



**INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**  
**ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA E**  
**INDUSTRIAS EXTRACTIVAS**



**Informe Técnico 2008**

NÚMERO DE PROYECTO SIP: **20080265**

TÍTULO DE PROYECTO: **SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE ÓXIDOS Y CALCOGENUROS SEMICONDUCTORES Y MATERIALES RELACIONADOS, PARA APLICACIONES EN FOTOCATÁLISIS, CELDAS SOLARES Y SENSORES DE GASES.**

DIRECTOR DE PROYECTO: **DRA. CARMEN M. REZA SAN GERMÁN**

**RESUMEN:**

Películas de óxidos semiconductores porosos fueron sintetizadas, caracterizadas y evaluadas; los materiales sintetizados fueron  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  y  $\text{SnO}_2$ . Estos materiales fueron seleccionados debido a que son susceptibles a las reacciones de catálisis y fotocatalisis, ya que permiten eliminar subproductos y otros compuestos de desecho de las reacciones convencionales, y pueden ser recuperados del medio de reacción para ser reutilizados, así mismo al ser dopados pueden ser utilizados tanto como medios fotocatalizadores y medios sensores.

Después de la síntesis de las películas de óxidos semiconductores, fueron exploradas las propiedades micro y nanoestructurales. Se prepararon películas con distintos tamaños de poro, y fueron modificados por adición de algunos óxidos metálicos ( $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2$ ). Las micro y nanoestructuras de las películas se correlacionaron con las propiedades catalíticas, fotocatalíticas y como medios sensores. En particular se estudió la influencia del tamaño de poro con diámetro a nivel nanométrico, en la respuesta eléctrica y química de los óxidos puros y dopados. Abordamos el estudio de la actividad fotocatalítica y sensora formal, se realizó el estudio fotocatalítico de cada película dopada, para poder definir los diferentes rangos de aplicabilidad y funcionalidad. Las observaciones abarcaron solamente estudios estructurales de películas nanoporosas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$  y algunas fueron dopadas con Pd,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$  o  $\text{TiO}_2$ .

**INTRODUCCIÓN**

Ha habido un gran interés en la obtención de óxidos semiconductores con estructura porosa desde polvos hasta películas delgadas<sup>1, 2</sup>, para la síntesis de películas delgadas se han utilizado diferentes métodos que involucran síntesis térmica<sup>3, 4, 5, 6</sup>, electrólisis<sup>7</sup>, sol-gel<sup>8</sup>, síntesis hidrotérmica<sup>9</sup> y rocío pirolítico<sup>10</sup> entre otros. Las películas semiconductoras de óxidos metálicos dopadas con otro tipo de material varían sus propiedades eléctricas y ópticas<sup>11</sup>, por lo que son aplicadas en la conversión fotovoltaica<sup>12</sup>, o en otros dispositivos electrónicos, dependiendo del material a dopar. Cuando se altera alguna característica estructural en los óxidos semiconductores, sus propiedades físicas y químicas pueden cambiar, dando la posibilidad de fabricar dispositivos útiles para diferentes propósitos<sup>13, 14</sup>, por ejemplo sensores de gases<sup>15</sup>, fotocatalizadores<sup>16</sup> y electrodos para celdas solares<sup>17</sup>, entre otros.

En este trabajo se sintetizaron películas de óxidos metálicos a partir del método de anodización electroquímica; el método se desarrolló y mejoró en cuanto a la optimización del mecanismo de síntesis para obtener calidad en el material y buscar nuevas perspectivas de aplicación en cuanto al material final. Cabe hacer mención que el material sintetizado fue nanoestructurado, teniendo como objetivo un cambio más drástico sobre las propiedades físicas y químicas del material terminal, ya que se sabe que el material de este orden de magnitud puede exhibir sus propiedades físicas alteradas, modificadas o incluso aparecer nuevas propiedades respecto a las del material macromolecular<sup>18,20</sup>. Por otra parte, al confinar un metal noble u óxido semiconductor en las cavidades porosas de las películas de óxidos semiconductores, también será otra forma de modificar las propiedades ya que se establecen efectos observables o cambios importantes derivados del mismo confinamiento<sup>19</sup>. Finalmente existe otra modificación más, el mismo confinamiento y la síntesis forma nanoestructuras de carácter alargado, como las de tipo nanoalambre o nanotubo, estas exhiben una superficie muy grande en relación al volumen, lo que representa una mejora en las aplicaciones como dispositivos fotocatalíticos y/o sensores<sup>20,21,22</sup>.

Los óxidos metálicos son económicamente accesibles, fácilmente detectables en la naturaleza, y pueden excitarse con luz de no muy alta energía<sup>19</sup>, al doparse con otros óxidos semiconductores o metales nobles tienen una excitación a diferentes longitudes de onda, lo que implica cambios en la susceptibilidad fotocatalítica, también llega a mostrar luminiscencia en una longitud de onda determinada debido a sus propiedades ópticas, por lo cual es de entenderse que al variar el tamaño de poro en las películas existirá una tendencia a cambiar la excitación a diferentes longitudes de onda. En lo que respecta a la descomposición de contaminantes en agua sabemos que diversos compuestos químicos orgánicos son degradados de forma natural por la luz del sol cuando se encuentran en la atmósfera, disueltos en agua, absorbidos en superficies minerales, o se encuentran sobre las plantas. Estos ejemplos naturales de procesos fotoquímicos pasivos muestran el papel que puede jugar la luz solar en la destrucción medioambiental de contaminantes. Es necesario desarrollar sistemas tecnológicos que puedan utilizar procesos fotoquímicos de forma eficiente y económica para el tratamiento de problemas medioambientales y efluentes industriales. Las películas porosas han sido extensamente utilizadas como moldes en la fabricación de arreglos de ordenes de nano; estas películas nanoporosas generalmente son óxidos semiconductores como el óxido de aluminio, de titanio y de zinc, el primero ha sido extensamente estudiado para la caracterización de nanopartículas de cero y unidimensionales lo cual ha establecido las condiciones generales para las técnicas de síntesis<sup>1</sup>, teniendo como principal finalidad la obtención de catalizadores o soportes catalíticos<sup>2, 3</sup>, también se ha demostrado que los óxidos empleados ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ) pueden llegar a utilizarse para estos fines. La estructura de las películas de óxido dependerá de la forma de crecimiento y el tipo de síntesis, tiempo de síntesis, presión, temperatura, concentraciones de los precursores, entre otros.

Nos interesaba sintetizar y estudiar las nanoestructuras de óxidos ya que el material nanoestructurado puede manifestar propiedades físicas alteradas, modificadas o incluso aparecer nuevas propiedades respecto a las del material macro. Por otra parte, el hecho de reducir las dimensiones de las estructuras semiconductoras nos permitió entender y comprender el desplazamiento del máximo de emisión de luz hacia mayores energías observado en nanocristales o al disminuir el tamaño de los mismos. Por otra parte, no siempre aparecen efectos observables derivados de un confinamiento cuántico, aunque los cristales o las partículas sean muy pequeños; entre las propiedades relacionadas con el fenómeno de fotoluminiscencia algunos óxidos semiconductores muestran luminiscencia en una longitud de onda determinada por sus propiedades ópticas, si variamos el tamaño de poro existe una tendencia a cambiar la longitud de onda en la cual muestran fotoluminiscencia estos materiales.

En la primera parte del proyecto nos enfocamos a la síntesis de películas de óxidos semiconductores mediante síntesis electrolítica, analizando de forma estructural la formación de poros en las películas, tomando en cuenta que a diferentes variaciones de voltaje y/o concentración de electrolito, temperatura y tiempo, el diámetro poroso se modifica; en una segunda parte verificamos las respuestas catalíticas y sensoras de cada película sintetizada, tomando en cuenta los diámetros porosos. Por otro lado, mediante técnicas electrolíticas y por descomposición térmica se doparon las películas con algunos óxidos

semiconductores, así como algunos metales nobles. Posterior a esto determinamos la influencia del material dopado en las películas semiconductoras para comprobar la influencia que tiene el diámetro de poro. Cabe mencionar que los reportes que existen hasta el momento de estos estudios se basan en películas semiconductoras dopadas con algún metal. La presente propuesta aborda el estudio de la actividad fotocatalítica formal, proponiendo además realizar el estudio fotocatalítico en la degradación de contaminantes en agua, para poder definir los diferentes rangos de aplicabilidad y funcionalidad en estos casos. Las películas semiconductoras fueron estudiadas mediante técnicas de microscopía electrónica de imagen y analítica, técnicas fotocatalíticas y eléctricas convencionales. La microestructura de las películas se correlacionó con las propiedades catalíticas de transporte electrónico, de fotocátalisis y como medios sensores. Finalmente se estudió la influencia del tamaño de los poros con diámetro a nivel nanométrico, así como la influencia del material a dopar.

#### OBJETIVO GENERAL

- Obtener películas nanoporosas de óxido metálico semiconductor dopado con algunos metales nobles y óxidos, verificar cambios en la actividad catalítica y sensora al aplicar diferentes condiciones de síntesis.

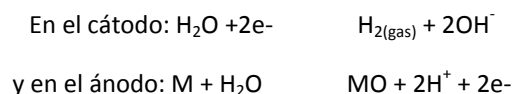
#### HIPÓTESIS

- Se establecerán cambios la actividad fotocatalítica en los óxidos metálicos, debido a que se trabajará a diferentes órdenes de medición nanométricos, habrá confinamiento en cavidades porosas del óxido ya que expone cambios en la distribución electrónica del material, también al trabajar con nanopartículas confinadas en cavidades porosas la distribución electrónica tiene tendencia al cambio, lo mismo ocurre si trabajamos en diferentes diámetros de poro de las cavidades porosas en películas, también ocurren cambios si realizamos dopado de óxidos semiconductores con actividades a diferentes longitudes de onda y/o metales u óxidos utilizados .

#### METODOS Y MATERIALES

Para poder realizar el proyecto propuesto se estableció lo siguiente:

- Estudiamos y establecimos a la anodización electroquímica como el método de síntesis para la preparación de películas nanoporosas, así como cuáles son las variables a utilizar para la obtención de dichas películas; estableciendo que: el elegir las mejores condiciones de síntesis equivale a películas nanoporosas más funcionales.
- La anodización se lleva a cabo en un ácido en lugar de una sal, se establece una oxidación en la celda electroquímica; en el cátodo hay desprendimiento de hidrógeno y reacciones que se llevan a cabo son:



La síntesis debe de establecerse dependiendo del material a obtener, del tipo de electrodo y electrolito; las variables de cada uno de los sistemas son tipo y concentración de electrolito (diámetro poroso), tiempo de depósito (espesor), temperatura (dureza), tipo y pureza del electrodo (pureza del óxido obtenido), tipo y pureza del contraelectrodo (calidad) y voltaje empleado (diámetro poroso, espesor, dureza, pureza y calidad de película)

- Se hicieron estudios de fotocátalisis en las películas de óxido, dichas películas fueron sintetizadas con distintos diámetros de poro, debido a la modificación de algunas de las variables de síntesis. La fotocátalisis es un proceso en el que la incidencia de radiación ultravioleta sobre un semiconductor produce la degradación de la materia orgánica en contacto con el mismo. Este proceso encuentra

diversas aplicaciones que requieren el uso del fotocatalizador (semiconductor) en suspensión o soportado sobre un sustrato. La aplicación de recubrimientos fotocatalíticos sobre sustratos cerámicos da lugar a la obtención de superficies multifuncionales con propiedades autolimpiantes relacionadas con la capacidad de degradación e incluso mineralización de compuestos orgánicos presentes en el agua o el aire.

- Para poder realizar el estudio de las modificaciones de síntesis-diámetro poroso es necesario realizar caracterización estructural, debido a que se necesita correlacionar variación de parámetros de síntesis y verificar si hay variación en los diámetros porosos.
- Los análisis fueron por microscopía electrónica de barrido y transmisión, sabemos que por medio de los datos proporcionados por estos equipos es factible el conocer el diámetro poroso de forma muy sencilla. Esta caracterización nos llevó a verificar la existencia de formaciones porosas, viendo la posibilidad de introducir el material a dopar dentro de éstos poros.
- Se determinó la actividad sensora y se verificó la influencia de los diámetros porosos en las actividades de cada película semiconductora.
- Se doparon las películas con óxidos de metales elegidos dentro de las cavidades nanoporosas de cada película, el dopado suele hacerse a partir de evaporación o descomposición térmica, elevando la temperatura a la de descomposición de precursor.

Estos experimentos permitirán establecer comparaciones entre los resultados obtenidos en ausencia de material dopado o en presencia de éste, definiendo finalmente el método de síntesis, el método de dopado, y las actividades catalíticas y sensoras más factibles para cada material en estudio.

## RESULTADOS

Las películas fueron caracterizadas estructuralmente en un microscopio electrónico de barrido Phillips XL-30 a diferentes ampliaciones; las micrografías muestran estructuras con poros ordenados y diámetros porosos a niveles nanométricos, también se utilizó un microscopio electrónico de transmisión jeol 2010 para obtener imágenes a mayores ampliaciones; algunas de las imágenes se muestran a continuación:

Fig. Micrografías de barrido para las películas de óxido de aluminio.

Fig. Micrografías de transmisión para las películas de óxido de aluminio mostrando los diámetros y cavidades porosas.

Fig. Micrografías de barrido para las películas de óxido de estaño.

Fig. Micrografías de barrido para las películas de óxido de estaño.

De acuerdo a las micrografías y a los datos de síntesis, se evidenció que la geometría y tamaño de poro están determinados directamente de los parámetros de síntesis, esto es, el tamaño de los poros dependió del voltaje aplicado entre los electrodos, la naturaleza y concentración del ácido y la velocidad de formación. Se comprueba la estructura, la unión entre poros hace que éstos se distribuyan de tal manera que integran

estructuras repetitivas. De acuerdo a los datos de propiedades eléctricas para evidenciar fotocatalisis y propiedades sensoras las películas tienen cambios en estructura, propiedades y usos.

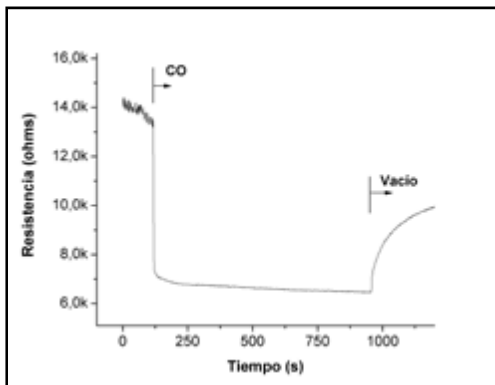
Se trató de verificar la influencia del tipo de sustrato (óxido semiconductor) en la respuesta a nivel funcional hacia los metales u óxidos adicionados (dopados), al final de los análisis se verificó que los complejos (óxido o metal) ayudan a cambiar más las propiedades de la película; o el tipo de propiedades físicas o químicas que se establecen con determinados elementos adicionados, los tipos de contacto y efectos de difusión entre el material activo y contactos, entre otros datos.

Las siguientes tablas muestran la variación de los diámetros internos de poro y la longitud de la celda con respecto al voltaje empleado y la concentración del electrolito, para microscopía de barrido y microscopía de transmisión.

La siguiente micrografía muestra el espesor de las películas, éste espesor puede variar de niveles de 10 a 150 micrómetros.

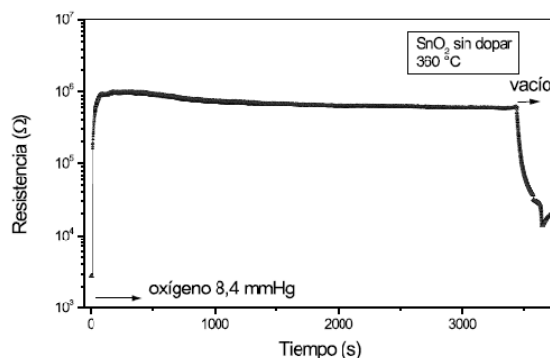
Fig. Espesor promedio de películas nanoporosas.

Para la caracterización de propiedades eléctricas y fotocatalíticas sólo mostramos de unas cuantas películas debido a que son pruebas para toda la combinación de películas sintetizadas.



Una vez obtenidas las películas, se realizaron mediciones para propiedades eléctricas siendo el cambio de la resistencia eléctrica del sistema en función del tiempo de exposición a una atmósfera de oxígeno o de monóxido de carbono. Para ello se introdujeron los sustratos de alúmina, que soportaban las películas, en una celda diseñada para la realización de este ensayo y se elevó la temperatura hasta alcanzar el valor deseado, 250 o 350°C. Se realizó vacío en la celda para permitir la desorción de los gases que estuvieran adsorbidos en la película, posteriormente se permitió la entrada de los gases de interés, oxígeno o monóxido de carbono; el instante en que comenzó el gas a ingresar en la celda se tomó como el tiempo inicial  $t=0$  de la medida. Las medidas se llevaron a cabo hasta que el valor de la resistencia alcanzó un estado estacionario; luego se realizó vacío y se continuó con la toma de datos. La presión del gas fue de aproximadamente 45 mmHg.

Curvas de resistencia eléctrica en función del tiempo al exponer películas de  $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ , con 50 % en moles de  $\text{TiO}_2$ , a una atmósfera de monóxido de carbono a las temperaturas de 360 °C, curva de óxido de estaño sin y con dopado de Paladio.



En la figura se ilustra el comportamiento de la película al someterla a una atmósfera reductora, CO, a las temperaturas de 360°C; el valor de su resistencia disminuyó debido a que el CO reaccionó con los oxígenos adsorbidos, formando  $\text{CO}_2$  que se volatilizó, proceso que ocasionó un incremento en la concentración de electrones en el "bulk" del semiconductor, lo que generó un aumento en la conductividad de la película. Los resultados indican que la sensibilidad del sistema  $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$  es comparable con la del  $\text{SnO}_2$  sin dopantes (29),

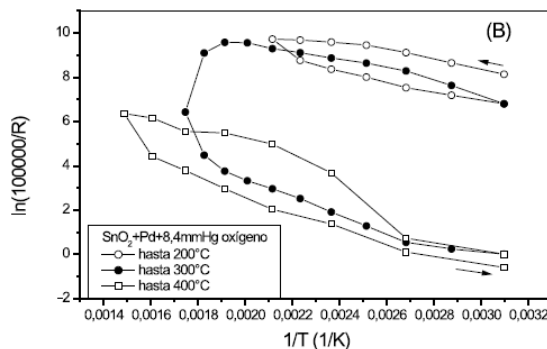
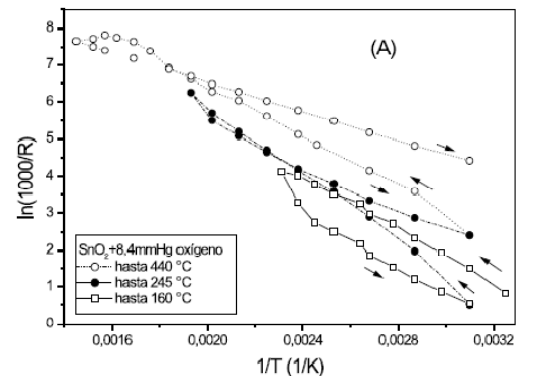
presentando además una respuesta rápida, por lo tanto la presencia del  $\text{TiO}_2$  no desfavorece la capacidad sensora del sistema pero sí puede aportar nuevas características al mismo, tal como el efecto de fotocatalisis propio de este óxido. Las películas conformadas con el material en polvo del sistema Sn-Ti, sintetizado en este trabajo, fueron sensibles a la presencia de  $\text{O}_2$  y CO en la atmósfera circundante. Los resultados obtenidos indican un cambio rápido y representativo, en la conductividad de la película, así como características muy particulares, aumento o disminución de la resistencia, dependiendo de la naturaleza de la atmósfera en que está inmerso el dispositivo, oxidante a reductora respectivamente. Con lo mencionado se justifica que este sistema se puede utilizar como sensor de gas.

Verificamos que el Pd favorece la descomposición del oxígeno ( $\text{O}_2 + 2e^- \rightarrow 2\text{O}^-$ ), este  $\text{O}^-$  producido debe migrar sobre la superficie del  $\text{SnO}_2$  hacia un sitio disponible para su adsorción. Esta difusión superficial es el proceso que controla la lenta respuesta de la película. Al igual que en el caso de la película sin Pd, a altos tiempos de exposición se observa una disminución en la resistencia dada por la difusión del oxígeno hacia el interior de los poros. Esta difusión favorece el solapamiento de las barreras de potencial. En la Tabla I se presentan los valores de sensibilidad y tiempo de máxima respuesta para las distintas películas. A partir de la tabla se observa un notable incremento tanto en la sensibilidad como en el tiempo de máxima respuesta con el agregado de Pd. El aumento en la sensibilidad se debe, por un lado, a que con la incorporación de Pd se logra cubrir una mayor parte de los sitios disponibles para la adsorción de oxígeno y por otro lado, a un posible cambio en la altura inicial de la barrera de Schottky. El aumento en el tiempo de máxima respuesta, se debe a la lenta difusión superficial del oxígeno sobre la superficie de los poros de  $\text{SnO}_2$ .

En las siguientes figuras se presentan las curvas de conductancia vs.  $1/T$  para las muestras sin Pd y con el dopado de Pd. En el caso de las películas sin Pd se observa que a bajas temperaturas la conductancia de la película luego de ser expuesta a oxígeno es menor que al inicio del ciclo, este comportamiento se debe al aumento en la altura de la barrera de potencial. Sin embargo, al realizar los ciclos hasta mayores temperaturas, se observa un aumento en la conductancia final de la película.

Este comportamiento se debe a la difusión interna de oxígeno que produce el solapamiento de las barreras de potencial formadas en los bordes de grano. En el caso de la muestra con Pd, cuando el ciclo se realiza hasta una temperatura de  $200^\circ\text{C}$ , la respuesta que se obtiene es similar a la observada en la película sin Pd. Sin embargo, cuando el ciclo se realiza hasta  $300^\circ\text{C}$ , se observa un brusco descenso en la conductancia final de la película. Esta respuesta se debe a la fuerte influencia del lento proceso difusivo sobre los valores de resistencia medidos. Cuando el ciclo se realiza hasta mayores temperaturas ( $400^\circ\text{C}$ ) la conductancia final es levemente inferior a la inicial. Este comportamiento podría deberse a que la mayor parte de los sitios disponibles para la adsorción ya se han cubierto en el tratamiento térmico anterior, a que la desorción de oxígeno adsorbido comienza a cobrar importancia y a que el oxígeno comienza a difundir hacia el interior de los granos y favorece el solapamiento de las barreras de potencial.

La adición de Pd a las películas de  $\text{SnO}_2$  produce un notable incremento en la sensibilidad cuando la película es expuesta a una atmósfera de oxígeno. En esta respuesta transitoria se pueden distinguir distintos



estadios:

- a) la adsorción de oxígeno sobre la película al igual que en la película sin dopar con Pd. Este proceso produce un rápido aumento en la resistencia de la película.
- b) la ruptura del oxígeno sobre las partículas de Pd y la posterior difusión del O- sobre la superficie de la partícula de SnO<sub>2</sub>. Este proceso produce un lento y gran aumento de la resistencia.
- c) la difusión del oxígeno hacia el interior de los poros. Este proceso produce el solapamiento de las barreras de potencial. Este efecto toma preponderancia a altos tiempos de exposición a oxígeno.

## IMPACTO

Existe una amplia variedad de aplicaciones para este tipo de membranas:

- Procesos de filtración en ambientes altamente corrosivos y a elevadas temperaturas.
- Tratamientos de aguas residuales.
- Tratamientos de aguas residuales radiactivas procedentes de procesos nucleares.
- Clarificación y estabilización de zumos de frutas.
- Purificación de aguas.
- Como sustrato para deposición de capas superiores.
- Aplicaciones especiales mediante modificación por dopaje.
- Sensores de gases o vapores
- Celdas solares
- Celdas combustibles, etc

También hay que tener en cuenta la pobre resistencia a elevados pH que poseen las películas de alúmina, óxido de estaño y óxido de titanio.

- Filtros en la industria alimenticia que requieran limpieza a altos pH y a altas temperaturas.
- Separaciones de emulsiones de aceite en agua.
- Purificación de gases residuales.
- Usados en la recuperación de aditivos en la industria textil.
- Como sustrato para la deposición de membranas.
- Filtros de productos alimenticios.
- Purificación de gases residuales.
- Separaciones de emulsiones de aceite en agua.
- Recuperación de polivinilalcohol en operaciones textiles.
- Como sustrato para la formación *in situ* de membranas de ultra y microfiltración.

Otro tipo de aplicaciones es en el campo de la regeneración de aceites lubricantes. Una vez usados, estos aceites necesitan ser limpiados de posibles impurezas; tradicionalmente la industria del petróleo los trata con ácido sulfúrico, pero las películas compuestas podrían tener capacidad para trabajar en las condiciones operatorias de las industrias petrolíferas (300oC, 7 bar) y retener los aditivos y las partículas finas de la fracción aceitosa.

Una forma de aumentar el rango de aplicaciones de este tipo de películas sería desarrollando películas capaces de retener solutos con bajo peso molecular. Esto se puede conseguir haciendo uso de películas de titanio, las cuales se pueden conseguir con tamaños de poro inferiores a 1,5 nm.

## ESTUDIANTES 2008

Tipo	Nombre	Estado
ESTUDIANTE PIFI	MIRIAM ESTRADA FLORES	No ha terminado, o en proceso Nivel Superior
ESTUDIANTE PIFI	NOEMI COLUNGA GARCÍA	No ha terminado, o en proceso Nivel Superior
SERVICIO SOCIAL	MIRIAM ESTRADA FLORES	Terminado, trámite en proceso Nivel Superior
SERVICIO SOCIAL	CHRISTIAN MONTSEERAT POBLANO MARTÍNEZ	No ha terminado, o en proceso Nivel Superior
TESISTA	MIRIAM ESTRADA FLORES	No ha terminado, o en proceso Nivel Superior, créditos cubiertos
TESISTA	NOEMI COLUNGA GARCÍA	No ha terminado, o en proceso Nivel Superior, créditos cubiertos
TESISTA	CHRISTIAN MONTSEERAT POBLANO MARTÍNEZ	No ha terminado, o en proceso Nivel Superior, créditos cubiertos
SERVICIO SOCIAL	NAYIBI ORTIZ GONZALEZ	No ha terminado, o en proceso Nivel Superior
SERVICIO SOCIAL	GABRIELA TORRES CORONADO	No ha terminado, o en proceso Nivel Superior
TESISTA	NAYIBI ORTIZ GONZALEZ	No ha terminado, o en proceso Nivel Superior, noveno semestre
TESISTA	GABRIELA TORRES CORONADO	No ha terminado, o en proceso Nivel Superior, noveno semestre

---

### REFERENCIAS

- <sup>1</sup> K.M. Yu, W.Walukiewicz, J.Wu, W. Shan, J.W. Beeman, M. A. Scarpulla, O. D. Dubon, and P. Becla, Physical Review Letters, 91, 24, 246403-1, **2003**.
- <sup>2</sup> F.J. Feigl, D.R. Young, D.J. Dimaria, S. Lai, J. Calise, J.Appl. Phys, 52, p. 5665, **1981**.
- <sup>3</sup> Jane P. Chang, You-Sheng Lin, and Karen Chu, J. Vac. Sci. Technol. B 19.5, 1782, **2001**.
- <sup>4</sup> K.J. Rao, K. Mahesh, S. Kumar; Bull. Mater. Sci., Vol. 28, No. 1, pp. 19–24, **2005**.
- <sup>5</sup> E. Soterakou, K. Beltsios, T. Steriotis and N. Kanellopoulos; Journal of Porous Materials 8: 251–264, **2001**.
- <sup>6</sup> K. Shalini and S.A. Shivashankar, Bull. Mater. Sci., Vol. 28, No. 1, , pp. 49–54, **2005**.
- <sup>7</sup> Poznyak S.K., Sviridov V.V, Kulak A.I., Samtsov M.P. J. Electroanal. Chem., V. 340, 73-97, **1992**.
- <sup>8</sup> N. Smirnova, A. Eremenko, V. Gayvoronskij, I. Petrik, Y. Gnatyuk, G. Krylova, A. Korchev and A. Chuiko; Journal of Sol-Gel Science and Technology 32, 357–362, **2004**.
- <sup>9</sup> G.S. Gopalakrishna, B.H. Doreswamy, M.J. Mahesh, M. Mahendra, M.A. Sridhnan, J. Shashidhara Prasad, and K.G. Ashamanhari; Bull. Mater. Sci., Vol. 28, No. 1, pp. 1–7, **2005**.
- <sup>10</sup> G. Comina, J. Rodríguez, J.L. Solís , W. Estrada, Revista de la Facultad de Ciencias UNI, Vol. 9, No.1, **2005**.
- <sup>11</sup> A. Damián Briones, Y. Rodríguez Daga, J. Solís, W. Estrada, Revista de la Facultad de Ciencias; UNI, 58-69.
- <sup>12</sup> H. Chen, X. Rong Cai, Z. Gan Xu, T. Zhang, B. Song, Y. Li, Q. Jiang, M. Gui Xie, Polymer Bulletin, **2008**.
- <sup>13</sup> R. A. McKee, F. J. Walker, and M. F. Chisholm, Physical Review Letter, 81, 14, 3014, **1998**,.
- <sup>14</sup> L.Yajiang, W. H.Juan Y.Yansheng and M. Haijun; Bull. Mater. Sci., Vol. 28, No.1, pp. 69–74, **2005**.
- <sup>15</sup> H. Nanto, H. Sokooshi, T. Kawai, and T. Usuda, J. Mater. Sci. Lett. 11, , 235, **1992**.
- <sup>16</sup> Erika G. Tuesta y Abel Gutarra, REVCUNI 8 (2) **2004**.
- <sup>17</sup> A.P. Gram., G.S. Duesberg, W. Hoenlein, F. Kreupl, M. Liebau, R. Martin, B. Rajasekharan, W. Pamler, R. Seidel, W. Steinhoegl and E. Unger; Appl. Phys A 80, 114-1151, **2005**.
- <sup>18</sup> C. C. Koch, Nanostructured Materials: Processing, properties and applications, 2nd edition, William Andrew Publishing, Norwich, NY, USA; **2006**.
- <sup>19</sup> S. Mátéfi-Temfli, M. Mátéfi-Temfli, A. Vlad, V. Antohe and L. Piraux; J Mater Sci: Mater Electrón, **2008**.
- <sup>20</sup> A. Vaseashta; J. Materials Science: Materials in Electronics, 14, 653, **2003**.
- <sup>21</sup> K.I.Gnanasekar, Kevin C. Langry, B. Rambabu, Journal of Electrochemical Society , 149(1) H19, **2002**.
- <sup>22</sup> K.I.Gnanasekar, J.C.Jiang, Eddy Fannie Possey, and B. Rambabu, J. Mater. Res. **2002**.