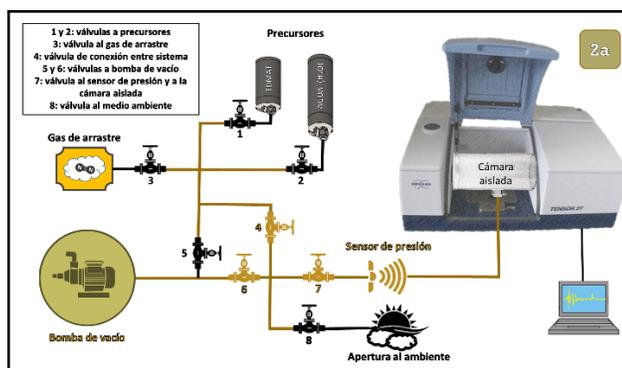


Figura 37. Juego de apertura de válvulas para llevar acabo el paso 2a del ciclo ALD.

- **2b:** Una vez se realizado el paso 2a se da paso a la apertura de las válvulas 3, 4, 5, 6 y 7 para dar paso al gas inerte, el cual funcionaría como gas de arrastre, de esta forma favorecer la extracción de todo el exceso de material acumulado de los pasos anteriores por medio de la bomba de medio vacío (ver figura 38), finalizando así el primer semiciclo ALD.

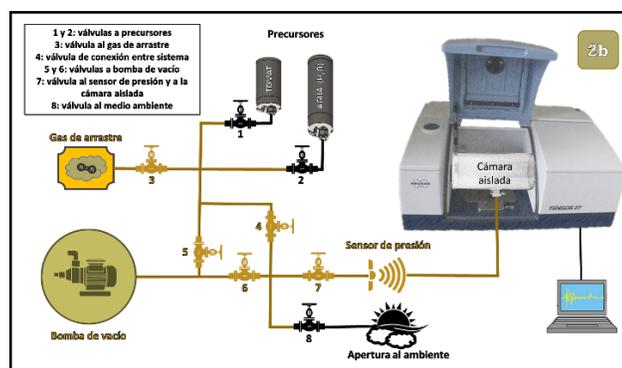


Figura 38. Juego de apertura de válvulas para llevar acabo el paso 2b del ciclo ALD.

Una vez concluido el primer semiciclo ALD, se realiza la toma del primer espectro IR de la muestra dentro de la cámara aislada

4.2.2.2 Segundo semiciclo

- **Paso 3:** Exposición del agente reactivo.

Para realizar el tercer paso del crecimiento ALD se da apertura a la válvula 2, 4 y 7. De forma similar a la exposición del precursor, la exposición del agente reactivo se realizará utilizando una válvula neumática, la cual, al ser pulsada, permitirá el paso del gas reactivo por la línea hasta llegar a la cámara aislada y de esta manera saturar y oxidar la superficie del sustrato dentro de la cámara (ver figura 39). Con el fin de promover la interacción del gas reactivo con la superficie saturada del precursor metálico, la válvula 7 se cerrará por unos segundos.

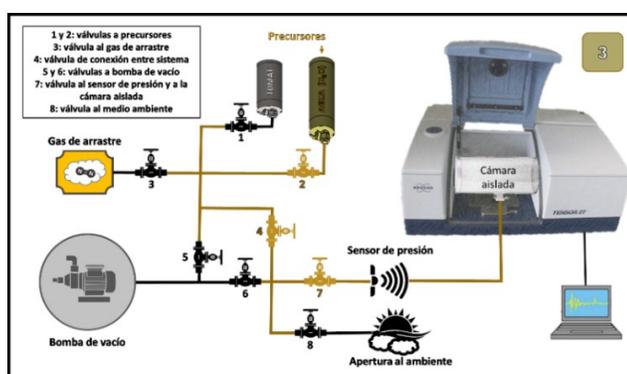


Figura 39. Juego de apertura de válvulas para llevar acabo el tercer paso del ciclo ALD.

- **Paso 4: Purga**

Para el paso no. 4 se repite el proceso de purga, señalado en el paso 2, el cual también será dividido en dos subprocesos, esto con el fin de favorecer la extracción del gas reactivo excedente, y los subproductos de reacción resultantes.

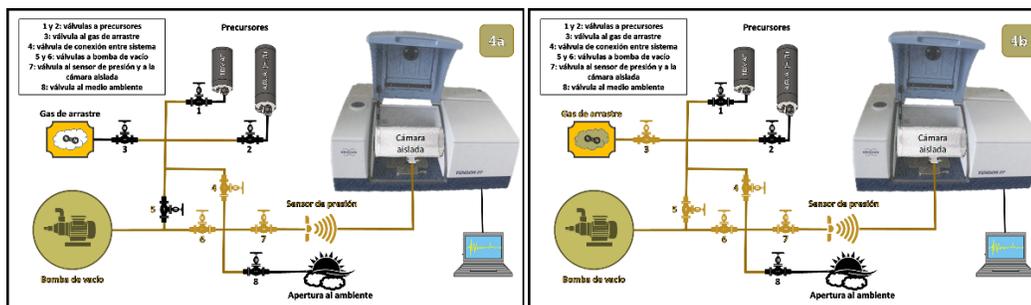


Figura 40. Juego de apertura de válvulas para llevar a cabo el paso 4a y 4b del ciclo ALD.

Una vez concluido este último paso del semiciclo ALD, se procederá a tomar el segundo espectro IR de la muestra. Este proceso se repetiría las veces que fuese necesario, con el fin de verificar un óptimo crecimiento de las primeras capas del material deseado, analizando la composición de la superficie durante cada semiciclo.

Con el fin de representar el proceso que ocurre en la cámara aislada al exponer el precursor, el agente reactivo y la purga de los mismos, en Anexos (ver imágenes de 53-60) se muestra un diagrama representativo de cada uno de los pasos.

4.3 Preparación de sustrato para crecimiento de películas delgadas de TiO_2

Con el objetivo de obtener un crecimiento óptimo de TiO_2 , la cual fuera dependiente de la densidad de grupos hidroxilo presentes en la superficie del grafeno, se realizaron una serie de tratamientos a los sustratos, con el fin de tener un modelo experimental lo más similar al modelo teórico.

4.3.1 Sustrato de grafeno (GR)

Se utilizaron cuatro diferentes sustratos de grafeno: i) grafeno sin tratamiento (GR Sin Dis), ii) grafeno dispersado (GR Disp), iii) grafeno funcionalizado por plasma (GR plasma) y iv) grafeno funcionalizado por fotoinducción (GR fotoind).

4.3.1.1 GR sin tratamiento

En este caso, el sustrato se utilizó de forma directa, a partir del polvo de grafeno comercial marca ALDRICH.

4.3.1.2 Dispersión de GR

En este caso, se realizó una dispersión asistida por ultrasonido del polvo de grafeno comercial, con el objetivo de romper el empaquetamiento de las hojas de grafeno, y favorecer el área de contacto con los precursores durante el crecimiento por ALD.

La figura 49 muestra las imágenes de SEM del grafeno después del proceso de dispersión. En las figuras se puede observar la presencia de estructuras laminares dispersas, las cuales coinciden con la morfología reportada para estructuras de grafeno. Este resultado confirma que la dispersión fue realizada de forma favorable.

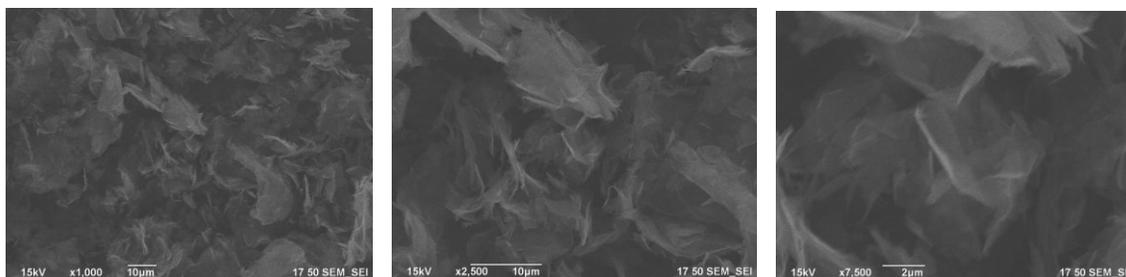


Figura 41. micrografías obtenidas mediante SEM del GR dispersado.

La presencia de grupos activos sobre la superficie de grafeno permitirá el crecimiento eficiente de las primeras capas de TiO_2 durante el crecimiento ALD. De esta manera, para evaluar la presencia de dichos sitios activos se realizó un análisis por medio de espectroscopia de infrarrojo (FTIR). La figura 50 muestra el espectro de FTIR de la muestra de GR dispersado, en la cual se puede observar la presencia de una banda intensa localizada a 3440 cm^{-1} , asociada a la presencia de grupos hidroxilo (OH) en el

sustrato(Ossonon & Bélanger, 2017). Además de la banda de OH, se pueden observar picos asociados a enlaces de carbono con hidrogeno, carbono u oxígeno.

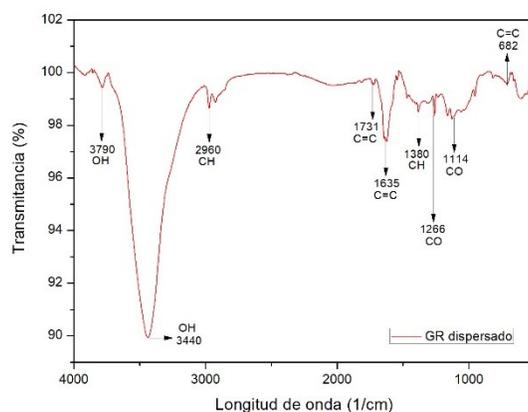


Figura 42. Espectro de FTIR del GR dispersado.

4.3.1.3 Grafeno tratado por plasma reactivo (GR-plasma)

Con el fin de tener una superficie más densa de sitios activos, el sustrato de grafeno fue sometido a un tratamiento en presencia de plasma reactivo de oxígeno. Este tratamiento fue realizado a grafeno antes y después del proceso de dispersión con el fin de evaluar su eficiencia.

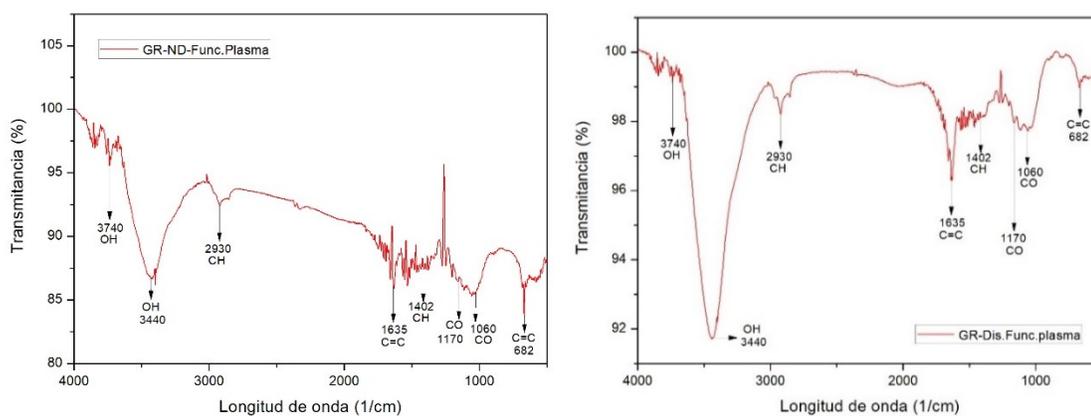


Figura 43. Espectros de FTIR del GR sin dispersar sometido a tratamiento de plasma (izquierda) y del GR dispersado sometido a tratamiento de plasma (derecha)

La figura 51 muestra los espectros de FTIR de las muestras sometidas al tratamiento por plasma. De forma similar al grafeno dispersado, es evidente la presencia una banda localizada a 3440 cm^{-1} (grupos OH), sin la presencia de otros grupos funcionales, lo cual nos indica que el tratamiento en plasma reactivo de oxígeno favorece la funcionalización con grupos hidroxilo (Ossoon & Bélanger, 2017). Adicionalmente, podemos observar que para el tratamiento de fue más efectivo para la muestra dispersada, ya que esta presenta un espectro más definido, lo cual es favorecido por la dispersión de las hojas de grafeno, permitiendo in mejor paso de luz, y por lo tanto un espectro más fácil de interpretar.

4.3.1.4 Grafeno sometido tratamiento de fotoinducción (GR-fotoind)

De forma paralela, se promovió una funcionalización selectiva con grupos hidroxilo, en la cual, el grafeno dispersado, fue sometido a un tratamiento de fotoinducción en presencia de peróxido de hidrogeno (H_2O_2). Para corroborar la funcionalización del grafeno, se realizó un análisis por FTIR (Figura 52). La figura 52 muestra, de forma similar al grafeno dispersado, y al sometido con plasma, una banda intensa localizada a 3440 cm^{-1} , sin la presencia de picos relacionados a otro tipo de grupos funcionales (Ossoon & Bélanger, 2017).

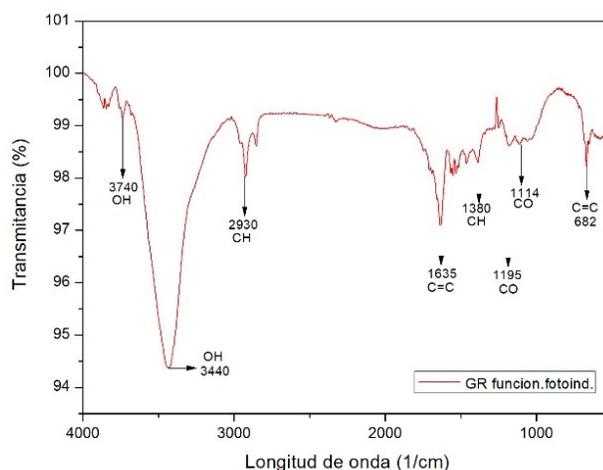


Figura 44. Espectro de FTIR del GR funcionalizado por fotoinducción

4.4 Crecimiento de TiO₂ sobre grafeno por medio de la técnica ALD

De acuerdo a los resultados obtenidos por los cálculos teóricos, se determinó que el TDMAT es el precursor más favorable para el crecimiento de TiO₂ sobre una superficie de carbono hidroxilada. Por lo tanto, se realizó una optimización de los parámetros de crecimiento de TiO₂ utilizando un reactor para polvos en un sistema comercial.

4.4.1 Curva de calibración para el depósito de TiO₂

Para optimizar las condiciones de depósito de TiO₂ usando la técnica de ALD, primeramente, se realizó una curva de calibración de depósito variando el tiempo de apertura de la válvula neumática para el precursor de titanio. De igual manera, con igual el fin de favorecer el contacto del precursor con la superficie del sustrato, la exposición de los precursores se varió utilizando dos o tres pulsos continuos previos al proceso de purga. La curva de calibración se realizó variando los pulsos de TDMAT durante 200 ciclos de TDMAT/H₂O a 150°C.

Para realizar la curva de calibración, se evaluó el espesor de TiO₂ obtenido en los sustratos de silicio colocado como testigo en la capsula de crecimiento. La tabla 2 muestra los valores obtenidos de espesor y la tasa de crecimiento por ciclo obtenida al utilizar los diferentes tiempos de apertura de válvulas, así como los datos obtenidos al variar el número de pulsos.

Tabla 2. Datos de la curva de calibración del depósito de TiO₂ en Si (001) en función del espesor y tasa de crecimiento en función del número y tiempo de los pulsos del precursor de titanio (TDMAT) en 200 ciclos ALD.

| Depósito de 200 ciclos de TDMAT/H ₂ O | | |
|--|---------|----------|
| Pulso TDMAT | Espesor | GPC |
| 3 pulsos | | |
| 150 (ms) | 5 nm | 0.25 Å/c |
| 225 (ms) | 17.5 nm | 0.87 Å/c |
| 300 (ms) | 25.5 nm | 1.27 Å/c |
| 450 (ms) | 19.5 nm | 0.97 Å/c |
| 2 pulsos | | |
| 75 (ms) | 5 nm | 0.25 Å/c |
| 100 (ms) | 7 nm | 3.50 Å/c |
| 150 (ms) | 15 nm | 7.50 Å/c |
| 200 (ms) | 18.3 nm | 9.15 Å/c |
| 300 (ms) | 18.5 nm | 9.25 Å/c |

A partir de los resultados obtenidos se puede observar que, al utilizar dos pulsos continuos de precursores, previo a la purga, se obtuvieron crecimientos con una tasa de crecimiento similar a la reportada en la literatura, además de presentar un comportamiento tipo ALD, al graficar los valores de la tasa de crecimiento obtenida, en función del tiempo de exposición (figura 53). Cabe señalar, que los testigos utilizados al evaluar el crecimiento con tres pulsos continuos presentaron un crecimiento no homogéneo, con valores de espesores diferentes, a diferencia de los de dos pulsos, que si mostraron un crecimiento homogéneo. El comportamiento observado al utilizar tres pulsos, sugiere un crecimiento de tipo CVD, atribuido a una alta exposición de precursor, y bajo tiempo de purga.

Cabe mencionar, que se evaluó el crecimiento utilizando 1 pulso, sin embargo, los resultados no fueron satisfactorios. A partir de la tabla 2, se tomaron los valores de 150 ms de tiempo de exposición, y 2 pulsos continuos de precursor para el crecimiento de TiO_2 sobre los sustratos de grafeno.

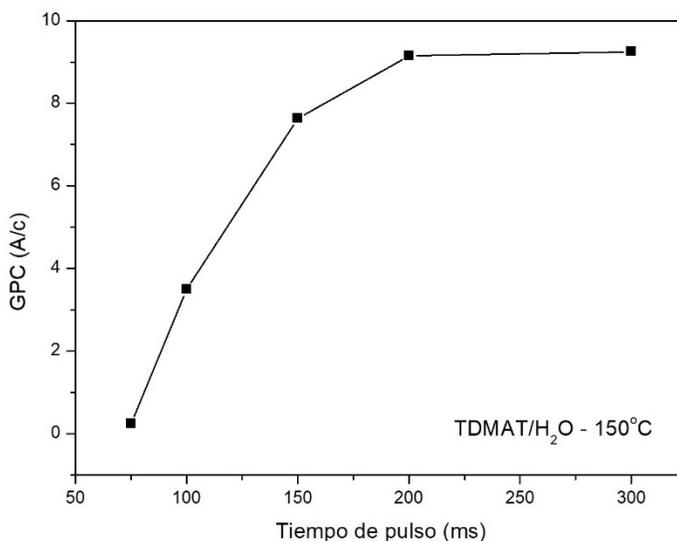


Figura 45. Curva de calibración en relación a la tasa de crecimiento (GPC por sus siglas en inglés) vs tiempo de pulso del precursor

4.4.2 Caracterización de las películas delgadas:

Para evaluar el crecimiento de TiO_2 en función del tratamiento realizado sobre los sustratos de grafeno al ser expuestos al crecimiento ALD se llevó a cabo una caracterización morfológica y espectroscópica de los sustratos expuestos a 50 ciclos ALD de TDMAT/ H_2O .

4.4.2.1 Análisis Morfológico

La figura 54 muestra las imágenes de SEM de grafeno dispersado, después de ser expuesto a 50 ciclos de TDMAT/H₂O. En las imágenes se puede observar que se mantiene la forma laminar del grafeno, no se presentaron aglomeraciones o empaquetamiento de las láminas como efecto de la temperatura o reacción con los precursores. Así mismo, no se observa la presencia de cúmulos o partículas de TiO₂ sobre la superficie, lo que indica que el crecimiento no se generó en zonas particulares del sustrato. Para verificar el crecimiento de TiO₂ se realizó un mapeo de la superficie mediante espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDS, por sus siglas en inglés). La figura 55 comprueba que el titanio y oxígeno analizados, se encuentran bien distribuidos sobre la superficie, lo cual confirma un crecimiento adecuado del TiO₂. Cabe señalar, que debido al número de ciclos a los cuales fue expuesto el sustrato de grafeno, la cantidad de TiO₂ generado sobre la superficie es muy pequeño, por lo cual no se observa una gran densidad de material.

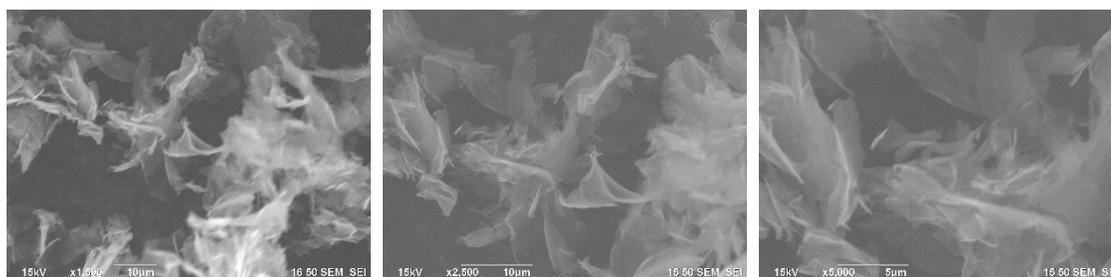


Figura 46. Micrografías obtenidas mediante SEM del GR dispersado expuesto a 50 ciclos ALD de TDMAT/H₂O.

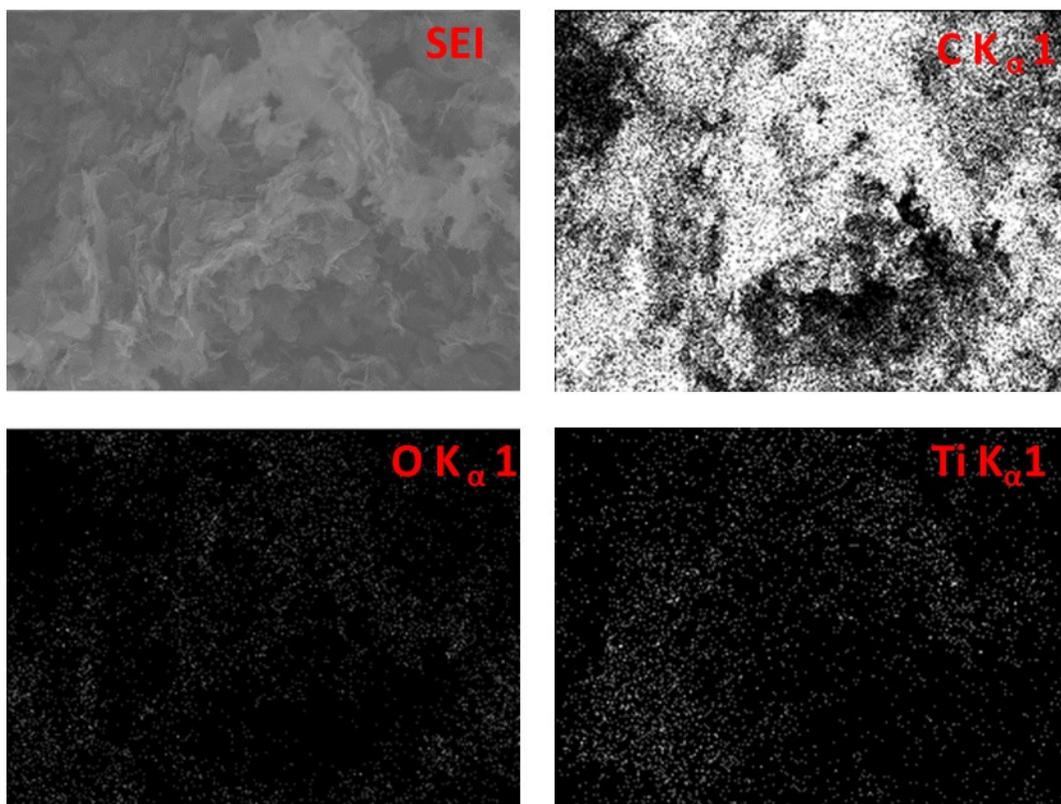


Figura 47. Mapeo químico obtenido por EDS del GR dispersado expuesto a 50 ciclos ALD de TDMAT/H₂O.

4.4.2.2 Análisis espectroscópico por FTIR

Se evaluó el comportamiento de los grupos funcionales presentes en los diferentes sustratos de grafeno, así como la presencia de modos vibracionales relacionados con los enlaces Ti-O. La Figura 56 muestra los espectros de FTIR después de exponer los sustratos a 50 ciclos ALD de TDMAT y agua. En la figura 56 se puede observar que todas las muestras presentan una banda localizada a 3430 cm^{-1} , atribuida a los grupos hidroxilo (Al-Taweel & Saud, 2016). La presencia de estos grupos puede estar asociada a grupos hidroxilo de la superficie que se encuentran disponibles, o bien a grupos OH presentes en las capas formadas después de la exposición a los precursores ALD, tal como fue observado en el modelo obtenido de forma teórica. Cabe señalar que la muestra de grafeno dispersado, así como la sometida a fotoinducción, fueron las que presentaron una banda más intensa. Adicionalmente, el espectro de la muestra sometida a la fotoinducción, mostró picos asociados a enlaces C-O de mayor intensidad (Lling-Lling Tan et al., 2013), los cuales, junto con la banda localizada a 3430 cm^{-1} confirma la presencia con los grupos -COH.

Por otra parte, los espectros mostraron picos de baja intensidad entre $490\text{--}690\text{ cm}^{-1}$, los cuales pueden ser atribuidos a modos vibracionales de estiramiento del enlace Ti–O (Borbón-Nuñez et al., 2021), (Listanti et al., 2019). Este resultado confirma la presencia de TiO_2 en las muestras. Debido a las limitantes de la técnica no es posible hacer una cuantificación de la cantidad de TiO_2 presente en las muestras, por lo que fue necesario hacer un análisis de la superficie de los sustratos de grafeno por medio de espectroscopia de fotoelectrones emitidos.

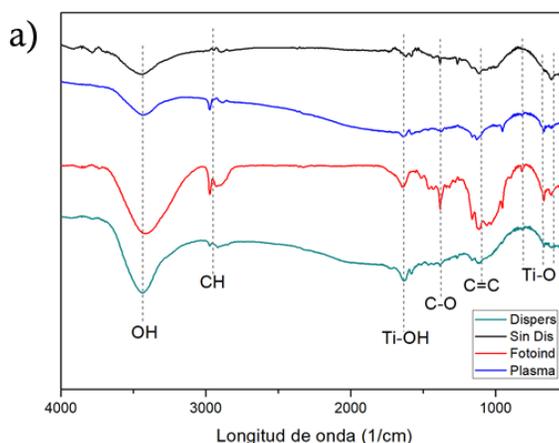


Figura 48. Espectros IR para los 4 depositos de $\text{TiO}_2\text{-GR}$ crecidos por ALD. Espectros tomados por el equipo convencional FTIR.

4.4.2.3 Análisis espectroscópico por XPS

Con el objetivo de hacer un análisis más preciso de la cantidad de titanio presente en la muestra después de la exposición de los sustratos a 50 ciclos ALD de TiO_2 , se realizó un análisis de la superficie de las muestras mediante XPS.

La figura 57 a) se muestran los espectros generales de los diferentes sustratos. Como se puede observar en los espectros, los sustratos presentan principalmente cuatro picos de emisión, localizados a 284.5 eV, 531 eV, 459 eV y 465 eV, asociado a C 1s, O 1s, Ti $2p_{3/2}$ y Ti $2p_{1/2}$, respectivamente (Moulder John, Stickle William, Sobol Peter, 1993). No se presentaron picos asociados a impurezas, o subproductos de reacción. La figura 57 b) muestra el espectro de alta resolución de titanio, en el cual se puede observar un corrimiento del pico asociado a Ti $2p_{3/2}$, el cual nos indica que el titanio presente en la muestra se encuentra en forma de TiO_2 . Así mismo, se observa una separación de 6eV entre los picos asociados al doblete de la fotoemisión del Ti 2p, correspondiente a Ti^{4+} en TiO_2 . La figura 57 c) muestra los espectros

de alta resolución del C 1s, en los cuales se puede observar que las muestras presentaron un pico muy simétrico, centrado a 284.5 eV, asociado principalmente a los enlaces C-C. La figura 57 d) muestra los espectros de alta resolución del O 1s, en el cual se observa la presencia de picos anchos, lo cual indica la presencia de diferentes especies químicas de oxígeno presentes en las muestras.

La tabla 3 muestra las posiciones e intensidades de las diferentes señales presentadas en las muestras analizadas.

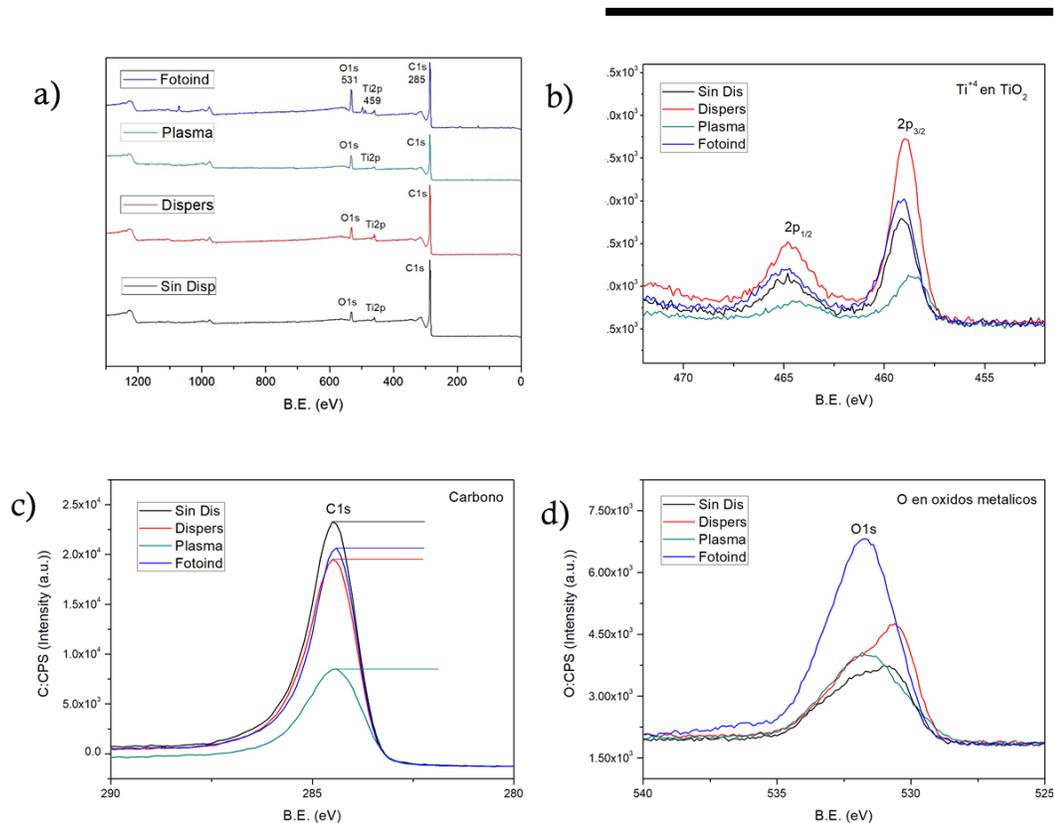


Figura 49. Espectros XPS de TiO_2 crecido durante 50 ciclos ALD de TDMAT/ H_2O a partir de GR sin tratamiento ni dispersión (Sin Dis.), GR Dispersado (Dispers.), GR funcionalizado por plasma post-dispersión (Plasma), GR funcionalizado por fotoinducción post-dispersión (Fotoind.). a) Espectro general, b) Espectro de alta resolución de Ti 2p, c) Espectro de alta resolución de C 1s, d) Espectro de alta resolución de O 1s (Moulder John, Stickle William, Sobol Peter, 1993).

Tabla 3. Porcentaje atómico por elemento para las muestras a) TiO₂-GR funcionalizado por fotoinducción, b) TiO₂-GR funcionalizado por plasma, c) TiO₂-GR dispersado, d) TiO₂-GR sin dispersar (sin tratamientos).

| Espectros XPS de TiO ₂ crecido durante 50 ciclos ALD de TDMAT/H ₂ O | | | | | |
|---|-----------|----------------|------------------|------------------|-----------------|
| Elemento | Pico (eV) | Intensidades | | | |
| | | a) GR-fun-foto | b) GR-fun-plasma | c) GR-dispersado | d) GR-sin disp. |
| Ti 2p ^{3/2} y Ti 2p ^{1/2} | 459 y 465 | 3024 y 2200 | 2112.5 y 1829 | 3724 y 2524 | 2792 y 2153 |
| O 1s | 531 | 6810 | 4065 | 4758 | 3739 |
| C 1s | 284.5 | 20632 | 8512 | 19499 | 23277 |

A partir de los resultados arrojados por el análisis por XPS, nos indica que el grafeno dispersado presenta una mayor cantidad de titanio, seguido por la muestra sometida al proceso de fotoinducción. A partir de una relación de la intensidad del pico de titanio, en relación con el pico de carbono, (I_{Ti}/I_C) se obtuvo que el grafeno dispersado tiene un valor de 0.19, seguido de 0.15 para el funcionalizado por fotoinducción. Para el caso del grafeno sin tratamiento se tiene un valor de 0.1. En el caso particular de la muestra de grafeno tratada por medio de plasma de oxígeno, se presenta una relación mayor, esto debido a la baja intensidad de carbono presentada en el espectro de alta resolución, lo cual es atribuido a un daño generado en la superficie gráfica del grafeno, mostrado de igual manera en el espectro de FTIR de dicha muestra. El comportamiento observado coincide con lo obtenido por FTIR, en los cuales se observó una mayor funcionalización, y presencia de picos asociados a enlaces OH y C-OH, los cuales pueden ser atribuidos a los grupos OH generados después de la interacción del agua con el TDMAT, permitiendo así el proceso auto-propagante del crecimiento por medio de la técnica ALD.

4.5 Acondicionamiento al espectrómetro FTIR

De forma paralela al crecimiento y caracterización de nanohibrido de GR/TiO₂, basado en el diseño presentado en la sección anterior, se llevó a cabo el acondicionamiento al espectrómetro de FTIR, el cual será posible realizar un análisis de los grupos funcionales y moléculas presentes al momento de hacer un crecimiento ALD.

A partir de un sistema de distribución de gases diseñado en el laboratorio, se adecuaron las piezas necesarias, así como se realizaron los ajustes necesarios para desarrollar el juego de válvulas y líneas

de transferencia de gases. Así mismo, se fabricó un soporte a la medida de la cámara del espectrómetro, la cual permita colocar la cámara aislada en una posición adecuada y reproducible.

La figura 58 muestra el ensamble de los elementos y su implementación para hacerlo funcional y compatible con el equipo siguiendo el diseño y consideraciones previamente realizadas.

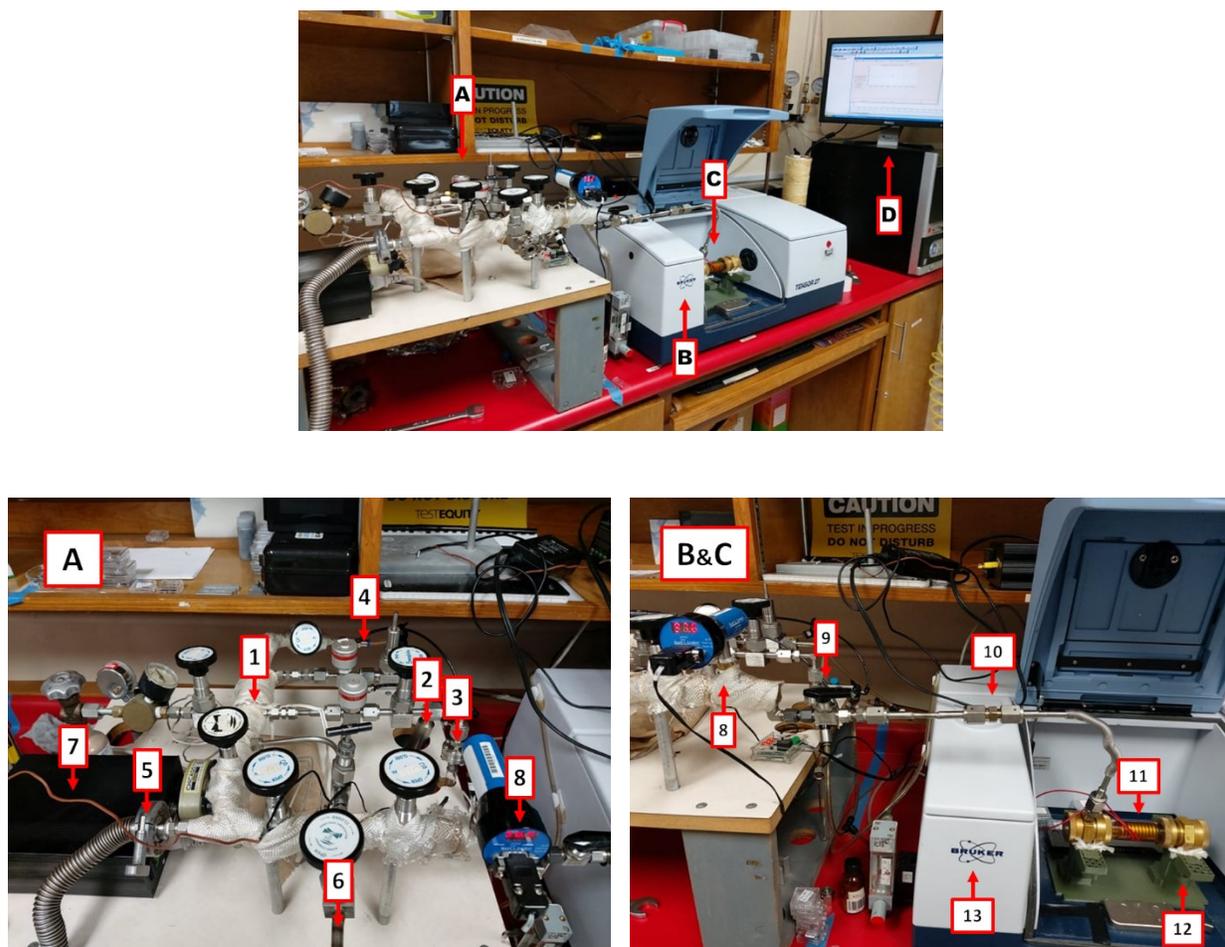


Figura 50. Sistema FTIR acondicionado para el crecimiento ALD y mediciones in situ a partir del diseño realizado. A): Línea, complementos y set de valvulas. B): Equipo "BRUKER TENSOR 27 FTIR". C): Camara desmontable. D): Equipo de computo del equipo.

El sistema implementado para la evaluación in situ del crecimiento ALD esta dividido en cuatro zonas principales: A) línea de distribución de gases, B) espectrómetro de FTIR, C) cámara aislada de crecimiento, y D) equipo de computo. Así mismo, el sistema esta compuesto por diversos elementos, como se muestra en la figura 58: 1) Línea y juego de valvulas manuales y neumáticas cubierta con cintas

calefactoras para mantener una temperatura homogénea en toda la línea de gases ; 2) contenedor de agente reactivo (En este caso particular H_2O); 3) Contenedor para precursor principal (En este caso particular, TDMAT). Ambos contenedores estaban conectados a válvulas neumáticas, y estaban cubiertos por calentadores flexibles, con sus respectivo controlador y sensor de temperatura; 4) Entrada de gas de arrastre (En este caso particular N_2 de alta pureza); 5) Conexión hacia la bomba de vacío; 6) Válvula de conexión al ambiente; 7) Controlador y sensor de temperatura que controla la línea de distribución de gases; 8) Sensor de presión digital; 9) Válvula manual que controla el paso hacia la cámara aislada; 10) Conexión “desmontable” entre la línea de distribución de gases y la cámara aislada; 11) Cámara aislada cubierta por un calentador flexible conectado a un controlador y sensor térmico independiente; 12) Soporte para la cámara aislada desmontable para el equipo FTIR diseñado e impreso en PLA por impresión 3D; 13) espectrómetro de FTIR BRUKER TENSOR 27.

Para comprobar la funcionalidad del sistema de distribución de gases, y la conexión de vacío en todo el sistema de depósito, se tomaron espectros de FTIR de los diferentes sustratos de grafeno expuestos a 50 ciclos ALD de TiO_2 montados en la cámara aislada. La figura 59 muestra los espectros resultantes de las muestras al realizar los espectros en vacío (~ 80 mTorr), a 80°C .

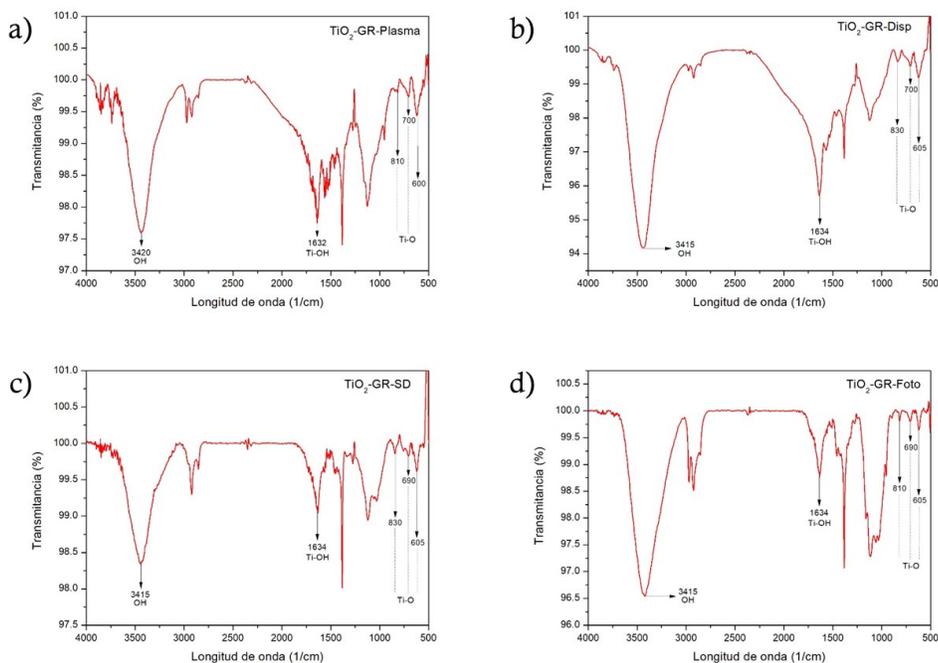


Figura 51. Espectros IR de las muestras de TiO_2 -GR expuestas a 50 ciclos ALD de TDMAT/ H_2O . Los espectros fueron tomados en el sistema acondicionado en medio vacío (~ 80 mTorr) y temperatura de 80°C . a) Espectro de TiO_2 -GR a partir de GR funcionalizado por plasma, b) Espectro de TiO_2 -GR a partir de GR dispersado, c) Espectro de TiO_2 -GR a partir de GR sin tratamiento, d) Espectro de TiO_2 -GR a partir GR funcionalizado por fotoinducción- H_2O_2 .

Como se puede observar en la figura 59, los espectros obtenidos presentan las mismas señales observadas cuando las muestras fueron medidas de forma convencional. Sin embargo, al realizar la toma de los espectros en condiciones de vacío, y temperatura, estos mostraron una mejor resolución, con picos mejor definidos. Cabe destacar, que al realizar las medidas en la cámara aislada, es posible identificar los picos asociados a los modos de vibración asociados a Ti-O, lo cual permitirá identificar la presencia de dichos enlaces en los primeros ciclos de crecimiento.

Capítulo 5. Conclusiones

Se realizó un estudio teórico-computacional de las etapas iniciales de crecimiento ALD del híbrido TiO₂-GR a partir de grafeno funcionalizado con grupos hidroxilo como sitios de activos para la interacción de los principales precursores de titanio crecidos por la técnica de ALD.

A partir de los cálculos realizados por DFT se obtuvieron las trayectorias de mínima energía relacionadas con la interacción de tres precursores de titanio de diferente naturaleza química más utilizados en los crecimientos de TiO₂ por ALD. Las trayectorias mostraron el intercambio de ligandos con los grupos hidroxilo de la superficie de grafeno, así como la generación de subproductos producto de dichas las interacciones, lo que nos permitió proponer un mecanismo de reacción para cada molécula precursora y la superficie de grafeno hidroxilada.

Se demostró como la naturaleza química del precursor influye directamente en el crecimiento de las películas de TiO₂, causado por los diferentes mecanismos de reacción que se llevan a cabo cada uno de ellos, reflejándose directamente en las barreras energéticas obtenidas de las trayectorias de mínima energía. El valor de la barrera de energía se puede asociar directamente con la energía que se requiere aplicar al sistema para que se lleve a cabo la reacción, equivalente a la temperatura de depósito utilizada en un crecimiento ALD. En este sentido, se observó que el precursor metalorgánico TDMAT, es el precursor que presentaría un crecimiento más eficiente, ya que presentó una interacción con una barrera energética muy baja, lo cual favorece la interacción del mismo con la superficie, permitiendo de esta manera una saturación más eficiente de los sitios activos de reacción.

Así mismo, se evaluó la interacción de la molécula de agua, en el segundo semiciclo del crecimiento del TiO₂. Se observó un comportamiento similar en las barreras de energía, siendo menos la interacción de la molécula de agua con la molécula de TDMAT anclada a la superficie de grafeno. Además, se observó una disminución en las barreras energéticas al hacer interaccionar dos moléculas de agua con el precursor anclado a la superficie, indicando que, al tener un sistema saturado de agente oxidante, como es el caso de un crecimiento de tipo ALD, se favorece el intercambio de ligandos entre las moléculas presentes.

De acuerdo a los resultados teóricos obtenidos, se realizó un estudio experimental de las primeras etapas de crecimiento de TiO₂ sobre un sustrato de grafeno hidroxilado utilizando TDMAT como precursor.

Primeramente, se realizaron diferentes tratamientos a grafeno comercial con el objetivo de tener una superficie hidroxilada. El grafeno fue sometido a un proceso de dispersión, seguido de un tratamiento en presencia de plasma reactivo, o sometido a un proceso de fotoinducción. Los resultados arrojados por FTIR mostraron que las muestras dispersadas, y las sometidas a un proceso de fotoinducción presentaron una hidroxilación más eficiente de la superficie de grafeno. El grafeno sometido al tratamiento en plasma mostró un daño en la superficie gráfica, lo cual podría afectar el crecimiento del material de interés sobre la superficie de grafeno.

Posteriormente, se evaluó el crecimiento de TiO_2 sobre la superficie de grafeno, exponiendo los diferentes grafenos a 50 ciclos ALD de TDMAT/ H_2O . A partir de los resultados obtenidos por XPS, se confirmó que el grafeno dispersado, y el grafeno sometido al proceso de fotoinducción presentaron un mayor crecimiento de titanio, el cual fue asociado a TiO_2 de acuerdo a la posición de sus picos de fotoemisión. De esta manera se puede concluir que la presencia de una mayor intensidad de grupos hidroxilo en la superficie de grafeno favorecen el crecimiento de TiO_2 utilizando TDMAT como precursor. Este efecto también se confirma con la presencia de enlaces asociados a grupos OH en las muestras depositadas, los cuales pueden ser atribuidos a la generación de grupos hidroxilo producto de la interacción del agua con el precursor anclado a la superficie de carbono, como fue resuelto mediante los cálculos teóricos.

Finalmente, se demostró que el diseño, adaptación y acoplamiento del sistema de distribución de gases con la cámara aislada montada en el espectrómetro de FTIR Bunker modelo Tensor 27 fueron favorables para evaluar las primeras etapas de crecimiento durante un crecimiento tipo ALD. Para evaluar la eficacia del sistema, se tomaron espectros de muestras de grafeno expuestas a 50 ciclos ALD de TiO_2 , en condiciones de vacío y temperatura. El resultado obtenido mostró espectros de FTIR mejor definidos, lo cual permite evaluar la presencia de grupos funcionales o moléculas en las primeras etapas de crecimiento al hacer interaccionar los precursores sobre las muestras.

Literatura citada

- Aguilar-Guzmán, J. C. 2020. *Preparación y caracterización de nanopartículas de tereftalato de polietileno (PET) y la evaluación de su toxicidad in vitro*. Tesis de Maestría en nanociencias. Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Baja California.
- Al-Taweel, S. S., & Saud, H. R. 2016. New route for synthesis of pure anatase TiO₂ nanoparticles via ultrasound-assisted sol-gel method. *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, 8(2), 620–626.
- Ali, A. A., & Hashim, A. M. 2015. Density Functional Theory Study of Atomic Layer Deposition of Zinc Oxide on Graphene. *Nanoscale Research Letters*, 2010. <https://doi.org/10.1186/s11671-015-1008-y>
- Alvarez Villa, L. 2021. *Diseño y fabricación de un sensor electroquímico basado en nanoestructuras unidimensionales de óxido de rutenio*. Tesis de maestría. Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Baja California.
- Anwar, Z., Kausar, A., Rafique, I., & Muhammad, B. 2016. Advances in Epoxy/Graphene Nanoplatelet Composite with Enhanced Physical Properties: A Review. *Polymer - Plastics Technology and Engineering*, 55(6), 643–662. <https://doi.org/10.1080/03602559.2015.1098695>
- Araque Caballero, E. 2015. *Nanomateriales híbridos de óxido de grafeno y polímeros hidrosolubles para el diseño de plataformas biosensoras electroquímicas*. Tesis doctoral. Universidad Complutense de Madrid.
- Aziz, M., & Ismail, A. F. 2017. X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS). En *Membrane Characterization*. Elsevier B.V. Recuperado el 13 de julio de 2021 de <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63776-5.00005-X>
- Barbonetti, S., Yazmin, G., Pinon, R., Vargas, J. M., Blanca, A., & Alanis, A. V. 2010. *Teoría de Funcionales de la Densidad*. Recuperado el 13 de julio de 2021 de: http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/presentacionDFT_23162.pdf.
- Bernal Ramos, K., Clavel, G., Marichy, C., Cabrera, W., Pinna, N., & Chabal, Y. J. 2013. In situ infrared spectroscopic study of atomic layer-deposited TiO₂ thin films by nonaqueous routes. *Chemistry of Materials*, 25(9), 1706–1712. <https://doi.org/10.1021/cm400164a>
- Borbón-Nuñez, H. A., Muñiz, J., El Hachimi, A. G., Frausto-Silva, D., Gutiérrez-Díaz, J. L., Domínguez, D., Tiznado, H., & Cuentas-Gallegos, A. K. 2021. Effect of oxygen based functional groups on the nucleation of TiO₂ by atomic layer deposition: A theoretical and experimental study. *Materials Chemistry and Physics*, 267. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.124588>
- Choudhary, O. P., & Priyanka. 2017. Scanning electron microscope. Advantages and disadvantages in imaging components and applications. *Colloquium-journal*, 6(5), 1878–1879. <http://www.microscopemaster.com/scanning-electron-microscope.html>

- Cremers, V., Puurunen, R. L., & Dendooven, J. 2019. Conformality in atomic layer deposition: Current status overview of analysis and modelling. *Applied Physics Reviews*, 6(2). <https://doi.org/10.1063/1.5060967>
- Dávila, J. L., Galeas, S., Guerrero, V. H., Pontón, P., Rosas, N. M., Sotomayor, V., & Valdivieso, C. 2011. Nuevos materiales: aplicaciones estructurales e industriales. Imprefepp.387 pp. Recuperado el 13 julio de 2021 de: <http://bibdigital.epn.edu.ec/handle/15000/4532>
- Fernández-García, M., & Rodríguez, J. A. 2009. Metal Oxide Nanoparticles. *Encyclopedia of Inorganic Chemistry, October*. Recuperado el 13 de julio de 2021 de <https://doi.org/10.1002/0470862106.ia377>
- Ferrari, A. C., Bonaccorso, F., Fal'ko, V., Novoselov, K. S., Roche, S., Bøggild, P., Borini, S., Koppens, F. H. L., Palermo, V., Pugno, N., Garrido, J. A., Sordan, R., Bianco, A., Ballerini, L., Prato, M., Lidorikis, E., Kivioja, J., Marinelli, C., Ryhänen, T., ... Kinaret, J. 2015. Science and technology roadmap for graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid systems. *Nanoscale*, 7(11), 4598–4810. <https://doi.org/10.1039/c4nr01600a>
- González Vázquez, A. 2016. *Modelación a partir de principios fundamentales de las perovskitas Na0.5Bi0.5TiO3 y BiFeO3*. [centro de investigación en materiales avanzados]. Recuperado el 13 de julio de 2021 de: <https://cimav.repositorioinstitucional.mx/jspui/bitstream/1004/849/1/ArnoldGonzalezVazquezMCM.pdf>
- Haider, A. J., Al-Anbari, R. H., Kadhim, G. R., & Salame, C. T. 2017. Exploring potential environmental applications of TiO2 Nanoparticles. *Energy Procedia*, 119, 332–345. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.07.117>
- Jazmin, P. L., Adriana, R. B., Andres, R. G. C., & Daniel, S. V. L. 2012. *Teoría de funciones de la densidad*. Recuperado el 13 de julio de 2021 de http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/DensityFunctionalTheory_21556.pdf
- Johnson, R. W., Hultqvist, A., & Bent, S. F. 2014. A brief review of atomic layer deposition: From fundamentals to applications. *Materials Today*, 17(5), 236–246. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2014.04.026>
- Kusiak-Nejman, E., & Morawski, A. W. 2019. TiO2/graphene-based nanocomposites for water treatment: A brief overview of charge carrier transfer, antimicrobial and photocatalytic performance. *Applied Catalysis B: Environmental*, 253, 179–186. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.04.055>
- Listanti, A., Taufiq, A., Hidayat, A., Sunaryono, Hidayat, N., Susanto, H., & Soontaranon, S. 2019. Synthesis, structural and toxicity characters of nano-sized titanium dioxide/magnetite nanoparticles. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 515(1). <https://doi.org/10.1088/1757-899X/515/1/012057>
- Liu, L. H., Métivier, R., Wang, S., & Wang, H. 2012. Advanced nanohybrid materials: Surface modification and applications. *Journal of Nanomaterials*, 2012. <https://doi.org/10.1155/2012/536405>

- Liu, X., Yan, R., Zhu, J., Zhang, J., & Liu, X. 2015. Growing TiO₂ nanotubes on graphene nanoplatelets and applying the nanonocomposite as scaffold of electrochemical tyrosinase biosensor. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 209, 328–335. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.11.124>
- Lling-Lling Tan, Wee-Jun Ong, Siang-Piao Chai, & Abdul Rahman Moha. 2013. Reduced graphene oxide-TiO₂ nanocomposite as a promising visible-light-active photocatalyst for the conversion of carbon dioxide. *Nanoscale Research Letters*, 8(465), 1–9. Recuperado el 13 de julio 2021 de: <http://www.nanoscalereslett.com/content/8/1/465>
- Lusvardi, G., Barani, C., Giubertoni, F., & Paganelli, G. 2017. Synthesis and characterization of TiO₂ nanoparticles for the reduction of water pollutants. *Materials*, 10(10), 1–11. <https://doi.org/10.3390/ma10101208>
- Macías, M. E. V. 2020. *Estudio por primeros-principios de la superficie de cromo (001) inducida con nitrógeno (Número 001)*. Tesis de Maestría en nanociencias. Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Baja California.
- Martín, N., Viniegra, M., Vargas, R., & Garza, J. 2021. Nanostructured oxides of transition metals with applications in catalysis. *Mundo nano. Revista interdisciplinaria en nanociencias y nanotecnología*, 14(26), 1–16. <https://doi.org/10.22201/ceiich.24485691e.2021.26.69632>
- Mendoza, G., & Rodríguez-lópez, J. L. 2007. La nanociencia y la nanotecnología: una revolución en curso. *Revista Perfiles Latinoamericanos*, 14(29), 161–186.
- Mireles, L. K. 2017. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and time-of-flight secondary ion mass spectrometry (ToF SIMS). En *Characterization of Polymeric Biomaterials*. Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100737-2.00004-2>
- Mohamed, M. A., Jaafar, J., Ismail, A. F., Othman, M. H. D., & Rahman, M. A. 2017. Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy. En *Membrane Characterization*. Elsevier B.V. Woodhead Publishing, 83–97, <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63776-5.00001-2>
- Moulder John, Stickle William, Sobol Peter, B. K. 1993. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy* (C. Jill (ed.); 1st ed.). Perkin-Elmer Corporation. Physical Electronics Division
- Munir, N. 2018. *Fundamentals and applications of nano silicon in plasmonics and fullerenes*. Elsevier. Munir, Nayfeh. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-48057-4/00010-4>
- Murguía, I. Q. J. Z. 2008. *Preparación de nanocompuestos magnéticos*. Tesis de Maestría. Centro de investigación en química aplicada.
- Ossonon, B. D., & Bélanger, D. 2017. Synthesis and characterization of sulfophenyl-functionalized reduced graphene oxide sheets. *RSC Advances*, 7(44), 27224–27234. <https://doi.org/10.1039/c6ra28311j>

- Paez-Ornelas, J. I., Fernández-Escamilla, H. N., Borbón-Nuñez, H. A., Tiznado, H., Takeuchi, N., & Guerrero-Sánchez, J. 2021. A first-principles study of the atomic layer deposition of ZnO on carboxyl functionalized carbon nanotubes: The role of water molecules. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 23(5), 3467–3478. <https://doi.org/10.1039/d0cp05283c>
- Palmstrom, A. F., Santra, P. K., & Bent, S. F. 2015. Atomic layer deposition in nanostructured photovoltaics: tuning optical, electronic and surface properties. *Nanoscale*, 7(29), 12266–12283. <https://doi.org/10.1039/c5nr02080h>
- Pathakoti, K., Manubolu, M., & Hwang, H. M. 2017. Nanostructures: Current uses and future applications in food science. *Journal of Food and Drug Analysis*, 25(2), 245–253. <https://doi.org/10.1016/j.jfda.2017.02.004>
- Sønsteby, H. H., Yanguas-Gil, A., & Elam, J. W. 2020. Consistency and reproducibility in atomic layer deposition. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 38(2), 020804. <https://doi.org/10.1116/1.5140603>
- Suárez Guevara JG. 2014. Materiales híbridos basados en nanocarbones y polioxometalatos para aplicación como electrodos en superconductores con mecanismo dual de almacenamiento de energía. Tesis Doctoral. Universidad Autonoma de Barcelona. España
- Tiznado, H., Domínguez, D., Muñoz-Muñoz, F., Romo-Herrera, J., Machorro, R., Contreras, O. E., & Soto, G. 2014. Pulsed-bed atomic layer deposition setup for powder coating. *Powder Technology*, 267, 201–207. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2014.07.034>
- Valc, Miguel., Cases, R., & Alario, N. 2010. Las nanoestructuras de carbono en la nanociencia y nanotecnología analíticas. Discurso leído en el acto de su recepción como académico. Real academia de ciencias exactas, físicas y naturales.
- Vasquez Moreno, L. 2012. *Tema Espectroscopias : Emisión atómica absorción*. 1–30. Recuperado el 13 de julio de 2021 de <http://www.uco.es/~iq2sagrl/TranspEspectrosc.pdf>
- Yu, X., Lin, D., Li, P., & Su, Z. 2017. Recent advances in the synthesis and energy applications of TiO₂-graphene nanohybrids. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 172(May), 252–269. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2017.07.045>
- Zydor, A., & Elliott, S. D. 2011. TiCp*(OMe)₃ versus Ti(OMe)₄ in atomic layer deposition of TiO₂ with water - Ab initio modelling of atomic layer deposition surface reactions. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 11(9), 8089–8093. <https://doi.org/10.1166/jnn.2011.5108>

Anexos

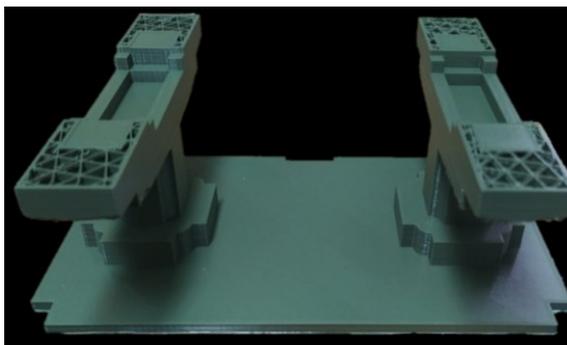


Figura 52. Soporte de la cámara aislada compatible con el equipo “FTIR BRUKER TENSOR 27 spectroemer” diseñado e impreso en PLA.

Representación del proceso que ocurre en la cámara aislada al exponer el precursor, el agente reactivo y la purga para cada uno de los pasos de crecimiento.

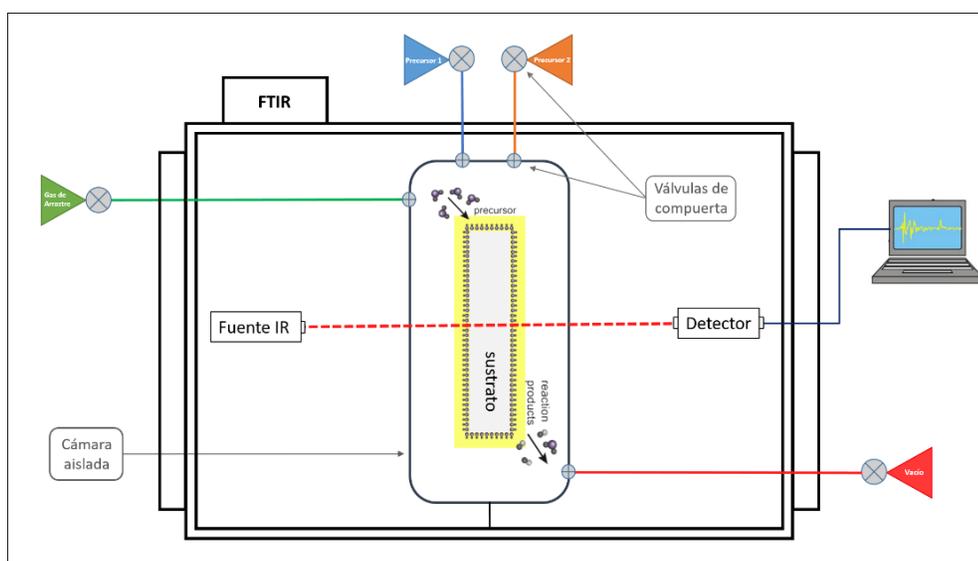


Figura 53. Esquema del proceso ocurrido en la cámara aislada dentro del equipo al llevar a cabo el crecimiento y caracterización en situ del ciclo ALD.

- **Paso 0:** Se genera vacío en la cámara y se da paso a la toma del espectro del sustrato limpio para generar una referencia previa al depósito.

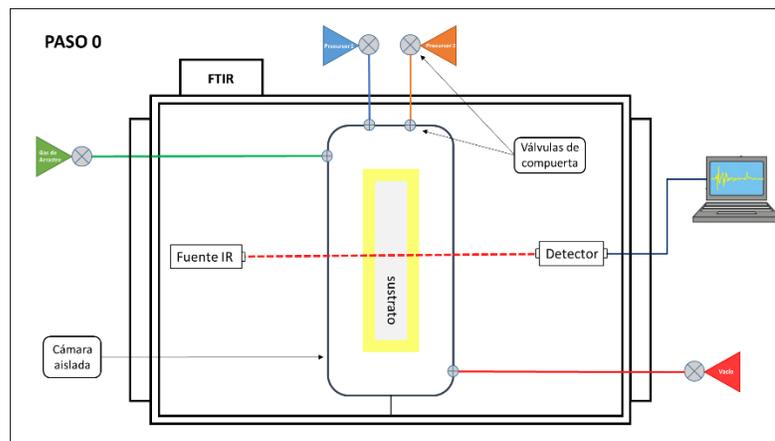


Figura 54. Esquema del paso 0 ocurrido dentro de la cámara aislada (reactor) dentro del espectrómetro de FTIR.

- **Paso 1:** En este paso se dio apertura a las válvulas que permiten la exposición del precursor del metal de interés (precursor 1) hasta saturar la superficie del sustrato.

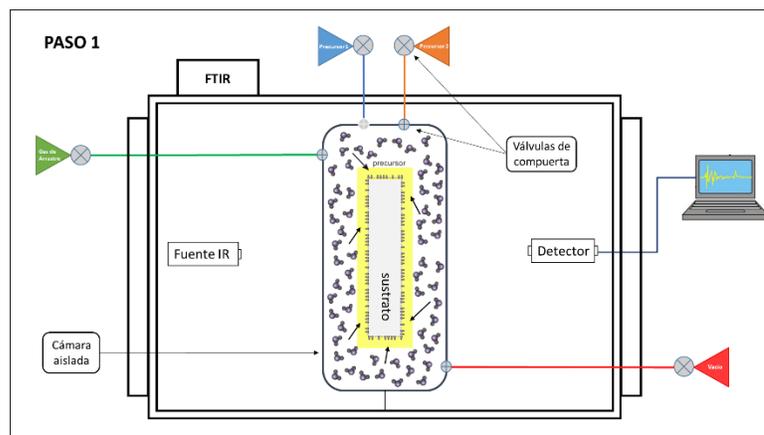


Figura 55. Esquema del paso 1 ocurrido dentro de la cámara aislada (reactor) dentro del espectrómetro de FTIR.

- **Paso 2:** Una vez saturada la superficie con el precursor, se procede a la purga de la línea y la cámara aislada. En esta configuración, se da apertura a la línea de extracción, así como al gas de arrastre,

donde se extraerá el exceso de precursor y los productos secundarios que se generaron por las reacciones sobre el sustrato.

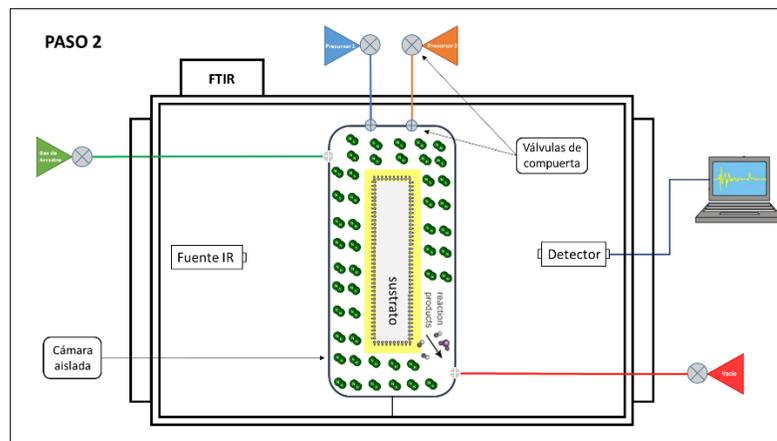


Figura 56. Esquema del paso 2 ocurrido dentro de la cámara aislada (reactor) dentro del espectrómetro de FTIR.

- **Toma de espectro IR:** Una vez finalizado el primer semiciclo ALD se procede a tomar un espectro de IR para analizar las especies que se encuentran en la superficie del sustrato tras el primer semiciclo.

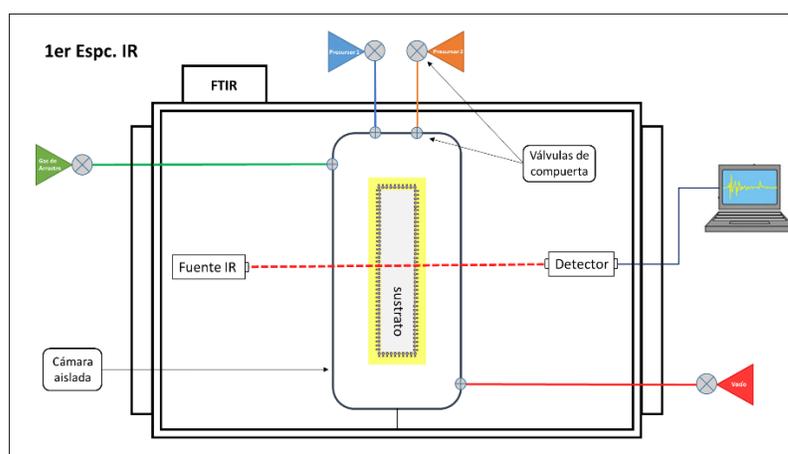


Figura 57. Esquema de la toma del primer espectro IR dentro de la cámara aislada (reactor) dentro del espectrómetro de FTIR.

- Paso 3:** Una vez tomado el espectro, se da paso al segundo semiciclo ALD. En este paso con la apertura de válvulas antes mencionadas, se permite la exposición del gas reactivo (precursor 2) para que este reaccione con capa de precursor anclado sobre la superficie, y este genere la primer monocapa del material deseado.

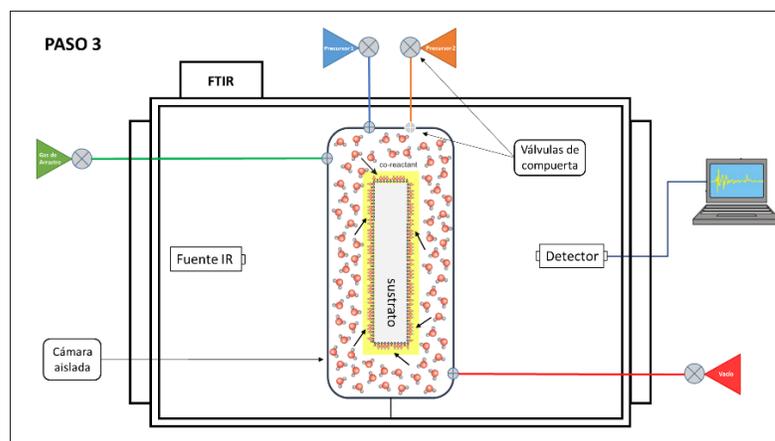


Figura 58. Esquema del paso 3 ocurrido dentro de la cámara aislada (reactor) dentro del espectrómetro de FTIR.

- Paso 4:** Una vez formada la primer monocapa de material deseado se procede nuevamente a la configuración de purga, donde al igual que en el paso no. 3 se da apertura a la línea de extracción, así como al gas de arrastre, donde se extraerá el exceso de precursor y los productos secundarios que se generaron por las reacciones sobre el sustrato.

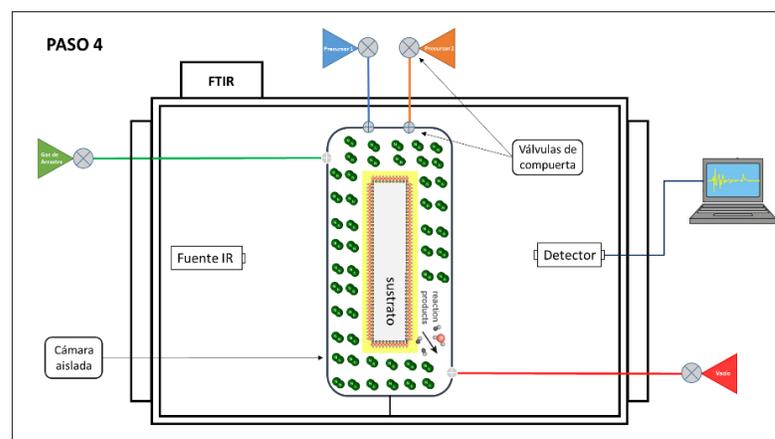


Figura 59. Esquema del paso 4 ocurrido dentro de la cámara aislada (reactor) dentro del espectrómetro de FTIR.

- **Toma de espectro:** Una vez finalizado el segundo semiciclo del crecimiento se da por concluido el primer ciclo ALD, por lo cual se procede a tomar un segundo espectro de IR para detectar las especies que se encuentra sobre el sustrato tras el último paso del ciclo.

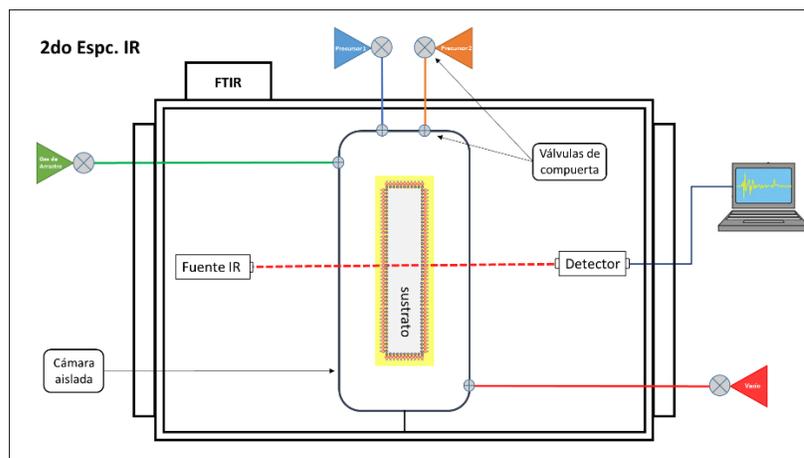


Figura 60. Esquema de la toma del segundo espectro IR dentro de la cámara aislada (reactor) dentro del espectrómetro de FTIR.

Esta serie de pasos se repite las veces que sea necesario para evaluar el crecimiento ALD del material de interés