

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE GENERAL SAN MARTÍN
COMISIÓN NACIONAL DE ENERGÍA ATÓMICA
INSTITUTO DE TECNOLOGÍA
“Prof. Jorge A. Sabato”**

**Desarrollo de películas delgadas nanoestructuradas para su implementación
como material antirreflectante**

Autor

Alejandro C. Cuello

Directores

Dr. Daniel F. Rodríguez

Mag. Patricia M. Perillo

Trabajo de Seminario para optar al título de Ingeniero en Materiales

República Argentina

2021

INDICE

1. RESUMEN	3
1.1. ABSTRACT	3
2. MOTIVACIÓN	4
3. ALCANCE DEL TRABAJO	5
4. INTRODUCCIÓN	6
4.1. SÍNTESIS DE MATERIALES NANOESTRUCTURADOS AUTOORGANIZADOS	6
4.2. SÍNTESIS DE MATERIALES NANOESTRUCTURADOS DE TiO_2	7
4.3. TITANIO Y LA FORMACIÓN DE SU ÓXIDO	8
4.4. FUNDAMENTOS DE LA PASIVACIÓN DEL TITANIO	9
4.5. CRECIMIENTO DE LA CAPA DE TiO_2 POR TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS	13
4.5.1. INFLUENCIA DEL FLUOR EN EL ANODIZADO	17
5. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	20
6. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	22
6.1. ANODIZADO ELECTROQUÍMICO	22
6.2. PREPARACIÓN DEL MATERIAL DE PARTIDA PREVIÓ AL ANODIZADO	26
6.3. EVALUACIÓN DE LAS PELÍCULAS ANTIRREFLECTANTES	27
7. RESULTADOS Y DISCUSIONES	30
7.1. INFLUENCIA DE LA TERMINACIÓN SUPERFICIAL Y LA SOLUCIÓN UTILIZADA DURANTE EL ANODIZADO PARA OBTENER LAS PELÍCULAS DE TiO_2 DEL GRUPO QUE SE UTILIZÓ COMO MATERIAL DE PARTIDA LA CHAPA DE TITANIO	30
7.2. INFLUENCIA DE LA SOLUCIÓN UTILIZADA DURANTE EL ANODIZADO PARA OBTENER LAS PELÍCULAS DE TiO_2 DEL GRUPO QUE SE UTILIZÓ COMO MATERIAL DE PARTIDA SILICIO CON DEPOSITO DE TITANIO Y CHAPA DE TITANIO	34
7.3. PROPIEDADES ÓPTICAS	39
7.3.1. EVALUACIÓN DE LOS MODELOS UTILIZADOS	39
7.3.2. REFLECTIVIDAD DE LAS MUESTRAS	40
7.3.3. OPTIMIZACIÓN DE LA REFLECTIVIDAD	42
8. CONCLUSIONES	46
9. REFERENCIAS	47
10. ANEXOS	50

1. RESUMEN

El presente trabajo tiene como objetivo implementar mejoras en la fabricación de películas nanoestructuradas de TiO_2 por el método anodizado electroquímico con el fin de ser utilizado como material antirreflectante.

Una vez fabricadas las películas antirreflectantes, el principal objetivo será analizar la influencia del proceso de anodizado en las propiedades ópticas y la caracterización morfológica de las mismas. En donde se estudiarán tres tipos de proceso de anodizado: potencial constante, creciente y decreciente. También se evaluará la influencia de la solución empleada para realizar los anodizados, los electrolitos utilizados serán glicerina y etilenglicol ambos con un 0,6% en peso de NH_4F .

Para caracterizar las propiedades ópticas y características morfológicas de las películas antirreflectantes se utilizará elipsometría espectral. Para ello se propondrán dos modelos: una capa porosa de TiO_2 y otro con dos capas una densa y otra porosa de TiO_2 . Posteriormente se utilizarán los parámetros obtenidos del modelo más adecuado para estimar la reflectividad de las películas fabricadas. También se analizará cuáles son los parámetros óptimos para lograr minimizar la reflectividad de las películas.

Palabras claves: Películas nanoestructuradas, material antirreflectante, anodizado, electrolito, elipsometría y reflectividad.

1.1. ABSTRACT

The present work aims to implement improvements in the manufacture of TiO_2 nanostructured films by the electrochemical anodization method for its use as an anti-reflective material.

Once the anti-reflective films have been manufactured, the main objective will be to analyze the influence of the anodization process on the optical properties and their morphological characterization. Where three types of anodizing process will be studied: constant, increasing and decreasing potential. The influence of the solution used to carry out the anodizing will also be evaluated, the electrolytes used will be glycerin and ethylene glycol, both with 0.6% by weight of NH_4F .

Spectral ellipsometry will be used to characterize the optical properties and morphological characteristics of the anti-reflective films. For this, two models will be proposed: a porous layer of TiO_2 and another with two layers, one dense and the other porous of TiO_2 . Subsequently, the parameters obtained from the most suitable model will be used to estimate the reflectivity of the manufactured films. Optimal parameters will also be analyzed to minimize the reflectivity of the films.

Keywords: Nanostructured films, antireflection material, anodized, electrolyte, ellipsometry and reflectivity.

2. MOTIVACIÓN

A lo largo de los años, las películas delgadas nanoestructuradas han aumentado su interés, debido a que poseen una muy buena combinación de propiedades, además de un gran potencial en muchas áreas, es por ello, que este tipo de estructura ya ha sido estudiado y empleado en diversos campos, en sensores de gases [1–3], celdas solares [4,5], fotocátalisis [6,7], fotodetectores UV [8,9] y supercondensadores [10,11] entre otras. Para el caso particular en que estas nanoestructuras sean utilizadas en celdas solares, uno de los principales objetivos es que la estructura actúe de material antirreflectante, esto es, con el fin de que la mayor parte de la luz que incide sobre el material, no se refleje, de esta manera se logra aumentar la eficiencia de la celda solar. Para este caso en particular, como material antirreflectante, los materiales que mejores se adaptan a estas exigencias son el TiO_2 , SiO_2 , Al_2O_3 y ZnS [12-14].

Los recubrimientos antirreflectantes pueden basarse en capas homogéneas o en recubrimientos no homogéneos [15].

El caso homogéneo consiste por lo general en multicapas dieléctricas delgadas, ordenadas de manera que el índice de refracción disminuya en cada capa desde el sustrato hasta el aire.

El caso no homogéneo suele estar enfocado en la topografía del sustrato o del revestimiento [16], como por ejemplo la utilización de nanovarillas de TiO_2 y SiO_2 crecidas por deposición de ángulo oblicuo usando evaporación por haz de electrones [17]; nanotubos de ZnO fabricados por crecimiento hidrotérmico [18] y nanotubos de TiO_2 obtenidos por anodización electroquímica [19].

3. ALCANCE DEL TRABAJO

El presente trabajo pretende estudiar el proceso de fabricación, mediante la técnica de anodizado electroquímico, de películas nanoestructuradas de TiO_2 para ser utilizadas como material antirreflectantes. En donde se busca analizar la influencia de los procesos de fabricación sobre la reflectividad de las películas fabricadas.

En el punto 4, se dará un breve resumen teórico acerca de la síntesis de partículas nanoestructuradas, en donde se mencionara en particular la síntesis de películas nanoestructuradas sobre TiO_2 . Además se dará una breve explicación sobre las características del titanio y su óxido TiO_2 .

En el punto 5 se darán detalles acerca de la técnica de elipsometría espectral, con la cual se caracterizaron las muestras fabricadas en el presente trabajo.

En el punto 6 se explican los procedimientos experimentales llevados a cabo para fabricar las películas antirreflectante, además de los modelos teóricos utilizados para caracterizar las muestras. En el punto 7 se presentan los resultados obtenidos y una discusión con el fin de comprender dichos resultados. En el punto 8 se mencionan las conclusiones más importantes del trabajo.

4. INTRODUCCIÓN

4.1. SÍNTESIS DE MATERIALES NANOESTRUCTURADOS AUTOORGANIZADOS

A lo largo de la historia, la síntesis de los materiales nanoestructurados ha ido aumentando su interés científico y tecnológico, esto se debe principalmente a que estas estructuras cuentan con un gran potencial en innumerables aplicaciones. Gran parte del aumento de su popularidad, radica en que cuentan con un proceso de fabricación sencillo, los cuales se basan en procesos de autoorganización o bien autoensamblaje de la materia. Estos procesos representan un camino alternativo para el procesamiento de superficies a nanoescala, en comparación con los caminos ya conocidos que se basan en técnicas de escritura secuencial bastante lentas, tediosas y complicadas, en donde la resolución final obtenida, depende en gran medida de la calidad y homogeneidad del material y, en cierta medida, de la habilidad del operador. Es por esto que la principal ventaja que presentan los procesos de autoorganización es que no necesita manipulación activa en la nanoescala, por lo que representa una nanotecnología denominada “inteligente”. Debido a estas cualidades no es de sorprender que en la ciencia de los materiales estas técnicas ya formen parte de la fabricación a nanoescala, más aún con la creciente necesidad de crear dispositivos electrónicos y fotográficos cada vez más pequeños.

La técnica más prometedora para generar óxidos porosos nanoestructurados autoorganizados, es la anodización electroquímica, ya que cuenta con la ventaja como ya hemos mencionado de ser un proceso muy simple. Esta técnica, ha ganado relevancia e interés al ser desarrollado sobre dos óxidos, estos son, óxido de aluminio nanoporoso ordenado (Al_2O_3 , alúmina) [20-32] y Si macroporoso ordenado [33-37]. Sobre estos materiales, se han obtenido resultados muy prometedores, algunos ejemplos de silicio poroso [37] y de alúmina porosa [26] son mostrados en la figura 4.1 y 4.2 respectivamente, en donde se observan estructuras con un alto grado de orden. A partir, de resultados como estos, es que se ha querido desarrollar este método en distintos materiales, principalmente para aquellos materiales de fácil acceso y que presenten óxidos estables. Sin embargo, a partir de la experiencia sobre muchos materiales, se observó que solo un pequeño grupo de metales puede generar nanoestructuras autoorganizadas, estos son los llamados metales de válvula [38]. A parte del aluminio, forman parte de este grupo el titanio, circonio, tantalio, niobio, vanadio, hafnio, tungsteno, bismuto, molibdeno, etc.

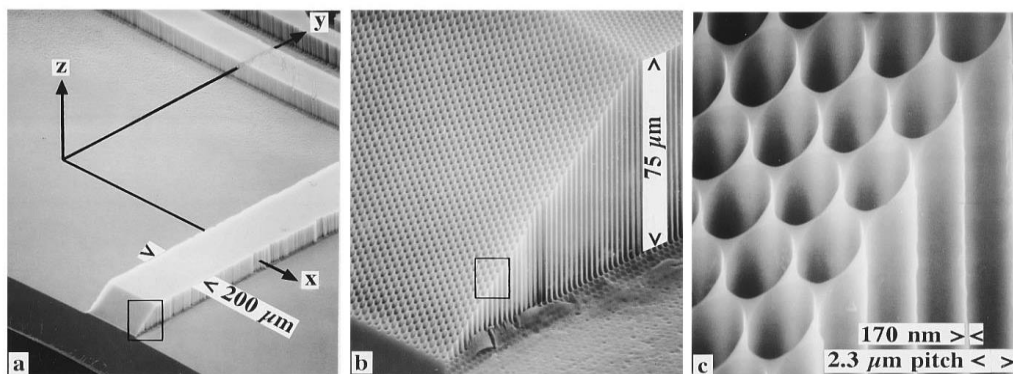


Figura 4.1: Imágenes SEM de silicio poroso formadas por anodización electroquímica [37]. a) Tubos de silicio poroso micromecanicamente grabados en un rectángulo de $200\ \mu\text{m}$ de ancho y $75\ \mu\text{m}$ de alto. b) y c) 10 y 100 veces más aumento que en a) respectivamente.

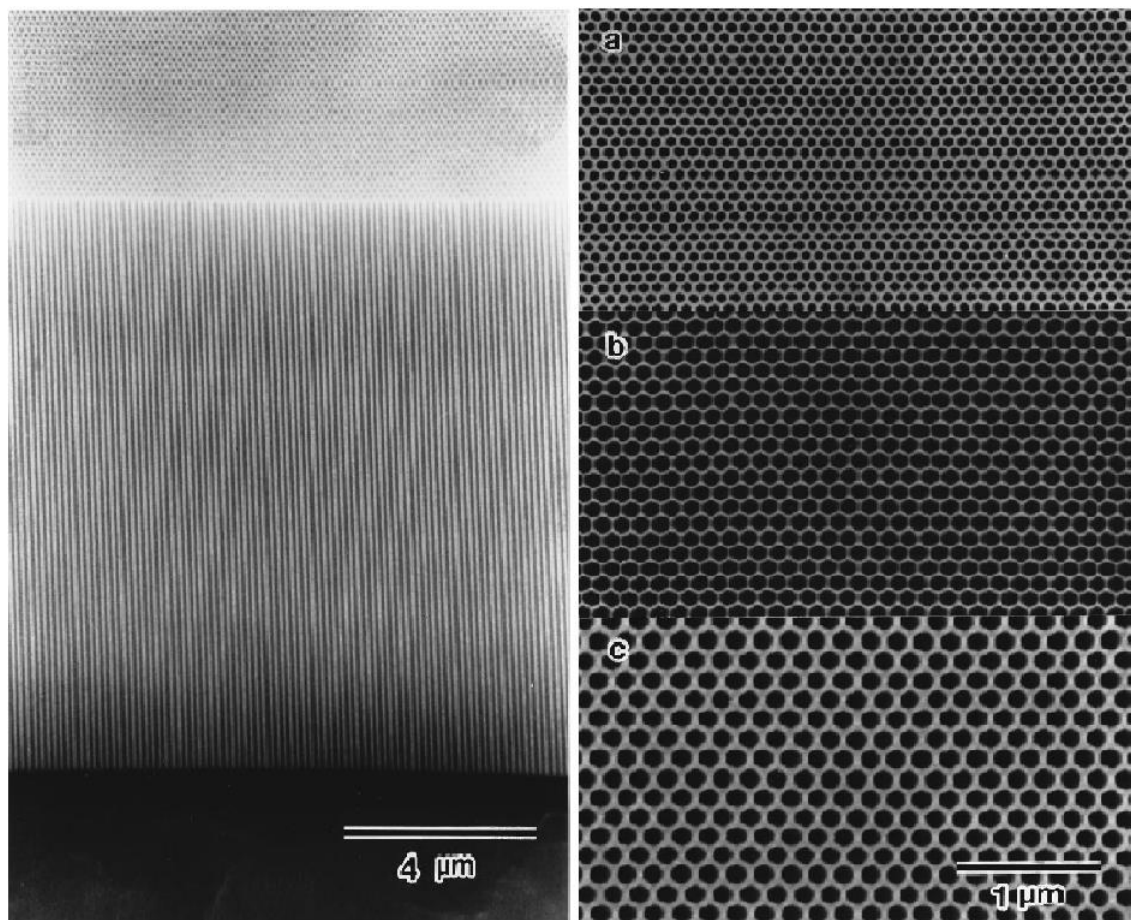


Figura 4.2: Imágenes de microscopio electrónico de barrido (SEM) de alúmina porosa autoorganizada [26]. Izq.) Vista en sección transversal de la matriz de canales de alúmina anodizada a 60V. Der.) a), b) y c) Vista frontal de canales de alúmina de diferentes tamaños, fabricada con 3 potenciales diferentes 40V, 60V y 80V respectivamente.

4.2. SÍNTESIS DE MATERIALES NANOESTRUCTURADOS DE TiO_2

Como hemos mencionado, el titanio forma parte de los materiales que pueden generar nanoestructuras autoorganizadas a partir del proceso de anodizado electroquímico, además este metal, tiene otras propiedades que lo hacen aún más atractivo para elaborar este tipo de estructuras, como ser un óxido estable (TiO_2), tiene excelentes propiedades semiconductoras y además es un material que presenta biocompatibilidad.

A pesar de que el Ti forma parte de los metales de válvula, su óxido poroso nanoestructurado, no fue fácil de conseguir por el proceso de anodizado electroquímico, debido a que presenta un óxido muy estable, el cual no se disuelve fácilmente. Sin embargo, puede disolverse químicamente de forma significativa solo en algunos compuestos orgánicos, como lo son, por ejemplo, en ácido fluorhídrico (HF) o peróxido de hidrogeno (H_2O_2). En el año 1999 un grupo francés logro formar por primera vez estructuras porosas autoorganizadas de TiO_2 , mediante la técnica de anodizado electroquímico, en donde se obtuvieron estructuras, con espesores de aproximadamente 100nm, esto se logró, mediante el uso de electrolitos que contenían una mezcla de ácido fluorhídrico (HF) y ácido crómico (H_2CrO_4) [39]. En la Fig. 4.3 se

observa la estructura conseguida por el grupo francés, este tipo de resultados, solo se obtiene en condiciones específicas del proceso de anodizado electroquímico, por lo que los tiempos y voltajes aplicados son fundamentales, a parte del medio en el que se realiza.

A partir de obtener resultados satisfactorios en la elaboración de estructuras porosas nanoestructuradas sobre TiO_2 , surgieron muchos trabajos posteriores en donde se caracterizaban las estructuras logradas, en donde se observó que estas eran similares a tubos, por lo que se adoptó el termino de nanotubos para las mismas.

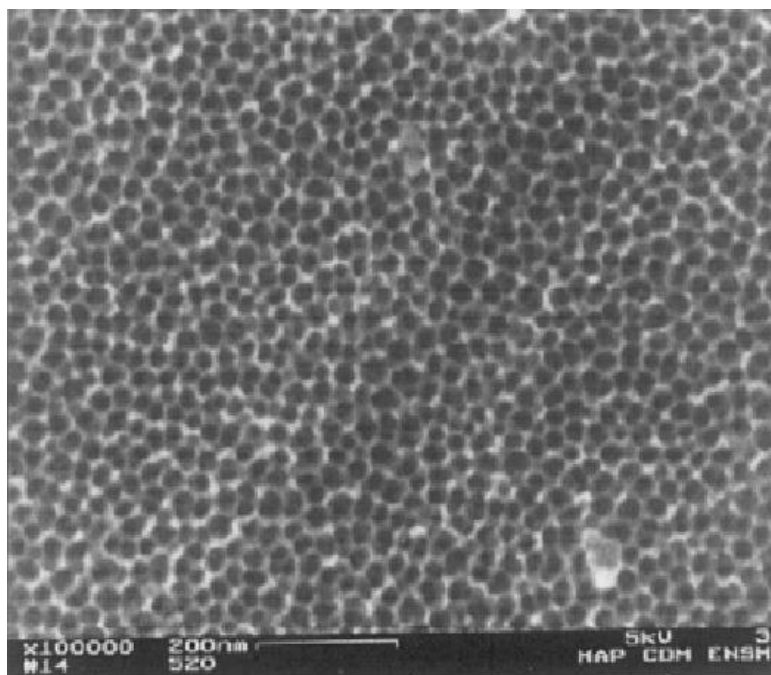


Figura 4.3: Imagen SEM de una estructura de TiO_2 porosa autoorganizada formada por anodización de Ti en una mezcla de ácido crómico/HF a 5 V durante 20 minutos [39].

4.3. TITANIO Y LA FORMACIÓN DE SU ÓXIDO

El titanio, es uno de los elementos más abundante de la corteza terrestre, ocupando el noveno lugar con un 0,8% del peso total, debido a esta abundancia y a otros factores que hacen atractivo a este elemento, es uno de los metales más empleados, ocupando el cuarto lugar, solo detrás del aluminio, el hierro y el magnesio. Esta abundancia, lo convierte en un material muy atractivo para desarrollar películas nanoestructuradas.

El titanio es un metal de transición con la siguiente configuración electrónica $[\text{Ar}] 3d^2 4s^2$, presentado la capa d incompleta, esto provoca que sea un metal muy reactivo, con baja energía de ionización, presentando los siguientes estados de oxidación, +2, +3 y +4. Esto significa, que es un metal que cede electrones fácilmente, incluso en ambientes con altos niveles de vacío en donde las cantidades de oxígeno son bajas. Por esta razón, este material se encuentra en la naturaleza en forma compuesta, ya sea en forma de óxidos, sulfuros, alcóxidos, nitruros, etc. A pesar de formar diversos minerales, los más importante desde el punto de vista económico son la ilmenita ($\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$) o bien rutilo (TiO_2).

Debido a la alta reactividad del titanio, cuando sometemos una chapa de titanio metálico a un ambiente con oxígeno, en este se formará de manera espontánea una capa de óxido, TiO_2 , sobre toda su superficie. Sin embargo, este óxido, tendrá unos pocos nanómetros de espesor, de 1 a 3 nm aproximadamente. La causa por la cual la capa del óxido permanece con espesores pequeños, se debe a que el titanio en ciertas condiciones específicas se encuentra pasivado, esto es debido a que el óxido genera una capa protectora sobre el metal, impidiendo el contacto del oxígeno con el metal (explicación en detalle en la sección 4.4). Sin embargo, esta película de óxido se puede hacer crecer mediante dos técnicas principales, el anodizado electroquímico y la oxidación térmica, ambas tienen fines similares, el cual consiste en favorecer e impulsar el movimiento de los iones a través de la capa de óxido, en el primer caso se impulsa tanto al anión O^{2-} como el catión Ti^{4+} , mientras que en la oxidación térmica es el anión el que ejerce mayor influencia sobre el crecimiento de la capa de óxido.

4.4. FUNDAMENTOS DE LA PASIVACIÓN DEL TITANIO

Debido a que existen metales que cuentan con más de una valencia y que además pueden generar diferentes compuestos químicos, como por ejemplo óxidos, hidróxidos, hidruros, metalatos, etc, surge la necesidad de predecir en qué condiciones es más estable cada una de estas especies. En respuesta a esto, existen los llamados “diagramas de Pourbaix”, los cuales, a partir de condiciones termodinámicas, como equilibrios químicos, ecuaciones de Nernst y energía de libre de Gibbs de las especies involucradas en cada metal, determinan cual es la más estable en condiciones específicas. Estos diagramas se expresan representando en el eje de las abscisas el pH y en el eje de las ordenadas al potencial aplicado sobre el metal. Por ejemplo, en la Fig. 4.4, se puede observar el diagrama de Pourbaix correspondiente al titanio, el cual muestra todas las especies termodinámicamente estables, en las diferentes condiciones de pH y voltaje aplicado, se puede ver que por encima de la reacción catódica de reducción de hidrogeno ($\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$) el titanio se presenta en forma de TiO_2 en todo el intervalo de pH. A medida que nos desplazamos a regiones más catódicas (parte inferior del gráfico) el titanio va disminuyendo su estado de oxidación, como especies solubles como es el caso del Ti^{+4} o Ti^{+2} o bien en forma de óxidos como el Ti_2O_3 (Ti^{+3}) y el TiO (Ti^{+2}) y por último se llega a potenciales donde el titanio permanece inmune.

Si bien este diagrama nos brinda información de cuál es la especie termodinámicamente estable de un metal sometido a un cierto medio, no nos aporta información acerca de la cinética de las transformaciones. Además de esta gran limitación, se encuentran el hecho de que estos diagramas solo consideran elementos puros y bajas concentraciones iónicas, menores a 10^{-6} M, por lo que consideran solo en solución a las especies O , OH^- y H_2O .

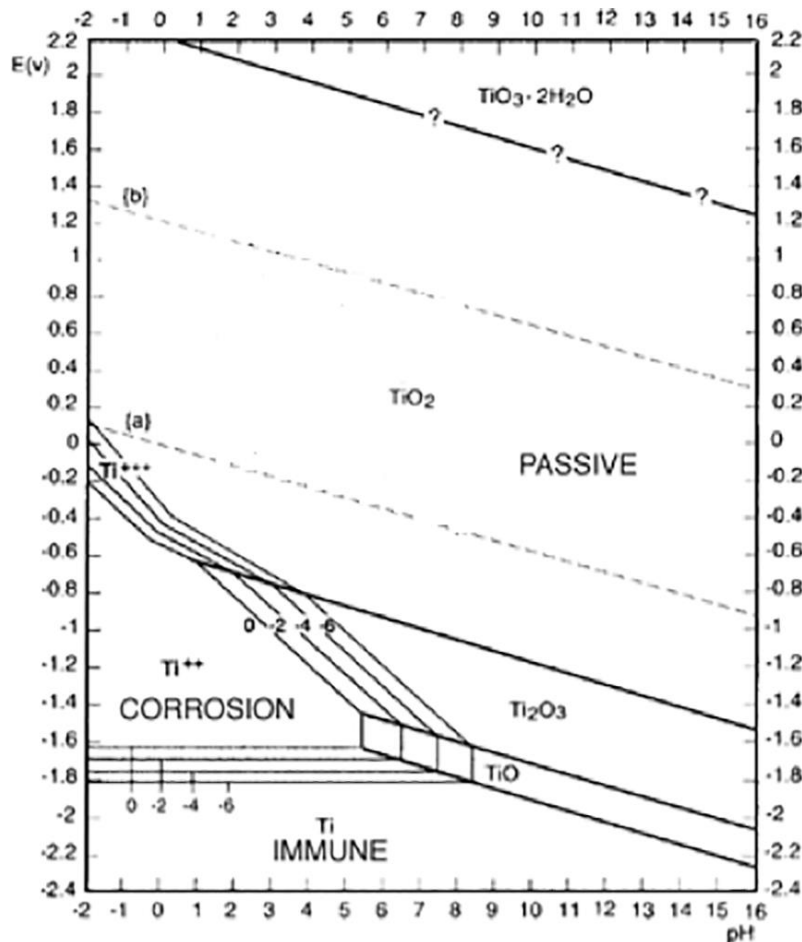
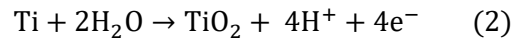


Figura 4.4: Diagrama de Pourbaix del TiO_2 [38]

Como se puede observar en el diagrama de Pourbaix, el TiO_2 se encuentra presente en grandes intervalos de potencial y pH. Para determinar si este óxido protegerá al metal del ingreso de agentes oxidantes como por ejemplo del anión O^{2-} , primero debemos saber si dicho óxido es denso o poroso, esto se puede determinar, mediante el cálculo del coeficiente de Pilling y Bedworth (PyB), el cual se basa en el volumen que ocupa el óxido, en relación con el volumen ocupado por el metal [55]. En la Fig. 4.5a, se puede observar una representación esquemática de un óxido protector y un óxido poroso y cuáles son los valores de coeficiente de PyB que determinan a cada caso, donde para valores mayores a 1, el óxido muestra un carácter protector, mientras que si es menor a 1 será un óxido poroso. Para el caso particular del TiO_2 se puede determinar si este óxido será protector, mediante la siguiente ecuación:

$$\text{PyB} = \frac{\text{PM}_{\text{Ox}} \delta_{\text{Me}}}{\eta_{\text{Me}} \delta_{\text{Ox}} \text{PM}_{\text{Me}}} \quad (1)$$

Donde PM_{Ox} y PM_{Me} son el peso molar del óxido (79,866 g/mol) y del metal (47,867 g/mol) respectivamente, δ_{Ox} y δ_{Me} son la densidad del óxido (4,23 g/cm³) y del metal (4,54 g/cm³) respectivamente y el parámetro η_{me} nos indica la cantidad de átomos de óxidos que se obtiene por cada átomo de metal, lo cual se determina mediante su reacción de formación, ecuación 2, con esta determinamos que el parámetro de η_{me} es igual a 1.



El coeficiente de PyB del TiO_2 calculado con la ecuación 1, con los valores antes mencionados da un valor de 1.79, por lo que dicho óxido, será protector (>1). Sin embargo, este no es el único requerimiento, que debe cumplir un óxido para que forme una capa pasiva sobre el metal, además el coeficiente deberá ser menor a 2, debido a que los óxidos con relación de volumen mucho mayor a la del metal suelen desprenderse del mismo impidiendo ejercer una protección efectiva tal como se observa en la Fig. 4.5b. Por lo tanto, el TiO_2 también satisface este segundo requerimiento, por lo que desde el punto de vista estructural se explica su excelente acción protectora [56].

$$\text{PyB}(\text{TiO}_2) = 1.79 \quad (3)$$

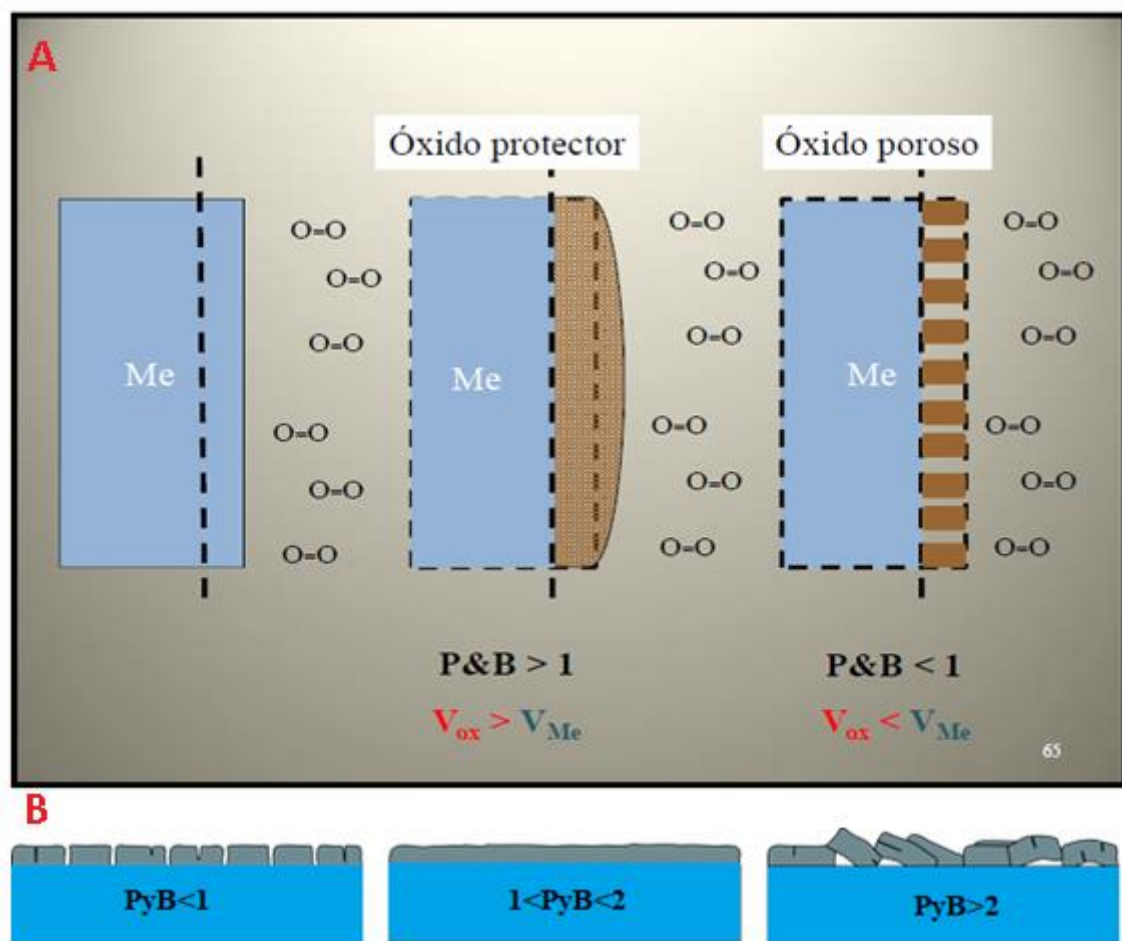


Figura 4.5: A) Esquema de óxido protector y poroso y sus respectivos coeficientes de PyB Y B) Esquema de la estructura del óxidos para distintos valores de coeficiente de PyB.

Debido a la acción protectora que ejerce la capa nativa de TiO_2 que se forma sobre el titanio en ambientes con oxígeno, este metal, presenta una excelente resistencia a la corrosión y explica la estabilidad del mismo en números medios. A pesar de esta excelente protección que ejerce el TiO_2 , el espesor de esta capa de óxido suele estar

en el intervalo de unos pocos nanómetros (dependiendo del contenido de oxígeno en el entorno circundante) y puede medirse mediante técnicas analíticas de superficie.

Por otro lado, para evaluar la cinética de las reacciones por métodos electroquímicos, a menudo es conveniente utilizar curvas de polarización, las cuales nos muestran la dependencia instantánea entre la tensión aplicada sobre los electrodos y la corriente que circula y con esto podemos obtener mucha información sobre el estado del metal polarizado. Para simplificar, consideremos solo la dirección anódica de polarización, es decir, hacia el potencial positivo. Estas curvas principalmente están divididas en 3 regiones: activa, pasiva y transpasiva, tal como se observa en la Fig. 4.6.

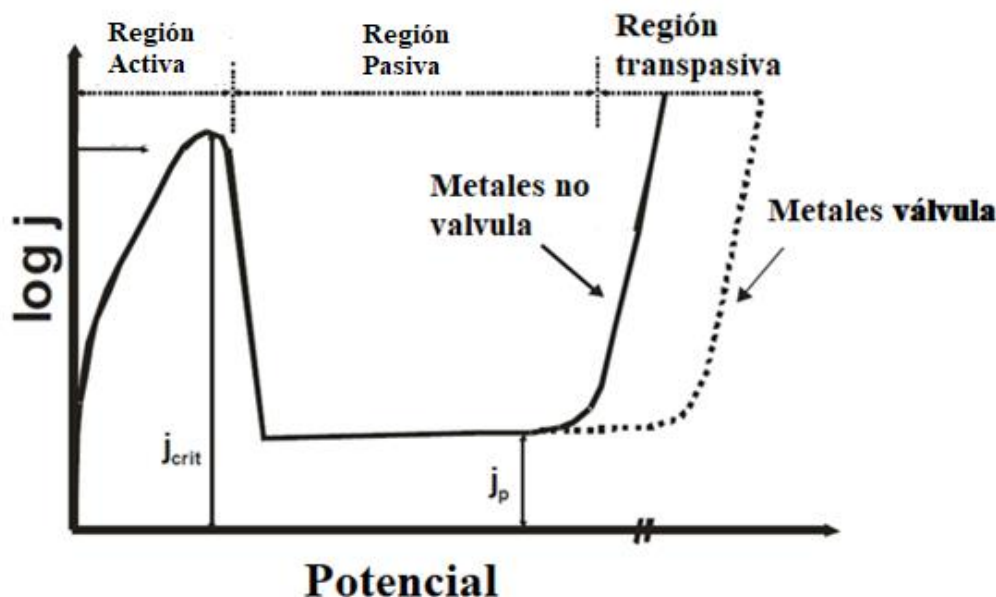


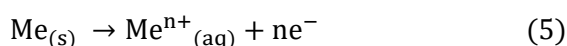
Figura 4.6: Curva de polarización anódica típica para un electrodo metálico.

Región activa: La corriente aumentará a valores considerablemente altos y de acuerdo a la ecuación de Faraday, se produce un aumento equivalente de la velocidad de disolución del material dado por la siguiente ecuación:

$$v = i * \frac{A}{n * F * \delta} \quad (4)$$

Donde A representa la masa molar, i la corriente, n el número de electrones intercambiado, F la constante de Faraday, δ corresponde a la densidad y v es la velocidad de disolución.

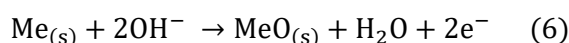
En esta región del diagrama la curva de polarización crece a menudo linealmente y se caracteriza en términos de la ecuación de Tafel. En estas condiciones se producirá la disolución activa del metal y este reaccionará de acuerdo a la ecuación 5, hasta llegar un valor de saturación de la corriente, alcanzando un valor máximo (j_{crit}), este pico de corriente se denomina transición activa/pasiva.



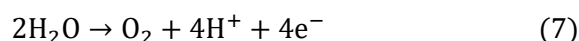
Dónde: Me simboliza al metal, Me^{n+} simboliza al catión metálico, mientras n corresponde al número de electrones intercambiados en la reacción.

En este punto de saturación de corriente, el metal se disuelve en forma activa a una velocidad muy alta produciendo una capa de productos de corrosión de gran espesor, esta capa dificulta el paso de las especies que participan en la reacción, este proceso está controlado por difusión, por este motivo el valor del pico anódico está influenciado por las condiciones hidrodinámicas del sistema. Al aumentar el potencial por encima de un valor crítico, denominado potencial de Flade o bien potencial de pasivación, se observa un cambio abrupto de la pendiente de la curva, donde la densidad de corriente disminuye 3 ó más órdenes de magnitud hasta alcanzar un mínimo de corriente. Provocando una baja velocidad de corrosión, es decir el metal se pasiva, alcanzo valor de corriente pasiva (j_p).

Región de pasividad: Se caracteriza por la formación de una película protectora de un óxido o bien un hidróxido, que dificulta el pasaje de iones metálicos a la solución, ya que posee mala conducción iónica, en esta zona predomina la reacción indicada en la siguiente ecuación:



Zona transpasiva: Con un barrido continuo hacia un potencial más alto, ocurrirá una situación que se muestra en el lado derecho de la curva (con un inicio dependiendo del material y las condiciones experimentales). La corriente aumenta rápidamente a medida que aumenta el potencial. Puede atribuirse esencialmente a que la película pasiva permite el pasaje de electrones, produciendo la descomposición del solvente con el consecuente desprendimiento de oxígeno (O_2), en esta región de la curva, predomina la reacción siguiente:



Es de destacar que, dependiendo del metal, el ancho de la región de pasivación puede variar significativamente (bajo ciertas condiciones experimentales). Para todos los metales denominados de válvulas, incluido el Ti, esta región es muy amplia (decenas de voltios), mientras que, por ejemplo, para el Fe es inferior a 2 V [41].

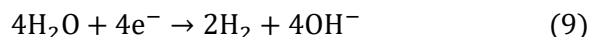
Sin embargo, una vez que se forma la película pasiva, no debe considerarse como una capa rígida, sino como un sistema en equilibrio dinámico entre la disolución y el crecimiento de la película. En principio, la composición química y el espesor de las películas pasivas formadas electroquímicamente dependen: del potencial anódico, el tiempo, la composición del electrolito y la temperatura, etc. y por supuesto del metal base. Para el titanio y otros metales de válvulas, el espesor aumenta linealmente con el potencial anódico hasta varias decenas de nanómetros, mejorando así su pasivación en la región de pasividad de la curva que se muestra en la Fig. 4.6. Sin embargo, la transpasividad y la rotura anódica suelen estar relacionadas con cambios irreversibles de la morfología de la superficie y daños del material.

4.5. CRECIMIENTO DE LA CAPA DE TiO_2 POR TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS
El crecimiento del TiO_2 por anodización se puede explicar mediante las siguientes reacciones:

La reacción de oxidación (anódica) se produce en la interfaz de metal/óxido de Ti:

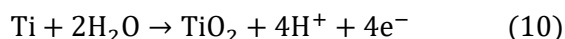


La correspondiente reacción catódica es una reducción de H_2O en el contraelectrodo:



En la Figura 4.7 se muestra un esquema del crecimiento de TiO_2 . El metal Ti está conectado como un ánodo en una celda electrolítica con un electrolito que no disuelve el óxido. En este caso, la presencia de agua en el electrolito es fundamental, ya que actúa como fuente de iones O. La corriente aplicada establece un campo electrostático a través del óxido (o aumenta un campo que ya existe) y esto mantiene la oxidación del Ti y transporta los iones O^{2-} hacia adentro y los iones Ti^{4+} hacia afuera y, por lo tanto, conduce a un crecimiento continuo de la película (engrosamiento de la película) [42-44].

La reacción anódica detallada, conocida como hidrólisis asistida por campo, se puede escribir como:



lo que ilustra que, en el ánodo, los iones H^+ se producen permanentemente, lo que lleva a una disminución local del pH.

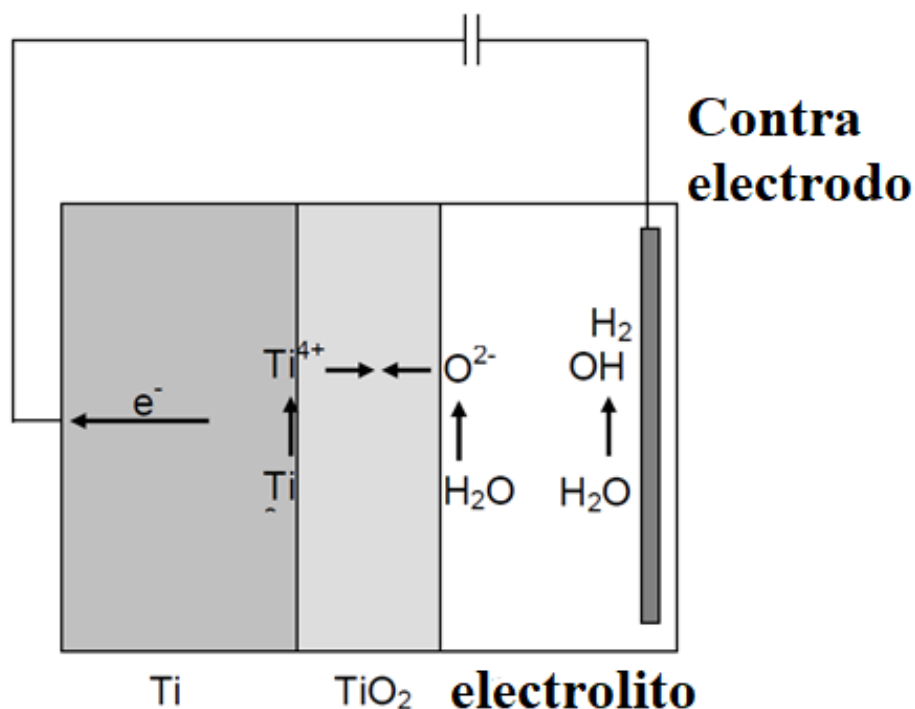


Figura 4.7: Crecimiento de TiO_2 en el electrodo de Ti en presencia de un potencial aplicado externamente.

El crecimiento de óxido puede describirse esencialmente como un problema de conducción iónica (o transferencia de masa) ya que al menos una de las especies iónicas tiene que difundirse o migrar a través del óxido [44]. Esencialmente, una de las especies iónicas (Ti^{4+} u O^{2-}) puede transportarse más rápido bajo el campo, por lo que tiene un número de transporte más alto.

Por consiguiente, la capa crece en la interfaz interna o externa (alternativamente, el transporte de iones se puede formular como un movimiento de cationes y aniones vacantes a través de la red). Muchos óxidos anódicos, incluido el TiO_2 , son semiconductores. Debido a una estequiometría no equilibrada, esta estructura de defecto puede influir fuertemente en el transporte iónico y electrónico [45].

Los modelos para el crecimiento de óxido consideran que diferentes procesos son determinantes de la velocidad [44, 45]. El enfoque más básico asume que el transporte de iones a través de la película está controlado por el campo eléctrico a través de la capa. En estos modelos, el campo aplicado (mecanismo de campo alto) reduce la energía de activación para un salto de iones o vacantes. La energía de activación relevante para el proceso de salto puede estar entre los sitios de la red de óxido o entre las interfaces de óxido. En el último caso, la entrada de iones en ambas interfaces de óxido es el paso que determina la velocidad. Además, el modelo de conducción mixta considera que ambos factores antes mencionados tienen una influencia comparable.

Se ha revelado que estos modelos de campo alto son relevantes para el crecimiento de TiO_2 , así como para cualquier otro óxido formado dentro del grupo de los metales de válvula. A partir de los primeros experimentos sobre conductividad iónica de películas de óxido sobre aluminio [46-47], se dieron cuenta de que la densidad de corriente J dependía exponencialmente de la intensidad de campo F y sugirieron la siguiente forma:

$$J = \alpha * \exp(\beta * F) \quad (11)$$

Donde α y β son constantes y F es la intensidad de campo a través del óxido. Proporcionaron valores α y β para una variedad de metales de válvula basados en el espesor obtenido de las mediciones de capacidad.

A temperaturas bajas o moderadas y en presencia de campos suficientemente altos ($> 106 \text{ V/m}$), la difusión pura de especies iónicas tiene una contribución insignificante para el crecimiento de la película.

La intensidad de campo F a través de la película de óxido se puede estimar a partir de la caída de potencial a través del óxido (ΔU) y el espesor del óxido d :

$$F = \frac{\Delta U}{d} \quad (12)$$

De la ecuación 11 y 12, se llega a que el espesor de la capa de barrera es inversamente proporcional al logaritmo de la densidad de corriente (j) para un potencial de anodización dado, tal como se muestra en la siguiente ecuación:

$$d = \frac{\Delta U}{\beta(\ln(j) - \ln(\alpha))} \quad (13)$$

Una vez que se aplica un potencial positivo constante en el electrodo de trabajo, la película de óxido comienza a crecer y esto conduce a una disminución exponencial de la densidad de corriente a medida que la intensidad del campo a través del óxido disminuye continuamente [48]. Según las ecuaciones 11 y 12, el crecimiento de la

película (a voltaje constante) es autolimitante, es decir, F disminuye al aumentar el espesor de la película.

Esto da como resultado una ley logarítmica inversa:

$$\frac{1}{d} = A - B * \text{Log}(t) \quad (14)$$

donde d es el espesor del óxido, A y B son constantes y t es el tiempo.

Así, en principio se produciría un crecimiento infinito de óxido. Sin embargo, a menudo se alcanza la situación límite, cuando la tasa de formación del óxido ha caído a la tasa de disolución química (en muchos casos muy pequeña) en el medio ambiente, como se muestra esquemáticamente en la Fig. 4.8. Esto también significa que, con un período de anodización prolongado, el espesor del óxido no se altera significativamente, a menos que se cambie el potencial anódico [44, 49].

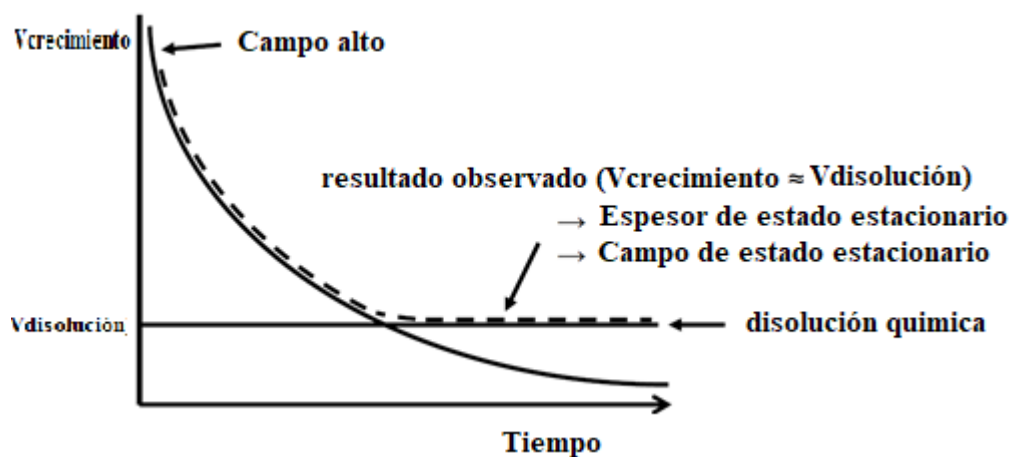


Figura 4.8: La competencia de la tasa de crecimiento ($V_{\text{crecimiento}}$) y la tasa de disolución química ($V_{\text{disolución}}$) de TiO_2 durante la anodización resulta en un espesor de estado estable de TiO_2 .

Por lo tanto, el espesor final de la película de óxido es proporcional al campo de equilibrio y puede aproximarse por una dependencia lineal del voltaje de formación. Por tanto, el espesor del óxido d se puede expresar como:

$$d = k * U \quad (15)$$

donde U es el potencial aplicado y k es una constante de crecimiento.

De las ecuaciones 11 y 12 se deduce que un aumento infinitesimal del espesor da como resultado (i) una disminución de la intensidad de campo (Ec.12) y (ii) una disminución exponencial de la densidad de corriente (Ec.11) y viceversa. Esto podría tener ciertas implicaciones, especialmente para sustratos no planos. En realidad, un sustrato metálico promedio tiene muchos defectos (rayaduras, dislocaciones, etc.) y, por lo tanto, uno esperaría un flujo de corriente no homogéneo a través de estas áreas (y, por lo tanto, un espesor no homogéneo en todo el sustrato). Sin embargo, los resultados experimentales de Schultze et al. [49,50] con respecto a la influencia de los efectos de campo sobre el espesor de la película de óxido, han sugerido que el espesor de la capa de óxido no cambia estadísticamente, pero es casi homogéneo con

cambios locales de muy poco porcentaje. Esto significa, en otras palabras, que si la corriente fluye en un momento a través de un área de óxido más delgada (ya que puede fluir más fácilmente allí), esta área se hará más gruesa y la corriente probablemente encontrará otra ruta más fácil para fluir y aumentar la película de óxido allí. Al final, el sustrato se cubre con una capa de óxido de espesor homogéneo.

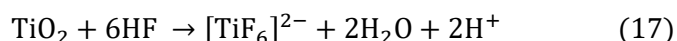
En cualquier caso, la formación anódica de capas de TiO_2 en una amplia gama de electrolitos y en una amplia gama de potenciales anódicos da como resultado una excelente resistencia del Ti a la corrosión, como lo indica electroquímicamente un bajo nivel de conductividad electrónica, gran estabilidad termodinámica y una baja tendencia a la disolución en ambientes acuosos [42].

Por tanto, la tasa de crecimiento depende de un electrolito particular y de su concentración, temperatura, tasa de barrido potencial, velocidad de agitación y relación entre el área superficial del cátodo y el ánodo.

Esta influencia iónica se puede atribuir al hecho de que los diferentes aniones electrolíticos pueden competir con el O^{2-} por la migración hacia el interior y, por tanto, entrar en la película en diferentes grados.

4.5.1. INFLUENCIA DEL FLUOR EN EL ANODIZADO

Los electrolitos que contienen fluoruro, producen desviaciones de la típica anodización electroquímica de los metales de válvula. Esto se debe al hecho de que el óxido formado ahora es atacado químicamente de manera significativamente, es decir, se disuelve, y tiene lugar la formación de complejos de fluoruro solubles, de acuerdo con las siguientes ecuaciones:



En ausencia de un campo eléctrico, estas reacciones explican la disolución del TiO_2 anódico ya formado.

En presencia de un campo eléctrico, se forma un óxido anódico (Ec. 10) y se disuelve simultáneamente (Ec. 17), por lo que ambos procesos están en equilibrio dinámico. Particularmente sobre la disolución química del TiO_2 , deben hacerse varias consideraciones. Las velocidades de las reacciones, es decir la velocidad de disolución de TiO_2 , dependen de las concentraciones de los reactivos en la solución [57,58]. Sin embargo, se ha informado que la cinética de las reacciones depende en gran medida también del grado de hidratación, además de las contribuciones asistidas por el campo que también pueden afectar la cinética cuando tienen lugar en óxidos anódicamente polarizados [57].

La relación entre las tasas de crecimiento y la disolución sugiere una modificación continua de la estructura del óxido dependiendo de la temperatura y el potencial aplicado. Es por eso que la formación de una película anódica implica una competencia entre la formación de la capa de óxido y la disolución de la capa de óxido en su interfaz con el electrolito. Para esta competencia, la concentración de HF, el potencial aplicado, el electrolito de fondo, la agitación y la temperatura juegan un papel crucial. Para la anodización a bajos voltajes, donde no ocurre degradación, los fluoruros pueden disolver el óxido (Ec. 17) en puntos débiles (defectos, grietas) y

penetrarlo dejando nanocanales, o incluso nanoporos ordenados en ciertas condiciones. Este crecimiento de poros es de hecho un tipo de proceso de corrosión muy específico, ya que conduce a la reestructuración de la superficie por disolución. Sin embargo, a voltajes comparativamente más altos (varias decenas o hasta cientos de voltios), la ruptura de la película de óxido ocurre también en los electrolitos que contienen fluoruro. El proceso de degradación local varía desde una repasivación discreta hasta una disolución acelerada o (en casos extremos) la vaporización de grandes partes de la muestra [42].

Teniendo en cuenta la evolución de la morfología y la correspondiente respuesta de la corriente o bien densidad de corriente en el tiempo, Fig. 4.10 (curva de polarización alternativa de la analizada en la Fig. 4.6), es posible separar el crecimiento de las estructuras tubulares formadas en el titanio en cuatro etapas distintas, como se muestra en la Fig. 4.9. En el curso de la anodización, en primer lugar, se forma un óxido barrera, es decir, una capa pasiva de TiO_2 en toda el área del Ti (Fig. 4.9A), esto produce una disminución de la corriente, tal como se observa en la zona inicial del Fig. 4.10, esto ocurre con o sin la presencia del ion F^- . Posteriormente, en las zonas donde se ubican la mayor cantidad de defectos y tensiones, producto de un campo eléctrico no homogéneo se produce una mayor disolución, lo que conduce al desarrollo de trayectorias de penetración, donde se concentran la mayoría de las líneas potenciales (Fig. 4.9 B). Esto conduce a un aumento local de la intensidad del campo y la consecuente disolución del óxido, lo que provoca una estructura tipo poros (Fig. 4.9C), en este punto se alcanza un máximo en la densidad de corriente (“ J_{max} ” de la Fig. 4.10). Como este es un proceso autocatalítico, continúa hasta que se crea la morfología de la película anódica en estado estacionario, la cual tiene una forma tubular (Fig. 4.9D), en este punto se alcanza valores de corriente constante, zona final de la Fig. 4.10.

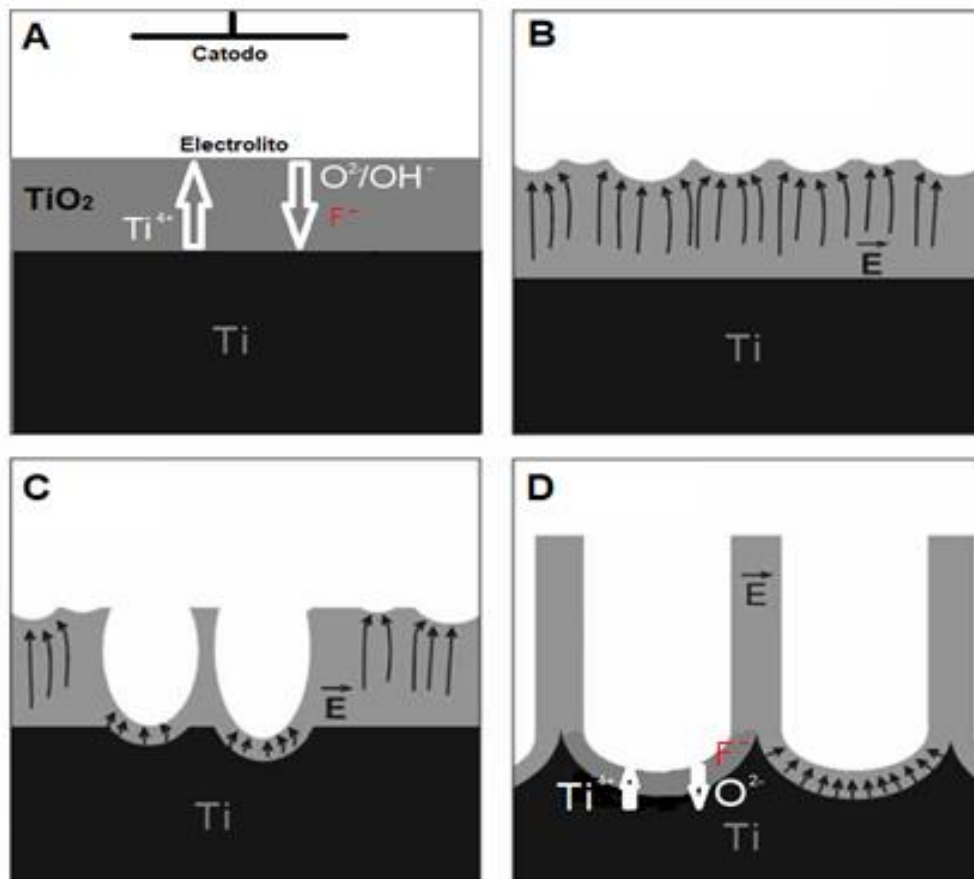


Figura 4.9: Crecimiento de las estructuras tubulares en el TiO₂.

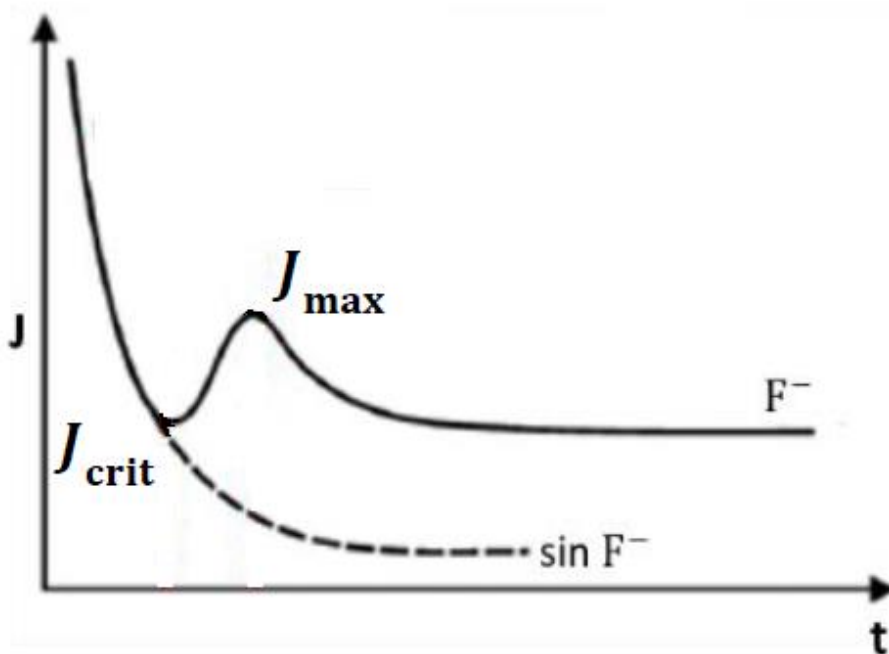


Figura 4.10: Curva de polarización densidad de corriente vs tiempo.

5. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

En este trabajo se evaluarán las propiedades ópticas de las películas antirreflectantes fabricadas con el uso de un elipsómetro, el equipo que se utilizó es un HORIBA Jobin Yvon.

Se dará una breve explicación del fundamento del equipo y cuáles son los parámetros ópticos que se pueden obtener

Sobre la base de la medición del cambio en la polarización de la luz al reflejada en la superficie de una muestra, la elipsometría permite obtener el espesor de multicapas y sus propiedades ópticas (índice de refracción y coeficiente de absorción) con extrema precisión.

Elipsometría significa medir una elipse, desafortunadamente esta elipse de polarización no es visible para el ojo humano. La luz surge de vibraciones electromagnéticas y se describe no solo por su color (o longitud de onda), intensidad, sino también por su polarización. Si pudiéramos ver una luz linealmente polarizada que se refleja en una superficie plana, aparecería ópticamente polarizada después de la reflexión. De hecho, los dos componentes del campo electromagnético (r_p , r_s), uno "en el plano de incidencia" (p) y el otro perpendicular (s) al plano de incidencia, experimentan diferente atenuación y desplazamiento de fase en la reflexión (Fig. 5.1). La elipsometría mide la relación de estos coeficientes de reflexión y, por lo general, se describe mediante un conjunto de dos parámetros, Psi y Delta:

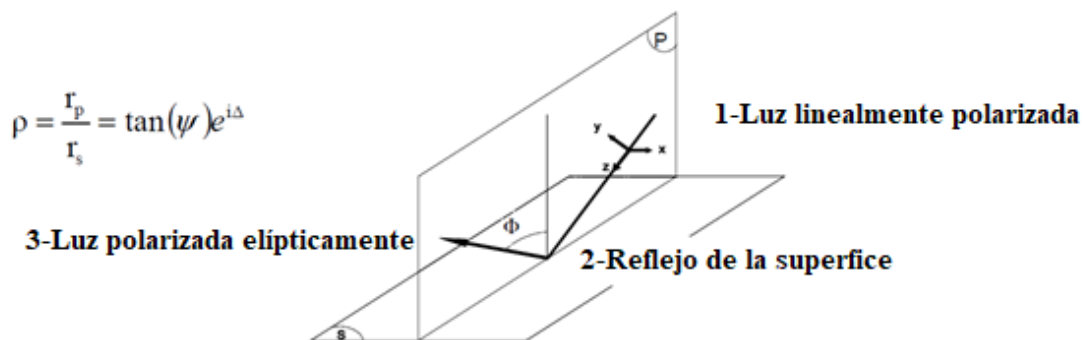


Figura 5.1: Principio de elipsometría.

Donde r_p y r_s se denominan coeficientes de Fresnel complejos lo cuales se expresan mediante las siguientes ecuaciones:

$$r_p = \frac{E_{pr}}{E_{pi}} = |r_p| e^{i\delta_p} \quad (6.1)$$

y

$$r_s = \frac{E_{sr}}{E_{si}} = |r_s| e^{i\delta_s} \quad (6.2)$$

La elipsometría mide la relación de los dos coeficientes de Fresnel con alta precisión, pero no se puede acceder directamente a las cantidades físicas a determinar (funciones dieléctricas, índices de refracción, composición del material, espesores de

película, etc.). Es necesario un modelo teórico para determinarlos, el cual se debe construir previamente.

El proceso de ajuste se utiliza para ajustar el modelo teórico (previamente construido) a los datos experimentales (medida real). El ajuste de datos se realiza mediante el algoritmo de ajuste iterativo (Levenberg-Marquardt-Simplex). Está diseñado para minimizar el valor del parámetro de residuo χ^2 modificando los parámetros de ajuste entre el modelo teórico y los datos experimentales. El parámetro χ^2 se usa para estimar qué tan cerca están los datos generados con los experimentales.

$$\chi^2 = \sum_{n=1}^n \left[\frac{((\psi_{th} - \psi_{exper})_i)^2}{\Gamma_{\psi,i}} + \frac{((\Delta_{th} - \Delta_{exper})_i)^2}{\Gamma_{\Delta,i}} \right] \quad (6.3)$$

Dónde:

$(\psi_{exper}, \Delta_{exper})$: N datos experimentales

$(\psi_{exper}, \Delta_{exper})$: N datos teóricos

$\Gamma_{\psi,i}$: Desviación estándar de cada error de medición

6. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

6.1. ANODIZADO ELECTROQUÍMICO

Se utilizó la técnica de anodizado electroquímico para la fabricación de las películas de TiO_2 .

El proceso se llevó a cabo aplicando distintos potenciales en una celda electroquímica de teflón, utilizando una varilla de grafito como cátodo y material de titanio como ánodo. Se utilizaron dos tipos de muestras de titanio, chapa de titanio y un sustrato de silicio con una película de titanio, las muestras serán denotadas como "Ti" y "Si" respectivamente.

Los anodizados fueron realizados utilizando dos soluciones diferentes:

- Glicerina con un 0,6 % en peso de fluoruro de amonio (NH_4F), estas muestras serán denotadas con la letra "G".
- Etilenglicol con un 0.6 % en peso de NH_4F , estas muestras se denotarán con la letra "E".

El anodizado se realizó con agitación para lograr uniformidad sobre toda la superficie. Se aplicaron distintos voltajes durante diferentes tiempos sobre las muestras, estos se realizaron en etapas, donde se utilizaron "rampas" de crecimiento o decrecimiento de voltaje a una velocidad de 1 V/s y luego se mantuvo en el voltaje deseado un determinado lapso de tiempo.

En un grupo de muestras en donde se utilizó como material de partida la chapa de titanio se aplicaron anodizados a un grupo en 2 etapas y otro en 6 etapas, los tiempos y voltajes aplicados sobre cada muestra se puede observar en las tablas I y II. se utilizó un tiempo de voltaje constante (sin contar las rampas) que totaliza 1800 segundos, es decir, 30 minutos.

Tabla I: Muestras de titanio sometidas al proceso de anodizado de 2 etapas.

Muestra	Etapas del anodizado			Grafico del proceso de Anodizado (voltaje vs tiempo)
	1era	2da		
Ti: G-1, G-8 y E-8	0 a 20 V en 20 seg.	1800 seg. A 20		
Ti: G-2, G-9 y E-8	0 a 30 V en 30 seg.	1800 seg. A 30		
Ti: G-3, G-10 y E-8	0 a 40 V en 40 seg.	1800 seg. A 40		

Tabla II: Muestras a las que se la sometió a un proceso de anodizado de 6 etapas.

Muestra	Etapas del anodizado						Grafico del proceso Del anodizado (voltaje vs tiempo)
	1era	2da	3era	4ta	5ta	6ta	
Ti: G-4, G-6 y E-7	0 a 20V en 20s.	600s. a 20 V	20 a 30V en 10s.	600s. a 30V	30 a 40V en 10s.	600s. a 40V	
Ti: G-5, G-7 y E-6	0 a 40V en 40s.	600s. a 40V	40 a 30V en 10s.	600s. a 30V	30 a 20V en 10s.	600s. a 20V	

En otro grupo de muestras se utilizó como material de partida tanto la chapa de titanio como el silicio con la película de titanio, se realizaron anodizados en 2 y 4 etapas. Los tiempos y voltajes aplicados sobre estas muestras se detallan en la tabla III. Los tiempos aplicados a voltaje constante sobre cada muestra fue de 450 segundos, es decir, 7.5 minutos (sin contar rampas).

Tabla III: Muestras de silicio y titanio realizadas en 2 y 4 etapas:

	ETAPAS DEL ANODIZADO				
Muestra	1era	2da	3era	4ta	Grafico del proceso de Anodizado (voltaje vs tiempo)
Si: G-1, G-4, E-6 y E-7 Ti: E-1* y E-4	0 a 15 V en 15 S.	150 S. a 15 V	150 S. a 20 V	150 S. a 25 V	
Si: G-2, G-3, E-8 y E-9 Ti: E-2 y E-3	0 a 25 V en 25 S.	150 S. a 25 V	150 S. a 20 V	150 S. a 15 V	
Si: G-5 y E-10 Ti: E-5	0 a 20 V en 20 S.		450 S. a 20 V		

*NOTA: A la muestra E-1 no se le realizó la primera etapa.

6.2. PREPARACIÓN DEL MATERIAL DE PARTIDA PREVIÓ AL ANODIZADO

- MUESTRAS DE TITANIO:

Para las muestras de titanio ensayadas, se partió de titanio metálico grado 1.

Tabla IV: Composición química del titanio grado 1, límites en % en peso (ASTM B265).

Ti	RESTO
Fe	máx. 0,20
O	máx. 0,18
C	máx. 0,08
N	máx. 0,03
H	máx. 0,015

A todas las muestras se le realizó una preparación superficial, donde se utilizaron lijas al agua y en algunos casos pulido en paño. En la tabla V podemos observar en detalle el pulido máximo realizado sobre las distintas muestras. Previo al lijado máximo, en todas las muestras se utilizaron lijas de desbaste de 200, 320, 400 y 500.

Para las muestras pulidas en paño se utilizó alúmina de dos granulometrías diferente, de 6 y 1 μm , previo a esto, se le realizó un lijado hasta 1200.

En las muestras ensayadas sobre glicerina se observa gran variación en la terminación superficial, esto se debe a que posteriormente se analizará la influencia de esta diferencia sobre los resultados del anodizado. En cambio, las muestras fabricadas sobre etilenglicol, todas tienen la misma terminación superficial, lijado hasta 2000.

Tabla V: Lijado o pulido máximo de las muestras Ti:

Muestra	LIJADO MAXIMO	Pulido	Muestra	LIJADO MAXIMO	Pulido
G-1	500	No	E-1	2000	No
G-2	1200	No	E-2	2000	No
G-3	1200	No	E-3	2000	No
G-4	1200	No	E-4	2000	No
G-5	1200	No	E-5	2000	No
G-6	1200	6 y 1 μm	E-6	2000	No
G-7	1200	6 y 1 μm	E-7	2000	No
G-8	1200	6 y 1 μm	E-8	2000	No
G-9	1200-1500-2000	No	E-9	2000	No
G-10	1200-1500-2000	No	E-10	2000	No

- MUESTRAS DE SILICIO:

Para la preparación de las muestras de silicio, se depositó una película de titanio (Ti) mediante la técnica de pulverización catódica con magnetrón sobre una oblea de silicio con orientación (100) a temperatura ambiente. Se utilizó como fuente de material un blanco de 99,9% de Ti con 50 mm de diámetro y 6 mm de espesor. La cámara se mantuvo a presión constante de 0,4 Pa durante el proceso de deposición.

La pulverización se realizó mientras circulaba argón puro a un caudal volumétrico de $8 \text{ cm}^3/\text{min}$. La distancia entre el objetivo y el sustrato fue de 14 cm y la potencia de pulverización catódica fue de 160 W utilizando una fuente de alimentación de CC. En estas condiciones, la velocidad de deposición fue de $4,4 \text{ nm/min}$ y se obtuvieron películas de Ti de 80 nm de espesor después de 18 minutos.

Cálculo del área del anodizado: Para calcular el área sobre el cual se realizó el proceso de anodizado con mayor precisión se utilizó el software ImagenJ. El cual a partir de una imagen de la muestra ensayada junto a un elemento de medición (regla o escalímetro), se indica una dimensión conocida (por ejemplo 1 cm) y posteriormente delimitando el área de la zona del anodizado, tal como se observa en la Fig. 6.1, se obtiene dicha área con el programa.

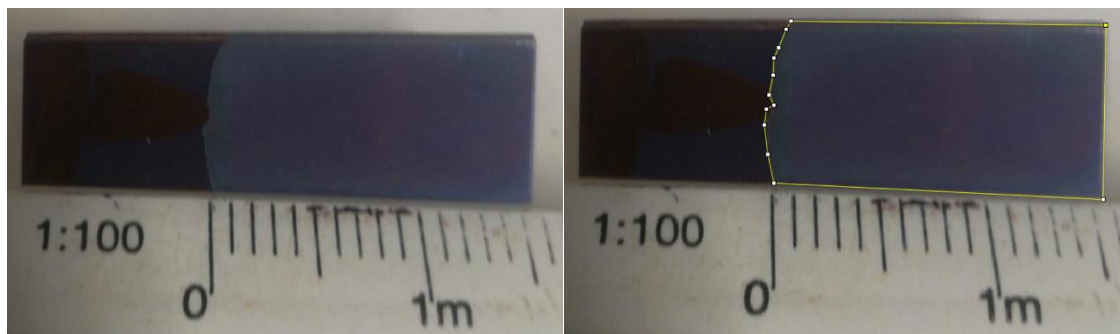


Figura 6.1: Muestra G-1 de titanio previo (izq.) y posterior (der.) al análisis del software ImagenJ:

6.3. EVALUACIÓN DE LAS PELICULAS ANTIRREFLECTANTES

Los recubrimientos antirreflectantes fabricados sobre las muestras de silicio fueron caracterizados mediante la técnica de elipsometría, la cual se utilizó para determinar las propiedades ópticas de los recubrimientos.

Esta técnica nos aporta información óptica, como el índice de refracción de los recubrimientos y su espesor.

Para obtener información óptica inicialmente se debe introducir un modelo que describa la estructura del material. El modelo consiste en capas, en donde se introduce de forma simplificada la cantidad de capas por las que está compuesta la muestra y los materiales que componen cada una de estas. Para nuestro caso, se utilizaron dos modelos distintos. El primero consiste en un modelo de 1 capa, compuesta por un sustrato de silicio y una capa superior de TiO_2 poroso (TiO_2 y aire), tal como se observa en la Fig. 6.2. Para el segundo caso, se utilizó un modelo similar al primero, con la diferencia que entre la capa del sustrato de silicio y la capa de TiO_2 poroso, se agregó una capa de TiO_2 denso, 100% de TiO_2 , tal como se observa en la Fig. 6.3.

Posteriormente a introducir el modelo con el cual se va a trabajar, se debe agregar el número de variables que se pretende que el equipo ajuste.

Para el primer modelo, se ajustó el espesor de la capa de TiO_2 Porosa, L1 y el porcentaje de TiO_2 de dicha capa, donde todo el resto es aire (por ejemplos si se tiene un 30% de TiO_2 el otro 70% es aire).

En el segundo modelo, se ajustaron el espesor de la capa densa, L_1 , el espesor de la capa porosa, L_2 , y el porcentaje de TiO_2 de la capa porosa. Para ambos modelos, no se ajustó el espesor de capa de silicio, L_0 , debido a que este al ser el sustrato cuenta con un espesor varios ordenes de magnitud mayor a las capas de TiO_2 , milímetros contra nanómetros.

Para realizar dicho ajuste el elipsómetro opera mediante un proceso de iteración, en donde se deben colocar valores iniciales de cada uno de los parámetros, con los que se quiere que comience el proceso iterativo.

Además de obtener los espesores de la capa porosa, densa (para el segundo modelo) y el porcentaje de TiO_2 , el elipsómetro nos aporta 3 constantes A , B y C , las cuales a partir del modelo de Cauchy para analizar propiedades ópticas, ecuación 5.1, se obtiene el índice de refracción del TiO_2 , (n) , en función de la longitud de onda, λ , [53].

$$n(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} \quad (5.1)$$

$$p \frac{\epsilon_1 - \epsilon_{ef}}{\epsilon_1 + 2\epsilon_{ef}} + (1 - p) \frac{\epsilon_2 - \epsilon_{ef}}{\epsilon_2 + \epsilon_{ef}} = 0 \quad (5.2)$$

Una vez obtenido el índice de refracción en función de la longitud de onda para cada muestra, estas mismas fueron analizadas mediante el software Optical [54]. A partir del cual se puede estimar parámetros ópticos de materiales compuestos por multicapas, en nuestro caso el parámetro que nos interesa es la reflectividad.

Para lograr el análisis con el software Optical, primero se tomaron las constantes A , B , C y el porcentaje de TiO_2 de cada muestra y se obtuvieron los índices de refracción para las capas densa y la capa porosa para longitudes de onda desde los 400 a 800 nm. Para la capa densa, se utilizó la ecuación 5.1, mientras que para calcular el índice de refracción de la capa porosa se realizó el cálculo mediante la ecuación de Bruggeman también conocida como aproximación de medio efectivo, ecuación 5.2, que a partir de las funciones dieléctricas del TiO_2 y el aire (ϵ_1 , ϵ_2) nos permite obtener el índice de refracción de una mezcla a un cierto porcentaje de TiO_2 (p).

Una vez obtenido el índice de refracción de ambas capas, se generaron para cada capa archivos con el formato de lectura compatibles con el software Optical, estos se generaron utilizando el software MATLAB.

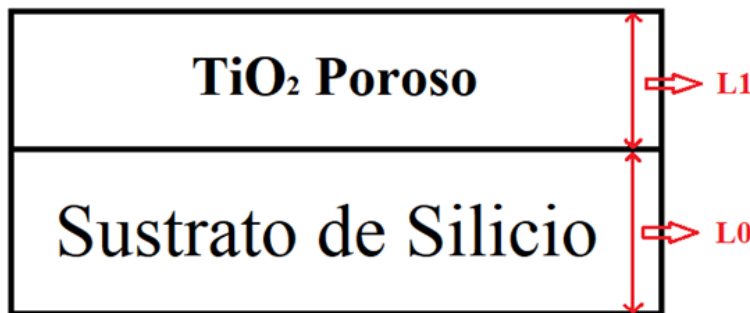


Figura 6.2: Modelo 1, formado por una capa, utilizado para analizar los datos experimentales obtenidos con el elipsómetro.

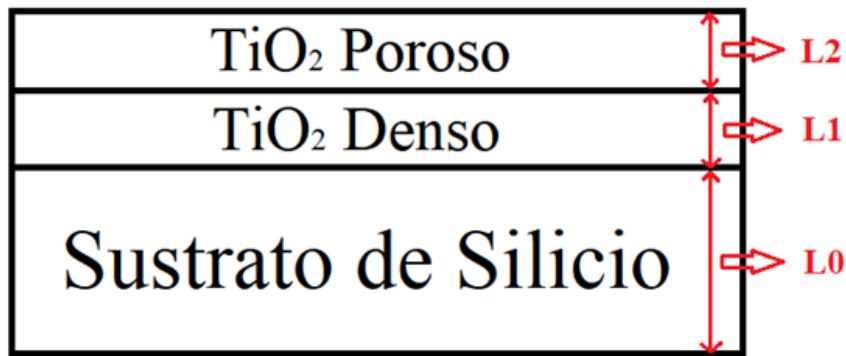


Figura 6.3: Modelo 2, formado por dos capas, utilizado para analizar los datos experimentales obtenidos con el elipsómetro.

7. RESULTADOS Y DISCUSIONES

Para evaluar los resultados obtenidos con mayor claridad, estos serán divididos por secciones. En la primera sección, se analizará el grupo de muestras donde se utilizó como material de partida la chapa de titanio para obtener las películas de TiO_2 . Se estudiará tanto la influencia de la terminación superficial como la solución utilizada. Para ello se empleará las curvas de densidad de corriente vs tiempo durante el anodizado.

Para la segunda sección se analizará el grupo de muestra donde se utilizó como material de partida silicio con una película de titanio. Para ello se estudiará la influencia de la solución utilizada (glicerina o etilenglicol) sobre las curvas de polarización durante el anodizado.

En la tercera y última sección, se estudiará las propiedades ópticas del grupo de muestra donde se utilizó como material de partida silicio con una película de titanio. Se analizará en detalle la influencia de los parámetros del anodizado sobre la reflectividad de las películas fabricadas.

7.1. INFLUENCIA DE LA TERMINACIÓN SUPERFICIAL Y LA SOLUCIÓN UTILIZADA DURANTE EL ANODIZADO PARA OBTENER LAS PELÍCULAS DE TiO_2 DEL GRUPO QUE SE UTILIZÓ COMO MATERIAL DE PARTIDA LA CHAPA DE TITANIO

El análisis, se realizó estudiando las curvas de densidad de corriente vs tiempo, durante el anodizado.

Para simplificar el análisis de las curvas densidad de corriente vs tiempo se agruparon las películas de TiO_2 que fueron obtenidas con el mismo proceso de anodizado:

- Una sola rampa de tensión constante a 20, 30 y 40 volt se puede observar en la figura 7.1, 7.2 y 7.3, respectivamente.
- Tres rampas de tensión de 20-30-40 volt (voltaje creciente) se puede observar en la figura 7.4
- Tres rampas de tensión de 40-30-20 volt (voltaje decreciente) se puede observar en la figura 7.5

En todos los gráficos se observa la misma distribución de colores para las distintas curvas. En negro se observan las películas de TiO_2 fabricadas utilizando etilenglicol durante el anodizado, en azul las que se utilizó en glicerina y el material de partida presentaba la mejor terminación superficial y en rojo también en glicerina, pero las de peor terminación superficial. Podemos observar la fuerte influencia que tuvo la terminación superficial y la solución empleada (glicerina o etilenglicol). En todos los procesos de anodizado que se utilizó etilenglicol, la densidad de corriente fue mayor de las que se utilizó glicerina (salvo el 7.1 en pequeños intervalos). Además, entre las películas que se utilizó glicerina y tenían mejor terminación superficial la chapa de titanio de partida son las que presentaron mayor densidad de corriente durante el anodizado.

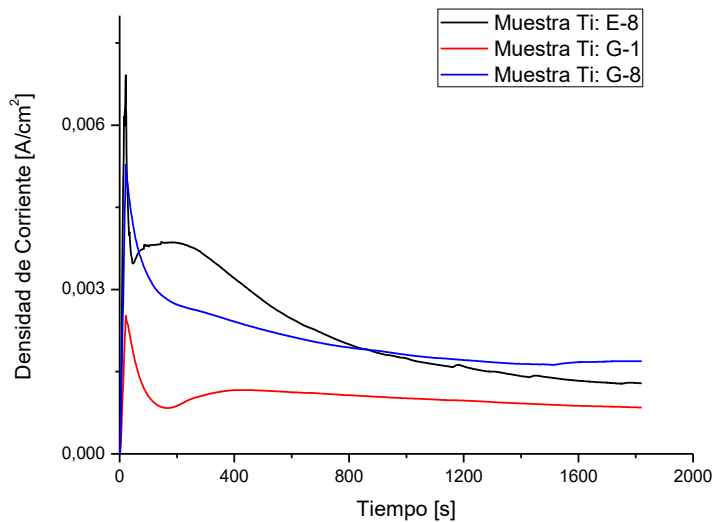


Figura 7.1: Curva de densidad de corriente vs tiempo para muestras anodizadas a 20 V.

En la figura 7.1, se observan las curvas de densidad de corriente vs tiempo cuando el anodizado electroquímico se realizó a 20 V, se observa que la muestra E-8 tiene mayor densidad de corriente en grandes intervalos de tiempo. La muestra E-8 fue obtenida utilizando una chapa de titanio que previamente se realizó un desbaste con lijas de decreciente granularidad de 400 hasta 2000, la muestra G-1 se utilizaron lijas hasta granularidad 500 y la G-8 además fue pulida hasta 1 μm con alúmina. La muestra G-8 es la que tiene como material de partida la mejor terminación superficial y es la que presenta mayor densidad de corriente.

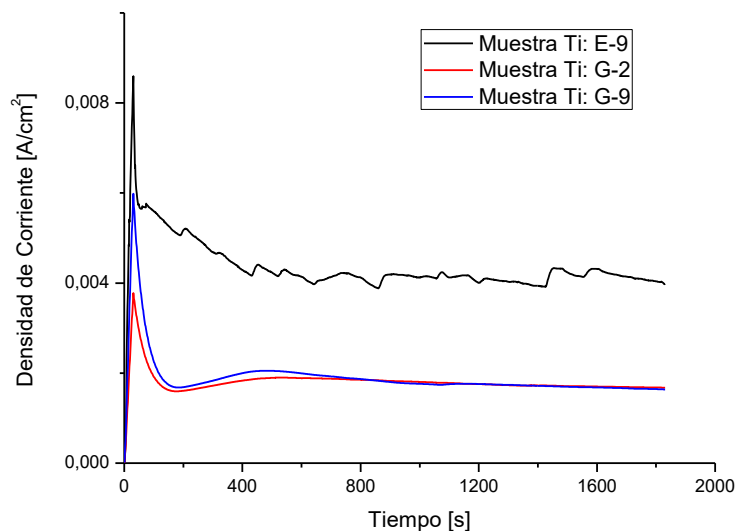


Figura 7.2: Curva de densidad de corriente vs tiempo para muestras anodizadas a 30 V.

En la figura 7.2, se observan las curvas de densidad de corriente vs tiempo cuando el anodizado electroquímico se realizó a 30 V. La muestra E-9 fue obtenida utilizando una chapa de titanio que previamente se realizó un desbaste con lijas de decreciente granularidad de 400 hasta 2000, la muestra G-2 se utilizaron lijas hasta granularidad 1200 y la G-9 se realizaron hasta granulometría de 1200 y un posterior pulido en paño con alúmina de 6 y 1 μm . Las muestras anodizadas sobre glicerina no cuentan con gran variación en la terminación superficial (en comparación con las muestras ensayadas en la figura 7.1) y su densidad de corriente da similar en grandes intervalos de tiempo.

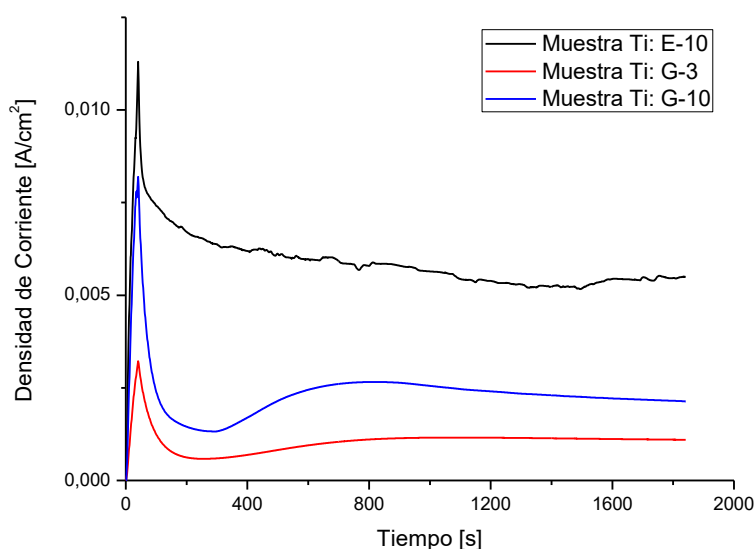


Figura 7.3: Curva de densidad de corriente vs tiempo para muestras anodizadas a 40 V.

En la figura 7.3, se observan las curvas de densidad de corriente vs tiempo cuando el anodizado electroquímico se realizó a 40 V. La muestra E-10 fue obtenida utilizando una chapa de titanio que previamente se realizó un desbaste con lijas de decreciente granularidad de 400 hasta 2000, la muestra G-3 se utilizaron lijas hasta granularidad 1200 y la G-10 se realizaron hasta granulometría de 2000. La muestra anodizada en etilenglicol muestra mayor densidad de corriente que aquellas anodizadas en glicerina, a su vez dentro de las muestras Ti: G-3 y G-10 presenta mayor densidad de corriente y son las que tenían como material de partida mejor terminación superficial (Ti: G-10)

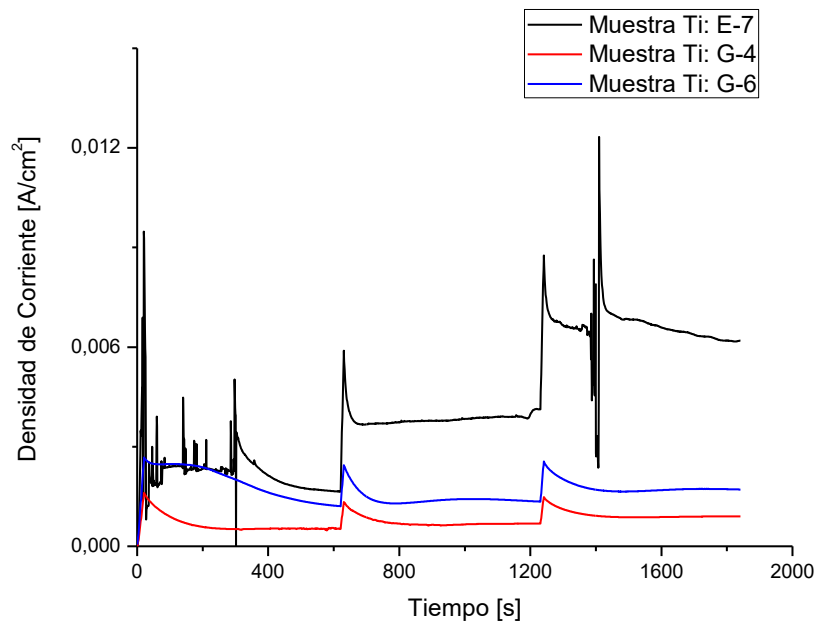


Figura 7.4: Curva de densidad de corriente vs tiempo para muestras anodizadas a voltaje creciente.

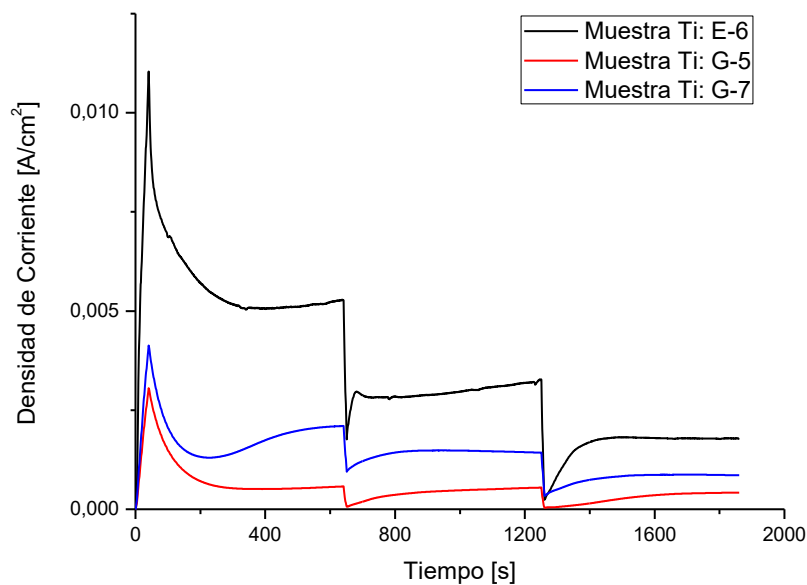


Figura 7.5: Curva de densidad de corriente vs tiempo para muestras anodizadas a voltajes decrecientes.

En la figura 7.4 y 7.5, se observan las curvas de densidad de corriente vs tiempo cuando el anodizado electroquímico se realizó en potenciales creciente de 20, 30 y 40 V y decreciente 40, 30 y 20 V respectivamente. En cuanto a los resultados, muestran el mismo comportamiento que el resto de las figuras, las muestras preparadas en

etilenglicol con mayor densidad de corriente que aquellas anodizadas en glicerina, y dentro de este último grupo, las muestras que el material de partida tenía mejor terminación superficial mostraron mayores densidades de corriente.

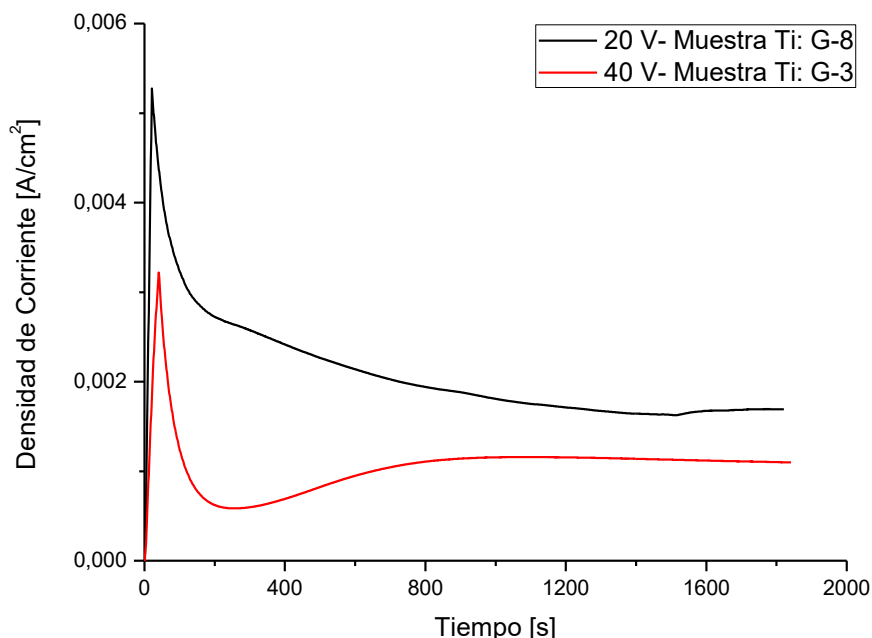


Figura 7.6: Curva de densidad de corriente vs tiempo para muestra G-8 ensayada a 20 V y G-3 ensayada a 40 V:

En la figura 7.6, se observan las curvas de densidad de corriente vs tiempo cuando el anodizado electroquímico se realizó a 20 V para la muestra Ti: G-8 y 40 V para la muestra Ti: G-3. Ambas fueron obtenidas utilizando una chapa de titanio que previamente se realizó un desbaste con lijas de decreciente granularidad de 400 hasta 1200, con la diferencia que a la muestra G-8 posteriormente se le realizó un pulido en paño con alúmina de 6 y 1 μm .

De este gráfico se observa la fuerte influencia de la terminación superficial, ya que la muestra anodizada con menor potencial pero mejor terminación superficial mostró valores de densidad de corriente mayores que aquella muestra sometida a un proceso de anodizado a mayor potencial, pero con una preparación superficial peor.

7.2. INFLUENCIA DE LA SOLUCIÓN UTILIZADA DURANTE EL ANODIZADO PARA OBTENER LAS PELÍCULAS DE TiO_2 DEL GRUPO QUE SE UTILIZÓ COMO MATERIAL DE PARTIDA SILICIO CON DEPOSITO DE TITANIO Y CHAPA DE TITANIO

En esta sección se presenta el estudio de la influencia de la solución sobre las muestras en las que se utilizó como material de partida silicio con depósito de Ti. Y a su vez se evaluará la influencia del material de partida, chapa de titanio o silicio con depósito de titanio.

Para simplificar el análisis de las curvas densidad de corriente vs tiempo, se agruparon nuevamente las películas de TiO_2 que fueron obtenidas con el mismo proceso de anodizado:

- Tres rampas de tensión de 15-20-25 volt se puede observar en la figura 7.7
- Tres rampas de tensión de 25-20-15 volt se puede observar en la figura 7.8
- Una sola rampa de tensión constante a 20 volt en la figura 7.9.

Los resultados observados en las figuras 7.7-7.9, son consistentes con los obtenidos en el punto 7.1, donde las muestras fabricadas en la solución de etilenglicol mostraron valores de densidad de corriente mayores a las muestras fabricadas sobre glicerina.

Se observó que las densidades de corriente sobre las muestras que se utilizó como material de partida la chapa de titanio son levemente mayores que las que se empleó el silicio con un depósito de titanio.

En las muestras en las que se partió de silicio con depósito de titanio fabricadas en etilenglicol, mostraron una mayor densidad de corriente que las fabricadas en glicerina y posiblemente esta mayor densidad de corriente haya provocado un deterioro de la superficie de las muestras, tal como se observa en las Fig. 7.10 y 7.11. Este deterioro superficial fue tal que no permitió hacer el análisis óptico posterior a dichas muestra (explicación en el punto 7.3)

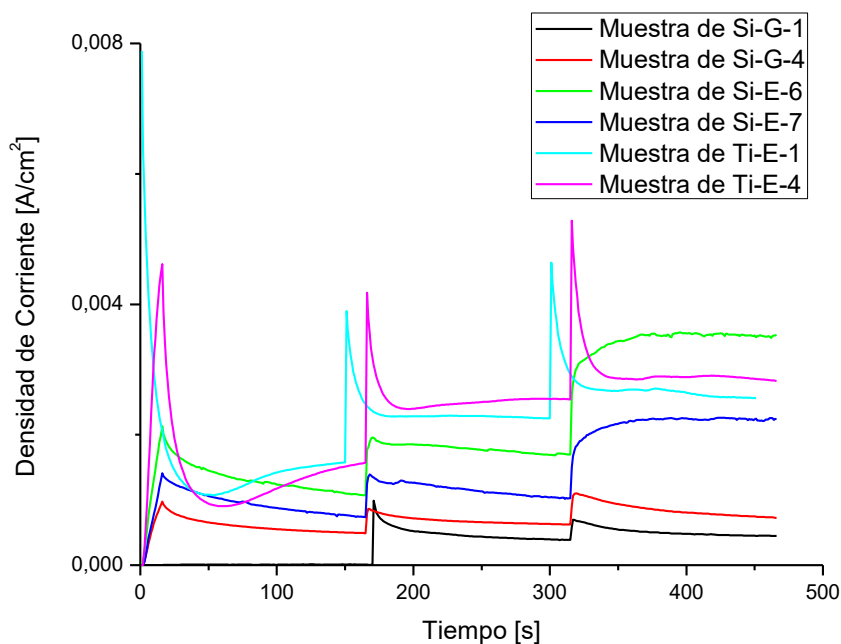


Figura 7.7: Curva de densidad de corriente vs tiempo para muestras anodizadas a 15-20-25 V:

En la figura 7.7 se observan todas aquellas muestras anodizadas a tensiones de 15-20-25 V. La muestra Ti-E-1 está desfasada con respecto al resto, ya que a esta muestra no se le realizó la rampa de voltaje inicial para llegar al voltaje de 15 V (rampa inicial). Se observa que las muestras fabricadas en la solución de etilenglicol tienen mayor densidad de corriente que aquellas hechas con glicerina y a su vez las muestras fabricadas sobre la chapa de titanio muestran mayor densidad de corriente que las muestras de silicio con depósito de titanio.

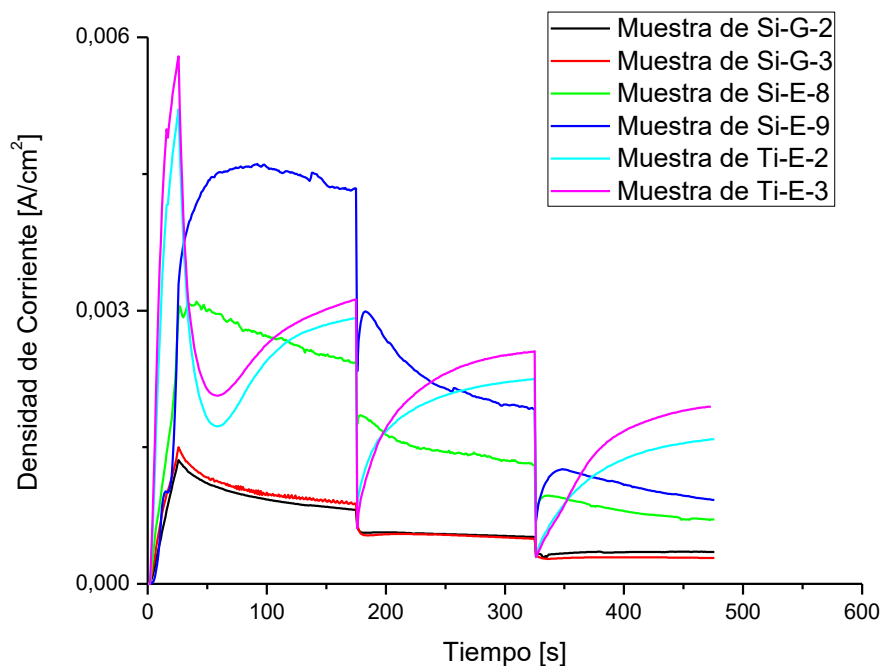


Figura 7.8: Curva de densidad de corriente vs tiempo para muestras anodizadas a 25-20-15 V:

En la figura 7.8 se observan todas aquellas muestras preparadas a tensiones de 25-20-15 V. Al igual que la figura 7.1, las muestras fabricadas sobre etilenglicol tienen mayor densidad de corriente que las fabricadas en glicerina y a su vez las muestras preparadas utilizando como material de partida chapa de titanio muestran mayor densidad de corriente que las muestras en las que se utilizó de silicio con depósito de titanio.

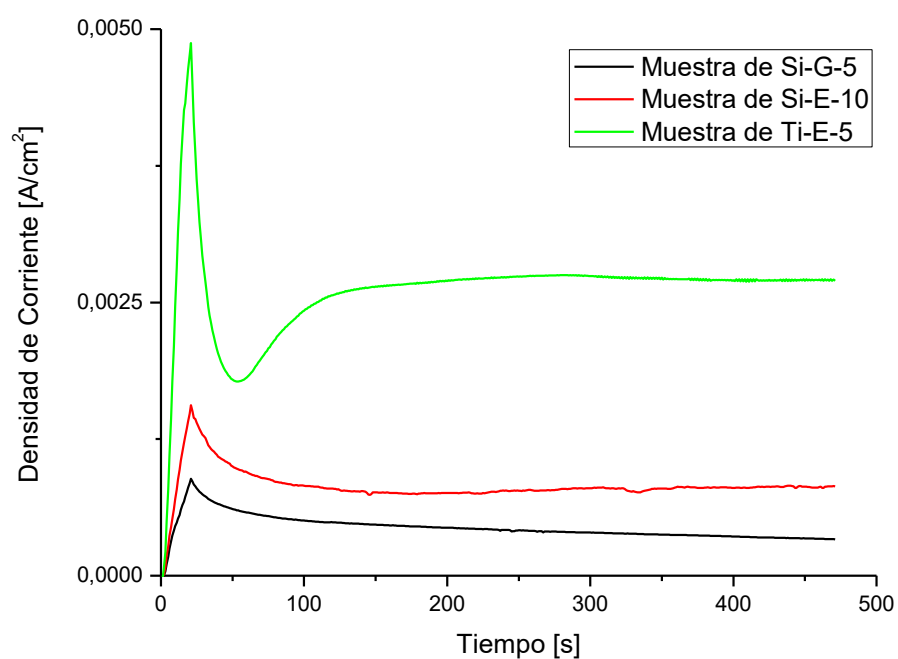


Figura 7.9: Curva de densidad de corriente vs tiempo para muestras anodizadas a 20 V:

En la figura 7.9 se observan todas las muestras preparadas a tensión de 20 V. Presenta un comportamiento similar a las figuras 7.7 y 7.8.



Figura 7.10: Muestras Si-G-1 (izq.) y Si-E-6 (der.) posteriores al proceso de anodizado, el cual fue creciente en potencial:

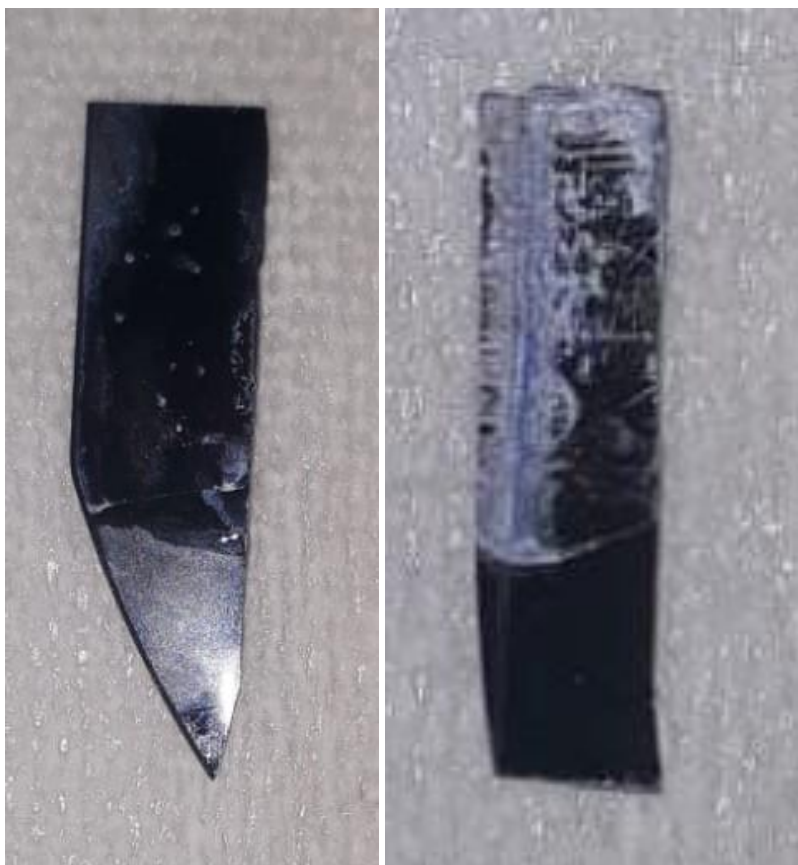


Figura 7.11: Muestras Si-G-2 (izq.) y Si-E-9 (der.) posteriores al proceso de anodizado, el cual fue decreciente en potencial.

7.3. PROPIEDADES ÓPTICAS

7.3.1. EVALUACIÓN DE LOS MODELOS UTILIZADOS

Se analizaron las propiedades ópticas de las muestras en las que se utilizó como material de partida silicio con un depósito de titanio. Dentro de este grupo se estudiaron las que se utilizó glicerina como electrolito para el anodizado, las muestras analizadas son las siguientes: Si-G-1, Si-G-2, Si-G-3, Si-G-4, Si-G-5. Recordemos que las muestras Si-G-1, Si-G-4 se realizaron con rampas de tensión de anodizado en ascenso, mientras que las muestras Si-G-2 y Si-G-3 con rampas en descenso y finalmente Si-G-5 con una sola rampa a tensión constante

Las realizadas en etilenglicol no fueron analizadas debido a que la superficie de la película de TiO_2 estaba dañada, tal como se observa en las Figura 7.10 y 7.11.

Para cada una de las muestras se realizaron al menos 5 mediciones con el elipsómetro. Para obtener el espesor de la película de TiO_2 y sus propiedades ópticas se utilizaron dos modelos: una capa porosa formada por TiO_2 y aire. El otro modelo consistió en dos capas, una densa de TiO_2 ; y otra porosa formada por TiO_2 y aire.

Los valores obtenidos por el elipsómetro de los distintos parámetros se observan en las tablas VI y VII, para los modelos de 2 y 1 capa respectivamente. Solo se observan los valores promedio de cada parámetro (los resultados obtenidos para cada muestra se observan en ANEXOS 10.1).

Para analizar qué modelo teórico es más adecuado para ajustar los valores experimentales obtenidos con el elipsómetro se analizó el χ^2 . En todos los casos los ajustes fueron muy buenos ($\chi^2 < 1$) salvo la muestra Si-G-2 utilizando el modelo de una sola capa. Además, se puede observar, que los ajustes realizados por medio del modelo de 2 capas dieron mejor que el modelo de 1 capa (es decir, menor valor de χ^2).

Por este motivo, se deduce que el modelo de 2 capas es el más adecuado, por lo que se estimará la reflectividad de las muestras utilizando los parámetros ópticos obtenidos con este modelo.

Tabla VI: Parámetros obtenidos del elipsómetro mediante el modelo de 2 capas:

MODELO 2 CAPAS							
Muestra	L1 [nm]	L2 [nm]	% TiO_2	A	B	C	ψ_2
Si-G-1	21,8	7,3	13,4	2,0	-12,0	11,3	0,27
Si-G-2	10,3	1,1	6,6	2,5	-5,2	32,1	0,53
Si-G-3	41,8	0,3	13,3	1,5	-2,7	1,8	0,38
Si-G-4	33,1	2,1	22,0	1,7	-6,2	4,0	0,27
Si-G-5	53,5	0,7	28,5	1,5	-2,1	1,2	0,39

Tabla VII: Parámetros obtenidos del elipsómetro mediante el modelo de 1 capa:

MODELO 1 CAPA						
Muestra	L1 [nm]	% TiO_2	A	B	C	ψ_2
Si-G-1	26,4	73,5	1,8	-4,5	2,9	0,27
Si-G-2	5,8	82,7	2,8	-22,4	-1,6	1,76

Si-G-3	42,0	30,1	3,1	0,8	-13,5	0,40
Si-G-4	34,0	26,7	5,5	-60,3	46,5	0,27
Si-G-5	53,1	20,7	5,6	7,4	-53,8	0,44

7.3.2. REFLECTIVIDAD DE LAS MUESTRAS

La reflectividad de las muestras fue estimada utilizando los parámetros ópticos obtenidos con el modelo de dos capas por medio del software Optical.

En la Fig. 7.12 se grafica el valor de la reflectividad en función de la longitud de onda para todas las muestras. Se observa que los valores de reflectividad más bajos los presenta la muestra Si-G- 5, con valores que varían desde 25 a 30 % aproximadamente a lo largo toda la longitud de onda expresada, 4000 a 8000 Å (400 a 800nm).

Posteriormente se realizó un gráfico del índice de refracción de todas las muestras con excepción de la muestra 2, la cual presentó valores inconsistentes. El resto de las muestras tienen valores que van desde 1.4 a 1.6 aproximadamente, esto se observa en la Fig. 7.13. Estos valores de índice de refracción de TiO_2 obtenido para todas las muestras, exceptuando la 2, son consistente con los valores encontrados en la bibliografía [8,19].

De las figuras 7.12 y 7.13 se puede observar que los menores valores de reflectividad, se obtienen en las muestras 5 y 3, también corresponden a los menores valores de índices de refracción.

Nota: Todos los gráficos donde se evalué la reflectividad se expresan en el eje de las abscisas la longitud de onda en Angstrom (Å) y en eje de las ordenadas el porcentaje de reflectividad. Esto se expresa de esta manera debido a que el programa utilizado para generar dichos gráficos (Optical) no permite cambiar las unidades, ni tampoco agregar unidades a los ejes.

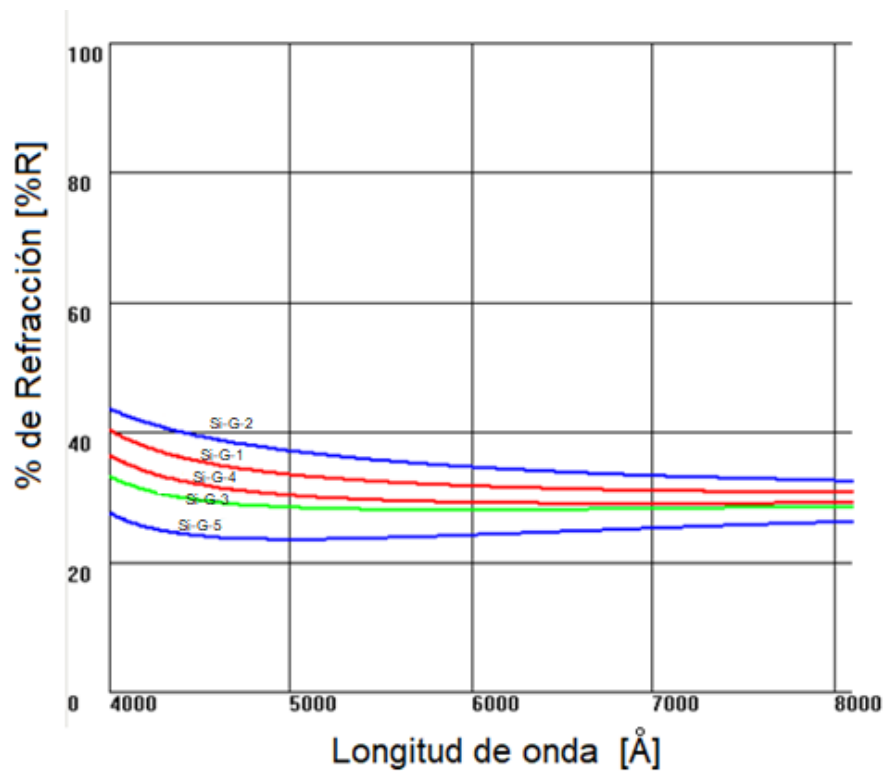


Figura 7.12: Reflectividad de las distintas muestras

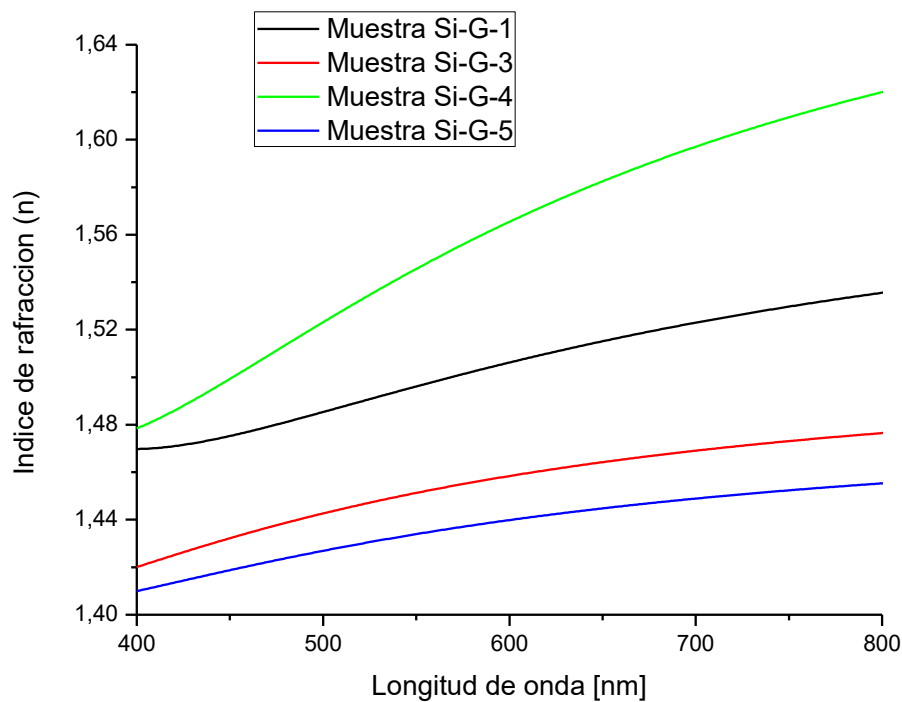


Figura 7.13: Índice de refracción de las distintas muestras.

7.3.3. OPTIMIZACIÓN DE LA REFLECTIVIDAD

Se analizó la influencia de cada uno de los parámetros evaluados del modelo de 2 capas: espesor de la capa densa, L1, espesor de la capa porosa, L2 y el porcentaje TiO_2 de la capa porosa. Para realizar esto, se mantuvieron dos de los parámetros constantes y se modificó el restante y se analizó su influencia sobre la reflectividad.

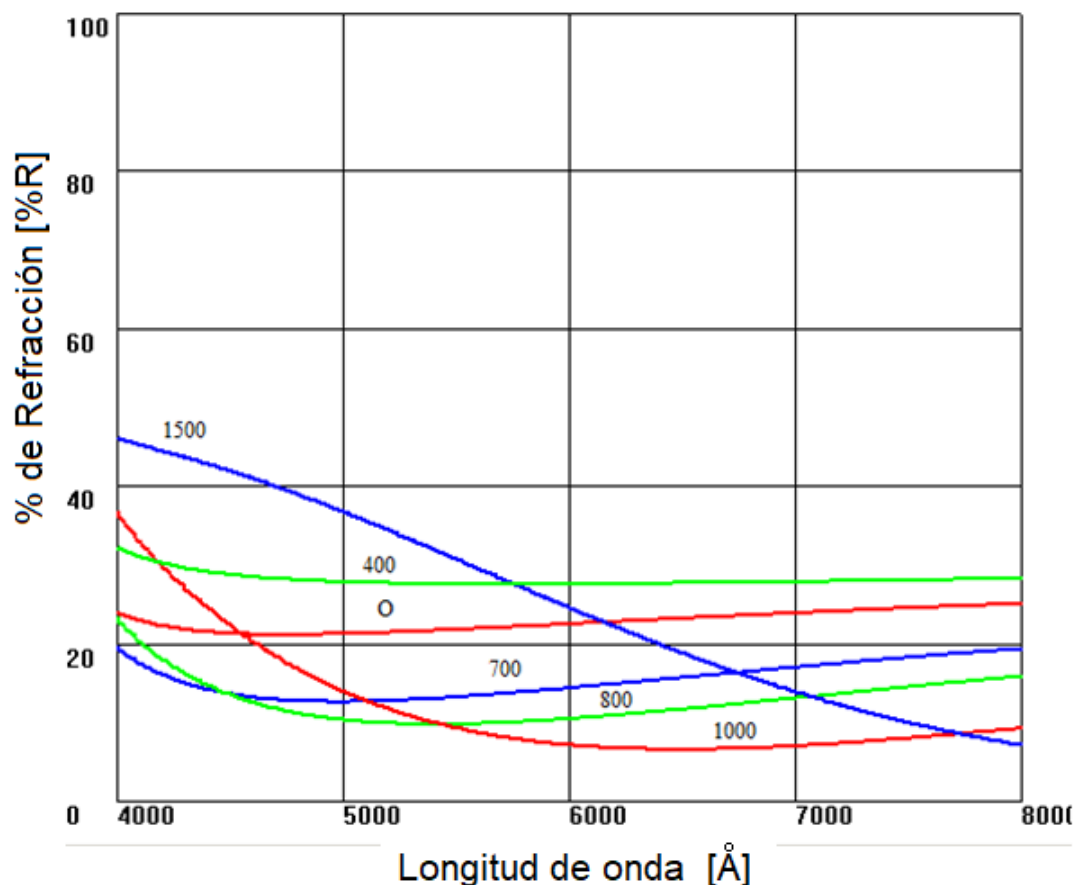


Figura 7.14: Influencia de la capa densa sobre la reflectividad.

En el Fig. 7.14 se puede observar la influencia que tiene la capa densa sobre la reflectividad. Para comenzar el análisis, se partió de los siguientes parámetros: Longitud de la capa densa (L1) igual a 52,3 nm, longitud de la capa porosa (L2) igual a 1,1 nm y $\% \text{TiO}_2$ igual a 19,3% (punto 5) denotada en el gráfico como curva "O". Se observa que al disminuir el parámetro L1, por ejemplo, a 40 nm (400 Å, curva verde superior) los valores de reflectividad aumentan. Por otro lado, si L1 aumenta, por ejemplo, a 70 nm (700 Å, curva azul) o 80 nm (800 Å, curva verde inferior), la reflectividad disminuye. Sin embargo, este comportamiento lo muestra hasta un cierto límite, ya que si aumentamos L1 a valores de 100 nm (curva roja) o 150 nm (curva azul) ya se observa que para longitudes de onda bajas la reflectividad comienza a aumentar, es decir es mayor que con los parámetros que partimos.

De acuerdo al análisis realizado podemos afirmar que el valor óptimo de L1 para estas condiciones ronda de 80 a 90 nm aproximadamente.

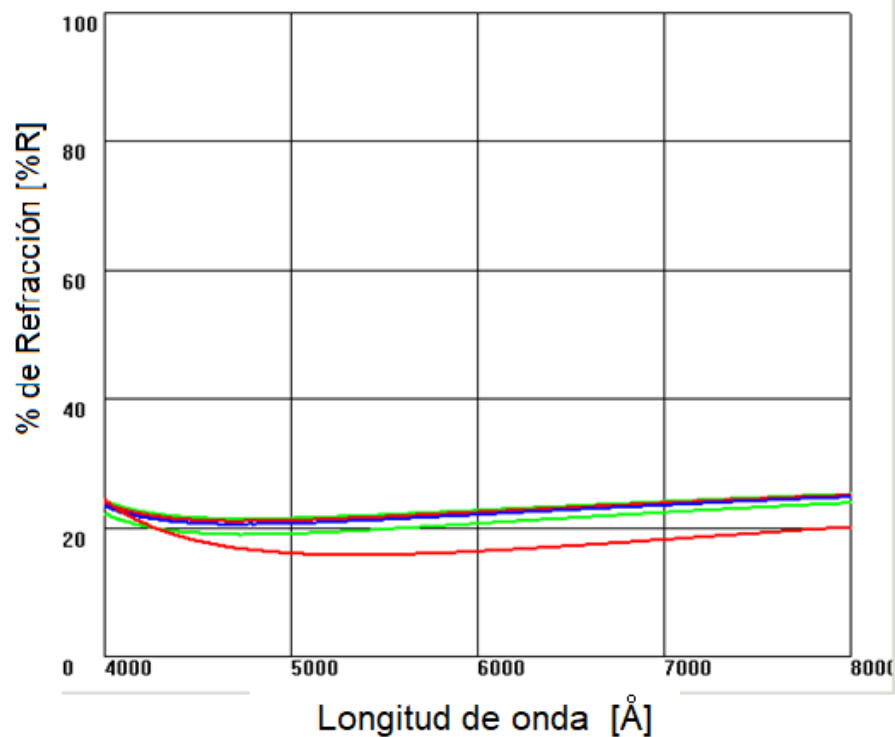


Figura 7.15: Influencia de la capa porosa sobre la reflectividad.

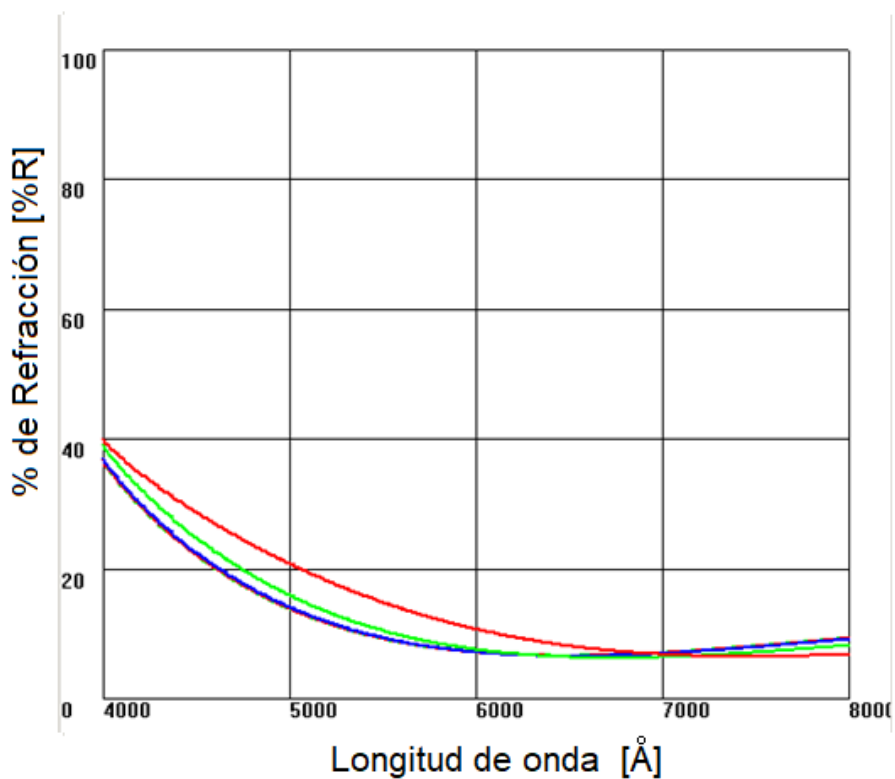


Figura 7.16: Influencia de la capa porosa sobre la reflectividad.

A partir de las figuras 7.15 y 7.16 se puede observar la influencia de la capa porosa sobre la reflectividad.

Para la Fig. 7.15 el ajuste se comenzó ingresando los mismos valores iniciales que para la Fig. 7.14, mientras que para el Fig. 7.16 solo se cambió el parámetro de la capa densa L1, el cual fue de 100 nm.

En ambas figuras se observan resultados similares, se varió la capa porosa ingresando los siguientes valores: 0,01 nm; 0,1 nm; 2 nm; 5 nm; 15 nm y 50nm. Y se observa en ambos gráficos que para valores de capa porosa inferiores a 5 nm la curva prácticamente no varió y se comienza a apreciar variaciones en la curva a partir de valores de 15 nm aproximadamente, curva verde. Luego para valores de L2 igual a 50nm se aprecia un corrimiento mayor de la curva, curva roja.

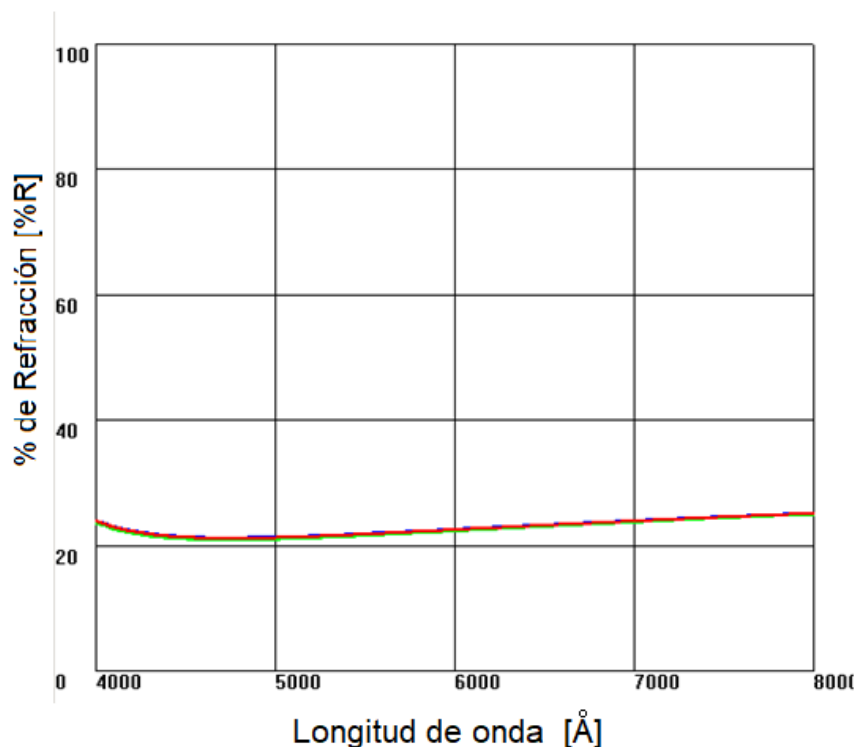


Figura 7.17: Influencia del % de TiO_2 sobre la reflectividad.

En la Fig. 7.17 se observa la influencia del porcentaje TiO_2 sobre la reflectividad. El ajuste se comenzó ingresando los mismos valores iniciales que para el Fig. 7.14.

Se varió el porcentaje TiO_2 , se ingresaron valores de 5, 50 y 95% de TiO_2 , en donde no se observó ninguna variación en la curva. (Para realizar esto, se generaron nuevos valores de índice de refracción utilizando la ecuación 5.2, ecuación de Bruggeman).

Utilizando otros valores iniciales de capa densa, L1 y capa Porosa, L2, se obtuvieron resultados similares, es decir, la curva no se modificó sustancialmente variando el % de TiO_2 como se puede observar en la Fig. 17.

A partir de las figuras 7.14-7.17 pudimos observar la influencia de los distintos parámetros del modelo de 2 capas, en donde se vio que el parámetro que mayor influencia tiene sobre este modelo es la longitud de la capa densa L1. Además, se

pudo observar que el valor óptimo de dicho parámetro que minimiza la reflectividad ronda los valores de 80 a 90 nm.

Estos resultados son consistentes con los valores de reflectividad que se obtuvieron para las distintas muestras. Debido a que las muestras que presentaron valores de capa densa más cercano al valor óptimo (80-90 nm) son la muestra 5, seguido de la muestra 3, tal como se observó en la tabla VI.

Tabla VI: Parámetros obtenidos del elipsómetro mediante el modelo de 2 capas:

MODELO 2 CAPAS							
Muestra	L1 [nm]	L2 [nm]	%TiO ₂	A	B	C	ψ2
Si-G-1	21,8	7,3	13,4	2,0	-12,0	11,3	0,27
Si-G-2	10,3	1,1	6,6	2,5	-5,2	32,1	0,53
Si-G-3	41,8	0,3	13,3	1,5	-2,7	1,8	0,38
Si-G-4	33,1	2,1	22,0	1,7	-6,2	4,0	0,27
Si-G-5	53,5	0,7	28,5	1,5	-2,1	1,2	0,39

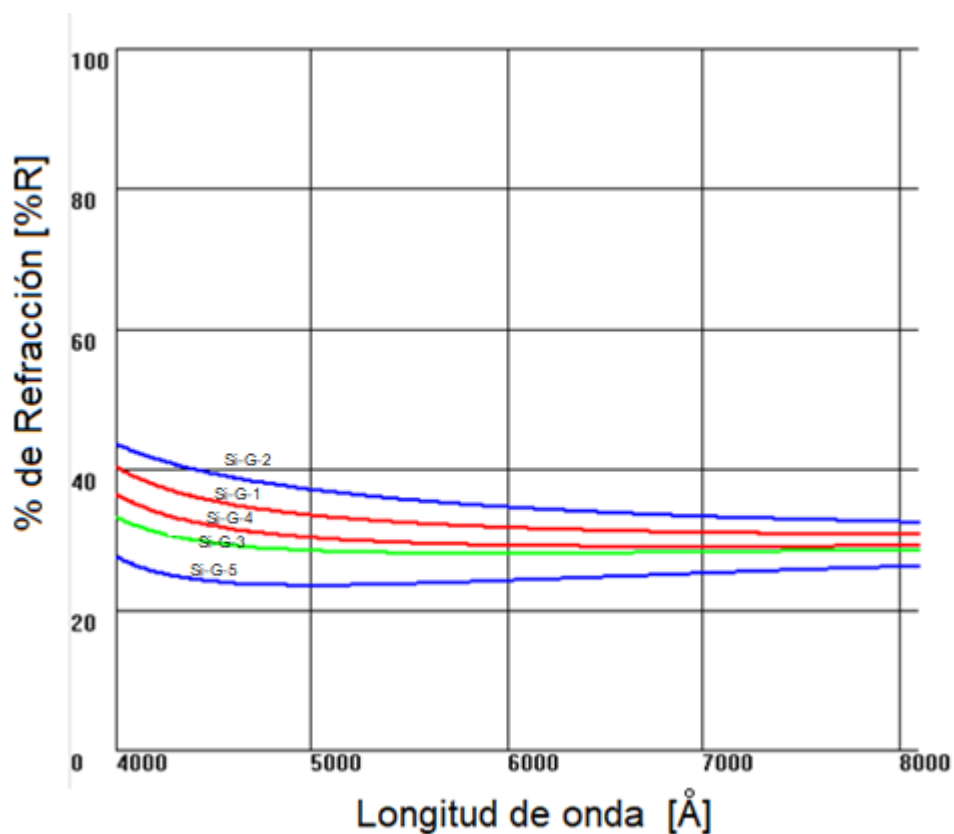


Figura 7.12: Reflectividad de las distintas muestras

8. CONCLUSIONES

A partir de los resultados obtenidos podemos afirmar que la solución empleada para realizar los anodizados juega un papel fundamental sobre el crecimiento de las películas de TiO_2 .

En las muestras que se utilizó como material de partida una chapa de titanio se pudo observar la fuerte influencia de su terminación superficial en el crecimiento de las películas de TiO_2 . En las que se partió con mejor terminación superficial presentaron valores de densidad de corriente mayores durante el proceso de anodizado electroquímico.

También se comprobó que la solución de etilenglicol utilizada para el anodizado es la que presenta mayores valores de densidad de corriente, en comparación con las que se utilizó glicerina. En particular en las muestras que se utilizó como material de partida silicio con un depósito de titanio, la densidad de corriente fue lo suficientemente alta que la película de TiO_2 no cubría toda la superficie de silicio. Por lo que deberían utilizarse otros parámetros como por ejemplo menor potencial aplicado o menor tiempo de anodizado.

Se midieron las propiedades ópticas utilizando un elipsómetro espectral; mediante un modelo teórico de 2 capas: capa densa de TiO_2 y una capa porosa de TiO_2 (vacío y TiO_2) se logró un ajuste adecuado con los datos experimentales. Las mediciones se realizaron sobre las muestras preparadas en la que se utilizó como material de partida silicio con un depósito de titanio porque son las que tienen interés para aplicaciones solares. El espesor de la capa densa depende del proceso de anodizado realizado. En la que se obtuvo mayor espesor fue cuando el anodizado se realizó a tensión constante, seguidas a la que se realizaron con tres rampas a tensiones descendentes y finalmente la capa densa de menor espesor es la que se realizó utilizando tres rampas ascendentes.

Posteriormente utilizando los parámetros ópticos obtenidos con el modelo de dos capas se estimó la reflectividad de las muestras y se analizó la influencia de cada uno de los parámetros del modelo teórico en la reflectividad. El parámetro más influyente fue el espesor de la capa densa, el valor óptimo para disminuir la reflectividad ronda de 80 a 90 nm aproximadamente, por lo tanto la utilización de distintos tipos de rampas durante el anodizado puede llegar a ser un parámetro útil para ajustar la capa densa y lograr la menor reflectividad posible.

9. REFERENCIAS

- [1] X. Zhang, J. Zhang, Y Jia, P. Xiao and J. Tang, TiO₂ Nanotube Array Sensor for Detecting the SF₆ Decomposition Product SO₂, *Sensors* 2012, 12, 3302-3313.
- [2] G. Wu, J.Zhang, X.Wang, J.Liao, H.Xia, Sh.A.Akbar, J. Li, Sh. Lin, X.Li, J.Wang, Hierarchical structured TiO₂ nanotubes for formaldehyde sensing, *Ceramics International* 38, 2012, 6341–6347.
- [3] Perillo, P. M; Rodríguez, D. F, Boggio N.G., TiO₂ Nanotubes for Room Temperature Toluene Sensor OALIB Vol 1, 2014, 1–7.
- [4] Barrera, M., Plá, J., Bocchi C., Migliori, A., “Antireflecting-passivating dielectric films on crystalline silicon solar cells for space applications”, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, v. 92, n. 9, pp. 1115-1122, Sept. 2008.
- [5] Liu, Jheng-Jie, Ho, Weng-Jeng, Lee, Yi-Yu, Chang, Chia-Ming, “Simulation and fabrication of SiO₂/graded-index TiO₂ antireflection coating for triple-junction GaAs solar cells by using the hybrid deposition process”, *Thin Solid Films*, v. 570, pp. 585-590, Nov. 2014.
- [6] V. Müller, P. Schmuki, Efficient photocatalysis on hierarchically structured TiO₂ nanotubes with mesoporous TiO₂ filling, *Electrochem Comm*, V 42, May 2014, Pages 21–25.
- [7] Th. S. Natarajan, J. Y. Lee, H. C. Bajaj, W-K Jo, R. J. Tayade Synthesis of multiwall carbon nanotubes/TiO₂ nanotube composites with enhanced photocatalytic decomposition efficiency, *Catalysis Today* Volume 282, Part 1, 15 March 2017, Pages 13–23.
- [8] Rodríguez, D. F., Perillo, P. M, TiO₂ nanopores with high sensitivity to ultraviolet light, *Optical Materials*, 42, 2015, 52-55.
- [9] D-Y. Zhang, C-Wang Ge, J-Zhen Wang, T-Fei Zhang, Y-Cheng Wu, F-Xia Liang, Singlelayer graphene-TiO₂ nanotubes array heterojunction for ultraviolet photodetector application
- [10] A. Lamberti, C. F. Pirri, TiO₂ nanotube array as biocompatible electrode in view of implantable supercapacitors, *Journal of Energy Storage* Volume 8, November 2016, Pages 193–1
- [11] Sh. S. Raut, G. P. Patil, P. G. Chavan, B. R. Sankapa, Vertically aligned TiO₂ nanotubes: Highly stable electrochemical supercapacitor, *J. of Electroanal. Chem*, Volume 780, 1 November 2016, 197–200.
- [12] Dong-Sing Wu, Che-Chun Lin, Chao-Nan Chen, Hong-Hsiu Lee, Jung-Jie Huang, Properties of double-layer Al₂O₃/TiO₂ antireflection coatings by liquid phase deposition, *Thin Solid Films*, Vol 584, 1 June 2015, Pages 248–252.
- [13] Ammar T. Salih, Aus A. Najim, Malek A.H. Muhi, Kadhim R. Gbashi, Single-material multilayer ZnS as anti-reflective coating for solar cell applications, *Optics Communications*, Volume 388, 1 April 2017, Pages 84–89.
- [14] Lei Miao, Li Fen Su, Sakae Tanemura, Craig A.J. Fisher, Li Li Zhao, Qing Liang, Gang Xu, Cost-effective nanoporous SiO₂-TiO₂ coatings on glass substrates with antireflective and self-cleaning properties, *Applied Energy*, Volume 112, December 2013, Pages 1198–1205.
- [15] Dobrowolski, J.A. “Optical properties of films and coatings”, in: Bass, M. (ed.), *Handbook of Optics*, chapter 42, New York, USA, Mc Graw-Hill, 1995.
- [16] DIMITROV, D.Z., DU, Chen-Hsun, “Crystalline silicon solar cells with micro/nano texture”, *Applied Surface Science*, v. 266, pp. 1-4, Feb. 2013.

- [17] XI, J.Q, SCHUBERT, M.F., KIM, Jong Kyu, SCHUBERT, E.F., CHEN, Minfeng, LIN, Shawn-Yu, LIU, W., SMART, J.A., "Optical thin-film materials with low refractive index for broadband elimination of Fresnel reflection", *Nature Photonics*, v.1, pp. 176-179, Mar. 2007.
- [18] CHUNG, Chen-Chen, TRAN, Binh Tinh, LIN, Kung-Lian, HO, Ten-Teng, YU, Hung-Wei, QUAN, Nguyen-Hong, CHANG, Edward Yi, "Efficiency improvement of InGaP/GaAs/Ge solar cells by hydrothermal-deposited ZnO nanotube structure", *Nanoscale Research Letters*, v.9:338, pp. 1-5, July 2014.
- [19] D.F. Rodríguez, P.M. Perillo, M. Barrera, "High performance TiO₂ nanotubes antireflection coating", *Materials Science in Semiconductor Processing* 71, (2017) 427.
- [20] Faust, Charles. (1954). Discussion of "Structural Features of Oxide Coatings on Aluminum" [F. Keller, M. S. Hunter, and D. L. Robinson (pp. 411–419)]. *Journal of The Electrochemical Society*. 101. 335. 10.1149/1.2781262.
- [21] Diggle, J. & Downie, Thomas & Goulding, C.. (1969). Anodic oxide films on aluminum. *Chemical Reviews - CHEM REV.* 69. 365-405. 10.1021/cr60259a005.
- [22] J.P. O' Sullivan, G. C. Wood, *Proc. of the Royal Society of London, Series A – Mathematical and Physical Sciences*, 317 (1970) 511.
- [23] G. E.Thompson, G.C. Wood, *Nature* 290 (1981) 230
- [24] G. Thompson, G. C. Wood, *Treatise on materials science and technology*, New York (Academic Press) 1983, 23.
- [25] H. Masuda, K. Fukuda, *Science*, 268 (1995)1466.
- [26] H. Masuda, H. Yamada, M. Satoh, H. Asoh, M. Nakao, and T. Tamamura, *Appl. Phys. Lett.*, 71 (1997) 2770.
- [27] G. E. Thompson, *Thin Solid Films* 297 (1997) 192.
- [28] O. Jessensky, F. Müller and U. Gösele, *J.Electrochem.Soc.* 145 (1998) 3735.
- [29] S. Ono, M. Saito, M. Ishiguro, H. Asoh, *J. Electrochem. Soc.* 151 (2004) B473.
- [30] S. Ono, M. Saito, H. Asoh, *Electrochim. Acta* 51 (2005) 827.
- [31] S.Z. Chu, K. Wada, S. Inoue, M. Isogai, A. Yasumori, *Adv. Mater.* 17 (2005) 2115.
- [32] W. Lee, R. Ji, U. Gösele, K. Nielsch, *Nat. Mater.* 5 (2006) 741.
- [33] L.T.Canham, *App.Phys.Lett.* 57 (1990) 1046.
- [34] V. Lehmann and H. Föll, *J. Electrochem. Soc.*, 137 (1990) 653.
- [35] V. Lehmann, U. Gösele, *Adv. Mater.* 4 (1992) 116.
- [36] J.-N. Chazalviel, R.B. Wehrspohn, F. Ozanam, *Mat. Sci. Eng.*, B69–70 (2000) 1.
- [37] U. Grüning, V. Lehmann, S. Ottow, K. Busch, *Appl. Phys. Lett.* 68 (1996) 747.
- [38] Velloso, Verônica & Aguiar, Camylla & Vazquez, Amira & Robin, Alain & Barboza, Miguel. (2017). Corrosion behavior analysis of plasma-Assited PVD coated Ti-6Al-4V alloy in 2 M NaOH solution. *Materials Research*. 20. 10.1590/1980-5373-mr-2015-0737.
- [39] V. Zwillling, E. Darque-Ceretti, A. Boutry-Forveille, D. David, M.Y.Perrin and M. Aucouturier, *Surf. Interface Anal.*, 27 (1999) 629.
- [40] P. Schmuki, *From Bacon to Barriers*, *J. Solid State Electrochem.*, 6 (2002) 145.
- [41] V. E. Carter, *Metallic Coatings for Corrosion Control*, Hants (Butterworth), 1977,27
- [42] J.W. Schultze, M.M. Lohrengen, *Electrochim. Acta* 45 (2000) 2499.
- [43] L. Young, *Anodic Oxide Films*, New York (Plenum), 1961.
- [44] D. A. Vermilyea, *Anodic Films*, in *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, London (Wiley), 1963, 248.
- [45] R. Memming, *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*, Plenum Press (New York), 1983, Vol. 7.

- [46] A. Güntersulze, H. Betz, Z. Phys., 92 (1934) 367.
- [47] E.J.W. Verwey, Physica 2, (1935) 1059.
- [48] K. J. Vetter, Electrochemical Kinetics, Berlin (Springer-Verlag), 1967
- [49] J. W. Schultze, M.M.Lohrengel, D. Ross, Electrochim. Acta, 28 (1983) 973.
- [50] S. Kudelka, A. Michaelis, J.W. Schultze, Electrochim. Acta, 41 (1996) 863.
- [51] R. M. A. Azzam and N. M. Bashara, Ellipsometry and Polarized Light, Netherlands (Elsevier), 1987.
- [52] G. Blondeau, M. Froelicher, M. Froment, A. Hugot-Le Goff, Thin Solid Films, 42 (1977) 147.
- [53] A. R. Forouhi and F. Bloomer, Handbook of Optical Constants of Solids, Vol. II, Chapt. 7, E. D. Palik Ed. (Academic Press, New York,) pp. 151–175. 1991
- [54] E.Centurioni, "Generalized matrix method for calculation of internal light energy flux in mixed coherent and incoherent multilayers", Applied Optics, Vol. 44, No. 35 (2005), pp 7532-7539.
- [55] N.B. Pilling, R.E. Bedworth, J. Inst. Metals, 29 (1923) 529.
- [56] Xu, C. H. & Gao, Wei. (2000). Pilling-Bedworth ratio for oxidation of alloys. Material Research Innovations. 3. 231-235. 10.1007/s100190050008.
- [57] T. Hepel, M. Hepel, R. A. Osteryoung, J. Electrochem. Soc., 129 (1982) 2132.
- [58] E. Bright, D.W. Readey, J. Am. Ceram. Soc.70 (1987) 907

10. ANEXOS

Valores obtenidos del elipsómetro en las distintas muestras para ambos modelos analizados (no aparecen los puntos descartados):

Tabla 7.2: Valores obtenidos por el elipsómetro de la muestra 1 para ambos modelos:

MUESTRA 1				
MODELO DE 2 CAPAS				
MEDICIÓN 1				
Puntos	L1 [nm]	L2 [nm]	%TiO ₂	ψ2
1	23,874	0,026	8,01	0,2466
4	27,155	2,15	11,67	0,2788
5	27,089	0,869	29,5	0,2897
PROMEDIO	26,0393333	1,015	16,3933333	0,2717
MEDICIÓN 2				
Puntos	L1 [nm]	L2 [nm]	%TiO ₂	ψ2
1	10,317	21,174	22,26	0,2304
4	27,706	0,01	4,1	0,2776
5	27,412	0,59	13,82	0,2891
PROMEDIO	21,8116667	7,258	13,3933333	0,2657
MODELO 1 CAPA				
Puntos	L1 [nm]	L2 [nm]	%TiO ₂	ψ2
1	23,915	-	65,49	0,2482
4	27,708	-	74,05	0,2775
5	27,586	-	80,96	0,2886
PROMEDIO	26,403		71,244	0,27143333

Tabla 7.2: Valores obtenidos por el elipsómetro de la muestra 2 para ambos modelos:

MUESTRA 2				
MODELO DE 2 CAPAS				
MEDICIÓN 1				
Punto	L1 [nm]	L2 [nm]	%TiO ₂	ψ2

2	9,224	1,19	16,05	0,7782
3	7,278	0,33	3,5	0,5714
4	8,071	0,102	1,9	0,7421
6	7,495	0,062	1,42	0,58
PROMEDIO	8,017	0,421	5,7175	0,667925
MEDICIÓN 2				
Punto	L1 [nm]	L2 [nm]	%TiO ₂	ψ2
1	17,419	0,01	4,24	0,229
2	8,858	4,096	11,65	0,7381
3	7,284	0,057	1,39	0,5724
6	7,501	0,227	8,93	0,5787
PROMEDIO	10,2655	1,0975	6,5525	0,52955
MODELO DE 1 CAPA				
Punto	L1 [nm]	L2 [nm]	%TiO ₂	ψ2
3	5,849	-	80,68	1,4478
4	6,633	-	85,75	1,9661
6	4,965	-	81,71	1,8777
PROMEDIO	5,81566667		82,7133333	1,76386667

Tabla 7.3: Valores obtenidos por el elipsómetro de la muestra 3 para ambos modelos:

MUESTRA 3				
MODELO DE 2 CAPAS				
MEDICIÓN 1				
Punto	L1 [nm]	L2 [nm]	%TiO ₂	ψ2
3	43,983	0,606	33,56	0,3843
4	40,339	0,589	37,07	0,3837
5	40,276	0,829	26,69	0,3653
PROMEDIO	41,5326667	0,67466667	32,44	0,37776667
MEDICIÓN 2				
Punto	L1 [nm]	L2 [nm]	%TiO ₂	ψ2

3	44,309	0,222	2,66	0,3823
4	40,697	0,01	4,59	0,3817
5	40,346	0,591	32,54	0,3646
PROMEDIO	41,784	0,27433333	13,2633333	0,3762
MODELO DE 1 CAPA				
Punto	L1 [nm]	L2 [nm]	%TiO ₂	ψ2
3	44,373	-	31,53	0,3931
4	40,781	-	28,1	0,4076
5	40,759	-	30,73	0,3966
PROMEDIO	41,971		30,12	0,3991

Tabla 7.4: Valores obtenidos por el elipsómetro de la muestra 4 para ambos modelos:

MUESTRA 4				
MODELO 2 CAPAS				
MEDICIÓN 1				
Punto	L1 [nm]	L2 [nm]	%TiO ₂	ψ2
3	33,985	0,033	9,73	0,2618
5	33,352	1,818	16,41	0,2728
PROMEDIO	33,6685	0,9255	13,07	0,2673
MEDICIÓN 2				
Punto	L1 [nm]	L2 [nm]	%TiO ₂	ψ2
3	33,042	2,285	20,06	0,261
5	33,073	1,895	24	0,2727
PROMEDIO	33,0575	2,09	22,03	0,26685
MODELO DE 1 CAPA				
Punto	L1	L2	%TiO ₂	ψ2
3	33,998	-	25,91	0,2611
5	33,987	-	27,58	0,2725
PROMEDIO	33,9925		26,745	0,2668

Tabla 7.5: Valores obtenidos por el elipsómetro de la muestra 5 para ambos modelos:

MUESTRA 5				
MODELO DE 2 CAPAS				
MEDICIÓN 1				
Punto	L1 [nm]	L2 [nm]	%TiO ₂	ψ2
2	55,28	0,01	15,06	0,3788
3	52,963	0,852	29,33	0,3805
5	52,286	1,107	19,3	0,4197
PROMEDIO	53,5096667	0,65633333	21,23	0,393
MEDICIÓN 2				
Punto	L1 [nm]	L2 [nm]	%TiO ₂	ψ2
2	55,132	0,281	36,76	0,3806
3	52,963	0,852	29,33	0,3803
5	52,286	1,107	19,3	0,4197
PROMEDIO	53,4603333	0,74666667	28,4633333	0,39353333
MODELO DE 1 CAPA				
Punto	L1 [nm]	L2 [nm]	%TiO ₂	ψ2
3	53,429	-	20,32	0,4072
5	52,749	-	21,08	0,4768
PROMEDIO	53,089		20,7	0,442