

UNAM  
POSGRADO



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y  
DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

00550  
9

**SINTESIS Y APLICACIONES DE  
PELÍCULAS DELGADAS DE  
ÓXIDOS DE TITANIO Y  
ESTAÑO**

**T E S I S**  
PARA OBTENER EL GRADO DE:  
MAESTRO EN CIENCIAS

**P R E S E N T A**  
**ARTURO ISAÍAS MARTÍNEZ ENRÍQUEZ**

DIRECTOR DE TESIS:  
DWIGHT R. ACOSTA NAJARRO

C.U., MÉXICO D.F.

OCTUBRE 2002

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

- ¿Se ha entendido de verdad la famosa historia que está al comienzo de la Biblia, - acerca de la angustia infernal de Dios frente a la *ciencia*?... No se la ha entendido. Ese libro sacerdotal *par excellence* comienza, como es obvio, con la gran dificultad interna del sacerdote: éste tiene un único peligro grande, *por consiguiente* "Dios", tiene un único peligro grande.-

El viejo Dios, todo él "espíritu", todo él sumo sacerdote, todo él perfección, se pasea por su jardín placenteramente: sólo que se aburre. Contra el aburrimiento luchan en vano incluso los dioses. ¿Qué hace? Inventa al hombre, - el hombre es algo entretenido... Pero he aquí que también el hombre se aburre. El apiadamiento de Dios por la única molestia que en sí tienen todos los paraísos no conoce límites: pronto creó también otros animales. *Primer* fallo de Dios: el hombre no encontró entretenidos a los animales, - los dominaba, no quería siquiera ser un "animal". - Por consiguiente, Dios creó a la mujer. Y de hecho, ahora el aburrimiento se terminó - ¡pero también se terminaron otras cosas! La mujer fue el *segundo* fallo de Dios. - "La mujer es, por su esencia, serpiente, Eva"- esto lo sabe todo sacerdote; "de la mujer viene *todo* el infortunio al mundo" - esto lo sabe asimismo todo sacerdote. "*Por consiguiente* también la *ciencia* viene de ella"... Sólo a través de la mujer llegó el hombre a gustar del árbol del conocimiento. - ¿Qué había ocurrido? Al viejo Dios lo invadió una angustia infernal. El hombre mismo había sido su *máximo* fallo. Dios se había creado un rival, la ciencia hace *iguales a Dios*. - ¡se han terminado los sacerdotes y los dioses si el hombre se vuelve científico! - *Moraleja*: la ciencia es lo prohibido en sí, - ella es lo único prohibido. La ciencia es el *primer* pecado, el germen de todo pecado, el pecado *original*. *La moral no es más que esto*. - "No conocerás": - el resto se sigue de ahí. - La angustia infernal de Dios no le impidió ser listo. ¿Cómo *defenderse* de la ciencia?, ése fue durante largo tiempo su principal problema. Respuesta: ¡fuera del Paraíso el hombre! La felicidad, la ociosidad inducen a tener pensamientos, - todos los pensamientos son pensamientos malos... El hombre no *debe* pensar. - Y el "sacerdote en sí" inventa la indigencia, la muerte, el peligro mortal del embarazo, toda especie de miseria, vejez, fatiga, sobre todo la *enfermedad*, - simples medios en la lucha con la ciencia! La indigencia no le *permite* al hombre pensar... Y, ¡pese a todo!, ¡algo espantoso! La obra del conocimiento se alza cual una torre, asaltando el cielo, trayendo el crepúsculo de los dioses, - ¡qué hacer! - El viejo Dios inventa la *guerra*, separa los pueblos, hace que los hombres se aniquilen mutuamente (los sacerdotes han tenido siempre necesidad de la guerra...). La guerra . ¡entre todas las cosas una gran perturbadora de la paz de la ciencia! - ¡Increíble! Pese a las guerras, el conocimiento, *la emancipación con respecto al sacerdote*, aumenta. - Y al viejo Dios se le ocurre una última decisión: "el hombre se ha vuelto científico - *no queda otro remedio, ¡hay que ahogarlo!*"...

Der Antichrist

~~Wiederholte~~  
Fluch auf das Christenthum

# Prefacio

La energía solar que llega a la superficie terrestre, es aprovechada de distintas maneras. Por ejemplo, las plantas la emplean para convertirla a energía química (síntesis de carbohidratos). Es muy difundido el uso de la energía solar en la conversión a energía eléctrica por medio de celdas fotovoltaicas. La fotocatalisis aunque es poco difundida, es una aplicación potencial de la energía solar. Mediante fotocatalisis es posible la síntesis o la degradación de compuestos químicos en fase líquida o gaseosa. En fotocatalisis frecuentemente se utiliza dióxido de titanio, debido a sus propiedades químicas, en bulto el  $TiO_2$  posee una brecha de 3.2 eV, por lo tanto solo es aprovechable la radiación UV (longitud de onda menor de 380 nm) - solo el 10 % de la radiación solar que llega a la superficie terrestre es luz UV -. Por lo tanto, se deben desarrollar fotocatalizadores que aprovechen más el espectro solar, es decir, con una brecha menor a 3.2 eV. Por otra parte, se sabe que parte del espectro solar es radiación infrarroja, esta ocasiona la elevación de la temperatura en el interior de edificios, para evitar que la radiación IR entre a los edificios, se estan desarrollando ventanas de selección espectral (ventanas "inteligentes"). En las ventanas inteligentes se evita la radiacion IR y debido al efecto electrocrómico, es posible cambiar la transparencia en el visible por la acción de un voltaje.

El primer objetivo de este trabajo es preparar un fotocatalizador adecuado. Es decir, que aproveche la mayor parte del espectro solar. Dicho fotocatalizador en forma de película delgada, esta basado en un semiconductor de dióxido de titanio dopado con estaño.

Un segundo objetivo es comparar mediante la actividad fotocatalítica del dióxido de titanio, dos métodos de preparación de películas delgadas (el espurreo catódico (EC) y el rocío pirolítico (RP)).

Otro objetivo es preparar películas conductoras de óxido de indio dopadas con estaño y de óxido de estaño dopadas con fluor, para su uso en ventanas inteligentes. Además, dichas películas conductoras se utilizan como sustratos para la preparación de películas de dióxido de titanio, para evaluar la actividad electrocrómica de este.

En esta tesis se realiza el estudio de las propiedades fisicoquímicas de películas delgadas de dióxido de titanio, óxido de estaño y óxido de indio. Además, se estudian los efectos que ejercen diversos dopantes sobre la estructura y propiedades eléctricas, ópticas y fotocatalíticas de los distintos recubrimientos. Las películas se sintetizaron por las técnicas de rocío pirolítico (RP) y espurreo catódico (EC)<sup>1</sup> con el propósito de utilizarlas como electrodos en dispositivos electrocrómicos o para su uso en fotocatalisis.

Las películas transparentes y conductoras de  $In_2O_3 : Sn$  (ITO) y  $SnO_2 : F$  (FTO)<sup>2</sup> se prepararon por el método de rocío pirolítico, debido a que por esta técnica es relativamente fácil preparar recubrimientos con distintos grados de dopaje. Las películas de ITO se obtuvieron a partir de una solución de  $InCl_3$  en una mezcla 1:1 de alcohol:agua, utilizando como sustrato portaobjetos de vidrio. El FTO se sintetizó a partir de  $SnCl_2$  y  $SnCl_4$  utilizando como fuente de dopante el  $NH_4F$ . A los recubrimientos obtenidos se les estudiaron sus propiedades ópticas y eléctricas.

Las películas de dióxido de titanio se sintetizaron por los métodos de RP y EC. Por EC se utilizó la modalidad de espurreo reactivo a partir de titanio metálico usando como gas reactivo oxígeno a distintas presiones. Por RP se obtuvieron películas transparentes de  $TiO_2$ , utilizándose como material de partida acetilacetato de óxido de titanio (IV) disuelto en una solución de HCl en etanol.

Para obtener un material fotocatalítico más adecuado al espectro solar y con el fin de mejorar las

<sup>1</sup>en español a esta técnica se le conoce como pulverización catódica, pero es comunmente nombrada *sputtering*, debido a la influencia del idioma inglés

<sup>2</sup>se utilizan estas siglas que son de amplio uso en la literatura especializada, debido a la comodidad, ITO: indium tin oxide, FTO: fluorine tin oxide.

propiedades fotocatalíticas, se utilizó la sustitución de Ti(IV) por Sn(IV) en la red del dióxido de titanio. El método que se utilizó para realizar esta sustitución fue variar el contenido de Sn(IV) en la solución de partida, este es un método menos costoso y más fácil de llevarse a cabo que la implantación de iones que utilizó Zheng<sup>3</sup> en películas de  $TiO_2$  en fase anatasa sintetizadas por EC. En este trabajo encontramos que a una baja concentración de iones Sn(IV) en la película se mejora la actividad fotocatalítica. En cambio a una alta concentración la actividad disminuye notablemente.

La actividad electrocrómica se evaluó mediante voltametría cíclica acoplada a un espectrofotómetro. Las películas de dióxido de titanio preparadas por RP y EC presentaron una baja eficiencia en la coloración. Pero aún así, este tipo de películas se pueden utilizar para la fabricación de dispositivos electrocrómicos, utilizándose como contraelectrodo una película electrocrómica ánodica con alta eficiencia en la coloración (puede ser de  $Ni(OH)_2$ ).

### Agradecimientos

Este proyecto no se hubiera iniciado y concluido sin el apoyo de una gran cantidad de personas. Sin embargo, debido a las limitaciones de espacio, trataré de que la lista no sea tan extensa. En primera instancia agradezco al CONACYT por brindar el apoyo monetario para la realización de mis estudios de posgrado, sin olvidar a todos los trabajadores de México, que gracias a su trabajo y dedicación es posible recabar fondos para apoyar la investigación científica y la educación gratuita en nuestro país. Se reconoce el apoyo a los proyectos 34821-E de CONACYT e IN-109500 de DGAPA, por los fondos que se utilizaron para equipar el laboratorio de películas delgadas, en el Instituto de Física. En el terreno educativo agradezco a la UNAM, dado que tiene una gran planta de profesores dispuestos a compartir sus conocimientos. Al Dr. Dwight Acosta, que me propuso este fascinante proyecto, al Dr. Alexander Malik por compartir sus experiencias y conocimientos en el proceso de rocío pirólitico y por darme ideas para la realización de este proyecto. Por sus valiosos comentarios, sugerencias y críticas acerca de este trabajo, agradezco extensamente a los doctores Emilio Ogaz, Carlos Amador, Chuming Wang y Jorge Rickards. Se agradece ampliamente a los doctores: Ivan Puente, Manuel Aguilar, Carlos Magaña, Jaqueline Cañetas, Alcides López, Arturo Maldonado, Ma. de la Luz Olvera, Pedro Mexia y Carlos Flores, por sus valiosas discusiones y colaboraciones científicas. A mis hermanos, que no confiaron en mí, pero gracias a sus 'golpes' me guiaron por el camino. A mis colegas y amigos: Luisa, Gabriela, Rina, Tamara, Alcides, Abraham, Carlos, Juan Manuel. Por propiciar el ingrediente místico, se agradece a los grandes psiconautas: Miguel, Sergio, Alejandro, Otto, Alberto, Richardson, Roberto, Alejandro Cano, Pichal, Cuauhtémoc, Ahuizotl, Victorino, Atl, Octavio.

---

<sup>3</sup>Improvement of photocatalytic activity of  $TiO_2$  thin film by Sn ion implantation, S.K. Zheng, T.M. Wang, W.C. Hao, R. Shen, *Vacuum* 65 (2002)155-159.

# Índice General

<b>1</b>	<b>Introducción</b>	<b>3</b>
<b>2</b>	<b>Conceptos básicos</b>	<b>6</b>
2.1	Semiconductores	6
2.2	Películas delgadas	8
2.2.1	Efecto del espesor en las películas delgadas	8
2.2.2	Espurreo	9
2.2.3	Rocío pirolítico	10
2.2.4	Mecanismo de formación de películas delgadas	11
2.2.5	Microestructura de las películas depositadas por espurreo	12
2.3	Titanio	13
2.4	Dióxido de titanio	14
2.4.1	Superficie de $\text{TiO}_2$	15
2.5	Aplicaciones	16
2.5.1	Sensores de gas	16
2.5.2	Usos electrocrómicos	17
2.5.3	Usos en fotocatalisis	18
	Influencia de los parámetros físicos en la cinética de reacción	21
	Fuentes de luz UV	23
<b>3</b>	<b>Procedimiento experimental</b>	<b>24</b>
3.1	Proceso de rocío pirolítico (RP)	24
3.1.1	Depósito de óxido de estaño dopado con flúor (FTO)	24
3.1.2	Depósito de óxido de indio dopado con estaño (ITO)	25
3.1.3	Depósito de dióxido de titanio	26
3.1.4	Depósito de $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ y $\text{TiO}_2:\text{Sn}$	26
3.2	Proceso de espurreo	26
3.3	Técnicas de caracterización	27
3.3.1	Difracción de rayos X (DRX)	27
3.3.2	Microscopía electrónica de barrido (MEB)	27
3.3.3	Voltamperometría cíclica (VC)	28
3.3.4	Aproximación para la obtención de la brecha óptica	28
3.4	Caracterización	28
3.5	Medición de la actividad fotocatalítica	28
3.6	Medición de las propiedades electrocrómicas	29
<b>4</b>	<b>Resultados y Discusión</b>	<b>30</b>
4.1	Películas de óxido de estaño dopado con flúor	30
4.1.1	Propiedades eléctricas	30
4.1.2	Propiedades ópticas	31

4.1.3	Propiedades estructurales . . . . .	34
4.2	Películas de óxido de indio dopadas con estaño . . . . .	35
4.2.1	Propiedades eléctricas . . . . .	35
4.2.2	Propiedades ópticas . . . . .	36
4.2.3	Propiedades estructurales . . . . .	36
4.3	Películas de $\text{TiO}_2$ sintetizadas por RP . . . . .	36
4.4	Películas de $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ sintetizadas por RP . . . . .	38
4.5	Películas de $\text{TiO}_2:\text{Sn}$ sintetizadas por RP . . . . .	40
4.6	Películas de $\text{TiO}_2$ sintetizadas por espurreo . . . . .	42
4.6.1	Propiedades morfológicas y estructurales . . . . .	43
4.6.2	Propiedades ópticas . . . . .	44
4.7	Propiedades fotocatalíticas . . . . .	47
4.7.1	$\text{TiO}_2$ sintetizado por RP . . . . .	47
4.7.2	$\text{TiO}_2:\text{Sn}$ sintetizado por RP . . . . .	47
4.7.3	$\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ sintetizado por RP . . . . .	48
4.7.4	$\text{TiO}_2$ sintetizado por espurreo . . . . .	49
4.8	Electrocromismo en $\text{TiO}_2$ . . . . .	50
<b>5</b>	<b>Conclusiones</b>	<b>53</b>
	<b>Bibliografía y Referencias</b>	<b>55</b>

# Capítulo 1

## Introducción

Históricamente existe por parte de los químicos una gran experiencia para sintetizar gran variedad de productos. Solo hace falta echar un vistazo al *Chemical Abstracts* y veremos que la lista es muy extensa y cada año lo es aún más. Toda clase de síntesis química, tanto experimental como industrial hace que los desechos (tanto solventes como productos no deseados) crezcan enormemente. Además, hay que tomar en cuenta el manejo inadecuado de los residuos industriales que provocó, y sigue aún provocando severos daños al medio ambiente y a la salud pública.<sup>1</sup> Sin embargo solo durante los últimos años el enfoque hacia la investigación química ha cambiado; el problema relacionado con el tratamiento de desechos y la conservación del medio ambiente ha surgido como un tema de prioridad en muchas naciones [1].<sup>2</sup>

Existen varias tecnologías tradicionales para el tratamiento y purificación de aguas contaminadas por compuestos orgánicos e inorgánicos o microorganismos, tales como la cloración, la separación por membranas, la adsorción por carbón activado, la precipitación/coagulación, entre otras. Sin embargo, en el caso de la purificación de agua con yodo o cloro, se han reportado efectos secundarios en la salud.<sup>3</sup>

Un método alternativo para la eliminación de agentes contaminantes de aire y agua es el empleo de la energía solar, utilizando materiales semiconductores, esta técnica es nombrada fotocatalisis. Este método aprovecha la energía solar (UV cercano, radiación con energía menor que  $\sim 380$  nm) que llega a la superficie terrestre para provocar una serie de reacciones químicas de óxido - reducción, haciendo que la materia orgánica se oxide por completo y que los metales pesados disueltos se precipiten en su forma reducida, facilitando así su eliminación de las aguas de desechos de origen industrial, agrícola o proveniente del sector de la investigación.

Uno de los primeros trabajos publicados sobre fotocatalisis, es el de Markasham en 1953 [3], utilizando *ZnO* como fotocatalizador. Pero el trabajo de A. Fijishima en 1970 [4] fue el que estimuló más el uso de semiconductores para la degradación de contaminantes. Según M. R. Hoffmann [5] en los últimos 10 años el interés en la aplicación de los semiconductores como fotocatalizadores ha crecido exponencialmente, y solo en las áreas de tratamiento de agua y aire, hasta 1995 las publicaciones exceden los 200 artículos por año. Además, existen numerosas patentes en varios países que utilizan esta tecnología[6].

---

<sup>1</sup>Una buena referencia a este tipo de acontecimientos es la página electrónica del *INE* ([www.ine.gob.mx](http://www.ine.gob.mx)), ahí se hace un resumen de los accidentes industriales causados por el mal manejo de los desechos, que han existido en nuestro país

<sup>2</sup>Además, debido a la preocupación general por resolver los problemas ambientales, se crearon nuevas disciplinas científicas relacionadas con la conservación del medio ambiente; esto ha dado lugar al surgimiento de diversas revistas científicas como *Environmental Science and Technology* (American Chemical Soc.) y *Atmospheric Environment* (Pergamon Press), y de distintos organismos gubernamentales, tales como el *INE* (Instituto Nacional de Ecología) en México.

<sup>3</sup>En el agua tratada por estos métodos se han encontrado cientos de compuestos químicos halogenados, trihalometanos, haloalcanos, haloalquenos, ácidos haloacéticos, otros haloácidos, halonitrilos, halocetonas, haloaldehídos, y otros; que posiblemente producen cáncer, una buena fuente de información para este tema es [2].



Existen diversos semiconductores con una amplia brecha de energía ( $\sim 3.2$  eV = 380 nm, región UV cercano del espectro), pero el más utilizado es el  $TiO_2$ , porque tiene una brecha adecuada (pero no la óptima), es inocuo, químicamente estable y presenta buenas propiedades de adsorción de los contaminantes. Por ejemplo, los semiconductores de sulfuros metálicos no son adecuados, porque no cumplen los requerimientos de estabilidad, ya que sufren corrosión fotoanódica; los semiconductores de óxidos de hierro polimórficos no son muy adecuados, ya que a pesar de que presentan una amplia brecha de energía y de ser baratos, presentan corrosión fotocatódica.

Tradicionalmente en fotocatalisis, el  $TiO_2$  se utiliza en forma de una solución coloidal, debido a que existe una razonable estabilidad química cuando el  $TiO_2$  se encuentra en suspensión acuosa. Desafortunadamente las aplicaciones industriales han sido limitadas, porque tienen poca eficiencia, debido a que es difícil iluminar todas las partículas del catalizador que se encuentran suspendidas; a esto se une el problema de la recuperación del catalizador en suspensión [8, 9]. Otra alternativa es utilizar el fotocatalizador en forma inmovilizada sobre diferentes tipos de sustratos, estos deben de cumplir ciertas características, tales como: favorecer la adsorción de las partículas de  $TiO_2$  no afectando su reactividad. Entre los sustratos utilizados, se encuentran: fibra de vidrio, tela, madera, membranas microporosas de celulosa, cerámicas, zeolitas, acero inoxidable, hierro anodizado, películas de polietileno y vidrio [9].

Existen diversas técnicas para inmovilizar el catalizador sobre distintos sustratos, tales como los procesos químicos (sol-gel, rocío pirólitico). Otra posibilidad de síntesis es por métodos físicos, tales como el espurreo (*Sputtering*). Sin embargo se han realizado pocos trabajos acerca del espurreo de  $TiO_2$  para aplicaciones en fotocatalisis. Esto es porque las películas obtenidas por este método son muy densas y tienen ausencia de textura en su superficie. Dichas características no son muy deseables en aplicaciones fotocatalíticas. Sin embargo, es posible obtener películas con muy buenas propiedades fotocatalíticas, con estructuras que consisten de columnas largas separadas por espacios vacíos, que son debidos a los efectos de sombreado, (ver la sección 2.2.5), y a bajas movilidades en la superficie del sustrato de las partículas depositadas, que es causada por la alta presión del gas y por una baja temperatura del sustrato. En este trabajo se utiliza el espurreo con magnetrón, que es el adecuado para la síntesis de películas con estas características; debido a que por este método se confina al plasma, evitando así que los electrones golpeen al sustrato (ánodo), manteniendo baja su temperatura, causando una baja movilidad en la superficie del sustrato.

El espurreo reactivo se usa para producir películas con excelente calidad, pero es muy costoso cuando se requiere producir a gran escala. Por lo tanto los procesos de rocío pirólitico (RP), representan una alternativa más barata. Como los dispositivos utilizados en RP tienen considerables diferencias de laboratorio a laboratorio, se han observado resultados muy dispersos en la producción de las películas sintetizadas por esta técnica. Pero para propósitos prácticos este hecho se considera una ventaja, porque cada aparato puede ser adaptado y mejorado de acuerdo a las aplicaciones que se les va a dar a las películas producidas. Es por ello que en este trabajo se utiliza este procedimiento como un método alternativo para la preparación de películas delgadas.

Por otro lado, debido a que durante las últimas décadas la temperatura del planeta ha estado aumentando, se están desarrollando tecnologías para prevenir las altas temperaturas en interiores de edificios, una de las más interesantes es la creación de dispositivos electrocrómicos para la fabricación de ventanas inteligentes que sean capaces de cambiar su transparencia por la acción de un pequeño voltaje. Un dispositivo electrocrómico típico está formado por cinco capas: un conductor transparente, el material electrocrómico, un electrolito, un material que almacene iones y un conductor transparente. Como el  $TiO_2$  presenta propiedades electrocrómicas [42, 43], en este trabajo nos enfocaremos también a preparar películas electrocrómicas de  $TiO_2$  por los métodos de espurreo y rocío pirólitico.

Las películas conductoras con transparencia óptica tienen una gran variedad de aplicaciones tecnológicas, se usan como electrodos transparentes en fotodetectores, en pantallas de cristal líquido, y más recientemente en celdas solares fotovoltaicas y dispositivos electrocrómicos. La combinación eficiente de conductividad y transparencia se puede lograr por la fabricación de películas extremadamente delgadas de metales tales como oro, plata o cobre, pero desafortunadamente la transmitancia es baja ( $\sim 50\%$ ). Además, estas películas metálicas producen una reducción notable en la trayectoria libre promedio de los electrones comparada con el bulto, es por ello que se tienen que preparar películas más gruesas que no son adecuadas para propósitos de transmitancia óptica. Otro tipo de materiales que cumplen con los requisitos de conductividad y transparencia son los óxidos semiconductores con amplia brecha de energía  $\sim 3.0$  eV. Entre los óxidos más utilizados se encuentran el ITO, FTO, ZnO:Al, SnO<sub>2</sub>Sb y el Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>, que son semiconductores tipo n.

Las películas conductoras se preparan frecuentemente por métodos de espurreo o evaporación, que resultan caros y requieren una gran cantidad de energía para su producción, por lo tanto en este trabajo proponemos la fabricación de películas conductoras transparentes de óxido de estaño dopadas con flúor (FTO) y de óxido de indio dopadas con estaño (ITO) preparadas con relativa facilidad por el método de rocío pirolítico.

## Capítulo 2

# Conceptos básicos

En este capítulo se encuentran los fundamentos teóricos básicos, para explicar a partir de ellos los fenómenos que ocurren en las películas delgadas estudiadas en este trabajo. Primero se describe la física de semiconductores. Posteriormente, se da el concepto de película delgada y algunos métodos utilizados para obtenerlas. Además, se presenta una teoría que describe el efecto del espesor de la película en la movilidad de los portadores de carga. Se da una explicación de los métodos utilizados para depositar películas en este trabajo -el espurreo y el rocío pirolítico-, así como el mecanismo de formación y la morfología de los recubrimientos, según las condiciones de depósito. Acerca de la superficie, se da una explicación de las propiedades peculiares que presenta la superficie en comparación con el bulto. Posteriormente, se hace un resumen de los métodos de obtención del titanio, a partir de los minerales encontrados en la corteza terrestre, y de los compuestos que se forman al exponer su superficie a distintas condiciones. Al final se presenta una descripción de las propiedades del dióxido de titanio en forma de película delgada y de los usos que atañen a este trabajo.

### 2.1 Semiconductores

Los sólidos pueden dividirse en tres grupos: metales, semiconductores y dieléctricos. Los semiconductores a temperatura ambiente tienen una conductividad eléctrica de  $10^4$  a  $10^{-10} \Omega^{-1}cm^{-1}$ . El comportamiento eléctrico de un semiconductor depende de su estado cristalino, de su espesor y de las impurezas que contiene. En la teoría de bandas un semiconductor se puede definir como un sólido que tiene una anchura en la banda prohibida menor que 2 ó 3 eV. En los semiconductores a expensas de la energía térmica ( $k_bT$ ) o energía luminosa ( $h\nu$ ), un número apreciable de electrones resulta lanzado a la banda de conducción; cabe mencionar que a temperaturas muy bajas todo semiconductor es un buen dieléctrico.

Las propiedades de un cristal perfecto de un compuesto perfectamente estequiométrico y puro son llamadas propiedades intrínsecas, en cambio si se adicionan impurezas o defectos son llamadas propiedades extrínsecas, cuando se adicionan impurezas aceptoras de electrones a un semiconductor este es llamado *p*, y si se adicionan impurezas donadoras de electrones se dice que es de tipo *n*. En los óxidos el dopaje tipo *n* se puede lograr por la sustitución de un catión con alto estado de oxidación (ej.  $Sn^{4+}$  por  $In^{3+}$ ), o por un anión de carga pequeña ( $F^-$  por  $O^{2-}$ ), o disminuyendo el contenido de oxígeno (vacancias de oxígeno).

Si consideramos a un semiconductor que no contiene impurezas ni defectos, a  $T = 0$  K la conductividad eléctrica de este será nula, ya que en tal semiconductor no hay portadores de carga libres. En este caso la banda de valencia está totalmente ocupada por electrones y no aporta electrones a la banda de conducción. Cuando  $T > 0$  K surge la probabilidad de que se produzca el salto de electrones de la banda de valencia a la banda de conducción. Al mismo tiempo en la banda de valencia se forman huecos. En

este caso la concentración de electrones  $n$  es igual a la concentración de huecos  $p$ :

$$n = p \quad (2.1)$$

Simultáneamente al proceso de formación de portadores libres se desarrolla el proceso de su desaparición (recombinación). Una parte de los electrones retorna a la banda de valencia, ocupando los huecos. A una temperatura dada, por la acción de los dos procesos en competencia, de generación y de recombinación, en el semiconductor se establece cierta concentración en equilibrio de portadores de carga. Por ejemplo, a la temperatura ambiente la concentración de electrones libres y huecos en el silicio es de  $\sim 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ [18].

Si al semiconductor se le aplica un campo eléctrico, en él se produce una corriente compuesta por la componente electrónica y por la de los huecos. A los semiconductores en los cuales a expensas de la transición de cierta cantidad de electrones de la banda de valencia a la banda de conducción, se forma una cantidad igual de huecos, se llaman intrínsecos. En los semiconductores intrínsecos, la conductividad eléctrica resultante está determinada por la suma de dos componentes, la conductividad por electrones y la conductividad por huecos:

$$\sigma = en\mu_n + ep\mu_p \quad (2.2)$$

donde  $\mu_p$  es la movilidad de los huecos y  $\mu_n$  la de los electrones. En la ecuación 2.2 figuran dos parámetros muy importantes, la concentración y la movilidad de los portadores de carga.

Si en un semiconductor se introduce una impureza donadora o aceptora, entonces a temperaturas bajas, cuando la energía de las vibraciones térmicas es insuficiente para que los electrones salten de la banda de valencia a la de conducción, los portadores de carga libres pueden surgir a expensas de la ionización de los niveles de impureza. La energía de ionización de los donadores o aceptores, es insignificante, comparada con la anchura de la banda prohibida. Por ello el electrón ligado al átomo donador puede ser separado con bastante facilidad de dicho átomo, es decir, trasladado del nivel donador a la banda de conducción. Cuanto es más alta la temperatura, más donadores cederán sus electrones. Con la elevación de la temperatura, aumenta la probabilidad de las transiciones entre las bandas. Pero en este semiconductor la cantidad de electrones que existe en la banda de conducción es mucho mayor que la cantidad de huecos que hay en la de valencia. En virtud de esto, la conductividad del semiconductor que contiene donadores es electrónica. En este caso los electrones son los portadores de carga mayoritarios, y los huecos, los minoritarios. Este tipo de semiconductores reciben el nombre de semiconductor por exceso, o tipo n.

En los semiconductores que contienen impurezas aceptoras, los electrones pasan con facilidad de la banda de valencia a los niveles aceptores. Al mismo tiempo en la banda de valencia se forman huecos libres. El número de huecos libres que hay en ella es mucho mayor que el de electrones libres que se forman a expensas de las transiciones de la banda de valencia a la de conducción. Por eso los huecos son los portadores mayoritarios y los electrones, los minoritarios. La conductividad del semiconductor con impureza aceptora tiene carácter de conductividad por huecos, a este tipo de semiconductores se les conoce como semiconductor por defecto, o tipo p.

La elevación de la temperatura hace que todos los electrones de los niveles donadores pasen a la banda de conducción, posteriormente, el aumento de  $T$  provoca el respectivo aumento de la concentración de portadores intrínsecos. Mientras la conductividad intrínseca pueda despreciarse, la conductividad eléctrica del semiconductor tipo n es:

$$\sigma = en\mu_n \quad (2.3)$$

y para el semiconductor tipo p:

$$\sigma = ep\mu_p \quad (2.4)$$

## 2.2 Películas delgadas

En términos generales, no es posible responder a la pregunta ¿Cuál es el límite en el cual una película puede considerarse delgada?<sup>1</sup> Sin embargo, la respuesta más acertada es decir, que en general el límite está determinado por el espesor dentro del cual aparece alguna anomalía en las propiedades físicas del sólido, pero este difiere dependiendo del fenómeno físico del que se trate. En la práctica, desde el punto de vista de la física y la tecnología una película delgada posee un espesor desde decenas de nanómetros hasta varios micrómetros [23].

Existen distintos métodos para depositar películas delgadas, pero esencialmente se dividen en dos ramas; los métodos químicos (incluyendo los métodos electroquímicos) y los métodos físicos. Entre los primeros se encuentran, la electrodeposición catódica, la oxidación anódica, la deposición de vapores químicos (CVD), el método de recubrimiento por sol-gel y el método de rocío pirólítico. Entre los métodos físicos se encuentran, la deposición de vapores producidos por medios físicos (PVD), tales como el espurreo (*Sputtering*), la deposición de vapores producidos por un haz de electrones y el espurreo por haz de iones; las variantes de CVD se consideran métodos híbridos.

Las propiedades ópticas, electrónicas y estructurales de las películas delgadas no dependen sólo de las técnicas de preparación, sino también de las condiciones de depósito. Las propiedades de las películas delgadas, se sabe que son muy fácilmente afectadas por las condiciones en el proceso de deposición, tales como la temperatura del sustrato durante la deposición, la presión parcial del gas reactivo, el tratamiento térmico posterior a la deposición. Es por eso que se debe tener sumo cuidado en el control de las condiciones de los experimentos.

Se han realizado gran número de trabajos acerca de las películas de  $TiO_2$ , en los cuales se relacionan las propiedades ópticas y estructurales con las técnicas y parámetros de deposición [10, 11, 36, 37]. En algunos casos se han estudiado películas delgadas deficientes en oxígeno ( $TiO_{2-x}$ ), para correlacionar su microestructura, composición, defectos de formación, mecanismos de conducción y propiedades ópticas [35, 37]. Además, se ha estudiado ampliamente la influencia de las propiedades del sustrato en el crecimiento y morfología de las películas de  $TiO_2$ .

### 2.2.1 Efecto del espesor en las películas delgadas

La movilidad ( $\mu$ ) de los portadores de carga en una película delgada policristalina disminuye por la dispersión que experimentan los portadores en la superficie. Si el espesor de la película semiconductor o el tamaño de los cristalitas, es comparable con el recorrido libre medio ( $l$ ) del portador; es posible encontrar una relación que permita observar el efecto del espesor de la película. Como aproximación se supone que los bordes de las bandas de energía son planas hasta la superficie de la película y que la densidad de portadores ( $n$ ) es uniforme en toda la película delgada e igual al valor que se encuentra en el bulto ( $n_b$ ). Si  $\tau_b$  es el tiempo que utiliza un portador de carga en recorrer la distancia  $l$ , (el tiempo antes de experimentar una dispersión es llamado tiempo de relajación), el efecto de dispersión superficial de los portadores puede ser incorporado en la forma de un tiempo promedio de colisión ( $\tau_s$ ). La dispersión en el bulto se caracteriza por el tiempo de relajación  $\tau_b$  (para los electrones en una película delgada usualmente es del orden de  $10^{-12}$  s). Si las dispersiones en el bulto y en la superficie son aditivas, entonces el tiempo de relajación promedio ( $\tau_p$ ) para los portadores en una película delgada está dado por [25]:

$$1/\tau_p = 1/\tau_s + 1/\tau_b \quad (2.5)$$

<sup>1</sup>Desde el punto de vista de K.L. Chopra [25], una película delgada no se define por su espesor, si no a partir del método de preparación, por ejemplo se consideran películas delgadas las preparadas por métodos físicos de evaporación, tales como el espurreo; y un método que esta en el límite entre producción de películas delgadas y gruesas es el de rocío pirólítico.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

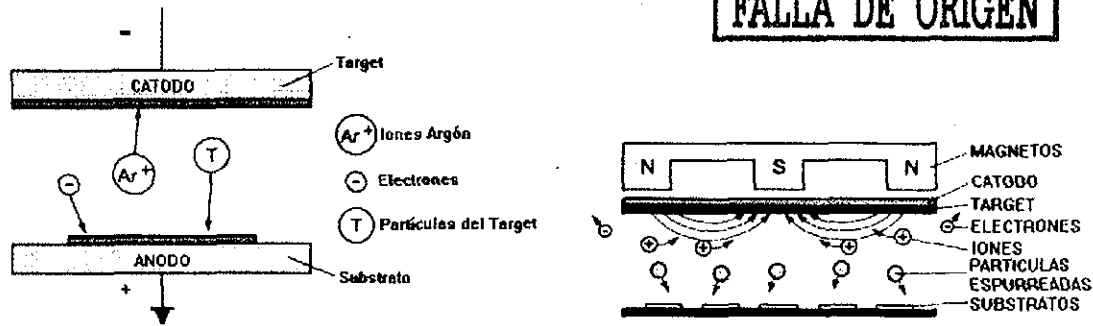


Figura 2.1: (a) Esquema de un aparato de espurreo por diodo. (b) Esquema de un aparato de espurreo con magnetrón. Tomada de [24]

donde  $\tau_s$  puede ser estimado como

$$\tau_s = t/v_z = (t/l)\tau_b = \gamma\tau_b \quad (2.6)$$

donde  $t$  es la distancia media de un portador desde la superficie (espesor de la película),  $v_z$  es la velocidad promedio,  $l$  es el recorrido libre medio y  $\gamma \equiv t/l$ . El recorrido libre medio se define por:  $l \equiv \tau_b v_z = \mu_b (h/e) [(3/8)\pi n_b]^{1/3}$ , donde  $\mu_b$  es la movilidad de los acarreadores en el bulto. De esta forma la movilidad promedio de los portadores en la película  $\mu_f$ , esta dada en términos de la movilidad en el bulto  $\mu_b$  mediante la relación:

$$\mu_f = \frac{e\tau_p}{m^*} = \frac{\mu_b}{(1+l/t)} \approx \frac{\mu_b}{(1-l/d)} \quad (2.7)$$

Donde  $m^*$  es la masa efectiva de los acarreadores. Por lo tanto la movilidad promedio decrece conforme el espesor de la película disminuye y se aproxima a su valor en el bulto cuando  $l/d \ll 1$  (es decir la película es gruesa).

### 2.2.2 Espurreo

El espurreo (*Sputtering*) es la expulsión de átomos de la superficie de un sólido (*target*) a través del bombardeo de partículas energéticas. Fue descubierto en 1852 por Grove, mientras estudiaba tubos de descarga, en los cuales observó la deposición de una película sobre el ánodo (posiblemente de óxido de plata, debido al pobre vacío). En la actualidad el espurreo tiene una gran variedad de aplicaciones, entre ellas está el recubrimiento de superficies.

Para recubrir superficies existen distintos métodos de espurreo. En la figura 2.1 (a), se muestra un esquema de espurreo por diodo (*diode sputtering*). Como fase inicial la cámara se evacua a una presión aproximadamente de  $10^{-6}$  Torr, posteriormente se introduce el gas de espurreo (frecuentemente es *Ar*) a una presión de  $10^{-2}$  Torr, y se produce una descarga; formándose iones de  $Ar^+$ , que se aceleran a energías de 500 a 3000 eV; estos iones energéticos golpean al cátodo, y debido a la transferencia de momento y a la evaporación térmica (ya que la superficie aumenta su temperatura), las partículas del *target* son expulsadas; estas migran a través del plasma que se encuentra en la cámara y posteriormente son depositadas sobre el sustrato (ánodo). A esta configuración de diodo se le aplica un voltaje de corriente directa (DC), pero desgraciadamente este método solo es útil para *targets* conductores. Para los *targets* aislantes no es posible realizar el espurreo, debido a que estos almacenan carga en su superficie.

Para materiales aislantes es posible realizar la ionización del gas de espurreo, pero en lugar de usar una descarga DC, se aplica una descarga de radio frecuencia (RF), con la cual se obtienen mejores velocidades de espurreo. Con la ayuda del capacitor que se encuentra detrás del *target*, se puede llegar a

una situación en la cual los iones golpean solo al *target* y no al sustrato. Además, los electrones que se producen durante el proceso golpean al sustrato, lo cual hace que aumente su temperatura significativamente, lo cual es dañino para los sustratos de plástico o vidrio.

Para prevenir el calentamiento del sustrato y alcanzar altos rendimientos en el espurreo, existe la técnica DC y RF *Magnetron Sputtering* -Espurreo con magnetrón-, el esquema se muestra en la figura 2.1 (b). Los magnetos permanentes se encuentran detrás del sistema de enfriamiento del *target*, este provee un campo magnético que mantiene a los iones positivos cercanos al *target* y a los electrones alejados del sustrato.

En el espurreo reactivo se generan numerosas partículas cargadas y energéticas que facilitan la producción de películas de óxidos, nitruros o boruros. En esta variante se adiciona un gas reactivo ( $O_2$ ,  $N_2$ ) junto con el gas de espurreo, y a partir de un *target* metálico, se logran obtener rendimientos más altos, que por ejemplo a partir de un *target* de óxido metálico. Por espurreo reactivo es posible obtener películas de nitruros, boruros, carburos u óxidos del metal de que esté compuesto el *target*.

Las principales ventajas del proceso de espurreo son: La alta energía cinética de las partículas depositadas producen películas muy densas y en algunos casos amorfas. Los recubrimientos tienen muy buena uniformidad. Los sustratos con formas complejas pueden ser recubiertos con uniformidad, debido a la trayectoria aleatoria de las partículas espurreadas.

El proceso de espurreo se caracteriza por su eficiencia  $S$ , que se define como la proporción entre el número de iones que inciden sobre la superficie y el número de átomos expulsados del *target*.  $S$  se incrementa con la energía cinética de los iones incidentes hasta un máximo, normalmente entre 10 y 20 keV, y posteriormente decrece. A bajas energías existe un umbral para  $S$ , usando *Ar* como gas de espurreo, el umbral está entre 20 y 30 eV, dependiendo del material del *target*. Además,  $S$  incrementa cuando se incrementa la masa de los iones incidentes. Si se modifica el ángulo de incidencia de los iones incidentes, se obtiene un máximo en  $S$  entre 60 y 80 grados.

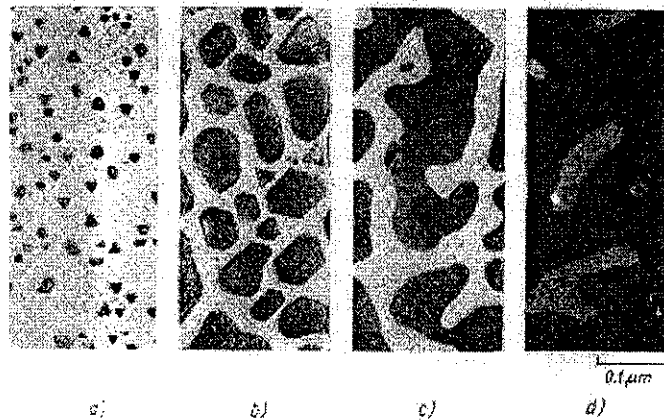
$S$  depende de varias propiedades del *target*, tal como su masa atómica, composición, cristalinidad, orientación cristalina, constitución de la superficie (rugosidad, existencia de capas de pasivación, etc.) y de la energía de unión entre los átomos del *target*. La mayor parte de partículas espurreadas son átomos neutros, pero también es posible que existan cúmulos de átomos neutros o cargados.

### 2.2.3 Rocío pirolítico

Esta técnica se utilizó por primera vez para sintetizar películas transparentes de óxidos (1944), posteriormente (1960) se prepararon películas de sulfuros y selenuros. El proceso consiste en rociar una solución<sup>2</sup> sobre un sustrato a una temperatura entre 200 y 600 °C. En su viaje hacia el sustrato, las gotas rociadas van cambiando su composición, a la salida de la boquilla se genera una gota que contiene la solución de la sal, posteriormente se evapora el solvente y se hidróliza el metal, formándose un precipitado en la gota [94]; al llegar la gota de precipitado al sustrato, este reacciona pirolíticamente para formar el compuesto (reacción es endotérmica),<sup>3</sup> formándose así un monocristal o un cúmulo de cristales del producto, los subproductos volátiles y el solvente escapan en forma de vapor. El sustrato proporciona la

<sup>2</sup>La solución es generalmente acuosa o puede utilizarse una mezcla de solventes con el fin de reducir la tensión superficial de las gotas y aumentar su volatilidad en el proceso, esta contiene sales solubles del metal que va a formar parte de la película.

<sup>3</sup>La reacción debe de llevarse a cabo sobre la superficie del sustrato, por ello se debe de tener demasiado cuidado en el control del tamaño de la gota, porque si esta es muy pequeña la reacción se lleva a cabo en fase gas y por lo tanto no se logra la formación de la película.



TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Figura 2.2: Proceso de formación de una película de Ag sobre  $\text{MoS}_2$  [23]. Se esquematizan los procesos de (a) nucleación, (b) formación de islas, (c) coalescencia de islas y (d) llenado de canales.

energía térmica necesaria para realizar la descomposición endotérmica y la recombinación de las especies constituyentes seguida por una sinterización y recrystalización de los cúmulos de cristales dando como resultado una película continua.

El rociado de la solución se lleva a cabo mediante una boquilla rociadora<sup>4</sup> con la ayuda de un gas acarreador el cual puede o no participar en la reacción pirolítica.

Los compuestos utilizados en este método deben de satisfacer las siguientes condiciones: (a) ser solubles y proporcionar todas las especies necesarias para producir el material deseado mediante una reacción química activada térmicamente. (b) los residuos de la reacción, así como los solventes deben de ser volátiles a la temperatura de rociado. Para un material dado, es posible encontrar varias combinaciones de compuestos químicos que satisfacen (a) y (b), sin embargo es necesario encontrar los distintos parámetros de depósito para obtener películas con una calidad adecuada.

## 2.2.4 Mecanismo de formación de películas delgadas

### Sintetizadas por evaporación

Mediante experimentos de microscopía electrónica, se ha encontrado que el crecimiento de películas delgadas sintetizadas por evaporación se puede dividir en los siguientes pasos, ver figura 2.2:

- Nucleación, durante el cual se forman pequeños núcleos que se distribuyen aleatoriamente sobre la superficie del sustrato.
- Crecimiento de núcleos y formación de islas, que frecuentemente tienen forma de cristalitos.
- Coalescencia de islas (cristalitos) y formación de redes más o menos conectadas, conteniendo canales vacíos.
- Llenado de canales, para que la película sea continua.

Esta serie de eventos ocurren durante las primeras etapas del depósito (en los primeros cientos de Å de espesor de la película, por ejemplo si la velocidad de depósito es de varios cientos de Å por minuto, esto

<sup>4</sup>La boquilla rociadora puede ser de distintos materiales tales como vidrio, teflón, acrílico, cuarzo, latón o acero inoxidable, o se pueden utilizar cabezas de vibración ultrasónica para formar un patrón de tamaño de gota más controlado.



ocurre en alrededor de un minuto. Los procesos de nucleación, crecimiento y coalescencia de islas tienen importancia fundamental para la formación de la estructura de las películas, el tamaño de los cristalitas, su orientación, etc .

Las variables más importantes que determinan la nucleación, la cinética de crecimiento, la evolución de la microestructura y por ende las propiedades físicas de las películas obtenidas por deposición de vapores son:

- Material de la película.
- Flujo de átomos que inciden en sobre el sustrato.
- La energía cinética de los átomos incidentes.
- La temperatura del sustrato.

Las propiedades de las películas delgadas dependen considerablemente del grado de estructura de la película, tales como la estructura externa de los granos, los defectos internos, los huecos y la porosidad.

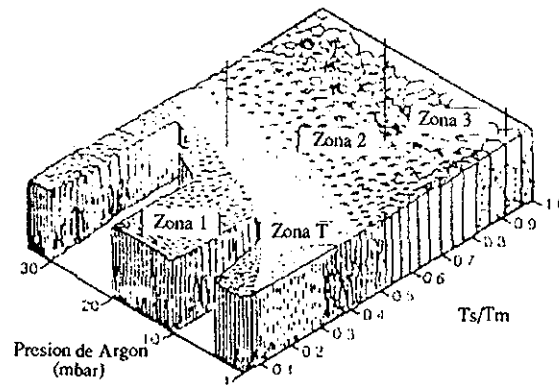
### Sintetizadas por Rocío pirólitico (RP)

Debido al impacto de las gotas sobre el sustrato y a la tensión superficial, éstas se aplastan en forma de disco. La geometría del disco depende del momento y volúmen de la gota y la temperatura del sustrato. Posteriormente el disco tiene un comportamiento oscilatorio momentáneo producido por la evaporación de los compuestos volátiles, cesando cuando solidifica. Por lo tanto, la formación de películas es el resultado de cuatro etapas: (a) aplastamiento de la gota formándose un disco, (b) reacción pirolítica de los compuestos, (c) evaporación del solvente y subproductos y (d) repetición de los procesos anteriores para las siguientes gotas que arriban al sustrato. Por lo tanto las películas elaboradas por RP están formadas por discos que se traslapan, la cinética de crecimiento y las características estructurales, dependen en gran medida de la movilidad lateral de las gotas y de la cinética de unión y sinterizado de los discos traslapados convertidos en cristales. Este modo de crecimiento presenta las siguientes características:

- El crecimiento aleatorio disco a disco, elimina los defectos micro y macroscópicos y las cavidades en la película. Si la temperatura del sustrato es lo suficientemente alta como para completar la reacción pirolítica, entonces la película no presenta microhuecos aún en espesores menores a 100 nm.
- La microestructura de las películas depende de la geometría de la boquilla rociadora, el gas portador, velocidades del gas y solución, velocidad, tamaño y geometría de las gotas, naturaleza y temperatura del sustrato, cinética y termodinámica de la reacción pirolítica y uniformidad de la temperatura del sustrato durante el depósito.

### 2.2.5 Microestructura de las películas depositadas por espurreo

Las películas depositadas por espurreo difieren de las depositadas por procesos de evaporación o CVD asistidas por iones, debido a que las energías de las partículas emitidas por espurreo (de 5 a cientos de eV) son más altas que las energías de las partículas producidas por evaporación (0.1 eV aproximadamente). Sin embargo existen dispersiones con el plasma, por lo cual los átomos espurreados llegan con menos energía al sustrato, por ejemplo cuando existen muy altas presiones, existen más dispersiones y por lo tanto los átomos espurreados llegan con poca energía al sustrato y la estructura llega a ser muy parecida a las películas obtenidas por evaporación. Además, debido a la gran movilidad que tienen en la superficie, la película tiene propiedades similares a las películas depositadas por CVD sobre un sustrato a alta temperatura.



TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Figura 2.3: Esquema de zonas realizado por Thornton para películas delgadas depositadas por espurreo. Tomada de [27]

Thornton [27] propuso un modelo de cuatro zonas estructurales, en el que describe los efectos de dispersión (presión de  $Ar$  y el parámetro  $T_s/T_m$ ) sobre la estructura de la película, donde  $T_s$  es la temperatura del sustrato y  $T_m$  es la temperatura de fusión del material, ver figura 2.3.

**Zona 1** Esta estructura resulta cuando la movilidad de los átomos adheridos es insuficiente como para vencer los efectos del sombreado. El sombreado es un fenómeno de abombamiento que se produce por las restricciones geométricas impuestas por la rugosidad de la superficie de la película en crecimiento y por la dirección de incidencia de los átomos que llegan a la superficie. El sombreado produce fronteras huecas debido a que en los puntos más altos de la superficie en crecimiento reside mayor flujo del recubrimiento que en los valles.

**Zona T** Se define como una zona de transición, que consiste de una estructura densa fibrosa de granos poco definidos y con fronteras suficientemente densas que dan como resultado buenas propiedades mecánicas. Se forma cuando los átomos inciden en forma normal sobre un sustrato que tiene una superficie homogénea; para un cierto valor de  $T_s/T_m$ , que permite a los átomos adheridos una difusión lo suficientemente grande para cubrir la rugosidad generada por el sustrato y la nucleación inicial.

**Zona 2** Esta estructura resulta en el intervalo  $T_s/T_m$  donde el crecimiento en la película está dominado por la difusión de los átomos adheridos. Se caracteriza por tener granos de forma columnar separados por una frontera cristalina densa.

**Zona 3** Esta estructura está definida en un intervalo donde la difusión en el bulto tiene una influencia dominante en la estructura final del recubrimiento. Esto ocurre típicamente a  $T_s/T_m > 0.8$ . Esta zona se caracteriza por contener granos densos y fronteras dobles, con formas de grano que no coinciden con las topografías del sustrato.

## 2.3 Titanio

En estado metálico es de color blanco plateado, se usa principalmente para preparar aleaciones ligeras y fuertes. Es el segundo elemento del bloque  $d$  y posee cuatro electrones de valencia, y su configuración electrónica en el estado basal es  $[Ar]3d^24s^2$ . Sólo es soluble en ácido fluorhídrico y en ácido sulfúrico

caliente; el metal es extremadamente frágil en frío, pero es muy maleable y dúctil al rojo vivo moderado. Posee una red cristalina hexagonal compacta, un punto de fusión de 1660 °C y un punto de ebullición de 3287 °C. Arde con oxígeno a 610 °C formando dióxido de titanio, y con nitrógeno a 800 °C formando nitruro de titanio (TiN). Ocupa el noveno lugar en abundancia entre los elementos de la corteza terrestre, pero nunca se encuentra en estado puro. Existe como óxido en los minerales ilmenita ( $FeTiO_3$ ), rutilo ( $TiO_2$ ) y esfena ( $CaO \cdot TiO_2 \cdot SiO_2$ ).

El titanio es muy resistente a la corrosión, para protegerse de ésta se forma en la superficie una película cristalina de óxido, que normalmente pasiva al metal, la película se forma instantáneamente al aire. De acuerdo con Godard [30] la película inicial es de 12-16 Å de espesor. Después de 70 días, esta alcanza 50 Å, y después de 4 años, esta crece a cerca de 250 Å. El espesor de la película varía con la temperatura y con el potencial anódico. Se ha reportado que la composición de la película varía de acuerdo con la profundidad; cerca a la interfase con el metal consiste de  $TiO$ , y en la superficie es de  $TiO_2$ , en cambio en el interior esta es de  $Ti_2O_3$  [30].

Para obtener el dióxido de titanio se tritura el mineral y se mezcla con carbonato de potasio y ácido fluorhídrico produciendo fluorotitanato de potasio ( $K_2TiF_6$ ). Éste se destila con agua caliente y se descompone con amoníaco. Así se obtiene el óxido hidratado amoniacal, que se inflama en un recipiente de platino produciendo dióxido de titanio ( $TiO_2$ ). Para obtener el titanio en forma pura, se trata el óxido con cloro, con lo que se obtiene tetracloruro de titanio, un líquido volátil; después se reduce ese líquido con magnesio en una cámara de hierro cerrada para producir titanio metálico.

## 2.4 Dióxido de titanio

El  $TiO_2$  es uno de los óxidos de metales de transición más estudiado, debido a sus excelentes propiedades ópticas y electrónicas. Es un óxido  $d^0$ , tiene la banda de conducción vacía y la banda de valencia es de carácter  $O 2p$ . Como óxido estequiométrico es un buen aislante, sin embargo con pequeñas variaciones en la estequiometría  $TiO_{2-x}$  con  $x \ll 1$  se convierte en un semiconductor extrínseco tipo n. El  $TiO_2$  cristaliza en tres formas, brookita, anatasa y rutilo; este último es el más denso (4.22-4.26  $g/cm^3$ ) y es una fase estable a alta temperatura. Las fases tetragonales (anatasa y rutilo) se han encontrado en las películas delgadas depositadas por espurreo [76, 36, 87, 84], rocío pirólitico [41, 42, 43] y sol-gel [59, 66]. La fase ortorómbica (brookita) se forma bajo condiciones hidrotérmicas específicas y/o en presencia de pequeñas cantidades de sodio por el método de sol-gel [24].

Aunque la anatasa es termodinámicamente menos estable que el rutilo, su formación es cinéticamente favorecida a temperaturas menores de 600 °C. Esta fase ofrece una alta área de superficie y una gran densidad superficial de sitios activos para la adsorción. Además, se ha encontrado que esta es la fase más activa para fotocatalisis.

Desde el punto de vista electrónico, el  $TiO_2$  es un material con una banda prohibida amplia, en el cual la banda de valencia se forma por la función de onda del  $O 2p$ , mientras que la estrecha banda de conducción con una masa efectiva extremadamente alta de 30 a 50  $m_e^-$  está constituida por los orbitales  $3d$  del titanio. Posee una alta constante dieléctrica, por ello es de gran interés en la industria electrónica como un material dieléctrico para la preparación de estructuras metal-aislante-semiconductor (MIS) por sus siglas en inglés [31]. Pero la reducción química disminuye la resistividad en muchos ordenes de magnitud, debido a que se forman vacancias de oxígeno, formándose un semiconductor extrínseco tipo n.

El  $TiO_2$  en forma de películas delgadas tienen diversas aplicaciones, tales como: electrodos, sensores

de gas y humedad [48], membranas cerámicas, capacitores en circuitos microelectrónicos [31], en dispositivos electrocrómicos [50], en aplicaciones fotoelectroquímicas relacionadas con la conversión de energía [46], y últimamente se ha incrementado el interés para la fabricación de celdas solares [47], tiene una aplicación potencial en la construcción de baterías eléctricas [41], por sus propiedades de dureza tiene una gran importancia para la protección de materiales [49]. Recientemente se ha encontrado que el  $TiO_2$  tiene una excelente biocompatibilidad y hemocompatibilidad [40], esto abre la posibilidad de aplicarlo en el campo médico-biológico. Uno de los usos más importantes del  $TiO_2$  es el uso como fotocatalizador para la descontaminación de aire y agua. A continuación en las siguientes secciones, se hace una descripción de algunas aplicaciones de las películas delgadas.

### 2.4.1 Superficie de $TiO_2$

La superficie de un sólido cristalino en el vacío se define como las escasas (aproximadamente tres) capas atómicas externas del sólido que difieren significativamente del seno del mismo. La superficie puede ser totalmente limpia o puede tener átomos extraños depositados sobre ella o incorporados en ella.

El potencial periódico de un cristal termina abruptamente en su superficie; esto introduce desviaciones a la energía de bandas del interior del sólido. Además, las capas de átomos u óxidos absorbidos sobre la superficie del cristal pueden producir niveles discretos, los cuales influyen en las propiedades del sólido en la región cercana a la superficie, resultando una gran densidad de estados localizados en la superficie, cuyos niveles de energía están distribuidos en la banda prohibida, a tales niveles se les llama estados de superficie. I. E. Tamm mostró que tales estados tienen espectro energético discreto y funciones de onda que se amortiguan exponencialmente a medida que penetra hacia dentro del cristal, y se aleja hacia el lado del vacío. La concentración de los estados de superficie son debidos a las impurezas adsorbidas y a los defectos de la superficie, ambos dependen de las condiciones de acabado de la superficie.

Si consideramos los iones  $A^+$  y  $A^{2+}$  como impurezas en la superficie de un semiconductor (asumiendo que los niveles de energía de los iones se afectan muy poco por la presencia del sólido), entonces podemos considerar que los iones pueden intercambiar electrones con el semiconductor, de acuerdo con el proceso  $A^+ \rightleftharpoons A^{2+} + e^-$ .

En el modelo de bandas, las especies  $A^+$  y  $A^{2+}$  se pueden representar por el mismo nivel de energía del estado de superficie, si este se encuentra ocupado por un electrón, la especie está en forma de  $A^+$ , y si el estado está desocupado la especie es  $A^{2+}$ . El estado superficie  $A^+/A^{2+}$  tiene una energía determinada por la tendencia de  $A^+$  para ceder electrones. Así es que existe una relación directa entre las propiedades químicas redox de una especie en la superficie y su nivel de energía correspondiente al estado de superficie.

La superficie de los óxidos presenta regularmente dos tipos de sitios característicos para la adsorción, los sitios de los cationes (ácidos de Lewis) y los de los oxígenos (bases de Lewis). La acidez o basicidad de los sitios activos de un catalizador es de gran importancia para controlar su comportamiento catalítico. Los óxidos metálicos se clasifican como ácidos, anfóteros o bases. Experimentalmente esta clasificación corresponde a la adsorción de moléculas prueba; frecuentemente se usa  $NH_3$  para que reaccione con los sitios ácidos o con los protones adsorbidos en la superficie. El  $CO_2$  (considerado ácido) se adsorbe sobre los sitios básicos de la superficie. De acuerdo con esta clasificación el  $TiO_2$  se considera anfótero [33].

La adsorción de agua sobre la superficie del  $TiO_2$  ha sido ampliamente investigada por métodos experimentales [32] y teóricos [33], el agua es una especie anfótera que puede reaccionar como base de Lewis a través de los pares de electrones  $\sigma$  o  $p$ , y puede reaccionar como ácido de Bronsted al donar protones. Cuando se adsorbe sobre  $TiO_2$ , ésta puede formar uno o dos enlaces de hidrógeno con los oxígenos de la superficie, favoreciéndose la disociación de  $H_2O$  en la superficie, dada la competencia que

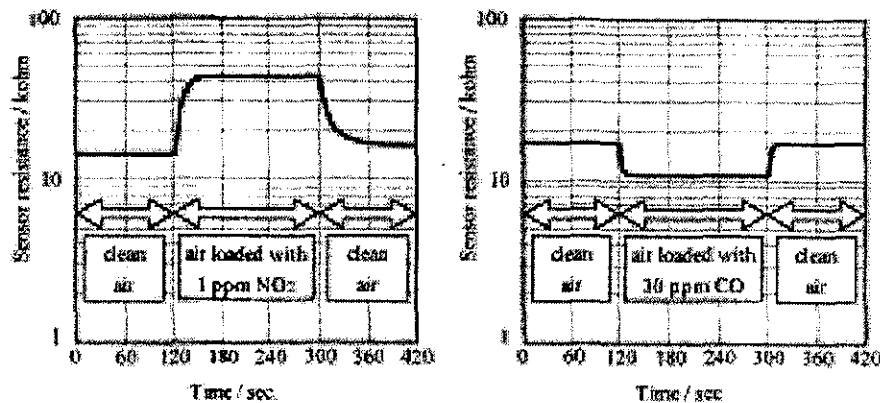


Figura 2.4: Cambio de resistividad en: A.  $\text{SnO}_2$  dopado con  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en presencia de  $\text{NO}_2$ , B.  $\text{SnO}_2$  dopado con  $\text{V}_2\text{O}_5$  y  $\text{Pd}$  en presencia de  $\text{CO}$ . Tomada de K. Oto, *Sensor and Act.B*, 77(2001)525.

existe entre dos sitios básicos de la superficie [33]. Al adsorberse un  $\text{OH}^-$  el protón producido interactúa con un oxígeno superficial, formándose así dos grupos  $\text{OH}^-$  [32]. La adsorción de agua y su posterior disociación es de gran importancia para el proceso fotocatalítico.

En el caso de  $\text{O}_2$  se ha encontrado, que no se adsorbe sobre la superficie de  $\text{TiO}_2$  estequiométrico, por lo tanto, se requiere de la presencia de defectos sobre la superficie (vacancias de oxígeno). Para la adsorción de  $\text{CO}$  se ha encontrado por cálculos de orbitales moleculares *ab-initio* que interactúa débilmente con la superficie (110) libre de defectos, en cambio si existen vacancias de oxígeno se logran interacciones, debido a la retrodonación de electrones del  $\text{Ti}^{3+}$  superficial hacia los orbitales  $\pi^*$  del  $\text{CO}$ . Se ha reportado [32] que el  $\text{CO}_2$  se adsorbe débilmente sobre la superficie (110), y que su adsorción no está influida por la concentración de defectos en la superficie. En presencia de grupos superficiales  $\text{OH}^-$  el  $\text{CO}_2$  reacciona formando bicarbonato.

## 2.5 Aplicaciones

### 2.5.1 Sensores de gas

El propósito de los sensores de gases es el de detectarlos en cualquier cantidad presente. La mayor parte de sensores, son utilizados en la industria, en el cuidado de la salud, en el control de ambientes, para controlar las operaciones en máquinas, para el monitoreo de reacciones químicas, y para la detección de drogas y gases peligrosos. Este tipo de sensores en estado sólido cambian sus propiedades físicas en presencia de los gases que detectan, necesitan una alta sensibilidad a bajas concentraciones de los gases y también una alta selectividad y una respuesta rápida. Los dos tipos de sensores más populares son los sensores quimivoltáicos y los quimiresistivos.

El  $\text{TiO}_2$  es un sensor quimiresistivo, presenta alta sensibilidad eléctrica a  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$  y  $\text{CO}_2$ , por lo tanto es utilizado como sensor de estos gases. El principio de operación de este tipo de sensores se basa en los cambios de resistividad eléctrica en presencia de tales gases, ver figura 2.5. Las propiedades eléctricas del  $\text{TiO}_{2-x}$  dependen fuertemente del parámetro estequiométrico  $x$ , y uno de los mayores retos tecnológicos es producir películas con el parámetro  $x$  bien definido y reproducible. Además, se han desarrollado microsensores que utilizan las reacciones fotocatalíticas para identificar compuestos orgánicos específicos en fase gas [51].

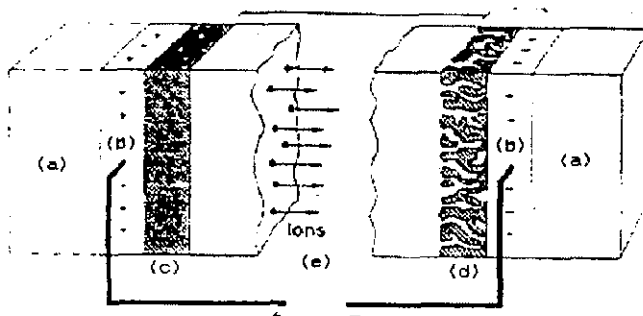


Figura 2.5: Dispositivo electrocrómico, (a) vidrio, (b) conductor transparente, (c) película almacén de iones o película electrocrómica, (d) película electrocrómica, (e) conductor de iones (electrolito). Tomada de [92].

### 2.5.2 Electrocrómismo

Las películas electrocrómicas presentan cambios de color en respuesta a una perturbación eléctrica; este tipo de materiales han sido ampliamente estudiadas debido a la gran importancia que tienen en fenómenos aplicados, tales como el diseño de ventanas “inteligentes” -dispositivos que regulan el flujo de luz y de calor-, se tiene planeado que en el futuro este tipo de dispositivos se empleen para el aprovechamiento de la energía solar en los edificios. En principio un dispositivo electrocrómico<sup>5</sup>, consiste de un electrodo transparente de un óxido de algún metal de transición depositado sobre un vidrio conductor, un conductor de iones y un contraelectrodo, ver figura 2.6. En general el proceso que se lleva a cabo en el oscurecimiento/aclareamiento del vidrio, es el resultado de la transferencia de electrones, que es acompañada por la inserción o extracción de iones en la red del óxido.

Las películas electrocrómicas, se depositan como capas delgadas de 0.1 a 0.4  $\mu m$  sobre un sustrato transparente, el cual frecuentemente tiene una película conductora de ITO o de FTO. Las películas electrocrómicas, usualmente se obtienen por espurreo, evaporación al vacío, por deposición electrolítica, por deposición asistida por iones o por procesos de sol-gel.

La mayor parte de dispositivos electrocrómicos se basan en películas amorfas de  $WO_3$ , porque tienen buena durabilidad y alta eficiencia en el cambio de coloración. Se han propuesto varios óxidos tales como el  $V_2O_5$ ,  $Ir_2O_3$ , el  $CeO_2$ , como contraelectrodos para dispositivos electrocrómicos basados en  $WO_3$ , pero no se ha encontrado alguno con las propiedades adecuadas de transparencia, durabilidad y resistividad.

Las películas de  $TiO_2$  tienen potenciales ventajas en los dispositivos electrocrómicos, debido a sus características favorables a la resistencia mecánica y química. Sin embargo no es tan eficiente como el óxido de tungsteno; el óxido de titanio, al igual que el de tungsteno es un material electrocrómico catódico, es decir, que adquiere color cuando se reduce. La reacción electrocrómica se describe como la inserción de especies iónicas en la red del  $TiO_2$ ; puede ser representada por las siguientes reacciones:



Las reacciones de inserción / deinserción de litio en el  $TiO_2$ , son procesos útiles en dispositivos electrocrómicos y en ánodos de baterías de iones litio. La velocidad de la inserción / deinserción, depende

<sup>5</sup>Un Dispositivo electrocrómico puede considerarse como una batería en forma de película delgada cuyo contenido energético y estado de carga es indicado ópticamente

fuertemente de la cristalinidad y del método de preparación del electrodo. La eficiencia en la coloración del  $TiO_2$  es baja, debido a que sus propiedades de transporte no son las adecuadas, para mejorar las propiedades de transporte se utiliza en combinación con el  $CeO_2$  [79], el cual tiene excelentes propiedades de transporte de iones litio. Se ha encontrado que el  $TiO_2$  no es útil en dispositivos de inserción de  $H^+$ , debido a que su potencial de coloración esta por encima del potencial de evolución del oxígeno [79].

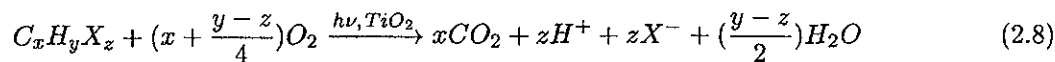
### 2.5.3 Usos en fotocatalisis

Después de que Fujishima y Honda [4] demostraron la fotooxidación de agua utilizando  $TiO_2$  como fotoánodo, se empezó a utilizar el  $TiO_2$  en diferentes formas tales como las policristalinas, nanocristalinas o en suspensiones coloidales, para realizar estudios con aplicaciones fotoelectroquímicas, tales como: La destrucción de microorganismos (bacterias y virus), inactivación de células cancerosas, para el control de olores, para la producción de agua oxigenada e hidrógeno, para la fijación de nitrógeno, y principalmente para la solución de problemas de interés ambiental, tales como la purificación y tratamiento de agua y aire contaminados con desechos orgánicos o con metales.

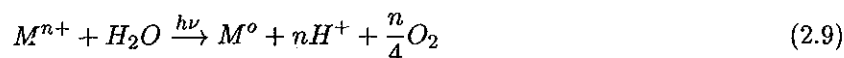
Existen diversos semiconductores que pueden ser utilizados como fotocatalizadores, por ejemplo el  $TiO_2$ ,  $SnO_2$ ,  $ZnO$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $CdS$ , y el  $ZnO$ , debido a su estructura electrónica; pero el más investigado es el  $TiO_2$  debido a sus propiedades de estabilidad. De hecho existe gran cantidad de patentes acerca de tecnología basada en el  $TiO_2$  y tienen gran importancia comercial [6].

El  $TiO_2$  en forma de anatasa es la fase más fotoactiva<sup>6</sup> para una amplia gama de aplicaciones ambientales tales como purificación de agua, tratamiento de desechos acuosos, control de desechos peligrosos, purificación de aire y desinfección de agua. Algunos autores reportan que el rutilo es inactivo o poco activo catalíticamente, y en algunas veces se sabe que es selectivo hacia ciertas moléculas. Por ejemplo para la oxidación de  $CN^-$  se encontró que el rutilo es más fotoactivo que la anatasa, en cambio, para la reducción de  $HCrO_4^-$  es más activa la anatasa.

Las aplicaciones del óxido de titanio para la remediación de la contaminación del agua y aire por distintos agentes ha sido satisfactoria [81]. Entre los compuestos que se han degradado estan los alcanos, alquenos, alcoholes alifáticos y aromáticos, ácidos carboxílicos, fenoles, diversos tipos de tinturas, alcanos y alquenos halogenados, surfactantes, pesticidas, reducción de metales pesados, complejos de metales pesados (EDTA-Cd) [52], distintos aniones inorgánicos tóxicos pueden oxidarse a iones menos peligrosos utilizando  $TiO_2$ . Por ejemplo, los nitritos se oxidan a nitratos [53], los sulfuros, sulfitos [54] y tiosulfatos [55] son convertidos a sulfatos y a partir de cianuros se obtiene nitrógeno [56], o nitratos [57]. En muchos casos se ha reportado la mineralización completa de los compuestos orgánicos<sup>7</sup>. La mineralización completa de los compuestos orgánicos halogenados puede ser escrita como:



La deposición de metales pesados mediante fotocatalisis se esquematiza como:



<sup>6</sup>Existen productos comerciales que manifiestan mayormente esta fase, tales como el Degussa P25, el cual tiene 70% de anatasa, con una área superficial de  $55 \pm 15 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  y tamaños de cristal de 30 nm en agregados de 0.1  $\mu\text{m}$  de diámetro

<sup>7</sup>Se ha encontrado que no puede existir oxidación total en los herbicidas que contienen n-tiazinas, debido a la alta estabilidad de la triazina, la cual resiste la mayor parte de métodos de oxidación [81]

La facilidad de un semiconductor para transferir fotoelectrones a especies adsorbidas sobre su superficie está dada por la posición de las bandas de energía del semiconductor y del potencial redox del adsorbato. El potencial de la especie aceptora de electrones debe de ser más positivo que el potencial de la banda de conducción BC. En cambio el potencial del donador debe de ser más negativo que la banda de valencia del semiconductor, para que se done un electrón al hueco vacante. Se debe de tomar en cuenta que el pH de la solución afecta la posición de los bordes de la banda de un semiconductor.

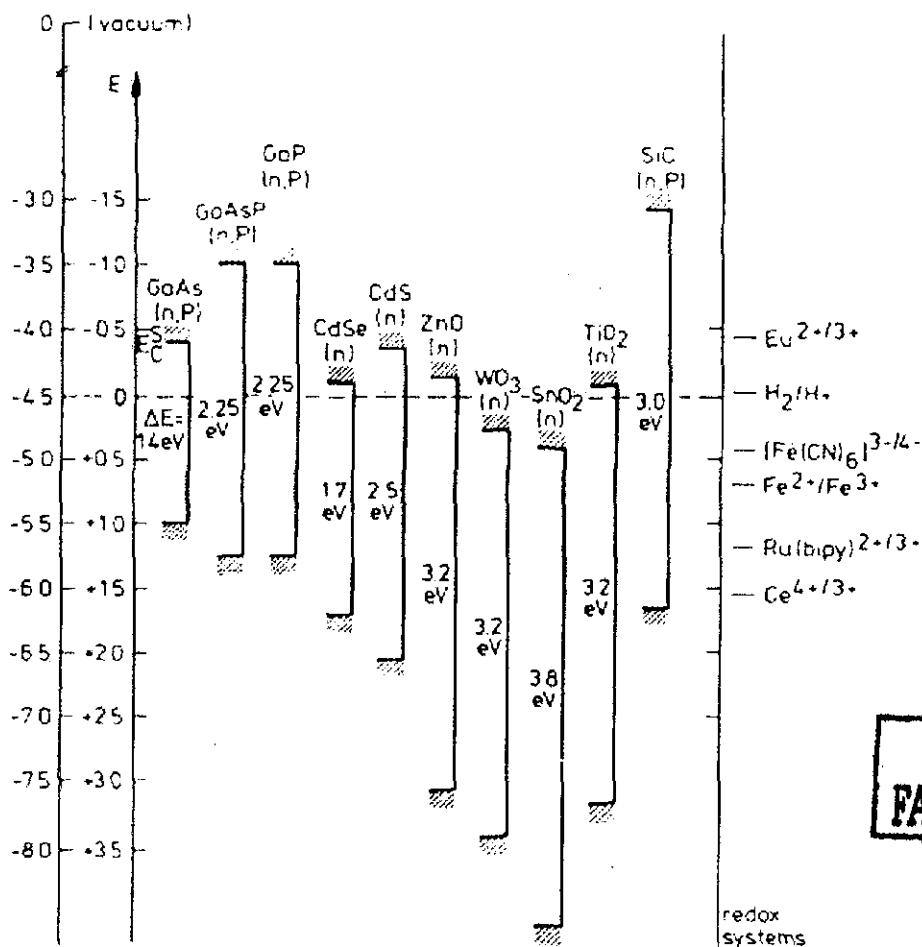


Figura 2.6: Posición de los bordes de energía de diversos semiconductores. La escala de energía interna está a la izquierda, en comparación con el nivel del vacío, y a la derecha se compara con el electrodo normal de hidrógeno (NHE), las posiciones que se indican se derivan de potenciales de banda plana en contacto con una solución acuosa a pH=1. Tomada de [32]

El proceso de fotocatalisis se lleva a cabo cuando un fotón con energía ( $h\nu$ ), que iguala o excede la brecha de energía del semiconductor  $E_g$ , promueve un electrón  $e_{bv}^-$  de la banda de valencia ( $bv$ ) a la banda de conducción ( $bc$ ), formando un hueco  $h_{bv}^+$ , ver figura 2.7. Los electrones excitados en la banda de conducción y los huecos en la banda de valencia, pueden ser recombinados y disipar la energía en forma de calor, pueden ser atrapados por estados de superficie metaestables o reaccionar con especies donadoras oceptoras de electrones adsorbidas en la superficie del semiconductor.

En ausencia de un aceptor de  $h_{bv}^+$  o  $e_{bc}^-$ , la energía almacenada se disipa en pocos nanosegundos, por la

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



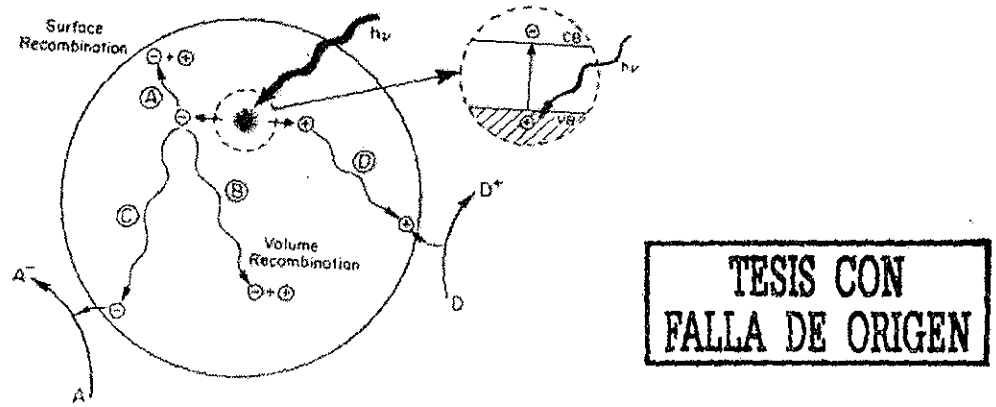


Figura 2.7: Fotogeneración del par electrón hueco y procesos posteriores. (A) Recombinación en la superficie, (B) recombinación en el bulto, (C) reducción y (D) oxidación de las especies adsorbidas. [32]

recombinación. En cambio si un aceptor adecuado o un defecto sobre la superficie acepta al electrón o al hueco, se previene la recombinación, pudiendo ocurrir una reacción redox posteriormente. Uno de los métodos para prevenir la recombinación de los acarreadores fotogenerados es por medio de especies fuertemente adsorbidas a la superficie de las partículas del semiconductor, para incrementar la separación de las cargas, en [32] se utiliza la adsorción de un metal y un óxido metálico tal como se presenta en la Figura 2.8 (a). Los electrones en la banda de conducción son inyectados a las partículas metálicas, y los huecos en la banda de valencia son transferidos a las partículas del óxido metálico. Otro método alternativo para evitar la recombinación es utilizar compuestos que reaccionen con los huecos o los electrones. Por ejemplo, el metanol es utilizado para que reaccione con los huecos fotogenerados y así los electrones se utilicen en una reacción de reducción.

La técnica utilizada por Vinodgopal y Kamat [58], ver figura 2.8 (b), utiliza el sistema  $SnO_2/TiO_2$  como la banda de conducción del  $SnO_2$  es menor que la del  $TiO_2$ , los electrones fotogenerados tienden a acumularse en la banda de conducción del  $SnO_2$ , así los huecos se mueven en dirección opuesta a los electrones y quedan atrapados en el  $TiO_2$ , evitándose la recombinación.

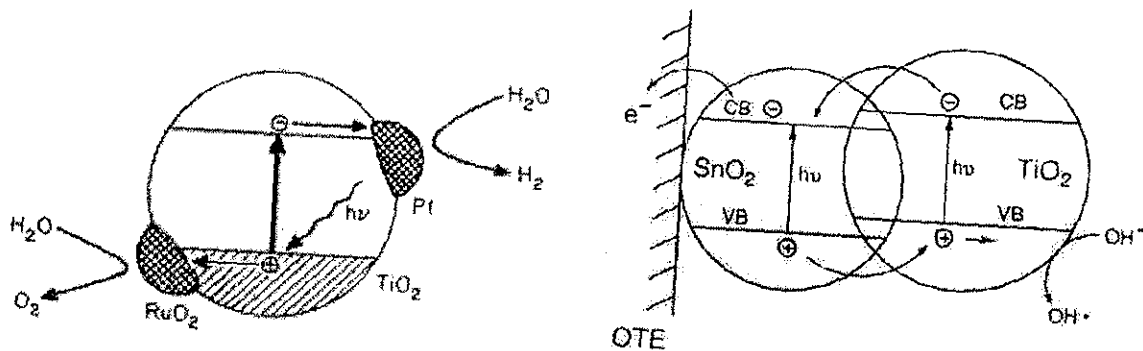
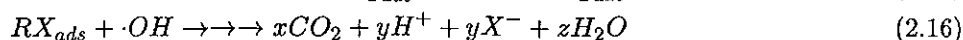
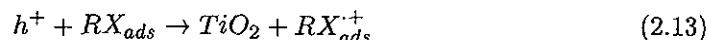
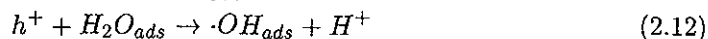


Figura 2.8: (a) Adsorción de un metal y un óxido metálico para evitar la recombinación de las cargas fotogeneradas [32]. (b) Sistema  $SnO_2/TiO_2$  para evitar la recombinación de los electrones y los huecos fotogenerados [58].

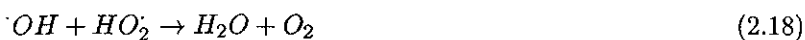
Los huecos  $h_{bv}^+$  son poderosos oxidantes, (+1.0 a +3.5 V contra el electrodo normal de hidrógeno *NHE*, dependiendo del semiconductor y del pH); los electrones  $e_{bc}^-$ , son muy buenos reductores (+0.5 a -1.5 V contra *NHE*). En la mayor parte de reacciones de fotodegradación de materia orgánica, se utiliza el poder oxidante de los huecos  $h_{bv}^+$  directamente o indirectamente; para prevenir el exceso de carga deben de existir en el medio especies que se puedan reducir (es decir que acepten a los  $e_{bc}^-$ ).

Se ha propuesto que los huecos ( $h^+$ ) atrapados sobre la superficie oxidan directamente a las moléculas adsorbidas o que reaccionan con los grupos hidróxilo adsorbidos sobre la superficie para producir radicales hidroxil ( $\cdot OH$ ), los cuales son agentes fuertemente oxidantes. Se han identificado intermediarios hidroxilados y radicales hidroxil, que apoyan el mecanismo de radicales hidroxil. Pero en soluciones no acuosas se sugiere la ruta de oxidación directa por huecos [32]. En cambio los electrones reaccionan con el oxígeno molecular adsorbido para producir iones  $O_2^-$  y  $O_2^{2-}$ ; estas especies pueden oxidar directamente los compuestos orgánicos, protonarse (para generar radicales hidroxiperóxido y radicales hidroxil) o reaccionar con más electrones para formar agua. Se ha encontrado que la velocidad de fotooxidación es igual y está limitada por la velocidad de reducción de oxígeno disuelto en la solución acuosa, y se predijo teóricamente que si el  $O_2$  no es reducido a la suficiente velocidad, los electrones se acumulan sobre la superficie del fotocatalizador, y la velocidad disminuye hasta que los electrones se recombinen con los huecos y la transferencia de electrones al  $O_2$  sea igual a la velocidad de fotogeneración de huecos.

El proceso fotocatalítico puede resumirse como:



y el proceso de recombinación se esquematiza como:



## Influencia de los parámetros físicos en la cinética de reacción

### a. Cantidad de Catalizador

En los medios de reacción estáticos o agitados, se ha encontrado que las velocidades iniciales de reacción son proporcionales a la masa  $m$  de catalizador, esto es indicativo de que existe una verdadera catálisis heterogénea; sin embargo, arriba de un cierto valor de  $m$ , la velocidad de reacción es independiente de  $m$ . Este límite depende de la geometría y de las condiciones de trabajo del reactor. Se ha encontrado que  $m$  es 2.5 mg  $TiO_2/cm^3$  para el catalizador en suspensión y 1.3 mg  $TiO_2/cm^2$  para el sistema fijo [81]. Estos límites corresponden a una cantidad máxima de  $TiO_2$  en la cual las partículas están totalmente iluminadas. Para cantidades altas de catalizador, existe un efecto de apantallamiento debido a que existen partículas en exceso, la cual enmascara parte de la superficie fotosensible. En la práctica, se elige una cantidad óptima de catalizador, para evitar un exceso, y para asegurar una total absorción de fotones.

**b. Longitud de onda**

La variación de la velocidad de reacción como una función de la longitud de onda, sigue el espectro de absorción del fotocatalizador, con un umbral que corresponde a la brecha de energía. Para el  $TiO_2$   $E_g=3.2$  eV, por lo tanto se requiere que  $\lambda \leq 400$  nm (UV cercano).

**c. Concentración inicial**

Generalmente la cinética sigue un mecanismo de Langmuir-Hinshelwood, con una velocidad de reacción  $r$  que varía proporcionalmente con  $\theta$  (fracción de la superficie útil total que esta cubierta con moléculas adsorbidas):

$$r = k\theta = k\left(\frac{KC}{1 + KC}\right) \quad (2.20)$$

Para soluciones diluidas ( $C < 10^{-3}M$ ),  $KC$  es  $\ll 1$  y la reacción es aparentemente de primer orden, en cambio para concentraciones  $> 5 \times 10^{-3}$ , ( $KC \gg 1$ ), la velocidad de reacción es máxima y es de orden cero.

**d. Temperatura**

Como las reacciones fotocatalíticas no requieren de calentamiento, la verdadera energía de activación  $E_t$  es despreciable. La energía de activación aparente  $E_a$  frecuentemente es pequeña (pocos kJ/mol) en un medio a temperaturas entre 20 y 80 °C; a bajas temperaturas entre -40 y 0 °C, la actividad disminuye y  $E_a$  aumenta. El paso limitante es la desorción del producto final y  $E_a$  tiende a ser igual al calor de adsorción del producto. Para reacciones que involucran hidrógeno, se ha encontrado que  $E_a=10$  kcal/mol, el cual corresponde al calor de adsorción de  $H_2$   $Q_{H_2}(ads)$ . Cuando T es mayor que 80 °C y tiende al punto de ebullición del agua, la adsorción exótermica del reactante A se desfavorece y tiende a ser el paso limitante de la reacción.

La T óptima se encuentra entre 20 y 80 °C, este es un beneficio económico para la fotodegradación de contaminantes, ya que no es necesario el calentamiento del agua para llevar a cabo la degradación.

**e. Flujo de radiación**

La velocidad de reacción  $r$  es proporcional al flujo de radiación  $\Phi$ . Esto confirma la naturaleza de fotoinducción del proceso catalítico, con la participación de las cargas eléctricas fotoinducidas al mecanismo de reacción. Sin embargo a cierto valor de  $\Phi \approx 25mW/cm^2$  en experimentos de laboratorio, la velocidad de reacción es proporcional a  $\Phi^{1/2}$ .

**f. Rendimiento cuántico**

Desde el punto de vista cinético el rendimiento cuántico es igual a la proporción entre la velocidad de reacción (en mol por segundo) y el flujo de fotones por segundo (einstein por segundo). En otras palabras es el número de moléculas descompuestas por fotón incidente. El valor teórico máximo es de uno, este puede variar por distintas razones: (a) la naturaleza del catalizador, (b) condiciones experimentales (C,T,m,...), y (c) la naturaleza de la reacción considerada. En la literatura se encuentran valores entre  $10^{-2}$  y cercanos al 100 %<sup>8</sup>. El conocimiento de este parámetro es de gran importancia para comparar la actividad de distintos catalizadores considerando la misma reacción, para estimar la facilidad relativa para diferentes reacciones y para calcular el rendimiento del proceso.

**g. Influencia de la presión de oxígeno**

Para una reacción en fase líquida, es complicado estudiar la influencia de  $P_{O_2}$ , porque la reacción es polifásica, pero, en general se asume que el oxígeno se adsorbe sobre el  $TiO_2$  desde la fase líquida, este se

<sup>8</sup>Se encontró esta eficiencia cuántica en la descomposición del fragmento  $C_2Cl_2H$  del  $C_2Cl_3H$  y no puede ser interpretada como la eficiencia máxima alcanzada por el proceso fotocatalítico, sino este es atribuido a reacciones químicas en cadena en las cuales un solo par electrón/hueco fotogenerado puede inducir la descomposición de muchas moléculas [76].

disuelve obedeciendo la ley de Henry. Si el oxígeno se alimenta regularmente, se asume que su cobertura  $\theta$  en la superficie de  $TiO_2$  es constante y puede ser relacionada con la constante de velocidad aparente:



$$r_A = -\frac{d[A]}{dt} = k\theta_A\theta_{O_2} = k_{ap}\theta_A \quad (2.22)$$

La constante de velocidad aparente ( $k_{ap}$ ) es función del flujo de radiación y de  $\theta_{O_2}$ . Se ha encontrado [81] que la velocidad de reacción frecuentemente está entre 0.1 y 1 mmol/h.

### Fuentes de luz UV

Como ya se ha mencionado en la fotocatalisis utilizando dióxido de titanio es posible utilizar la luz solar, pero solo el 15% de su energía pertenece al espectro útil para este proceso ( $\lambda < 400$  nm)[80]. Sin embargo, es posible generar el par electrón/hueco utilizando distintas fuentes de radiación tales como las lámparas de arco, lámparas fluorescentes y lámparas incandescentes.

- En las lámparas de arco la emisión se obtiene activando un gas por colisiones con electrones que se aceleran por una descarga eléctrica. Los gases pueden ser vapores de xenon y/o mercurio.
- En las lámparas fluorescentes la emisión se obtiene por la excitación de una sustancia fluorescente depositada en el interior de un cilindro. Generalmente éstas emiten en el visible, pero las que contienen actinio emiten en la región del UV cercano.
- En las incandescentes la emisión se obtiene calentando mediante circulación de corriente filamentos adecuados.

Las lámparas más adecuadas para fotocatalisis son las de arco y las fluorescentes, estas últimas son de baja potencia (de hasta 150 W), y las de arco emiten desde pocos W hasta 60000 W. En las lámparas de arco debido a que aumentan su temperatura durante su funcionamiento, existe la desventaja de la necesidad de un refrigerante (circulación de agua alrededor de ella).

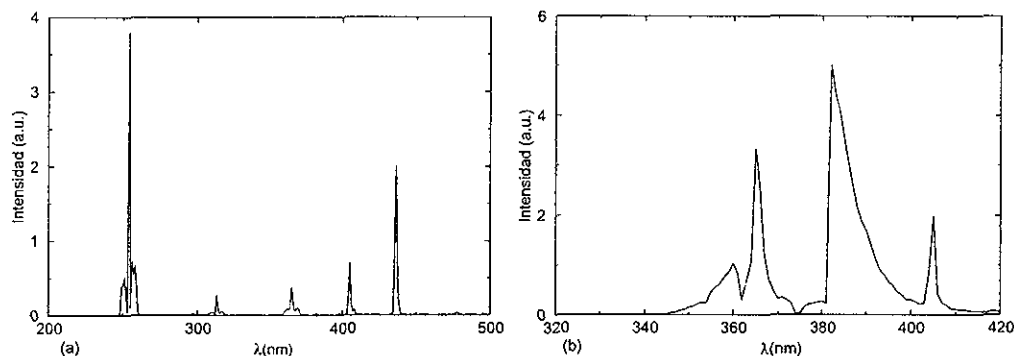


Figura 2.9: Espectros de las lámparas utilizadas en los estudios fotocatalíticos. (a) Lámpara utilizada para generar los pulsos de 0.5 s de luz UV. (b) Lámpara fluorescente de luz negra. Determinados mediante un espectrofotómetro UV-visible Agilent 8453.

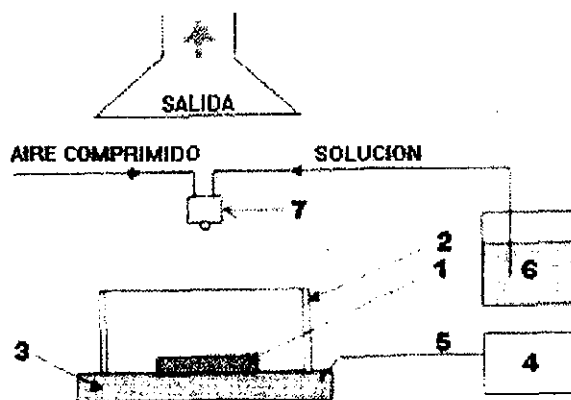
TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

## Capítulo 3

# Procedimiento experimental

### 3.1 Proceso de rocío pirólítico (RP)

Las soluciones se rociaron sobre distintos sustratos que se calientan a través de una placa de aluminio, regulando la temperatura por medio de una termocupla acoplada a un controlador, la cabeza rociadora de vidrio fue fabricada en nuestro laboratorio, se utiliza nitrógeno o aire comprimido como gas acarreador a una presión  $P_G$  controlada por un regulador de presión. Para evitar el enfriamiento del sustrato durante el proceso, se ideó un rociado de  $t_R$  segundos, seguido de una interrupción del mismo por  $t_I$  segundos para que se mantenga constante la temperatura del sustrato ( $T_s$ ) durante el depósito. Todo el sistema se encuentra dentro de una cámara cerrada equipada con un sistema de extracción, cuyo fin es remover los vapores producidos por la reacción pirólítica y obtener un rocío estable.



TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Figura 3.1: Diagrama esquemático del sistema de depósito por rocío pirólítico, (1) sustrato, (2) pantalla de aluminio útil para confinar el rocío y este adquiera uniformidad sobre el sustrato, (3) placa de aluminio, que se calienta a través de una estufa, (4) controlador de temperatura, (5) termocupla, (6) recipiente con solución, (7) boquilla atomizadora de vidrio. [82]

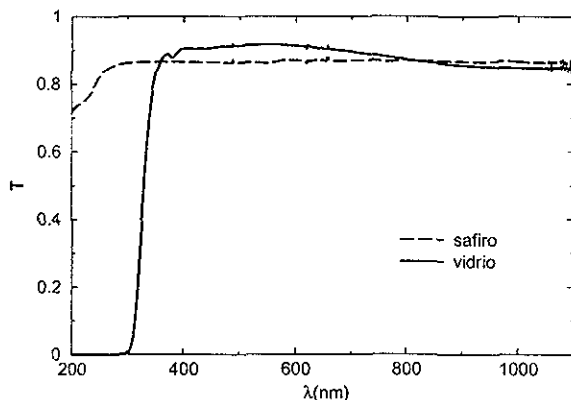
#### 3.1.1 Depósito de óxido de estaño dopado con flúor (FTO)

Para las películas de FTO se utilizó una serie de soluciones con distinto dopaje de flúor. Como material de partida se utilizó  $\text{SnCl}_2$  o  $\text{SnCl}_4$  y se usó como fuente de flúor el  $\text{NH}_4\text{F}$ . Como se desean obtener películas

con buena conductividad, se debe evitar la oxidación completa del metal o favorecer la reducción de este, por ello se agrega un agente reductor tal como el etanol, que se utiliza como solvente. Las soluciones se preparan de la siguiente manera:

1. 10 g de  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  se disuelven en 25 mL de etanol anhidro, a esta solución se le agrega una solución de  $x$  g de  $\text{NH}_4\text{F}$  en 3 ml de agua. Donde  $x$  es la cantidad en gramos de  $\text{NH}_4\text{F}$ ,  $x=0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9$  y 1.1.
2. 10 g de  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  se disuelven en 25 mL de etanol anhidro, a esta solución se le agrega una solución de  $x$  g de  $\text{NH}_4\text{F}$  en 3 ml de agua. Donde  $x$  es la cantidad en gramos de  $\text{NH}_4\text{F}$ ,  $x=0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7$  y 0.9. Al agregar la solución correspondiente de  $\text{NH}_4\text{F}$  a la de  $\text{SnCl}_2$  se forma un precipitado ( $\text{Sn}(\text{OH})_2$ ), para disolverlo, se utilizaron 5 mL de ácido clorhídrico.

Las soluciones preparadas se rociaron en el sistema que se esquematiza en la figura 3.1, con  $T_s=500 \pm 5$  °C,  $P_G=10$  psi, una distancia boquilla-sustrato de 30 cm y un flujo de solución de 0.5 mL/s, con un  $t_R=1$  s y  $t_I=30$  s, los sustratos utilizados fueron: vidrio, silicio y zafiro ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). El silicio se utiliza para hacer un monitoreo óptico del espesor de la película durante el depósito, el vidrio se utiliza para estudios de transmitancia óptica y de resistividad. La película sobre vidrio es útil para distintas aplicaciones, debido a lo económico del sustrato. El zafiro es útil para la obtención de la brecha óptica debido a que sólo absorbe fotones con energías mayores de 6.2 eV, ver figura 3.2. El vidrio no es útil para obtener esta propiedad, ya que absorbe a energías más bajas ( $\sim 4.1$  eV), e interfiere con la brecha óptica del FTO.



TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Figura 3.2: Espectro de transmitancia del zafiro y del vidrio. Determinados mediante un espectrofotometro Agilet 8453.

### 3.1.2 Depósito de óxido de indio dopado con estaño (ITO)

Para las películas de ITO se utilizó una solución 0.36 M de  $\text{InCl}_3$  en una mezcla de etanol:agua con una proporción en peso de 1:1., a 200 mL de la solución se le agregaron 5 mL de HCl concentrado para estabilizar la solución, evitándose así la formación de  $\text{In}(\text{OH})_3$ . A esta solución se le agrega  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  para obtener una proporción de Sn/In de 0.03, que es la concentración óptima de estaño que se reporta en [91, 82] para obtener buenas propiedades ópticas y conductivas.

Las soluciones se rocían en el mismo sistema utilizado para las películas de FTO con  $T_s=520 \pm 5$  °C,  $P_G=15$  psi,  $t_R=1$  s,  $T_I=30$  s, una distancia entre la boquilla y el sustrato de 30 cm y un flujo de solución de 0.6 mL/s. Se utilizaron como sustratos portaobjetos de vidrio de  $2.5 \times 2.5$  cm.

### 3.1.3 Depósito de dióxido de titanio

Se preparó una solución 0.4 M de óxido acetyl acetato de titanio(IV) ( $TiO[C_5H_7O_2]_2$ ) en una solución de HCl en alcohol etílico anhidro (5 mL de HCl concentrado por cada 100 mL de solución), sin la adición de HCl el  $TiO[C_5H_7O_2]_2$  es insoluble en alcohol. Se tomaron 5 y 10 mL de esta solución y se diluyeron a 25 mL con etanol anhidro, para posteriormente ser rociados sobre sustratos de ITO o vidrio de 2.5x2.5 cm, utilizando el sistema presentado en la figura 3.1, a las  $T_s=300, 350, 400$  y  $450\pm 5$  °C,  $P_G=20$  psi, una distancia entre la boquilla y el sustrato de 22 cm, un flujo de solución de 1.7 mL/s, un  $t_R=1$  s y  $t_I=15$  s.

### 3.1.4 Depósito de $TiO_2/SnO_2$ y $TiO_2:Sn$

Se preparó una solución 0.4 M de óxido acetyl acetato de titanio(IV) ( $TiO[C_5H_7O_2]_2$ ) (*SA*) en una solución de HCl en alcohol etílico anhidro (5 mL de HCl concentrado por cada 100 mL de solución). Además, se preparó una solución 0.4 M de  $SnCl_4$  en etanol anhidro (*SB*). Ambas soluciones se mezclaron en las proporciones dadas en la siguiente tabla:

	A	B	C	D	E	F
mL de <i>SA</i>	10	8	6	4	2	0
mL de <i>SB</i>	0	2	4	6	8	10

Tabla 3.1: Soluciones utilizadas para el depósito de  $TiO_2/SnO_2$

Para obtener películas de  $TiO_2$  dopadas con estaño ( $TiO_2:Sn$ ), se utilizó la solución *SA* mezclada con una solución 0.1 M de  $SnCl_4$  (*SC*). en la siguiente proporción:

mL	1	2	3	4
mL de <i>SA</i>	10	10	10	10
mL de <i>SC</i>	2	4	6	8

Tabla 3.2: Soluciones utilizadas para el depósito de  $TiO_2:Sn$

Para depositar las soluciones de las tablas anteriores, primero se diluyeron a 25 mL con etanol anhidro, posteriormente se rociaron sobre sustratos de ITO y vidrio de 2.5x2.5 cm, utilizando el sistema presentado en la figura 3.1, a una  $T_s=400$  °C,  $P_G=20$  psi, un flujo de solución de 1.7 mL/s, un  $t_R=1$  s y  $t_I=15$  s.

## 3.2 Proceso de espurreo

Las películas de  $TiO_2$  se prepararon utilizando el sistema comercial de DC Magnetron Sputtering Hummer XII de Anatech Ltd., en una cámara de vacío de acero inoxidable de 30 L de capacidad, partiendo de un *target* de titanio metálico de 6 cm de diámetro con una pureza de 99.995%, utilizando oxígeno (99.99%) como gas reactivo y argón (99.99%) como gas de espurreo. La distancia entre el *target* y el sustrato fue de 5 cm, para mezclar los gases  $O_2$  y Ar, se utilizó un sistema muy simplificado, mostrado en la figura 3.3, las cantidades de Ar y  $O_2$  se regulan a partir de las presiones de salida de los respectivos tanques, por ejemplo para obtener una mezcla en la cámara de  $O_2:Ar$  1:1, se igualan las presiones de salida de los tanques contenedores.

Antes de la deposición, la cámara se evacúa utilizando una bomba mecánica a  $\sim 9 \times 10^{-3}$  Torr y por medio de una bomba turbo molecular se alcanza una presión de  $\sim 10^{-5}$  Torr. Posteriormente a la cámara se le introduce la mezcla de  $O_2$  y Ar a distintas presiones de trabajo (de 4 a 32 mTorr). Todas las películas se obtuvieron a una potencia de descarga constante (100 W), una diferencia de potencial de -614 V con una corriente de 0.16 A.

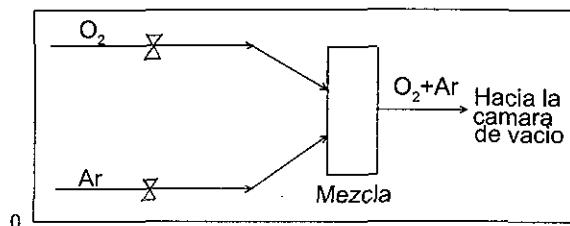


Figura 3.3: Sistema utilizado para realizar la mezcla de  $O_2$  y Ar antes de entrar a la cámara de espurreo.

### 3.3 Técnicas de caracterización

#### 3.3.1 Difracción de rayos X (DRX)

La DRX es una técnica no destructiva utilizada para estudiar materiales cristalinos y policristalinos. En esta técnica se incide un haz de rayos X (RX) monocromáticos sobre una muestra y se detecta la onda dispersada total. Si un haz de RX monocromático incide sobre un átomo, este dispersa la radiación interfiriendo posteriormente de manera constructiva o destructiva con la radiación proveniente de los átomos circundantes. Si se considera un cristal perfecto y un haz monocromático, se originará una dispersión de línea intensa, las condiciones de máxima difracción están descritas por la ley de Bragg que considera la diferencia de trayectoria que recorren dos haces que interfieren constructivamente como  $2d \sin \theta$ , donde  $\theta$  es el ángulo de incidencia,  $d$  es la distancia interplanar,  $\lambda$  es la longitud de onda de los RX y  $n$  es el orden de difracción.

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (3.1)$$

Como las condiciones ideales no se presentan, se deben de considerar los factores que nos alejan de la idealidad para aprovechar los resultados obtenidos. Por ejemplo, cuando se tienen cristales pequeños ( $< 0.1 \mu\text{m}$ ) se da un ensanchamiento de la señal, el ancho del pico  $\Delta$  a la mitad de su máxima intensidad es una medida del tamaño del cristal. Esto es debido a que a una mayor cantidad de planos hacinados contribuye a una interferencia destructiva en planos que no cumplen la ley de Bragg, dando como resultado un pico de Bragg más ancho, como lo describe la función de Scherrer:

$$b = \frac{0.9\lambda}{\Delta \cos \theta} \quad (3.2)$$

Cuando los granos son más grandes que el espesor de la película ( $t$ ), entonces  $b = t$ , cuando son más pequeños se utiliza la ecuación (3.2).

#### 3.3.2 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

Las imágenes obtenidas por este método son útiles para estudiar la morfología superficial y para la estimación del tamaño de grano. Se utiliza un haz de electrones que barre la superficie del material. Los electrones se emiten termoiónicamente o por emisión de campo, estos se aceleran entre el ánodo y el cátodo con un potencial entre 1 y 50 kV, posteriormente se condensan y coliman por medio de lentes magnéticas y aperturas, hasta que inciden en la muestra, posteriormente se forma una imagen mediante la detección de los electrones secundarios emitidos por la muestra. Cuando el haz de electrones interactúa con la muestra, se obtienen electrones secundarios, electrones retrodispersados, RX y fotones, que pueden ser utilizados para obtener una imagen o información cualitativa o cuantitativa del espécimen analizado.



### 3.3.3 Voltamperometría cíclica (VC)

La VC es una técnica electroquímica utilizada para estudiar el comportamiento electroquímico de especies que se difunden hacia la superficie de un electrodo. Además, es posible estudiar fenómenos interfaciales y propiedades en el bulto de materiales depositados sobre un electrodo.

Esta técnica utiliza un potenciostato para variar el potencial de un electrodo de trabajo, el potencial se varía linealmente con respecto al tiempo, comenzando desde un potencial donde no ocurra reacción sobre el electrodo y moviéndose hacia potenciales donde ocurra una reducción o una oxidación en el material que está siendo estudiado, después de llegar a un límite de potencial específico, la dirección del barrido lineal se invierte.

### 3.3.4 Aproximación para la obtención de la brecha óptica

En la región del visible el coeficiente de absorción  $\alpha$  está influenciado por la dispersión de la luz en una superficie rugosa (si se tiene un material transparente la dispersión de la luz es mayor que la absorción), entonces la transmitancia  $T$  se puede calcular por la relación aproximada [85]:

$$T = \frac{(1 - R)^2 e^{-\alpha t}}{1 - R^2 e^{-2\alpha t}} \quad (3.3)$$

donde  $R$  es la reflectancia,  $t$  es el espesor de la película y  $\lambda$  es la longitud de onda.

Sin embargo a longitudes de onda menores, cercanas a la energía de la brecha óptica, las pérdidas por dispersión están dominadas por la absorción fundamental, obteniéndose la siguiente relación:

$$\alpha = t^{-1} \ln \frac{1}{T} \quad (3.4)$$

El coeficiente de absorción por encima del umbral de absorción fundamental sigue una dependencia  $\alpha = (E - E_g)^m$ , el exponente  $m$  es característico de una transición directa ( $m=1/2$ ) o indirecta ( $m=2$ ). Para energías  $h\nu > E_g$  el material absorbe estos fotones, en cambio para  $h\nu < E_g$ ,  $\alpha=0$  y los fotones no son absorbidos.

De acuerdo a resultados teóricos y experimentales [86], en el  $\text{TiO}_2$  se presenta una transición óptica predominantemente indirecta; en el  $\text{SnO}_2$ , FTO e ITO la transición óptica dominante es directa [82, 92].

## 3.4 Caracterización

La estructura cristalina de las películas se caracterizó por medio de un difractómetro de rayos X Bruker AXS D8 Advance, con una fuente de radiación de  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda=0.15405$  nm). La morfología de la superficie fue observada por medio de microscopía electrónica de barrido en un Jeol ABS200, sin ningún tratamiento previo de la muestra. El espesor de las películas se determinó en un perfilómetro  $\alpha$ -Step 100 para las películas de FTO, para las películas de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$  e ITO se utilizó un Sloan Dektak IIA. La transmitancia de las películas se obtuvo en un espectrofotómetro UV-visible Agilent 8453. Las mediciones de resistencia por cuadro se realizaron en un equipo de cuatro puntas modelo FPP-100 de la compañía Veeco Ins. Inc., las cuatro puntas tienen un arreglo lineal, separadas por una distancia de 2 mm. La resistividad de la película se obtiene multiplicando la resistencia por el espesor de la película ( $\rho = R_{\square} \times d$ ).

## 3.5 Medición de la actividad fotocatalítica

Para evaluar la actividad fotocatalítica de las películas de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2:\text{Sn}$  y  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ , se utilizó el mismo procedimiento reportado en [87], que consiste en remover todos los compuestos orgánicos de la

superficie de las películas por medio de la irradiación por 48 h con una lámpara de halógeno. Posteriormente cada muestra se sumerge en una solución acuosa de azul de metileno 1mM ( $C_{16}H_{18}N_3S \cdot Cl \cdot 3H_2O$ ) por una hora, después se secan al aire en un lugar oscuro por 30 min. La superficie del catalizador cubierta con una película de azul de metileno se irradia con pulsos de 0.5 s de luz UV con un intervalo entre pulso y pulso de 30 s, simultáneamente al pulso se obtiene la transmitancia (T) a 550 nm, en un lapso de 15 minutos. Utilizándose el valor de T antes de la irradiación ( $T_0$ ) y la obtenida cada 30 s ( $T_i$ ), se evalúa el cambio de la absorbancia  $\Delta ABS$ , este valor es una medida de la descomposición de azul de metileno, ( $\Delta ABS = \ln[T_0/T_i]$ ).

En este trabajo por las características y por su bajo costo se utilizaron lámparas fluorescentes de luz negra, cuyo espectro se presenta en la figura 2.9.

### 3.6. Medición de las propiedades electrocromáticas

Se utilizó una celda de un solo compartimento con un electrodo de alambre de platino utilizado como cuasireferencia, una malla de platino utilizada como contraelectrodo y la película estudiada es el electrodo de trabajo. La solución utilizada es 1 M de  $LiClO_4$  en propileno carbonato. Para llevar a cabo la voltamperometría cíclica se utilizó un potencióstato/galvanostato marca Gill-AC, paralelamente a la voltamperometría se realizaron estudios de transmitancia óptica en un espectrofotómetro UV-visible Agilent 8453.

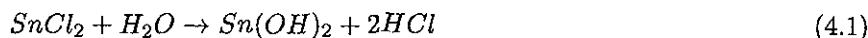
TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

## Capítulo 4

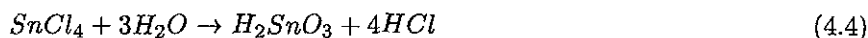
# Resultados y Discusión

### 4.1 Películas de óxido de estaño dopado con flúor

Se prepararon películas de FTO por el método de rocío pirolítico (RP) a partir de una solución de  $\text{SnCl}_2$  y/o  $\text{SnCl}_4$  en alcohol. Este método involucra una reacción de hidrólisis del compuesto dispersado y posteriormente sobre la superficie del sustrato se lleva a cabo una reacción pirolítica, que da lugar a la formación de la película del óxido. Las reacciones se esquematizan como:



y a partir de  $\text{SnCl}_4$ :



Cabe mencionar que las películas resultantes tienen una fuerte adherencia al sustrato. La proporción de  $\text{F}^-$  en la solución se calcula como:  $x = \frac{\text{mol F}^-}{\text{mol Sn}} \approx \frac{[\text{F}^-]}{[\text{Sn}^{n+}]}$ , resultando la siguiente tabla:

g $\text{NH}_4\text{F}$	0.0	0.1	0.3	0.5	0.7	0.9	1.1
$x_{\text{SnCl}_2}$	0	0.06	0.183	0.305	0.427	-	-
$x_{\text{SnCl}_4}$	0	0.095	0.285	0.474	0.663	0.853	1.042

Tabla 4.1: Correspondencia entre la cantidad en gramos de  $\text{NH}_4\text{F}$  y la proporción de flúor en la solución

Cuando se mezcla la solución de 0.9 g de  $\text{NH}_4\text{F}$  en 3 mL de agua con la solución de  $\text{SnCl}_2$ , se forma un precipitado, que es imposible de disolver, incluso agregando gran cantidad de  $\text{HCl}$ .

#### 4.1.1 Propiedades eléctricas

En la figura 4.1 (c) se da una comparación de la resistividad de las películas sobre vidrio, preparadas a partir de los dos precursores, obteniéndose mínimos a proporciones de  $\text{F}^-$  en la solución de 0.305 y 0.47 para  $\text{SnCl}_2$  y  $\text{SnCl}_4$  respectivamente. La mayor resistividad se presenta cuando se utiliza dicloruro como material de partida, esto se debe a que la reacción pirolítica para formar  $\text{SnO}_2$  es incompleta, y en las películas es posible encontrar impurezas tales como  $\text{SnO}$ , hidroxidocloruros y cloruros de estaño [90].

En la figura 4.1 (a) y (b) se presenta la resistividad de las películas en función de la cantidad de flúor en

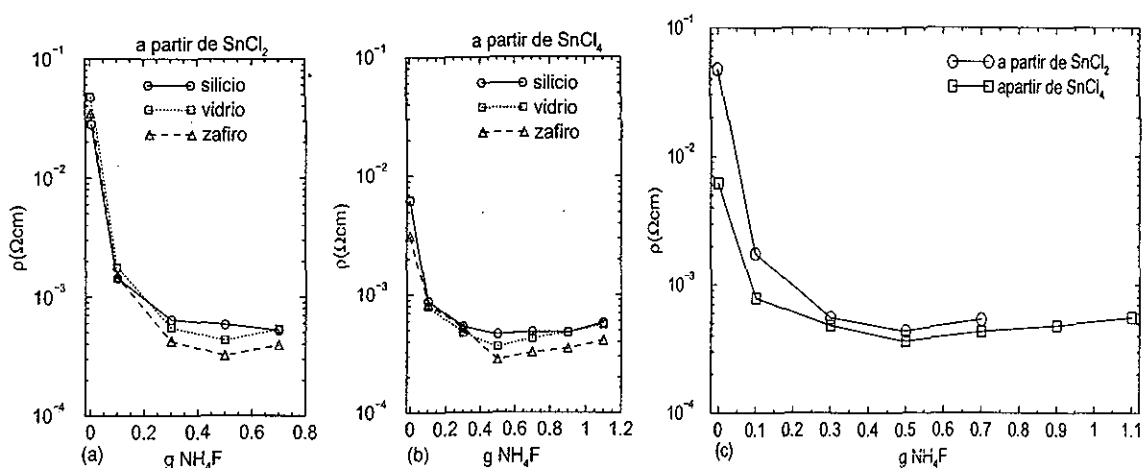


Figura 4.1: Resistividad de las películas de FTO en función de la cantidad de flúor en la solución

la solución para ambos precursores. Se obtiene que las películas de  $\text{SnO}_2$  sin dopar tienen una resistencia alta, pero aún así exhiben conductividad debido a la presencia de vacancias de oxígeno [94]. La introducción de iones flúor a la red del  $\text{SnO}_2$ , provocan una notable reducción de la resistividad. Se observa en ambas gráficas que la resistividad más baja se presenta cuando se deposita sobre zafiro; sobre vidrio la resistividad aumenta, debido a la difusión de iones sodio hacia la película de FTO, esta difusión hace que existan más dispersiones electrón-impureza dando como resultado una menor conductividad. Cuando se utiliza silicio como sustrato no existe difusión de iones hacia el recubrimiento, pero la resistividad del FTO aumenta, debido a que el sustrato también es semiconductor y existe una difusión de electrones hacia el interior del sustrato, esto hace que exista una resistencia aparente mayor que la resistencia del FTO.

El decremento en la resistividad al aumentar el contenido de flúor se debe a los siguientes factores: (a) al decremento en el potencial de las fronteras de grano y (b) al incremento en la densidad de los acarreadores. Se ha reportado [88, 89] que en el mínimo de resistividad ( $\rho$ ) se encuentran máximos en la movilidad ( $\mu$ ) y en la concentración de acarreadores ( $n$ ). Al aumentar el contenido de  $\text{F}^-$  por encima del mínimo de resistividad se encuentra un decremento en  $\mu$  y  $n$  [88, 89], esto puede ser debido a la dispersión de impurezas ionizadas y a la existencia de cambios en la microestructura de la película, tales como la incorporación de  $\text{F}^-$  en nuevos sitios de la red, haciendo que estos sitios no sean activos como dopantes y a un aumento en el potencial de las fronteras de grano.

#### 4.1.2 Propiedades ópticas

Como se puede ver en la figura 4.2, la transmitancia de las películas se afecta al aumentar la concentración de dopante, en la mayor parte de las veces la transmitancia se mejora, a excepción de las muestras con 0.18 y 0.285 de  $\text{F}/\text{Sn}$  a partir de  $\text{SnCl}_2$  y  $\text{SnCl}_4$  respectivamente. Estas concentraciones son justamente las anteriores a los mínimos en la resistividad. Las mediciones de transmitancia se realizaron utilizando al sustrato como referencia.

A las películas sintetizadas sobre zafiro también se le realizaron estudios de transmitancia, para poder determinar la brecha óptica ( $E_g$ ), en la figura 4.2 se presentan los espectros de transmitancia y en la figura 4.3 se presentan los datos procesados para la obtención de  $E_g$  de acuerdo a la ecuación (3.3.4), asumiendo una transición óptica directa.

La brecha óptica se determina cuando  $\alpha = 0$ , es decir cuando los fotones incidentes no se absorben, los valores de  $E_g$  se dan en la siguiente tabla:

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

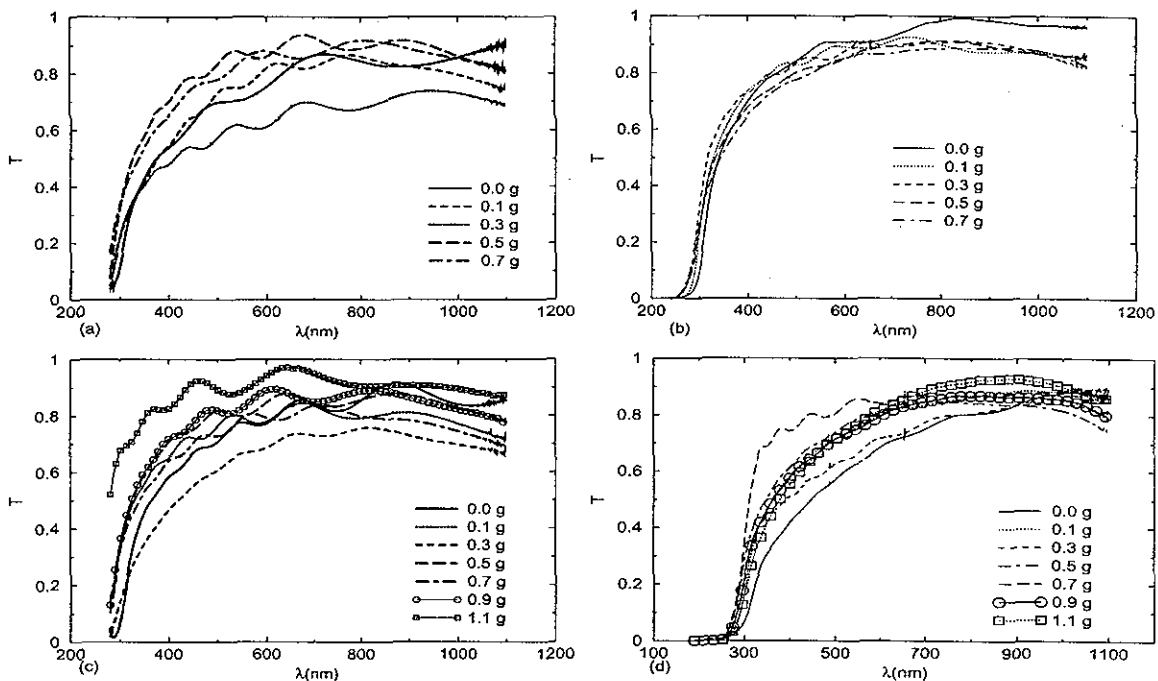


Figura 4.2: Transmitancia de las películas de FTO utilizando como precursor  $\text{SnCl}_2$  (a) sobre vidrio (b) sobre zafiro y a partir de  $\text{SnCl}_4$  (c) sobre vidrio y (d) sobre zafiro.

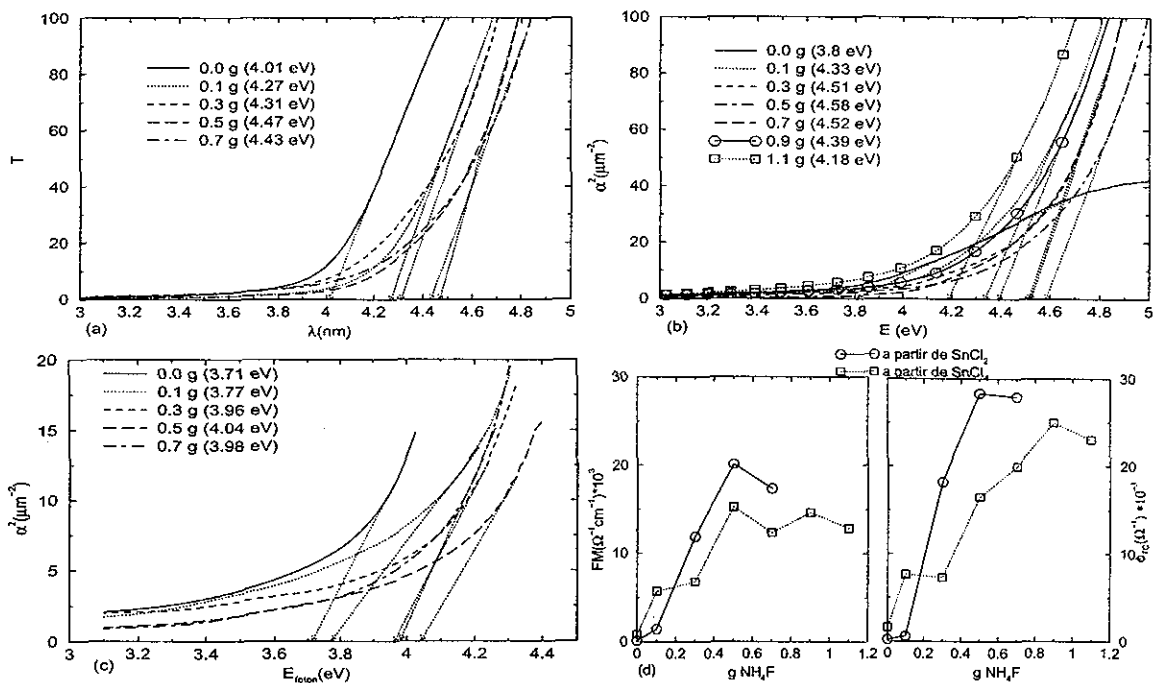


Figura 4.3: (a) y (b)  $\alpha^2=f(E)$  para los depósitos sobre zafiro a partir de  $\text{SnCl}_2$  y  $\text{SnCl}_4$  respectivamente, (c)  $\alpha^2=f(E)$  para FTO sobre vidrio a partir de  $\text{SnCl}_2$ . (d)  $FM$  y  $\phi_{TC}$  a 750 nm en función de la concentración de flúor para FTO sobre vidrio.

Precursor	F/Sn	$E_g$ (eV)	$\Delta E_g$ (eV)	$E_g^v$ (eV)
SnCl <sub>2</sub>	0.0	4.01	-	3.71
	0.06	4.27	0.26	3.77
	0.18	4.31	0.30	3.96
	0.305	4.47	0.46	4.04
	0.427	4.43	0.44	3.99
SnCl <sub>4</sub>	0.0	3.80	-	-
	0.095	4.33	0.53	-
	0.285	4.51	0.71	-
	0.474	4.58	0.78	-
	0.663	4.52	0.72	-
	0.853	4.39	0.59	-
	1.042	4.18	0.38	-

Tabla 4.2: Influencia de la concentración de flúor en la brecha óptica para las películas de FTO sintetizadas por RP, ver notación en el texto.

Donde  $E_g$  es la energía de la brecha óptica,  $\Delta E_g$  es la diferencia de energía entre la brecha del semiconductor intrínseco y la brecha del semiconductor dopado; y  $E_g^v$  es la brecha óptica determinada a partir del espectro de transmitancia de la película depositada sobre vidrio. La energía de la brecha de FTO sobre vidrio no es confiable, debido a que el sustrato afecta en el cálculo de  $E_g$ , porque este absorbe fotones con energías mayores 4 eV. Es por ello que el cambio  $E_g$  a concentraciones de flúor mayores a 6 % no es notable.

En la tabla 4.2 se observa un cambio en la energía de brecha óptica, este cambio es debido al dopaje; la magnitud de esta diferencia está determinada por dos distintos efectos. Primero, si el dopaje es más alto que la densidad crítica de Mott [92], el llenado parcial de la banda de conducción lleva a un bloqueo de los estados más bajos, y así a un ensanchamiento de la brecha óptica, este efecto es conocido como el cambio de Burnstein-Moss  $\Delta_g^{BM}$ . El segundo efecto se promueve debido a la dispersión electrón-impureza, dando como resultado un cambio en la densidad crítica de Mott, y en las bandas de conducción y de valencia. Existe una disminución en la banda prohibida, que es consecuencia de los efectos de muchos cuerpos sobre la banda de conducción y de valencia, este movimiento es contrareestado por el efecto de Burstein-Moss (BM) [92]. Para las películas de FTO sintetizadas a partir de SnCl<sub>2</sub> y SnCl<sub>4</sub> el efecto neto de la cantidad de dopante es incrementar la energía de brecha óptica hasta un máximo (4.47 y 4.52 eV respectivamente) dominando el efecto de BM, y a valores más altos de dopaje se observa un decremento en la energía de brecha óptica debido a los efectos de muchos cuerpos (mayor cantidad de dispersiones electrón-impureza) y a una menor densidad de acarreadores, este resultado está de acuerdo con Burnstein [93], en el cual reporta una relación entre la energía brecha y la densidad de electrones en una muestra de InSb (semiconductor tipo n). Además, se encuentra una muy buena correlación con los resultados reportados en la literatura [88, 89, 90, 95] para películas de FTO. En [92] se reporta una relación entre  $\Delta E_g$  y la densidad de acarreadores, asumiendo un gas de electrones libres:

$$\Delta E_g = E_F - E_c = \frac{\hbar^2}{2m_{vc}^*} (3\pi^2 n)^{2/3} \quad (4.6)$$

donde  $E_c$  es el fondo de la banda de conducción,  $E_F$  es la energía de Fermi,  $n$  es la densidad de acarreadores libres y  $m_{vc}^*$  es la masa reducida del electron en la banda de conducción y de valencia ( $1/m_{vc}^* = 1/m_v^* + 1/m_c^*$ ). En la ecuación anterior se desprecia el papel de la dispersión electrón-electrón y electrón-impureza (bandas no perturbadas). Con el propósito de hacer una descripción más correcta del cambio de  $E_g$  Hamberg y Granqvist [92] propusieron que se deben de incluir las interacciones de dispersión. Los electrones libres causan que se disminuya el borde de la banda de conducción como resultado del intercambio mutuo y de las interacciones Coulombicas, este decremento es acentuado por la dispersión de impurezas atractoras. La banda de valencia se modifica de manera opuesta. Estas

correcciones dan resultados más cercanos al experimento [92].

La mayor energía de brecha óptica se obtuvo cuando la resistividad de las películas es mínima (30.5% y 47.4 % de F) para las películas preparadas a partir de SnCl<sub>2</sub> y SnCl<sub>4</sub> respectivamente, por lo tanto se puede concluir que en estas películas se encuentra un máximo en la densidad de acarreadores.

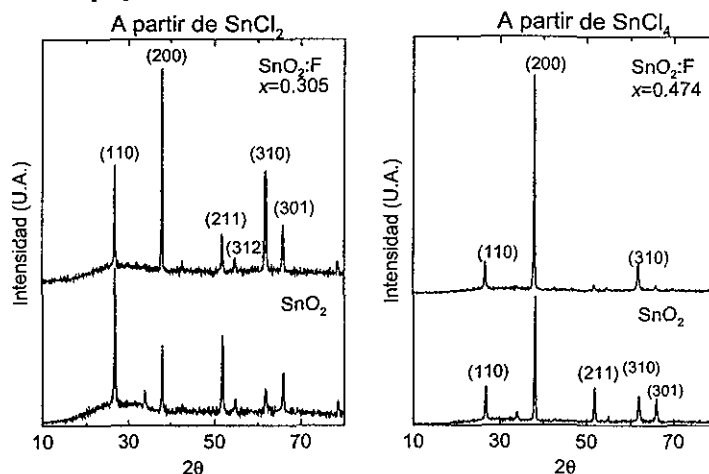
Por medio de la introducción de un término llamado figura de mérito se establece un criterio para definir la calidad óptica y conductora de una película, se define en términos de la transmitancia ( $T$ ) y de la resistividad ( $\rho$ ). Se calcula como [90]:

$$FM = -\frac{1}{\rho \ln T} \quad (4.7)$$

Haccke la define a partir de la siguiente ecuación [96], dándole un mayor peso a la transparencia, para poder evaluar a las películas para su uso en celdas solares o en dispositivos electrocrómicos:

$$\phi_{TC} = \frac{T^{10}}{R_{\square}} \quad (4.8)$$

En ambos casos se toma la  $T$  a 750 nm para realizar los cálculos. Los resultados obtenidos se presentan en la figura 4.3 (d). En ambas definiciones de la figura de mérito se encuentran tendencias muy similares, obteniéndose mayores  $FM$  y  $\phi_{TC}$  para el FTO sintetizado a partir de SnCl<sub>2</sub>, encontrándose el máximo a 30.5% de F<sup>-</sup>. En cambio, para las películas sintetizadas a partir de SnCl<sub>4</sub>, el máximo de  $FM$  y  $\phi_{TC}$  no coincide con el mínimo de resistividad, sino que se obtiene una tendencia creciente en la figura de mérito conforme se aumenta la concentración de F<sup>-</sup>, esto es porque la transmitancia a altas concentraciones de F<sup>-</sup> aumenta en gran medida y la resistividad se modifica ligeramente. Las  $FM$  obtenidas son muy cercanas a las reportadas en [90].



TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Figura 4.4: Patrones de DRX de las películas de FTO sintetizadas a partir de SnCl<sub>2</sub> y SnCl<sub>4</sub> con espesores de 540 nm.

#### 4.1.3 Propiedades estructurales

En la figura 4.4 se muestran los espectros de DRX para las películas de SnO<sub>2</sub> intrínsecas y dopadas, encontrándose para todas las películas una estructura de rutilo tetragonal. Las películas preparadas a partir de SnCl<sub>4</sub> (47.4 % F<sup>-</sup> mínimo en resistividad) presentan un crecimiento preferencial a lo largo de la dirección (200), en cambio las que se sintetizan a partir de SnCl<sub>2</sub> (30.5 % F<sup>-</sup> mínimo en resistividad)

presentan un crecimiento desordenado con orientaciones preferenciales en las direcciones (110), (200) y (310). Esta puede ser una razón del porque las películas preparadas usando  $\text{SnCl}_2$  son más resistivas que las preparadas a partir de  $\text{SnCl}_4$ . Se puede observar que los iones flúor no modifican la red cristalina del  $\text{SnO}_2$ , porque estos son aproximadamente del mismo tamaño que los iones de  $\text{O}^{2-}$ . El  $\text{F}^-$  solo modifica la orientación preferencial; por ejemplo a apartir de  $\text{SnCl}_2$  se observa que el pico de difracción más alto es el (110) cuando no existe  $\text{F}^-$  y cuando se agrega a la red, el pico más alto es el (200). Cuando se utiliza  $\text{SnCl}_4$  como material de partida, al agregar  $\text{F}^-$  a la red cristalina, se disminuyen notablemente los picos que corresponden a los planos (211) y (301), en cambio el pico (200) aumenta de intensidad.

## 4.2 Películas de óxido de indio dopadas con estaño

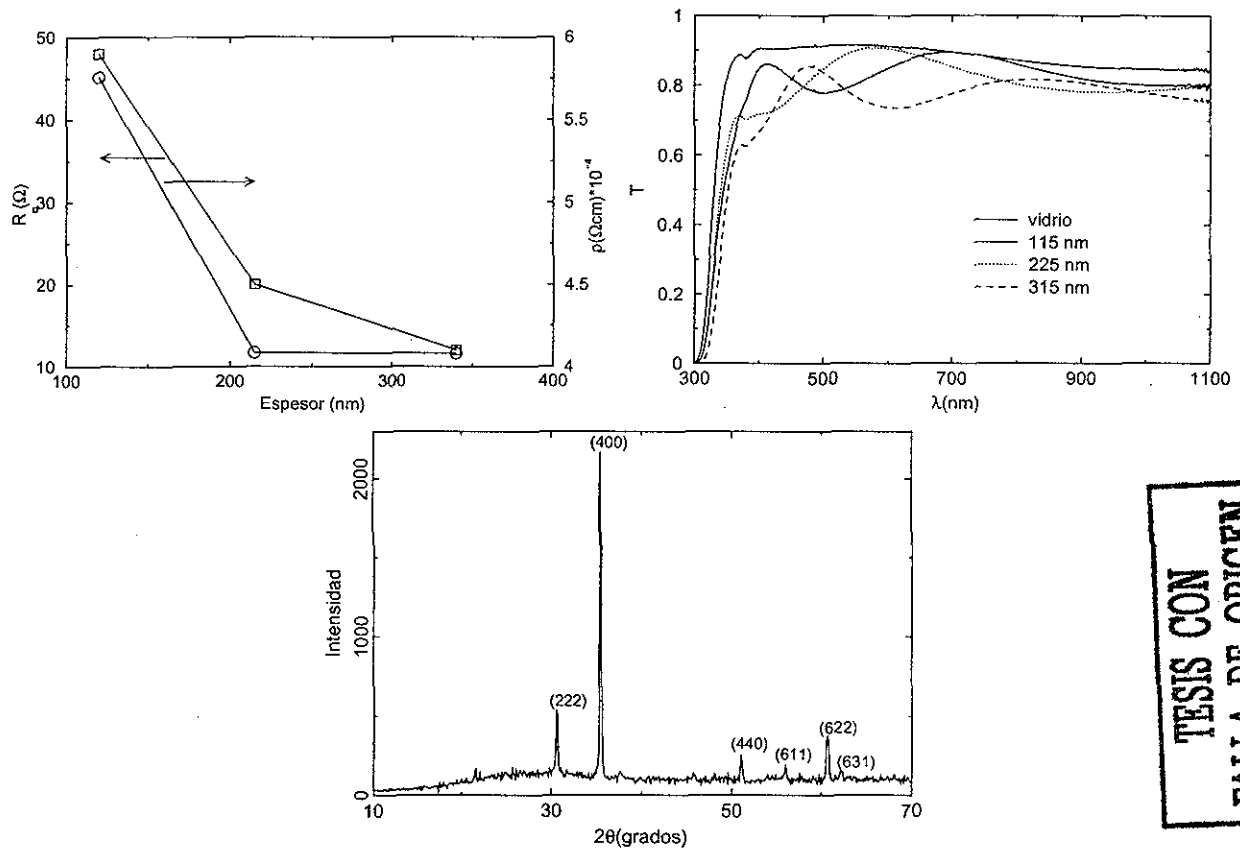


Figura 4.5: (a) Resistencia y resistividad en función del espesor para las películas de ITO (b) Espectros de transmitancia de ITO sobre vidrio, comparados con el sustrato. (c) Espectro de DRX para una película de ITO de 320 nm de espesor.

### 4.2.1 Propiedades eléctricas

Se prepararon películas de ITO con distintos espesores, con el fin de obtener distintas resistencias en los recubrimientos. En la figura 4.5 se presentan las resistencias y las resistividades en función del espesor de la película, en esta gráfica se observa un decremento en la resistencia y en la resistividad al aumentar el espesor, esto es debido a que conforme aumenta el espesor crece el tamaño del cristal, haciendo un recubrimiento más continuo, dando como resultado un aumento en la movilidad de los

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



acarreadores debido a que existen mejores contactos entre cristalitos. Además, se sabe que la movilidad promedio decrece conforme el espesor de la película disminuye, debido a la dispersión que se presenta de los portadores de carga en la superficie, pues hay que recordar que la resistividad  $\rho$ , es:

$$\rho = \frac{1}{e_0 n \mu} \quad (4.9)$$

donde  $e_0$  es la carga del electron,  $n$  es la concentración de los acarreadores y  $\mu$  la movilidad. En las películas de ITO que se prepararon se mantiene un valor aproximadamente constante de  $n$  y el valor de  $\mu$  es el que se varia con el espesor.

#### 4.2.2 Propiedades ópticas

En la figura 4.5 se presentan las transmitancias ( $T$ ) de las películas con distintos espesores, se observa que el espesor afecta levemente la transmitancia de los recubrimientos. Se calculó la figura de mérito definida por Haacke [96]. Obteniéndose valores entre 10 y  $40 \times 10^{-3}$ , con valores máximos a mayores espesores. En la referencia [100] Dawar et.al., recolectaron datos de películas de ITO depositadas por distintos métodos. Los valores recolectados de  $\phi_{TC}$  varían entre  $8.7-69.7 \times 10^{-3} \Omega^{-1}$ . Por lo tanto a través de  $\phi_{TC}$  se puede decir que las películas obtenidas por RP cumplen con los requerimientos tecnológicos.

#### 4.2.3 Propiedades estructurales

En cuanto a las propiedades estructurales, se encontró que las películas crecen en la orientación preferencial (400) en una estructura cúbica centrada en el cuerpo, al igual que las sintetizadas por el mismo método en [82]. A partir de la ecuación de Scherrer (3.2) se calculó el tamaño de grano promedio encontrándose un valor de 40 nm.

### 4.3 Películas de $\text{TiO}_2$ sintetizadas por RP

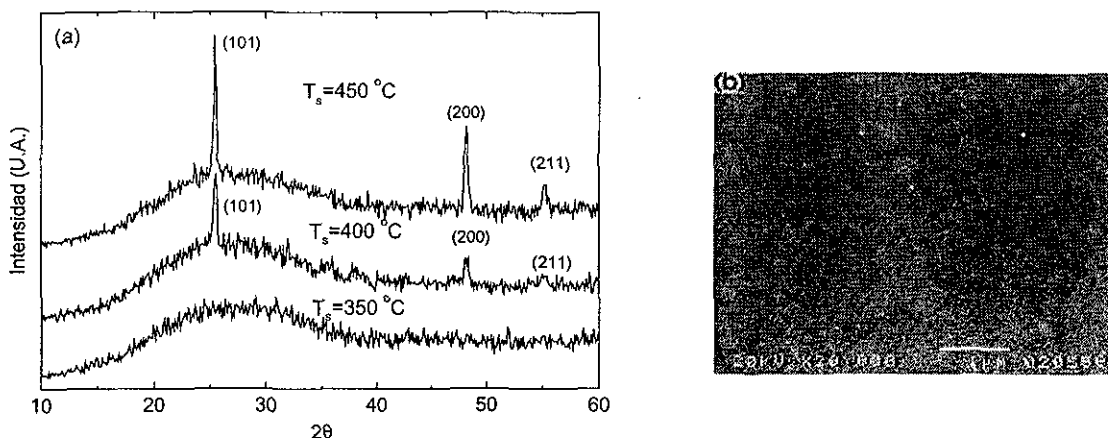


Figura 4.6: (a) Patrones de DRX de las películas de  $\text{TiO}_2$  sobre vidrio. (b) MEB de  $\text{TiO}_2/\text{ITO}$  a  $T_s=400$  °C

La velocidad de rociado y la temperatura del sustrato son los parámetros más críticos para que un recubrimiento presente una buena adherencia<sup>1</sup> y uniformidad, por ejemplo a velocidades mayores de 1 mL/s, el sustrato se enfría demasiado, y por lo tanto se requiere un tiempo de rociado ( $t_R$ ) menor

<sup>1</sup>Para obtener este parámetro se utilizó un método cualitativo y simple, que consiste en frotar fuertemente la superficie recubierta con un papel, si la película se desprende, esta presenta una pobre adherencia.

que cuando se emplean velocidades menores. A una velocidad alta se crean puntos fríos, por lo tanto no se lleva a cabo la reacción pirolítica completamente, causando una adherencia pobre y una calidad óptica baja. Otro de los parámetros importantes es el tiempo de interrupción del rociado ( $t_I$ ), que es el tiempo que tarda en recuperarse la  $T_s$  a una  $T$  deseada. Por ejemplo, si  $t_I$  es bajo, la temperatura de la superficie del sustrato no es la misma que la temperatura que marca el indicador, debido a que el vidrio es un mal conductor térmico, y por lo tanto el depósito no se lleva a cabo a la temperatura indicada. Por lo contrario si  $t_I$  es muy largo, entonces la película adquiere otras características morfológicas o estructurales que pueden ser indeseables para los usos a los que este destinado el recubrimiento.

Las películas de  $\text{TiO}_2$  se depositaron a una  $T_s=250\text{-}450$  °C, los depósitos realizados a  $T_s \leq 350$  °C fueron amorfas y presentaron una pobre adherencia, las películas preparadas a  $T_s \geq 400$  °C fueron policristalinas, presentando excelente adherencia en una fase anatasa orientada en el plano (101) ver figura 4.6 (a).

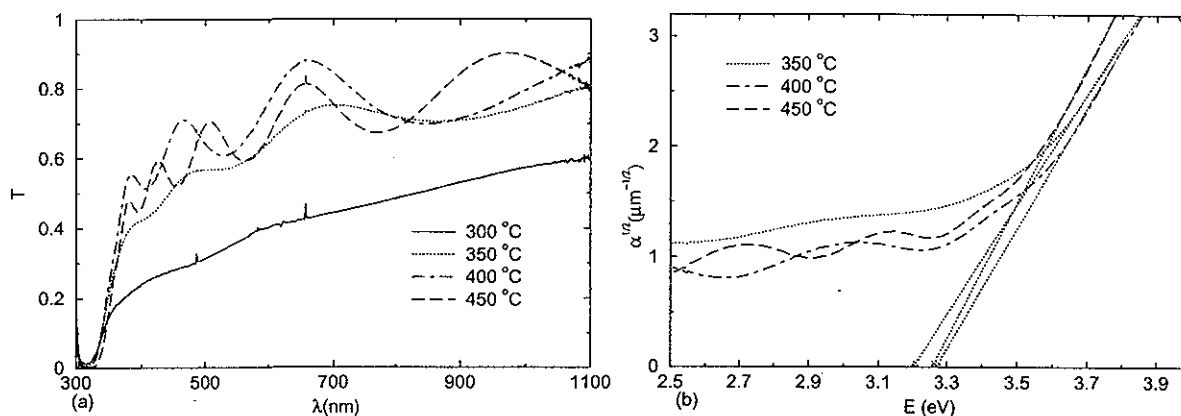


Figura 4.7: (a) Espectros de transmitancia de las películas de  $\text{TiO}_2$ . (b)  $\alpha^{(1/2)}=f(E)$  para obtener la brecha óptica.

Los espectros de transmitancia de UV-visible 4.7 (a) indican que las películas son transparentes en el intervalo de 400 a 1100 nm, los datos procesados de acuerdo a la ecuación (3.4), para obtener el coeficiente de absorción se grafican en función de la energía del foton incidente, asumiendo una transición indirecta, se obtiene el brecha óptica a partir de la gráfica 4.7 (b).

$T_s$ (°C)	Espesor (nm)	$E_g$ (eV)
300	-	-
350	450	3.20
400	520	3.25
450	530	3.26

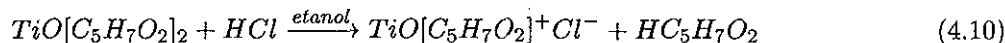
TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Tabla 4.3: Dependencia de  $E_g$  con respecto a la temperatura del sustrato para películas de  $\text{TiO}_2$  sintetizadas por RP.

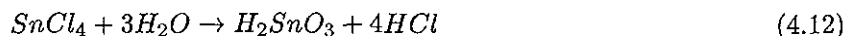
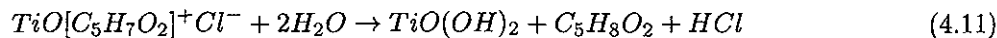
En la tabla anterior se observa que las películas crecen más rápido a mayor temperatura, a bajas temperaturas la brecha óptica es menor, a las temperaturas de 400-450 °C las diferencias entre el espesor y  $E_g$  son mínimas, los valores de  $E_g$  encontrados son muy cercanos a los encontrados para películas de anatasa sintetizadas por espureo (3.20 eV) [85]. Las micrografías determinadas por MEB (fig. 4.6 (b)) para las películas de  $\text{TiO}_2$  depositadas sobre ITO, muestran una superficie porosa. Este tipo de superficie es la más adecuada para realizar la inserción/extracción de iones litio en un electrodo, hay que recordar que este tipo de reacciones son útiles para efectos electrocrómicos o para pilas de litio.

#### 4.4 Películas de TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> sintetizadas por RP

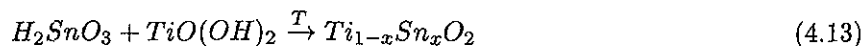
Estas películas se sintetizaron a partir de  $TiO[C_5H_7O_2]_2$  y  $SnCl_4$  en etanol anhidro y HCl, como el precursor de titanio es insoluble en etanol, se promueve la formación de un ion al agregar el HCl:



Como el método de RP involucra una reacción de hidrólisis en la dispersión, las reacciones se esquematizan como:



La reacción pirolítica se esquematiza como:



Para sintetizar óxidos de titanio y estaño a partir de los precursores ya citados, se encontraron las condiciones óptimas para obtener una buena adherencia y calidad óptica, los depósitos se realizaron a una  $T_s=450$  °C. La cantidad de estaño en la solución se calcula como,  $\chi_{Sn} = \frac{[Sn^{4+}]}{[Sn^{4+}] + [Ti^{4+}]}$ . Así es que se rociaron soluciones con los siguientes contenidos de estaño en la solución,  $\chi_{Sn}=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$ .

A  $\chi_{Sn}=0$  la película presenta solo la fase anatasa con orientaciones preferenciales en (101) y (200), a  $\chi_{Sn}=0.2$  se encuentra la fase anatasa, pero con solo una orientación preferencial (101) mostrándose un pico menos intenso y desplazado a 0.2 grados menos que a  $\chi_{Sn}=0$ , este desplazamiento se debe a una distorsión de la red, debido al alto contenido de estaño. Las películas preparadas con  $\chi_{Sn}=0.4$  y 0.6 son amorfas, a partir de los patrones de DRX se encuentra que no presentan cristalinidad, esto es debido a la fuerte distorsión de las redes cristalinas de la anatasa (TiO<sub>2</sub>) y la de tipo rutilo del SnO<sub>2</sub>. A  $\chi_{Sn}=0.8$  se encuentra la fase tipo rutilo del SnO<sub>2</sub> con caras más expuestas en la dirección (110), (200) y (211), mostrando un corrimiento a ángulos  $2\theta$  más altos en los tres picos, debido a la fuerte distorsión de la red tipo rutilo, debido a que los iones de Ti<sup>4+</sup> son más pequeños que los iones Sn<sup>4+</sup> [17]. A  $\chi_{Sn}=1$ , se encuentra estructura tipo rutilo (SnO<sub>2</sub>) con las orientaciones preferenciales en (200), (110) y (211).

Las películas con  $\chi_{Sn}=0$  a 0.6 presentan una alta resistividad (del orden de 1000 MΩ). A  $\chi_{Sn}=0.8$ , se presenta una resistencia del orden de 200 kΩ, la película de SnO<sub>2</sub> presenta una resistencia notablemente más baja (105 Ω). Se debe destacar que el contenido de estaño en la solución no es el mismo que el encontrado en la película, debido a que la energía necesaria para llevar a cabo la reacción pirolítica no es la misma para la formación de los dos óxidos. Para determinar el contenido de Sn en la película, se obtuvieron datos cuantitativos por MEB, a partir de los RX característicos de Sn y Ti, obteniéndose la gráfica de la fig. 4.8 (b).

A partir de MEB se encontró que la superficie de TiO<sub>2</sub> sobre vidrio presenta discontinuidades con granos poco definidos, en cambio cuando se le aumenta el contenido de Sn  $\chi_{Sn}=0.2$ , la superficie presenta una estructura porosa con agregados de alrededor de 100 nm. A  $\chi_{Sn}=0.4$  y 0.6 se observa una superficie continua (posiblemente una matriz amorfa) con agregados de 200 nm sobre su superficie (posiblemente granos cristalinos) que no pueden ser observados por DRX. Para las películas con  $\chi_{Sn}=0.0-1.0$  se obtuvieron altas transmitancias entre 60 y 100 % en el intervalo de 400 a 1100 nm, a partir de la transmitancia, se obtiene el coeficiente de absorción ( $\alpha$ ), de acuerdo con la ecuación (3.4), para el TiO<sub>2</sub> se sabe que domina una transición óptica indirecta y para el SnO<sub>2</sub> domina una transición directa. Para el sistema SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> se grafican para una transición óptica directa (figura 4.10 (c))  $\alpha^2=f(E)$  y para la indirecta (figura 4.10 (d))  $\alpha^{1/2}=f(E)$ .

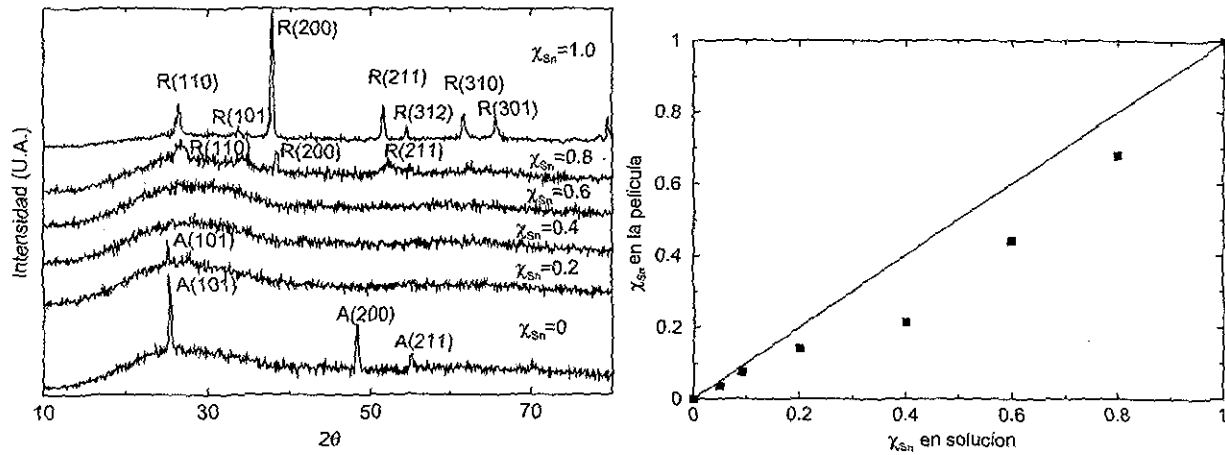


Figura 4.8: (a) Patrones de DRX de las películas de  $TiO_2/SnO_2$  sobre vidrio. (b) Contenido de Sn en la solución en función del contenido de Sn en la película.

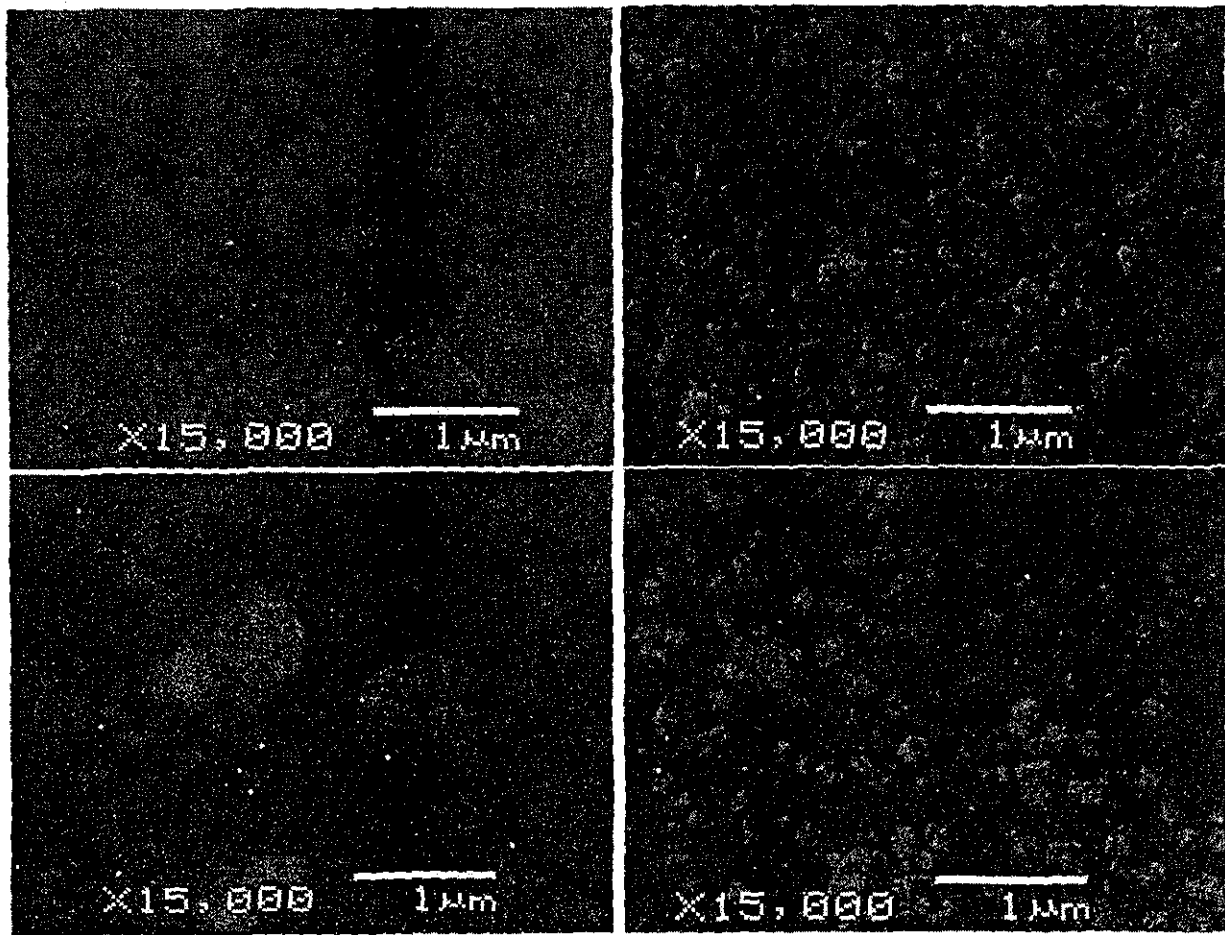


Figura 4.9: MEB de las películas de  $TiO_2/SnO_2$  (a)  $\chi_{Sn}=0.0$ , (b)  $\chi_{Sn}=0.2$ , (c)  $\chi_{Sn}=0.4$ , (d)  $\chi_{Sn}=0.6$ .

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

$\chi_{Sn}$	Espesor (nm)	$E_g^d$ (eV)	$E_g^i$ (eV)
0	560	3.58	3.26
0.2	550	3.51	3.14
0.4	520	3.61	2.98
0.6	530	3.58	2.86
0.8	540	3.63	2.82
1.0	555	3.75	3.02

Tabla 4.4: Valores de energía de la transición óptica indirecta  $E_g^i$  y de la transición óptica directa  $E_g^d$ , para las películas de  $TiO_2/SnO_2$ .

Para la película de  $TiO_2$  se sabe que domina una transición indirecta, por lo tanto el valor más acertado es cuando se grafica  $\alpha^{1/2} = f(E)$ ,  $E_g^i=3.26$  eV es muy cercano al obtenido para la misma fase en [85, 84] para películas sintetizadas por espurreo. Para  $\chi_{Sn}=0.2$  baja la brecha de energía debido al cambio en la estructura electrónica, Para  $\chi_{Sn}=0.4-0.6$  suceden efectos más complicados, debido a que la muestra es amorfa y el contenido de  $SnO_2$  en las películas es alto, para estas películas es difícil asociar el carácter de la transición. Se sabe que el  $SnO_2$  presenta una transición directa, de acuerdo con [94, 95] para las películas de  $SnO_2$  sintetizadas por RP se reporta un valor de  $E_g=3.65-3.85$  eV, que es cercano al valor encontrado en este trabajo (3.75 eV).

#### 4.5 Películas de $TiO_2:Sn$ sintetizadas por RP

Las películas de  $TiO_2$  se doparon con distintas cantidades de Sn,  $\chi_{Sn}=0.05, 0.09, 0.13, 0.17, 0.20$ . En todos los casos se obtuvieron películas policristalinas presentando la fase anatasa con la orientación preferencial en (101), solo a  $\chi_{Sn} = 0.9$  se presentó un pico que corresponde al plano (200) de anatasa. Los cálculos del tamaño de grano (TG) se realizaron a partir de la ecuación (3.2) tomando el ángulo de difracción del plano (101). Además, se determinaron las distancias interplanares  $d_{101}$ , para observar qué tanto se modifica este parámetro al variar el contenido de estaño en la red de anatasa. Tomando en cuenta que  $d_{101} = 3.52$  Å para una muestra de anatasa [97]. La película de  $TiO_2$  sintetizada en las mismas condiciones, presenta una  $d_{101}=3.504$  Å. Al agregar iones Sn(IV) a la película,  $d_{101}$  aumenta, debido a que los iones Sn(IV) son más grandes que los iones Ti(IV). Cabe mencionar que cuando  $\chi_{Sn}=0.05-0.13$ , la distancia interplanar  $d_{101}$  es más cercana a la reportada en la literatura, en cambio para la película sin Sn que se  $d_{101}$  es menor que la reportada. Se encontró, que  $d_{101}$  aumenta a 3.531 Å cuando el contenido de estaño en la solución es de 0.17 y 0.20.

Los espectros de transmitancia de UV-visible (figura 4.12 (a)) indican que las películas son transparentes en el intervalo de 400 a 1100 nm, los datos se procesan de acuerdo a la ecuación (3.4), para obtener el coeficiente de absorción ( $\alpha$ ), graficando  $\alpha^{1/2}$  en función de la energía del fotón incidente, se obtiene la brecha óptica a partir de la gráfica 4.12 (b) cuando  $\alpha=0$ .

$\chi_{Sn}$	Espesor (nm)	$E_g^i$ (eV)	TG (nm)	$d_{101}$ Å
0.05	290	3.25	35	3.517
0.09	290	3.11	18	3.517
0.13	285	2.99	29	3.517
0.17	295	2.99	32	3.531
0.20	290	3.14	25	3.531

Tabla 4.5: Energías de brecha óptica  $E_g^i$ , tamaño de grano (TG) y distancias interplanares ( $d_{101}$ ) para las películas de  $TiO_2:Sn$  con distintas cantidades de Sn.

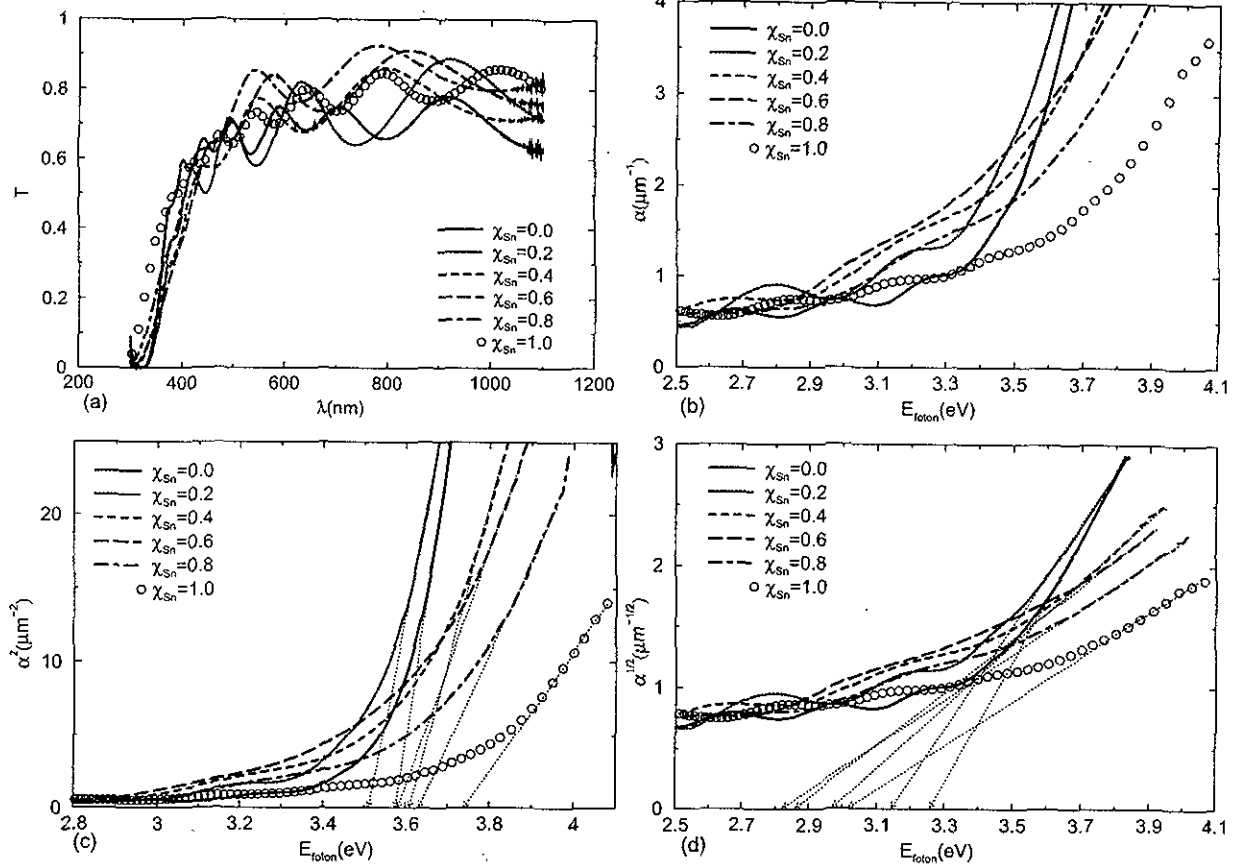
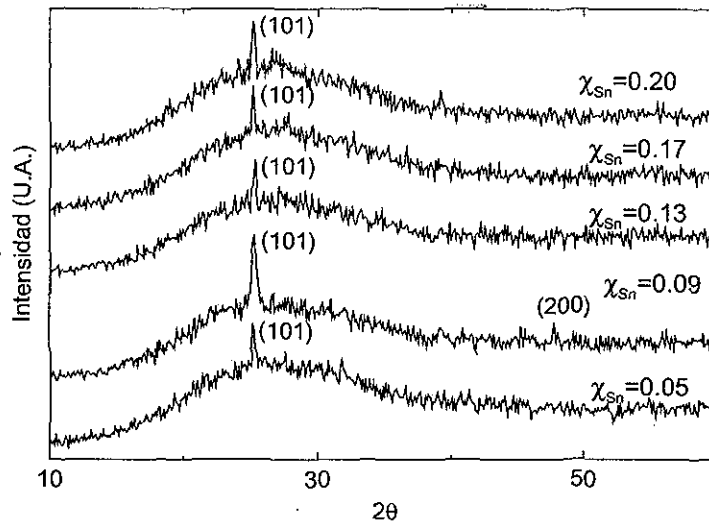


Figura 4.10: (a) Espectros de transmitancia de las películas de  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ , (b)  $\alpha = f(E)$ , (c)  $\alpha^2 = f(E)$ , (d)  $\alpha^{1/2} = f(E)$  para las mismas películas.



TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Figura 4.11: Patrones de DRX de las Películas de  $\text{TiO}_2:\text{Sn}$

Las micrografías determinadas por MEB para las películas de  $\text{TiO}_2:\text{Sn}$  muestran una superficie más porosa que las de  $\text{TiO}_2$ . Por lo tanto, es posible que las películas de  $\text{TiO}_2:\text{Sn}$  presenten mayor actividad fotocatalítica que las de  $\text{TiO}_2$ .

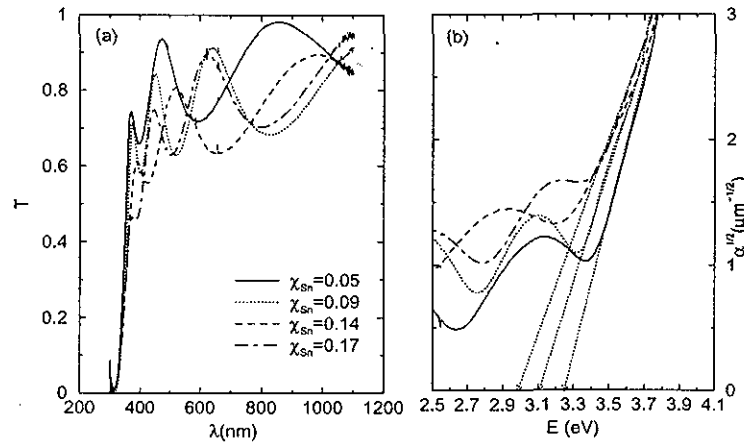


Figura 4.12: (a) Espectro de transmitancia de las películas de  $\text{TiO}_2:\text{Sn}$  (b)  $\alpha^{1/2} = f(E)$  para las mismas películas.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

#### 4.6 Películas de $\text{TiO}_2$ sintetizadas por espurreo

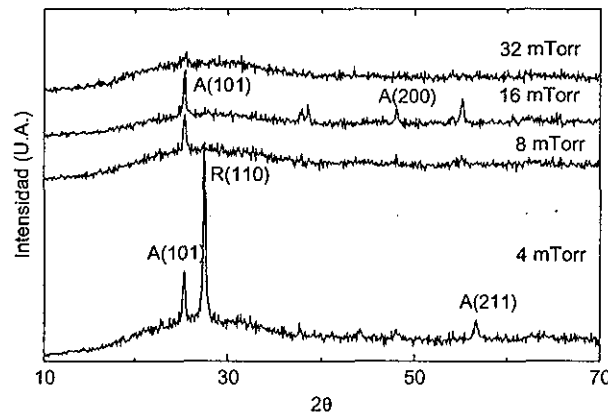
Para los depósitos donde se utilizaron concentraciones de 30 a 40% de oxígeno se obtuvieron resultados muy similares, el proceso se lleva a cabo en la transición de espurreo metálico a espurreo reactivo, se obtienen altas velocidades de depósito (16 nm/min), estas películas no son aptas para los estudios aplicativos de este trabajo, por ello no se hizo un análisis extenso. No se hicieron estudios de difracción de rayos X, pero se piensa que el depósito es una película sub-oxidada de titanio ( $\text{Ti}_2\text{O}$ ) como se obtuvo en [83], estas películas no son transparentes, presentan conductividad y tienen una coloración azul metálica, debido a la presencia de  $\text{Ti}^+$  [ $\text{Ar}4s^23d^3$ ]. Además, se realizaron depósitos de titanio metálico (100% Ar) obteniéndose películas conductoras de color gris, a altas velocidades de espurreo. No se decidió hacer tratamientos térmicos porque la difusión de oxígeno en la fase metálica es muy lenta (a  $T < 650$  °C), por ejemplo a 600 °C por 11 h todavía se encuentra una película suboxidada ( $\text{Ti}_2\text{O}$ ) [83]. Esto implica un enorme gasto de energía, lo cual no es recomendable si se desea aplicar este tipo de recubrimientos a gran escala. A temperaturas más altas la difusión es más rápida, pero existe el inconveniente de que solo se presenta la fase rutilo [83].

A concentraciones de 60 a 70% de  $\text{O}_2$  en la cámara de espurreo se obtuvieron velocidades de crecimiento de las películas muy bajas y en algunas ocasiones (a presiones arriba de 8 mTorr) no se obtienen depósitos, esto es debido a que existe una oxidación del *target* durante el proceso, formándose una capa de  $\text{TiO}_2$  en su superficie, como el  $\text{TiO}_2$  es un dieléctrico, se acumula carga en la superficie del *target*, provocando que se disminuya o se anule la expulsión de partículas de este. En estas condiciones, se promueve la generación de un arco eléctrico que es muy peligroso para la fuente de poder DC.

La concentración óptima de  $\text{O}_2$  para las aplicaciones de este trabajo fue de 50%, utilizándose presiones de trabajo de 4, 8, 16 y 32 mTorr; en el régimen de espurreo reactivo las velocidades de espurreo son notablemente más bajas, obteniéndose una velocidad de 2.8 nm/min, esta es una velocidad comparable con la reportada en [87, 85, 84], excepto para la presión de trabajo de 32 mTorr, que es menor (1.8 nm/min), esto sucede porque existen más dispersiones entre las partículas espurreadas con las particu-

las del gas reactivo y de espurreo, provocando que menos cantidad de partículas se depositen sobre el sustrato. Se realizó un análisis exhaustivo para los depósitos realizados a estas condiciones, debido a que se obtuvieron películas con resistencias altas (del orden de  $M\Omega$ ) y transparentes en el visible (de 65-95% de transmitancia), características deseables para aplicaciones en fotocatalisis, electrocromismo y fotocromismo. Las películas estequiométricas se obtuvieron sin la necesidad de tratarlas térmicamente, esto implica un gran ahorro de energía.

#### 4.6.1 Propiedades morfológicas y estructurales



TESIS CON FALLA DE ORIGEN

Figura 4.13: Patrones de DRX de películas de TiO<sub>2</sub> preparadas por espurreo de 280 nm de espesor sobre vidrio, preparadas a distintas presiones con 50% de O<sub>2</sub>.

Se sabe que la temperatura del sustrato, la presión parcial de oxígeno y la presión total son los parámetros determinantes para que las películas sintetizadas exhiban una u otra fase cristalina [87], o presenten una morfología determinada [27]. Las películas obtenidas presentan las fases rutilo y anatasa, dominando la fase rutilo a bajas presiones y presentándose solo la fase anatasa a más altas presiones.

Se encontró que a una presión de 4 mTorr la estructura es una mezcla de anatasa y rutilo, esto se debe a que existe poca dispersión, dando como resultado que las partículas que arriban al sustrato lleguen con más energía que a presiones más altas, haciendo que la temperatura del sustrato se eleve, provocando mayor movilidad de las partículas adheridas, produciéndose una película más densa. Además, se sabe, que la anatasa es una fase menos estable termodinámicamente, entonces se lleva a cabo un equilibrio anatasa-rutilo, llegándose a presentar más proporción de rutilo. El plano más expuesto en el rutilo es el R(110) y en la anatasa es el (101). Cuando se presentan dos fases en una película, es posible determinar el porcentaje en peso, para calcular el porcentaje de anatasa ( $W_A$ ) se utiliza la ecuación [85]:

$$W_A = \frac{1}{1 + 1.265 I_R / I_A} \quad (4.14)$$

donde  $I_A$  e  $I_R$  denotan las intensidades más altas en el espectro de DRX de anatasa y rutilo, respectivamente. De acuerdo a la anterior ecuación se obtuvo un  $W_A=0.25$ , es decir se encuentra mayor cantidad de rutilo en la película.

A las presiones de trabajo 8, 16 mTorr, se encontró que la anatasa exhibe una orientación preferencial en el plano A(101). Para calcular el tamaño de partícula se utilizó el plano más expuesto A(101) y R(110), utilizando la ecuación de Scherrer (3.2). Se encontró que el tamaño de partícula para todas las muestras es del orden de 30 nm. La morfología de las películas se obtuvieron mediante *MEB* figura



4.14, observándose a 4 mTorr una superficie densa con partículas muy finas, y a más altas presiones se observa una superficie más rugosa y porosa, presentándose mayor densidad de huecos a 16 y 32 mTorr. A 32 mTorr se obtuvo una película amorfa (ver fig. 4.13).

### Efectos del sustrato

Se realizaron depósitos en diferentes sustratos (vidrio, ITO y FTO) a las presiones de 4, 8 y 16 mTorr, esto se hizo con fines aplicativos y para observar los efectos que ejerce el sustrato sobre la estructura y morfología de la película. En la fig. 4.16 se observa que el sustrato no afecta la orientación preferencial de la anatasa. El tamaño de grano se modifica levemente (26 nm para vidrio e ITO y para FTO 30 nm). Como las películas están destinadas para aplicaciones electrocrómicas, se escogieron recubrimientos de ITO y FTO con la mayor  $\phi_{TC}$ .

En la fig. 4.15 se presentan las micrografías obtenidas por MEB de películas de  $\text{TiO}_2$  de 90 nm de espesor, se observa que sobre vidrio las películas presentan todavía una superficie densa. En cambio las películas depositadas sobre FTO presentan una morfología más rugosa, presentándose a 16 mTorr mayor densidad de huecos. Al comparar las películas sobre vidrio sintetizadas a 8 y 16 mTorr con diferentes espesores, se observa que a 90 nm todavía no se presenta morfología en su superficie, y los recubrimientos siguen la morfología plana del vidrio, en cambio a 280 nm (fig. 4.14), la superficie es más rugosa, presentándose un crecimiento columnar como el encontrado por distintos autores a presiones comparables [76, 87].

La morfología de las películas de 280 nm de espesor preparadas por esta técnica, están de acuerdo con el modelo de zonas estructurales propuesto por Thornton o con el modelo de Grovenor (1984), en ambos modelos se presenta un diagrama de zonas como una función del cociente  $T_s/T_m$ , a bajas  $T_s/T_m$  se encuentra una morfología dominada por el sombreado, que se caracteriza por contener pequeños granos de 5-20 nm de diámetro, como las obtenidas aquí a presiones de 8 y 16 mTorr. Pero la  $T_s$  y la presión no son los únicos parámetros que determinan la morfología de la película, sino también el espesor de la misma y los efectos morfológicos del sustrato.

En este trabajo se ha realizado un estudio morfológico y estructural de los recubrimientos de  $\text{TiO}_2$  sintetizadas por espurreo con magnetrón, a distintas presiones de trabajo y a distintas concentraciones de  $\text{O}_2$  en la cámara, encontrándose cierta problemática en los depósitos donde la presión de oxígeno y argón no son iguales, esto entra en contradicción con los resultados obtenidos por distintos autores [46, 87]. Esto es debido al uso del sistema simplificado de mezcla de gases; para tener un mayor control de la mezcla se debe de realizar ésta con controladores de flujo másico. Además, si se desean obtener películas no estequiométricas ( $\text{TiO}_{2-x}$ ) se debe de adaptar a la cámara un controlador de emisión de plasma acoplado con una electroválvula que abra y cierre a cierto momento el flujo de oxígeno, evitando así la oxidación del *target*, manteniendo en todo el tiempo de depósito un velocidad de espurreo constante y un material con el parámetro  $x$  bien definido.

### 4.6.2 Propiedades ópticas

Las películas obtenidas presentan una alta transmitancia (entre 0.6 y 1) tomando como referencia vidrio, para películas depositadas sobre vidrio y FTO. A partir de los espectros de transmitancia, se obtienen las gráficas de  $\alpha^{1/2}=f(E)$ , asumiendo una transición óptica indirecta.

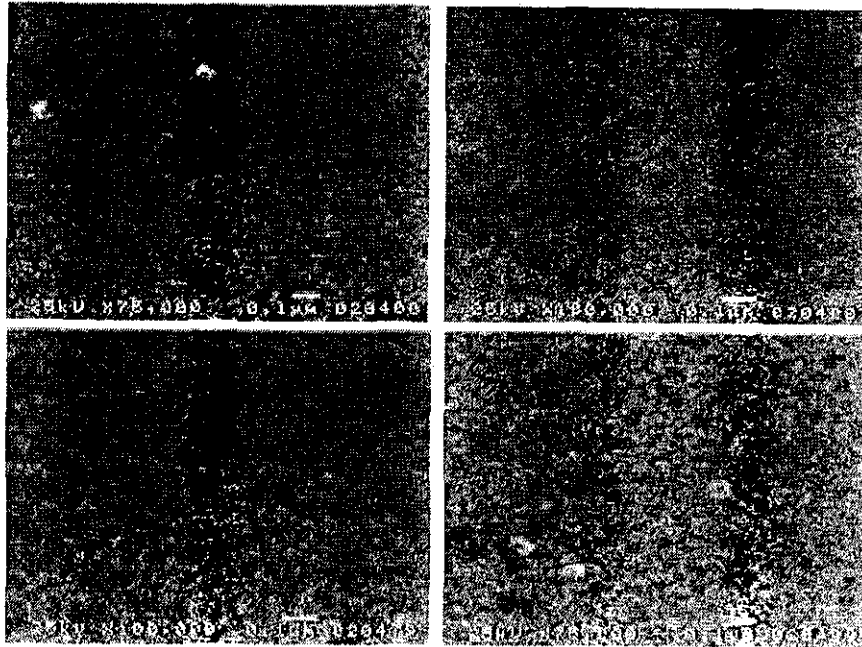


Figura 4.14: MEB de las películas de  $\text{TiO}_2$  por espurreo de 280 nm de espesor preparadas a distintas presiones con 50% de  $\text{O}_2$  usando como sustrato vidrio. (a) 4 mTorr, (b) 8 mTorr, (c) 16 mTorr y (d) 32 mTorr.

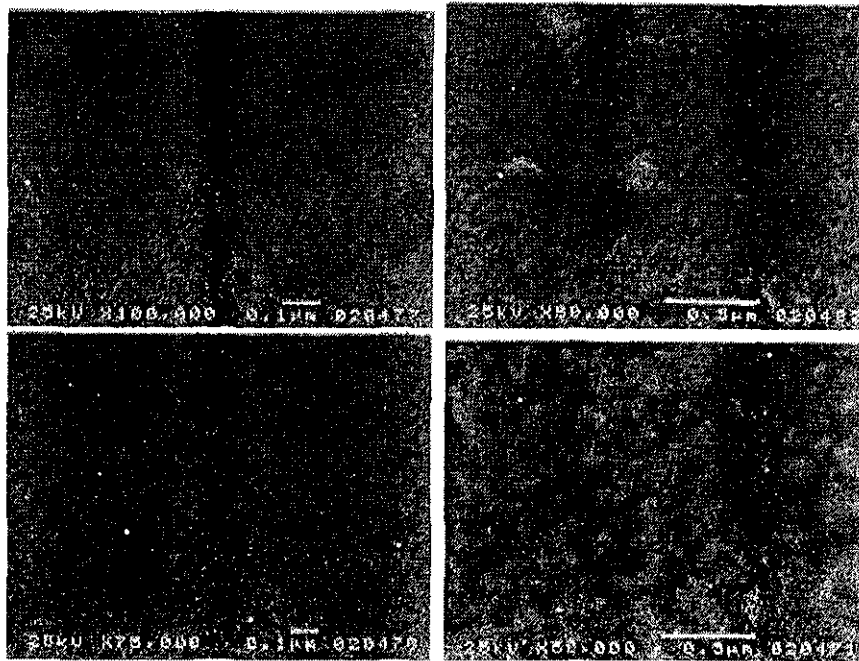


Figura 4.15: Micrografías MEB de películas de  $\text{TiO}_2$  sobre vidrio y FTO de 90 nm de espesor preparadas a 8 y 16 mTorr con 50% de  $\text{O}_2$ . (a) 8mTorr/vidrio (b) 8 mTorr/FTO, (c) 16 mTorr/vidrio y (d) 16 mTorr/FTO.

TESIS CON  
 FALLA DE ORIGEN

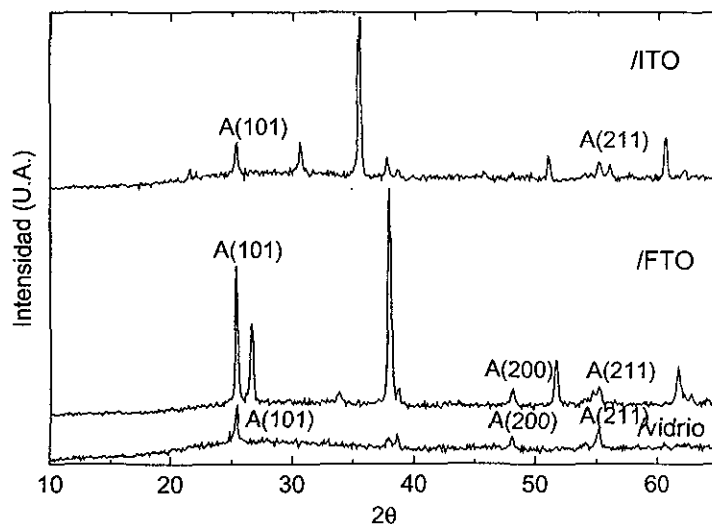


Figura 4.16: Patrones de XRD de películas de  $\text{TiO}_2$  sobre vidrio, ITO y FTO de 280 nm de espesor preparadas a 16 mTorr con 50% de  $\text{O}_2$ .

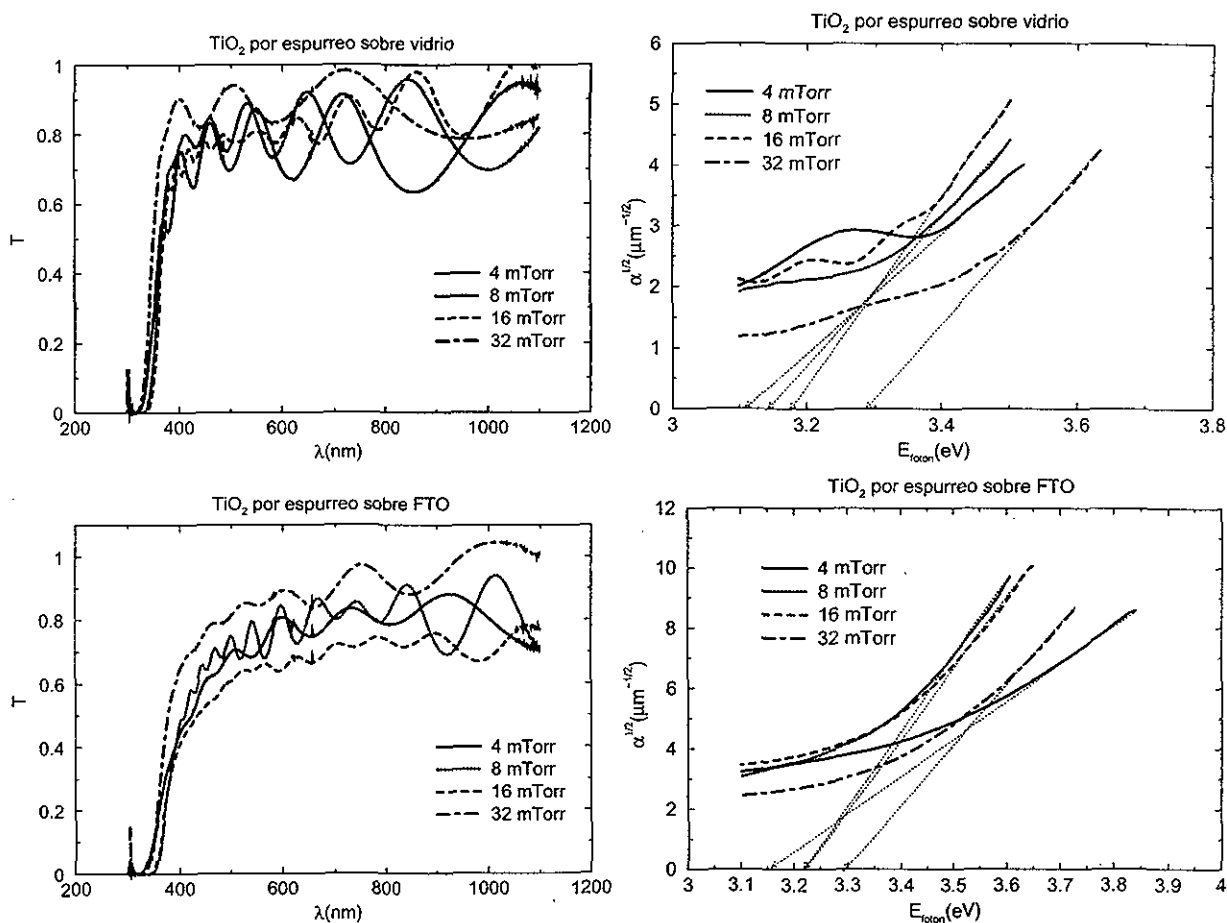


Figura 4.17: Espectros de transmitancia de películas de  $\text{TiO}_2$  sintetizadas a distintas presiones.

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

	Fase	TG (nm)	$E_g$ sobre vidrio (eV)	$E_g$ sobre FTO (eV)
4 mTorr	R(75%)+A(25%)	28	3.12	3.16
8 mTorr	Anatasa	28	3.15	3.22
16 mTorr	Anatasa	30	3.18	3.22
32 mTorr	Amorfa	30	3.29	3.30

Tabla 4.6: Parámetros encontrados para películas de  $\text{TiO}_2$  sintetizadas por espurreo de  $280 \pm 10$  nm de espesor.

Para las películas de  $\text{TiO}_2$  sobre vidrio y FTO se obtuvieron distintos valores de  $E_g$ , debido a las diferencias morfológicas de las películas, para  $\text{TiO}_2$  depositado sobre vidrio a 4 mTorr se obtuvo un  $E_g = 3.12$  eV que está de acuerdo con el reportado en la literatura (3.13 eV) [85] para una película con 60% de anatasa y 40% rutilo sintetizada por espurreo. Para  $\text{TiO}_2$  sobre ITO a 4 mTorr se encuentra un valor un poco más alto, pero se encuentra muy cercano al reportado. Para las películas preparadas a 8 y 16 mTorr sobre vidrio, se obtuvieron valores relativamente más bajos que los reportados para la fase anatasa (3.20 eV) [85], pero están cercanos a este valor; cuando las películas se preparan sobre FTO, la  $E_g$  aumenta a 3.22 eV, este valor está muy cercano al reportado en la literatura [85], para películas sintetizadas por el mismo método y sobre el mismo sustrato. Para las películas amorfas de  $\text{TiO}_2$  se obtuvieron valores de  $E_g$  relativamente altas cuando se asume una transición indirecta, los valores obtenidos están muy cercanos con los reportados por Radecka *et.al.*[34] (3.32-3.35 eV, asumiendo una transición óptica directa) para películas amorfas y pobremente cristalizadas; hay que destacar que no se sabe y es difícil de determinar cuál es el carácter de la transición para estas películas [34].

## 4.7 Propiedades fotocatalíticas

### 4.7.1 $\text{TiO}_2$ sintetizado por RP

Debido a la pobre adherencia de las películas sintetizadas a temperaturas menores de  $300^\circ\text{C}$ , no se les realizaron las pruebas de actividad catalítica. A las películas preparadas a  $T_s = 350\text{-}450^\circ\text{C}$ , se les realizó la prueba fotocatalítica como se explicó en la sección 3.5. Los resultados se presentan en la siguiente tabla:

$T_s$ $^\circ\text{C}$	$\Delta\text{ABS}$
350	-0.00781
400	-0.01342
450	-0.01175

Tabla 4.7: Actividad fotocatalítica de las películas de  $\text{TiO}_2$  sintetizadas por RP a distintas temperaturas.

Como se puede observar la temperatura del sustrato modifica ligeramente la actividad fotocatalítica para las películas cristalinas, debido a que las brechas de energía son ligeramente distintas entre sí, la fotoactividad es ligeramente mayor para la película preparada a  $400^\circ\text{C}$ , esto puede deberse a la diferencia morfológica de éstas. Para la película amorfa ( $T_s = 350^\circ\text{C}$ ) la fotoactividad disminuye a aproximadamente la mitad debido a que disminuye el tiempo de vida media del par electrón-hueco, este resultado está de acuerdo con los resultados obtenidos por H. Yumoto [97] para la degradación de  $\text{NO}_x$ , este investigador reporta una fotoactividad mayor para películas cristalinas en fase anatasa que para las películas amorfas.

### 4.7.2 $\text{TiO}_2\text{:Sn}$ sintetizado por RP

Para estas películas se obtuvieron los siguientes resultados:

$\chi_{Sn}$	$\Delta ABS$
0	-0.01175
0.05	-0.01348
0.09	-0.01715
0.13	-0.01142
0.17	-0.00637
0.20	-0.00691

Tabla 4.8: Actividad fotocatalítica de las películas de  $TiO_2:Sn$  sintetizadas por RP con distinta cantidad de Sn.

La actividad fotocatalítica se modifica de acuerdo a la cantidad de Sn que existe en la película, a cantidades mayores de 0.13 existe una distorsión de la red de la anatasa, por lo tanto existe una menor degradación de azul de metileno. Además, hay que recordar que la brecha óptica de las películas con estaño es menor que la del  $TiO_2$ . Se sabe que la actividad fotocatalítica depende del tiempo de vida de los pares excitados electrón-hueco, como la probabilidad de recombinación es inversamente proporcional a la magnitud de la brecha óptica [84], entonces el tiempo de vida del par electrón-hueco es menor en las películas con Sn, por lo tanto se encuentra un decremento en la actividad fotocatalítica. A  $\chi_{Sn} = 0.05-0.09$  se mejora la actividad fotocatalítica con respecto a la película de  $TiO_2$ , a pesar de que la brecha óptica es menor, pero, entran en juego otros factores, tales como: debido a que la brecha óptica es menor, se generan mayor cantidad de pares electrón-hueco, dando como resultado mayor fotoactividad, y a los efectos de acumulación de huecos o electrones en los centros metálicos, se puede suponer que existe una acumulación de electrones en el  $Sn^{4+}$  que es más electronegativo que el  $Ti^{4+}$  [17].

#### 4.7.3 $TiO_2/SnO_2$ sintetizado por RP

Para estas películas se obtuvieron los siguientes resultados:

$\chi_{Sn}$	$\Delta ABS$
0	-0.01175
0.2	-0.00691
0.4	-0.00060
0.6	-0.00003
0.8	-0.00264
1.0	-0.00616

Tabla 4.9: Actividad fotocatalítica de las películas de  $TiO_2/SnO_2$  sintetizadas por RP.

Existe una notable influencia de la cristalinidad en la degradación de azul de metileno, y como se menciono anteriormente la cristalinidad está fuertemente relacionada con la cantidad de Sn en la solución de partida y en la película, a  $\chi_{Sn}=0.2$  y  $0.8$  existe una fuerte distorsión de la red de anatasa y en la de tipo rutilo del  $SnO_2$  respectivamente, por ello existe un notable decremento en la degradación de azul de metileno. A  $\chi_{Sn}=0.4$  y  $0.6$  se encontraron fases completamente amorfas, y una fotoactividad extremadamente baja, difiriendo a lo reportado en [97], donde se encontró actividad para películas amorfas de  $TiO_2$  sintetizadas por una variante de espurreo en la degradación de  $NO_2$ , así que la fotoactividad no solo depende de la cristalinidad de la película, sino también del sustrato que se desea degradar [32] Sería de gran interes realizar una fotocdegradación de  $NO_2$  con este tipo de películas, para verificar si para otros sustratos la cristalinidad depende de la misma manera que la encontrada aquí para azul de metileno. Es posible que para las películas amorfas la actividad sea baja, debido a que existe mayor cantidad de recombinación electrón-hueco en el bulto y en la superficie de la película, es posible pensar esto, ya que para la película de  $SnO_2$  se encontró actividad catalítica, a pesar de que éste cuenta con una  $E_g$  más amplia que las películas amorfas.

4.7.4  $\text{TiO}_2$  sintetizado por espurreo

Para estas películas se obtuvieron los siguientes resultados:

Presión (mTorr)	$\Delta\text{ABS}$
4	-0.00984
8	-0.01210
16	-0.01288
32	-0.00525

Tabla 4.10: Actividad fotocatalítica de las películas de  $\text{TiO}_2$  sintetizadas por espurreo a distintas presiones.

Para espurreo, se sabe que la morfología del recubrimiento y la fase cristalina dependen fuertemente de la presión a la que se lleva a cabo preparación de la película. Como a 4 mTorr se encontró una mezcla de fases rutilo-anatasa y una morfología de la película con fronteras poco definidas, se presentó una fotoactividad más baja. A 32 mTorr se encontraron películas amorfas con una morfología en la superficie con fronteras huecas, pero debido a la baja cristalinidad se encontró una fotoactividad menor que a 8 y 16 mTorr, estas últimas presentan una morfología dominada por los efectos de sombreado con fronteras huecas y una fase anatasa, por lo tanto estas películas son las más adecuadas para la degradación de contaminantes.

En la figura 4.18 se presenta una gráfica, donde se compara la actividad fotocatalítica ( $\Delta\text{ABS}$ ) en la degradación de azul de metileno, encontrándose mayor fotoactividad en las películas de  $\text{TiO}_2:\text{Sn}$  con  $\chi_{\text{Sn}}=0.09$ , para las películas de  $\text{TiO}_2$  existe una mayor degradación en las películas preparadas por rocío pirolítico (RP) preparadas a  $400^\circ\text{C}$ , y la preparada por espurreo reactivo a 16 mTorr.

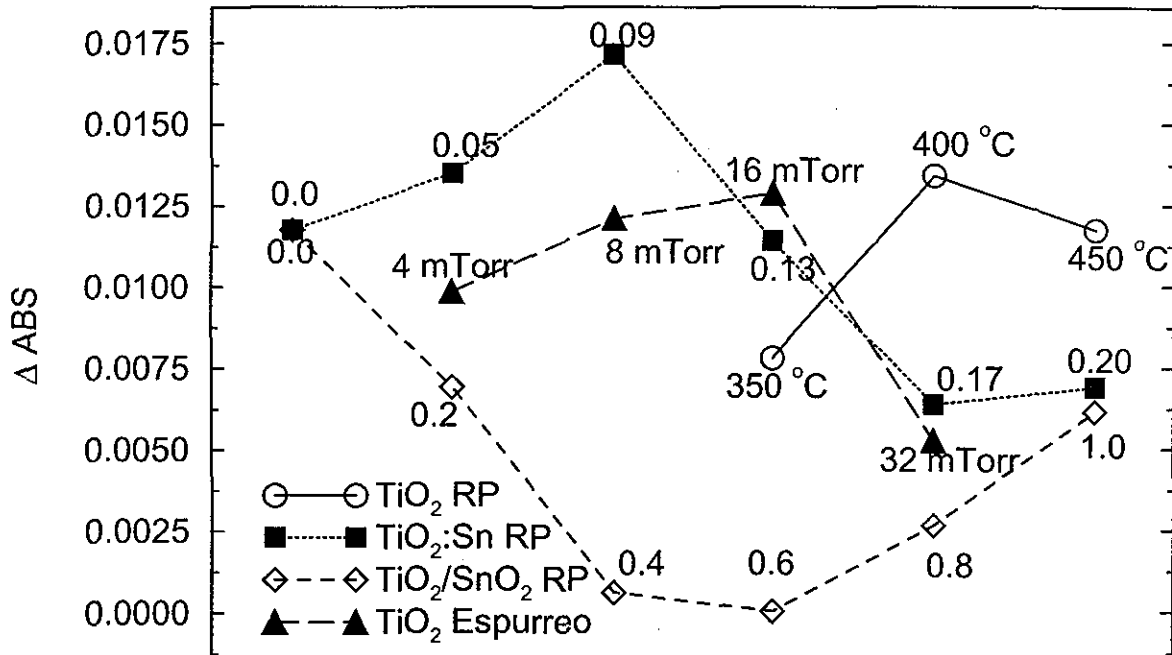


Figura 4.18: Comparación de la actividad fotocatalítica de las películas de preparadas en este trabajo a partir de los métodos de rocío pirolítico (RP) y espurreo reactivo, se observa una mayor actividad degradante en las películas de  $\text{TiO}_2:\text{Sn}$  con  $\chi_{\text{Sn}}=0.9$ .

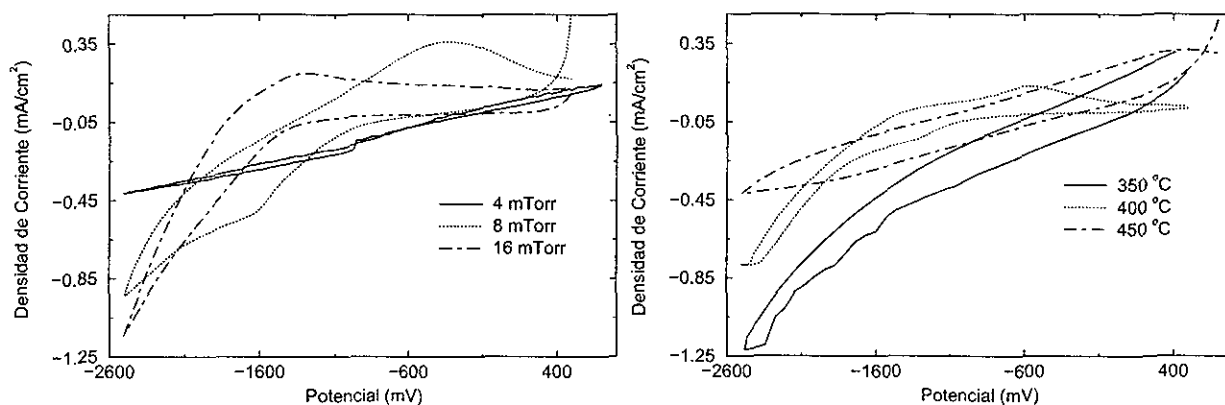
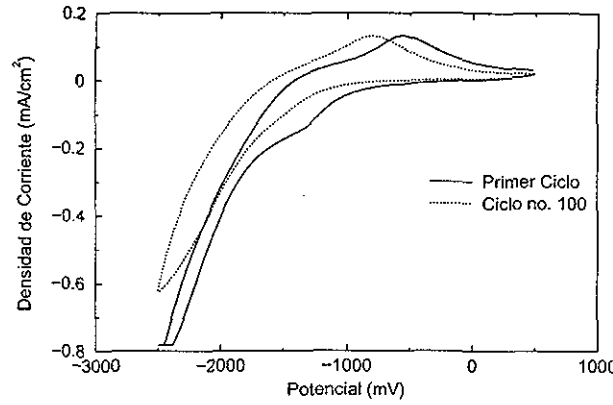
4.8 Electrochromismo en  $\text{TiO}_2$ 

Figura 4.19: Voltamperogramas cíclicos de películas electrocrómicas de  $\text{TiO}_2$  a una velocidad de barrido de 10 mV/s, en (a) Películas preparadas por espurreo reactivo en una atmosfera con 50% de  $\text{O}_2$  utilizando como sustrato FTO de  $11 \Omega/\square$ , mostrándose voltamperogramas a distintas presiones. (b) Películas preparadas por RP a distintas temperaturas de sustrato, utilizando como sustrato ITO de  $12 \Omega/\square$ . Todas las películas son de aproximadamente 280 nm de espesor con un área de  $6.25 \text{ cm}^2$ .

Se realizó la inserción/extracción de iones litio en la red del óxido de titanio por voltamperometría cíclica en una solución 1 M de  $\text{LiClO}_4$  en propilencarbonato. Se muestran los resultados para el primer ciclo en la figura 4.19. Para las películas sintetizadas por espurreo se encontró que a 4 mTorr se presenta una pobre actividad electrocrómica debido a que la morfología de la superficie es bastante continua, por lo tanto la reacción de inserción extracción de  $\text{Li}^+$  es mínima. Para las películas que se prepararon a 8 y 16 mTorr se mejora la actividad electrocrómica porque la superficie de los recubrimientos es porosa. Las películas de  $\text{TiO}_2$  que se sintetizaron por rocío pirolítico, también presentan propiedades electrocrómicas, encontrándose un mejor comportamiento en las películas que se prepararon a  $400^\circ\text{C}$ , debido a que presentan una mayor porosidad en la superficie, la película que se preparó a  $450^\circ\text{C}$  presenta una menor actividad, debido que se presenta un mayor sinterizado de los cristalitas, formándose una película más continua, proporcionando menor cantidad de sitios para que se lleve a cabo la reacción de inserción de  $\text{Li}^+$ .

Las películas electrocrómicas deben de ser estables en ciclos posteriores, por lo tanto se realizaron ciclos posteriores para las películas que se sintetizaron por RP a  $400^\circ\text{C}$ , se encontró que la reacción de inserción-extracción de litio no es reversible debido a que el voltagrama para el segundo ciclo no es igual que el primero, esto pasa hasta el octavo ciclo, para los ciclos subsecuentes se observa una estabilidad de la película, hay que destacar que cuando se estabiliza la película ya no existen cambios perceptibles en la coloración de esta, pero la reacción de inserción extracción de iones se sigue llevando a cabo, como se observa en figura 4.19. El mismo comportamiento se observó para todas las películas, este resultado nos da idea de que las películas estudiadas no son adecuadas como material electrocrómico, pero debido a que despues de presentar electrocromismo, siguen presentando la reacción de inserción extracción de iones litio, estas películas son adecuadas para su uso como almacén de iones para la fabricación de dispositivos electrocrómicos.

Se sabe que la absorción óptica es proporcional a la carga insertada extraída, es decir a la concentración de electrones. A través de la ley de Lambert-Beer es posible hacer una relación entre la intensidad de



TESIS CON FALLA DE ORIGEN

Figura 4.20: Voltagramas cíclicos de películas de  $\text{TiO}_2$  sintetizadas por RP a  $400^\circ\text{C}$ , se muestra el primer ciclo en comparación con el ciclo no. 100.

absorción óptica y la concentración de las especies absorbentes.

$$-\frac{\log I(\lambda)}{\log I_0(\lambda)} = -\log T(\lambda) \equiv OD(\lambda) = c\varepsilon(\lambda)t \quad (4.15)$$

donde  $I_0(\lambda)$  e  $I(\lambda)$  son respectivamente las intensidades de la luz incidente y transmitida a una longitud de onda ( $\lambda$ ),  $OD$  es la densidad óptica o absorbancia,  $c$  es la concentración molar de las especies absorbentes,  $\varepsilon$  es el coeficiente de absorción molar de la película y  $t$  es el espesor de la película. Se deben realizar correcciones para la absorción del sustrato y del electrolito.

Para dos estados ópticos resultado de la inserción electroquímica [98]:

$$\Delta OD = (\Delta c)\varepsilon t = (\Delta Q/FV)\varepsilon t = (\Delta Q/FS)\varepsilon \quad (4.16)$$

de acuerdo a que una especie absorbente se crea por la inyección de un solo electrón, puede mostrarse que:

$$\Delta(OD)/\Delta\rho = \varepsilon/F = \eta \quad (4.17)$$

y

$$\Delta(OD)/\Delta t = (\varepsilon/F)J \quad (4.18)$$

donde  $F$  es la constante de Faraday, el volumen de la película es  $V = St$ ,  $\Delta t$  es el tiempo de inserción,  $\rho$  es la densidad de carga electrónica insertada,  $J$  es la densidad de corriente y  $\eta$  es la eficiencia en la coloración (este es un parámetro importante para la caracterización de dispositivos electrocrómicos). De acuerdo a 4.17 se encuentra que  $\varepsilon = \eta F$ .

A partir de los datos de densidad de corriente y transmitancia, figura 4.21, es posible obtener a distintos tiempos de inserción gráficas de  $OD = f(\rho)$ , ver figura 4.22. Se encontró una dependencia lineal entre  $OD$  a  $630\text{ nm}$  y  $\rho$  en algún lapso de la inserción/extracción de iones litio y electrones a la película, la eficiencia en la coloración puede ser calculada mediante la pendiente de las curvas para los procesos de inserción (coloración) y de extracción (aclaramiento). Los valores calculados de  $\eta$  se calcularon a una longitud de onda de  $630\text{ nm}$ , encontrándose los valores presentados en la siguiente tabla:



Método	Obscurecimiento	Aclaramiento
RP	7.9 cm <sup>2</sup> /C	11.3 cm <sup>2</sup> /C
Espureo	12.5 cm <sup>2</sup> /C	9.81 cm <sup>2</sup> /C

Tabla 4.11 Eficiencia en la coloración a 630 nm para los procesos de obscurecimiento y aclaramiento calculado por medio de la figura 4.22. por distintas técnicas.

Los valores encontrados de  $\eta$  para las películas sintetizadas por ambos métodos son muy cercanos entre sí, se sabe que son bajos al compararse con otros materiales electrocrómicos inorgánicos, tales como las películas de WO<sub>3</sub>  $\eta \sim 30$  cm<sup>2</sup>/C, NiOOH  $\eta \sim 30$  cm<sup>2</sup>/C [104].

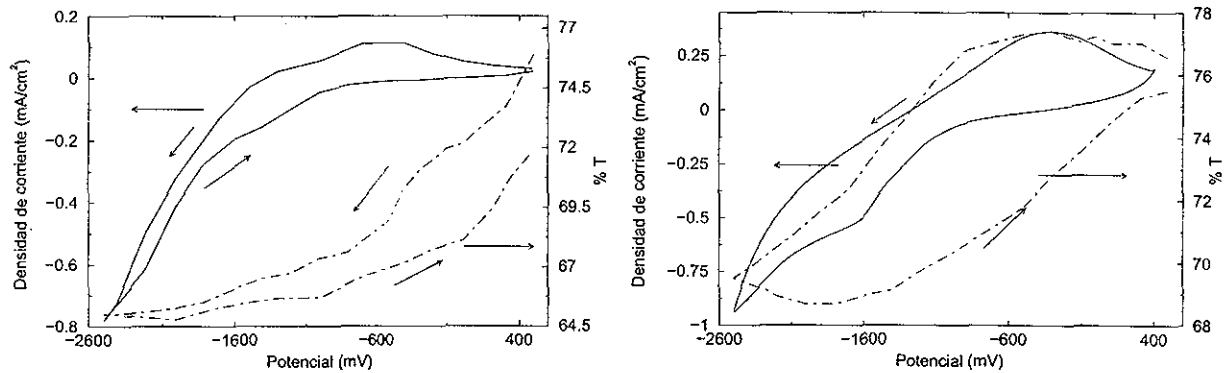


Figura 4.21: Se presenta la voltametría cíclica y los cambios correspondientes en la transmitancia óptica a 630 nm en (a) una película de TiO<sub>2</sub> por RP, (b) TiO<sub>2</sub> preparada por espureo, ambas de 280 nm de espesor.

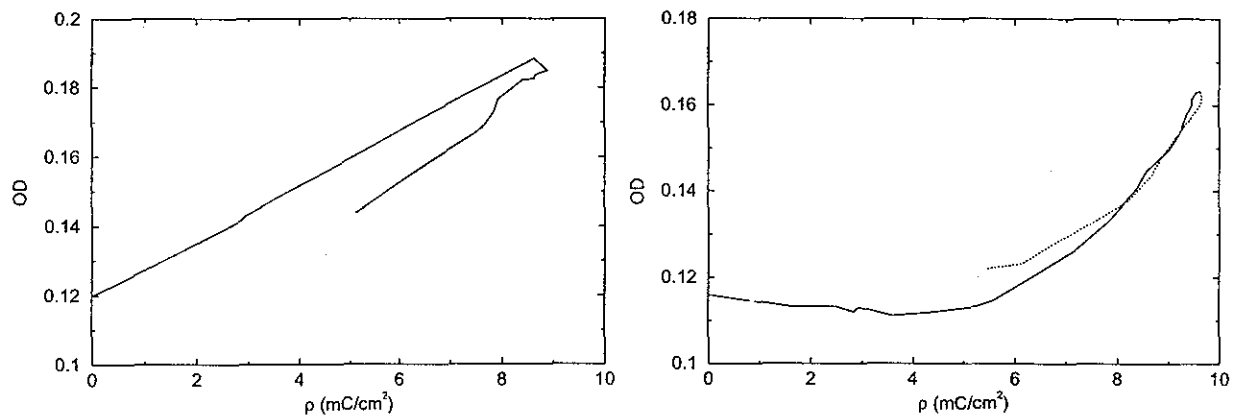


Figura 4.22: Densidad óptica (OD) en función de la carga insertada obtenidas a partir de las gráficas presentadas en la figura 4.21.

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

## Capítulo 5

# Conclusiones

- El proceso de rocío pirolítico (RP) es una alternativa de bajo costo para la preparación de películas conductoras ópticamente transparentes, en este trabajo se encontraron los parámetros de depósito óptimos para utilizarlas en dispositivos electrocrómicos o en celdas solares. Además, debido a su alta reflectancia en la región del infrarrojo térmico [101], es posible utilizar estos recubrimientos en ventanas para control espectral.
- Las películas de ITO tienen propiedades y calidad similares a las depositadas por métodos más costosos. A continuación se da una tabla comparativa de los resultados obtenidos en este trabajo junto con los reportados en la literatura:

Método	Espesor(nm)	Resistividad( $\Omega$ cm)	$\phi_{TC} \Omega^{-1} \times 10^{-3}$
RP este trabajo	320	$4.08 \times 10^{-4}$	38
RP [82]	400	$2.20 \times 10^{-4}$	51
RP [95]	250	$4.80 \times 10^{-4}$	18
Espureo DC [101]	94	$2.16 \times 10^{-4}$	15
PLD [102]	315	$8.45 \times 10^{-5}$	70
Sol-Gel [103]	250	$1.00 \times 10^{-3}$	8

Tabla 5.1: Parámetros principales de las películas de ITO sintetizadas por distintas técnicas.

Para las películas de FTO se encontraron excelentes propiedades, en la siguiente tabla se dan los resultados obtenidos en comparación con los obtenidos por distintos investigadores.

Método	%F en solución	Espesor(nm)	Resistividad( $\Omega$ cm)	$\phi_{TC} \Omega^{-1} \times 10^{-3}$
RP este trabajo	30.5	380	$3.16 \times 10^{-4}$	27
RP [82]	20	400	$3.00 \times 10^{-4}$	14
RP [95]	40	530	$5.60 \times 10^{-4}$	20
RP [88]	10	-	$4.91 \times 10^{-4}$	-
RP [89]	58	-	$1.85 \times 10^{-3}$	-

Tabla 5.2: Parámetros principales de las películas de FTO sintetizadas por distintos autores.

- El rocío pirolítico es un método relativamente fácil de montar en un laboratorio o a escala industrial, de las principales ventajas que se obtienen son: posibilidad de recubrir grandes superficies sin que el costo del equipo aumente explosivamente, una velocidad de crecimiento alta ( $\sim 200$  nm/min), por lo tanto se obtienen películas en pocos minutos, con alta resistencia mecánica y buena transparencia. Además, es posible sintetizar películas amorfas o policristalinas, dependiendo de la temperatura del sustrato o del tratamiento posterior al depósito.

- Es posible obtener películas de  $\text{TiO}_2$  amorfas o policristalinas, por el método de RP a partir de acetilacetonato de óxido de titanio (IV). Además, se obtuvieron películas de  $\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$  en fase anatasa, partiendo de una solución de acetilacetonato de óxido de titanio (IV) con bajo contenido de iones  $\text{Sn}^{4+}$ . Controlando la sustitución de iones  $\text{Ti(IV)}$  por  $\text{Sn(IV)}$  en la red de anatasa se mejoran las propiedades fotocatalíticas de las películas, debido a que la energía de la brecha óptica baja de 3.26 eV a 3.11 eV y a un cambio en las propiedades electrónicas del sólido, haciendo que aumente el tiempo de vida media de los pares electrón-hueco. A un alto contenido de  $\text{Sn}^{4+}$  en la solución de acetilacetonato de óxido de titanio se obtienen películas amorfas, suprimiéndose la actividad fotocatalítica.
- Mediante el proceso de espurreo reactivo sin una fuente externa de calentamiento del sustrato se obtuvieron películas de dióxido de titanio amorfas y policristalinas (rutilo y anatasa); a bajas presiones domina la fase rutilo, a presiones de 8 a 16 mTorr sólo se presenta la fase anatasa, a altas presiones (32 mTorr) se forman películas amorfas. Se encontró que la actividad fotocatalítica es más alta en las películas que presentan la fase anatasa.
- Las películas de  $\text{TiO}_2$  preparadas por RP y espurreo sobre ITO y FTO presentan inserción reversible de iones litio, en los primeros ciclos se observan cambios perceptibles en la coloración, pero a mayor número de ciclos voltamétricos el cambio en la coloración de las películas no es perceptible al ojo humano, debido a que los cambios en la transmitancia no son muy grandes, esto quiere decir que la eficiencia en la coloración es baja. Como las películas sintetizadas por ambos métodos presentan inserción reversible de iones litio, este tipo de electrodos son aptos para la producción de dispositivos electrocrómicos, utilizando como contraelectrodo una película electrocrómica anódica con alta eficiencia en la coloración tal como las películas de  $\text{Ni(OH)}_2$  ( $\sim 37\text{cm}^2/\text{C}$ )[104], otra alternativa es modificar los electrodos de  $\text{TiO}_2$  adsorbiendo moléculas orgánicas en la superficie del  $\text{TiO}_2$  [105], estas moléculas (cromóforos redox) hacen que la eficiencia en la coloración aumente (de  $\sim 8$  a  $\sim 160\text{cm}^2/\text{C}$ )[105].
- Las películas de  $\text{TiO}_2:\text{Sn}$ , preparadas por rocío pirolítico, se deben de evaluar en la degradación de un contaminante específico. Los contaminantes pueden los principios activos de herbicidas, insecticidas o los solventes que se utilizan en la síntesis química. Tomando en cuenta el ahorro de energía eléctrica, es conveniente que se arme un reactor para que la degradación se lleve a cabo con la energía solar. Para esto, se debe de diseñar un concentrador de luz solar, para que llegue la mayor cantidad de fotones al semiconductor.
- El proceso de rocío pirolítico es más barato que el de espurreo catódico. Por ambos procedimientos, se obtienen películas con propiedades similares. Por lo tanto, para trabajos futuros, se sugiere que se emplee el método de rocío pirolítico para recubrir superficies mayores. El equipo se debe de armar de acuerdo a las aplicaciones a las que estén destinadas las películas. Por ejemplo, para fotocatalisis se pueden emplear superficies de  $10 \times 10\text{cm}^2$ ; para poder realizar una ventana inteligente, la superficie debe de ser más amplia (de  $50 \times 50\text{cm}^2$ ).

# Bibliografía

- [1] A. Turk, J. Turk, J. T. Wittes, *Ecology-Pollution-Environment*, W.B. Saunders Com., (1972) EE.UU.
- [2] [www.cheec.uiowa.edu/conf97/confses1.html](http://www.cheec.uiowa.edu/conf97/confses1.html)
- [3] M. C. Markham, K. J. Laidler, *J. Phys. Chem.*, 57(1953)363.
- [4] A. Fujishima, K. Honda, *Nature*, 238(1972)37.
- [5] M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi, *Chem. Rev.*, 95(1995) 69.
- [6] <http://www.fsec.ucf.edu/Env/DETOX/>, <http://www.sandia.gov/explosive/projects/pinkwater.htm>,  
<http://wiscinfo.wisc.edu/warf.boi/p87139us.html>, [http://www.lungusa.org/pub/cleaners/air\\_clean.toc.html](http://www.lungusa.org/pub/cleaners/air_clean.toc.html),  
<http://chemengineer.about.com>
- [7] D. J. Sarokin, W. R. Muir, L. G. Miller, S. . Sperber, *Cutting Chemical Wastes*, Inform. Inc. (1985) EE.UU.
- [8] M. F. J. Dijkstra, A. Michorius, H. Buwanlda, H. J. Panneman, J. M. Winkelman, *Cat. Today*, 66(2001) 287.
- [9] R. L. Pozzo, M. A. Baltanas, A. E. Cassano, *Cat. Today*, 39(1997) 219.
- [10] B. Brudnik, H. Czternastek, et. al., *Thin Solid Films*, 199(1991)45.
- [11] M. D. Stamate, *Thin Solid Films*, 372(2000) 246.
- [12] S.-M. Oh, D.-W. Park, *Thin Solid Films*, (2001) 233.
- [13] A. Haigfeldt, M. Gratzel, *Chem. Rev.*, 95 (1995) 49.
- [14] C. N. R. Rao, B. Ravean, *Transition Metal Oxides*, 2a. ed., Wiley-VCH (1998)EE.UU.
- [15] V. E. Henrich, P. A. Cox, *The Surface Science of Metal Oxides*, Cambridge Press (1994) Inglaterra.
- [16] L. Smart, E. Moore, *Solid State Chemistry, An Introduction*, Chapman and Hall (1992) Inglaterra.
- [17] J. E. Huheey, *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*, 2a. ed., N.Y.(1978).
- [18] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 6a ed., J.W. & Sons (1995) EE. UU.
- [19] R. Bergstrom, S. Lunell, L.A. Eriksson, *Int. J. Quantum Chem.*, 59(1996)427.
- [20] T. Albaret, F. Finocchi, C. Noguera, *Appl. Surf. Sci.*, 144-145(1999)672.
- [21] M. Schiavello, *Heterogeneous Photocatalysis*, Vol.3, John Wiley and Sons (1997) Inglaterra.
- [22] K. Rajeshwar, J. Ibanes, *Environmental Electrochemistry*, Academic Press (1997)EE.UU.
- [23] L. Eckertová, *Physics of Solid Films*, Plenum Press, NY(1977)
- [24] H. Bach, D. Krause, *Thin Films on Glass*, Springer-Verlag-Berlin Heidelberg, Alemania(1997).
- [25] K. L. Chopra, S. R. Das, *Thin Films Solar Cells*, Plenum Press, N. Y.(1983).
- [26] W. D. Westwood, *Sputer Deposition*, American Vacuum Soc. (1997) Canada.
- [27] J. A. Thornton, *Ann. Rev. Mater. Sci.*, 7(1977)239.
- [28] P. Sigmund, *Phys. Rev.*, 184(1969)383.
- [29] S. R. Morrison, *The Chemical Physics of Surface*, 2a. ed., Plenum Press, N. Y. (1990).
- [30] H. P. Godard, W. B. Jepson, M. R. Bothwell, R. L. Kane, *The Corrosion of Light Metals*, J.W. & Sons Inc. (1967) EE.UU.
- [31] G. P. Burns, I. S. Baldwin, et. al., *J. Appl. Phys.*, 66(1989)2320.

- [32] A.L. Linsebigler, G. Lu, J.T. Yates, *Chem. Rev.*, 95(1995)735.
- [33] J. Ahdjoudj, A. Markovits, C. Minot, *Cat. Today*, 50(1999)541.
- [34] M. Radecka, K. Zakrzewska, et. al, *App. Surf. Sci.*, 65/66(1993)227.
- [35] K. Katsuta, R. Akahane, K. Yahagi, *Japanese J.App.Phys.*, 10(1971)976.
- [36] S. Schirmir, g. Beister, et. al., *Thin Solid Films*, 83(1981)239.
- [37] N. Martin, C. Rousselot, C. Savall, F. Palmينو, *Thin Solid Films*, 287(1996)154.
- [38] Y. Yonghong, Z. Jiayu, G. Peifu, L. Xu, T. Jinfa, *Thin Solid Films*, 298(1997)197.
- [39] H. Ohsaki, et. al., *Thin Solid Films*, 392(2001)169.
- [40] F. Zhang, et. al., *Surf. and Coat. Tech.*, 84(1996)476.
- [41] C. Natarajan, F. Fukunaga, G. Nogami, *Thin Solid Films*, 322(1998)6.
- [42] L. Kavan, M. Gratzel, *Electrochem. Acta*, 40(1995)643.
- [43] N. Golego, M. Cocivera, *J. Electrochem. Soc.*, 144(1997)736.
- [44] C. Tatarajan, G. Nogami, *J. Electrochem. Soc.*, 143(1996)1547.
- [45] M. Gonzalez, S. Howel, S. Sikar, *J. of Catalysis*, 183(1999)159.
- [46] M. Gomez, J. Rodriguez, *Thin Solid Films*, 342(1999)148.
- [47] M. Gomez, J. Rodriguez, *Solar Energy Mat. & Solar Cells*, 59(1999)277.
- [48] U. Kirner, K.D. Schierbaum, *Sensor Act. B*, 1(1990)103.
- [49] F. Lapostolle, A. Billard, *Surf. & Coat. Tech.*, 135(2000)1.
- [50] P. Bonhote, E. Gogniat, M. Gratzel, A. Ashrit, *Thin Solid Films*, 350(1999)269.
- [51] L.R. Skubal, N.K. Meshkov, M.C. Vogt, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 5984(2002)1.
- [52] A. P. Davis, D. L. Green, *Environ. Sci. Tech.*, 33(1999)609.
- [53] A. Zafra, J. Garcia, A. Milis, *J. Mol. Catal.*, 70(1991)343.
- [54] S.N. Franck, A.J. Bard, *J. Phys. Chem.*, 81(1977)1484.
- [55] J.M. Herrmann, J.J. Disdier, P. Pichad, *J. Catal.*, 113(1988)72.
- [56] H. Hidaka, T. Nakamura, A. Ishizaha, *J. Photochem. Photobiol. A:Chem.*, 66(1992)367.
- [57] C.H. Pollema, J. Hendrix, *J. Photochem. Photobiol. A:Chem.*, 66(1992)325.
- [58] B. Vinodgopal, A. Kamat, *Environ. Sci.*, 29(1995)841.
- [59] T. Watanabe, A. Nakajima, et. al., *Thin Solid Films*, 351(1999)260.
- [60] A. Vidal, A. I. Diaz, E. Hraki, et. al., *Cat. Today*, 54(1999)283.
- [61] J. A. Navio, M. C. Hidalgo, et. al., *Materials Lett.*, 39(1999)370.
- [62] X.-S. Feng, S. Kang, H. Liu, J. Mu, *Thin Solid Films*, (1999)223.
- [63] X.-Z. Ding, F. Zhang, et. al., *Thin Solid Films*, 368(2000)257.
- [64] L.-J. Meng, M. Andritschky, M. P. dos Santos, *App. Surf. Sci.*, 65/66(1993)235.
- [65] Y. H. Hsien, C.-F. Chang, Y. H. Chen, S Cheng, *App. Cat. B*, 31(2001)241.
- [66] H. Kominami, H. Kumamoto, Y. Keva, *App. Cat. B*, 30(2001)329.
- [67] A. Vidal, M. A. Martin Lenguó, *Appl. Cat. B*, 32(2001)1.
- [68] J. A. Bumpus, J. Tricker, *J. Chem. Educ.*, 76 (1999)1680.
- [69] Y. Onko, K. Hashimoto, A. Fujishima, *J. Phys. Chem. A*, 101(1997)8057.
- [70] P. F. Ibanez, S. Malato, O. Enen, *Cat. Today*, 54(1999)329.
- [71] M. Takeuchi, T. Itoh, H. Nahasaka, *Thin Solid Films*, 51(1978)83.
- [72] A. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima, *Nature*, 388(1997)431.
- [73] I. Rosenberg, J. R. Brock, A. Heller, *J. Phys. Chem.*, 96(1992)3423.
- [74] I. A. Balcioglu, I. Arslan, *Environmental Pollution*, 103(1998)261.

- [75] N. A. Tacconi, J. Carmona, N. L. Balsam, K. Rajeshwar, *Chem. Mater*, 10(1998)25.
- [76] B. R. Weinberger, R. B. Garber, *Appl. Phys. Lett.*, 66(1985)2409.
- [77] A. Huang, L. Cao, J. Chen, *J. of Catalysis*, 188(1999)40.
- [78] J. L. Ferry, N. H. Glaze, *Langmuir*, 14(1998)3551.
- [79] N. Ozer, C. M. Lampert, *Solar Energy Mat. and Solar Cells*, 54(1998)147.
- [80] R. Bauer, G. Walder, *Cat. Tod.*, 53(1999)131.
- [81] J.-M. Herrmann, *Cat. Today*, 53(1999)115.
- [82] M. Aceves, A. Malik, R. Murphy, *Sensors & Chemometrics*, M.T. Ramirez Editor, Kerala India, (2001)1.
- [83] C.-C. Ting, S.Y. Chen, D.M. Liu, *Thin Solid Films*, 402(2002)290.
- [84] S.K. Zheng, T.M. Wang, W.C. Hao, R. Shen, *Vacuum*, 65(2002) 155.
- [85] D. Mardare, M. Tasca, M. Delibas, G.I. Rusu, *Appl. Surf. Sci.*, 156(2000)200.
- [86] H. Tang, K. Prasad, R. Sanjines, P.E. Schmid, *J. Appl. Phys.* 75(4)(1994)2042.
- [87] P. Zemman, S. Takabayashi, *Surf. & Coat. Tech.*, 153(2002)93.
- [88] B. Gottlich, R. Kovopeccki, R. Arce, R. Crisalle, J. Ferron, *Thin Solid Films*, 199(1991)13.
- [89] S. Shanthi, C. Subramanian, P. Ramasamy, *Materials Sci. and Eng.*, B57(1999)127.
- [90] G. Gordillo, L.C. Moreno, W. de la Cruz, P. Teheran, *Thin Solid Films*, 252(1994)61.
- [91] H. Bisht, H.T. Eun, A. Mehrtens, M.A. Aegerter, *Thin Solid Films*, 351(1999)109.
- [92] I.Hamberg, C.G Granqvist, *Phys. Rev.*, 30(1984)3240.
- [93] E. Burnstein, *Phys. Rev.*, 93(1954)632.
- [94] A. Malik, *Transparent conducting metal oxide semiconductor films: Technology, characterization, and Applications in optoelectronics devices*, Microelectrónica INAOE (2001).
- [95] J.C. Manifer, L. Szepessy, J.F. Bresse, M. Perotin, *Mat. Res. Bull.* 14(1979)163.
- [96] G. Haacke, *J. Appl. Phys.* 44(1973)4618.
- [97] H. Yumoto, S. Matsudo, K. Akashi, *Vacuum* 65(2002)509.
- [98] J. Scarminio, A. Urbano, B. Gardes, *Materials Chem. Phys.* 61(1999)143.
- [99] P.M. Monk, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sci.* 24(3)(1999)193.
- [100] A.L. Dawar, J.C. Joshi, *J. Mater. Sci.* 19(1984)1.
- [101] M. Bender, W. Seeling, *Thin Solid Films*, 326(1998)72.
- [102] A. Suzuki, T. Matsushita, T. Aoki, A. Mori, M. Akuda, *Thin Solid Films* en prensa.
- [103] M.J. Alar, D.C. Cameron, *Surf. Coat. Tech.*, 143-144(2001)776.
- [104] L.D. Kadam, P.S. Patil, *Solar Energy Mat. and Solar Cells*, 69(2001)361.
- [105] R. Cinnsealach, G. Boschloo, S.N. Rao, *Solar Energy Mat. and Solar Cells*, 57(1999)107.