



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE CIENCIAS

**ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES ÓPTICAS,
ELÉCTRICAS Y FOTOCATALÍTICAS DE
PELÍCULAS DE ZNO:GA DEPOSITADAS POR
ROCÍO PIROLÍTICO.**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

FÍSICO

P R E S E N T A:

CARLOS JOSÉ CABRERA MUÑOZ

**DIRECTORA DE TESIS:
DRA. MONSERRAT BIZARRO SORDO
2011**



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.

1. Datos del alumno

Cabrera

Muñoz

Carlos José

56 39 71 65

Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Ciencias

Física

093171863

2. Datos de la tutora

Dra.

Montserrat

Bizarro

Sordo

3. Datos del sinodal 1

Dr.

Dwight Roberto

Acosta

Najarro

4. Datos del sinodal 2

Dr.

Juan Carlos

Alonso

Huitrón

5. Datos del sinodal 3

Dra.

Citlali

Sánchez

Aké

6. Datos del sinodal 4

Dr.

Edgar

Álvarez

Zauco

7. Datos del trabajo escrito

Estudio de las propiedades ópticas, eléctricas y fotocatalíticas de películas de ZnO:Ga depositadas por rocío pirolítico.

56 p

2011

*A la memoria de mi Padre
Rubén Cabrera López.*

*A Laura Trujano por el amor, la paciencia, la dedicación, los cuidados y
el apoyo tan enorme que me ha ofrecido y porque es el único pilar del
cual me sostengo para alcanzar mis metas y proponerme nuevas.*

Agradecimientos

Agradezco a la Universidad Nacional Autónoma de México y a la Facultad de Ciencias por ser instituciones que me han permitido crecer no solo académicamente sino también personalmente. Estando en sus instalaciones he conocido a profesores, amigos y trabajadores que me han enseñado a ser una persona crítica, objetiva y con mente abierta.

A la Dra. Monserrat Bizarro Sordo por las enseñanzas, la paciencia, la comprensión y la atención personalizada que tuvo conmigo en el servicio social y en el desarrollo de la tesis. Por los ánimos que me da para seguir de frente y continuar con mi formación de físico además de acercarme a la investigación.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales, por permitirme desarrollar mi trabajo en sus instalaciones. Al M. en C. Omar Novelo Perarta, por la asistencia técnica en el microscopio electrónico de barrido. A la M. en C. Adriana Tejeda Cruz por la asistencia técnica en los estudios de difracción de rayos X y al Dr. Juan Carlos Alonso Huitrón por permitirme el uso de laboratorios. Sin ellos no hubiera sido posible el desarrollo de la tesis.

A la DGAPA a través de los proyectos PAPIIT IN-116109 y IACOD I1100811

A todos mis profesores gracias por sus enseñanzas y la formación que me han inculcado.

A mis amigos gracias por los momentos que he compartido con ellos.

A mi familia gracias por el apoyo y en especial a mi sobrino Andrés Orozco Cabrera por ser un niño tan especial para mi.

ÍNDICE

- Resumen.	1
- Introducción.	2
- Objetivos.	4

Capítulo 1 Marco Teórico.

1.1. El agua en México.	5
1.2. Fotocatálisis.	
1.2.1. Proceso de fotocatálisis.	6
1.2.2. Semiconductores <i>redox</i>	7
1.2.3. Criterios para seleccionar el fotocatalizador.	8
1.3. Óxido de zinc.	8
1.4. Anaranjado de Metilo.	11

Capítulo 2 Desarrollo experimental y Caracterización.

2.1. Método experimental	
2.1.1. Técnicas de depósito.	13
2.1.2. Parámetros a controlar en el depósito.	14
2.1.3. Sustratos para el depósito.	15
2.1.4. Solución precursora.	17
2.2. Caracterización	
2.2.1. Perfilometría.	18
2.2.2. Espectroscopía UV-VIS.	18
2.2.3. Pruebas fotocatalíticas.	18
2.2.4. Rapidez de reacción.	21
2.2.5. Transmisión óptica.	22
2.2.6. Rayos X.	
2.2.6.1. Difracción de rayos X.	24
2.2.6.2. Tamaño del grano.	25
2.2.7. Microscopía Electrónica de barrido (SEM).	25
2.2.8. Técnica de 4 puntas.	26

Capítulo 3 Resultados, análisis y discusión.

3.1. Depósito de películas delgadas	
3.1.1. Impurificaciones con galio.	29
3.1.2. Porcentaje de galio.	30
3.1.3. Parámetros de depósito.	32
3.2. Rayos X	
3.2.1. Difracción de rayos X.	34
3.2.2. Tamaño del grano.	35
3.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM).	
3.3.1. Imágenes del SEM.	37
3.3.2. Composición por EDS.	40
3.4. Propiedades ópticas.	42
3.5. Resistividad.	43
3.6. Fotocatálisis	
3.6.1. Efectos de la cantidad de galio.	44
3.6.2. Efectos del tratamiento térmico.	45
3.6.3. Efectos de la iluminación.	45
3.6.4. Estabilidad de las películas delgadas.	47
3.7. Discusión.	50
Conclusiones.	52
Apéndice 1, (funcionamiento de SEM).	53
Bibliografías.	56

RESUMEN

Se depositaron películas delgadas de ZnO dopadas con galio sobre sustratos de vidrio utilizando la técnica de rocío pirolítico neumático. Las concentraciones de galio utilizadas fueron 0, 5, 10, 25 y 40 % atómico en solución.

Las películas delgadas fueron caracterizadas para entender sus propiedades físicas tales como: morfología superficial, propiedades ópticas y eléctricas, actividad fotocatalítica, espesor y rugosidad.

La difracción de los rayos X reveló que cuando la película contiene únicamente ZnO se conserva una estructura hexagonal tipo wurzita donde el grano tiene una orientación preferente en el plano (002). También reveló que con bajas concentraciones de galio las películas conservan una estructura policristalina, pero conforme aumenta la cantidad de galio la película pierde cristalinidad. Asimismo, la microscopía electrónica de barrido reveló que la rugosidad de la superficie de la película aumenta cuando se introduce el galio.

La banda prohibida de las películas también aumenta con la concentración de galio, sin embargo se crean niveles intermedios de energía que ayudan al electrón a pasar de la banda de valencia a la de conducción. Esto implica que la actividad fotocatalítica de las películas se puede hacer con luz solar.

Las propiedades fotocatalíticas de las películas de ZnO puras y dopadas con galio se evaluaron mediante la degradación del colorante anaranjado de metilo a una concentración de 1×10^{-5} molar usando luz ultravioleta. La mejor respuesta fotocatalítica se obtuvo para las películas con 25% de galio en la solución. Se depositaron películas similares para realizar pruebas de fotocatalisis con diferentes fuentes de iluminación: luz ultravioleta, luz visible y luz del sol y se compararon con las películas de ZnO puro. Se estudió la estabilidad de las películas después de cinco ciclos de degradación y se estudió el efecto de un tratamiento térmico al final de cada ciclo con la finalidad de recuperar la actividad inicial de las películas.

El tratamiento térmico ayudó a frenar la disminución de la actividad fotocatalítica de las películas de ZnO:Ga en un 50% después de haber sido sometidas 5 veces a la degradación del colorante. Mientras que las películas de ZnO, significativamente no perdieron las propiedades iniciales, incluso sin tratarlas térmicamente.

INTRODUCCIÓN

El trabajo que se presenta para esta tesis es una alternativa de bajo costo para descomponer los contaminantes orgánicos generados por los colorantes que se emplean principalmente en la industria textil. Con esta propuesta se podría evitar que las descargas de aguas residuales de la industria textil contaminen los cuerpos receptores haciéndolos estériles.

Uno de los problemas más importantes a nivel mundial es la contaminación del agua, ya que constituye un recurso natural y su escasez va en aumento. En México, por ejemplo, el incremento de la población ocasionará la disminución del agua renovable *per cápita* a nivel nacional. El decremento previsible es de 4 222 m³/hab/año en el año 2010 a 3 793 en el año 2030. [1].

El tratamiento secundario de aguas residuales comprende procesos biológicos convencionales como son los filtros biológicos o procesos anaerobios, sin embargo estos procesos no logran la eliminación total de ciertos contaminantes como son los colorantes empleados en la industria textil. Una alternativa para este tratamiento es el proceso de fotocatalisis ya que ha mostrado tener buena eficiencia en la descomposición de compuestos orgánicos complejos.

Para este proceso se requiere de un material semiconductor que al ser iluminado con una longitud de onda adecuada excite un electrón de la banda de valencia y sea lanzado a una banda libre llamada banda de conducción, diagrama 1. Al salir de la banda de valencia el electrón deja un *hueco* con carga positiva. El electrón y el hueco al estar en contacto con el medio desencadenan reacciones de oxidación y reducción que permiten la degradación de compuestos orgánicos, [2], [3], [4].

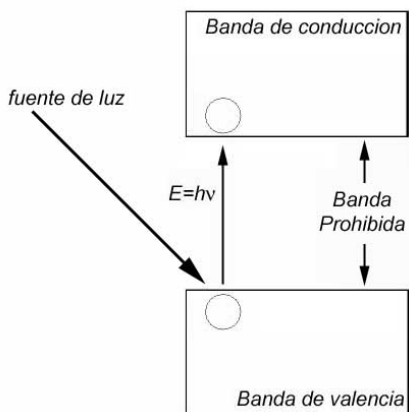


Diagrama 1: Reacciones de oxidación y reducción

El fotocatalizador por excelencia es el dióxido de titanio (TiO_2) debido a su estabilidad química, su alta actividad fotocatalítica al ser iluminado por luz ultravioleta y que es un material no tóxico [5], [6] y [7]. Además del TiO_2 , existen otros materiales que presentan buenas propiedades fotocatalíticas, como el óxido de zinc (ZnO), el sulfuro de zinc (ZnS) o el sulfuro de cadmio (CdS). Estos fotocatalizadores, principalmente el TiO_2 , ya se han usado para descontaminar agua; sin embargo se han utilizado en forma de polvo ya que de esta forma existe una mayor superficie de contacto con el agua contaminada, consecuentemente se logra optimizar la degradación de compuestos orgánicos. Pese a esto existe el inconveniente de tener que usar otros métodos para separar el polvo del agua haciendo más caro y lento el proceso final. Una solución a este problema es que el fotocatalizador pueda sustraerse fácilmente del agua contaminada. Esto se logra fijando el semiconductor a un sustrato, es decir, obteniendo una película delgada del material fotocatalítico. De este modo la degradación se hace sumergiendo la película en el agua contaminada, después se acercan a una fuente de luz adecuada y una vez hecha la degradación simplemente se sacan las películas de la solución dejándola sin residuos sólidos que se tengan que extraer por otro método. La principal limitación de no usar el fotocatalizador en polvo y de usarlo en forma de películas delgadas es que la superficie de contacto con el agua contaminada se reduce considerablemente, por lo cual se trata de hacer las películas con una rugosidad alta [2], [3], [4] y [5].

Otra desventaja de utilizar el TiO_2 , es que requiere luz ultravioleta para poder llevar a cabo las reacciones químicas. Lo que se busca para este tipo de aplicación es que el fotocatalizador pueda absorber luz visible para poder aprovechar la luz solar. Esto disminuiría aún más los costos de operación, al no utilizar fuentes de luz que consuman energía eléctrica.

Para lograr que el fotocatalizador o también llamado semiconductor reaccione con luz solar se deben encontrar impurezas que permitan niveles intermedios de energía en la banda prohibida, de este modo los electrones requerirán de menor energía para pasar de la banda de valencia a la de conducción. Al agregar impurezas en el semiconductor éste puede volverse muy resistivo o incluso amorfo así que debe encontrarse un porcentaje adecuado.

OBJETIVOS

El objetivo principal que se planteó para la realización de esta tesis es de desarrollar un material fotocatalítico en película delgada capaz de descomponer los contaminantes orgánicos que producen los colorantes de la industria textil, sin tener que hacer procesos de filtración o separación.

Para llegar a este objetivo se deben estudiar las propiedades fotocatalíticas de algunos materiales y desarrollar en el laboratorio una película delgada que tenga las características óptimas para este fin. Se debe llegar a tener los parámetros que permitan en cualquier parte del mundo repetir este proceso.

Para poder cumplir con el objetivo principal se plantearon las siguientes metas:

- Depositar películas delgadas de óxido de zinc (ZnO) impurificado con átomos de galio usando la técnica de rocío pirolítico neumático.
- Caracterizar las películas mediante las técnicas de perfilometría, espectroscopía de transmisión, difracción de rayos x y microscopía electrónica de barrido.
- Estudiar las propiedades fotocatalíticas del material mediante la degradación de un colorante orgánico disuelto en agua.
- Establecer una correlación entre la actividad fotocatalítica y la concentración de impurezas incorporadas en las películas.
- Regenerar las propiedades fotocatalíticas de las películas con tratamientos térmicos para ser usadas en procesos nuevos de degradación.

CAPITULO 1. MARCO TEÓRICO

1.1 El agua en México

El agua renovable *per cápita* de un país se obtiene al dividir sus recursos renovables entre el número de habitantes. Según este criterio, México se encuentra en el lugar número 88 mundial sobre 177 países de los cuales se dispone de información. Los pronósticos para el 2030 no son alentadores, pues se verán disminuidos 430 m³/hab/año del *per cápita* actual. En México se extraen 79.8 km³/año de agua de la cual el 9.2% es para uso industrial, 14% uso de abastecimiento público y el 76.8% es para uso agrícola [1].

Uno de los principales problemas relacionados con el agua, es la contaminación de los mantos acuíferos tanto superficiales como del subsuelo. Las descargas de aguas residuales industriales son descargadas directamente a los cuerpos receptores de propiedad nacional. Como se puede apreciar en la tabla 1.1.1, del total de aguas residuales industriales en México, solo se trata el 17.8% y de 7 millones de toneladas de demanda bioquímica de oxígeno (DBO₅) al año solo el 16.42% se remueve antes de ser descargadas.

Uso no municipales, incluyendo a la industria	
Aguas residuales	6.01 km ³ /año (190.4 m ³ /s)
Se tratan	1.07 km ³ /año (33.7 m ³ /s)
Se generan	7.00 millones de toneladas de DBO ₅ al año
Se remueven en los sistemas de tratamientos	1.15 millones de toneladas de DBO ₅ al año

NOTA: DBO₅, Demanda Bioquímica de Oxígeno a 5 días.

Tabla 1.1.1: Descarga de aguas residuales no municipales, 2008

Una de las industrias que contaminan el agua de manera notable es la industria textil. No sólo porque sus aguas residuales contienen gran cantidad de compuestos químicos persistentes, sino que los tintes que se emplean para teñir las telas colorean el agua que se descarga a los ríos. Esto ocasiona que los rayos solares no puedan penetrar las aguas, produciendo daño irreparable a los ecosistemas acuáticos.

Lo que se propone en esta tesis son métodos que remueven los colorantes de las aguas residuales de la industria textil.

1.2 Fotocatálisis

1.2.1 Proceso de fotocatálisis

La teoría cuántica de los sólidos ha establecido una completa y rigurosa descripción de los niveles de energía de un semiconductor, de la naturaleza de los portadores de carga y de las leyes que gobiernan su movimiento. El espectro de energía de los electrones en un cristal ideal consiste de grupos de estados de energía llenos y estados de energía vacíos, llamados también bandas de valencia (B.V.) y banda de conducción (B.C.) respectivamente. Entre estas bandas de energía existe una zona en la que no es posible que permanezca un electrón por falta de estados de energía, a esta zona se le denomina banda prohibida o band gap (en inglés). Del valor de este ancho de banda prohibida (E_g) dependen las características electrónicas del material, si es mayor a 4 eV es denominado dieléctrico y si es cercana o igual a cero se le denomina metal, en cualquier otra circunstancia se denomina semiconductor [8], [9] y [10].

Los principios básicos de la fotocatálisis por medio de semiconductores se ilustran en el diagrama 1.2.1. El proceso de fotocatálisis se inicia por la absorción de fotones con energía igual o mayor que la banda prohibida del semiconductor, como se muestra en la sección ampliada del diagrama 1.2.1. Después de irradiar el semiconductor con luz de energía adecuada ($h\nu \geq E_g$), los electrones excitados saltan de la banda de valencia (BV) a la banda de conducción (BC), dejando huecos con carga positiva en la banda de valencia. La separación del electrón y el hueco pueden seguir cuatro rutas. Que el electrón y el hueco pueden recombinarse en la superficie del semiconductor (ruta 1) o bien que se recombinen en el volumen del semiconductor (ruta 2) en unos pocos nanosegundos con la liberación de calor. Bajo estas dos situaciones, no hay reacciones químicas y por lo tanto no habrá actividad fotocatalítica.

Las otras dos rutas son que el electrón y el hueco logren migrar a la superficie del semiconductor sin recombinarse, entonces el semiconductor cede electrones de la superficie a una molécula aceptora de electrones (A), (ruta 3), mientras que una molécula donadora de electrones (D) se combina con los huecos de la superficie (ruta 4). Debido a la duración limitada de los pares de electrones y huecos, el aceptor de electrones y la especie donadora debe estar cerca del semiconductor [11], [12], [13].

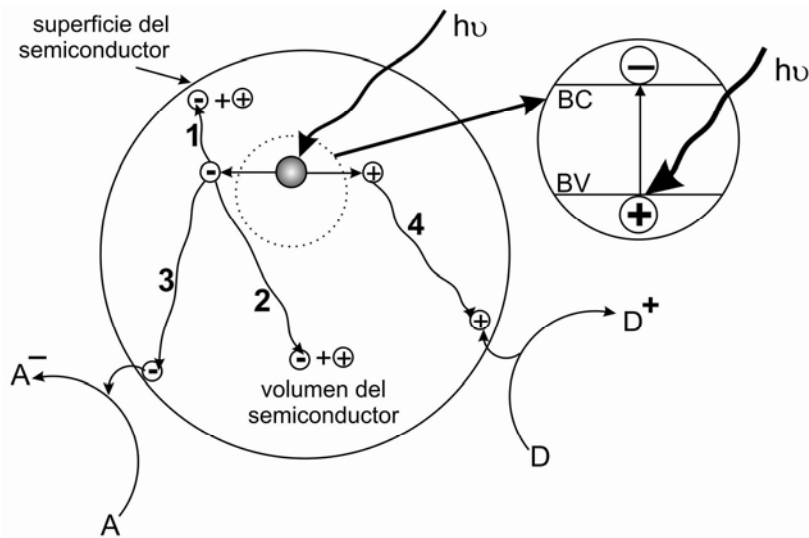


Diagrama 1.2.1: Proceso de fotocatalisis.

1.2.2. Semiconductores redox

Como hemos mencionado, el proceso fotocatalítico se produce por medio de un semiconductor que promueve la oxidación. Los semiconductores se dividen en *reductivos*, *redox* y *oxidativos*. Los reductivos pueden producir la reducción del agua y generar H_2 , sin embargo su potencial de oxidación es muy débil para oxidarla, como ejemplos se tienen, CdTe, CdSe y Si. En los semiconductores redox existe la posibilidad de oxidar y reducir el agua, como ejemplos se tienen el TiO_2 y ZnO, y para terminar los oxidativos pueden producir la oxidación del agua y generar O_2 , ya que la banda de valencia está localizada a un potencial energético suficientemente negativo, sin embargo el potencial de reducción de la banda de conducción es insuficiente para reducir el agua, como ejemplos se tienen al MoS_2 , Fe_2O_3 , WO_3 y SnO_2 . [14]

Los semiconductores que se desarrollaron para esta tesis son del tipo redox, por lo cual se profundizará en éstos.

En un sistema donde exista un elemento donante de electrones y un elemento receptor de electrones se puede producir una reacción redox. El agente reductor es aquel elemento químico que suministra electrones de su estructura química al medio, aumentando su estado de oxidación, es decir; oxidándose. El agente oxidante es el elemento químico que tiende a captar esos electrones, quedando con un estado de oxidación inferior al que tenía, es decir; reducido.

Cuando un elemento químico reductor cede electrones al medio éste se convierte en un elemento oxidado y la relación que guarda con su precursor queda establecida mediante lo que se llama un par redox. Análogamente, se dice que cuando un elemento químico capta electrones del medio se

convierte en un elemento reducido, e igualmente forma un par redox con su precursor oxidado.

La oxidación es una reacción química donde un compuesto cede electrones, y por lo tanto aumenta su estado de oxidación. Se debe tener en cuenta que en realidad una oxidación o una reducción es un proceso por el cual cambia el estado de oxidación de un compuesto. Estas dos reacciones siempre se dan juntas, es decir, cuando una sustancia se oxida, siempre es por la acción de otra que se reduce. Una cede electrones y la otra los acepta. Por esta razón, se prefiere el término general de reacciones redox. [14], [15]

1.2.3 Criterios para seleccionar el fotocatalizador

Los criterios para seleccionar el fotocatalizador son: un adecuado potencial redox de la banda de valencia, de modo que sea suficientemente positivo como para hacer factible la oxidación de la materia orgánica. Sin embargo su foto-activación debe estar dentro del intervalo de luz visible-ultravioleta para aprovechar la luz solar. Además debe presentar resistencia a la fotocorrosión, baja toxicidad y elevada área activa. Un fotocatalizador que cumple con estas características, y por lo tanto empleado en este trabajo es el óxido de zinc [12], [13].

1.3 Óxido de zinc

El óxido de zinc ha ganado un especial interés en la comunidad de investigadores por su aplicación potencial en los dispositivos ópticos, en las mejoras de los diodos emisores de luz (LED), en los transistores de película delgada transparente, entre otros.

Las estructuras cristalinas del ZnO pueden ser del tipo sal de roca (A), blenda de zinc (B) o wurtzita (C), como se muestra en el diagrama 1.3.1. La fase sal de roca crece a presiones relativamente altas. El crecimiento de la estructura de blenda de zinc sólo puede estabilizarse en sustratos cúbicos, pero bajo condiciones normales de presión y temperatura la estructura más estable es la del tipo wurtzita [12].

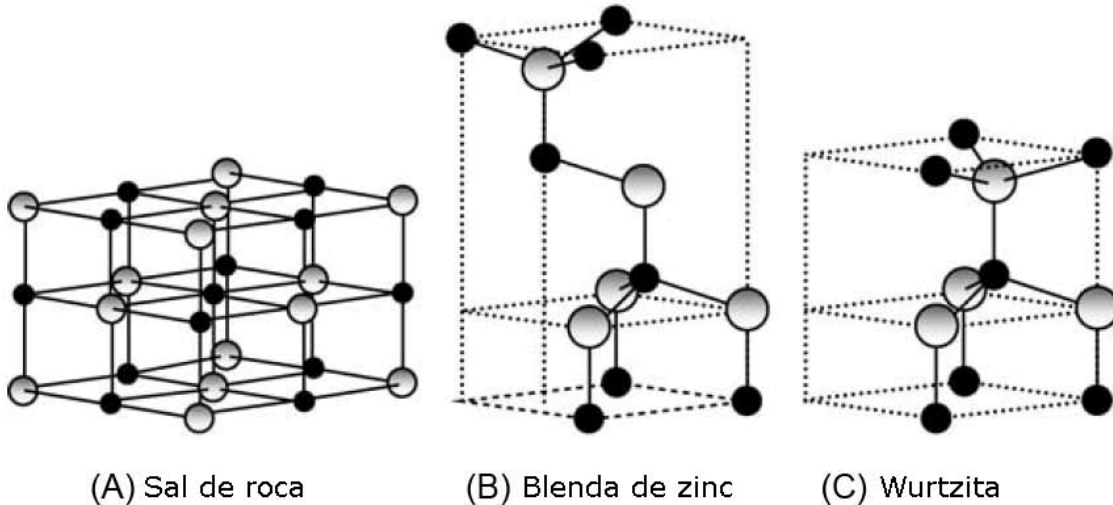


Diagrama 1.3.1: Las esferas grises son de Zn y las negras de oxígeno

El desarrollo de las películas delgadas se hace bajo condiciones de presión atmosférica y temperatura moderada por lo tanto la estructura cristalina formada es wurtzita, así que ampliaremos la información sobre esta estructura.

La estructura wurtzita tiene una celda unitaria hexagonal con dos parámetros de red a y c en la proporción de $c/a = \sqrt{8/3} = 1.63$ (en una estructura wurtzita ideal). Una representación de la estructura de ZnO wurtzita se muestra en el diagrama 1.3.2. La estructura se compone de una interpenetración de dos hexagonales de empaquetamiento compacto, cada una de ellas consiste en un tipo de átomo desplazado con respecto al eje z la cantidad de $u=3/8=0.375$ (en una estructura wurtzita ideal). El parámetro interno u se define como la longitud del paralelo al eje z (longitud anión-cación o la distancia del vecino más próximo) dividido por el parámetro de red c . Cada subred incluye cuatro átomos por celda unidad, y cada átomo de una clase está rodeado por cuatro átomos de la otra clase (grupo VI), o viceversa, que se coordinan en los bordes de un tetraedro [12].

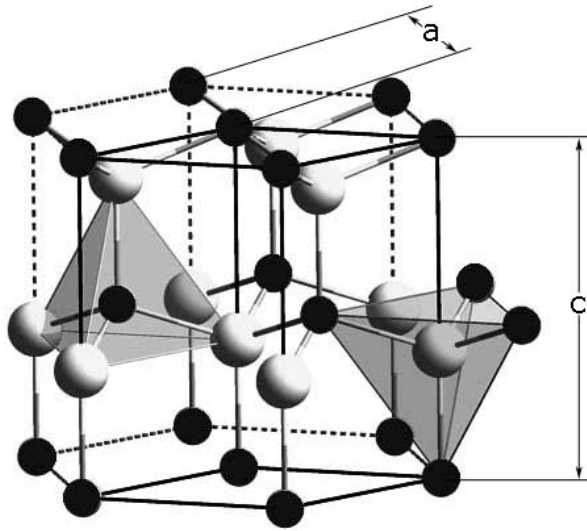


Diagrama 1.3.2: Estructura de la wurtzita, esferas negras son de oxígeno y esferas claras son de zinc

La estructura de bandas de un semiconductor dado es fundamental para determinar su utilidad potencial. En consecuencia, un conocimiento preciso de la estructura de bandas es fundamental para que el semiconductor en cuestión, pueda incorporarse a la familia de materiales considerados para aplicaciones en dispositivos. Varios enfoques teóricos con diferentes grados de complejidad se han empleado para calcular la estructura de bandas del ZnO para wurtzita, blenda de zinc, y sal de roca. Además, una serie de datos experimentales se han publicado con respecto a la estructura de bandas de los estados electrónicos de ZnO wurtzita. Técnicas de rayos X o rayos UV reflexión / absorción o emisión se han utilizado convencionalmente para medir los niveles centrales electrónicos de los sólidos. Estos métodos, básicamente, miden la diferencia de energía mediante la inducción de las transiciones entre los niveles electrónicos (por ejemplo, las transiciones de los estados de banda de valencia superior a los estados superiores de banda de conducción y de los estados de banda de valencia inferior) Otro método importante para la investigación de la región de energía se basa en el efecto fotoeléctrico extendido a la región de rayos X. Los picos en el espectro de emisión corresponden a la emisión de electrones desde un nivel básico, sin dispersión inelástica, que suele ir acompañado de una región de la cola mucho menos intensa en el espectro. Además, la técnica de espectroscopía de fotoelectrones de ángulo resuelto (ARPES por sus siglas en inglés), junto con la técnica de excitación por radiación de sincrotrón ha sido reconocida como una poderosa herramienta que permite la determinación experimental de las estructuras de bandas electrónicas.

Algunas propiedades como las mecánicas y térmicas del ZnO se muestran en la tabla 1.3.1. [12] [13].

Propiedades físicas y químicas del óxido de zinc	
Fórmula molecular	ZnO
Peso molecular	81.408 g/mol
Apariencia	Sólido blanco
Punto de fusión	1975 °C
Punto de ebullición	2360 °C
Band Gap	3.3 eV
Estructura cristalina	Hexagonal Wurzita
Cte de Red (Å)	a=3.24, c=5.28 y c/a=1.63
Densidad	5.62 – 5.78 g/cm ³ correspondiendo a 4.21x10 ²² moléculas/cm ³

Tabla 1.3.1: propiedades del óxido de zinc

1.4 Anaranjado de metilo

Como se mencionó anteriormente, los colorantes son compuestos ampliamente usados en la industria. Además son químicamente diseñados para resistir el desgaste, la decoloración y el lavado. Esto los hace compuestos altamente estables y difíciles de tratar. De hecho, estos compuestos no son biodegradables. Es por esto que en el presente trabajo se eligió el colorante anaranjado de metilo, como el compuesto a degradar mediante fotocátalisis.

El anaranjado de metilo es un colorante azoderivado, con cambio de color de rojo a naranja-amarillo.

Un grupo azo es un grupo funcional del tipo R–N=N–R', en donde R y R' son grupos que contienen átomos de carbono, y los átomos de nitrógeno están unidos por un enlace doble. Los compuestos que contienen el enlace -N=N- se denominan azoderivados, compuestos azoicos, o azocompuestos.

Cuando el grupo azo está conjugado con dos anillos aromáticos, el compuesto que lo contiene absorbe radiación electromagnética en el espectro visible, por lo que presenta coloración y, además, ésta es intensa. Por esto son empleados como colorantes en la industria textil, papelería, alimentaria, etc. La presencia de otros grupos en el compuesto puede provocar que éste absorba a distintas longitudes de onda (por tanto se obtienen distintos compuestos con distintos colores). También pueden provocar que el compuesto absorba la luz con mayor o menor intensidad.

Asimismo, algunos grupos (por ejemplo grupos sulfónicos) sirven para que el compuesto sea soluble en el medio en el que se va a aplicar.

En 1884 se sintetizó el rojo congo, un colorante azoico que se empleó para teñir algodón, y actualmente los colorantes azoicos son los más empleados en la industria textil. Las propiedades del anaranjado de metilo se muestran en la tabla 1.4.1. [16], [17].

Estructura	
Formula molecular	$C_{14}H_{14}N_3NaO_3S_1$
Masa molar	327.33 g/mol
Densidad en estado sólido	1.28 g/cm ³
color	De rojo a amarillo

Tabla 1.4.1. Propiedades del anaranjado de metilo

CAPITULO 2

Desarrollo experimental y Caracterización.

Este capítulo explica la técnica de rocío pirolítico neumático empleada para el depósito de películas delgadas de óxido de zinc (ZnO) e impurificadas con galio. Además detalla las técnicas de caracterización utilizadas para estudiar las películas delgadas las cuales son: perfilometría, microscopía electrónica de barrido, difracción de rayos X, espectroscopia UV-VIS para medir espectros de absorción y transmisión óptica, así como la técnica de cuatro puntas para determinar la resistividad del material.

2.1 Método experimental.

2.1.1 Técnica de depósito

La técnica de rocío pirolítico neumático básicamente se centra en formar gotas muy finas (entre 1 y 50 μm) y depositarlas en un sustrato que se encuentra a cierta temperatura. Las gotas contienen los precursores previamente disueltos en determinado solvente y se forman al salir a presión a través de una boquilla en dirección del sustrato, [18], [19]. Los elementos que conforman el sistema se muestran en el diagrama 2.1.1. Para formar las gotas se usa una compresora que envía aire a través de unas mangueras de 3 mm de diámetro hacia la boquilla. La solución precursora también llega a la boquilla y ahí se mezcla con el aire para salir a presión. Los flujos de aire y de solución se regulan mediante rotámetros. El sustrato se coloca en un baño térmico hecho de estaño fundido para mantener uniforme la temperatura del sustrato. El estaño se calienta mediante cinco resistencias de cartucho de 500 watts. Un termopar se encuentra en contacto con el estaño para sensar la temperatura, la cual se regula mediante un controlador. Todo el sistema se encuentra dentro de una cámara de acrílico que cuenta con una campana de extracción para eliminar los gases que se generen.

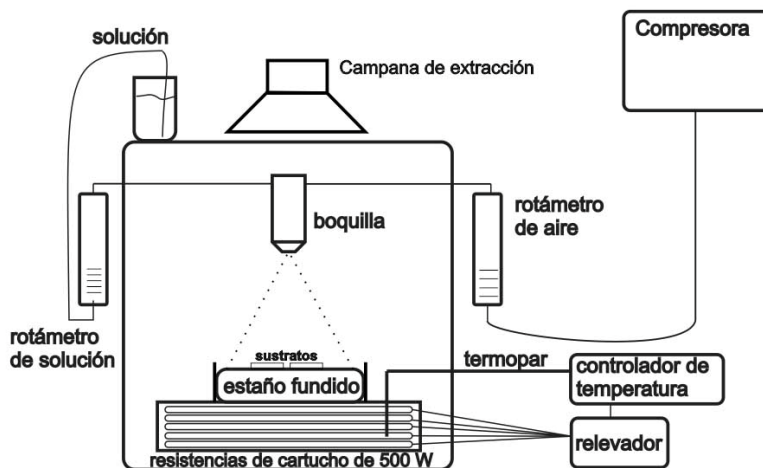


Diagrama 2.1.1: El sistema utilizado para el desarrollo de las películas

2.1.2 Parámetros a controlar en el depósito.

Se requiere que las características eléctricas, ópticas y de fotocatalisis en las películas depositadas sean adecuadas para nuestro estudio, como son la cristalinidad, el espesor, la rugosidad entre otros. Para lograrlo se deben controlar algunos parámetros de depósito de la película. Los parámetros que se fijaron son: La temperatura de los sustratos que es uno de los principales parámetros de la técnica, pues está relacionada con la evaporación del disolvente y con las reacciones químicas involucradas en la formación del compuesto deseado. También está involucrada en el proceso de depósito como la tasa de crecimiento y la textura o morfología de la película.

Cuando la temperatura es adecuada, el disolvente se evapora justo al llegar al sustrato y los precursores reaccionan para formar la película. Si la temperatura es muy alta, el disolvente se evapora mucho antes de llegar al sustrato, por lo tanto los precursores también reaccionan antes de llegar al sustrato; como consecuencia se obtiene un material en polvo en lugar de una película adherida al sustrato. Finalmente, si la temperatura es muy baja, el disolvente no se logra evaporar por completo, lo cual deja un precipitado de sales en el sustrato debido a que no logran reaccionar los precursores. También se dejó fija la distancia de la boquilla a los sustratos, ésta distancia es importante porque determina la cinética del crecimiento de las películas. Es importante fijar esta distancia antes de determinar los demás parámetros de depósito, pues todos ellos dependen de ésta.

Otros parámetros son aquellos que están involucrados directamente con la tasa de flujo de depósito. La tasa de flujo de la solución determina la

cantidad de materia que incide sobre la superficie del sustrato por unidad de tiempo. Si el flujo de la solución es muy alto, la presión a la que salen las gotas sería muy alta, por lo cual su velocidad sería muy elevada haciendo llegar las gotas muy pronto al sustrato impidiendo la vaporización del disolvente y la reacción de los precursores de manera adecuada. Si el flujo es muy bajo la tasa de depósito es muy pequeña por lo que se obtiene una película extremadamente delgada o los tiempos de depósito tendrían que aumentar considerablemente para obtener una película con espesor adecuado. [19]. La tasa de flujo de aire determina el tamaño de las gotas producidas. A mayor tasa de flujo de aire, menor es el tamaño de las gotas que se producen. Sin embargo, cuando este flujo es muy elevado puede producirse turbulencia que aumenta el tamaño de las gotas. El flujo de aire junto con el flujo de solución determina el crecimiento de la película, así como su rugosidad o morfología superficial. Y por último el tiempo de rociado determina el espesor de la película delgada una vez que se fijaron los demás parámetros. A mayor tiempo de rociado el espesor de la película es mayor.

El parámetro importante es ésta tesis es la composición de la solución precursora. La concentración de las sales precursoras en la solución también determina la cantidad de material que incide sobre el sustrato. Si la concentración es muy baja, la tasa de depósito es lenta y se obtienen películas muy delgadas. Por el contrario, si la solución es muy concentrada, la viscosidad puede aumentar de tal manera que se reduzca la eficiencia de la atomización.

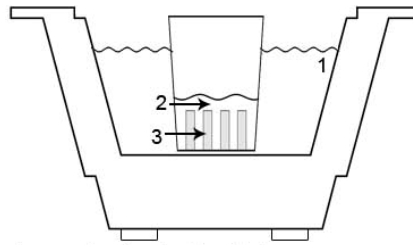
2.1.3 Sustratos para el depósito.

Para el depósito de las películas delgadas se requieren de sustratos de vidrio. Para este trabajo se usaron siempre sustratos de vidrio obtenidos de portaobjetos de 1mm de espesor. Los tamaños aproximados de los sustratos que se usaron para cada muestra son: dos de 12×25 mm para la actividad fotocatalítica y uno más pequeño para medir el espesor de 10×8 mm. Adicionalmente se usó un sustrato que hará la función de tapar una parte del sustrato de 10×8 mm para crear un escalón.

Limpieza de los sustratos

Es importante que antes de realizar los depósitos los sustratos estén limpios de basura mas grandes de 20 micras para evitar que haya algún tipo de grasa o basura. La limpieza de los sustratos se realizó en 2 etapas. La primera etapa consiste en sumergirlos en tres diferentes solventes a temperatura ambiente y meterlos en un baño ultrasónico durante 5 minutos para cada solvente, ver diagrama 2.1.2. Los solventes empleados para la

limpieza fueron: tricloroetileno, acetona y metanol. La segunda etapa consiste en secarlos con nitrógeno a presión.



1 agua, 2 solvente, 3 sustrato

Diagrama 2.1.2. Limpieza de sustratos

Se utilizó un baño ultrasónico Cole-Parmer modelo 8891.

Preparación de los sustratos

Una vez que los sustratos están limpios y secos se preparan para poder depositarles la película delgada. Primero se enumeran todos los sustratos grandes usando un cortador de vidrio de punta de diamante, después se pesan de dos en dos en una báscula analítica y por último se cubre uno de los lados completamente con una solución de grafito y propanol. La parte cubierta de grafito se pondrá en contacto con el estaño fundido. Como lo muestra el diagrama 2.1.3.

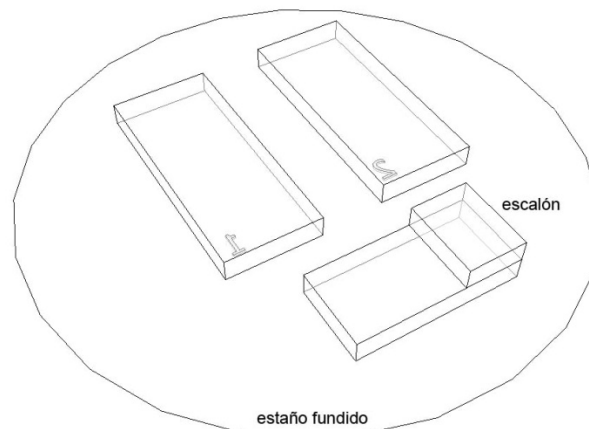


Diagrama 2.1.3. Acomodo de los sustratos en el estaño fundido.

Una vez que ya se depositó la película delgada en los sustratos, se limpian los residuos del grafito, si no se cubre perfectamente el sustrato con el grafito es posible que se le pegue el estaño. Para poder obtener el peso de la película delgada se vuelven a pesar los sustratos, simplemente se hace la diferencia del peso de los sustratos antes y después de que tengan la película delgada.

2.1.4 Solución precursora

La solución empleada para el desarrollo de las películas delgadas tiene acetato de zinc con un peso molecular de 219.5 g/mol, acetilacetato de galio con un peso molecular de 367.05 g/mol. Estas sales se disolvieron en metanol anhidro en una cantidad adecuada para obtener una concentración 0.2 molar.

Para determinar la cantidad que se requiere de cada sustancia se debe hacer una sencilla multiplicación. Entonces para obtener la cantidad de acetato de zinc se multiplica el peso molecular de acetato de zinc (219.5 g/mol), la concentración a la que se quiere la solución, que para esta tesis fue siempre de 0.2 moles por litro y el volumen del disolvente (metanol anhidro) que se requiere para todas las muestras ($V_{solución}$ [litros]). La ecuación 2.1.1 expresa lo antes dicho.

$$219.5 \left[\frac{g}{mol} \right] \times 0.2 \left[\frac{mol}{litros} \right] \times V_{solución} [litros] = AcZn [g] \quad \text{ec 2.1.1.}$$

De igual forma para obtener los gramos del acetilacetato de galio se multiplica el peso atómico del acetilacetato de galio (367.05 g/mol), la molaridad (0.2 mol/litro), el porcentaje de acetilacetato de galio que tendrá cada muestra, ($[\%_{impurificación}]$) y el volumen de metanol que se requieren para hacer una muestra, ($V_{c/muestra}$ [litros]). Esto se muestra en la ecuación 2.1.2.

$$367.05 \left[\frac{g}{mol} \right] \times 0.2 \left[\frac{mol}{litros} \right] \times [\%_{impurificación}] \times V_{c/muestra} [litros] = Ga_{acac} [g] \quad \text{ec 2.1.2.}$$

Para hacer la solución primero se mezclan el volumen de metanol que se va a requerir para todas las muestras con la cantidad del acetato de zinc obteniendo una disolución o mezcla homogénea. De esta disolución se toma el volumen necesario para depositar cada muestra y se mezcla con la cantidad de acetilacetato de galio correspondiente al porcentaje de impurezas deseado en la solución.

Basados en los resultados de los artículos [2] y [3] se determinó que la concentración de la solución fuera de 0.2 moles por litro. Si aumentamos la molaridad la tasa de depósito aumentaría por lo cual la película podría hacerse más rugosa y tendería a romperse.

2.2 Caracterización.

Para poder estudiar las propiedades y características de las películas desarrolladas se emplearon las técnicas de perfilometría, difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido (SEM), la técnica de 4 puntas para medir resistividad y espectroscopía UV-visible para medir los espectros de absorción y transmisión.

2.2.1. Perfilometría

El perfilómetro utilizado es un Dektak IIA en el cual se pueden hacer mediciones verticales de 200 a 655,000 angstroms, este equipo obtiene los datos mediante movimientos verticales de una aguja con punta que pasa sobre la superficie de la muestra. Los movimientos verticales de la aguja son detectados por un transformador diferencial de variación lineal (LVDT según sus siglas en inglés) y los datos obtenidos son digitalizados para posteriormente mostrarlos en la pantalla en forma de gráfica. Usando este equipo se determinó el espesor y la rugosidad de las películas, [20].

La muestra utilizada para medir el espesor y la rugosidad de la película es la que mide 10×8 mm, precisamente es la muestra a la cual se le colocó un pedazo más pequeño de vidrio para obstruir el rociado en un área determinada, por consiguiente en esta área no se adhirió película con lo cual se formó un peldaño que pasa del sustrato totalmente liso a la película. La aguja del perfilómetro se coloca en el área lisa y hace un barrido horizontal de 1mm dirigiéndose a la película. Los datos se presentan en la pantalla con una gráfica, a la cual se debe nivelar con comandos del mismo equipo. De ahí se obtiene el espesor promedio de la película en la zona medida, así como su rugosidad.

2.2.2. Espectroscopía UV-VIS

El espectrómetro utilizado es un PerkinElmer Lambda 35 UV/VIS, este espectrómetro puede hacer mediciones en líquidos y sólidos con barridos en el espectro que van de 190.00 nm hasta 1100.00 (0.1) nm, [21]. Se utilizó para obtener el porcentaje de degradación del anaranjado de metilo, esta degradación es debida a la fotocálisis usando como catalizador la película delgada. Además se usó para obtener la transmitancia de la película y poder determinar el ancho de banda prohibida (band gap).

2.2.3. Pruebas fotocatalíticas.

En este trabajo se realizaron pruebas fotocatalíticas utilizando luz ultravioleta, visible y solar. Las pruebas se realizaron primeramente a las películas con 0, 5, 10, 25 y 40 por ciento de impureza de galio usando luz ultravioleta. Con esto se determinó el porcentaje de galio que favorece la actividad fotocatalítica. Se realizaron más depósitos con la concentración óptima de galio para realizar las pruebas de fotocátalisis con diferentes tipos de luz. Posteriormente se repitieron cinco veces estas pruebas con la intención de averiguar que tanto se mantienen las propiedades de cada película después de haber degradado 10 ml del colorante anaranjado de metilo durante 3 horas. Para tratar de recuperar las propiedades de las películas después de cada prueba se calentaron durante 15 minutos a una temperatura de 400 °C con la intención de evaporar partículas del colorante que pudieron haber quedado en la superficie de la película obstruyendo el semiconductor. Para hacer un comparativo también se hicieron 5 pruebas a muestras similares sin ningún tratamiento antes de empezar otra prueba.

Para desarrollar estas pruebas se utilizó un vial con 10 ml del colorante anaranjado de metilo a una concentración de 1×10^{-5} mol/l, en el cual se sumergen los 2 sustratos de cada muestra que están enumerados, empalmando la parte del vidrio sin película en la parte interna, esto es con el fin de que haya película de ambos lados en contacto con el colorante que se va a degradar , como lo muestra el recuadro del diagrama 2.2.1.

Para hacer las pruebas de fotocátalisis se coloca el vial cerca de una fuente de luz ultravioleta o visible. El sistema empleado está construido principalmente por un tubo de PVC de 4 pulgadas y una lámpara ultravioleta (Magg de 11 W) o visible (Biax de 9 W), como lo muestra el diagrama 2.2.1. Para las pruebas de fotocátalisis usando luz solar, simplemente se coloca el vial a los rayos solares.

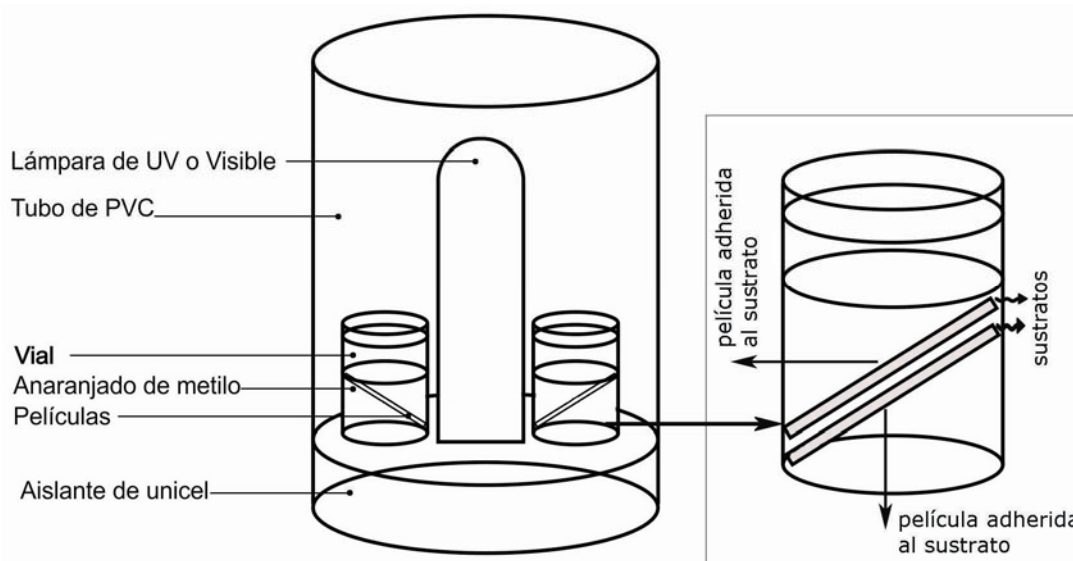
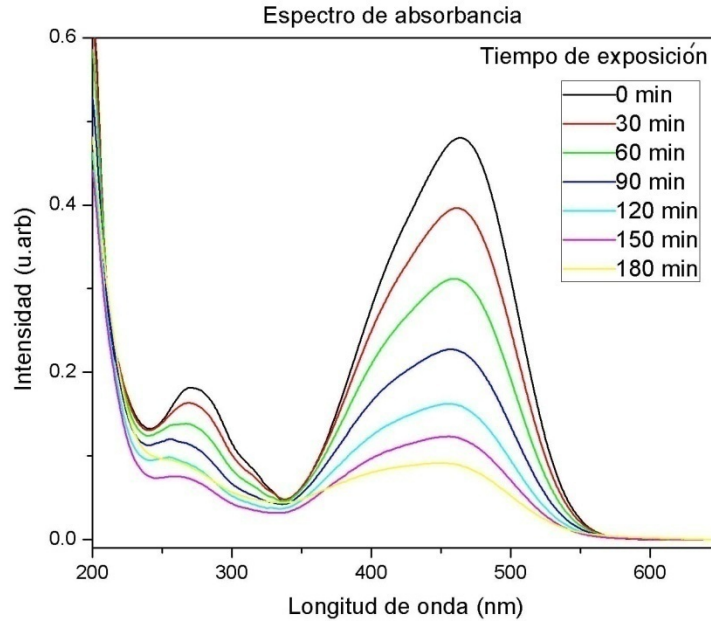


Diagrama 2.2.1. Reactor para la actividad fotocatalítica, en el recuadro se muestra el acomodo de los sustratos en el vial.

Se estableció que el tiempo total de exposición del colorante a la luz fuera de 3 horas, haciendo registros del porcentaje de degradación cada 30 minutos.

Para obtener el porcentaje de degradación se debe primeramente obtener el espectro de absorción del colorante (en estado líquido) cada 30 minutos, usando el espectrofotómetro. La gráfica 2.2.1 es únicamente una muestra de los espectros que se obtienen. Se puede observar un ligero corrimiento de los picos hacia longitudes de onda menores, esto puede deberse a que el colorante se está degradando es decir las moléculas se están rompiendo y se están transformando en otras.



Gráfica 2.2.1. Espectro de absorción del colorante

Como se observa en la gráfica 2.1.1 hay un pico máximo en cada curva, estos picos normalmente están entre 450 y 470 nm. El pico máximo corresponde al espectro de absorción del anaranjado de metilo sin haber sido expuesto a una acción fotocatalítica por lo tanto conserva la concentración original, este dato es la referencia para saber que tanto se ha degradado respecto al tiempo de fotocatalisis.

El espectrofotómetro solamente nos indica el pico máximo de la curva de absorción, para obtener el porcentaje de degradación se deben introducir los datos en la ecuación 2.2.1.

$$\% \text{ de degradación} = \left(1 - \frac{C(t)}{C_o} \right) \times 100 \quad \text{ec 2.2.1.}$$

Donde C_o es la intensidad máxima del espectro de absorción del colorante con la concentración original y $C(t)$ es la intensidad máxima del espectro de absorción del colorante ya expuesto a la acción fotocatalítica. De la ecuación se observa que el porcentaje de degradación del colorante cuando $t=0$ es obviamente cero y si $C(t)=0$ entonces el porcentaje de degradación sería del 100%. [2]

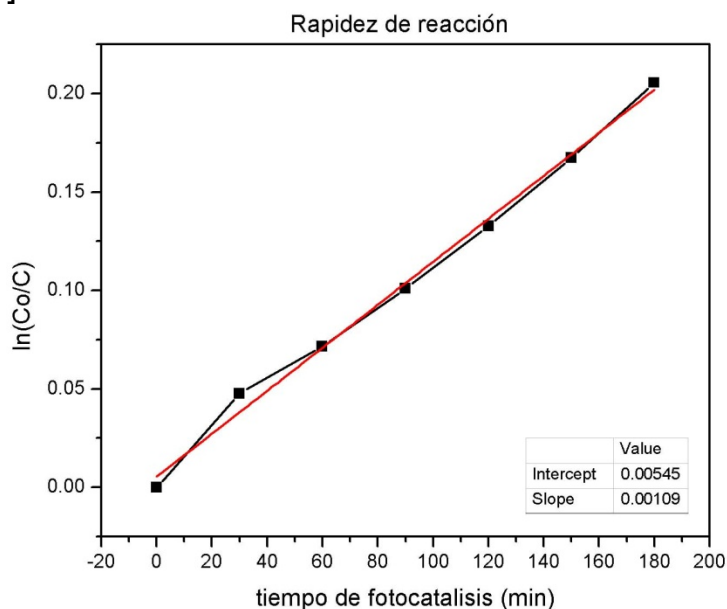
2.2.4. Rapidez de reacción.

La rapidez de reacción de una película delgada es la rapidez con la que se produce la reacción redox y su valor se obtiene a partir de los espectros de absorción óptica del colorante.

El método gráfico nos lleva a encontrar la constante de reacción (k). Para hacer la gráfica 2.2.2 se obtuvieron los puntos máximos de la gráfica 2.2.1 y se introdujeron a la ecuación 2.2.2 para encontrar los valores del eje y.

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = kt \quad \text{ec 2.2.2.}$$

La pendiente de grafica 2.2.2 es la rapidez de reacción (k) y sus unidades son $[\text{min}^{-1}]$, [22].



Gráfica 2.2.2: la pendiente de la gráfica representa la rapidez de reacción

2.2.5 Transmisión óptica

Desde un punto de vista práctico, la dependencia del coeficiente de absorción del material con la energía de la luz incidente, $h\nu$, nos permitió determinar el valor de la banda prohibida de energía del semiconductor y además obtener la naturaleza de la transición óptica. Específicamente, se conoce que para una transición directa, el coeficiente de absorción está expresado por:

$$\alpha = B(h\nu - E_g)^{1/2}$$

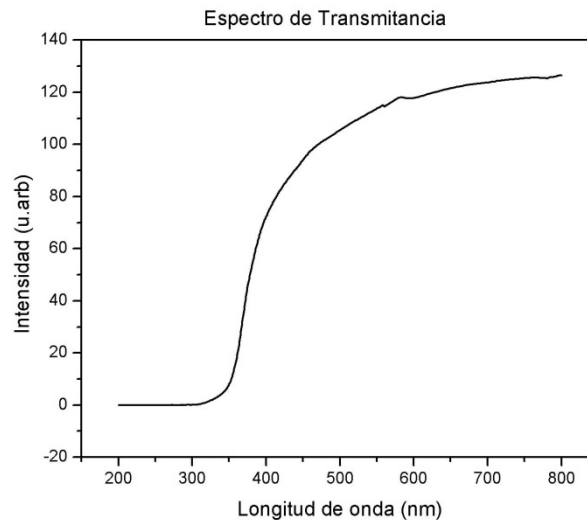
Mientras que para una transición indirecta:

$$\alpha = B(h\nu - E_g + E_p)^2$$

Donde h es la constante de Planck, E_g es la energía del fotón involucrado en transiciones indirectas y B es una constante.

Los semiconductores desarrollados presentan una transición directa ya que el ZnO tiene la misma transición.

Se obtuvo el espectro de transmisión de cada la muestra usando el espectrofotómetro UV-visible. Únicamente para mostrar el comportamiento de este tipo de espectros se presenta la gráfica 2.2.3.



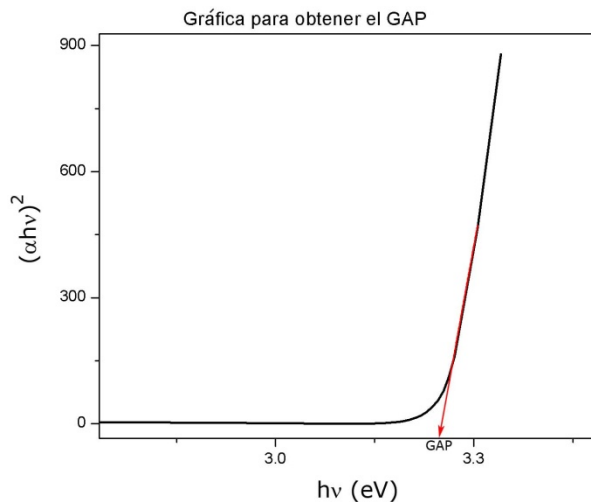
Gráfica 2.2.3: Espectro característico de la transmitancia de una muestra

Después de obtener los datos del espectro de transmitancia se hace un análisis para encontrar $h\nu$ (la energía) y $(\alpha h\nu)^2$ donde α es el coeficiente de absorción y se deduce usando la ley de Beer-Lambert, ecuación 2.2.3.

$$\alpha = \frac{1}{s} \ln \left[\frac{1}{T} \right] \quad \text{ec 2.2.3.}$$

Donde s es el espesor de la película y T es la transmitancia. La banda prohibida de energía E_g de las películas puede ser ahora estimada por extrapolación de la parte lineal de la gráfica de $(\alpha h\nu)^2$ con el eje de la energía $h\nu$. Como lo muestra la gráfica 2.2.4. El valor de la banda prohibida es la intersección del eje X con la línea roja [23].

Las transiciones en donde los electrones pasan verticalmente de la banda de valencia a la de conducción se les conoce como una transición directa.



Gráfica 2.2.4: Para obtener el gap de cada una de las muestras

2.2.6 Rayos X

2.2.6.1 Difracción de rayos X

Los rayos X son radiaciones electromagnéticas que tienen longitudes de onda comparables a las distancias interatómicas dentro de un cristal. Cuando los rayos X chocan con un cristal, parte de su energía electromagnética es dispersada por los electrones de los átomos del cristal. La radiación dispersa emitida por los átomos espaciados periódicamente se suma coherentemente para producir rayos difractados en algunas direcciones incidentes.

W. L. Bragg dio a conocer los ángulos θ en que se puede observar los rayos difractados mediante la ecuación 2.2.4. Su análisis mostró que los rayos difractados y los rayos incidentes forman un mismo ángulo con un conjunto de planos paralelos equidistantes de átomos del cristal, llamados planos cristalográficos, ver diagrama 2.2.2.

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad \text{ec 2.2.4.}$$

Donde d es la distancia interplanar, θ es el ángulo en que se difractan los rayos X, n enumera los picos encontrados en el espectro y λ es la longitud de onda de los rayos X [24], [25].

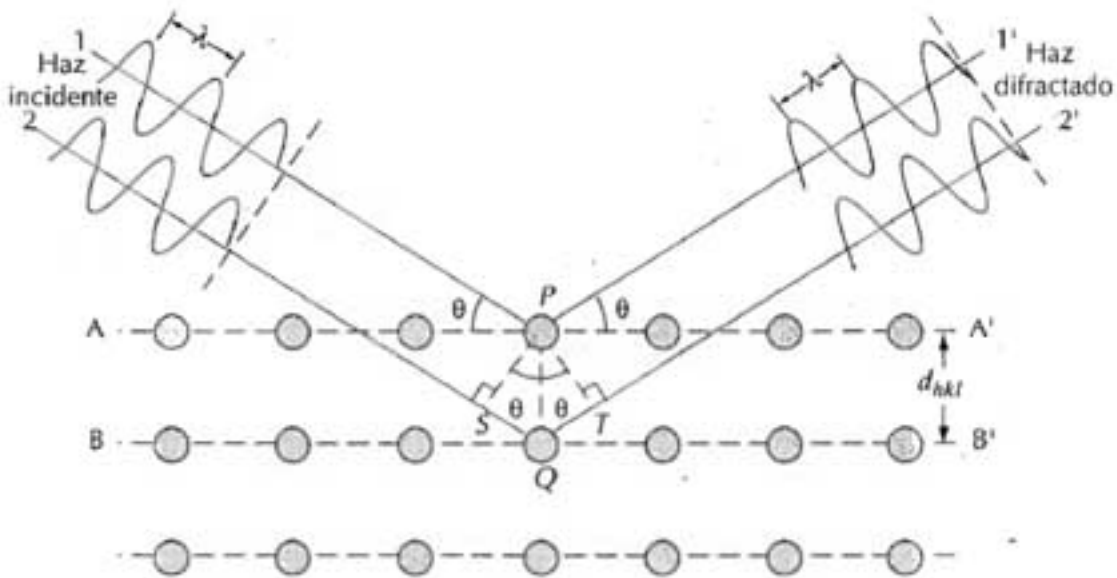


Diagrama 2.2.2.: Difracción de rayos X por los planos atómicos (A-A' y B-B')

La técnica de difracción de rayos X nos permite identificar elementos, compuestos y fases diferentes del mismo compuesto de muestras cristalinas, por lo que constituye una herramienta muy importante en la caracterización de materiales.

2.2.6.2 Tamaño de grano

Para saber si una muestra tiene una estructura cristalina, se debe obtener el espectro de difracción de rayos X. Si se obtienen picos bien definidos a ciertos ángulos, el material es cristalino. Cuando el material es amorfo, no se observan estos picos y la señal de ruido crece. Cuando un material es policristalino, un parámetro importante que determina algunas de sus propiedades es el tamaño de grano. Esto es el tamaño promedio de los cristalitos que conforman el policristal. Para determinar este tamaño a partir

de los espectros de difracción de rayos x, podemos fijarnos en el ancho del pico a la altura media del pico más intenso. Conforme disminuye este ancho aumenta la cristalinidad de la muestra, es decir aumenta el tamaño del grano. La ecuación 2.2.5 es conocida como la ecuación de Scherrer y nos da el valor del tamaño del grano.

$$d = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad \text{ec 2.2.5.}$$

Donde d es el tamaño del grano, λ es la longitud de onda de la radiación, k es la constante de Scherrer, que toma un valor medio de 0,89, θ es el ángulo de difracción en radianes y β es la anchura del pico a la altura media expresada también en radianes [26].

2.2.7. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido o SEM es un microscopio que utiliza un haz de electrones para formar una imagen. Tiene una gran profundidad de campo, la cual permite que el enfoque sea en una gran parte de la muestra. La preparación de las muestras no conductoras para ser vistas en el SEM es cubrirlas con una capa delgada de oro para darle propiedades conductoras a la muestra, este proceso se hace con un sputtering. Posteriormente son introducidas en una cámara de vacío y la muestra es barrida con los electrones acelerados que viajan a través del cañón. Un detector mide la cantidad de electrones enviados que arroja la intensidad de la zona de muestra, siendo capaz de mostrar figuras en tres dimensiones, proyectados en una imagen digital, [27]. En el apéndice 1 se detalla el funcionamiento de SEM

2.2.8. Técnica de 4 puntas

La técnica de 4 puntas es el método más común para la medición de la resistividad de un semiconductor. Se trata de una medida absoluta sin tener que recurrir a las normas de calibración. Es, de hecho utilizada a menudo para establecer normas para las mediciones de resistividad en otros elementos.

Para obtener la expresión de la resistividad de cuatro puntas, hay que considerar la corriente I que entra por la punta 1 y que pasa a través de la punta 4, como se ilustra en el diagrama 2.2.3.

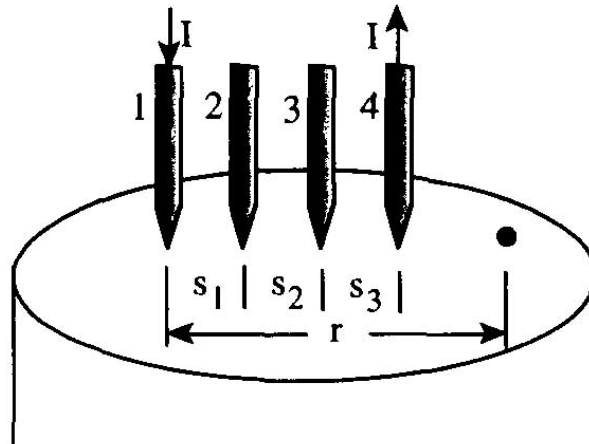


Diagrama 2.2.3. Posición de la 4 puntas para medir resistividad en un semiconductor

El potencial V a una distancia r de un electrodo que lleva una corriente I en un material de resistividad ρ está dado por la ecuación 2.2.6.

$$V = \frac{\rho I}{2\pi r} \quad \text{ec 2.2.6.}$$

Para las puntas en un medio semi infinito como lo muestra el diagrama 2.2.3 con la corriente I entrando en la punta 1 y dejándola pasar a la punta 4. El voltaje V_0 es medido con respecto al potencial de referencia cero, obteniendo la ecuación 2.2.7.

$$V = \frac{\rho I}{2\pi} \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_4} \right) \quad \text{ec 2.2.7.}$$

Donde r_1 y r_4 son las distancias de las puntas 1 y 4 respectivamente. El signo negativo sólo cuenta para la corriente que pase a través de la punta 4. Para los espaciamientos de las puntas s_1 , s_2 y s_3 del diagrama 2.2.3 el potencial V en la punta 2 y en la punta 3 están dados por las ecuaciones 2.2.8 y 2.2.9 respectivamente

$$V_2 = \frac{\rho I}{2\pi} \left(\frac{1}{s_1} - \frac{1}{s_2 + s_3} \right) \quad \text{ec 2.2.8.}$$

$$V_3 = \frac{\rho I}{2\pi} \left(\frac{1}{s_1 + s_2} - \frac{1}{s_3} \right) \quad \text{ec 2.2.9.}$$

Entonces la medida total del potencial está dada por $V = V_2 - V_3$, obteniendo la ecuación 2.2.10.

$$V = \frac{\rho I}{2\pi} \left(\frac{1}{s_1} - \frac{1}{s_2 + s_3} - \frac{1}{s_1 + s_2} + \frac{1}{s_3} \right) \quad \text{ec 2.2.10.}$$

Pero el parámetro del semiconductor que nos interesa es la resistividad ρ . Despejando ρ de la ecuación 2.2.10 se tiene la resistividad del semiconductor y está representada en ecuación 2.2.11.

$$\rho = \frac{2\pi V}{I \left(\frac{1}{s_1} - \frac{1}{s_2 + s_3} - \frac{1}{s_1 + s_2} + \frac{1}{s_3} \right)} \quad \text{ec 2.2.11.}$$

Las unidades de cada variable empleada están en la tabla 2.2.1.

VARIABLES	letra	Unidades
Resistividad	ρ	Ohm·cm
Voltaje	V	Volts
Corriente	I	Amperes
Distancia	S	cm

Tabla 2.2.1. Las unidades de variables empleadas para obtener la resistividad.

Usualmente la corriente es tal que el potencial resultante es 10mV. En la mayoría de los equipos que se usan en la técnica de 4 puntas la separación de las puntas es la misma es decir $s = s_1 = s_2 = s_3$ por lo tanto la ecuación 2.2.11 se reduce a la ecuación 2.2.12.

$$\rho = 2\pi s \frac{V}{I} \quad \text{ec 2.2.12.}$$

Las películas semiconductoras que fueron depositadas para ésta tesis no tienen extensiones laterales o dimensión vertical semi infinitas, por lo cual la ecuación 2.2.12 se debe corregir para las geometrías finitas. Para una muestra con geometría arbitraria la resistividad está dada por la ecuación 2.2.13.

$$\rho = 2\pi s F \frac{V}{I} \quad \text{ec 2.2.13.}$$

donde F es un factor de corrección que depende de la geometría de la muestra. Cuando el espesor de la muestra es más pequeño que las

distancias entre las puntas los factores de corrección se puede calcular de forma independiente. Las muestras que aquí se emplearon cumplen con esto último por lo tanto el factor de corrección F se obtiene de la ecuación 2.2.14.

$$F = \frac{t/s}{2\ln(2)} \quad \text{ec 2.2.14.}$$

Donde t es el espesor de la película. Sustituyendo la ecuación 2.2.13 en la ecuación 2.2.14 se obtiene la ecuación 2.2.15 que calcula la resistividad de la muestra [28].

$$\rho = \frac{\pi t}{\ln(2)} \frac{V}{I} = 4.532t \frac{V}{I} \quad \text{ec 2.2.15.}$$

CAPITULO 3

Resultados, análisis y discusión.

3.1. Depósito de Películas Delgadas.

3.1.1 Impurificaciones con galio

En el primer capítulo se mencionó que la estructura del ZnO es del tipo Wurzita, ésta estructura son dos celdas hexagonales interpenetradas y su actividad fotocatalítica se produce primordialmente bajo luz ultravioleta. Puesto que el zinc pertenece a la familia 2B tiene dos electrones en su última capa de valencia mismos que se enlazan al oxígeno, perteneciente a la familia 6A, para crear una molécula estable, [29]. Entonces se requiere de una longitud de onda corta para producir una reacción redox, por ejemplo luz ultravioleta. Esto implica el uso de energía extra para producir una reacción fotocatalítica.

El galio pertenece a la familia 3A es decir tiene tres electrones en su última capa de valencia, dos de ellos se unen al oxígeno y uno queda libre haciendo más factible una reacción redox. De esta forma se modifica la estructura electrónica del material permitiendo la absorción de luz con menor energía. Es así que se decidió emplear galio para impurificar el acetato de zinc y hacer el desarrollo de las películas delgadas. Se propusieron dos tipos de sales precursoras para introducir el galio a las películas: el acetilacetato de galio (GaAcAc) y el nitrato de galio ($\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$). Se hicieron películas con ambos compuestos y con diferentes solventes para encontrar los precursores adecuados que dieran una película con mejores propiedades fotocatalíticas.

3.1.2 Porcentaje de galio

Se realizaron muestras usando como disolvente metanol o agua desionizada y con diferentes porcentajes de ambos compuestos de galio. Los porcentajes de galio utilizados se basaron en artículos publicados recientemente [23], [30], [31] y se usaron los parámetros de depósito obtenidos previamente (en el reporte del servicio social) y en artículos publicados [2], [3], [6]. Adicionalmente, se depositó una película únicamente de ZnO para poder comparar las propiedades de las películas impurificadas.

Para el compuesto acetilacetato de galio se utilizaron los disolventes agua desionizada y metanol. En la solución con agua desionizada no se

disolvió completamente el GaACaC dejando residuos, por lo tanto se desechó y solamente se usó metanol como disolvente teniendo una solución homogénea y transparente. Para el compuesto de $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ se hicieron soluciones con agua desionizada o metanol, ambas soluciones quedaron homogéneas y transparentes.

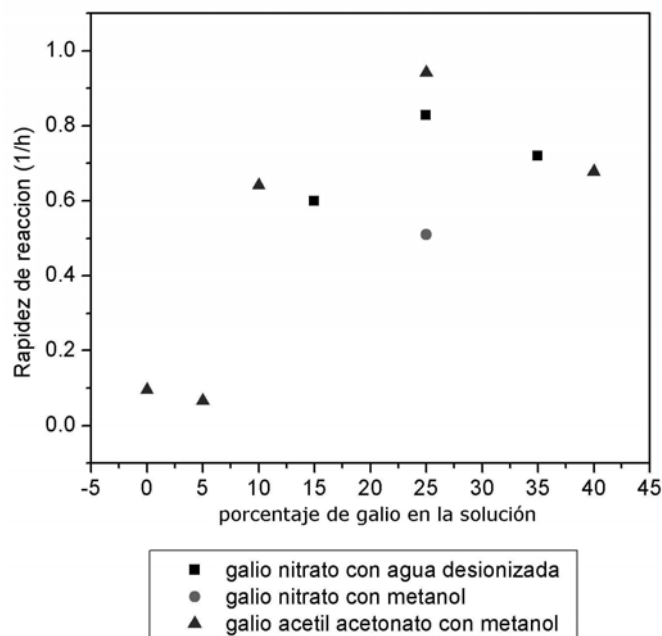
Entonces se prepararon películas con 3 tipos de soluciones y porcentajes de galio diferentes, las cuales se muestran en la tabla 3.1.1.

Soluciones	Porcentajes atómicos de galio en solución
GaAcAc con metanol	0, 5, 10, 25 y 40
$\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ con metanol	25
$\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ con agua desionizada	15, 25 y 35

Tabla 3.1.1. Soluciones y porcentajes de galio

Se probó la actividad fotocatalítica de todas las muestras durante 180 minutos usando luz ultravioleta y degradando anaranjado de metilo a una concentración de 1×10^{-5} M.

En la gráfica 3.1.1 se puede ver el efecto de la cantidad de impurezas agregadas a la solución de partida en la rapidez de reacción obtenida para la degradación del colorante. Se observó que con 25% atómico de galio en solución, la respuesta fotocatalítica fue la más alta y que para mayores concentraciones de impurezas dicha respuesta disminuye. Esto se debe a que la brecha de energía aumenta y el dopante no crea los suficientes niveles de energía intermedios para que los electrones pasen de la banda de valencia a la de conducción. Por lo tanto se determinó que la cantidad adecuada para impurificar las películas fuera de 25% atómico.



Gráfica 3.1.1: Efecto de la solución precursora en la actividad fotocatalítica de películas de ZnO con diferentes concentraciones de galio en la solución.

3.1.3 Parámetros de depósito

Con los resultados anteriores se pudo establecer que la mejor solución fue aquella preparada con acetilacetato de galio disuelto en metanol. Posteriormente se realizaron dos depósitos variando el flujo de la solución. La muestra GAM2 tiene una tasa de flujo de 10.8 ml/min y la GAM3 de 16.5 ml/min. Se hicieron las pruebas de fotocatalisis y se obtuvieron los resultados presentados en la tabla 3.1.2.

Muestra	Flujo de la solución (ml/min)	Rapidez de reacción (h^{-1})	Medida en el rotámetro	Volumen (ml)	Tiempo (min)
GAM2	10.8	0.78	25	100	9:26
GAM3	16.5	0.87	35	100	6:04

Tabla 3.1.2: para establecer el flujo de la solución

Para determinar la temperatura del sustrato se tomó en cuenta la temperatura a la cual se descompone el acetato de zinc, que es de 200°C, además la temperatura debe estar entre la temperatura en que se funde el estaño (~230 °C) y la temperatura en que se funde el sustrato de vidrio (~600 °C). En los artículos [2] y [3] también se desarrollaron películas delgadas por rocío pirolítico y se usaron temperaturas cercanas a los 400°C

para garantizar la obtención de ZnO cristalino. Con estos resultados se establecieron todos los parámetros de depósito para las películas delgadas de ZnO impurificadas con Ga que se depositaron posteriormente. Los parámetros están representados en la tabla 3.1.3.

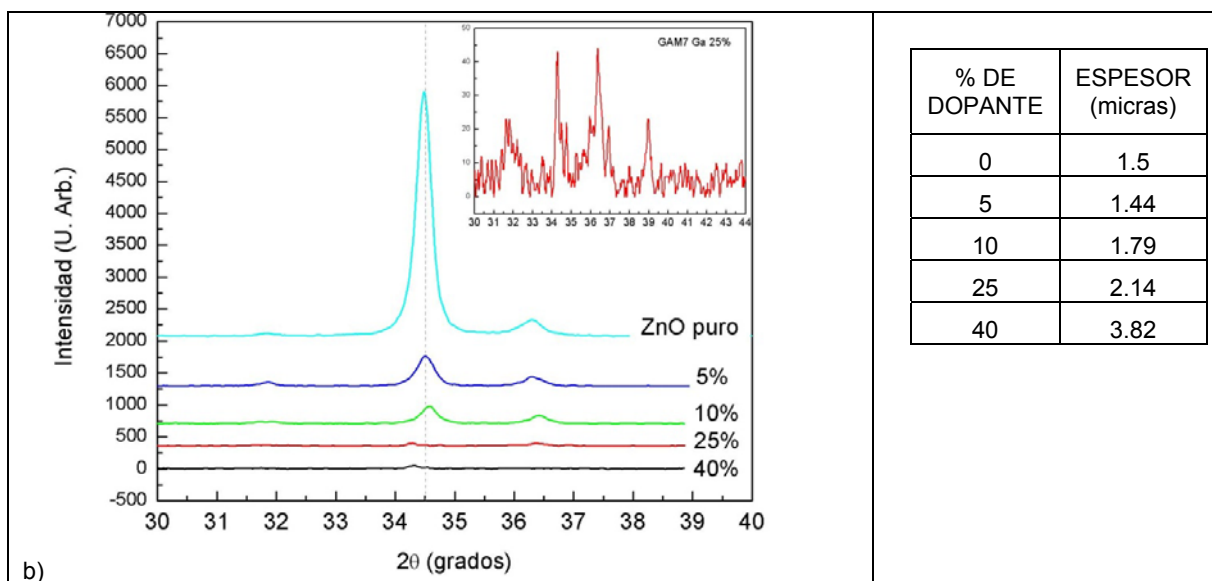
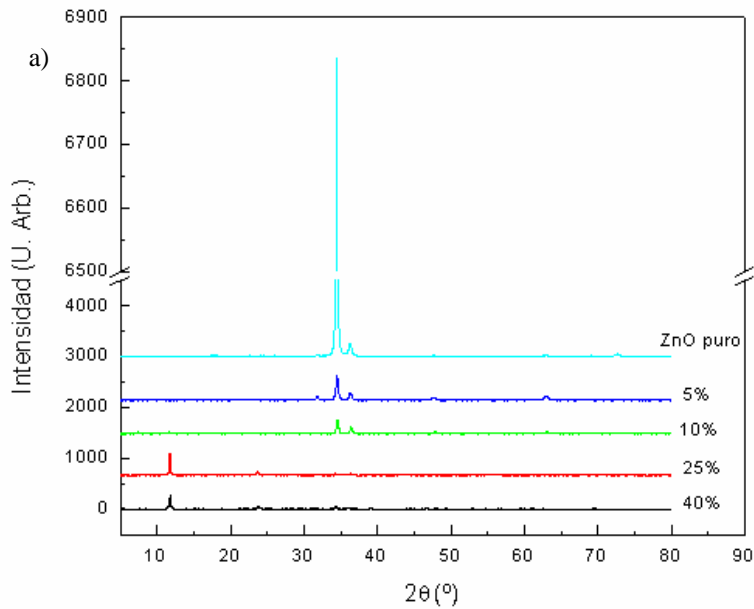
Parámetros de depósito usados en el sistema de rocío pirolítico						
Sal precursora de la impureza	% de Impureza	Disolvente	Temperatura del sustrato (°C)	Flujo de aire (ml/min)	Flujo de la solución (ml/min)	Volumen de la solución (ml)
Acetil acetato de galio	25	metanol	410	11.29	16.5	100

Tabla 3.1.3: Parámetros de depósito

3.2 Rayos X

3.2.1 Difracción de rayos X

Para obtener la estructura cristalina que se forma en las películas de ZnO con diferente porcentaje de galio se hicieron análisis de difracción de Bragg usando rayos X. Los espectros de difracción se muestran en la gráfica 3.2.1 a) donde se observa un espectro característico de las películas de ZnO en fase hexagonal.



Gráfica 3.2.1: a) Espectros de difracción de las películas con diferentes porcentajes de galio. b) acercamiento de los picos principales del ZnO.

El pico más intenso que aparece en la gráfica 3.2.1 a) corresponde al plano (002) del ZnO, lo que indica un crecimiento preferencial a lo largo del eje c de la estructura hexagonal.

Cuando aumenta el porcentaje de Ga que se introduce en la solución de partida, los picos de difracción disminuyen su intensidad (gráfica 3.2.1 b). Esto significa que la estructura del ZnO pierde cristalinidad. Los átomos de Ga al tener un radio iónico distinto al de los átomos de zinc, van deformando la estructura original del ZnO. Es por esta razón que la difracción de rayos X para las películas con porcentajes mayores de Ga dejan de tener picos intensos y bien definidos, e incluso pueden llegar a confundirse con ruido, como se puede ver en el recuadro de la gráfica 3.2.1 b).

Por otro lado, los espectros de las muestras con 25 y 40% de galio presentaron un pico a un ángulo $2\theta=11^\circ$ (gráfica 3.2.1 a), que corresponde al acetilacetato de galio. Esto significa que una parte del precursor no alcanzó a reaccionar adecuadamente para integrarse a la red y se depositó como la sal original.

3.2.2 Tamaño de grano

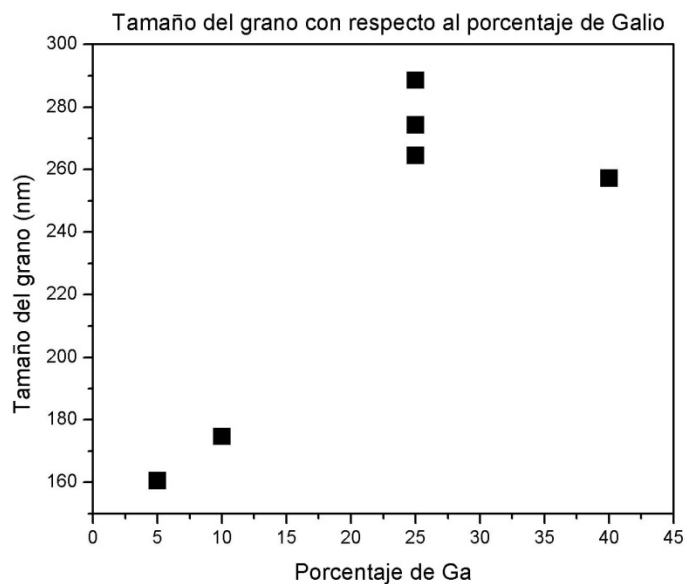
A partir de los espectros de difracción de rayos X, se puede calcular el tamaño de grano promedio del material policristalino. Esta determinación es importante para entender la microestructura de la película. Para calcular el tamaño de grano se utilizó la ecuación 3.2.1 también llamada ecuación de Scherrer, [26].

$$d = \frac{0.89\lambda}{\beta \cos \theta} \quad \text{ec 3.2.1.}$$

Donde d es el tamaño del grano, λ es la longitud de onda de los rayos X del equipo utilizado (0.154056 nm), β es el ancho a la mitad de la altura del pico más intenso y θ es el ángulo de difracción del pico más intenso en radianes. La tabla 3.2.1 indica el tamaño del grano de 7 muestras y la gráfica 3.2.2 muestra el tamaño del grano vs porcentaje de galio en solución. El ancho a la mitad de los picos se obtuvieron mediante el software Diffrac Plus EVA 6.0 del difractómetro de rayos X. En este caso se utilizó el pico correspondiente al plano (002), que se encuentra alrededor de $2\theta=34.5$ grados. En el software se puede hacer un zoom en el pico y medirlo. En el recuadro de la gráfica 3.2.1.b se observa el pico de 25% de galio en la solución.

Muestra	Porcentaje de Ga	Tamaño de grano (nm)
GAM4	0	176.40
GAM5	5	160.52
GAM6	10	174.77
GAM7	25	288.62
GAM8	40	257.26
GAM11	25	264.58
GAM13	25	274.34

Tabla 3.2.1: Tamaño de grano



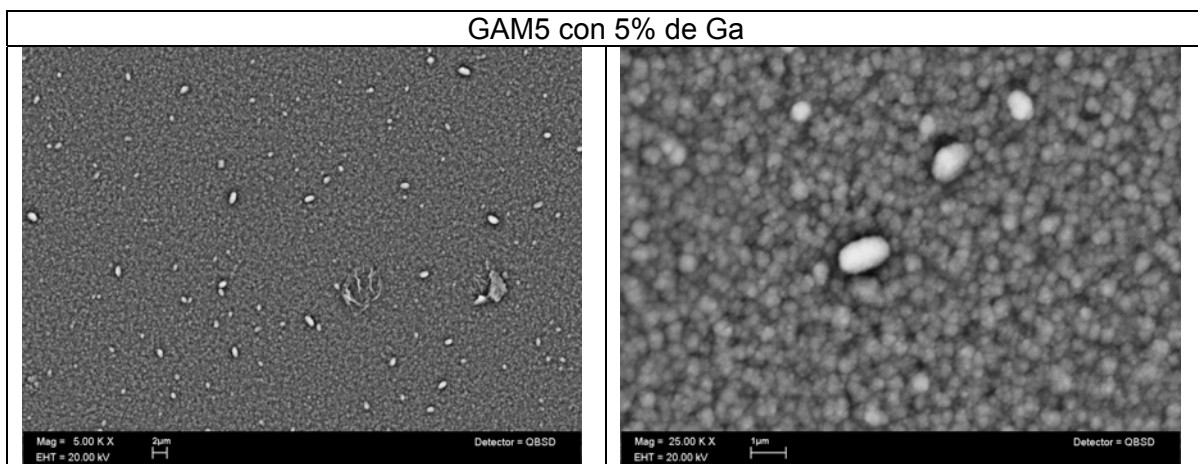
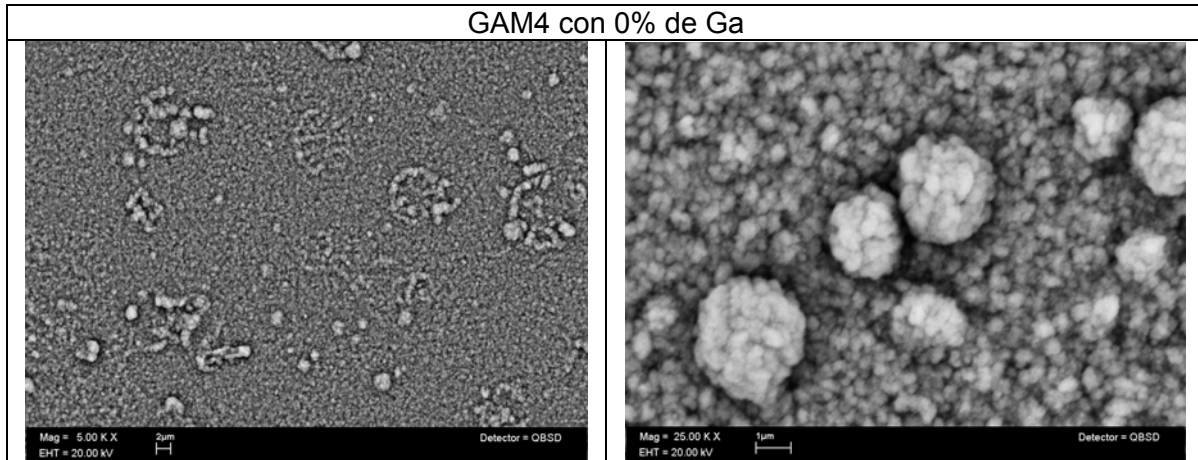
Gráfica 3.2.2: Tamaño del grano

La gráfica 3.2.2 muestra que los granos más grandes se forman en las películas que tienen 25% de Ga, y son de alrededor de 275 nm. Para cantidades mayores de galio, los tamaños promedio disminuyen nuevamente.

3.3 Microscopía electrónica de barrido

3.3.1 Imágenes del SEM

Se utilizó el microscopio electrónico de barrido (SEM por sus siglas en inglés) para analizar la superficie de las muestras, a continuación se presentan las imágenes de 5000 y 25000 aumentos de las muestras en donde el porcentaje de galio cambió de 0 a 40% (imagen 3.3.1).



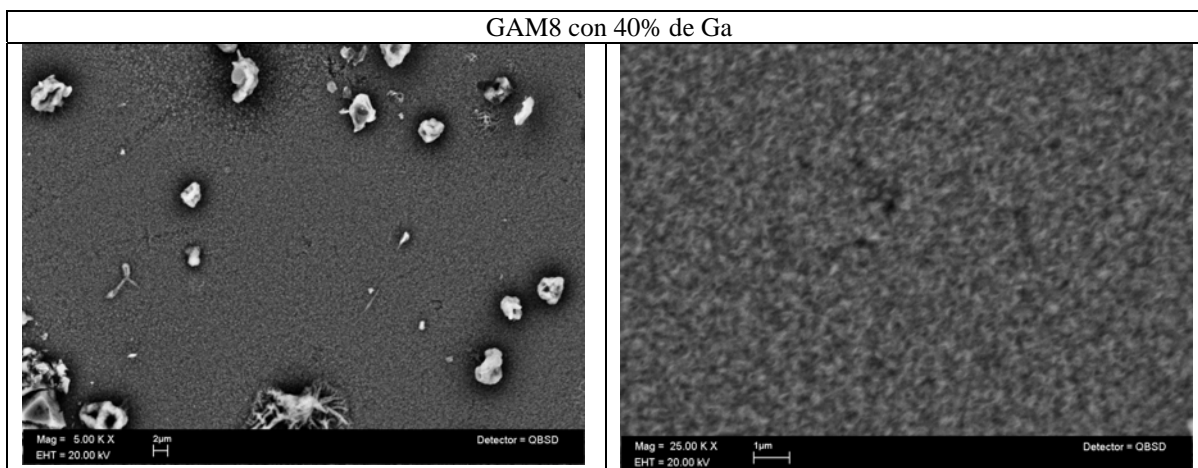
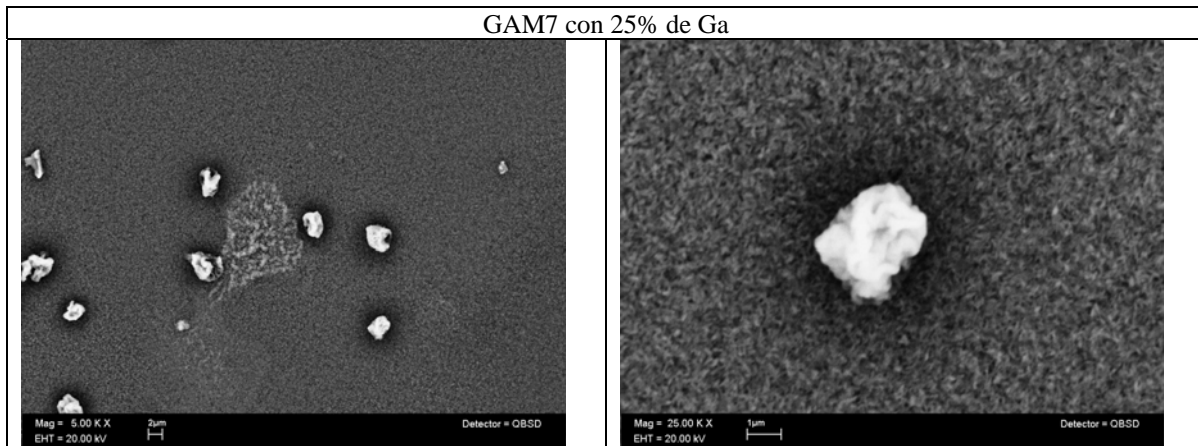
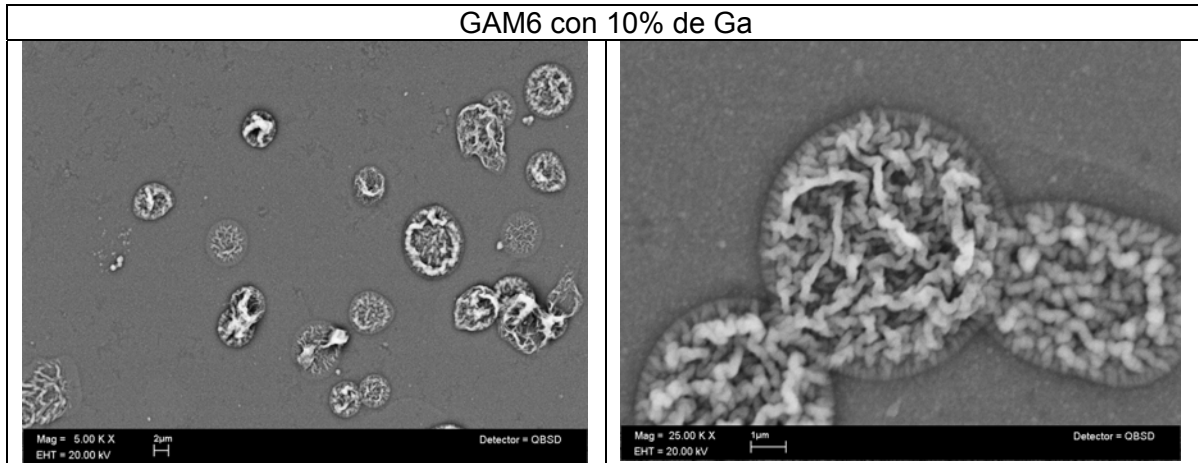


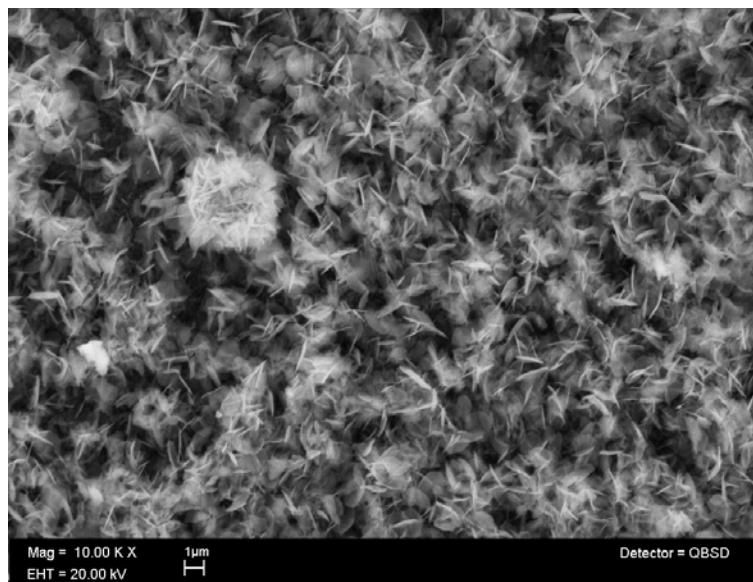
Imagen 3.3.1 Imágenes de microscopía electrónica de barrido de las películas de ZnO con diferentes concentraciones de galio.

Es importante conocer la morfología superficial de las películas, pues es un factor determinante en los procesos fotocatalíticos. En este caso, se busca obtener películas con un área superficial grande, que permitan mayor

contacto con el medio a degradar. Por lo tanto, es conveniente que las películas presenten alta rugosidad, porosidad y caminos que faciliten el contacto directo con el contaminante.

En las imágenes de bajos aumentos (columna izquierda) se observa que a medida que se aumenta la cantidad de galio, la superficie presenta mayor cantidad de formaciones de gran tamaño. Esto aumenta la rugosidad promedio de la película. Por otro lado, a mayores aumentos se puede distinguir que el fondo de la película está formado por gránulos redondeados en el caso del ZnO. Esas estructuras se van alargando a medida que se incorpora el galio, hasta formar estructuras en forma de hojuelas con aristas más finas y definidas.

En la imagen 3.3.2 se presenta una imagen de la muestra GAM9 con 25% de galio, tomada a 10000 y 25000 aumentos. En esta imagen se puede apreciar mejor la estructura de las películas, en donde es claro el aumento del área superficial, lo que favorece las reacciones fotocatalíticas.



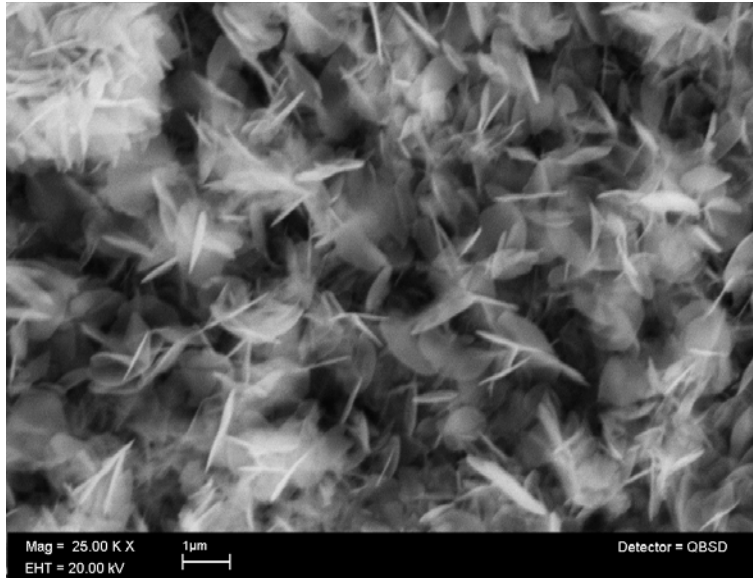
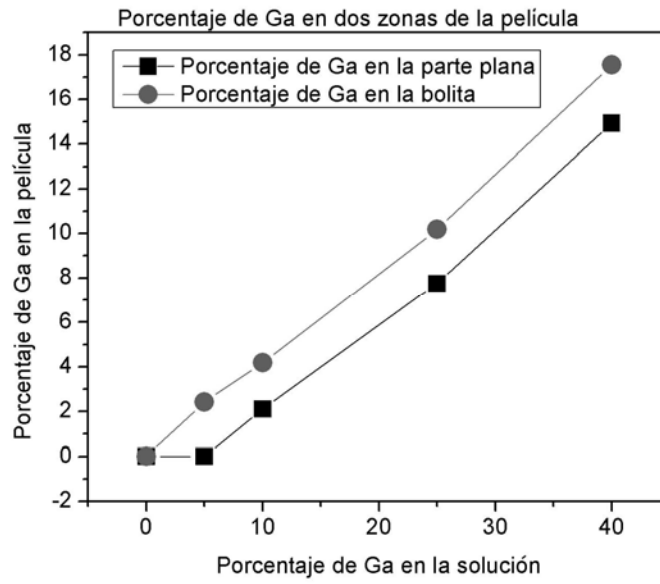


Imagen 3.3.2 Imágenes de la muestra GAM9 con 25% de galio tomadas a 10000 y 25000 aumentos, en donde se aprecia la estructura de láminas.

3.3.2 Composición por EDS

Se utilizó la técnica de espectroscopía de energía dispersada de rayos X (EDS, por sus siglas en inglés) que está acoplada al microscopio electrónico de barrido para obtener una composición química aproximada de las películas. Se encontró que el porcentaje de galio que se agrega a la solución es menor que el que se encuentra incorporado en la película. La gráfica 3.3.1 muestra lo que intuitivamente se piensa, entre más galio en la solución más galio hay en la película, y la proporción es casi lineal.

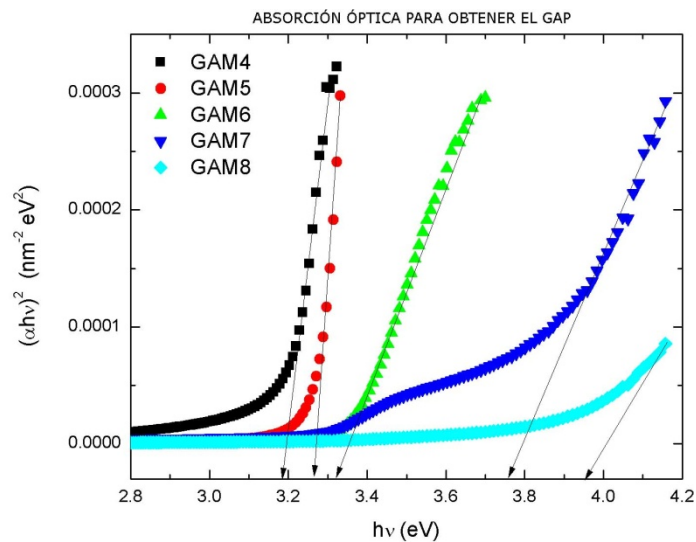
Las mediciones se realizaron en dos regiones, primero en el fondo de la película y luego en las estructuras de la superficie (bolitas), como se aprecia en las imágenes 3.3.1. Se obtuvo que la cantidad de galio es poco mayor en las estructuras aglomeradas de la superficie que en el fondo de la película, lo cual puede deberse a dos factores principalmente. En primer lugar, es posible que exista una segregación de galio a la superficie, sobre todo para las concentraciones más grandes de impurezas, que la red del ZnO no es capaz de asimilar. En segundo lugar, ese exceso de galio superficial, podría ser parte del precursor que quedó en la superficie sin reaccionar y formó pequeños aglomerados. Esta segunda hipótesis está de acuerdo con lo observado en rayos X.



Gráfica 3.3.1: Análisis de EDS para determinar el porcentaje de Ga en las películas.

3.4 Propiedades ópticas

Con los resultados de la absorbancia medida en el espectrofotómetro y utilizando la ley de Beer-Lambert (ec. 2.2.3), se obtuvo el coeficiente de absorción de cada muestra y de ahí se calcularon las brechas ópticas de energía de las películas representadas en la gráfica 3.4.1. La magnitud α es una característica del medio absorbente y depende de la longitud de onda de la radiación. La dependencia del factor de absorción respecto a la frecuencia $\alpha(\omega)$ o de la longitud de onda $\alpha(\lambda)$ se llama espectro de absorción del espectro. En el cálculo de α ya se incluye el valor del espesor de cada película, como lo indica la ecuación 2.2.3.



Gráfica 3.4.1: Brechas ópticas de las muestra con distintos porcentajes de galio

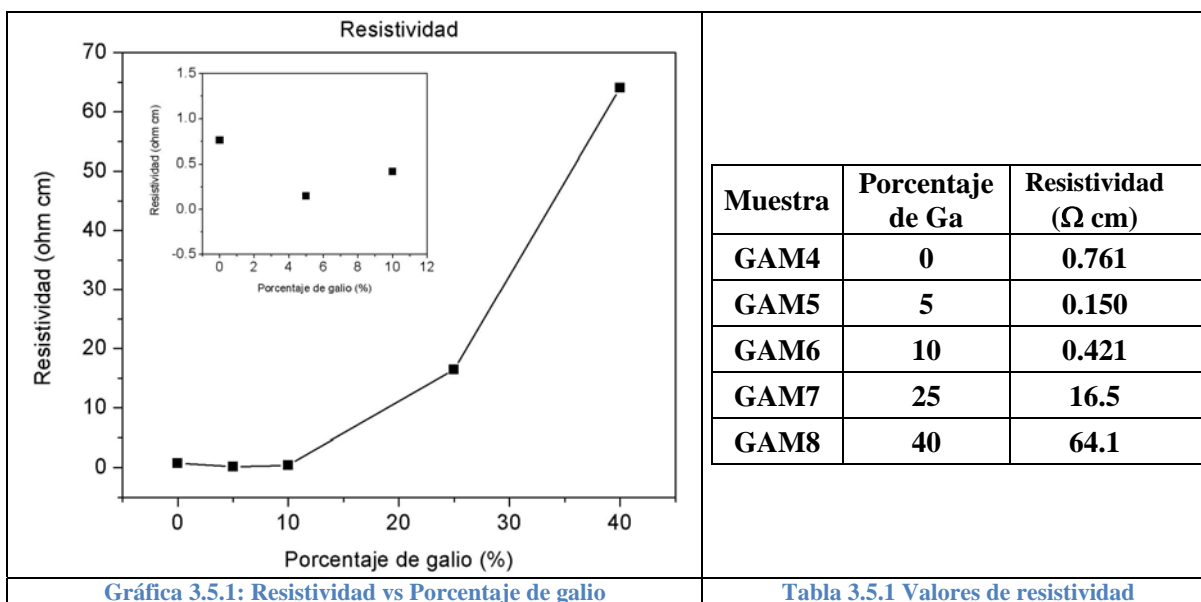
El valor de la brecha óptica aumenta conforme aumenta el porcentaje de galio en la solución. En la tabla 3.4.1 se dan estos valores. Es posible que este aumento se deba a la formación de un óxido de galio amorfo (no detectable mediante rayos X), cuyo gap es de 4.4 eV, lo que aumenta el valor de la brecha del ZnO:Ga.

Muestra	%Ga	Gap (eV)
GAM4	0	3.18
GAM5	5	3.27
GAM6	10	3.36
GAM7	25	3.77
GAM7	25	3.25
GAM8	40	3.87

Tabla 3.4.1. Gap de algunas muestras

3.5 Resistividad

Se hicieron mediciones de resistividad a las muestra con diferentes porcentajes de galio, usando el método de 4 puntas. En la gráfica 3.5.1 se muestran los resultados obtenidos, con su respectiva tabla de valores 3.5.1.

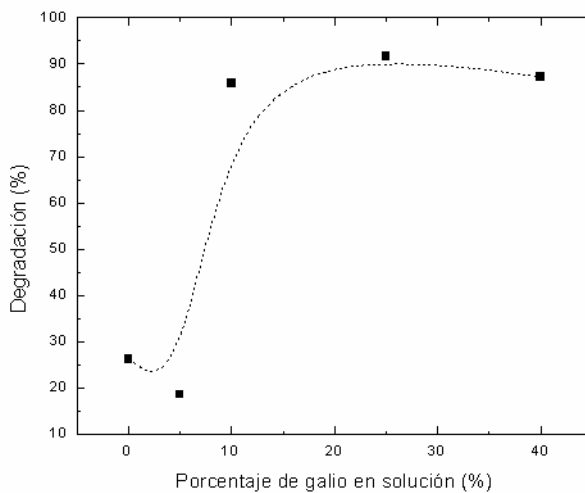


La gráfica 3.5.1 indica que la película se va haciendo más aislante cuando aumenta el porcentaje de Ga. Esto también está de acuerdo con la posibilidad de que se esté formando un óxido de galio amorfo, que hace que la resistividad superficial del material aumente.

3.6 Fotocatálisis

3.6.1 Efecto de la cantidad de galio

Se realizaron pruebas de fotocatalisis en los diferentes conjuntos de películas depositadas. En primer lugar, se estudió la degradación del colorante anaranjado de metilo usando las películas de ZnO con diferentes concentraciones de galio usando luz ultravioleta. En la gráfica 3.6.1 se muestra la degradación del colorante por las diferentes muestras, en donde la película con 25% de galio obtuvo la mayor degradación en el mismo intervalo de tiempo. Al inicio del capítulo se presentaron los resultados de rapidez de reacción que presentaron dichas películas (gráfica. 3.1.1) y cuyos valores se muestran en la tabla 3.6.1.



Gráfica 3.6.1: Muestra del comportamiento de la degradación del colorante con respecto al porcentaje de galio

Muestra	% Ga	%Degradación	k (h ⁻¹)
GAM4	0	26,17	0,102
GAM5	5	18.58	0,066
GAM6	10	85.74	0,66
GAM7	25	91.71	0,864
GAM8	40	87.17	0,702

Tabla 3.6.1. Datos sobre el porcentaje de degradación y la rapidez de reacción.

Como se mencionó anteriormente, las películas preparadas con 25% atómico de galio en la solución de partida, fueron las que presentaron mejores propiedades fotocatalíticas, por lo que éste fue el porcentaje de galio utilizado en las pruebas subsecuentes.

3.6.2 Efecto del tratamiento térmico

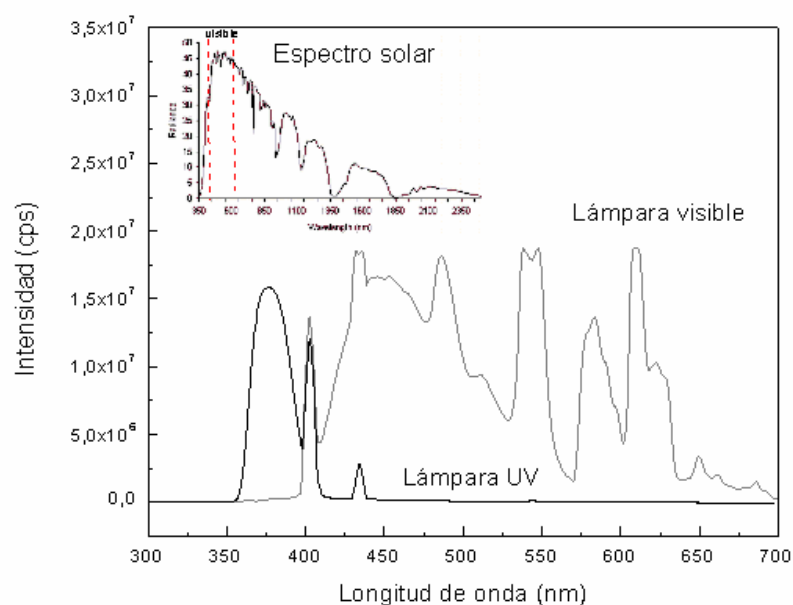
Se observó que al terminar cada prueba de degradación las películas quedaban de un color amarillento debido al colorante que quedaba adsorbido en la superficie. Esto es perjudicial para el desempeño del material en pruebas subsecuentes, pues las moléculas del colorante obstruyen el contacto de nueva solución con el fotocatalizador. Como el objetivo del trabajo es desarrollar un material que se pueda usar eficientemente para degradar compuestos orgánicos disueltos en agua, es necesario que dicho material pueda utilizarse varias veces manteniendo su efectividad. Por tal motivo, se propuso dar un tratamiento térmico a las películas después del proceso de degradación, con el fin de eliminar el colorante residual adsorbido en la superficie.

El tratamiento térmico consistió en recocer las películas durante 15 minutos a una temperatura de 400°C en una mufla a presión atmosférica. Se eligió esta temperatura por ser mayor a la temperatura de fusión del colorante y al mismo tiempo es la temperatura a la cual se depositó el material. Con estas condiciones se logró remover completamente el colorante adsorbido en la superficie de las películas sin cambiar su estructura (la cual se verificó realizando un análisis de rayos x después del tratamiento).

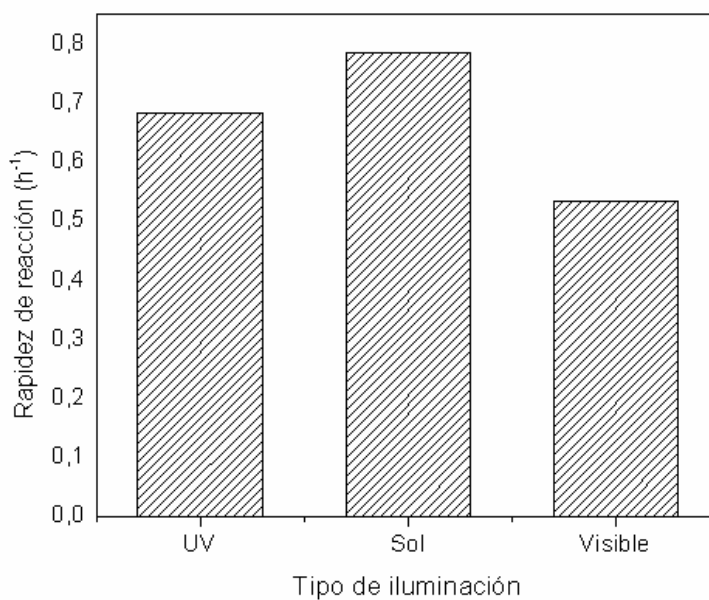
3.6.3 Efecto de la iluminación

Se estudió el efecto fotocatalítico de las películas de ZnO:Ga-25% bajo diferentes tipos de iluminación. Además de la ya estudiada lámpara de luz ultravioleta, se realizaron pruebas con una lámpara de luz visible y con la exposición directa a la luz del sol. En la gráfica 3.6.2 se muestra el espectro de emisión de cada una de las fuentes utilizadas.

Se obtuvo la rapidez de reacción de estas muestras bajo las diferentes iluminaciones y se observó el comportamiento mostrado en la figura 3.6.3, en la cual se aprecia que la luz solar es la más eficiente de todas, seguida por la luz UV y finalmente la lámpara de luz blanca.



Gráfica 3.6.2 Espectros de emisión de las lámparas de luz UV y visible. En el recuadro se muestra el espectro solar.



Gráfica 3.6.3 Tasa de reacción fotocatalítica de las películas de ZnO:Ga-25% bajo diferentes fuentes de iluminación.

El hecho de que la rapidez de reacción sea más alta para la luz del sol, puede deberse a dos factores principalmente. En primer lugar, la película puede estar absorbiendo luz de manera eficiente en la región visible del

espectro, lo que ayuda a la fotocatalisis. Esta absorción de luz en el visible puede deberse a los niveles dentro de la brecha originados por las impurezas de galio. En segundo lugar, puesto que la intensidad de la radiación solar es mayor que la radiación de las lámparas, ésta puede contribuir a que un mayor número de fotones incidan sobre la película, acelerando el proceso.

3.6.4 Estabilidad de las películas delgadas

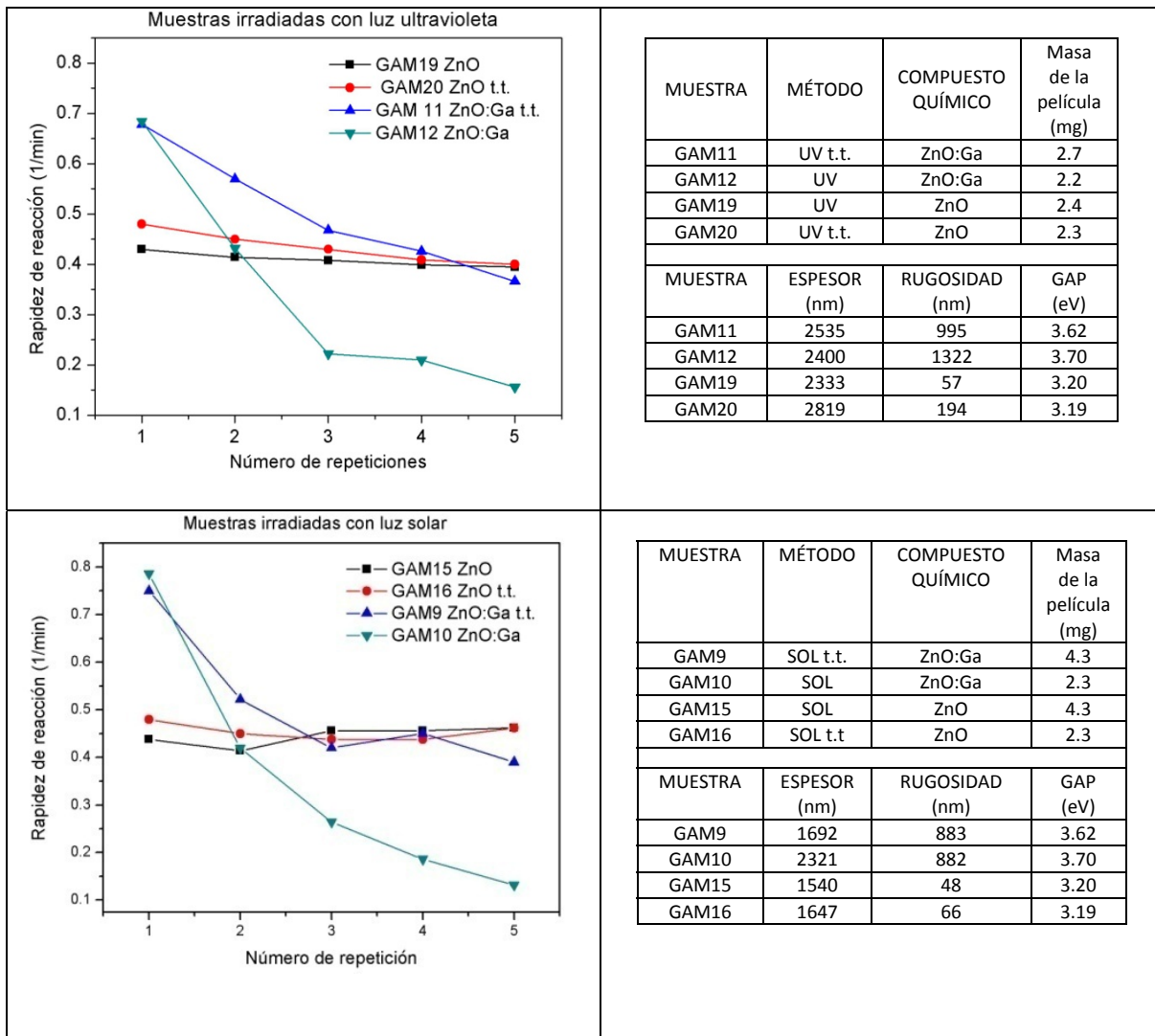
Finalmente, en este trabajo se estudió la estabilidad de las películas depositadas al someterse a varios ciclos de degradación del colorante. Para este estudio se repitieron 5 veces las pruebas fotocatalíticas utilizando 3 pares de muestras similares de ZnO:Ga-25% y otros 3 pares de ZnO. Cada par se iluminó con un tipo de luz (UV, visible y luz solar). El estudio se hizo por duplicado, para estudiar simultáneamente el efecto del tratamiento térmico, el cual se realizó sólo en una de las muestras para cada iluminación y después de cada ciclo de degradación. En la tabla 3.6.2 se muestra el tratamiento que tuvo cada muestra.

Muestra	Compuesto químico		Tratamiento térmico	Luz		
	ZnO	ZnO:Ga		Ultravioleta	visible	solar
GAM9		•	SI			•
GAM10		•	NO			•
GAM11		•	SI	•		
GAM12		•	NO	•		
GAM13		•	SI		•	
GAM14		•	NO		•	
GAM15	•		NO			•
GAM16	•		SI			•
GAM17	•		NO		•	
GAM18	•		SI		•	
GAM19	•		NO	•		
GAM20	•		SI	•		

Tabla 3.6.2. Tratamiento realizado a cada muestra

A continuación se presentan los resultados de las pruebas de repetitividad y los valores obtenidos en perfilometría y transmitancia de las películas.

En la tabla 3.6.3 se muestra la rapidez de reacción de las películas de ZnO y de ZnO:Ga y los valores obtenidos de las caracterizaciones de las muestras irradiadas con luz ultravioleta, solar y visible.



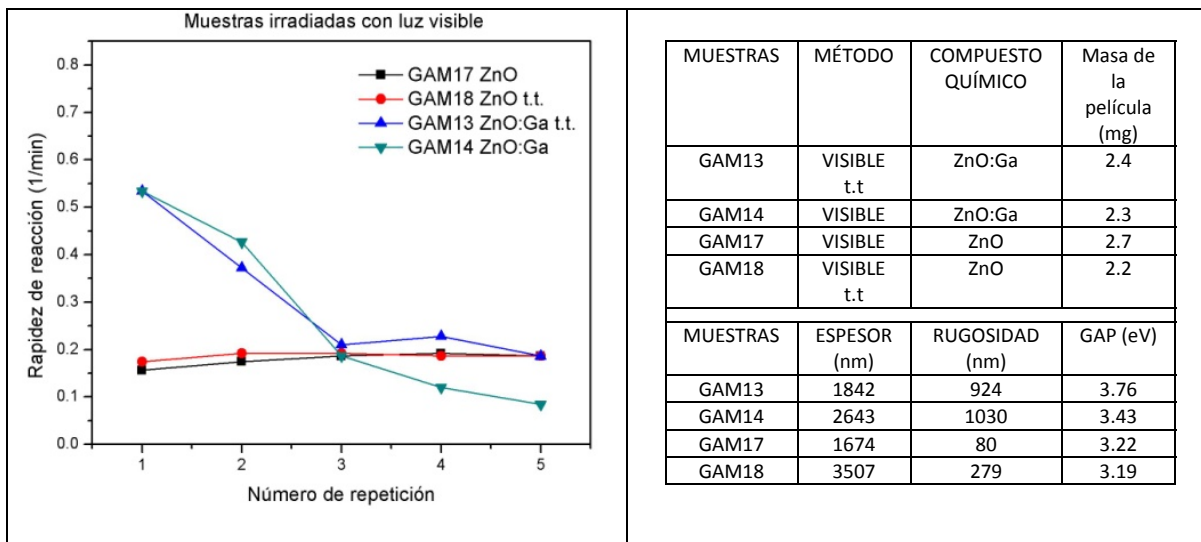


Tabla 3.6.3. Resultados de la repetitividad de la actividad fotocatalítica

Las muestras de ZnO irradiadas con luz solar y visible no presentan cambios significativos en la rapidez de reacción conforme se repite la actividad fotocatalítica. Se puede apreciar incluso que a la quinta repetición las muestras que tienen tratamiento térmico tienen prácticamente la misma rapidez de reacción que las muestras que no lo tienen. Se puede entonces decir que no es necesario un tratamiento térmico para repetir la degradación de un colorante al usar una película de ZnO, de hecho se puede hacer al menos 5 repeticiones sin que pierda las propiedades iniciales.

Las muestras de ZnO:Ga tienen un decaimiento en su rapidez de reacción conforme se repite el ciclo de degradación fotocatalítica. El tratamiento térmico ayuda en que este decaimiento no sea tan abrupto y para la quinta repetición la rapidez de reacción casi es la misma que las películas de ZnO. Sin embargo en el primer ciclo de degradación fotocatalítica las películas de ZnO:Ga resultan tener mejor rapidez de reacción que las muestras de ZnO, es decir el dopante de 25% de Ga a la solución de ZnO contribuyó a generar más reacciones redox.

Conforme a los resultados, para degradar más rápido el colorante anaranjado de metilo a una concentración de 1×10^{-5} M por primera vez es recomendado utilizar una película de ZnO dopada con 25% Ga e irradiada con luz solar, si se quiere degradar por segunda ocasión se puede utilizar la misma película pero antes hay que recocerla a $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 15 minutos. Para la tercera, cuarta y quinta repetición las muestras de ZnO tienen una mejor actividad fotocatalítica.

3.7 Discusión

En esta sección entenderemos los resultados obtenidos haciendo un análisis conjunto de todas las caracterizaciones que se realizaron a las películas.

Se demostró que la actividad fotocatalítica máxima se obtiene para las películas de ZnO cuando se agrega 25% de galio en la solución. Este porcentaje óptimo de galio agregado corresponde a una incorporación entre el 8 y el 10% atómico en la película de acuerdo con los análisis de EDS. Para esta cantidad de galio, la rapidez de reacción es 8.5 veces mayor respecto al óxido de zinc puro.

A medida que se introduce el galio en la red del óxido de zinc tanto la microestructura como la morfología superficial cambian. Los análisis de rayos X muestran que el material va perdiendo cristalinidad pues los picos del ZnO se vuelven más pequeños y menos definidos a medida que aumenta el galio. No se observaron fases ni de galio metálico ni de óxido de galio; sin embargo, es posible que para las concentraciones más altas de galio en solución exista la formación de un óxido de galio amorfo que no se detecta mediante rayos X, pero que contribuye a la distorsión de la red cristalina del ZnO y modifica las propiedades ópticas y eléctricas. Adicionalmente, tanto la microscopía electrónica de barrido como la perfilometría, indican un aumento en la rugosidad superficial. La introducción de impurezas de galio deforma la red cristalina del ZnO y esto a su vez propicia un crecimiento más aleatorio del material aumentando la rugosidad de la película, como se vio en la figura 3.3.2, en donde las estructuras obtenidas son como hojuelas que generan mucha superficie de contacto. Las superficies rugosas, porosas y con mayor área superficial son más adecuadas para las reacciones fotocatalíticas que las superficies lisas, por lo que la morfología de las películas de ZnO:Ga es un factor importante en el aumento de la actividad fotocatalítica comparada con la que presenta el ZnO puro.

Por otro lado, la caracterización eléctrica indicó que para cantidades pequeñas de galio la resistividad disminuye, pero para el 25 y 40%, la resistividad del material aumenta, indicando un cambio en la estructura electrónica del material. Aunado a esto, se obtuvo que la brecha óptica del ZnO crece cuando la cantidad de galio aumenta. Este comportamiento, nuevamente puede indicar la presencia de una fase de óxido de galio, que hace que la brecha aumente y por lo tanto también su resistividad.

Sin embargo, se comprobó que las reacciones fotocatalíticas pueden llevarse a cabo utilizando luz visible. En primera instancia, podría parecer contradictorio; sin embargo, el papel que juegan las impurezas es mucho más complejo. Los átomos de galio introducen estados dentro de la brecha prohibida. Estos estados crean “caminos” que facilitan el tránsito de los electrones de una banda a otra, por lo que requieren menor energía para ser excitados y pasar de la banda de valencia a la banda de conducción, (figura D1). Esto explica que el material pueda absorber luz visible para efectuar las reacciones fotocatalíticas aunque su brecha prohibida sea más grande.

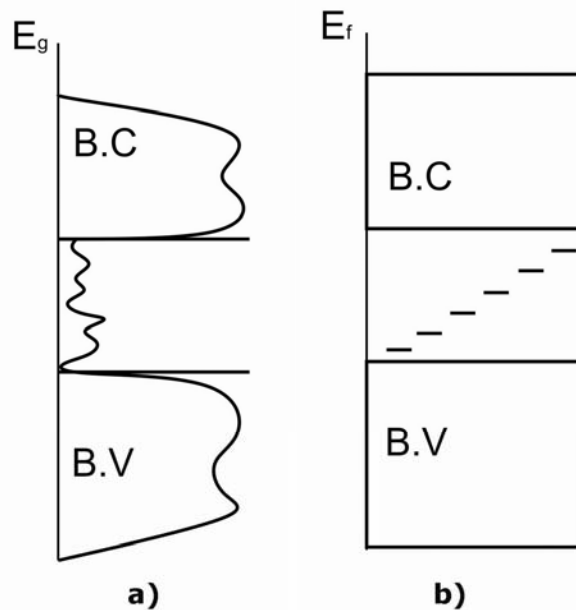


Figura D1: a) se muestra una representación computacional de los niveles intermedios de energía creados por el dopante, b) se muestra una representación esquemática de los niveles de energía intermedios

De las fuentes de iluminación utilizadas con muestras similares, la tasa de reacción resultó mayor cuando se expuso directamente a la luz solar. Este es un resultado muy importante para la posible aplicación del material en el tratamiento de agua, pues se puede aprovechar la luz del sol y evitar fuentes externas de iluminación.

Por otro lado, el tratamiento térmico aplicado a las películas ayuda a que la eficiencia de degradación no decaiga tan rápidamente. Aunque todavía hace falta estudiar esta parte para que la vida útil del material se mantenga por más tiempo.

CONCLUSIONES

- Se obtuvieron películas de ZnO:Ga que degradaron alrededor del 90% del colorante en sólo 3 horas de exposición a la luz.
- Los parámetros óptimos de depósito fueron: temperatura de 400 °C, flujo de solución 16.5 ml/min y volumen de la solución 100 ml. Utilizando acetilacetato de galio como precursor de la impureza y metanol como disolvente.
- La cantidad óptima de impurezas fue de 25% atómico de galio en la solución, pues con estas muestras se logró una rapidez de reacción 8.5 veces mayor con respecto al óxido de zinc puro.
- Las películas de ZnO:Ga son capaces de absorber luz visible para efectuar las reacciones fotocatalíticas.
- Bajo las circunstancias de los experimentos no se puede comparar directamente cual es la mejor fuente de luz para degradar el colorante ya que la intensidad es diferente, bajo esta premisa, la luz solar es la mejor fuente de iluminación para degradar el colorante, lo cual representa un avance importante para la aplicación de este material en el tratamiento de agua. Esto evitará el uso de fuentes externas de energía.
- El tratamiento térmico ayuda a que la eficiencia de las películas no decaiga tan rápido; sin embargo, hacen falta estudiar otras condiciones para que la eficiencia de la película se mantenga constante por más ciclos.

En éste trabajo se pudo desarrollar una película delgada de ZnO:Ga que por medio de fotocatalisis es capaz de descomponer la molécula del colorante anaranjado de metilo hasta un 90% en 3 horas usando luz solar. Ésta película no genera residuos químicos en el medio acuoso donde se introduce ya que está adherida a un sustrato que sólo se debe sacar después de haber hecho la actividad fotocatalítica. Ya que la degradación del colorante se produce porque la película reacciona con luz solar, ésta debe estar sumergida en el medio acuoso a un par de centímetros, si estuviera más profunda es poco probable que la película logre reaccionar. Lo propuesto en ésta tesis es una alternativa de bajo costo que puede aplicarse al tratamiento de aguas residuales generadas por la industria textil. Y es un avance en la tecnología para descomponer moléculas de colorantes sin afectar el medio ambiente y sin liberar moléculas cancerígenas encontradas en los colorantes.

Apéndice 1

Microscopía electrónica de barrido (SEM)

En la microscopía electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés) un haz de electrones barre la superficie de una muestra. Cuando los electrones golpean la muestra, una variedad de señales se generan y es la detección de señales específicas la que produce una imagen o composición elemental de una muestra. Las tres señales que proporcionan una mayor cantidad de información en SEM son los electrones secundarios, los electrones retrodispersados y los rayos-X.

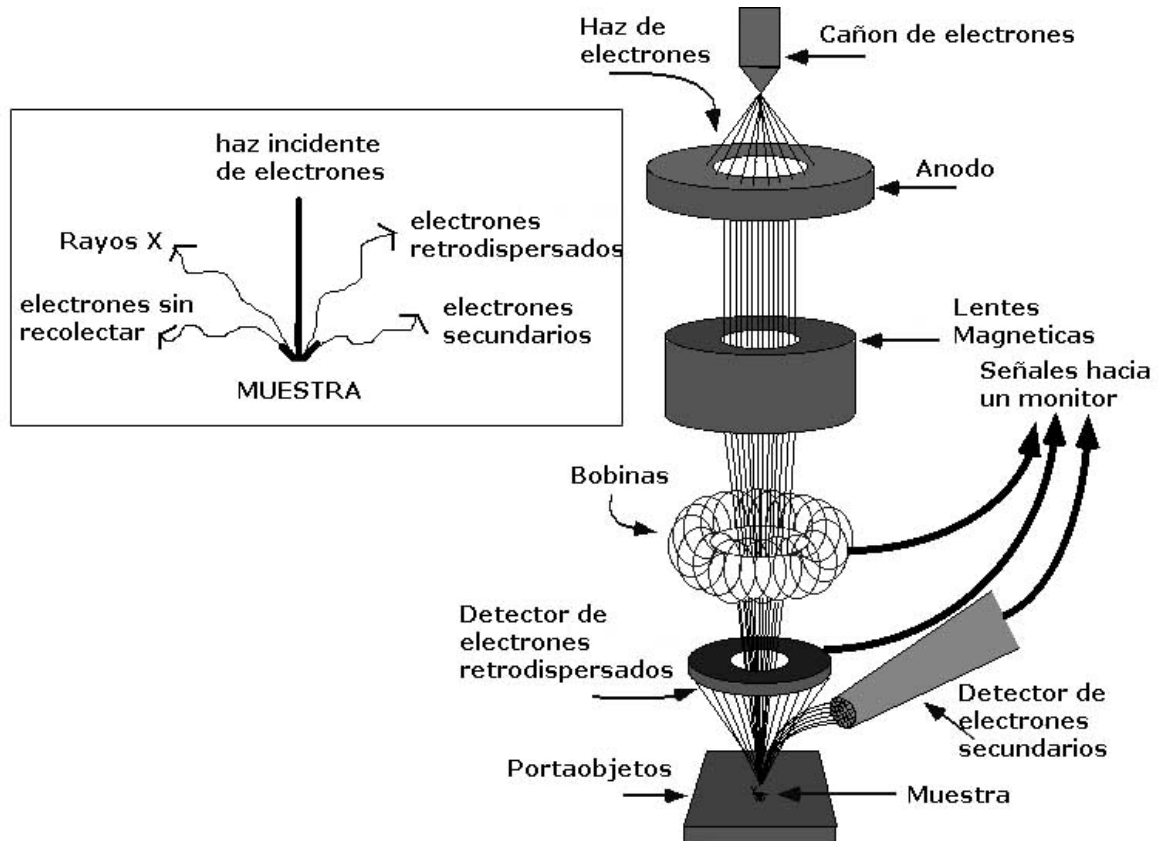
Los electrones secundarios son emitidos por los átomos que ocupan la capa superior de la superficie e interpretan fácilmente una imagen de la superficie. El contraste de la imagen es determinada por la morfología de la muestra. Una imagen de alta resolución puede ser obtenida por el pequeño diámetro del haz de electrones primarios.

Los electrones retrodispersados son emitidos por el haz primario de electrones que son reflejados por los átomos en el sólido. El contraste en la imagen producida se determinada por el número atómico de los elementos en la muestra. La imagen por lo tanto muestra la distribución de diferentes fases químicas de la muestra. Debido a que estos electrones son emitidos desde una profundidad en la muestra, la resolución en la imagen no es tan buena como la de los electrones secundarios.

La interacción del haz primario de electrones con los átomos de la muestra hace que las transiciones de la capa superficial den lugar a rayos X. La emisión de rayos-X tiene una energía característica del elemento primario y permite un análisis químico elemental de la muestra. EDS (energía dispersada de rayos X) puede proporcionar un análisis cuantitativo de la composición elemental de la muestra con una profundidad de muestreo de 2.1 micras. Los rayos X también pueden ser utilizados para formar mapas o perfiles de línea, que muestran la distribución elemental en una superficie de la muestra.

El SEM es un microscopio que utiliza electrones en lugar de luz para formar una imagen. Desde su desarrollo a mediados del siglo pasado los microscopios electrónicos de barrido han desarrollado nuevas áreas de estudio en las comunidades de la ciencia médica y física. El SEM ha permitido a los investigadores examinar una variedad mucho más grande de muestras.

El microscopio electrónico de barrido tiene muchas ventajas sobre los microscopios tradicionales. Tales como una gran profundidad de campo, que permite ver un área de la muestra mucho más grande. Debido a que el SEM utiliza electroimanes en lugar de lentes, el investigador tiene un control mucho más alto en la ampliación. Todas estas ventajas, así como la claridad de las imágenes hacen del microscopio electrónico de barrido uno de los instrumentos más útiles en la investigación hoy en día.



¿Cómo funciona el SEM?

El SEM es un instrumento que produce una imagen aumentada en gran medida mediante el uso de electrones en lugar de luz. El haz de electrones se produce en la parte superior del microscopio por un cañón de electrones. El haz de electrones sigue una trayectoria vertical a través del microscopio y debe estar en el vacío. El haz de electrones viaja a través de los campos electromagnéticos y las lentes que hacen que se concentre el haz hacia abajo es decir, hacia la muestra. Una vez que el rayo golpea la muestra, los electrones y los rayos X son expulsados de la muestra.

Hay detectores que recolectan rayos X, electrones retrodispersados y electrones secundarios y los convierte en una señal que se envía a una pantalla similar a una pantalla de televisión. Esto produce la imagen final.

¿Cómo se prepara una muestra?

Debido a que el SEM utiliza condiciones de vacío y utiliza electrones para formar una imagen, se debe hacer una preparación especial a la muestra. Toda el agua debe ser retirada de las muestras porque el agua se evaporaría en el vacío. Todos los metales son conductores y no requieren ninguna preparación antes de ser colocados en el SEM. Todos los no metales tienen que prepararse para hacerlos conductores cubriendo la muestra con una fina capa de material conductor. Esto se hace utilizando un dispositivo llamado "sputter coater."

El sputter coater usa un campo eléctrico y gas argón. La muestra se coloca en una pequeña cámara que está en el vacío. El campo eléctrico provoca que un electrón pueda removerse del argón, dejando con carga positiva a estos átomos. Los iones de argón a continuación, se atraen con una lámina de oro con carga negativa. Estos iones golpean los átomos de oro de la superficie de la lámina desprendiéndolos. Estos átomos de oro caen y se depositan sobre la superficie de la muestra produciendo una capa delgada de oro. Con esta capa delgada de oro la muestra adquiere propiedades conductoras para poder observarse con el microscopio de barrido.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Comisión Nacional Del Agua, SEMARNAT, Estadísticas del Agua en México, edición 2010, pp 163-176 año 2010.
- [2] M. Bizarro, "High photocatalytic activity of ZnO and ZnO:Al nanostructured films deposited by spray pyrolysis". Applied Catalysis B: Environmental 97, (2010) 198-203.
- [3] M. Bizarro, A. Sánchez-Arzate, I. Garduño-Wilches, J.C. Alonso, A. Ortiz. "Synthesis and characterization of ZnO and ZnO:Al by spray pyrolysis with high photocatalytic properties". Catalysis Today (2010), En prensa, DOI: 101016/j.cattod.2010.08.005.
- [4] M. Bizarro. Materiales para combatir la contaminación del agua. Revista Materiales Avanzados del Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM, Núm 16, Año 2011, pág 15-21.
- [5] M. Bizarro, M.A. Tapia-Rodríguez, M.L. Ojeda, J.C. Alonso, A. Ortiz. "Photocatalytic activity enhancement of TiO₂ films by micro and nano-structured surface modification". Applied Surface Science 225 (2009) 6274-6278.
- [6] L. William. IV Kostedt and D.W. Mazyck. "Impact of Heat Treatment and Compositión of ZnO – TiO₂ Nanoparticles for Photocatalytic Oxidation of an Azo Dye". Ind Eng Chem. Res 2008, 47, 1483-1487. pp 1483-1487
- [7] Titanium-Oxide photocatalyst. Three Bond Technical News, No. 62, (2004) January 1.
- [8] P.V. Pavlov. "Física del estado sólido", Ed. MIR Moscú, 1987.
- [9] J.P.I. McKelvey, "Solid state and semiconductor physics", Harper & Row publishers, Nueva York, 1966.
- [10] H.E. Hall, "Física del estado sólido", Limusa, México, 1978.
- [11] N. Savage, M. Diallo, J. Duncan, A. Street, R. Sustich, "Nanotechnology Applications for Clean Water", Editorial Willian Andrew pp 17, año 2009.

[12] M. Hadis, Ö. Ümit, "Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology", Wiley-VCH, Weinheim, 2009.

[13] N.H. Nickel. y E. Terukov. Zinc Oxide. "A material for Micro – and Optoelectronic Applications". Springer NATO Science Series. II Mathematics, Physics and Chemistry – vol 194, año 2004.

[14] R. Chang y W. College. "Química", 7ma edición, McGraw-Hill, Colombia 2002.

[15] W. S. Harwood, R.H. Petrucci y F.G. Herring. "Química General". Octava edición. Prentice Hall, Madrid 2003.

[16] http://es.wikipedia.org/wiki/Naranja_de_metilo

[17] <http://es.wikipedia.org/wiki/Azoderivado>

[18] M. Langlet y J.C. Joubert "The pyrosol process or the pyrolysis of an ultrasonically generated aerosol". Chemistry of Advanced Materials, A Chemistry for the 21st Century nonograph, Blackwell Scientific Publications, Oxford. 55-79, 1993.

[19] Patil P. S. "Versatility of chemical spray pyrolysis technique". Materials chemistry and physics, 59 185-198. Año 1999.

[20] <http://www.mtl.umn.edu/sop/Bay-3/Dektak.pdf>.

[21] <http://las.perkinelmer.com/Catalog/FamilyPage.htm?CategoryID=LAMBDA+35+UV+Vis+Systems>

[22] W. Groutas. "Mecanismos de Reacción En Química Orgánica". 1ra edición, McGraw-Hill. México, 2002

[23] T. Prasada Rao, M.C. Santhosh Kumar, "Physical properties of G-doper ZnO thin films by spray pyrolysis", ELSEVIER Journal of Alloys and Compounds 506 788-793. 2010

[24] W. Hauser. "Introducción a los Principios de Mecánica", 1ra Ed en español, editorial Hispano Americana, México 1982.

[25] A Beiser, "Conceptos de física moderna", 4ta edición, editorial McGraw Hill, México 2005.

[26] M. Serra Queralt, "Estudio de sistemas níquel-magnesia. Aplicación a la hidrogenación de dinitrilos", tesis doctoral, Universitat Rovira I Virgili URL <http://www.tesisenred.net/TDX-1022102-084335>, año 2002.

[27] R.F. Egerton. "Physical Principles Of Electron Microscopy, An Introduction To Tem, SEM And AEM". Springer, 2005.

[28] D. K. Shroder. "Semiconductor Material Device Characterization", 2da edición. Ed John Wiley & Sons, USA. 1998.

[29] P.G. Urban. "Bretherick's Handbook of reactive chemical hazards" 6ta edición, Ed Butterworth Heinemann, Vol 1. USA 1999.

[30] M. Kazunhiko. T. Tsuyoshi. H. Michikazu. "GaN:ZnO solid solution as a photocatalyst for visible-light-driven Overall Water Splitting", JACS Communications Vol. 127, No 23, (2005), 8287.

[31] K.T. Ramakrishna Reddy, "Growth and characterization of sprayed ZnO:Ga thin films", Journal Of Materials Science Letters 17, (1998), 279-281.