



---

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO

---

FACULTAD DE CIENCIAS

ESTUDIO DE FOTOCONDUCTIVIDAD EN  
PELÍCULAS DELGADAS DE ZnO-TiO<sub>2</sub> EN FASE  
NANOCRISTALINA Y AMORFA.

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

FÍSICO

P R E S E N T A :

RODOLFO JUÁREZ ARENAS



DIRECTOR DE TESIS:  
DR. JORGE ALFONSO GARCÍA MACEDO

2009

---



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**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.

---

---

## HOJA DE DATOS DEL JURADO.

### 1. Datos del alumno

Juárez  
Arenas  
Rodolfo  
56753067  
Universidad Nacional Autónoma de México  
Facultad de Ciencias  
Física  
09820587-9

### 2. Datos del tutor

Dr.  
Jorge Alfonso  
García  
Macedo

### 3. Datos del sinodal 1

Dr.  
Víctor Manuel  
Velázquez  
Aguilar

### 4. Datos del sinodal 2

Dra.  
Citlali  
Sánchez  
Aké

### 5. Datos del sinodal 3

Dra.  
María Guadalupe  
Valverde  
Aguilar

### 6. Datos del sinodal 4

Fís.  
René  
Ortega  
Alvarado

### 7. Datos del trabajo escrito

Estudio de fotoconductividad en películas delgadas de ZnO-TiO<sub>2</sub> en fase nanocristalina y amorfa.  
Fotoconductivad.  
45 p  
2009

---

---

---

## **AGRADECIMIENTOS.**

A mi familia, y en especial a mi madre y a mi padre porque soy su resultado.

Gracias a mi universidad, la UNAM, que ha sido mi hogar y también ha hecho mas grande mi familia.

Agradezco a mi asesor el Dr. Jorge Alfonso García Macedo, a la Dra. Guadalupe Valverde Aguilar y a todo nuestro equipo de trabajo.

Y a los proyectos CONACYT 79781, CONACyT 89584, NSF-CONACYT, PUNTA, ICYTDF y PAPIIT 116506-3. Agradezco el apoyo otorgado por la beca CONACYT. Al M. en C. Manuel Aguilar-Franco (DRX), M. en C. Jaqueline Cañetas Ortega (SEM) y al técnico Diego Quiterio (preparación de las muestras para los estudios de SEM).

---

---

---

## ÍNDICE.

RESUMEN	i
INTRODUCCIÓN	ii
<b>CAPITULO I: <i>Antecedentes.</i></b>	<b>1</b>
1.1    Proceso Sol-Gel.	1
1.2    Características del Óxido de Zinc (ZnO) y del Dióxido de Titanio (TiO <sub>2</sub> ).	3
1.2.1    El ZnO.	3
1.2.2    El TiO <sub>2</sub> .	4
1.3    Fotoconductividad.	4
1.3.1    Descripción del fenómeno.	4
1.3.2    Bandas y conductividad eléctrica.	7
1.3.3    Transiciones eléctricas.	9
1.3.4    Fotoconducción.	11
<b>CAPITULO II: <i>Desarrollo experimental.</i></b>	<b>14</b>
2.1    Preparación de las películas de ZnO-TiO <sub>2</sub> .	14
2.2    Metodología.	15
2.2.1    Difracción de Rayos X (DRX).	15
2.2.2    Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM).	15
2.2.2.1    SEM.	15
2.2.2.2    HRTEM.	16
2.2.3    Absorción Óptica (AO).	17
2.2.4    Espectroscopia Infrarroja (FTIR).	19
2.3    Fotoconductividad.	21
2.3.1    Dispositivo experimental de Fotoconductividad.	21
2.3.2    Experimentos de Fotoconductividad.	23
<b>CAPITULO III: <i>Resultados, Análisis y conclusión.</i></b>	<b>25</b>
3.1    Resultados y Análisis.	25
3.1.1    Difracción de Rayos X (DRX).	25
3.1.2    Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM).	26
3.1.2.1    SEM.	26
3.1.2.2    HRTEM.	27
3.1.3    Absorción Óptica (AO).	30
3.1.4    Espectroscopia Infrarroja (FTIR).	32
3.1.5    Fotoconductividad.	36
3.2    Conclusiones.	42
<b>BIBLIOGRAFÍA.</b>	<b>44</b>

---

## RESUMEN.

El presente trabajo muestra el estudio de las películas delgadas de ZnO-TiO<sub>2</sub> producidas por el procedimiento sol-gel. Dichos estudios abarcan diversas técnicas: absorción óptica (AO), espectroscopia infrarroja (IR), microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM). Una de las muestras fue sinterizada a 520°C por una hora. La difracción de rayos-X (DRX) se empleó para poder saber el tipo de fase cristalina, encontrando la fase anatasa del dióxido de titanio en la muestra sinterizada. Como tema principal de esta tesis, se realizaron estudios de fotoconductividad tanto para la muestra amorfa como para la cristalina.

El espesor de las películas se midió por la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM). Los espesores obtenidos de las muestras amorfa y nanocristalina fueron  $0.19 \pm 0.01 \mu\text{m}$  y  $2.38 \pm 0.33 \mu\text{m}$  respectivamente. Empleando HRTEM, se logró identificar una población de tubos con una distribución de tamaños de longitud de  $58.9 \pm 10.5 \text{ nm}$  y de diámetro de  $7.9 \pm 0.9$  correspondientes a la fase anatasa.

Se adquirieron los espectros de absorción óptica de las muestras *amorfa* y *nanocristalina* de ZnO-TiO<sub>2</sub> tomados a temperatura ambiente en un intervalo de 300 nm a 900 nm. Se observó que a longitudes de onda cercanas a 310 nm ambas muestras tienen un máximo de absorción. El valor del band gap de las películas nanocristalina y amorfa fue de 3.25 eV y 3.85 eV respectivamente.

De acuerdo con la absorción óptica, tanto para la muestra *nanocristalina* como para la *amorfa*, el transporte de carga eléctrica es mayor para  $\lambda=310 \text{ nm}$  que para otro valor de  $\lambda$ . Se obtuvieron los valores de los parámetros fotovoltaico  $\phi_0$  y fotoconductor  $\phi_{\mu\tau}$  para las muestras amorfa y nanocristalina, encontrando que para la muestra cristalina, estos parámetros siempre son menores que para la muestra amorfa.

La fase anatasa obtenida en la matriz ZnO-TiO<sub>2</sub> proporciona más estabilidad en los parámetros fotovoltaico y fotoconductor que mejoran la fotoconductividad.

## INTRODUCCIÓN.

La importancia del presente trabajo de investigación radica en el estudio del material ZnO-TiO<sub>2</sub>, ya que no se ha realizado ningún trabajo precedente a éste que exhiba las propiedades fotoconductoras en películas delgadas, así como estudios de absorción óptica, difracción de rayos X, band gap, ni espectroscopia infrarroja.

Las películas delgadas presentan varias ventajas como la facilidad de elaboración, bajas temperaturas de elaboración, obtención de nuevas fases cristalinas, el bajo costo de preparación, entre otras.

El ZnO y el TiO<sub>2</sub> comparten algunas aplicaciones como fotocatalisis, aplicaciones en diversos dispositivos optoelectrónicos, celdas solares, etc. También, el valor de su band gap es muy parecido (3.2 eV).

La optimización de propiedades físicas de materiales como las películas delgadas de ZnO-TiO<sub>2</sub>, para aplicaciones fotoconductoras, requiere de un conocimiento detallado de los procesos microscópicos involucrados, como los procesos de transporte de carga, por lo que es de gran importancia medir los parámetros de transporte fotovoltaico y fotoconductor.

La técnica de fotoconductividad es una herramienta ampliamente usada que nos proporciona información de los mecanismos de transporte de carga.

La presente tesis tiene una estructura como se indica a continuación:

El **CAPITULO I** trata sobre los *antecedentes* de fotoconductividad en las películas delgadas de ZnO-TiO<sub>2</sub> tales como el proceso Sol-Gel, las características del óxido de zinc (ZnO) y del dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>), el modelo de bandas y conductividad eléctrica, transiciones eléctricas y el fenómeno de fotoconducción.

El **CAPITULO II** contiene el *desarrollo experimental*, en dicho capítulo se exhibe el proceso de preparación de las películas delgadas de ZnO-TiO<sub>2</sub>, así como las diferentes técnicas utilizadas para estudiar las películas delgadas, como son: difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido y microscopía electrónica de transmisión de alta resolución, absorción óptica, espectroscopia Infrarroja y fotoconductividad. En la parte de *fotoconductividad* se expone el dispositivo experimental y el procedimiento de los experimentos.

En el **CAPITULO III**, se encuentran los *resultados, análisis y conclusiones* de los estudios que se realizaron a dichas películas delgadas, haciendo énfasis en los experimentos de fotoconductividad.

---

---

## CAPITULO I. ANTECEDENTES.

### 1.1 Proceso Sol-Gel <sup>[1]</sup>.

El proceso Sol-Gel está dentro de los llamados procedimientos suaves de síntesis de materiales, muchas veces con base de óxidos metálicos. El proceso sol-gel permite obtener materiales híbridos y nanoestructurados. De esta forma se pueden preparar materiales usados como sensores, membranas, catalizadores, como material de encapsulamiento para liberación controlada de medicamentos, etc.

Un sol es una solución coloidal de partículas sólidas en un líquido. En el proceso sol-gel, los “precursores” para la preparación de coloides consisten de un metal ó elemento metaloide rodeado por varios ligandos (que no incluyen átomos metálicos o metaloides). Un gel es una sustancia que contiene un esqueleto sólido.

El proceso sol-gel es una técnica que permite obtener materiales amorfos, incluso en forma de películas delgadas. Para obtener un material amorfo por el proceso sol-gel se pueden seguir dos métodos que se distinguen entre sí por los materiales empleados como precursores, éstos son:

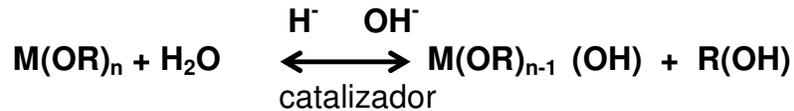
1. *Vía Acuosa.* Se logra agregando soluciones acuosas a un material inorgánico hasta lograr una suspensión coloidal de partículas sólidas en un líquido, o sea, una suspensión de partículas sólidas cuyo intervalo de separación dentro de un líquido puede ir de 1 a 1000 nm (esto es un sol), de tal forma que las fuerzas gravitacionales son despreciables y las interacciones son dominadas por fuerzas de corto alcance<sup>[1]</sup>. Para lograr la densidad deseada, se deja secar la solución hasta que se evapore la fase acuosa.

2. *Vía Alcóxida.* Este camino sucede cuando se logra la hidrólisis y polimerización (un polímetro es una molécula formada por miles de moléculas más básicas) entre mezclas de compuestos organometálicos, que se distinguen por tener enlaces directos entre carbono y metaloide, y por no poseer enlaces entre carbono y oxígeno. El secado se realiza posteriormente.

Añadiendo otras moléculas deseadas como impurezas se puede obtener un material híbrido, que contiene las moléculas impureza sin que éstas formen parte de la matriz.

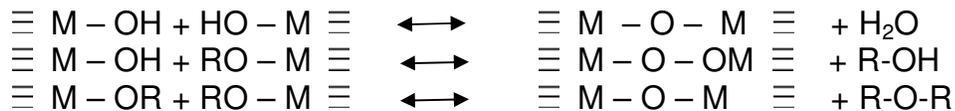
Los procesos de la hidrólisis, la polimerización y la condensación ocurren antes del secado.

La hidrólisis la podemos esquematizar de la siguiente forma: si el precursor se puede representar químicamente como  $M(OR)_n$ , entonces se presentan reacciones químicas como las siguientes:



Aquí **R** se refiere a la representación química del grupo "alquilo", **M** a un metaloide, **OH** al radical "hidroxil" y **R(OH)** a un alcohol.

Durante la condensación suceden reacciones químicas como las siguientes:



Aquí, los signos "-" representan enlaces químicos. En esta parte se lleva a cabo el proceso de polimerización, ya que la unión de varios grupos M-O-M dan origen a un polímero, que forma la red estructural del material o matriz (que no necesariamente tiene arreglo cristalino).

En el proceso de secado los compuestos que no forman parte de la matriz polimérica se evaporan, por lo que el material se encoge hasta que las regiones que ocupaban los grupos no poliméricos adquieren un radio inferior a  $1 \mu m^{[1]}$ , estas regiones son llamadas poros, y aquí es donde quedan atrapadas las moléculas contaminantes sin formar parte de la estructura de la matriz.

Las ventajas del proceso sol-gel son: la obtención de materiales puros y muy homogéneos, temperatura baja de preparación, facilidad para sintetizar fibras y películas, obtención de nuevas fases cristalinas en nuevos materiales no cristalinos, entre otras.

Algunos de los inconvenientes que presenta este proceso son que en el gel quedan residuos de los grupos hydroxyl y de carbón, los largos

tiempos de preparación, la reducción del volumen de la muestra preparada y la dificultad de producción de muestras de gran tamaño <sup>[2]</sup>.

## **1.2 Características del Óxido de Zinc (ZnO) y del Dióxido de Titanio (TiO<sub>2</sub>).**

El dióxido de titanio es un material no tóxico. El TiO<sub>2</sub> muestra gran estabilidad en soluciones acuosas y no fotocorrosión bajo iluminación de la brecha de energía (band gap); y en forma de película presenta propiedades especiales de superficie. Las películas delgadas de TiO<sub>2</sub> se utilizan ampliamente en el estudio de fotocatalisis y fotoelectrocatalisis de contaminantes orgánicos. El sistema fotoelectrocatalítico ha recibido una gran atención debido a la drástica mejora de la eficiencia cuántica. Mediante la aplicación de los pequeños sesgos, la recombinación de generación de pares electrón-hueco es retardada. El TiO<sub>2</sub> ha sido ampliamente usado como fotoelectrocatalizador de agua y purificador de aire debido a la elevada actividad superficial, ausencia de toxicidad y estabilidad química. El ZnO ha sido reportado por ser fotoactivo para el fenol y para la degradación de nitrofenol a pesar de algunos efectos de fotocorrosión en la fase líquido-sólido. El ZnO se perfila como un candidato importante más eficiente que el TiO<sub>2</sub> en la fotooxidación de compuestos orgánicos. Las brechas de energías de ZnO y TiO<sub>2</sub> son similares (aproximadamente 3.2 eV). Sin embargo, las características intrínsecas de semiconducción de ZnO y TiO<sub>2</sub> son diferentes, i. e., el ZnO tiene una brecha directa de semiconductor, pero el TiO<sub>2</sub> tiene una brecha indirecta de semiconductor.

### **1.2.1 El ZnO.**

La estructura cristalina más estable del ZnO es la wurtzita tipo hexagonal debida al grado de ionicidad del enlace entre el zinc y el oxígeno. Con un ancho de banda (band gap) directo de 3.2 eV <sup>[3]</sup> a temperatura ambiente y temperatura de fusión de 2250 ° K.

Algunos de sus usos y aplicaciones del ZnO son <sup>[4]</sup>:

- En fotocatalisis de agua.
- Fotoconductor en electrofotografía.
- Aplicación en dispositivos optoelectrónicos (led's, fotodetectores, fotodiodos, agentes fotocatalíticos) y acusto-ópticos.
- Celdas solares.
- Electrodo transparentes.

- Transductores acústicos y de presión.
- Detectores de gas.
- Varistores cerámicos.
- En la farmacéutica como filtro de radiación UV.
- Pigmento en pinturas.
- Fotoconductor en electrofotografía

El ZnO puede ser fabricado a pequeña y gran escala para producir películas, a un bajo costo.

### 1.2.2 El TiO<sub>2</sub>.

El TiO<sub>2</sub> es un semiconductor de tipo *N*. Una de las formas más puras y estable en la fase cristalina del TiO<sub>2</sub> es rutilo, se encuentra en la naturaleza en la arena de mar. Otras fases cristalinas del TiO<sub>2</sub> son la brokita y la anatasa por debajo de los 800 °C, ya que después de esta temperatura hay una transición de fase a rutilo. Las estructuras del rutilo, anatasa y brokita pueden verse en forma de octaedros agrupados en formas distintas. El ancho de banda indirecto para la anatasa es de 3.2 eV.

Comúnmente el TiO<sub>2</sub> se emplea como<sup>[5][6]</sup>:

- Fotocatalizador.
- Foelectrocatalizador de contaminantes orgánicos.
- Pigmento por su alto índice de refracción.
- Material cerámico para membranas.
- Celdas solares.
- Electrodo transparentes.
- Detectores de gas.

## 1.3 Fotoconductividad.

### 1.3.1 Descripción del fenómeno.

En 1879 E. H. Hall descubrió que una diferencia de potencial se desarrollaba en un material que transportaba una corriente en presencia de un campo magnético, la diferencia de potencial fue perpendicular a la dirección del flujo de corriente<sup>[7]</sup>. Dicho fenómeno que fue llamado efecto Hall, se interpretó en términos de la deflexión de portadores de carga libre en el sólido por el campo magnético. A partir de este efecto fue posible determinar el signo del portador de carga: signo negativo para el

electrón o positivo para el hueco. Además, pudo obtenerse la densidad de los portadores de carga.

La fotoconductividad en un material es el cambio de la conductividad eléctrica debida a la absorción de fotones de radiación electromagnética sobre dicho material. Las investigaciones en fotoconductividad hechas por Gudden y Pohl<sup>[8]</sup> en 1920 mostraron que la absorción de la luz y la fotoconductividad dependen similarmente de la longitud de onda de la luz con que se irradia a un material específico.

En 1930 se estableció que el efecto fotoconductor estaba fundamentalmente asociado con propiedades de volumen del material mientras que el efecto fotovoltaico está asociado con propiedades de superficie y con interfaces metal-semiconductor o semiconductor-semiconductor.

Los materiales fotoconductivos se clasificaron en dos clases:

1. **Ideocromáticos.** Son aquellos que muestran fotoconductividad en estado puro, es decir, la fotoconductividad en estos materiales se debe a propiedades intrínsecas. Al ser absorbida energía por los átomos del cristal de dichos materiales, éstos exhiben fotoconductividad y fotosensibilidad máxima en longitudes de onda correspondientes a la mínima energía requerida para producir un electrón libre.
2. **Alcromáticos.** En estos materiales la fotoconductividad está asociada a impurezas o imperfecciones del cristal.

Un material puede exhibir ambos comportamientos.

En diferentes materiales se ha encontrado dos tipos de fotocorrientes: las primarias y las secundarias. Las primarias se deben directamente a la absorción de energía y las secundarias resultan del paso de las primarias.

Las primeras obedecen las siguientes cuatro características:

1. Se comportan según la ecuación:

$$\Delta i = Fe \frac{X_+ + X_-}{d} \quad (1.3.1)$$

donde  $\Delta i$  es la fotocorriente,  $F$  es la rapidez con la cual los portadores libres están siendo generados por la luz,  $X_+$  es la

distancia en la dirección del campo recorrida por el portador positivo liberado antes de ser atrapado,  $X_+$  es la distancia recorrida por el portador negativo liberado en la dirección opuesta al campo antes de ser atrapado y  $d$  es la distancia de los electrodos a la cual el campo eléctrico es aplicado.

2. La fotocorriente es proporcional a la intensidad de la luz.
3. La fotocorriente es proporcional al campo eléctrico aplicado para valores pequeños del campo y se satura para valores grandes de éste.
4. El incremento de la fotocorriente al iniciar la excitación y la caída de la fotocorriente cuando la excitación ha sido removida, son esencialmente instantáneas. Ya que el valor máximo de  $X_+$  y  $X_-$  es  $d$ , de la ecuación (1.3.1) se tiene que el número de cargas electrónicas pasando entre los electrodos por cada fotón absorbido es casi la unidad. A la razón del número de cargas pasando entre los electrodos al número de fotones absorbidos en un intervalo de tiempo se le conoce como eficiencia cuántica o ganancia cuántica.

Cuando los valores del campo aplicado son bajos, ambos portadores son atrapados en el cristal antes de que alcancen el electrodo. La distancia que viajan los portadores antes de ser atrapados, se incrementa linealmente con el campo aplicado, y por lo tanto la fotocorriente varía linealmente con el campo para valores pequeños de éste; para estas condiciones, la ganancia cuántica es mucho mayor que la unidad. Conforme el campo se incrementa la condición será alcanzar el electrodo antes de ser atrapado; la fotocorriente comienza a saturarse con el campo y la ganancia cuántica está entre 0.5 y 1. Finalmente cuando el campo es suficientemente grande para sacar ambos portadores del cristal antes de que sean atrapados, la fotocorriente se satura hasta un valor constante y la ganancia cuántica es la unidad.

En diferentes materiales se encuentra que la corriente primaria puede ser separada en dos partes:

- I. Una corriente producida bajo iluminación debida al movimiento de portadores de carga bajo la acción del campo aplicado.
- II. Otra corriente en la dirección contraria producida bajo iluminación cuando el campo externo es removido y el cristal es eléctricamente cortocircuitado.

Gudden y Pohl encontraron que los electrones excitados hacen la mayor contribución a la corriente, los huecos excitados son rápidamente atrapados para formar un espacio de carga positiva <sup>[8]</sup>.

Muchos efectos fotoconductorivos se atribuyeron a las fotocorrientes secundarias. Para grandes campos aplicados e intensidades grandes de luz, las fotocorrientes secundarias son prominentes, con este comportamiento violan los criterios mencionados anteriormente para las fotocorrientes primarias. Así; las fotocorrientes secundarias son caracterizadas por una ganancia cuántica mayor a la unidad, por una variación no lineal de la fotocorriente con la intensidad de la luz y por una baja respuesta en el incremento o decremento de la fotocorriente debido a un cambio en la iluminación.

### 1.3.2 Bandas y conductividad eléctrica <sup>[9]</sup>.

La conductividad eléctrica en diferentes tipos de materiales sólidos con fase cristalina la podemos entender en términos del esquema de bandas de energía. Las bandas de energía corresponden a la forma en que la estructura electrónica de los átomos en una red cristalina se refleja en los niveles de energía. Mediante la estructura de bandas se determina cuándo un material es conductor, semiconductor o aislante, es decir, se determinan las características del transporte eléctrico del material.

Partiendo de una estructura cristalina cuya configuración permite un potencial periódico, el modelo de Kronig-Penney describe los estados de energía de un electrón perteneciente a un cristal. Mediante la superposición de la ecuación de Schrödinger para la distribución de probabilidad de un electrón en un cristal se genera un modelo unidimensional de bandas de energía, debido al arreglo periódico del cristal <sup>[9]</sup>.

En materiales sólidos con fase cristalina, las bandas de energía permitidas son aquellas que están llenas por electrones hasta una banda de energía máxima. Los electrones de valencia están contenidos en la banda de energía máxima del material.

A los materiales con la banda de valencia parcialmente llena se le conoce como *metal* (Figura 1.1a). Para llevar a un electrón por encima de la banda llena hacia la parte vacía se requiere de poca energía, la cual puede ser obtenida de un campo eléctrico aplicado o de las vibraciones del cristal, así se puede transportar carga neta en dirección del campo eléctrico aplicado. La conductividad eléctrica es muy alta, ya que en cierto momento el número de electrones libres es alto.

Cuando la banda de energía máxima está llena de electrones, se trata de un material *aislante* (Figura 1.1b) ó un material *semiconductor* (Figura

1.1c) dependiendo de la altura que separa la banda llena de máxima energía y la siguiente banda vacía, esta separación es la banda de energía prohibida o band-gap.

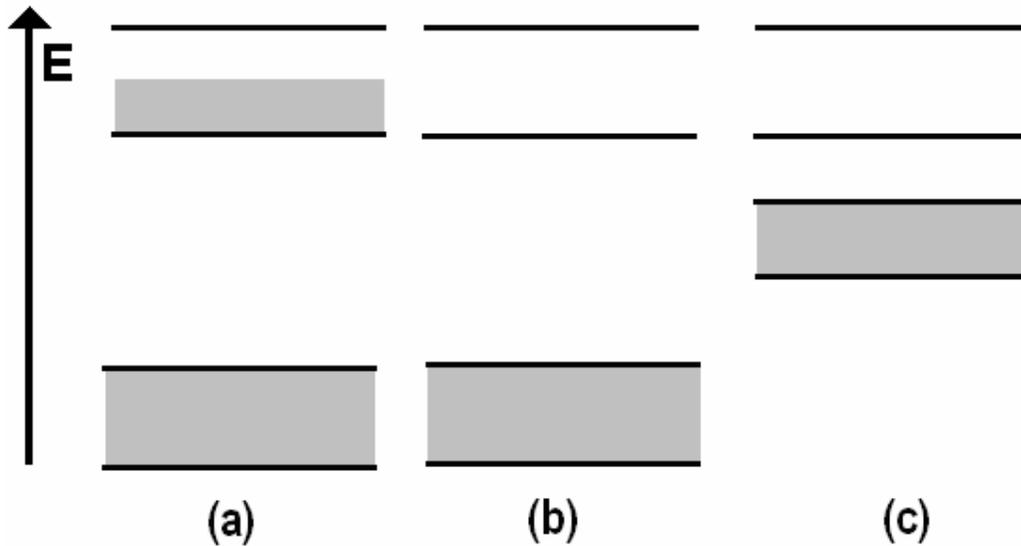


Figura 1.1 (a) metal, (b) aislante y (c) semiconductor.

En un material aislante perfecto o semiconductor, la conductividad eléctrica puede deberse a sólo aquellos electrones (y huecos en la banda de valencia) que son excitados de la banda de valencia llena a la siguiente banda vacía, esta banda es conocida como banda de conducción.

Ya que el número de portadores de carga liberados térmicamente varía inversamente como una función exponencial del gap, los portadores libres en un material a temperatura ambiente con un gap del orden de varios electrón-volts, serán muy pocos, este material es un aislante. Cuando el gap es suficientemente pequeño del orden de un electrón-volt o menos, una cantidad de portadores de carga es liberada por energía térmica y así, dichos portadores producen conductividad eléctrica mucho mayor que la de un material aislante pero menor que la de un metal, dicho material es un semiconductor.

Cuando un electrón es excitado de la banda de valencia a la banda de conducción hay una deficiencia de un electrón en la banda de valencia. Esta deficiencia de un electrón es llamada hueco. De forma similar en la que un electrón en la banda de conducción es libre de moverse bajo la

acción de un campo aplicado, siendo atraído al ánodo debido a la naturaleza de su carga negativa; de esta misma forma un hueco en la banda de valencia es libre de moverse bajo la acción de un campo. El hueco se mueve hacia el cátodo (en realidad son los electrones en la banda de valencia moviéndose hacia el ánodo permitiendo que el hueco se mueva hacia el cátodo), es decir, el hueco se comporta como si fuera una carga positiva con la misma magnitud que la negativa del electrón.

La conductividad se representa de la siguiente manera:

$$\sigma = e(n\mu_n + p\mu_p) \quad (1.3.2)$$

donde  $e$  es la carga del electrón,  $n$  y  $p$  son la densidad de electrones libres y huecos libres respectivamente,  $\mu_n$  y  $\mu_p$  son la movilidad de los electrones libres y huecos libres respectivamente. La movilidad es la velocidad por unidad de campo adquirida por un portador de carga como resultado de la aplicación de un campo eléctrico.

Existen materiales con banda de valencia llena que permiten una buena conducción, esto puede ser explicado por un modelo tridimensional que permite la superposición de una banda de energía llena con la siguiente banda permitida vacía, por lo que los electrones pueden pasar de la banda de valencia a la de conducción.

En síntesis, un material metálico tiene un espectro de bandas de energías con una banda de valencia parcialmente llena, mientras que un material aislante tiene una banda de valencia llena y un gap grande, y un material semiconductor una banda de valencia llena y un gap pequeño.

### 1.3.3 Transiciones eléctricas <sup>[10]</sup>.

Hay tres tipos de transiciones electrónicas, estas son: absorción y excitación, atrapamiento y captura, y recombinación.

a. Absorción y excitación (Figura 1.2a).

La transición por absorción puede llevarse a cabo de tres formas diferentes las cuales afectan la fotoconductividad:

- I. La transición (*i*) mostrada en la *Figura 1.2a* se refiere a la absorción por átomos del cristal, produciendo un electrón y hueco libres por cada fotón absorbido.
- II. La absorción que se da en las imperfecciones del cristal producen un electrón libre y un hueco sujeto a la vecindad de la

imperfección por cada fotón absorbido, esta transición la podemos observar en (ii).

- III. La transición (iii) corresponde a llevar un electrón de la banda de valencia a un nivel de imperfección desocupado, lo que produce un hueco libre y un electrón sujeto en la vecindad de imperfección por cada fotón absorbido.

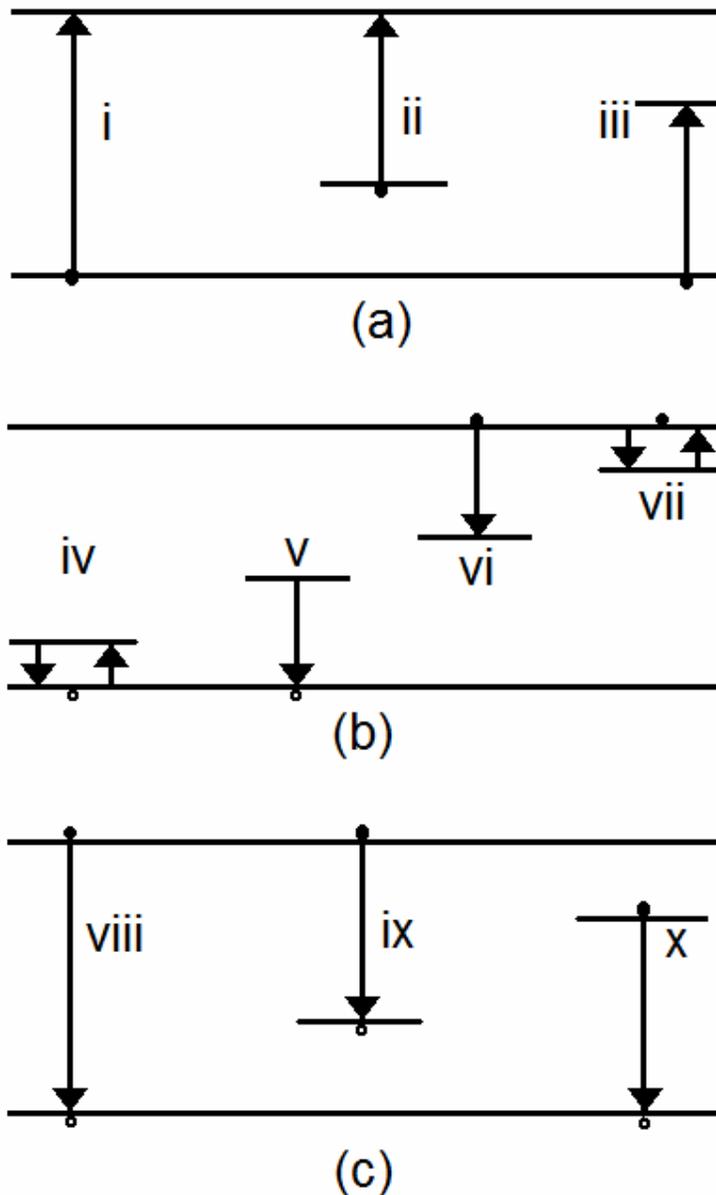


Figura 1.2 Transiciones electrónicas (a) absorción y excitación, (b) atrapamiento y captura, y (c) recombinación.

- b. Atrapamiento y captura (Figura 1.2b).

Al liberarse electrones y huecos debidos a la absorción de un fotón con energía suficiente, estos permanecen libres hasta que son atrapados en alguna imperfección. Hay dos tipos de centros de captura: de atrapamiento y recombinación:

- I. Centros de atrapamiento. Los portadores capturados tienen mayor probabilidad de ser re-excitados térmicamente al estado libre que a recombinarse con un portador de signo opuesto en la imperfección.
- II. Centros de recombinación. El portador capturado tiene una mayor probabilidad de recombinarse con un portador de signo opuesto en la imperfección que de ser re-excitado al estado libre.

En la figura 1.2b en (vii) se muestran las transiciones correspondientes a atrapamiento y liberación por calor de electrones en las trampas de electrones, en (iv) el atrapamiento y liberación por calor de huecos en trampas de huecos, en (v) la captura de un hueco en centros de recombinación y en (vi) la captura de un electrón en un centro de recombinación.

c. Recombinación (Figura 1.2c).

En la transición por recombinación, los electrones libres se recombinan directamente con los huecos libres como se ve en (viii) de la Figura 1.2c. Y las transiciones (ix) y (x) puede ocurrir en un centro de recombinación o bien pueden ser radiativas.

### 1.3.4 Fotoconducción <sup>[11]</sup>.

Como se vió en la sección anterior, la conducción cuando no es iluminada la muestra, es decir en la oscuridad, tiene la forma <sup>[8]</sup>:

$$\sigma = e(n\mu_n + p\mu_p) \quad (1.3.2)$$

Cuando el material es iluminado, la radiación produce carga adicional  $\Delta n$  y  $\Delta p$ , resultando la fotoconductividad  $\sigma_{ph}$  como sigue:

$$\sigma_{ph} = e(\Delta n\mu_n + \Delta p\mu_p) \quad (1.3.3)$$

Según el modelo de bandas, existe fotogeneración de carga gracias a que la iluminación excita electrones de la banda de valencia a la de conducción.

La eficiencia cuántica  $\phi$  se representa como:

$$\phi = \frac{k_{ph}}{k_{ph} + k_n + k_{isc} + k_q[Q]} \quad (1.3.4)$$

Esto es el número de portadores generados por cuanto de luz absorbido, donde  $k_{ph}$  es la tasa de producción de portadores,  $k_n$  la de procesos de desactivación no radiativos,  $k_{isc}$  la de transiciones al estado triplete,  $k_q$  la razón de procesos de captura de portadores y  $Q$  la concentración de centros de captura.

La densidad de corriente observada bajo el efecto de un campo eléctrico y de una iluminación uniforme a cierta longitud de onda  $\lambda$  se representa mediante la siguiente ecuación <sup>[11]</sup>:

$$J = \frac{e\phi l_0}{hv} \alpha I + \left[ en_0\mu + \frac{e\phi\mu\tau}{hv} \alpha I \right] E + b_0 \quad (1.3.5)$$

El primer término  $\left( \frac{e\phi l_0}{hv} \alpha I \right)$  corresponde al efecto fotovoltaico, el segundo a la conductividad en la oscuridad ( $en_0\mu E = \sigma_d E$ ) y el tercero a la fotoconductividad  $\left( \frac{e\phi\mu\tau}{hv} \alpha I E \right)$ .

En esta ecuación:

**e** es la carga del electrón,

**$\phi$**  la eficiencia cuántica para excitar a un portador de carga libre,

**$l_0$**  el camino libre medio efectivo,

**$h\nu$**  la energía del fotón,

**$\alpha$**  el coeficiente de absorción óptica del material,

**$I$**  la intensidad de la luz,

**$n_0$**  la densidad de los portadores responsables de la conductividad en la oscuridad,

**$\mu$**  la movilidad de los portadores,

**$\tau$**  el tiempo de vida de los portadores excitados,

**$E$**  el campo eléctrico aplicado, y

**$b_0$**  es la ordenada al origen en ausencia de luz, ya que en general, la gráfica no comienza de cero.

Y cuando no se ilumina la muestra, es decir, para intensidad luminosa cero ( **$I=0$** ), la ecuación (1.3.5) se reduce a:

$$J = [en_0\mu]E + b_0 = \sigma_d E + b_0 \quad (1.3.6)$$

A partir del campo eléctrico aplicado en función de la densidad de corriente en la oscuridad, se puede llegar al término de la conductividad en la oscuridad. Al ser conocida la constante  $\sigma_d$  e iluminar el material con luz monocromática ( $\lambda=c/v$ ) variando el campo eléctrico aplicado ( $E$ ), podemos despejar los parámetros fotovoltaicos y fotoconductorios,  $\phi_0$  y  $\phi\mu\tau$  respectivamente:

$$\phi_0 = (b_\lambda - b_0) \frac{h\nu}{e\alpha I} = (b_\lambda - b_0) \frac{hc}{e\alpha I\lambda} \quad (1.3.7)$$

$$Y \quad \phi\mu\tau = (m_\lambda - \sigma_d) \left( \frac{h\nu}{e\alpha I} \right) = (m_\lambda - \sigma_d) \left( \frac{hc}{e\alpha I\lambda} \right) \quad (1.3.8)$$

donde  $b_\lambda$  es la ordenada al origen y  $m_\lambda$  es la pendiente que depende de la longitud de onda.

Es importante mencionar, que no hay estudios precedentes realizados en fotoconductividad de este material, por lo que no se hace referencia a resultados publicados en la literatura.

## CAPITULO II. DESARROLLO EXPERIMENTAL.

### 2.1 Preparación de las películas de ZnO-TiO<sub>2</sub>.

Los substratos de vidrio fueron limpiados con la solución “piraña” eal hervirlos y agitarlos por media hora en una solución de ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) y peróxido de hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Después los substratos fueron colocados en un vaso de precipitados para ser hervidos y agitados en agua desionizada por otra media hora. Se enjuagaron tres veces y fueron almacenados en un vaso de precipitados con agua desionizada a temperatura ambiente.

Todos los reactivos fueron adquiridos de Aldrich. Las soluciones precursoras para preparar las películas de ZnO-TiO<sub>2</sub> fueron sintetizadas por el siguiente método:

En etanol se disolvió Tetrabutylortotitanato y dietanolamina (NH(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OH)<sub>2</sub>) lo cual previene la precipitación de óxidos y estabiliza la solución. Esta primera solución se agitó por dos horas a temperatura ambiente.

Se preparó una segunda solución que contenía agua desionizada y etanol en partes proporcionales, la cual fue agregada a la primera solución a gotas lentamente.

Por último, se agregó nitrato de zinc hexahidratado (Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O) y tetraethyleneglycol (TEG) a la solución previamente descrita y se agitó hasta obtener una solución uniforme. Esta solución alcóxida resultante se dejó reposar a temperatura ambiente para permitir la reacción de hidrólisis de los constituyentes.

Las películas de ZnO-TiO<sub>2</sub> fueron depositadas por la técnica de spin-coating. Una gota de la solución resultante fue depositada sobre un substrato de vidrio (2.5 x 2.5 cm<sup>2</sup>) usando una pipeta desechable y se hizo girar el spin-coater a una velocidad de 3000 rpm por 20 s (Figura 2.1). Este procedimiento de recubrimiento del substrato fue repetido cinco veces para lograr mayor grosor de las películas.



Figura 2.1. Técnica de Spin-coating.

Después, las películas fueron secadas a 100 °C por 30 minutos en una mufla, y posteriormente fueron sinterizadas a 520 °C por una hora para remover componentes orgánicos.

## **2.2 Metodología.**

En esta sección se describen las técnicas utilizadas para el estudio y caracterización de las películas delgadas de ZnO-TiO<sub>2</sub>.

### **2.2.1 Difracción de Rayos X (DRX) <sup>[12]</sup>.**

La cristalinidad de las películas fué determinada mediante difracción de rayos X utilizando un difractómetro Bruker AXS D8 Advance usando la radiación Ni-filtered CuK $\alpha$ . Se midió en el intervalo de 1.5 a 60° en 2 $\theta$  usando un tiempo de integración de 2s.

Con este método se puede determinar el tipo de arreglo cristalino que posee la muestra. El tamaño y la geometría de la celda unitaria se deducen de los picos del espectro de difracción de rayos X. Este fenómeno está fundamentado en la difracción que se produce cuando una onda se dispersa al interaccionar con obstáculos cuya distancia de separación es parecida a la longitud de dicha onda.

Es importante mencionar desde ahora, que empleando la DRX se determinaron cuáles fueron las fases de las dos películas de ZnO-TiO<sub>2</sub> estudiadas en este trabajo. Como se verá más adelante en el capítulo de resultados, la película que no fue sinterizada tuvo una estructura amorfa, mientras que la que se sinterizó por 1 h a 520 °C presentó la estructura cristalina, anatasa.

### **2.2.2 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) <sup>[13]</sup>.**

#### **2.2.2.1 SEM <sup>[13]</sup>.**

El espesor de las películas se midió mediante la microscopía electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés) usando un microscopio modelo JSM 5200 CX a 15 kV.

---

---

Con esta técnica fue posible determinar el espesor de la película amorfa y la nanocristalina. Se obtuvieron imágenes de alta resolución las cuales permitieron observar características importantes de las muestras. Este método consiste en hacer incidir electrones de energía entre 10 y 20 keV sobre la muestra, la forma en que inciden es continua, es decir, se barre la muestra con los electrones incidentes. Dos formas fundamentales de radiación resultante de la interacción del haz incidente y la muestra son los electrones secundarios y los electrones retrodispersados.

Los electrones secundarios son de baja energía, que vienen de la emisión de los átomos de la superficie de la muestra debido a la colisión con el haz incidente, estos generan una imagen tridimensional, ya que la producción de estos electrones depende de la forma de la muestra y del ángulo de incidencia de los electrones y el detector.

Los electrones retrodispersados son electrones del haz incidente que colisionaron con los átomos de la muestra y fueron reflejados. La intensidad de los electrones retrodispersados depende de la masa del átomo de la muestra con que colisione el haz.

De esta forma el barrido del haz de electrones sobre la muestra permite obtener una imagen topográfica de alta resolución.

### **2.2.2.2 HRTEM** <sup>[13]</sup>.

Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM), o por sus siglas en inglés (High-resolution transmission electron microscopy). Este microscopio permite obtener imágenes, tanto convencionales como de alta resolución de muestras metálicas, cerámicas, poliméricas, biológicas, mineralógicas y geológicas (amorfos y cristalinos). Es posible analizar defectos cristalinos tales como bordes de granos y dislocaciones, a nivel atómico.

A su vez, el haz de electrones altamente coherente y brillante del microscopio permite realizar análisis químicos en regiones de hasta 1 nm de diámetro. La posibilidad de obtener imágenes con resolución atómica e información cristalográfica y composición química de regiones tan pequeñas como 1 nm hacen de este microscopio electrónico de transmisión una herramienta poderosa de nanoanálisis.

La microscopía HRTEM usa la absorción por la muestra, para la formación de imágenes. En cambio, el contraste surge de la interferencia en el plano de la imagen de la onda del electrón con ella misma. Debido a la dificultad para registrar la fase de estas ondas, en general se mide la

amplitud resultante de esta interferencia, sin embargo, la fase de la onda de electrones todavía lleva la información sobre la muestra y genera el contraste en la imagen, de ahí el nombre de imágenes de contraste de fase. Esto, sin embargo es cierto sólo si la muestra es lo suficientemente delgada para que las variaciones de la amplitud apenas afecten a la imagen.

Mediante imágenes obtenidas por HRTEM se pueden identificar las características de las películas delgadas de ZnO-TiO<sub>2</sub>, tales como las fases cristalinas.

### 2.2.3 Absorción Óptica (AO) <sup>[14]</sup>.

Los espectros de absorción óptica fueron obtenidos usando un espectrofotómetro Thermo Spectronic Genesys 2 con una precisión de  $\pm 1$  nm en el intervalo de longitudes de onda de 300-900 nm.

Se empleó la técnica de absorción óptica para determinar las longitudes de onda con las cuales iluminaríamos las películas de ZnO-TiO<sub>2</sub> en la técnica de fotoconductividad. En esta técnica se incidió un haz de luz monocromática sobre las películas. Primero fue necesario hacer incidir el mismo haz de luminoso sobre una muestra referencia (sustrato de vidrio). Así se pudo comparar la intensidad del haz transmitido por la película delgada con la intensidad del haz transmitido por la referencia.

La intensidad del haz transmitido por la muestra disminuye con la distancia  $z$  debido a la absorción, de acuerdo con la siguiente relación:

$$I = I_0 e^{-\alpha(\lambda)z} \quad (2.2.1)$$

donde  $\alpha$  es el coeficiente de absorción óptica que depende de la longitud de onda  $\lambda$  y de la intensidad inicial del haz  $I_0$ . La muestra tuvo un espesor  $d$  como se ilustra en la Figura 2.6, la expresión (2.2.1) se reescribe como:

$$I = I_0 e^{-\alpha(\lambda)d} \quad (2.2.2)$$

El haz transmitido por la muestra tuvo intensidad igual a:

$$I_m = I_0 (1 - R(\lambda))^2 e^{-\alpha(\lambda)d} \quad (2.2.3)$$

con  $R$  el coeficiente de reflexión del material. En la referencia el haz transmitido fue:

$$I_r = I_0(1 - R(\lambda))^2 \quad (2.2.4)$$

La comparación entre el haz transmitido por la muestra con el de la referencia se hizo con el cociente de (2.2.3) y (2.2.4) <sup>[14]</sup>:

$$\frac{I_r}{I_m} = e^{-\alpha(\lambda)d} \quad (2.2.5)$$

Los espectrofotómetros comunes, y en particular el que se usó, ofrecen como dato experimental de salida la densidad óptica (O. D.) que se define como.

$$\text{O.D.} = \log_{10} \left( \frac{I_r}{I_m} \right) = \alpha(\lambda)d \log_{10}(e) \quad (2.2.6)$$

A la gráfica de la variación de O. D. con respecto a la longitud de onda  $\lambda$ , se le conoce como el espectro de absorción óptica de la muestra, dicho espectro tiene una forma como la que se muestra a continuación.

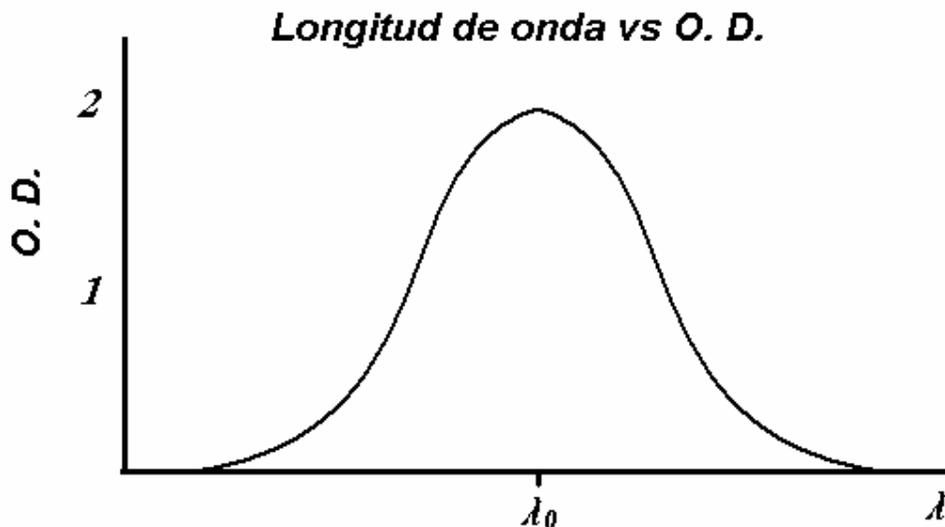


Figura 2.2 Forma de un espectro típico de absorción óptica.

A partir de la ecuación (2.2.6) se puede obtener el coeficiente de absorción que depende de la longitud de onda:

$$\alpha(\lambda) = \frac{\text{O.D.}}{d(0.43)} \quad (2.2.7)$$

Las películas de ZnO-TiO<sub>2</sub> amorfa y cristalina se colocaron en el espectrofotómetro Thermo Spectronic Genesys 2. Se obtuvo el espectro de absorción para cada una en el intervalo de longitudes de onda de 300-900 nm. Uno de los coeficientes de absorción óptica se obtiene del máximo de dicha gráfica y otros dos coeficientes de absorción se obtuvieron para dos longitudes de onda seleccionada (para ambas muestras).

A partir de conocer los coeficientes de absorción óptica para el espectro de longitudes de onda empleados (300 nm – 700 nm), es posible determinar el band gap (**E<sub>g</sub>**) o ancho banda usando la ecuación <sup>[15]</sup>:

$$(\alpha h\nu)^2 = C(hc - E_g) \quad (2.2.8)$$

donde **C** es una constante.

La intersección de la recta que pasa por la mayor pendiente con el eje **hν** en la gráfica de **(αhν)<sup>2</sup>** vs **hν**, es el valor del band gap óptico (**E<sub>g</sub>**) de la muestra <sup>[15]</sup>.

#### 2.2.4 Espectroscopía Infrarroja (FTIR) <sup>[16]</sup>.

Los estudios de infrarrojo (FTIR) se realizaron con un espectrofotómetro Bruker Tensor 27 FT-IR con el aditamento de ATR a temperatura ambiente. El Tensor 27 cuenta con un láser de He-Ne de 633 nm de longitud de onda, su intervalo de trabajo es desde el cercano infrarrojo y todo el mediano infrarrojo (400 a 4000 cm<sup>-1</sup>).

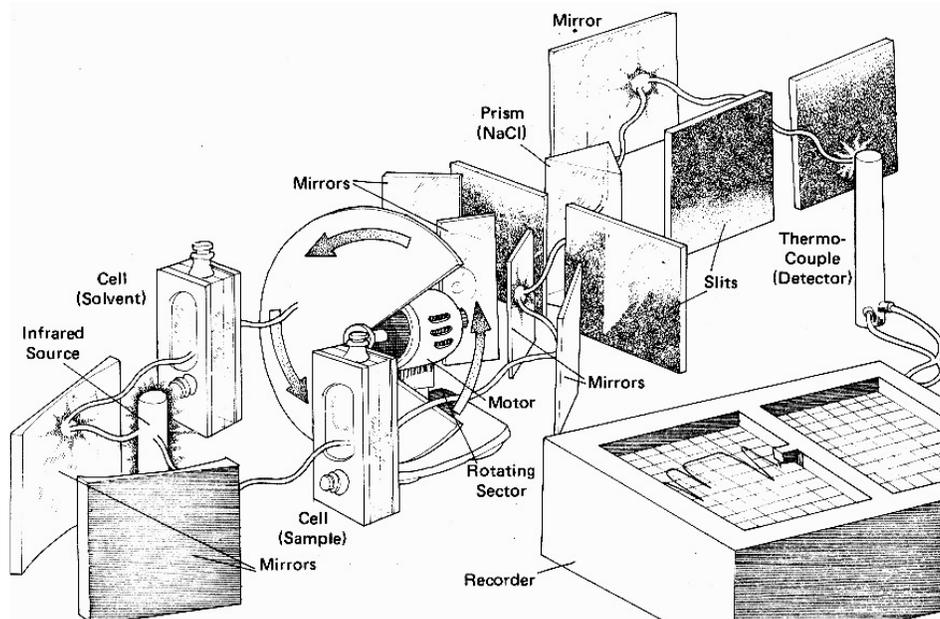


Figura 2.3. Diagrama de funcionamiento de un espectrómetro de infrarrojo.

La espectroscopía infrarroja es una técnica analítica que se utiliza para investigar una extensa variedad de moléculas proporcionando información acerca de la estructura y composición de las películas delgadas, es decir, proporciona información acerca de los elementos y enlaces presentes en las muestras.

Se realizaron estudios de infrarrojo en materiales de ZnO-TiO<sub>2</sub>: polvos y películas delgadas amorfos y cristalinos (fase anatasa). Se identificaron los modos vibracionales presentes en cada muestra.

Las muestras en polvo de ZnO-TiO<sub>2</sub> amorfo y con fase anatasa fueron mezcladas con KBr utilizando un mortero, obteniendo un pastilla de KBr con ZnO-TiO<sub>2</sub> utilizando una pastilladora Carver (Presión =2 MPa) <sup>[16]</sup>. Las muestras de ZnO-TiO<sub>2</sub> fueron mezcladas con KBr para realizar los estudios de espectroscopía infrarroja, ya que el KBr es un material que ya está calibrado.

La cristalización de las muestras de ZnO-TiO<sub>2</sub> fue seguida mediante FTIR. Se obtuvieron los espectros de infrarrojo de las muestras de ZnO-TiO<sub>2</sub>, en pastilla de KBr y en forma de películas con fase amorfa y anatasa. Dichos espectros se tomaron a temperatura ambiente en el intervalo de 400-4000 cm<sup>-1</sup>. Se identificaron varias vibraciones en todas las muestras.

## 2.3 Fotoconductividad.

En esta sección se describe el procedimiento seguido para la parte importante de este trabajo, la fotoconductividad en las películas amorfa y nanocristalina de ZnO-TiO<sub>2</sub>.

### 2.3.1 Dispositivo experimental de Fotoconductividad.

Para los estudios de fotoconductividad, se pintaron electrodos de plata sobre las películas. Para medir las corrientes en la oscuridad y bajo iluminación en función del campo aplicado, se utilizó un criostato con ventana de cuarzo donde se introduce la muestra y se hace vacío a temperatura ambiente. Dicho vacío es realizado con ayuda de dos bombas, una bomba mecánica Sargent Welch modelo 1376 con la cual se logran vacíos del orden de  $10^{-3}$ Torr, y una bomba turbomolecular Pfeiffer Blazer modelo TSH190 para alcanzar un vacío del orden de  $10^{-5}$ Torr. El vacío inicial se midió con un termopar Varian 801. Para aplicar el campo eléctrico, se empleó una fuente de alto voltaje Hewlett Packard modelo 6515A con un intervalo de operación de 0 a 1600 V a una escala de 0.5 mA. La corriente se midió con un electrómetro digital Keithley modelo 642. Para medir las fotocorrientes se iluminó la muestra con una lámpara de Xenón Oriel 66002 de 150 W, usando un monocromador Spex 1680B para seleccionar la longitud de onda para la cual absorbe la muestra. También se usó un filtro adecuado que se colocó en seguida del monocromador para omitir longitudes de onda no deseadas y eliminar así armónicos en el infrarrojo que dan lugar a corrientes piroeléctricas. Además, se colocó una lente convergente entre la ventana del criostato y el monocromador para colimar la luz.

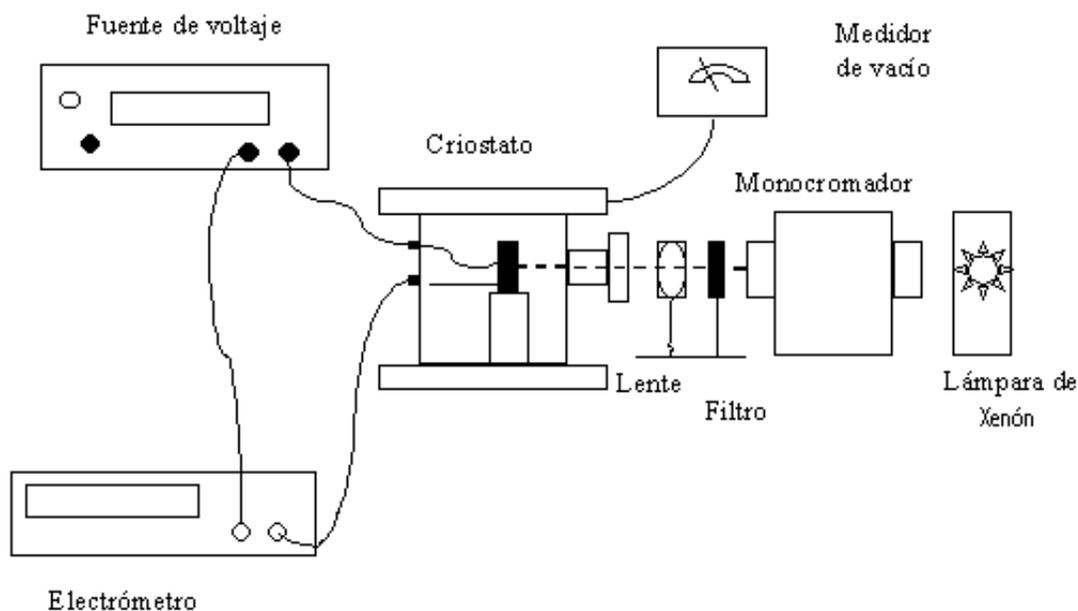


Figura 2.4 Dispositivo experimental para el análisis de la fotoconductividad.

Para realizar el experimento de fotoconductividad se cortaron pedazos de  $0.5 \times 0.5 \text{ cm}^2$  de las películas de  $\text{ZnO-TiO}_2$ , se le pusieron dos electrodos en cada extremo de la muestra fijándolos con pintura de plata. Se colocó la muestra dentro del criostato, acomodándola perpendicular al haz incidente proveniente del monocromador. Se conectaron los electrodos al electrómetro digital Keithley. Por último se tapó el criostato (Figura 2.5), cerramos la válvula de paso del criostato y se hizo vacío, primero encendiendo la bomba mecánica Sargent Welch y después de haber alcanzado cierto umbral de vacío se puso a funcionar la bomba turbo molecular Pfeiffer hasta alcanzar un vacío de aproximadamente  $10^{-5}$  Torr. Siempre se siguió esta rutina.

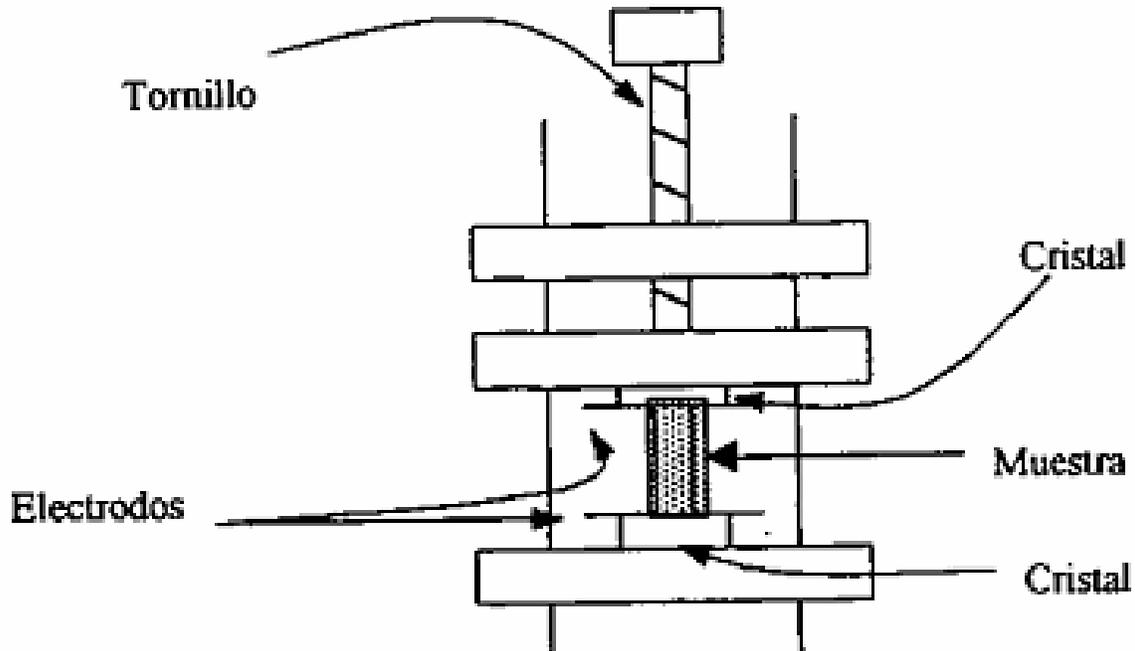


Figura 2.5 Criostato con portamuestras.

### 2.3.2 Experimentos de Fotoconductividad <sup>[11]</sup>.

Empleando el dispositivo mostrado en la figura 2.4, se colocaron las películas amorfa y cristalina, una a la vez, en el criostato (ver figura 2.5). Obtenidas las condiciones del arreglo experimental como se describen en la sección 2.3.1, se comenzó a medir la corriente eléctrica que pasa por la superficie de la película en función del voltaje aplicado. Se varió el voltaje aplicado de 100 en 100 volts desde 0 hasta 500 volts. Usando la lámpara de Xenón Oriel 66002 de 150 W se iluminó la muestra, y con el monocromador Spex 1680B se seleccionó una longitud de onda. Con estos datos se obtuvo directamente una gráfica de voltaje aplicado a la muestra contra corriente eléctrica que pasa por la misma (V vs I), tanto sin iluminación como para diferentes longitudes de onda.

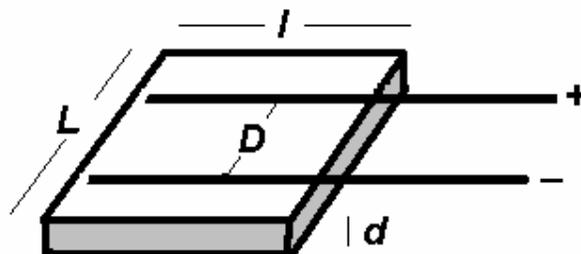


Figura 2.6 Película delgada de ZnO-TiO<sub>2</sub> con electrodos.

La diferencia de potencial eléctrico entre los electrodos sobre la muestra dio lugar a un campo eléctrico ( $\mathbf{E}$ ) aplicado, el cual se obtuvo del arreglo de la muestra como se muestra en la figura 2.6 por la siguiente relación:

$$E = \frac{V}{D} \quad (2.3.1)$$

$\mathbf{E}$  es el campo aplicado,  $\mathbf{V}$  la diferencia de potencial y  $\mathbf{D}$  la distancia de separación de los electrodos. La corriente que pasó por la película se expresa como una densidad de corriente, es decir:

$$J = \frac{I}{A} \quad (2.3.2)$$

Donde  $\mathbf{J}$  es la densidad de corriente,  $\mathbf{I}$  la corriente eléctrica que pasa por la película y  $\mathbf{A}$  es el área por la cual circula la corriente.

Se graficó la densidad de corriente en función del campo eléctrico aplicado ( $E$  vs  $J$ ). El transporte de carga en un material iluminado homogéneamente, como se mencionó en la sección 1.3.4, está determinado por la ecuación <sup>[11]</sup>:

$$J = \frac{e\phi I_0}{h\nu} \alpha I + \left[ en_0\mu + \frac{e\phi\mu\tau}{h\nu} \alpha I \right] E + b_0 \quad (2.3.3)$$

Para intensidad luminosa cero ( $I=0$ ), la ecuación 2.3.3 se reduce a:

$$J = \sigma_d E + b_0 \quad (2.3.4)$$

Por lo que al tomar los datos del campo eléctrico aplicado en función de la densidad de corriente en la oscuridad, se obtuvo el término de la conductividad en la oscuridad, descrito por la ecuación 2.3.4. Así, conocida la constante  $\sigma_d$ , se iluminó la muestra con luz monocromática para diferentes valores de  $\mathbf{E}$ . Las gráficas obtenidas fueron rectas, por lo que usando el método de mínimos cuadrados se ajustaron y obtuvieron los parámetros fotovoltaico y fotoconductor,  $\phi I_0$  y  $\phi\mu\tau$  respectivamente para cada longitud de onda seleccionada (310, 349 y 633 nm).

---

---

## Capitulo III. Resultados, Análisis y Conclusiones.

### 3.1 Resultados y Análisis.

Como se ha dicho, las películas delgadas de ZnO-TiO<sub>2</sub> fueron caracterizadas por absorción óptica (AO), espectroscopia infrarroja (FTIR), por microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM). La muestra que fue sinterizada a 520°C por una hora además de haber sido estudiada por los métodos anteriores, también fue caracterizada por difracción de rayos-X (DRX) para observar la cristalización correspondiente a la fase anatasa. Los estudios de fotoconductividad se realizaron tanto para la muestra amorfa como para la cristalina.

#### 3.1.1 Difracción de Rayos-X (DRX).

Los patrones de difracción de rayos-X de la película delgada de ZnO-TiO<sub>2</sub> cristalina son presentados en la figura 3.1. Esta muestra sinterizada presenta cristalización correspondiente a la fase anatasa del dióxido de titanio. No se encontró fase la Wurtzita correspondiente al ZnO por esta técnica, por lo que la fase anatasa es la dominante. Los picos de difracción localizados en  $2\theta = 25.38, 37.88, 48.08, 54.00, 54.98$  y  $62.84$  corresponden a los planos cristalográficos (101), (004), (200), (105), (211) y (204) respectivamente. La posición de los picos de difracción en la película está de acuerdo a los indicados en la tarjeta de datos ASTM (#21-1272) para la fase anatasa.

Si se tiene fase anatasa pura se logra mayor superficie, lo cual es necesario para obtener mayor fotoactividad <sup>[17]</sup>.

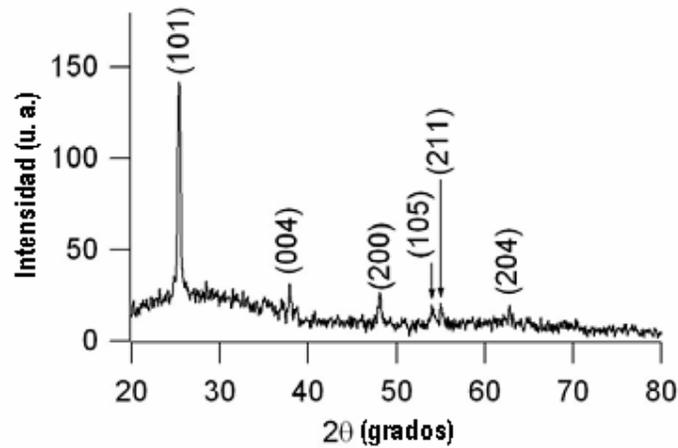


Figura 3.1 Patrones de difracción de la muestra ZnO-TiO<sub>2</sub> cristalina.

### 3.1.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM) y Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)<sup>[13]</sup>.

#### 3.1.2.1 SEM<sup>[13]</sup>.

El espesor de las películas fue medido por la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM). En la figura 3.2 se muestra la imagen SEM para la película amorfa (antes de la calcinación), el espesor obtenido es  $0.19 \pm 0.01 \mu\text{m}$ . Después, la película fue calcinada a  $520 \text{ }^\circ\text{C}$  por 1 hora para obtener una fase nanocristalina. En la figura 3.3 (a) se presenta la imagen SEM correspondiente a la película nanocristalina, el espesor encontrado fue de  $2.38 \pm 0.33 \mu\text{m}$ . La figura 3.3 (b) es una ampliación de la película nanocristalina en la cual se observan las cinco capas depositadas sobre el sustrato de vidrio.

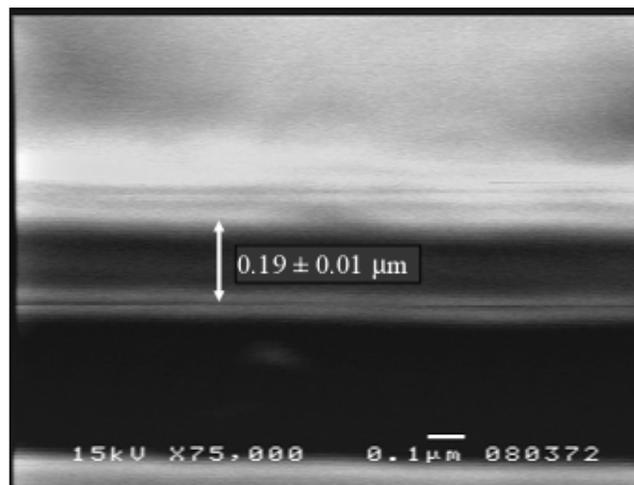


Figura 3.2 Imagen de la sección transversal de la película amorfa de ZnO-TiO<sub>2</sub>.

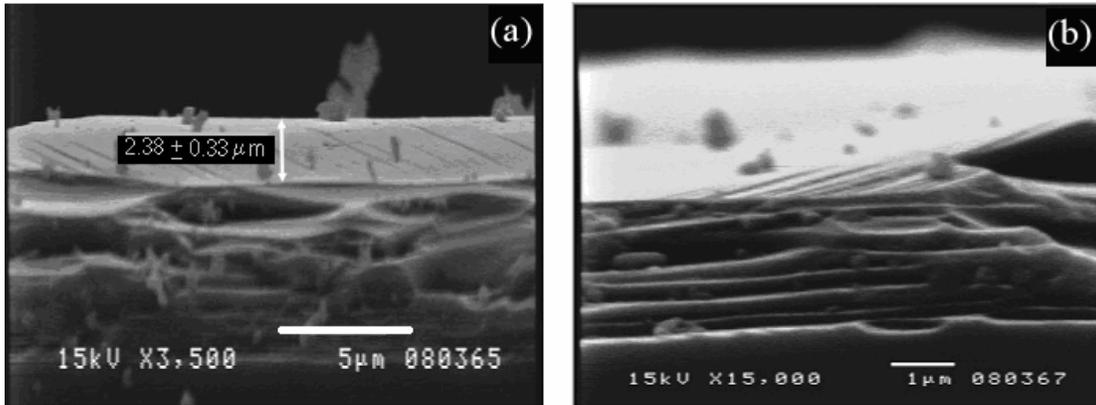


Figura 3.3 (a) Imagen de la sección transversal de la película nanocrystalina de ZnO-TiO<sub>2</sub> sinterizada a 520 °C por 1 hora. (b) Amplificación de la imagen (a) la cual muestra cinco capas depositadas sobre el sustrato de vidrio.

El espesor para la película nanocrystalina es más grande que el de la película amorfa. Esto sugiere que el proceso de calcinación infla las capas depositadas sobre el sustrato.

### 3.2.2.2 HRTEM<sup>[13]</sup>.

La Figura 3.4 muestra dos imágenes obtenidas por microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) de la película de ZnO-TiO<sub>2</sub> con tratamiento térmico de 520 °C por 1 h. Estas imágenes HRTEM fueron obtenidas usando una energía de 10 eV. Se puede identificar una población de tubos con una distribución de tamaños de longitud de  $58.9 \pm 10.5$  nm y de diámetro de  $7.9 \pm 0.9$ . Estos tubos corresponden a la fase anatasa.

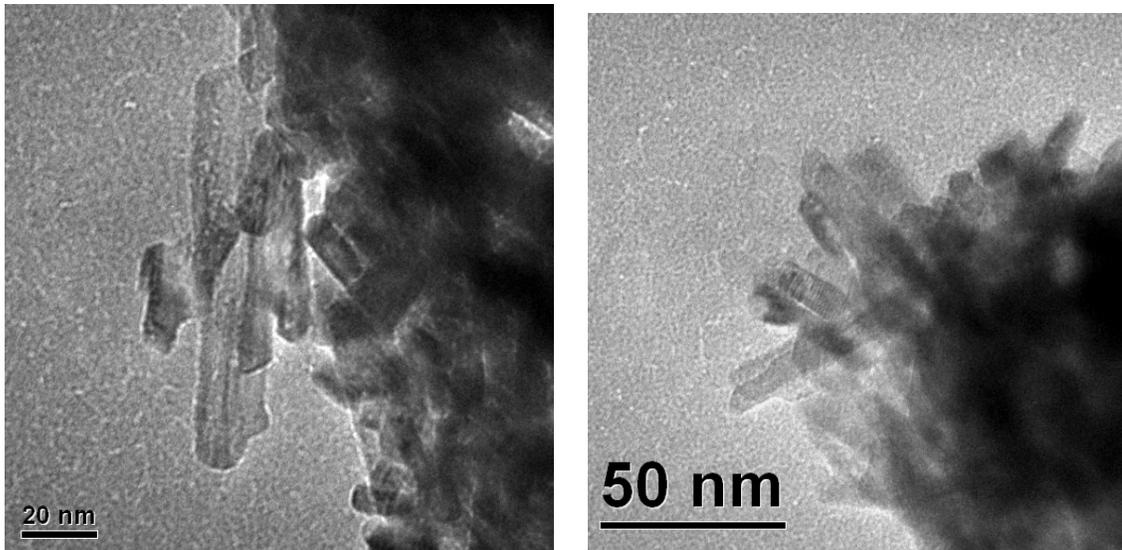


Figura 3.4. Imágenes HRTEM de la película de ZnO/TiO<sub>2</sub> con tratamiento térmico de 520 °C por 1 h., las cuales muestran tubos de titania.

La figura 3.5 (a) muestra la reflexión (101) que se identificó en uno de estos tubos de titania. El patrón de difracción muestra la reflexión mencionada para esta fase cristalina (Fig.. 3 b).

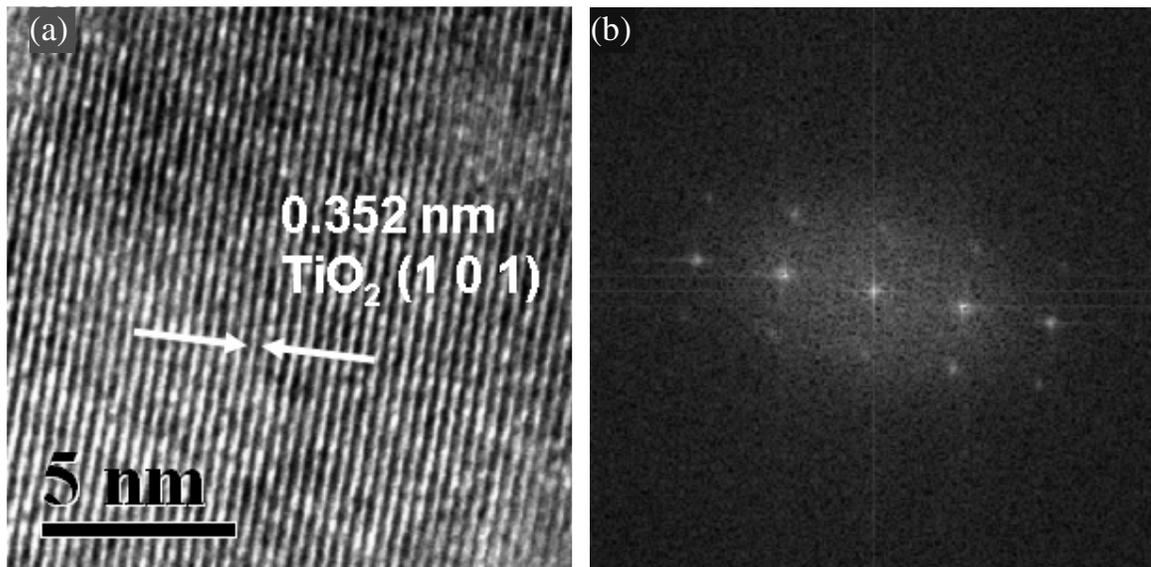


Figura 3.5 (a) Imagen HRTEM de un tubo con fase anatasa. (b) Patrón de difracción correspondiente a la reflexión (101) de la fase anatasa.

Asimismo, un número escaso de nanopartículas de óxido de zinc fueron encontradas. La figura 3.6 muestra la reflexión (101) correspondiente a la fase cristalina, wurtzita. El patrón de difracción muestra la reflexión mencionada para esta fase cristalina.

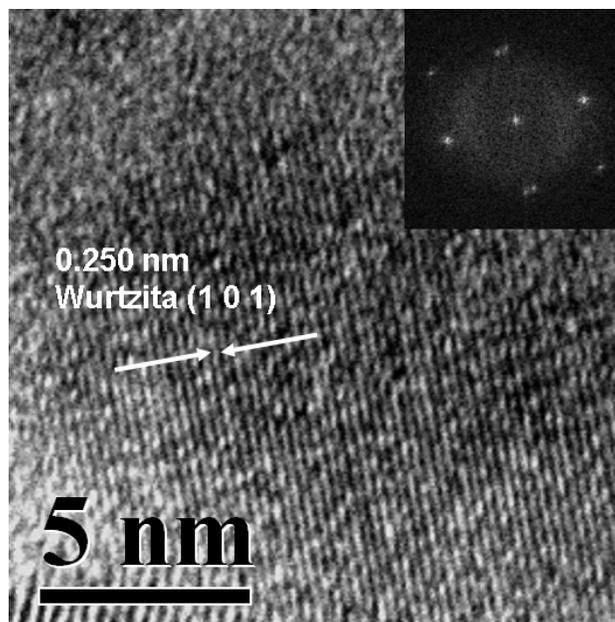


Figura 3.6 Imagen HRTEM de una nanopartícula con fase wurtzita. El patrón de difracción corresponde a la reflexión (101) de la fase wurtzita.

### 3.1.3 Absorción óptica (AO) <sup>[14]</sup>.

Se adquirieron los espectros de absorción óptica de las muestras *amorfa* y *nanocristalina* de ZnO-TiO<sub>2</sub> tomados a temperatura ambiente en un intervalo de 300 nm a 900 nm. En la figura 3.7 se presentan estos espectros. Mediante esta gráfica fue obtenido el coeficiente de absorción ( $\alpha$ ) para las longitudes de onda 310 nm, 439 nm y 633 nm de ambas muestras. Fueron seleccionadas estas longitudes de onda ya que como puede verse en la muestra nanocristalina el máximo de absorción se presenta en 310 nm. También se seleccionó 439 nm y 633 nm para tener referencia en otros puntos del espectro <sup>[18]</sup>. En la muestra amorfa también se usaron estas longitudes de onda para compararla con la muestra cristalina en los experimentos de fotoconductividad.

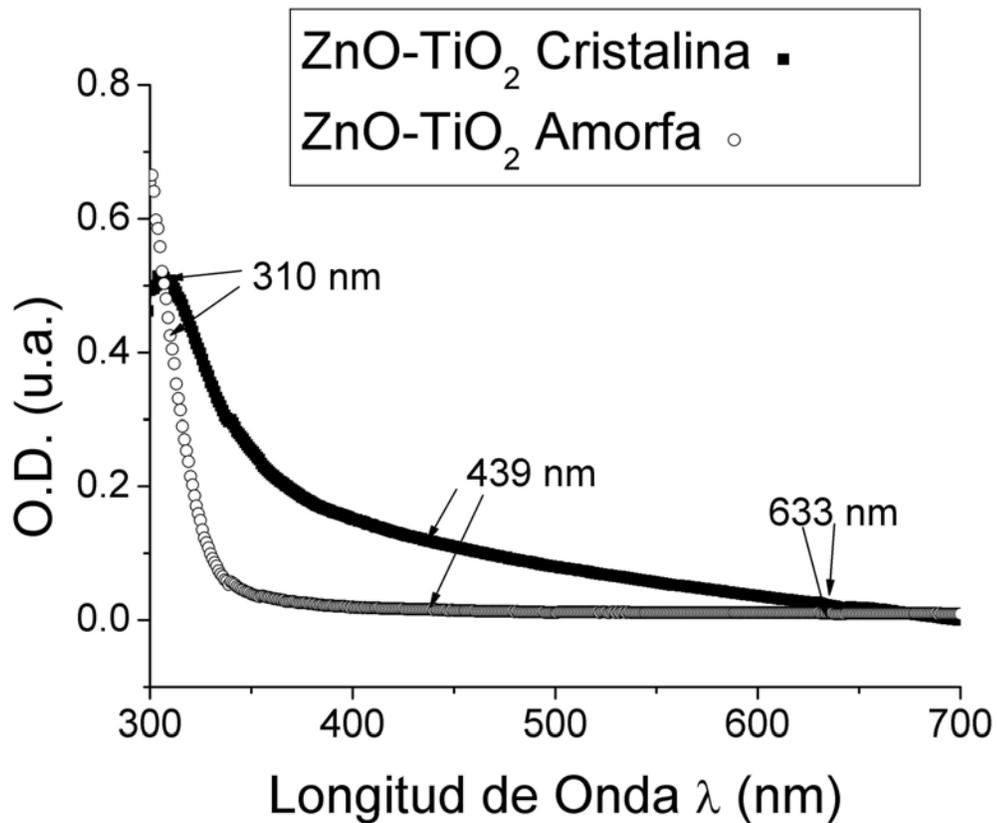


Figura 3.7 Absorción óptica vs longitud de onda en las muestras de ZnO-TiO<sub>2</sub>.

La forma en que se obtuvo el valor del band gap <sup>[15]</sup>, fue graficando  $(\alpha h\nu)^2$  vs  $h\nu$ , y se trazó la recta que pasa por la mayor pendiente de esta gráfica cuya intersección con el eje  $h\nu$  fue el valor del band gap óptico ( $E_g$ ) de la película cristalina y amorfa.

El valor del band gap de la película nanocrystalina de ZnO-TiO<sub>2</sub> fue de **3.25 eV**, obtenido de la siguiente gráfica, la cual muestra el comportamiento de  $(\alpha h\nu)^2$  vs  $h\nu$  para esta película.

### Calculo del band gap (Película Cristalina)

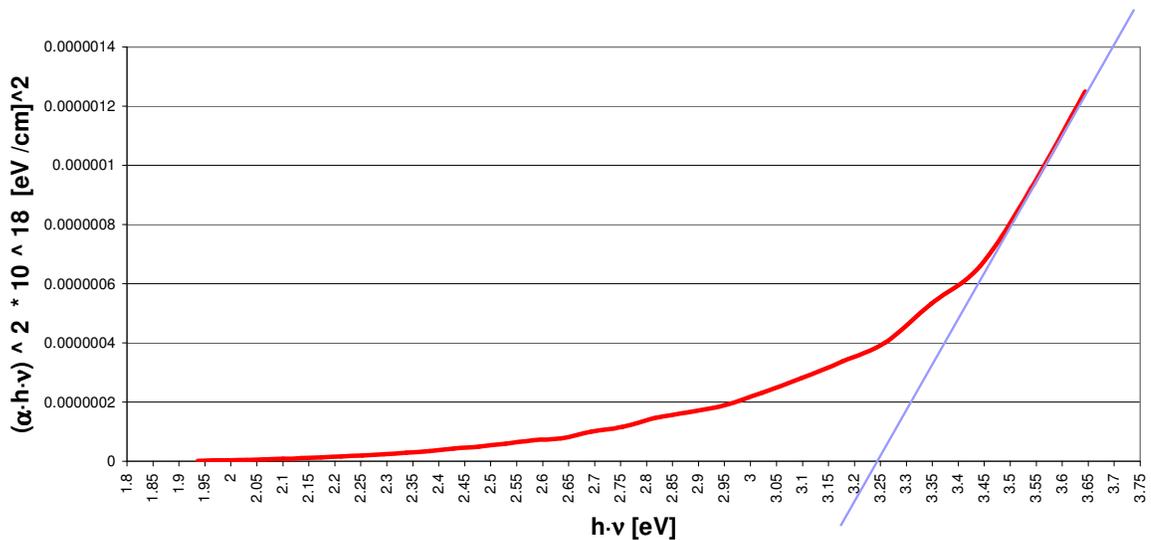


Figura 3.8 Cálculo del Band Gap para la película nanocrystalina, 3.25 eV.

La figura 3.9 muestra el valor del band gap de la película amorfa, éste fue de **3.85 eV**, obtenido del comportamiento de  $(\alpha h\nu)^2$  vs  $h\nu$  para la película amorfa de ZnO-TiO<sub>2</sub>.

### Calculo del band gap (Película Amorfa)

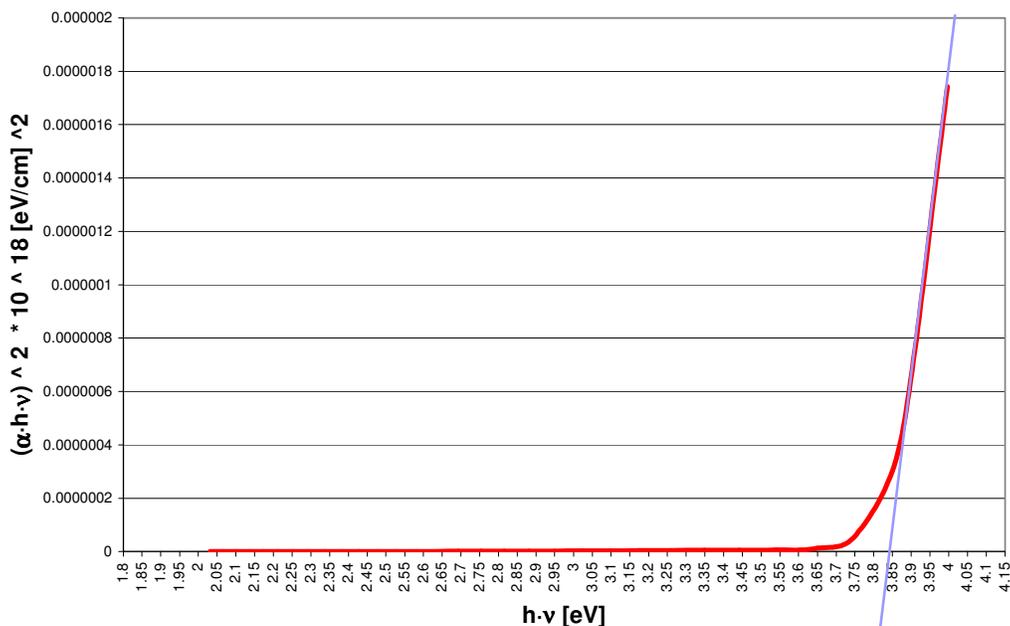


Figura 3.9 Cálculo del Band Gap para la película amorfa, 3.85 eV.

#### 3.1.4 Espectroscopia Infrarroja (FTIR).

Los estudios de infrarrojo se hicieron en materiales de ZnO-TiO<sub>2</sub>: polvos y películas delgadas amorfos y cristalinos (fase anatasa). Se identificaron los modos vibracionales presentes en cada muestra.

Las muestras en polvo de ZnO-TiO<sub>2</sub> amorfo y con fase cristalina fueron mezcladas con KBr utilizando un mortero, con los cuales se obtuvo un pastilla de KBr de ZnO-TiO<sub>2</sub> utilizando una apastilladora Carver (Presión =2 MPa).

La Figura 3.10 muestra los espectros de infrarrojo de las muestras de ZnO-TiO<sub>2</sub>, en pastilla de KBr y en forma de películas con fase amorfa y cristalina. Dichos espectros se tomaron a temperatura ambiente en el intervalo de 400-4000 cm<sup>-1</sup>. Se identificaron varias vibraciones en todas las muestras: El modo stretching del ZnO fue localizado en el intervalo de 470.61-478.33 cm<sup>-1</sup> [19]. Las bandas en 827.43 cm<sup>-1</sup> y 1039.60 cm<sup>-1</sup> corresponden a los modos bending simétrico y antisimétrico del ZnO·H<sub>2</sub>O, respectivamente. Las bandas localizadas en 1541.10-1558.40 cm<sup>-1</sup> se asigna al enlace C=O, mientras que la banda en 1452.30-1465.80 cm<sup>-1</sup> es la vibración tipo scissoring de CH<sub>2</sub> [20].

Los espectros (a) y (c) corresponden a las muestras amorfas en la presentación de pastilla de KBr y película delgada, respectivamente. Los espectros de ambas muestras exhiben la presencia de grupo OH ( $\nu_{OH}$  en 3359.90 y 3356.00  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\delta_{OH}$  en 1647.10-1654.90  $\text{cm}^{-1}$ ), que probablemente pertenece a los enlaces a Ti-OH además de agua absorbida <sup>[19][20][21][26]</sup>. Las bandas localizadas en 2864.20, 2871.90 y 2912.40  $\text{cm}^{-1}$  corresponden a los enlaces C-H simétrico y antisimétrico debido a la existencia de la dietanolamina (DEA).

Los espectros (b) y (d) corresponden a las muestras cristalinas (con fase anatasa) en la presentación de pastilla de KBr y película delgada, respectivamente. En la película delgada, se identificaron varias bandas en las posiciones de 624.91, 578.62, 547.76 y 517.00  $\text{cm}^{-1}$  que corresponden a la asignación de  $\nu_{Ti-O}$  <sup>[26]</sup>. También se identificó la banda correspondiente a la fase anatasa en 430.10-433.97  $\text{cm}^{-1}$  con asignación  $\nu_{Ti-O-Ti}$ , en KBr y película, respectivamente <sup>[23][26]</sup>. La eliminación de grupos OH mediante el proceso de recocido de las muestras produce un reordenamiento de la red Ti-O lo cual induce la cristalización de la titania. Se identificó un pequeño pico en 1012-.60 y 1016.40  $\text{cm}^{-1}$  que puede ser asignado a la deformación de la vibración C=O <sup>[21]</sup>. En particular, para la muestra de KBr cristalina, la banda centrada en 1101.30  $\text{cm}^{-1}$  es originada por los enlaces C-O del Tetraetilenglicol (TEG) <sup>[25]</sup>; mientras que la banda localizada en 1188.10  $\text{cm}^{-1}$  es asignada a la vibración tipo bending Ti-O-Ti <sup>[28]</sup>.

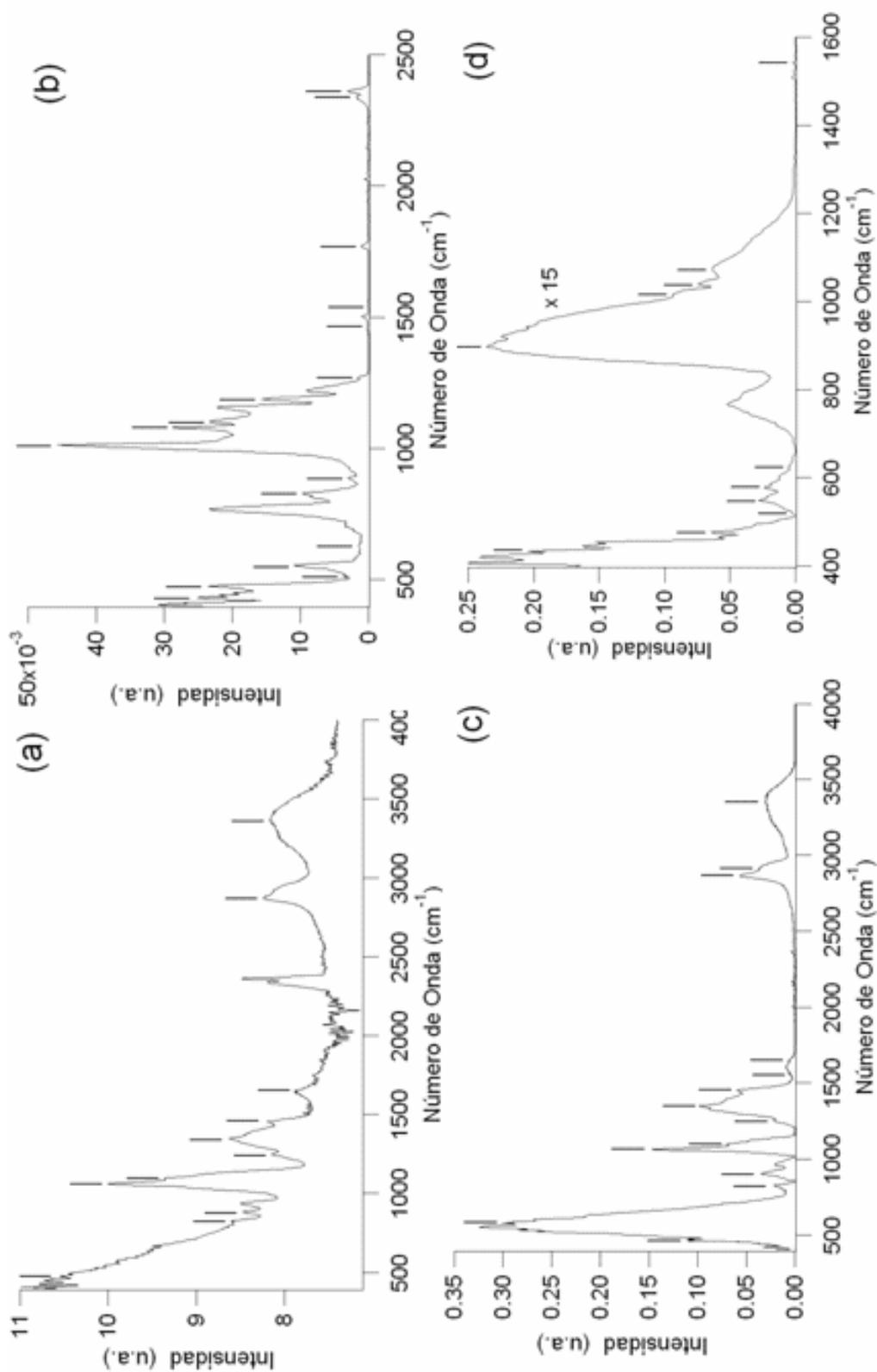


Figura 3.10. Espectros infrarrojo de muestras de ZnO\_TiO<sub>2</sub> en pastilla (arriba) y película (abajo) amorfos (izquierda) y cristalinos (fase anatasa) (derecha).

La Tabla 3.1 contiene los modos vibracionales de las bandas identificadas en las muestras de ZnO-TiO<sub>2</sub>, amorfa y con fase anatasa, tanto en pastilla de KBr como en película delgada. La banda correspondiente al solvente (etanol) fue identificada en 1062.70 cm<sup>-1</sup> en la película amorfa de ZnO-TiO<sub>2</sub>. Esta banda no fue encontrada en el espectro de las muestras con fase anatasa (pastilla de KBr y película). Esto indica que el tratamiento térmico de 520 °C por 1 hora eliminó los compuestos orgánicos e hidroxilos. En todas las muestras, la banda correspondiente al tetraetilenglicol (TEG) se identificó entre 885.29-898.79 cm<sup>-1</sup>.

Tabla 3.1. Modos vibracionales identificados en las muestras de ZnO-TiO<sub>2</sub>, indicando los respectivos cambios que sufre el espectro al cambiar la morfología de la pastilla de KBr a película delgada <sup>[19]-[29]</sup>.

(a)	(b)	(c)	(d)	
Pastilla	Pastilla	Película	Película	
KBr amorfo	KBr anatasa	amorfa	anatasa	
$\bar{\nu}_{\text{exp}} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$\bar{\nu}_{\text{exp}} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$\bar{\nu}_{\text{exp}} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$\bar{\nu}_{\text{exp}} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	descripción
-	430.10	-	433.97	Anatasa (TO) <sup>[22]</sup>
478.33	474.47	470.61	476.40	ZnO stretching <sup>[19]</sup>
-	511.11	-	517.00	$\nu_{\text{Ti-O-Ti}}$ (Anatasa) <sup>[25]</sup>
-	553.55	-	547.76	$\nu_{\text{Ti-O}}$ <sup>[25]</sup>
-	-	576.69	578.62	$\nu_{\text{Ti-O}}$ <sup>[25]</sup>
-	628.77	-	624.91	$\nu_{\text{Ti-O}}$ <sup>[25]</sup>
827.43	827.43	827.43	-	bending simétrico del ZnO·H <sub>2</sub> O <sup>[19]</sup>
885.29	887.22	898.79	898.79	TEG Aldrich
-	1012.60	-	1016.40	deformación C=O <sup>[20]</sup>
-	-	-	1039.60	bending asimétrico del ZnO·H <sub>2</sub> O <sup>[19]</sup>
1062.70	-	1062.70	-	Etanol <sup>[21]</sup>
1095.50	1080.10	1095.50	1076.20	Soporte de vidrio <sup>[28]</sup>
-	1101.30	-	-	enlace C-O del TEG <sup>[24]</sup>
-	1188.10	-	-	Ti-O-Ti bending <sup>[27]</sup>
1249.80	1269.10	1251.70	-	enlace C-O-C del TEG <sup>[18]</sup>
1348.20	-	1348.20	-	$\delta$ (CH <sub>3</sub> ) <sup>[18]</sup>
1456.20	1465.80	1452.30	-	scissoring CH <sub>2</sub> <sup>[20] [26]</sup>
1543.00	1541.10	1558.40	1541.10	C=O <sup>[20]</sup>
1654.90	-	1647.10	-	$\delta_{\text{OH}}$ (-O-H bending) <sup>[23] [26]</sup>
1794.40	1768.70	-	-	C=O stretching <sup>[26]</sup>
-	-	2864.20	-	enlace C-H simétrico (DEA) <sup>[18] [20]</sup>
2871.90	-	2912.40	-	enlace C-H asimétrico (DEA) <sup>[18] [20]</sup>
3359.90	-	3356.00	-	especies H-O (agua) <sup>[18] [20] [19] [23]</sup>

---

---

### 3.1.5 Fotoconductividad <sup>[30]</sup>.

Los experimentos de fotoconductividad se realizaron al vacío ( $10^{-5}$  torr) ya que las fotocorrientes registradas sobre las muestras de ZnO-TiO<sub>2</sub> fueron del orden de  $10^{-10}$  A, es decir, las fotocorrientes fueron muy pequeñas y para evitar que estas mediciones se vieran afectadas por humedad, siempre se realizaron los experimentos al vacío.

Para generar un buen vacío se verificó el funcionamiento de las bombas mecánica y turbomolecular, después de asegurar que se podía alcanzar el vacío conveniente con estas bombas, se procedió a limpiar la cámara de vacío con tolueno. El tolueno removió residuos de grasa que pudiera haber estado dentro de la cámara, al mismo tiempo se retiró polvo y cualquier otra suciedad.

Después de la limpieza exhaustiva de la cámara de vacío, se verificó que las conexiones y cableado fuera y dentro de la cámara estuvieran en condiciones óptimas. Con estos puntos de control cubiertos, se colocó la muestra en el criostato usando guantes y pinzas cuidando que la cara de la muestra cristalina en la que está depositada la película quedara hacia la ventana de vidrio de tal forma que permitiera la iluminación a través de la ventana.

Otro factor que podría haber impedido un buen vacío era la humedad, para esto se puso a funcionar el dispositivo de vacío cuatro horas por tres días, así se eliminó la humedad, residuos del solvente y cualquier impureza que haya sido dejado en el proceso de colocación de la muestra. Éste minucioso proceso fue repetido para colocar la muestra amorfa.

Para las muestras de ZnO-TiO<sub>2</sub> se realizó el experimento de fotoconductividad varias veces empleando el dispositivo ilustrado en la figura 2.3 hasta encontrar que los resultados obtenidos tuvieran reproducibilidad tanto bajo iluminación como sin iluminar. Con los resultados reproducibles fue posible determinar  $\phi_0$  y  $\phi\mu\tau$  para las longitudes de onda antes mencionadas en ambas muestras.

La intensidad con que se iluminó a ambas muestras para cada longitud de onda se obtuvo midiendo la potencia al colocar un potenciómetro Newport modelo 835 en el lugar de la muestra.

El error propagado en las gráficas de J vs E correspondientes a las muestras nanocristalina y amorfa de ZnO-TiO<sub>2</sub> no excede el 10% del valor obtenido experimentalmente. Este error se puede observar en la

figura 3.6, en el resto de las gráficas no se muestra este error para no oscurecer los resultados.

La figura 3.11 expone los datos experimentales para la muestra nanocrystalina de ZnO-TiO<sub>2</sub>. En esta gráfica, la recta con menor pendiente corresponde al comportamiento cuando la muestra no fue iluminada, es decir, para  $l=0$ .

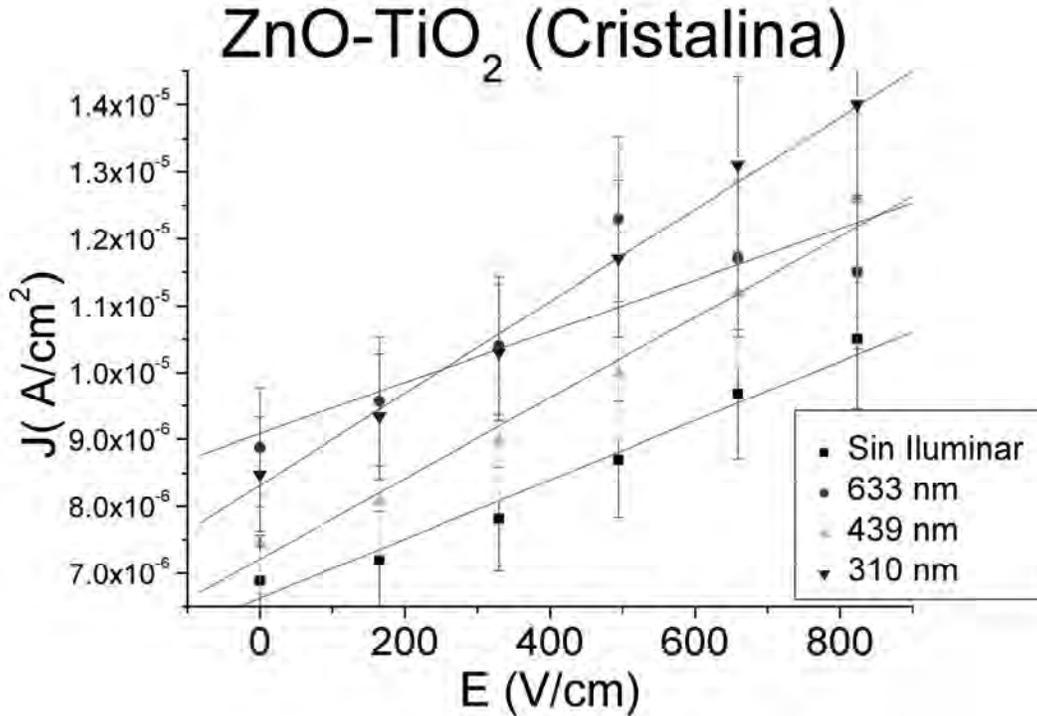


Figura 3.11 J vs E para la muestra *nanocrystalina* de ZnO-TiO<sub>2</sub>.

Se observa que a medida que la longitud de onda se acerca a 310 nm la pendiente de las rectas crece, esto se debe a que la muestra presenta mayor conducción eléctrica para esa longitud de onda, lo cual se esperaba, de acuerdo con la gráfica de absorción óptica presentada en la figura 3.7, puesto que en  $\lambda=310$  nm, hay una mayor absorción de la muestra, por lo que es posible generar un mayor número de portadores de carga.

La figura 3.12 ilustra los datos obtenidos para la muestra amorfa de ZnO-TiO<sub>2</sub>. Para esta muestra también ocurre que la recta con menor pendiente corresponde a los datos obtenidos sin iluminar y a medida que la longitud de onda se va acercando a  $\lambda=310$  nm la pendiente crece.

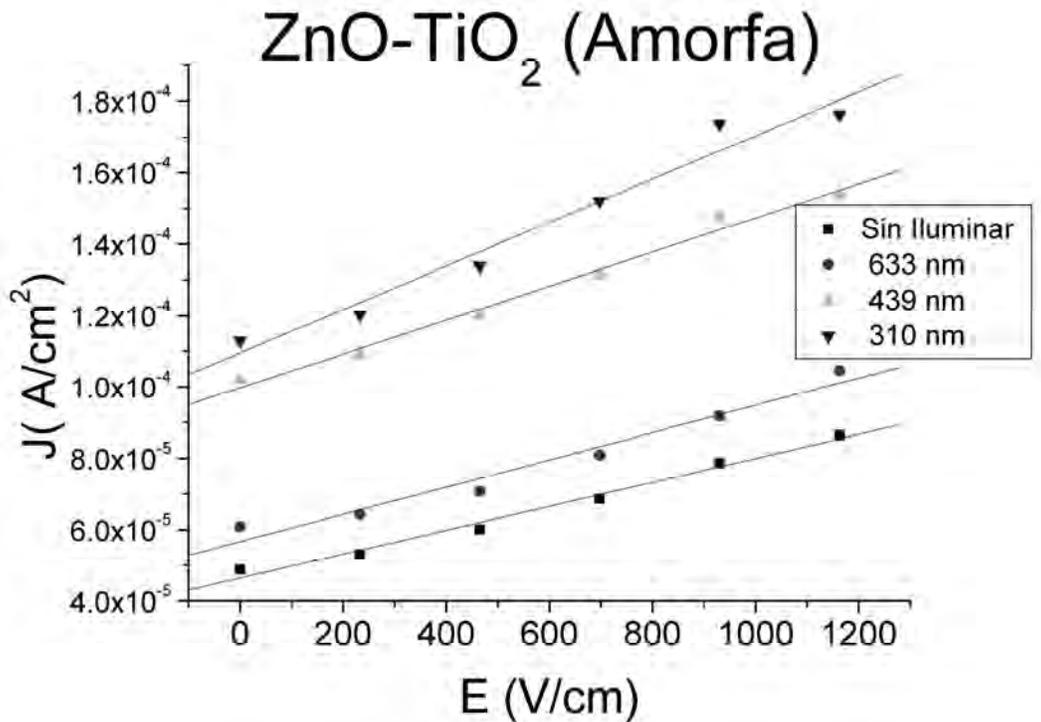


Figura 3.12 J vs E para la muestra *amorfa* de ZnO-TiO<sub>2</sub>.

Se observa de las figuras 3.11 y 3.12, que tanto para la muestra *nanocristalina* como para la *amorfa*, el transporte de carga eléctrica es mayor para  $\lambda=310$  nm que para otro valor de  $\lambda$ .

Como se mostró en el capítulo anterior, los parámetros fotovoltaico y fotoconductorio están determinados respectivamente por las ecuaciones:

$$\phi_0 = (b_\lambda - b_0) \left( \frac{hc}{e\alpha\lambda} \right) \quad (3.1.1)$$

$$\phi\mu\tau = (m_\lambda - \sigma_d) \left( \frac{hc}{e\alpha\lambda} \right) \quad (3.1.2)$$

Donde  $b_0$  y  $b_\lambda$  son las ordenadas al origen para el caso en que no fue iluminada la muestra y en el que se iluminó con cierta longitud de onda, respectivamente, para las rectas presentadas en las figuras 3.11 y 3.12.  $m_\lambda$  y  $\sigma_d$  son las pendientes respectivas de la muestra iluminada y no iluminada de las rectas antes mencionadas. Y los segundos términos de

las ecuaciones 3.1.1 y 3.1.2 corresponden a una constante dependiente de la longitud de onda  $\lambda$ .

Siguiendo este procedimiento se logró obtener los valores correspondientes de los parámetros  $\phi I_0$  (fotovoltáico) y  $\phi \mu \tau$  (fotoconductor) para las muestras amorfa y cristalina. Estos parámetros se muestran en las siguientes figuras.

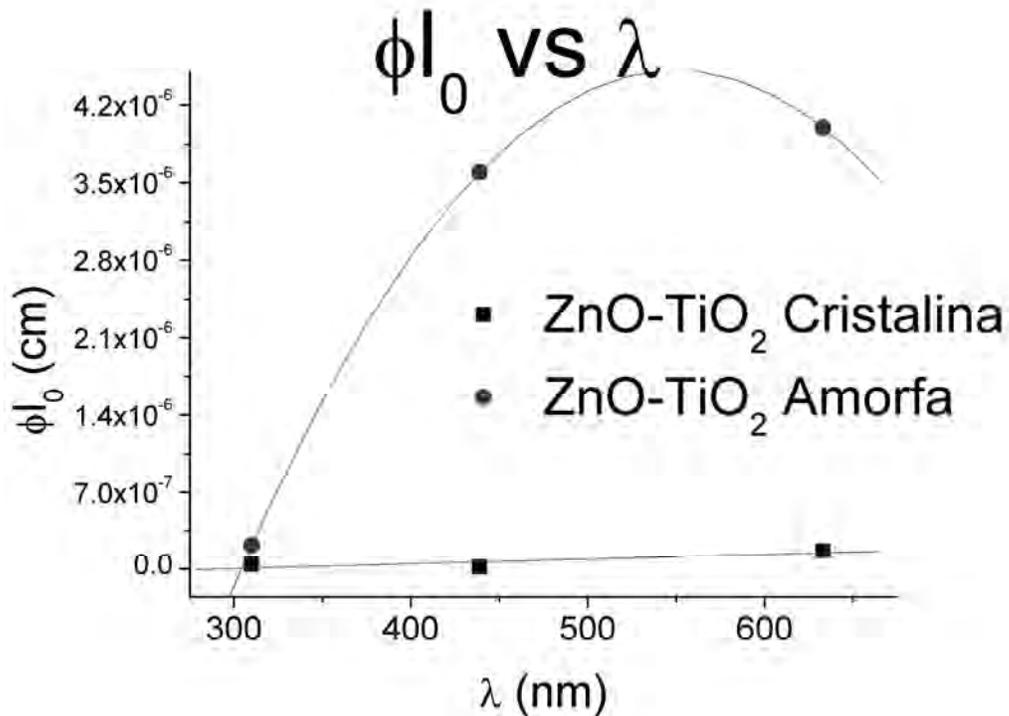


Figura 3.13  $\phi I_0$  vs  $\lambda$  de las muestras amorfa y cristalina de ZnO-TiO<sub>2</sub>.

Como se observa en la figura 3.13, para  $\lambda=310$  nm,  $\phi I_0$  tiene casi el mismo valor para la muestra nanocristalina que el de la muestra amorfa. Conforme la longitud de onda  $\lambda$  aumenta, los valores de  $\phi I_0$  para la muestra nanocristalina van siempre por abajo de los de la amorfa.

La figura 3.14 contiene los valores de los parámetros  $\phi \mu \tau$  de las dos muestras estudiadas en este trabajo. Se puede observar que para la muestra nanocristalina, a medida que la longitud de onda crece el parámetro de fotoconductividad va decreciendo y para la muestra amorfa toma un comportamiento no lineal.

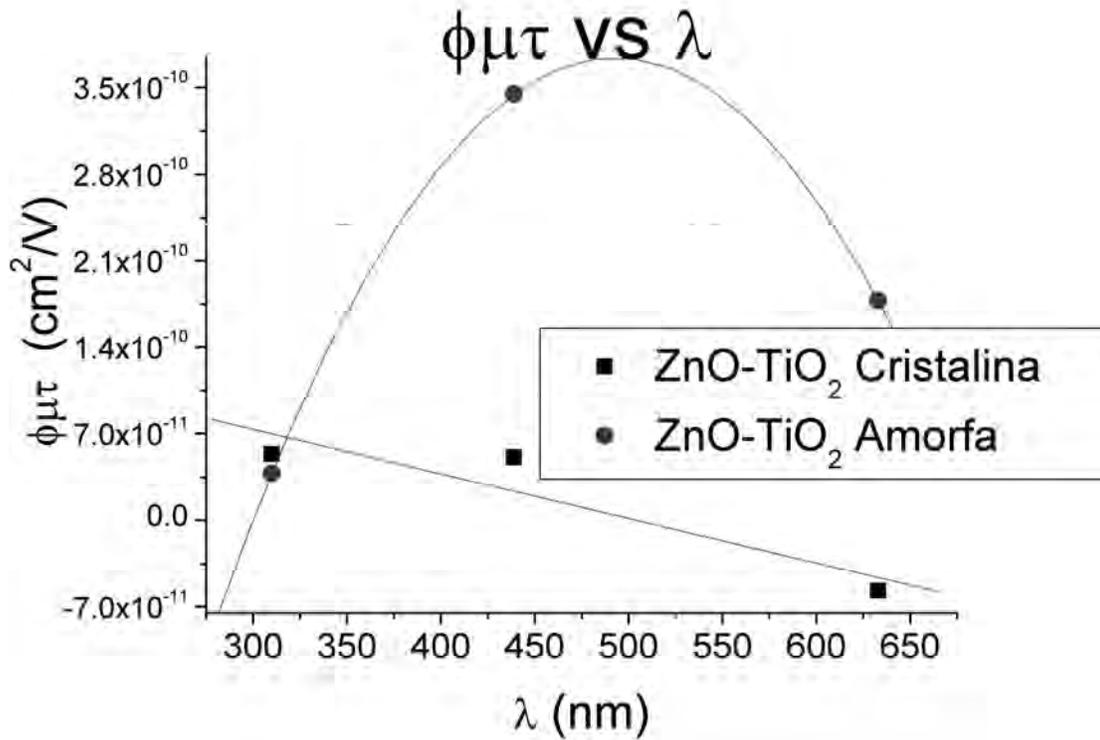


Figura 3.14  $\phi\mu\tau$  vs  $\lambda$  de las muestras amorfa y cristalina de ZnO-TiO<sub>2</sub>.

Los valores de la fotoconductividad son menores en la muestra cristalina que en la muestra amorfa. Esto puede deberse a que los residuos orgánicos como el etanol producen una conductividad mayor pero no controlada. En cambio la muestra cristalina tiene un comportamiento esperado: mayor fotoconductividad a 310 nm donde los fotones provocan un salto de la brecha de energía, y una disminución de la fotoconductividad a mayores longitudes de onda.

A la evolución de  $\phi_0$  y  $\phi\mu\tau$  de las muestras nanocristalina y amorfa ilustrados en las gráficas 3.13 y 3.14 se les hicieron ajustes lineales y polinomiales respectivamente, las ecuaciones de dichos ajustes se presentan en la tabla 3.2.

Tabla 3.2. Ajustes lineales y polinomiales de las gráficas de las figuras 3.13 y 3.14 para las muestras nanocristalina y amorfa de ZnO-TiO<sub>2</sub> respectivamente.

	ZnO-TiO <sub>2</sub> Nanocristalina	ZnO-TiO <sub>2</sub> Amorfa
$\phi I_0$	$J= 4.3 \times 10^{-10} E - 1.2 \times 10^{-7}$	$J= -1.8 \times 10^{-5} + 8.2 \times 10^{-8} E - 7.5 \times 10^{-11} E^2$
$\phi \mu \tau$	$J= -3.6 \times 10^{-13} E + 1.8 \times 10^{-10}$	$J= -2.06 \times 10^{-9} + 9.9 \times 10^{-12} E - 1 \times 10^{-14} E^2$

Los datos de los dos gráficos anteriores (figura 3.13 y 3.14), así como del coeficiente  $\alpha$  y la intensidad luminosa  $I$  tanto para la muestra nanocristalina como la amorfa se exponen a continuación en dos tablas.

Tabla 3.3 Parámetros fotovoltaicos y fotoconductorios de la película nanocristalina.

Muestra de ZnO-TiO <sub>2</sub> en su fase Nanocristalina.				
Longitud de onda $\lambda$ (nm)	$I$ (W/cm <sup>2</sup> )	$\alpha$ (cm <sup>-1</sup> )	$\phi I_0$ (cm)	$\phi \mu \tau$ (cm <sup>2</sup> /V)
310	1.57E-04	3814	3.81483E-08	5.34137E-11
439	2.88E-04	1101	1.63535E-08	5.09241E-11
633	4.64E-04	222	1.66332E-07	-5.711E-11
$\sigma_d = 4.60E-09$ (Ω cm) <sup>-1</sup>				

Tabla 3.4 Parámetros fotovoltaicos y fotoconductorios de la película amorfa.

Muestra de ZnO-TiO <sub>2</sub> en su fase Amorfa.				
Longitud de onda $\lambda$ (nm)	$I$ (W/cm <sup>2</sup> )	$\alpha$ (cm <sup>-1</sup> )	$\phi I_0$ (cm)	$\phi \mu \tau$ (cm <sup>2</sup> /V)
310	2.16E-04	44547	2.16969E-07	3.7939E-11
439	3.94E-04	973	3.59414E-06	3.44696E-10
633	6.36E-04	265	3.99972E-06	1.77762E-10
$\sigma_d = 3.36E-08$ (Ω cm) <sup>-1</sup>				

Estos resultados se obtuvieron partiendo de las pendientes y ordenadas del comportamiento lineal (película nanocristalina) y polinomial (película amorfa) de las gráficas obtenidas mediante el experimento de

---

---

fotoconductividad (figuras 3.13 y 3.14), empleando las ecuaciones (3.1.1) y (3.1.2).

### 3.2 Conclusiones

1. A partir de los patrones de rayos X se encontró que la muestra sinterizada presenta cristalización correspondiente a la fase anatasa del dióxido de titanio. No encontramos la fase wurtzita con esta técnica.
2. Según los estudios hechos por SEM, el espesor de la película amorfa fue menor que de la muestra sinterizada a 520 °C por 1 hora para obtener una fase nanocrystalina. Los espesores obtenidos fueron  $0.19 \pm 0.01 \mu\text{m}$  y  $2.38 \pm 0.33 \mu\text{m}$  respectivamente. A partir de los estudios hechos por HRTEM se logró identificar una población de tubos con una distribución de tamaños de longitud de  $58.9 \pm 10.5 \text{ nm}$  y de diámetro de  $7.9 \pm 0.9$ . Estos tubos corresponden a la fase anatasa. HRTEM también permitió encontrar un número escaso de nanopartículas de óxido de zinc correspondiente a la fase cristalina, wurtzita.
3. A partir de los estudios de absorción óptica se afirma que en ambas películas delgadas de ZnO-TiO<sub>2</sub> nanocrystalina y amorfa, el máximo de absorción se presenta alrededor de los 310 nm. El valor del band gap de las películas nanocrystalina y amorfa fue de 3.25 eV y 3.85 eV respectivamente.
4. Por los patrones de espectroscopia infrarroja (FTIR) se encontró que:
  - (a) En los espectros correspondientes a la muestra amorfa, exhibieron la presencia de grupo OH ( $\nu_{\text{OH}}$  en 3359.90 y 3356.00  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\delta_{\text{OH}}$  en 1647.10-1654.90  $\text{cm}^{-1}$ ), que probablemente pertenece a los enlaces a Ti-OH además de agua absorbida [19][20][21][26]. Las bandas localizadas en 2864.20, 2871.90 y 2912.40  $\text{cm}^{-1}$  corresponden a los enlaces C-H simétrico y antisimétrico debido a la existencia de la dietanolamina.
  - (b) Los espectros que corresponden a la muestra cristalina. En la película delgada, se identificaron varias bandas que corresponden a la asignación de  $\nu_{\text{Ti-O}}$  [26]. También se identificó la

banda correspondiente a la fase anatasa. La eliminación de grupos OH mediante el proceso de recocido de las muestras produjo un reordenamiento de la red Ti-O lo cual induce la cristalización de la titania. Se identificó un pequeño pico en 1012.60 y 1016.40  $\text{cm}^{-1}$  que puede ser asignado a la deformación de la vibración C=O <sup>[21]</sup>. En particular, para la muestra de KBr cristalina, la banda centrada en 1101.30  $\text{cm}^{-1}$  fue originada por los enlaces C-O del Tetraetilenglicol (TEG) <sup>[25]</sup>; mientras que la banda localizada en 1188.10  $\text{cm}^{-1}$  es asignada a la vibración tipo bending Ti-O-Ti <sup>[28]</sup>.

5. Para la matriz amorfa de ZnO-TiO<sub>2</sub> los parámetros fotovoltaico y fotoconductor suben y luego decaen con la longitud de onda mostrando un máximo alrededor de los 500 nm. Este comportamiento no es esperado y debe estar relacionado con los defectos en la matriz. Los valores de ambos parámetros son menores en la muestra cristalina, lo cual prueba que los residuos orgánicos dan lugar a mayor conductividad pero con poco control. Para la muestra cristalina de ZnO-TiO<sub>2</sub> el parámetro fotovoltaico crece muy poco con la longitud de onda. El parámetro fotoconductor decrece con la longitud de onda a partir de los 310 nm en que se espera la mayor fotoconducción. La fase anatasa obtenida en la matriz ZnO-TiO<sub>2</sub> proporciona más estabilidad que mejora la fotoconducividad. Los parámetros  $\phi\mu\tau$  y  $\phi I_0$  fueron ajustados por mínimos cuadrados con líneas rectas (película nanocristalina) y ajuste polinómico (películas amorfas).

---

---

## BIBLIOGRAFÍA.

- [1] C. Jeffrey Brinker, George W. Scherer, "Sol-Gel science", Academic Press, inc, 1990.
- [2] Cable, J. M. Parker, "High Performance Glasses", Blackie 1992
- [3] G. Marci, V. Augugliaro, M. J. Lopez-Munoz, C. Martin, L. Palmisano, V. Rives et al., "Preparation, characterization and photocatalytic activity of Polycrystalline ZnO/TiO<sub>2</sub> systems. 2. Surface, bulk characterization, and 4-nitrophenol photodegradation in liquid–solid regime", *J. Phys. Chem. B*, **105**, 1033–1040, 2001.
- [4] A. Suliman, Y. Tang, L. Xu, "Preparation of ZnO nanoparticles and nanosheets and their application to dye-sensitized solar cells", *Sol. Energy Mater. Sol. Cell* **91**, 1658-1662, 2007.
- [5] U. Diebold, "The surface science of titanium dioxide", *Surf. Sc. Rep.* **48**, 53, 2003.
- [6] Y. Shaogui, Q. Xie, L. Xinyong, L. Yazhi, C. Shuo, C. Guohua, "Preparation, characterization and photoelectrocatalytic properties of nanocrystalline Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>, ZnO/TiO<sub>2</sub>, and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnO/TiO<sub>2</sub> composite film electrodes towards pentachlorophenol degradation", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **6**, 659-664, 2004.
- [7] E. H. Hall, *Am. J. Math.*, **2**, 287, 1879.
- [8] B. Gudden, R. Pohl, *Z. Physik*, **7**, 65, 1921.
- [9] C. Kittel, "Introducción a la física del estado sólido", Reverte, 1993.
- [10] H. Bube Richard, "Photoconductivity of solids", John Wiley & Sons, 1960.
- [11] P. Günter, *Phys. Rep.* **93**, 199, 1982.
- [12] G.J. Wilson, A.S. Matijasevich, D.R.G. Mitchell, J.C. Schulz and G.D. Will, "Modification of TiO<sub>2</sub> for Enhanced Surface Properties: Finite Ostwald Ripening by a Microwave Hydrothermal Process", *Langmuir* **22**, 2016-2027, 2006.
- [13] Egerton, R. F., "Physical principles of electron microscopy :an introduction to TEM, SEM, and AEM", Springer, 2005.
- [14] J. R. Lalanne, "Optical spectroscopies of electronic absorption", Singapore : World Scientific, 1999.
- [15] G. G. Valle, P. Hammer, S. H. Pulcinelli, C. V. Santilli, "Transparent and conductive ZnO:Al thin films prepared by sol-gel dip-coating", *Journal of European Ceramic Society*, **24**, 1009-1013, 2004.
- [16] P. Lakshmi, K. Ramachandran, "On the Optical, Thermal, and Vibrational Properties Of Nano-ZnO:Mn, A Diluted

- 
- 
- Magnetic Semiconductor”, International Journal of Thermophysics **28** (4), 1353-1370, 2007.
- [17] N. Ashkenov, B. N. Mbenkum, C. Bundesmann, V. Riede, M. Lorenz, D. Spemann, E. M. Kaidashev, A. Kasic, M. Schubert, M. Grundmann, G. Wagner, H. Neumann, V. Darakchieva, H. Arwin, B. Monemar, “Infrared dielectric functions and phonon modes of high-quality ZnO films”, *J. Appl. Phys.* **93** (1), 126-133, 2003.
- [18] J. C. Ramírez, Tesis de licenciatura: “Fotoconductividad en cristales de  $\text{KNbO}_3:\text{Fe}^{3+}$  y en geles  $\text{SiO}_2:\text{Clorofila}$ ”, Facultad de Ciencias, UNAM, 1998.
- [19] I. N. Kuznetsova, V. Blaskov, L. Znaidi, *Mater. Sci. & Eng. B* **137**, 31-39, 2007.
- [20] Z. Wang, H. Zhang, Z. Wang, L. Zhang, J. Yuan, *J. Mater. Res.* **18**, 151-155, 2003.
- [21] X. L. Cheng, H. Zhao, L. H. Huo, S. Gao, J. G. Zhao, *Sensors and Act. B* **102**, 248-252, 2004.
- [22] E. K. Plyler, *J. Res. Of the Net. Bureau of Standards* **48** (84), 281-286, 1952.
- [23] F. Gracia, J. P. Holgado, F. Yubero, A. R. González-Elipe, *J. Surf. & Coatings Techn.* **158-159**, 552-557, 2002.
- [24] Q. He, Z. Zhang, J. Xiong, Y. Xiong, H. Xiao, *Opt. Mater.* In press.
- [25] J. Tao, Y. Shen, F. Gu, J. Zhu, J. Zhang, *J. Mater. Sci. Techn.* **23** (4), 513-516, 2007.
- [26] S. Musić, M. Gotić, M. Ivanda, S. Popović, A. Turković, R. Trojko, A. Sekulić, K. Furić, *Maters.Sci. & Eng. B* **47**, 33-40, 1997.
- [27] W.-M. Chiu, C.-F. Yang, Y.-H. Chao, *J. Appl. Polymer Sci.* **103**, 2271-2280, 2007.
- [28] M. Kang, S.-J. Choung, J. Yul Park, *Cat. Today* **87**, 87-97, 2003.
- [29] F. A. Miller, C. H. Wilkins, *Analyt. Chem.* **24** (8), 1253-1294, 1952.
- [30] J. García M., A. Mondragón, J. M. Hernández, J. L. Maldonado R., “Photocurrent determination of charge transport parameters in  $\text{KNbO}_3:\text{Fe}^{3+}$ ”, *Opt. Mat.* **3**, 61-64, 1994.