



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

Fotoconductividad en películas sol-gel de TiO_2 y
 $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ amorfas y cristalinas.

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

FÍSICO

P R E S E N T A :

PEDRO FRANCISCO SANTIAGO



FACULTAD DE CIENCIAS
UNAM

DIRECTOR DE TESIS:
DR. JORGE ALFONSO GARCÍA MACEDO

2011



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Hoja de Datos de Jurado	
1. Datos del Alumno	
Apellido Paterno	Francisco
Apellido Materno	Santiago
Nombre	Pedro
Teléfono	51211158
Universidad Nacional Autónoma de México	Universidad Nacional Autónoma de México
Facultad de Ciencias	Facultad de Ciencias
Carrera	Física
Número de Cuenta	303074959
2. Datos de Tutor	
Grado	Dr.
Nombre	Jorge Alfonso
Apellido Paterno	García
Apellido Materno	Macedo
3. Datos del Sinodal 1	
Grado	Dr.
Nombre	José Rufino
Apellido Paterno	Díaz
Apellido Materno	Uribe
4. Datos del Sinodal 2	
Grado	Dra.
Nombre	Bertha
Apellido Paterno	Molina
Apellido Materno	Brito
5. Datos del Sinodal 3	
Grado	Dra.
Nombre	María Guadalupe
Apellido Paterno	Valverde
Apellido Materno	Aguilar
6. Datos del Sinodal 4	
Grado	Dr.
Nombre	Roberto
Apellido Paterno	Ortega
Apellido Materno	Martínez
7. Datos del Trabajo Escrito	
Título	Fotoconductividad en películas sol-gel de TiO ₂ y TiO ₂ :Eu ³⁺ amorfas y cristalinas.
Numero de Paginas	55 p
Año	2011

Resumen

Se realizó el estudio de Fotoconductividad en películas sol-gel de TiO_2 amorfa y cristalina (500°C) y $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ amorfa y cristalina (400°C y 500°C), conforme al proceso de cristalización, iluminadas con longitudes de onda de 310nm y 515nm. Encontrando el parámetro fotovoltaico y fotoconductor (ϕ_{l_0} y $\phi_{\mu\tau}$), que nos describen la conducción de las muestras.

Las películas fueron caracterizadas con las técnicas de Difracción de Rayos X (DRX) para conocer la fase que tienen cada una de las muestras, microscopía electrónica de barrido (MEB) para conocer el espesor de las películas y (HRTEM) Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución para corroborar que efectivamente se obtuvo una fase anatasa; se obtuvieron los espectros de Absorción Óptica (AO) para observar los máximos donde las películas tienen su mayor energía, en este caso en el ultravioleta. Obteniendo su Brecha de energía (Band-gap = E_g) para verificar el comportamiento semiconductor en estas muestras.

Las gráficas de fotoconductividad se obtuvieron graficando densidad de corriente contra campo eléctrico aplicado (J vs E) presentando un ligero comportamiento no lineal propio del carácter semiconductor de estas muestras ya cristalizadas. De las pendientes y ordenadas al origen se obtienen los parámetros fotovoltaico y fotoconductor (ϕ_{l_0} y $\phi_{\mu\tau}$). Dado que en literatura no hay reportes de los parámetros con los cuales podamos compararlos, ya que hacen referencia a estudios de luminiscencia y catálisis, haciendo posible este trabajo como un punto de partida para proseguir con dichos estudios en este material u otros que sean de utilidad en las necesidades humanas.

ÍNDICE.

Resumen	4
CAPÍTULO I. Marco Teórico.	6
ANTECEDENTES.	8
1.1 Propiedades del Dióxido de Titanio (TiO ₂).	8
1.2 Propiedades del Europio 3+ (Eu ³⁺).	9
1.3 Proceso sol-gel.	10
1.4 Fotoconductividad.	12
1.4.1 Fenomenología.	12
1.4.2 Conductividad Eléctrica y Bandas.	14
1.4.3 Transiciones Eléctricas.	16
1.4.4 Fotoconducción.	17
CAPÍTULO II. DESARROLLO EXPERIMENTAL.	21
Preparación de las películas TiO ₂ : Eu ³⁺ .	22
Técnicas de Caracterización.	23
2.2.1 Difracción de rayos X (DRX).	23
2.2.2 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) y Microscopia electrónica de alta resolución (HRTEM).	23
2.2.2.1 MEB.	23
2.2.2.2 HRTEM.	24
2.2.3 Absorción Óptica (AO) y Banda de energía prohibida (Band-gap E _g).	25
2.2.3.1 Absorción Óptica (AO).	25
2.2.3.2 Band-Gap (E _g).	28
2.3 Fotoconductividad.	29
2.3.1 Dispositivos experimentales.	29
2.3.2 Experimentos de fotoconductividad.	31
CAPÍTULO III. RESULTADOS Y ANÁLISIS.	33
3.1 Resultados y Análisis.	34

3.1.1 DRX.	34
3.1.2 Absorción Óptica (AO).	36
3.1.3 MEB y HRTEM.	39
3.1.3.1 MEB.	39
3.1.3.2 HRTEM.	41
3.1.4 Band-Gap (E_g).	42
3.1.5 Fotoconductividad	45
Conclusiones.	53
Bibliografía.	54

Capítulo I
Marco Teórico.

Antecedentes

1.1 Propiedades del Dióxido de Titanio (TiO₂).

El Dióxido de Titanio ^[1] es un material al que se le ha dado una gran atención debido a su estabilidad química, sus propiedades especiales de superficie en forma de película, no toxicidad y bajo costo, tiene un valor adecuado de banda prohibida ~ de 3eV.

El TiO₂ es un semiconductor de tipo *N*, presentando tres fases cristalinas. Debajo de los 800°C se tienen las fases cristalinas brokita (estructura ortorrómbica) y una de alta presión tipo α -PbO₂, anatasa ver Figura 1.1, ya que después de esta temperatura hay una transición a rutilo (estructura tetragonal). El rutilo es una de las fases cristalinas más pura y estable del TiO₂ y se encuentra en la naturaleza en la arena del mar, para el rutilo y el TiO₂ de alta presión cada octaedro tiene 2 lados comunes con otros octaedros siendo estas las formas cristalinas más estables del TiO₂, en la brokita hay tres lados y en la anatasa 4 lados compartidos ambos por octaedros, dado que se conoce muy pocos ejemplos de materiales con estructuras anatasa y brokita; asociados con el grupo de simetría puntual Oh (octaédrica), cuyas bandas son originadas por los orbitales moleculares tipo *t_{2g}* y *e_g* con la misma simetría asociada, teniendo que la separación $d_{Ti-O}=1.934$ Angstroms entre titanio y oxígeno, con los parámetros de red, $a = 3,784$ Angstroms y $c = 9,515$ Angstroms, densidad de $\rho = 3,894$ g/cm³ y $\Delta G^{\circ}_f = -211,4$ kcal/mol.

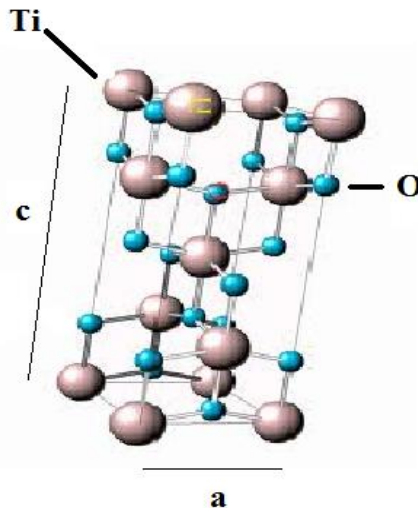


Figura 1.1. Estructura cristalina de la fase anatasa.

1.2 Propiedades del Europio 3+ (Eu³⁺).

El Europio forma parte del grupo de los lantánidos (tierras raras) y es considerado como uno de los elementos más reactivos dentro de su grupo. Su número atómico es 63 con una configuración electrónica [Xe]4f⁷6s², presenta una estructura cristalina cúbica centrada en el cuerpo (bcc), (ver Figura 1.2).

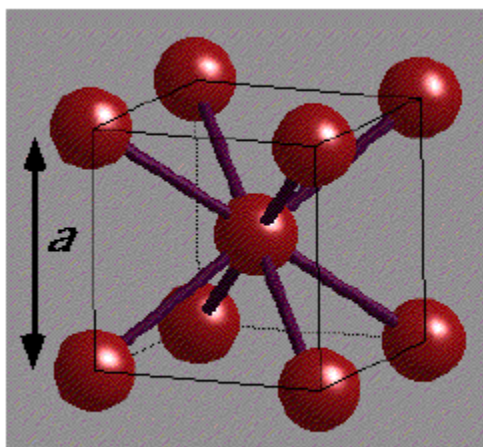


Figura 1.2. Estructura cristalina (bcc) del Eu, donde a es el parámetro del red.

En su capa 4f tiene seis electrones. Puede encontrarse en estado divalente o trivalente; el europio en su forma divalente emite en el azul, siendo paramagnético por la presencia de electrones no apareados, mientras que el europio trivalente emite en el rojo ^[2]. Las propiedades se observan en la tabla 1.1.

Tabla 1.1 Propiedades del Eu.

Nombre	Europio
Número atómico	63
Valencia	2,3
Estado de oxidación	2
Electronegatividad	1,0
Radio covalente (Å)	1,85
Radio iónico (Å)	1,12
Radio atómico (Å)	2,04
Configuración electrónica	[Xe]4f ⁷ 5d ⁰ 6s ²
Primer potencial de ionización (eV)	5,72
Masa atómica (g/mol)	151,96

Densidad (g/ml)	5,26
Punto de ebullición (°C)	1439
Punto de fusión (°C)	826

1.3 Proceso Sol-Gel.

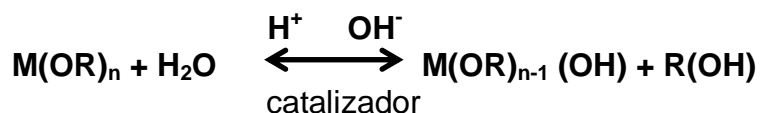
El proceso sol-gel ^[3] es un proceso versátil utilizado en la síntesis de varios materiales. En un proceso típico de sol-gel, una suspensión coloidal, o un sol, se forma por la hidrólisis y reacciones de polimerización de los precursores, los cuales son por lo regular sales metálicas inorgánicas o compuestos metálicos orgánicos tales como alcóxidos metálicos. La polimerización completa y la pérdida de disolventes llevan a la transformación del sol líquido a la fase del gel sólido. Se pueden depositar películas delgadas sobre un sustrato de vidrio por spin-coating o dip-coating. Un gel húmedo se formará cuando el sol sea depositado en un molde, y el gel húmedo se convertirá en una cerámica densa con un secado y un tratamiento térmico posterior. Un material altamente poroso y con extrema baja densidad llamada aerogel se obtiene si el disolvente en el gel húmedo es removido bajo una condición de presión súper crítica.

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

Vía Acuosa. Se logra agregando soluciones acuosas a un material inorgánico hasta lograr una suspensión coloidal de partículas sólidas en un líquido, o sea, una suspensión de partículas sólidas cuyo intervalo de separación dentro de un líquido puede ir de 1 a 1000 nm (esto es un sol), de tal forma que las fuerzas gravitacionales son despreciables y las interacciones son dominadas por fuerzas de corto alcance ^[3]. Para lograr la densidad deseada, se deja secar la solución hasta que se evapore la fase acuosa.

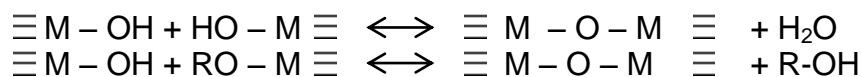
Vía Alcoxida. Este camino sucede cuando se logra la hidrólisis y polimerización (un polímero es un compuesto molecular que se distingue por tener una masa molar grande, que comprende desde miles a millones de gramos, y por estar formado por muchas moléculas que se repiten llamados monómeros) entre mezclas de compuestos organometálicos, que se distinguen por tener enlaces directos entre un carbono y un metaloide, y por no poseer enlaces entre carbono y oxígeno. El secado se realiza posteriormente. En nuestro caso emplearemos el Tetrabutílorotitanato ($Ti(OCH_2CH_2CH_2CH_3)_4$). Añadiendo otras moléculas deseadas como impurezas se puede obtener un material híbrido, sin que éstas formen parte de la matriz.

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



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

Durante la condensación suceden reacciones químicas como las siguientes:



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

En el proceso de secado los compuestos que no forman parte de la matriz polimérica se evaporan, por lo que el material se encoge hasta que las regiones que ocupaban los grupos no poliméricos adquieren un radio inferior a $1 \mu m$ ^[3]. Estas regiones son llamadas poros, y aquí es donde quedan atrapadas las moléculas contaminantes sin formar parte de la estructura de la matriz.

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

Algunos de los inconvenientes que presenta este proceso son que en el gel quedan residuos de los grupos hidroxilo, los largos tiempos de preparación en el caso de monolitos, la reducción del volumen de la muestra preparada y la dificultad de producción de muestras de tamaños típicos.

1.4 FOTOCONDUCTIVIDAD.

1.4.1 Fenomenología.

En 1879 E. H. Hall descubrió que una diferencia de potencial se generaba en un material que transportaba una corriente en presencia de un campo magnético, la diferencia de potencial fue perpendicular a la dirección del flujo de corriente ^[4]. Dicho fenómeno fue llamado efecto Hall, se interpretó en términos de la deflexión de portadores de carga libre en el sólido por el campo magnético.

A partir de este efecto fue posible determinar el signo del portador de carga: signo negativo para el electrón o positivo para el hueco. Además, pudo obtenerse la densidad de los portadores de carga. Las investigaciones en fotoconductividad hechas por Gudden y Pohl ^[5] en 1920 mostraron que la absorción de la luz y la fotoconductividad dependen de la longitud de onda de la luz con que se irradia a un material específico, encontraron que los electrones excitados hacen la mayor contribución a la corriente, los huecos excitados son rápidamente atrapados para formar un espacio de carga positiva ^[5].

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

La fotoconductividad en un material es el cambio de la conductividad eléctrica debida a la absorción de fotones de radiación electromagnética sobre dicho material.

Los materiales fotoconductivos se clasifican en dos clases:

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

2. Allocromáticos. En estos materiales la fotoconductividad está asociada a impurezas o imperfecciones del cristal.

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

Las primeras obedecen las siguientes cuatro características:

1. Se comportan según la ecuación:

$$\Delta i = Fe \frac{X_+ + X_-}{d} \quad (1.4.1)$$

Donde Δi es la fotocorriente, F es la rapidez con la cual los portadores libres están siendo generados por la luz, X_+ es la distancia en la dirección del campo recorrida por el portador positivo liberado antes de ser atrapado, X_- es la distancia recorrida por el portador negativo liberado en la dirección opuesta al campo antes de ser atrapado y d es la distancia de los electrodos a la cual el campo eléctrico es aplicado.

2. La fotocorriente es proporcional a la intensidad de la luz $\Delta i \sim I$.

3. La fotocorriente es proporcional al campo eléctrico aplicado para valores pequeños del campo y se satura para valores grandes de éste.

$$\Delta i \sim \begin{cases} E & \text{para } E < 1 \\ 0 & \text{para } E > 1 \end{cases}$$

4. El incremento de la fotocorriente al iniciar la excitación y la caída de la fotocorriente cuando la excitación ha sido removida, son esencialmente instantáneas. Ya que el valor máximo de X_+ y X_- es d , de la ecuación (1.4.1) se tiene que el número de cargas electrónicas pasando entre los electrodos por cada fotón absorbido es casi la unidad. A la razón del número de cargas pasando entre los electrodos respecto al número de fotones absorbidos en un intervalo de tiempo se le conoce como eficiencia cuántica o ganancia cuántica.

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

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

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

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

1.4.2 Conductividad Eléctrica y Bandas.

La conductividad eléctrica ^[6] en diferentes tipos de materiales sólidos con fase cristalina la podemos entender en términos del esquema de bandas ^[6] de energía. Las bandas de energía corresponden a la forma en que la estructura electrónica de los átomos en una red cristalina se refleja en los niveles de energía. Mediante la estructura de bandas se determina cuándo un material es conductor, semiconductor o aislante, es decir, se determinan las características del transporte eléctrico del material.

Partiendo de una estructura cristalina cuya configuración permite tener un potencial periódico, el modelo de Kronig-Penney describe los estados de energía de un electrón perteneciente a un cristal. Mediante la superposición de la ecuación de Schrödinger para la distribución de probabilidad de un electrón en un cristal se genera un modelo unidimensional de bandas de energía, debido al arreglo periódico del cristal ^[6].

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

A los materiales con la banda de valencia parcialmente llena se le conoce como *metal* (Figura 1.3a). Para llevar a un electrón de la banda llena hacia la parte vacía se requiere de poca energía, la cual puede ser obtenida de un campo eléctrico aplicado o de las vibraciones del cristal, así se puede transportar carga neta en dirección del campo eléctrico aplicado en los metales. La conductividad eléctrica es muy alta, ya que en cierto momento el número de electrones libres es alto.

Cuando la banda de energía máxima está llena de electrones, se trata de un material *aislante* (Figura 1.3b) ó un material *semiconductor* (Figura 1.3c) dependiendo de la distancia que separa la banda llena de máxima energía y la

siguiente banda vacía, esta separación es la banda de energía prohibida o band-gap.

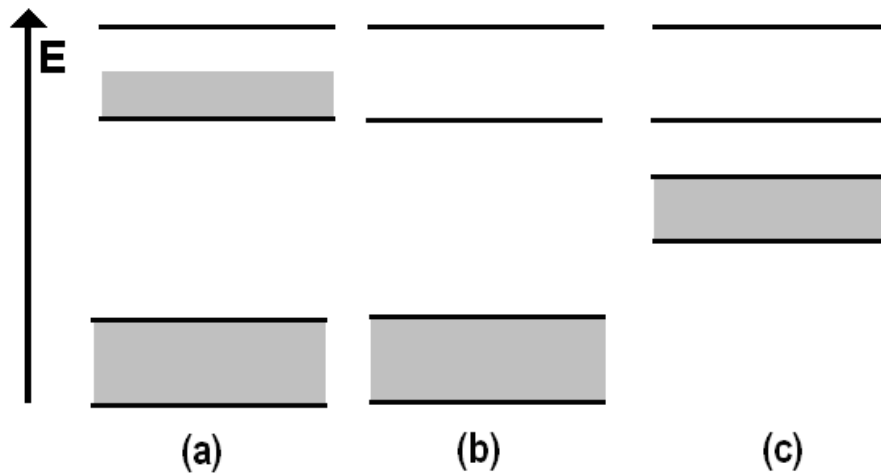


Figura 1.3. (a) Metal, (b) aislante y (c) semiconductor.

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

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

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

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

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

1.4.3 Transiciones Eléctricas.

Existen tres tipos de transiciones eléctricas ^[7], estas son: absorción y excitación, atrapamiento y captura, y recombinación.

1. Absorción y excitación (Figura 1.3a).

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

- a) La transición (i) mostrada en la *Figura 1.3a* se refiere a la absorción por átomos del cristal, produciendo un electrón y hueco libres por cada fotón absorbido.
- b) La absorción que se da en las imperfecciones del cristal producen un electrón libre y un hueco sujeto a la vecindad de la imperfección por cada fotón absorbido, esta transición la podemos observar en (ii).
- c) La transición (iii) corresponde a llevar un electrón de la banda de valencia a un nivel de imperfección desocupado, lo que produce un hueco libre y un electrón sujeto en la vecindad de imperfección por cada fotón absorbido.

2. Atrapamiento y captura (Figura 1.3b).

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

1. Centros de atrapamiento. Los portadores capturados tienen mayor probabilidad de ser re-excitados térmicamente al estado libre que a recombinarse con un portador de signo opuesto en la imperfección.

2. Centros de recombinación. El portador capturado tiene una mayor probabilidad de recombinarse con un portador de signo opuesto en la imperfección que de ser re-excitado al estado libre.

En la Figura 1.3b en (vii) se muestran las transiciones correspondientes a atrapamiento y liberación por calor de electrones en las trampas de electrones, en (iv) el atrapamiento y liberación por calor de huecos en trampas de huecos, en (v) la captura de un hueco en centros de recombinación y en (vi) la captura de un electrón en un centro de recombinación.

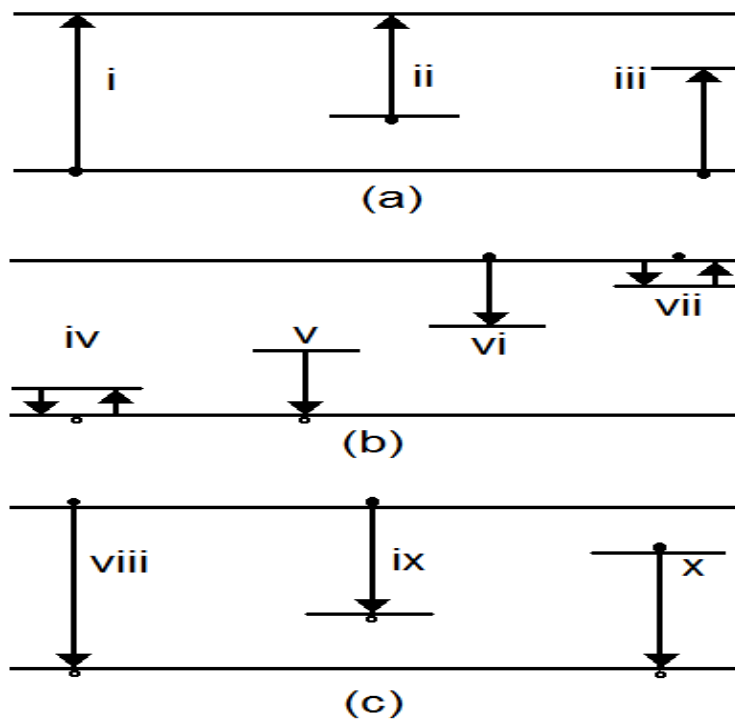


Figura 1.3. Transiciones electrónicas (a) absorción y excitación, (b) atrapamiento y captura, y (c) recombinación.

3. Recombinación (Figura 1.3c).

En la transición por recombinación, los electrones libres se recombinan directamente con los huecos libres como se ve en (viii) de la Figura 1.3c. y las transiciones (ix) y (x) puede ocurrir en un centro de recombinación o bien pueden ser radiativas.

1.4.4 Fotoconducción.

El modelo de Fotoconducción ^[8] se relaciona con la optimización de las propiedades de material para aplicaciones fotorrefractivas en cristales electroópticos, para la fotogeneración de cargas en polímeros conductores, y para

conocer los procesos dinámicos en películas delgadas, requiere de un proceso detallado de los procesos microscópicos involucrados, como son los procesos de transporte de carga, como el efecto fotovoltaico (ϕI_0) y fotoconductor ($\phi \mu \tau$), estos parámetros determinan la fotosensitividad y la presencia de fotovoltajes del material, y pueden ser deducidos de las mediciones de la fotocorriente.

La conductividad se representa de la siguiente manera:

$$\sigma = e(n\mu_n + p\mu_p) \quad (1.4.2)$$

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

La conducción cuando la muestra no es iluminada, es decir en la oscuridad, tiene la forma de la ecuación (1.4.2) [5]:

Cuando el material es iluminado, la radiación produce carga adicional Δn y Δp , resultando la fotoconductividad σ_{ph} como:

$$\sigma_{ph} = e(\Delta n\mu_n + \Delta p\mu_p) \quad (1.4.3)$$

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

Siendo, la fotogeneración de portadores el resultado de varios procesos en competencia unos con otros, es conveniente definir la eficiencia cuántica primaria de la fotogeneración (ϕ) como el número de portadores generados por cada cuanto de luz absorbido escribiéndose como:

$$\phi = \frac{k_{ph}}{k_{ph} + k_n + k_{isc} + k_q[Q]} \quad (1.4.4)$$

donde k_{ph} es la tasa de producción de portadores, k_n la de procesos de desactivación no radiativos, k_{isc} la de transiciones al estado triplete, k_q la razón de procesos de captura de portadores y Q la concentración de centros de captura, teniendo presente que ϕ depende del coeficiente de absorción, la temperatura y del campo eléctrico aplicado. Es posible describir el transporte de carga como la densidad de corriente observada bajo el efecto de un campo eléctrico y de una iluminación uniforme a cierta longitud de onda λ con la siguiente ecuación [8]:

$$J = \frac{e\phi l_0}{h\nu} \alpha I + \left[en_0\mu + \frac{e\phi\mu\tau}{h\nu} \alpha I \right] E + b_0 \quad (1.4.5)$$

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

En esta ecuación:

e es la carga del electrón,

ϕ la eficiencia cuántica para excitar a un portador de carga libre,

l_0 el camino libre medio efectivo,

$h\nu$ la energía del fotón,

α el coeficiente de absorción óptica del material,

I la intensidad de la luz,

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

μ La movilidad de los portadores,

h la constante de Planck,

ν la frecuencia,

τ El tiempo de vida de los portadores excitados,

E el campo eléctrico aplicado, y

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

Y cuando no se ilumina la muestra, es decir, para intensidad luminosa cero ($I=0$), la ecuación (1.4.5) se reduce a:

$$J = [en_0\mu]E + b_0 = \sigma_d E + b_0 \quad (1.4.6)$$

Las ecuaciones (1.4.5 y 1.4.6) son las más importantes para esta tesis, dado que de ellas podemos graficar (J vs E) y obtener el parámetro fotovoltaico y fotoconductor que es importante para describir la conductividad de las muestras en estudio. A partir del campo eléctrico aplicado como función de la densidad de corriente sin iluminación, se puede llegar al término de la conductividad en la oscuridad (σ_d). Al ser conocida la constante σ_d , podemos iluminar el material con luz monocromática ($\lambda=c/\nu$) variando el campo eléctrico aplicado (E), obteniendo los parámetros ϕl_0 y $\phi\mu\tau$ respectivamente:

$$\phi l_0 = (b_\lambda - b_0) \frac{h\nu}{e\alpha I} = (b_\lambda - b_0) \frac{hc}{e\alpha I \lambda} \quad (1.4.7)$$

$$y \quad \phi\mu\tau = (m_\lambda - \sigma_d) \left(\frac{h\nu}{e\alpha I} \right) = (m_\lambda - \sigma_d) \left(\frac{hc}{e\alpha I\lambda} \right) \quad (1.4.8)$$

Donde b_λ es la ordenada al origen y m_λ es la pendiente, que dependen de la longitud de onda en las que son iluminadas ambas muestras.

Uno de los objetivos de esta tesis es determinar estos dos parámetros para películas de $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$. Es importante mencionar, que no hay estudios precedentes realizados en fotoconductividad de este material, por lo que no se hace referencia a resultados publicados en la literatura, dado que la mayoría de la literatura hace referencias a estudios de luminiscencia y catalisis; por lo tanto es importante conocer su conducción de este material.

Capítulo II

Desarrollo Experimental.

2.1 Preparación de las películas de TiO_2 y $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$.

Se usaron sustratos de vidrio, fueron limpiados con la solución “piraña”, es decir se calentaron y agitaron por media hora en una solución de ácido sulfúrico (H_2SO_4) y peróxido de hidrógeno (H_2O_2).

Todos los reactivos fueron adquiridos de Aldrich. Las soluciones precursoras para preparar las películas de TiO_2 y $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ fueron sintetizadas por el siguiente método:

La matriz de dióxido de titanio fue sintetizada por el método sol-gel usando Tetrabutilortotitanato ($\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$) como precursor, dietanolamina ($\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2$), etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$), tetraetileneglicol (TEG) y agua desionizada (DIH_2O).

Se prepararon dos soluciones; en la primera, el Tetrabutilortotitanato se disolvió en etanol y dietanolamina para estabilizar la solución, y se agitó por dos horas a temperatura ambiente. La segunda solución contenía agua desionizada con etanol, la cual fue agregada lentamente a la primera solución, obteniendo una solución final homogénea transparente.

Finalmente se agregó el TEG. Se agitó 10 minutos a una temperatura de 50°C para eliminar grupos hidroxil ($-\text{OH}$) y así obtener la solución precursora de TiO_2 . La razón molar de todos los componentes es $\text{Ti}:\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2:\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}:\text{DIH}_2\text{O}:\text{TEG}=1:1:14.1:1:1.028$.

A esta solución de TiO_2 , se agregó 0.014 M de la sal Nitrato de Europio (III) Pentahidratado ($\text{Eu}(\text{NO}_3)_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$), y se agitó por 1h a temperatura ambiente.

Las películas delgadas de TiO_2 y $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ fueron depositadas por la técnica de spin-coating. Una gota de la solución resultante se depositó sobre un sustrato de vidrio de 6.25 cm^2 y se hizo girar a una velocidad de 3000 rpm por 15 seg con un intervalo de secado de 10 seg. (Figura 2.1). Posteriormente se les dio un tratamiento térmico de 400°C y 500°C a las películas de $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ y 500°C a las películas de TiO_2 .



Figura 2.1 Técnica de spin-coating.

2.2 Técnicas de caracterización.

En este apartado se describen las técnicas utilizadas para el estudio y caracterización de las películas TiO_2 y $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ amorfas y cristalinas.

2.2.1 Difracción de Rayos X (DRX).

La estructura cristalina de las películas se determinó mediante difracción de rayos X (DRX) ^[9] utilizando un difractómetro Bruker AXS D8 Advance y usando la radiación $\text{CuK}\alpha$ a través de un filtro de Ni. Se midió 2θ en el intervalo de 20 a 80° usando un tiempo de integración de 2 seg.

Con esta técnica se puede determinar el arreglo cristalino que posee la muestra. El tamaño y la geometría de la celda unitaria se obtienen de los picos del espectro de DRX. Este fenómeno está fundamentado en la difracción que se produce cuando una onda se dispersa al interactuar con obstáculos cuya distancia de separación es parecida a la longitud de dicha onda.

Empleando la DRX se determinaron las fases generadas en las películas de TiO_2 y $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ estudiadas en este trabajo. Como se verá en el análisis de resultados (capítulo III), las muestras con estructura amorfa no muestran fase alguna; mientras que las muestras de TiO_2 que se sinterizaron a 500°C y las muestras de $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ sinterizadas a 400°C y 500°C generaron estructura cristalina con fase anatasa.

2.2.2 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM).

2.2.2.1 MEB ^[10].

El espesor de las muestras se midió usando la microscopía electrónica de barrido (SEM ^[10], sus siglas en inglés) usando un microscopio modelo JSM 5200 CX a 15kV. Figura 2.2.

Con esta técnica se determina el grosor de las películas amorfas y cristalinas de TiO_2 y $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ generadas por la técnica de spin-coating. Se obtuvieron imágenes del orden de μm en cada una de las muestras las cuales permitieron determinar el espesor.

Esta técnica consiste en hacer incidir electrones de energía entre 10-20keV sobre la muestra, la forma en que inciden es continua, es decir, se barre la muestra con los electrones incidentes. Dos formas fundamentales de radiación resultante de la interacción del haz incidente y la muestra son los electrones secundarios y los electrones retrodispersados.



Figura 2.2 Microscopio Electrónico de Barrido Modelo JSM 5200 CX a 15kV.

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

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

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

2.2.2.2 HRTEM.

La microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (por sus siglas en inglés High-Resolution Transmission Electron Microscopy (HRTEM) ^[10]), permite obtener imágenes, tanto convencionales como de alta resolución de muestras metálicas, cerámicas, poliméricas, biológicas, mineralógicas y geológicas (amorphas y cristalinas). Permite analizar defectos cristalinos tales como bordes de granos y dislocaciones a nivel atómico. Las mediciones se hicieron utilizando un microscopio electrónico marca JEOL FEG 2010 FasTem con una resolución de 1.9 Å (punto a punto). Para los estudios de HRTEM, la muestra fue suspendida en etanol para dispersar el polvo, y una gota fue depositada en una rejilla de cobre-carbón (ver Figura 2.3).



Figura 2.3 Microscopio Electrónico de Transmisión.

El haz de electrones altamente coherente y brillante del microscopio permite realizar análisis químicos en regiones de hasta un 1nm de diámetro, la posibilidad de obtener imágenes con resolución atómica e información cristalográfica y composición química de regiones tan pequeñas como un 1nm hace de este microscopio electrónico de transmisión una herramienta poderosa de nanoanálisis. La microscopia HRTEM usa la absorción de la muestra para la formación de imágenes. El contraste surge de la interferencia en el plano de la imagen de la onda del electrón con ella misma. Debido a la dificultad para registrar las fases de estas ondas, en general se mide la amplitud resultante de esta interferencia, sin embargo, la fase de la onda de los electrones todavía lleva la información sobre la muestra y genera el contraste en la imagen, de ahí el nombre de imágenes de contraste. Esto es cierto solo si la muestra es lo suficientemente delgada para que las variaciones de la amplitud apenas afecten a la imagen. Mediante las imágenes obtenidas de HRTEM se pueden identificar las características de las películas $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ y sus fases cristalinas.

2.2.3 Absorción Óptica (AO) y Banda de Energía prohibida (Band-Gap E_g).

2.2.3.1 Absorción Óptica (AO).

La técnica de absorción óptica (AO ^[10]) permite determinar las longitudes donde las muestras presentan sus máximos de absorción. Los espectros fueron

obtenidos usando un espectrofotómetro Thermo Spectronic Genesys 2 (Figura 2.4) con una precisión de $\pm 1\text{nm}$ en el intervalo de 300-900nm.



Figura 2.4 Espectrofotómetro Thermo Spectronic Genesys 2.

En esta técnica se hizo incidir un haz de luz monocromática sobre las películas. Primero fue necesario incidir el mismo haz luminoso sobre una muestra de referencia (sustrato de vidrio), así se pudo comparar la intensidad del haz transmitido por la muestra con la intensidad del haz transmitido por la referencia. La intensidad del haz transmitido por la muestra disminuye con la distancia z de penetración en el material debido a la absorción, de acuerdo con la siguiente relación:

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

donde α es el coeficiente de absorción óptica que depende de la longitud de onda λ y de la intensidad inicial del haz I_0 .

Si la muestra tuvo un espesor d , la expresión (2.2.1) se reescribe como:

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

El haz transmitido por la muestra tiene una intensidad igual a:

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

Con R el coeficiente de reflexión del material. La referencia del haz transmitido es:

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

La comparación entre el haz transmitido por la muestra con la referencia se hizo con el cociente de (2.2.3) y (2.2.4):

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

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

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

A la gráfica de la variación de O. D. con respecto a la longitud de onda λ , se le conoce como el espectro de absorción óptica de la muestra, la forma típica del espectro se observa en la Figura.2.5.

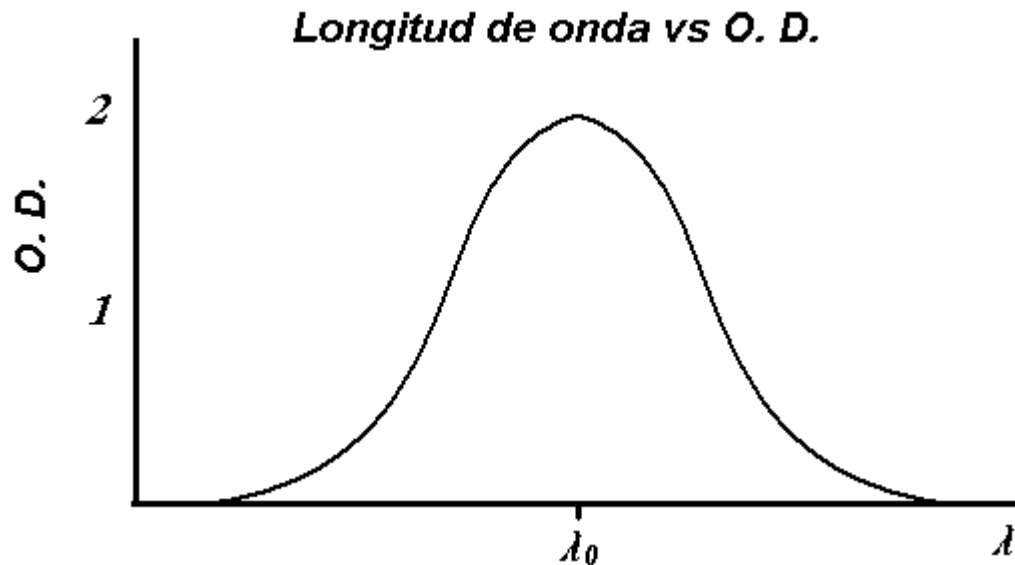


Figura 2.5 Espectro de Absorción Óptica (AO).

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

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

Las muestras TiO_2 y $TiO_2:Eu^{3+}$ amorfas y cristalinas se colocaron en el espectrofotómetro Thermo Spectronic Genesys 2. Se obtuvieron los espectros de absorción óptica de cada una de ellas, en el intervalo de longitud de onda (300-900) nm. Los coeficientes de absorción se obtienen usando la ecuación (2.2.7).

2.2.3.2 Band-Gap E_g .

La brecha de energía prohibida o energía de transición, de la banda de valencia a la banda de conducción es denotado como E_g ^[12], esta se obtiene a partir de:

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

Donde α se define respecto a la ecuación (2.2.7), $h\nu$ es la energía de los fotones, C es una constante que depende de la movilidad de los excitones (Absorción de luz que provoca la formación de estados excitados).

De la ecuación (2.2.8) es posible determinar E_g , donde se gráfica $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ como se ilustra en la Figura 2.6.

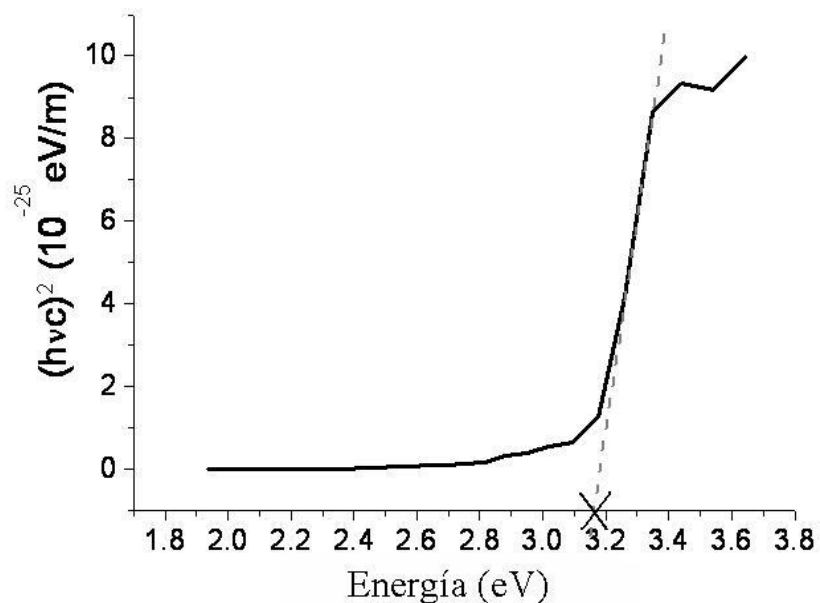


Figura2.6. Gráfica de $(\alpha h\nu)^2$ vs Energía (eV), la intersección con el eje de la Energía corresponde a E_g .

La intersección de la recta que pasa con la mayor pendiente por el eje $h\nu$ en la grafica de $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$, es el valor de E_g de la muestra ^[12] en estudio.

2.3 Fotoconductividad.

En esta sección se describe la parte central del trabajo, el procedimiento seguido para el estudio de fotoconductividad en muestras amorfas y cristalinas de TiO_2 y $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$.

2.3.1 Dispositivos experimentales.

Para el estudio de fotoconductividad, las muestras se cortaron y se les pintaron electrodos de plata sobre la superficie de cada una de ellas. Para medir las corrientes en obscuridad y bajo iluminación en función del campo aplicado, se utilizó un criostato de ventana de cuarzo donde se introdujo la muestra y se hizo vacío a temperatura ambiente.

Dicho vacío es realizado con dos bombas, una bomba mecánica Sargent Welch modelo 1376 con la cual se alcanzan vacíos del orden de 10^{-3} Torr, y una bomba turbo molecular Pfeiffer Blazer modelo THS190 para alcanzar un vacío de 10^{-5} Torr. El vacío inicial es medido con un termopar Varían 801. Para aplicar el campo eléctrico, se empleó una fuente de alto voltaje Hewlett Packard modelo 6515A con un intervalo de operación de 0 a 1600 V. Se empleó un electrómetro digital Keithley modelo 642 para medir la corriente aplicada.

Para medir las fotocorrientes se iluminó la muestra con una lámpara de Xenón Oriel 66002 de 150 W, usando un monocromador Spex 1680B para seleccionar la longitud de onda. Se utilizó un filtro adecuado a cada longitud de onda que se colocó en seguida del monocromador para omitir longitudes de onda no deseadas y eliminar así armónicos que dan lugar a corrientes piroeléctricas, colocando una lente convergente entre la ventana del criostato y el monocromador para colimar el haz de luz (ver Figura 2.7).



Figura 2.7. Dispositivo Experimental. Las 2 bombas de vacío, criostato, fuente de voltaje, electrómetro y monocromador.

Para realizar el experimento de fotoconductividad se colocaron las muestras dentro del criostato (Figura 2.8), una a la vez, acomodándola perpendicularmente al haz incidente proveniente del monocromador.

Los electrodos se conectaron al electrómetro digital Keithley. Por último se tapó el criostato, la válvula de paso del criostato fue cerrada y se realizó el vacío, fue encendida la bomba mecánica Sargent Welch y al alcanzar cierto umbral de vacío se puso a funcionar la bomba turbo molecular Pfeiffer alcanzando un vacío de aprox. 10^{-5} Torr. Se siguió esta rutina para cada muestra estudiada.

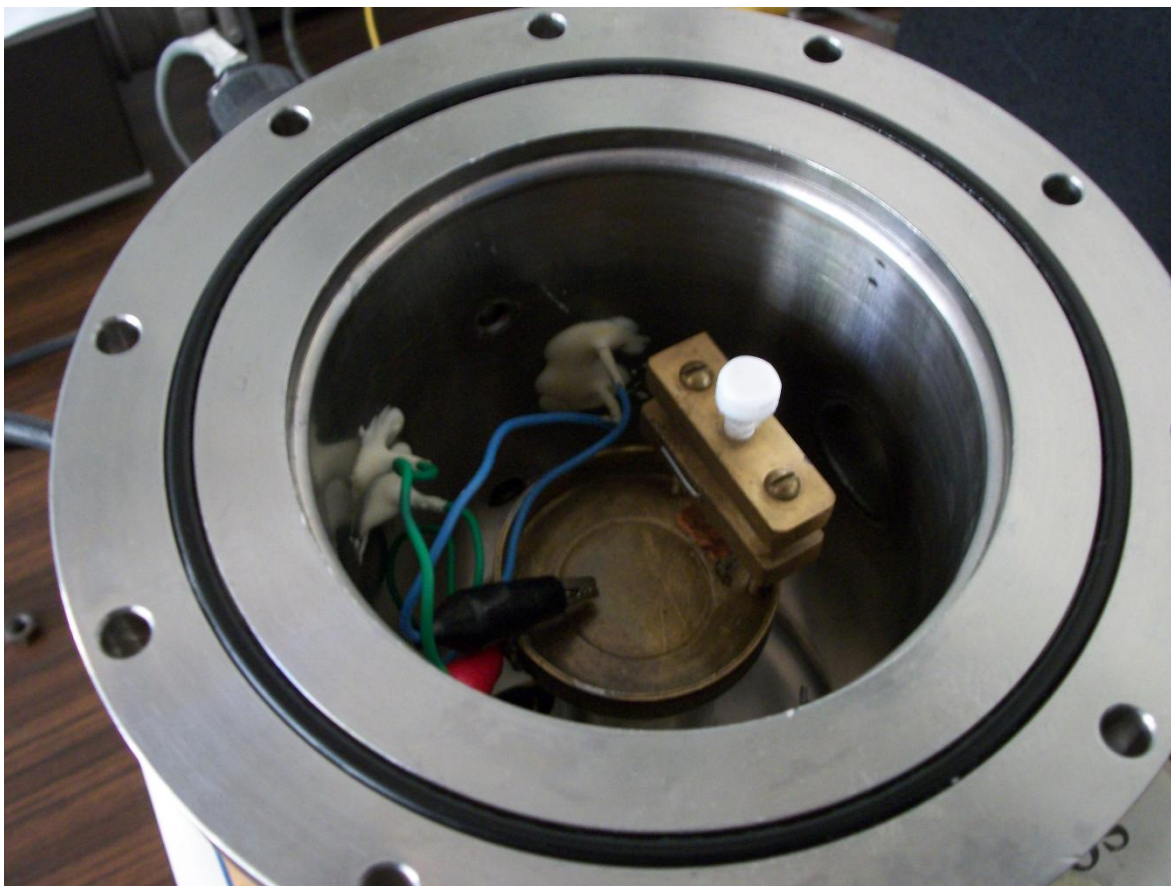


Figura 2.8. Dispositivo donde son colocadas las muestras para el estudio de Fotoconductividad.

2.3.2 Experimentos de fotoconductividad.

Obtenidas las condiciones del arreglo experimental ^[8] descrito en la sección 2.3.1, se comenzó a medir la corriente eléctrica que pasa por la superficie de las películas amorfas y cristalinas en función del voltaje aplicado, usando el electrómetro digital Keithley. La variación del voltaje fue en un intervalo de 0 a 500 volts con incrementos de 100 volts. Usando la lámpara de Xenón Oriel 66002 de 150 W se iluminó la muestra, y con el monocromador Spex 1680B se seleccionó la longitud de onda (310nm y 515nm).

Con los datos obtenidos se realizó una gráfica de corriente eléctrica obtenida contra voltaje aplicado a la muestra (I vs V), bajo obscuridad e iluminación para las longitudes de ondas seleccionadas.

La diferencia de potencial que se aplicó entre los electrodos de cada muestra dio lugar a un campo eléctrico (E), el cual se obtuvo usando un arreglo análogo al esquematizado en la Figura 2.9 con la siguiente relación:

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

E es el campo eléctrico aplicado. V la diferencia de potencial y D la distancia de separación de los electrodos. La corriente que circula sobre la muestra se expresa en términos de una densidad de corriente:

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

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

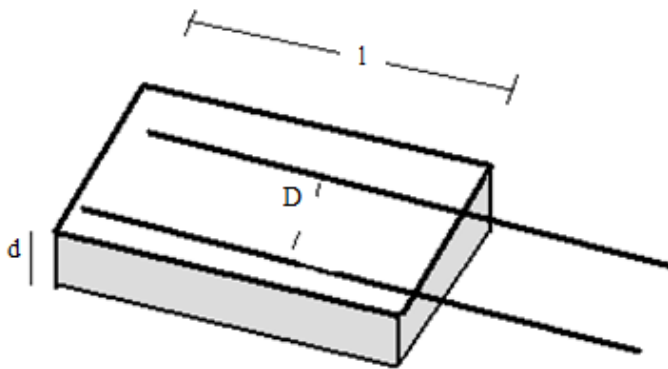


Figura 2.9. Película delgada, d espesor de la muestra, D separación entre electrodos y l longitud de electrodos.

El transporte de carga en un material iluminado homogéneamente está determinado por la ecuación (1.4.5) ^[8].

Al emplear los datos de la densidad de corriente en la oscuridad en función del campo eléctrico aplicado se obtuvo una grafica de (J vs E), determinando la conductividad en la oscuridad σ_d . Empleando los datos de la densidad de corriente en función del campo eléctrico aplicado obtenida bajo iluminación (310nm y 515nm), se procedió a obtener los parámetros ϕI_0 y $\phi \mu \tau$ haciendo uso de σ_d obtenida de la ecuación (1.4.6). Los datos y gráficas correspondientes a cada longitud de onda asociada a cada muestra son analizadas en el capítulo III.

CAPÍTULO III
RESULTADOS Y ANALÍISIS.

3.1 RESULTADOS Y ANÁLISIS.

Las muestras de TiO_2 amorfa y cristalina (500°C), y de $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ amorfa y cristalina (400°C y 500°C) fueron caracterizadas por las técnicas de DRX, AO, MEB y HRTEM. Los resultados de fotoconductividad para éstas muestras se presentan conforme a los resultados de cada una de éstas técnicas.

3.1.1 DRX.

La técnica de DRX, como se describe en el capítulo II, fue utilizada para identificar la fase cristalina que presentan las muestras al recibir un tratamiento térmico, obteniendo la fase anatasa en ambos tipos de muestras.

Los patrones de DRX de la película delgada de TiO_2 amorfa y cristalina se observan en la Figura 3.1, de las muestras de $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ amorfa y cristalina (400°C y 500°C) se observan en la Figura 3.2.

En las Figura 3.1, Figura 3.2a, Figura 3.2b, se observan las diferencias en las intensidades que hay entre los patrones de DRX en las muestras amorfas y cristalinas después de recibir un tratamiento térmico. En las muestras amorfas el patrón de rayos X indica que no hay estructura, es decir no indican planos cristalográficos, las muestras con un tratamiento térmico de 2h a 400°C presentan una estructura semicristalina y a 500°C presentan una estructura cristalina con fase anatasa como indican los patrones de DRX.

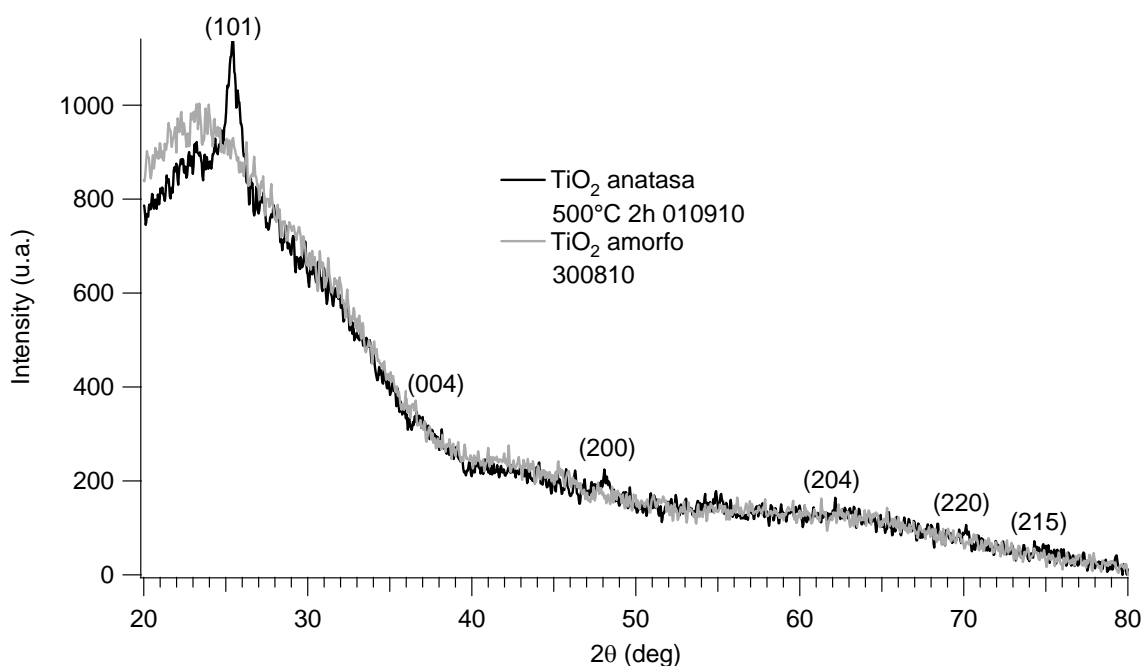


Figura 3.1 Patrón de DRX de la muestra TiO_2 amorfa y cristalina.

La muestra TiO_2 cristalina sinterizada a $500\text{ }^\circ\text{C}$ presenta picos de difracción en $2\theta = 25.446, 48.085, 62.166, 70.14, 74.341$ grados correspondiente a los planos cristalográficos (101), (200), (204), (220), (215), respectivamente. La identificación se realizó comparando la localización de los picos de la muestra con los de la tarjeta de datos ASTM (#21-1272) que corresponden a la fase anatasa.

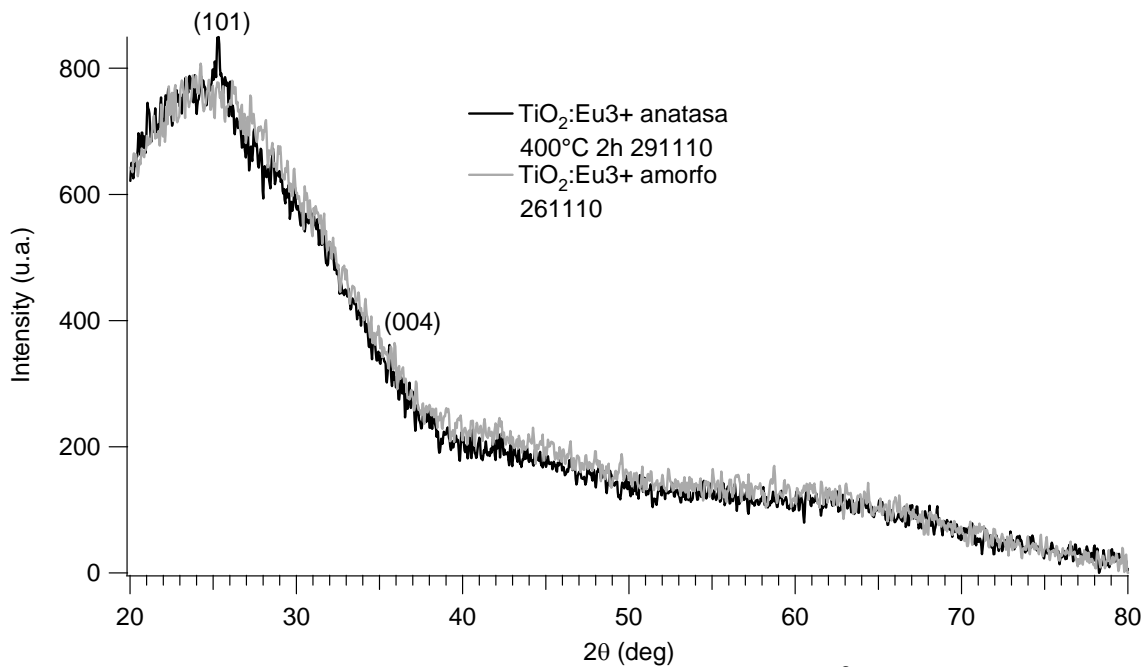


Figura 3.2a Patrón de DRX de la muestra $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ amorfa y ($400\text{ }^\circ\text{C}$) cristalina.

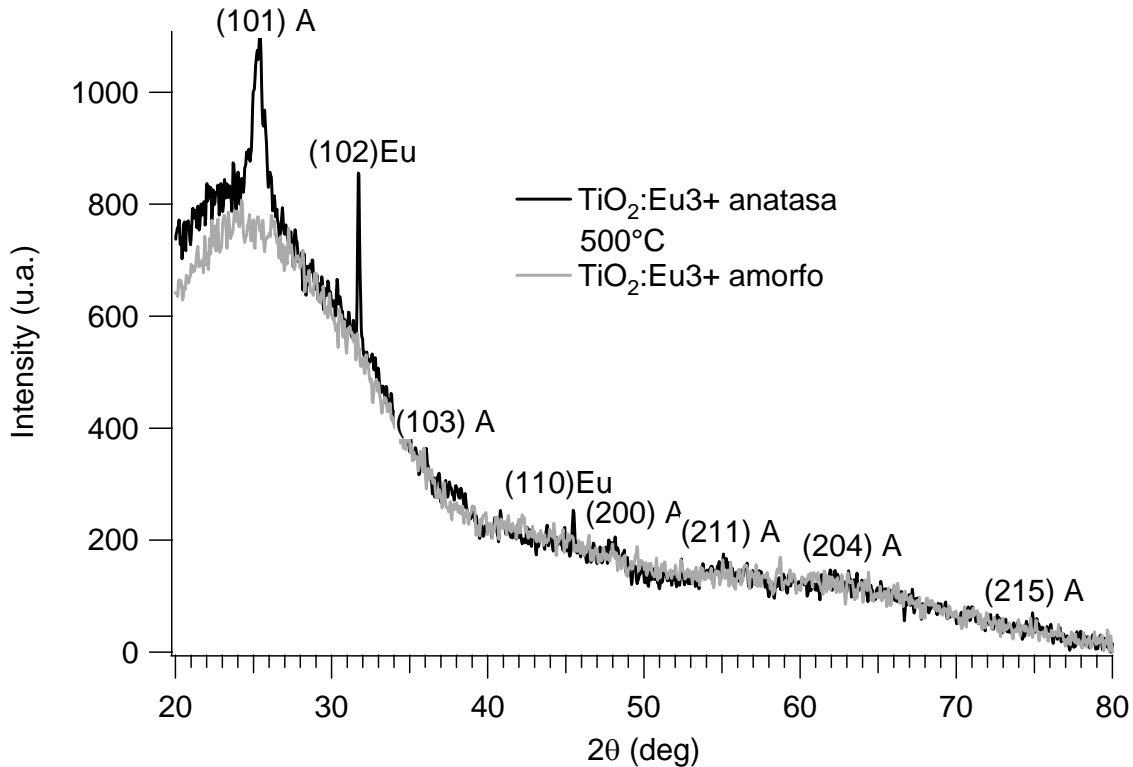


Figura 3.2b Patrón de DRX de la muestra $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ amorfa y (500 °C) cristalina.

Como se observa en la Figura 3.2a, la muestra de $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ sinterizada a 400 °C tiene una débil fase anatasa relacionando con 2 picos de difracción en 2θ , correspondientes a: 25.329, 35.598 correspondientes a los siguientes planos cristalográficos (101) y (004).

El patrón de DRX de la película de $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ sinterizada a 500 °C indica una mejor cristalización con fase anatasa definida. Los picos de difracción en 2θ se localizan en: 25.407, 36.065, 48.162, 55.086, 63.099, 74.886 correspondientes a los planos cristalográficos (101), (004), (200), (211), (204), (215); comparándolos con la tarjeta de datos, se observa que además de la fase anatasa, están presentes dos picos correspondientes al Eu localizados en $2\theta = 31.747, 45.478$ correspondientes a los planos cristalográficos (102) y (110), conforme a los datos de la tarjeta 380982-2theta Eu_2TiO_3 [13].

3.1.2 Absorción Óptica (AO).

Después de obtener los patrones de DRX, fueron tomados los espectros de AO para observar las longitudes de onda donde las muestras presentan su mayor absorción para este tipo de muestras su absorción máxima fue en el ultravioleta. Se obtuvieron los espectros de AO de las muestras TiO_2 amorfa y cristalina (500°C), $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ amorfa y cristalina (400°C y 500°C).

En la Figura 3.3 se observan los espectros de AO de TiO_2 amorfa y cristalina, donde se observan dos bandas de absorción localizadas en 296 nm y 301 nm correspondientes a la muestra amorfa, haciendo la comparación con la muestra cristalina que presenta un máximo en 298 nm, observando además, que al aplicarle un tratamiento termico a la muestra y generar una estructura, la banda de absorción se define claramente, en el recuadro de la Figura 3.3 tiene una ampliación de la región del espectro de AO, teniendo una mejor claridad de las zonas de absorción.

En la Figura 3.4 se muestran los espectros de absorción de las películas de $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ amorfa y cristalina (400°C), la muestra amorfa tiene dos máximos localizados en 297 nm y 300 nm; en tanto que hay un máximo de absorción para la muestra semicristalina (400°C) en 293 nm, observando además que las intensidades de absorción de la muestra amorfa son mayores que las muestra cristalizada, teniendo una diferencia en las longitudes de onda, es decir, que la muestra cristalina necesita mayor energía para generar portadores que la muestra amorfa. Se tiene una ampliación de la zonas donde se observan las diferencias en las zonas de mayor absorción (ver Figura 3.4).

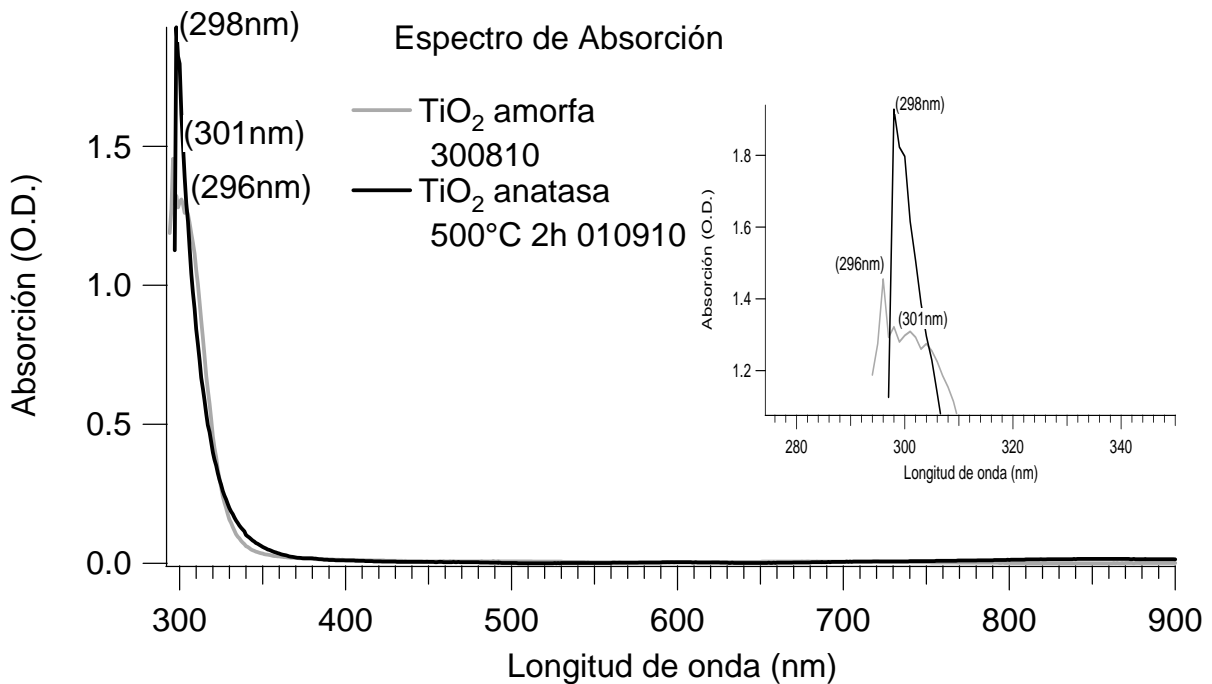


Figura 3.3 Espectros de AO de las muestras TiO_2 amorfa y cristalina (500°C), donde se observan los máximos de absorción de ambas muestras.

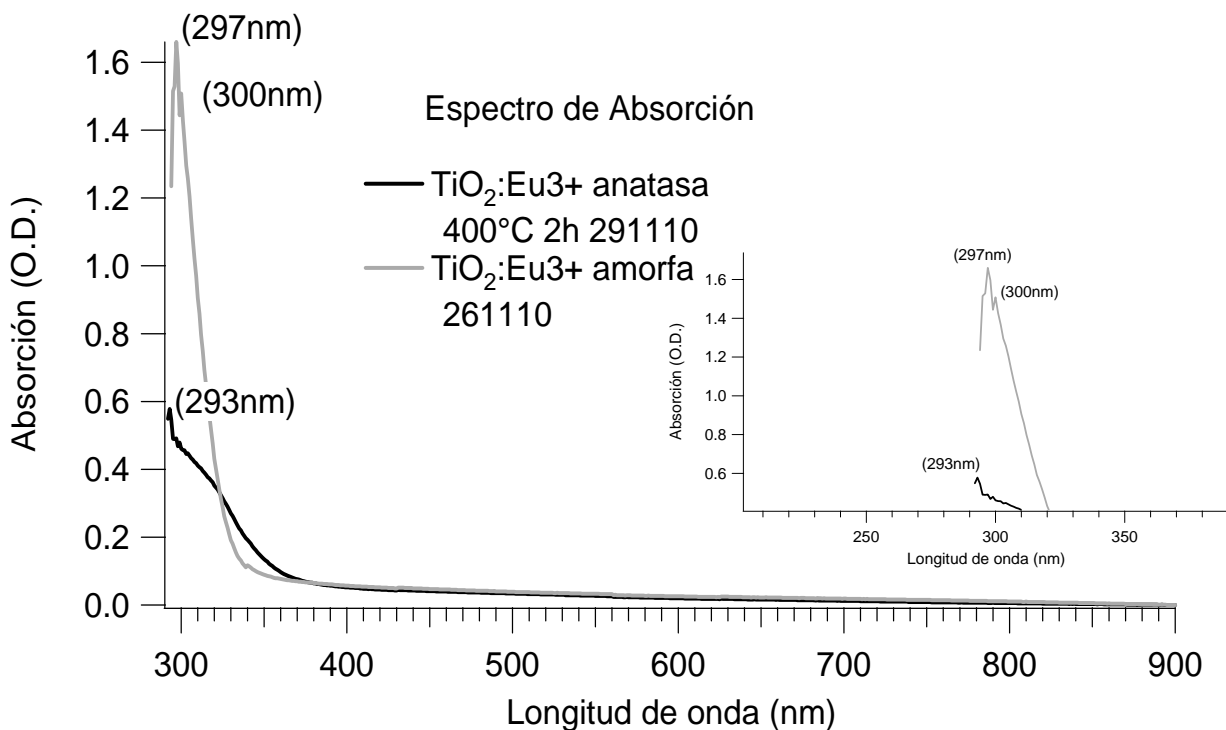


Figura 3.4 Espectros de AO de las muestras TiO₂:Eu³⁺ amorfa y cristalina (400 °C), donde se observan los máximos de absorción de ambas muestras.

En la Figura 3.5 para la muestra de TiO₂:Eu³⁺ cristalina (500 °C) se observa la zona con máximos de absorción en 293nm y 297nm, donde se hace la comparación con la muestra de TiO₂:Eu³⁺ amorfa, teniendo que la mayor intensidad de absorción es en la muestra amorfa, en tanto que la muestra cristalizada su intensidad de absorción es menor; se observa en el recuadro de la Figura 3.5 una ampliación de las regiones de absorción. Se tiene además que un máximo de absorción en la muestra cristalizada coincide con un pico de la muestra amorfa, con menor intensidad, teniendo presente además el máximo que se tiene para la muestra de TiO₂:Eu³⁺ cristalizada a 400°C que corresponde a 293nm, observando la mínima diferencia de temperatura que son 100°C entre ambas muestras, las bandas de AO no cambian demasiado respecto a las zonas de absorción, teniendo que la intensidad de la muestra a 400°C es aproximadamente dos veces menor que la intensidad de la muestra cristalizada a 500°C de TiO₂:Eu³⁺.

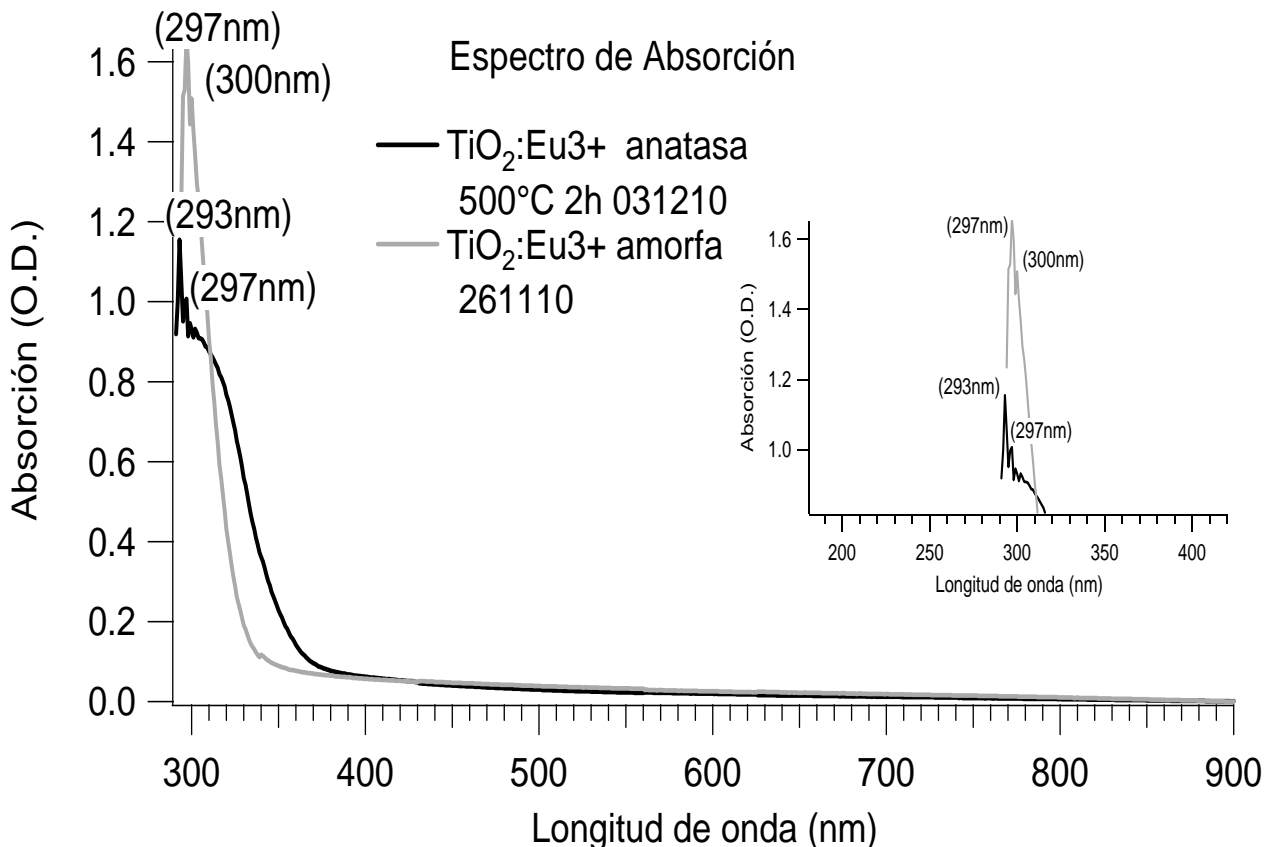


Figura 3.5 Espectros de AO de las muestras TiO₂:Eu³⁺ amorfa y cristalina (500 °C), donde se observan los máximos de absorción de ambas muestras.

3.1.3 MEB Y HRTEM.

3.1.3.1 MEB.

El espesor de las películas se obtuvo por la técnica de Microscopía electrónica de barrido (MEB).

Para las muestras de TiO₂ amorfa, Figura 3.6, y cristalina Figura 3.7, sus espesores promedio correspondientes son: (2.11±0.14) μm y (3.67±2.59) μm.

Para las muestras de TiO₂:Eu³⁺ amorfa, Figura 3.8 y cristalina Figura 3.9 y 3.10 (400 °C y 500 °C) sus espesores promedio fueron: amorfa (491.43±54.62) nm, semicristalina de 400 °C fue de (636±552) nm y cristalina de 500 °C (343.0±34.4) nm.

Se observa que los espesores de las muestras sin Eu³⁺ son del orden de μm, el espesor de las contaminadas con la tierra rara Eu³⁺ es menor en los casos: amorfa, semicristalina (400 °C) y cristalina (500 °C).

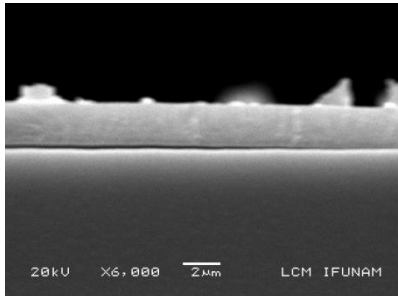


Figura 3.6 TiO₂ amorfo
espesor (2.11±0.11) µm

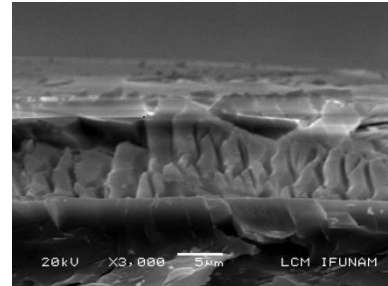


Figura 3.7 TiO₂ cristalino
(500°C) espesor
(3.67±2.59) µm

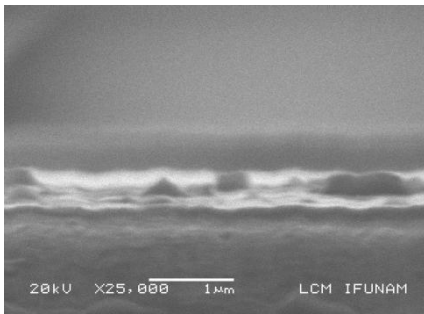


Figura 3.8 TiO₂:Eu³⁺ amorfo
grosor (491.43±54.62) nm

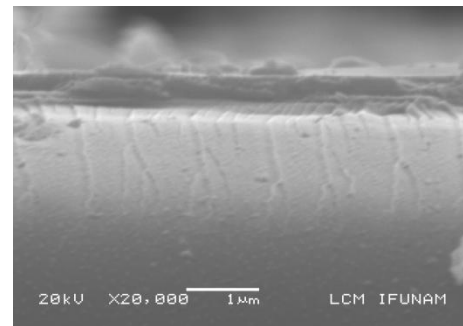


Figura 3.9 TiO₂:Eu³⁺
cristalina (400°C) espesor
(636±552) nm

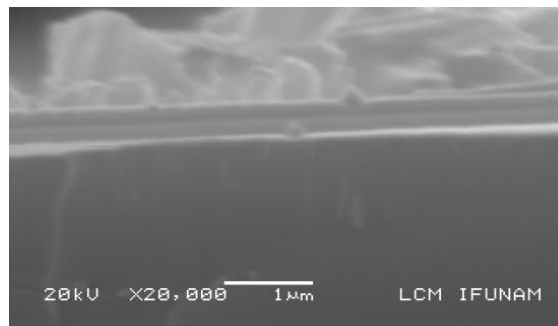


Figura 3.10 TiO₂:Eu³⁺ (500°C) espesor (343.0±34.4) nm

3.1.3.2 HRTEM.

Esta técnica nos permite observar la estructura del material, determina con certeza la fase que se generó al darle un tratamiento térmico a las muestras que se estudiaron. En la Figura 3.11 se observa la imagen de la muestra de 500 °C de $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$, presenta una fase anatasa con presencia de Eu^{3+} , la cual concuerda con los espectros de DRX. Se presenta también su respectivo patrón de difracción generado por la transformada de Fourier. La imagen que presenta el nanocristal de la fase anatasa tiene un plano cristalográfico de (101) con 0.349nm el tamaño correspondiente.

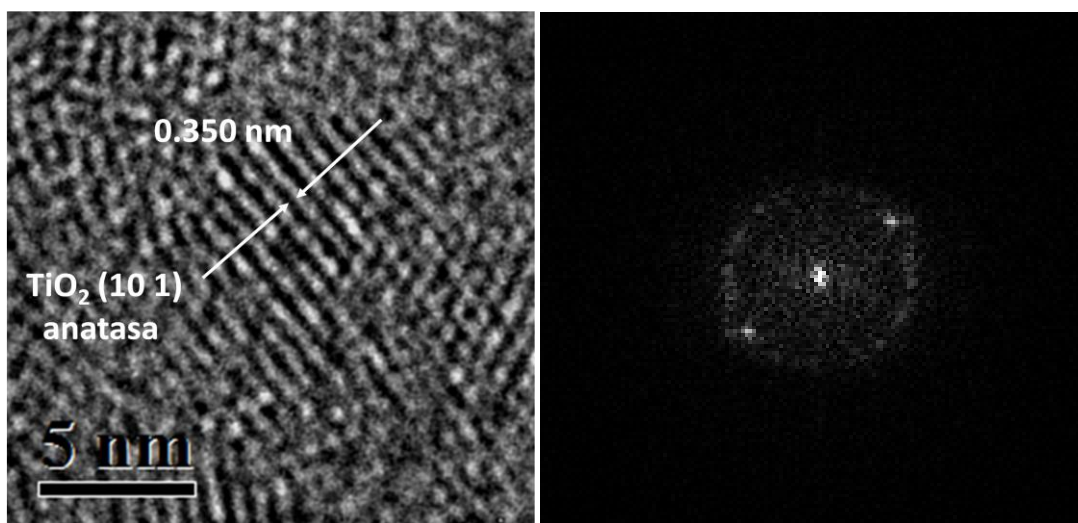


Figura 3.11 a) HRTEM de $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ (500 °C) fase anatasa con Eu^{3+} , b) patrón de difracción.

En la Figura 3.12 de $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ (400 °C) se observa la presencia de una fase anatasa muy débil, lo cual concuerda con lo obtenido por DRX. Se presenta también el patrón de difracción obtenido con la transformada de Fourier. Se tiene la imagen del nanocristal de la fase anatasa con plano cristalográfico (101) con tamaño de 0.350nm.

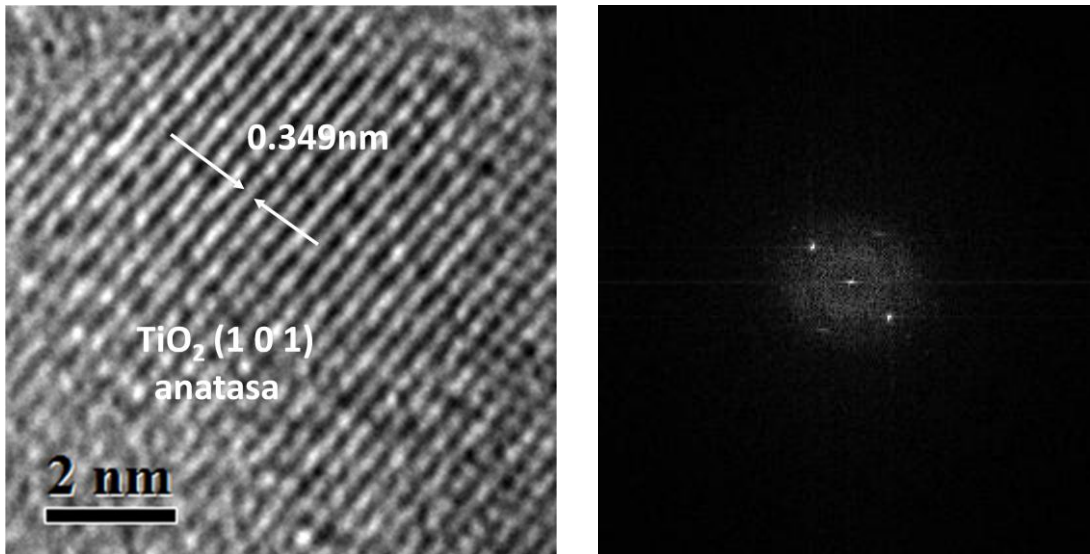


Figura 3.12 a) HRTM de TiO₂:Eu³⁺ fase anatasa (400 °C), b) Patrón de difracción respectivo.

3.1.4 BAND-GAP E_g .

La forma en que se obtuvo el valor de la brecha de energía prohibida E_g fue a través de graficar $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$, utilizando los espectros de AO y el valor del espesor de cada muestra, obteniendo el coeficiente de absorción (α), para cada una de las muestras iluminadas y así tener el E_g .

En la Figura 3.13a y Figura 3.13b se observan las gráficas de la muestra amorfa y cristalina de TiO₂, la recta tangente a la curva corta el eje X en el valor de la brecha de energía. Por lo tanto el valor de E_g para cada una es: 3.86 eV para el TiO₂ amorfa y para la cristalina es 3.98 eV.

Haciendo una comparación de los valores obtenidos para E_g de las muestras amorfa y cristalina de TiO₂, se tiene diferencia energía de 0.12 eV, lo que indica que al cristalizar la muestra amorfa, la energía de la banda aumenta, esto hace que presente un comportamiento semiconductor.

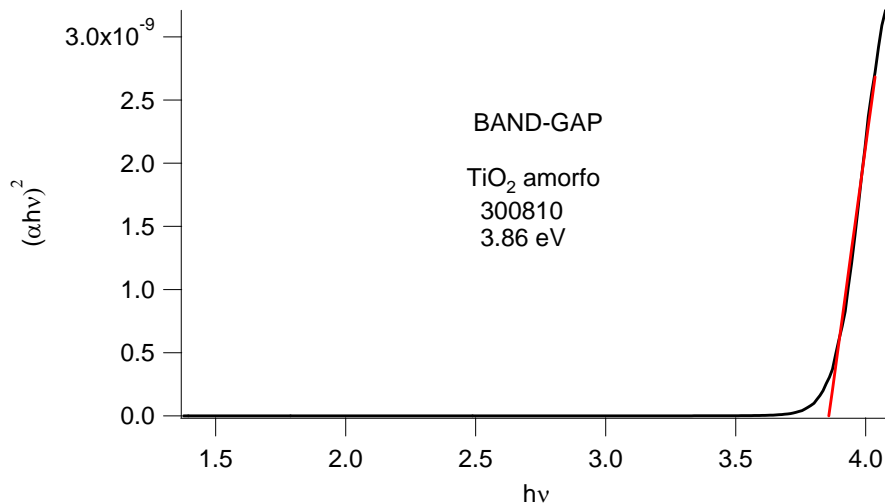


Figura 3.13a Band-gap TiO₂ amorfo, 3.86 eV.

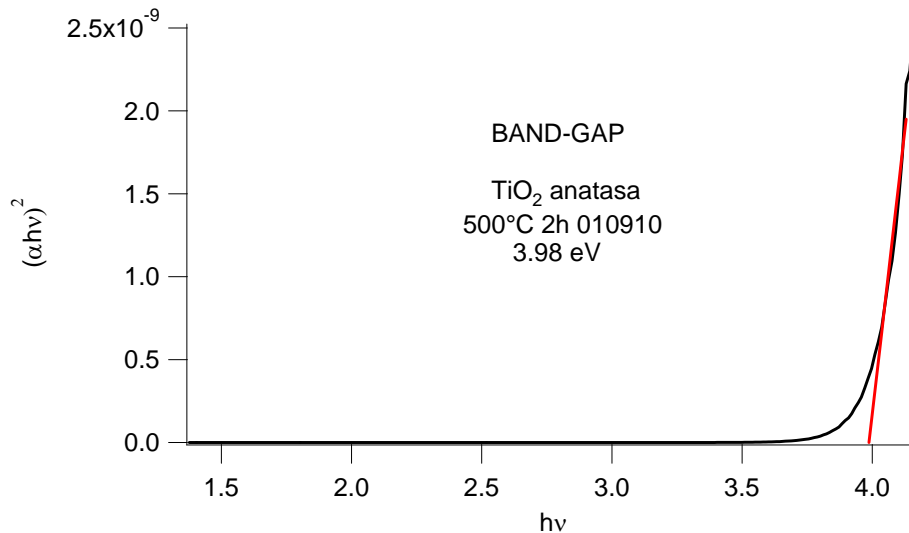


Figura 3.13b Band-gap TiO₂ anatasa (500°C), 3.98 eV.

En las muestras contaminadas con Eu^{3+} el valor de E_g obtenido fue de 3.87 eV para la muestra amorfa, 3.60 eV para la muestra semicristalina 400°C, y para la muestra cristalina (500°C) se obtuvo un E_g de 3.62 eV, (ver Figuras 3.14a, 3.14b y 3.14c). Estos valores de E_g , se puede observar que al tener la muestra amorfa contaminada con Eu^{3+} su valor es muy grande comparado con las muestras ya cristalizadas a 400°C y 500°C del orden de 0.20 eV, teniendo además una mínima diferencia entre las muestras cristalinas de 0.02 eV, esto puede deberse al tratamiento térmico recibido para cada muestra, confirmando un comportamiento semiconductor para las muestras con tratamiento térmico.

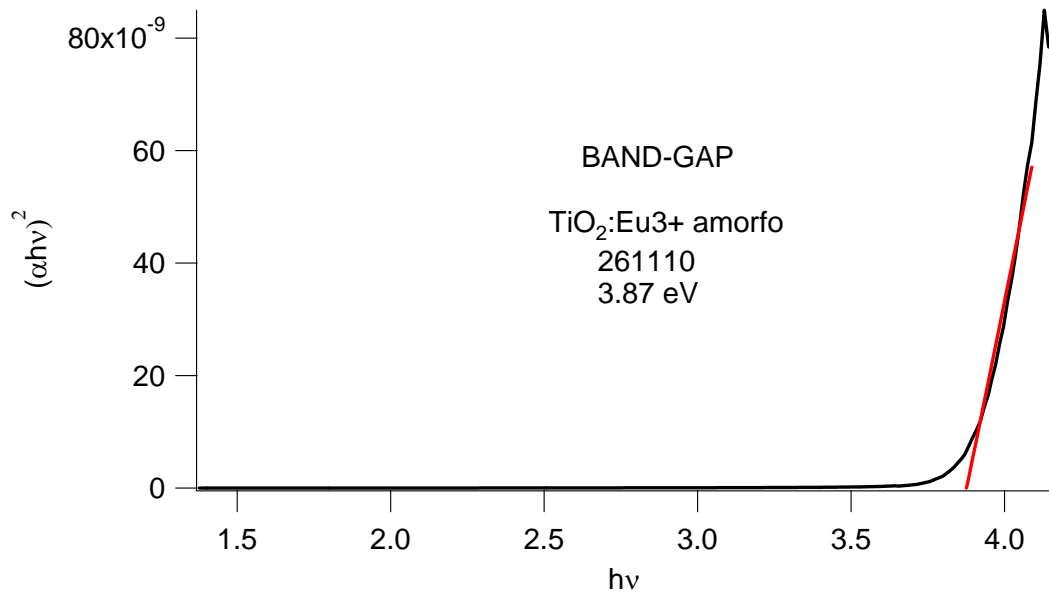


Figura 3.14a Band-gap $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ amorfo, 3.87 eV.

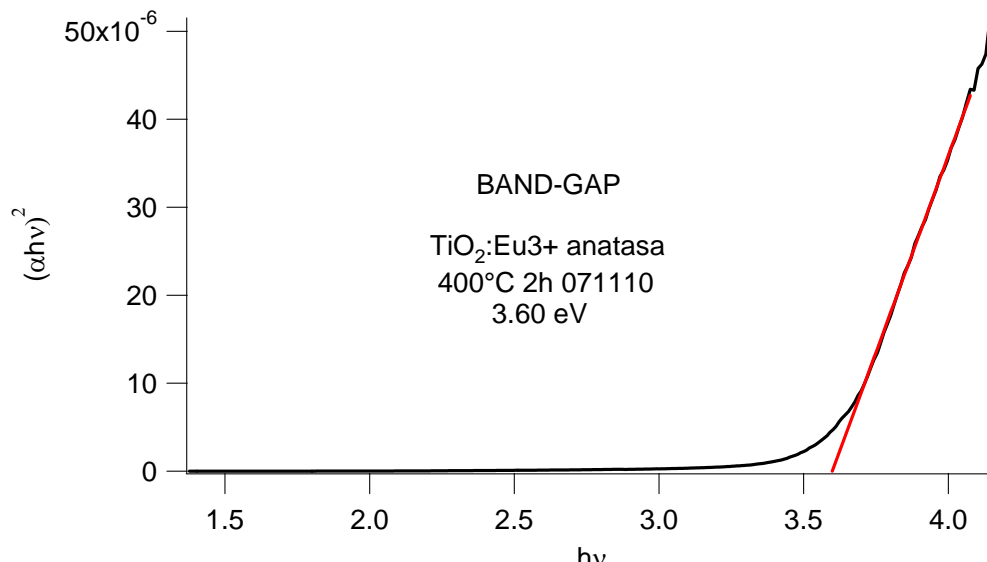


Figura 3.14b. Band-gap $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ anatasa (400 °C), 3.60 eV.

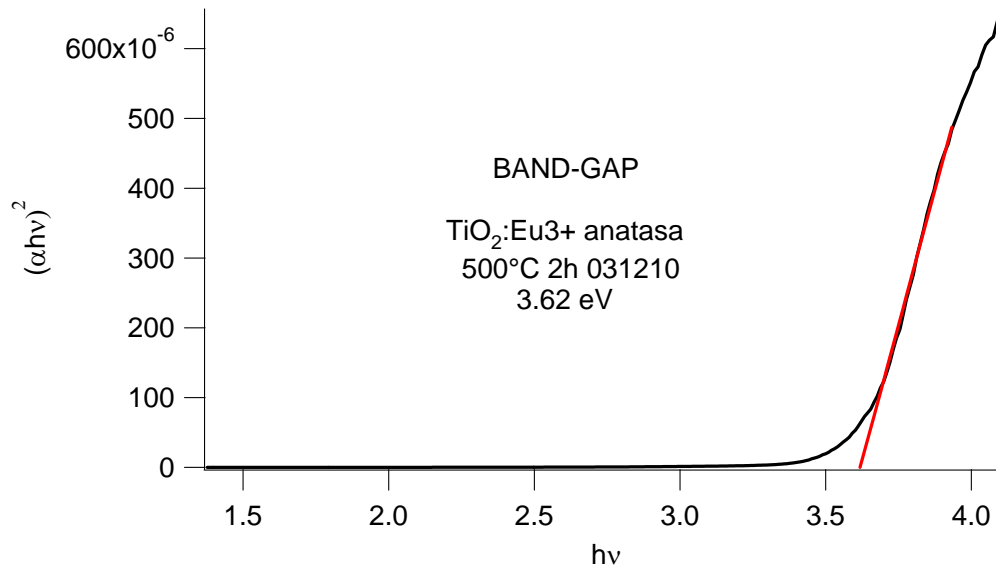


Figura 3.14c. Band-gap $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ (500 °C), 3.62 eV.

3.1.5 FOTOCONDUCTIVIDAD.

Los experimentos de fotoconductividad ^[16] se realizaron a un vacío de 10^{-5} torr, con lo cual se eliminaron residuos de humedad dentro del criostato que son causa de generación de corrientes. Además, el uso de filtros que son colocados al iluminar la muestra ayuda a eliminar los armónicos de la luz, que son generadores de corrientes piroeléctricas. Las corrientes obtenidas fueron del orden de 10^{-8} A. El voltaje aplicado a todas las muestras estuvo dentro de un intervalo de (0V-500V). Las mediciones finales se obtuvieron hasta tener un comportamiento adecuado del sistema y la reproducción de las fotocorrientes.

Los datos obtenidos de la corriente con respecto al voltaje aplicado fueron transformados a densidad de corriente y campo eléctrico usando las ecuaciones del capítulo II, teniendo así una gráfica de (J vs E) para cada una de las muestras, como se presenta a continuación.

Para las muestras TiO_2 amorfa y cristalina (500 °C) se obtuvieron las siguientes gráficas de (J vs E ver Figura 3.15), esto nos dice que al tener una muestra y hacer incidir una longitud de onda a la muestra determina por los espectros de AO y la aplicación de un campo eléctrico su comportamiento no es tan homogéneo, es decir las densidades de corriente no presentan un comportamiento tan lineal. En la muestra de TiO_2 cristalizada (ver Figura 3.15b) se observa una discrepancia en los valores de las densidades de corriente, ya que no llevan un comportamiento homogéneo como uno esperaría al tener un material con una estructura ya bien definida.

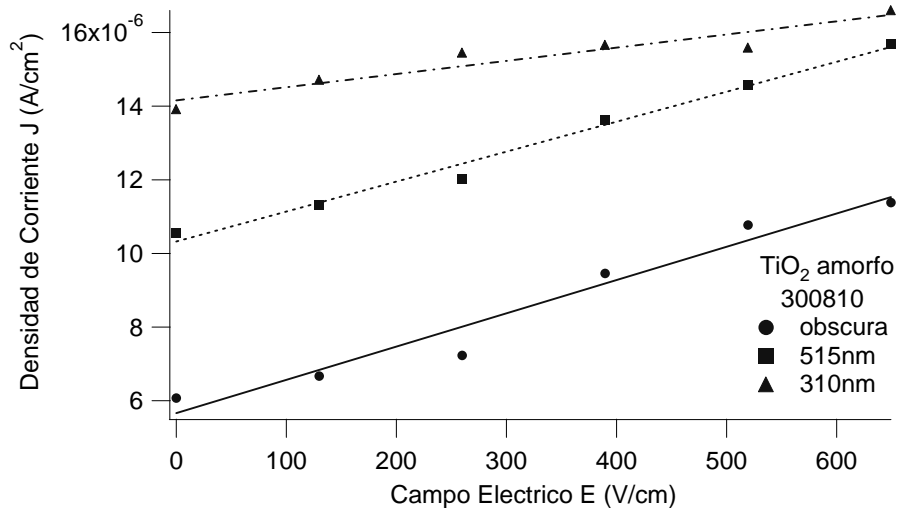


Figura 3.15a (J vs E) TiO₂ amorfa.

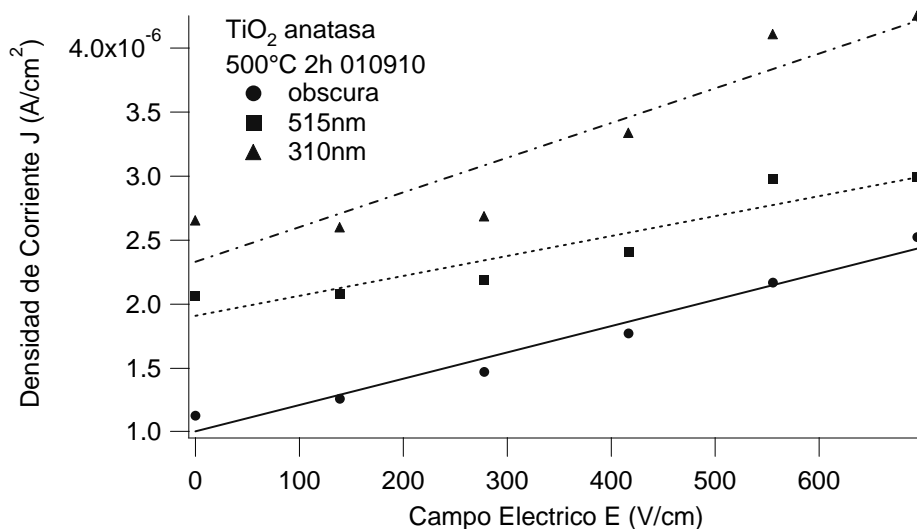


Figura 3.15b (J vs E) TiO₂ cristalina (500 °C).

Para las muestras contaminadas con Eu^{3+} amorfa, semicristalina 400 °C, y cristalina 500 °C se obtuvieron las siguientes gráficas (ver Figuras 3.16), podemos observar que hay un mejor ordenamiento en los valores de las densidades en ambas muestras contaminadas con Eu^{3+} , no hay tanta discrepancia como en la muestra de TiO_2 cristalizada, esto puede indicar que el Eu trata de ordenar a los electrones o genera trampas que hace que el material tenga un mejor comportamiento.

Además, podemos ver que el comportamiento de las densidades de corriente al darles un tratamiento de 400°C y 500°C a las muestras contaminadas con Eu^{3+} no se ajustan tanto a una línea recta, esto nos indica de nuevo que el material es un semiconductor como se observó al calcular la E_g .

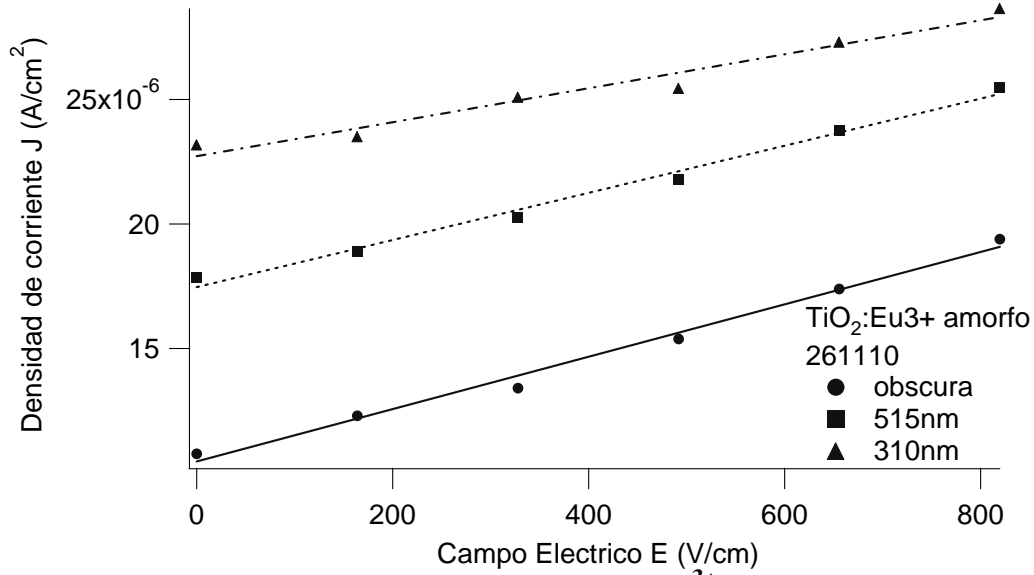


Figura 3.16a (J vs E) TiO₂:Eu³⁺ amorfa.

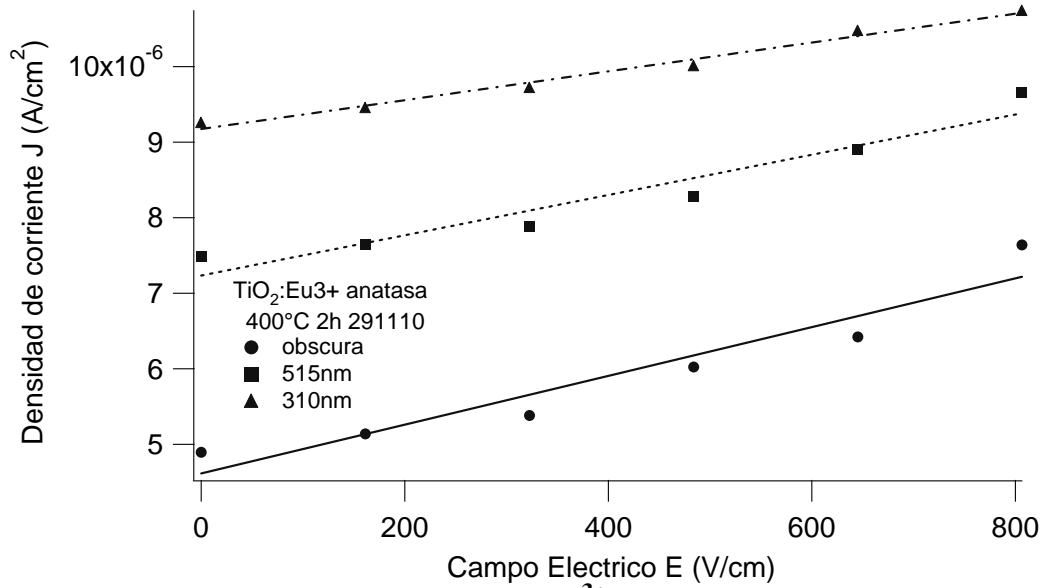


Figura 3.16b (J vs E) TiO₂:Eu³⁺ semicristalina (400 °C).

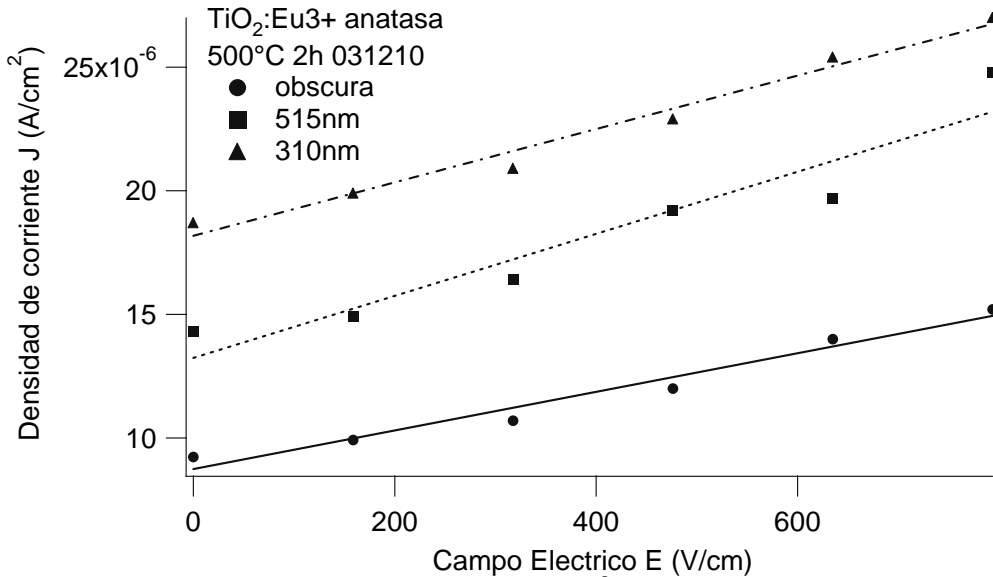


Figura 3.16c (J vs E) TiO₂:Eu³⁺ cristalina (500 °C).

Haciendo el ajuste por el método de mínimos cuadrados a todas las gráficas, obteniendo de cada una de ellas las pendientes y ordenadas al origen que están relacionadas con los parámetros fotovoltaicos y fotoconductorios (ecuaciones (1.4.7) y (1.4.8)) como se observa en la tabla 3.

Tabla 3 Parámetro Fotovoltaico y Fotoconductorio, conductividad en la oscuridad.

Muestra y conductividad en la oscuridad	Longitud de onda λ (nm)	$\phi\mu\tau$ (cm ² /V)	ϕl_0 (cm)
TiO ₂ amorfa	310	3.05E-09	3.43E-06
$\sigma_d=9.04E-09$ (Ωcm) ⁻¹	515	2.65E-08	9.88E-05
TiO ₂ (500°C)	310	4.93E-10	9.99E-07
$\sigma_d=2.06E-09$ (Ωcm) ⁻¹	515	1.97E-08	3.58E-05
TiO ₂ :Eu ³⁺ amorfa	310	2.46E-10	8.17E-07
$\sigma_d=1.05E-08$ (Ωcm) ⁻¹	515	3.50E-08	2.34E-04
TiO ₂ :Eu ³⁺ (400°C)	310	5.45E-10	1.88E-06
$\sigma_d=3.23E-09$ (Ωcm) ⁻¹	515	2.43E-08	1.13E-04
TiO ₂ :Eu ³⁺ (500 °C)	310	2.66E-08	1.34E-06

$$\sigma_d = 7.81E-09 (\Omega\text{cm})^{-1}$$

515

1.11E-08

3.17E-05

Tomando las gráficas (3.16b, 3.16c) y haciendo un ajuste no lineal de segundo orden (cuadrático), podemos observar que se ajustan perfectamente a los valores de las densidades de corriente obtenidas para los campos eléctricos aplicados, esto hace pensar que al ser un material semiconductor el modelo de fotoconductividad nos da muy poca información respecto a los parámetros fotoconductorivos de nuestro material, ya que en literatura solamente reportan datos relacionados con fotoluminiscencia y catálisis respecto a este material, por lo tanto no es posible tener una referencia que sea viable para poder decir que efectivamente el modelo de fotoconductividad no es apropiado para obtener dichos parámetros fotoconductorivos, ya que se trata de un modelo lineal.

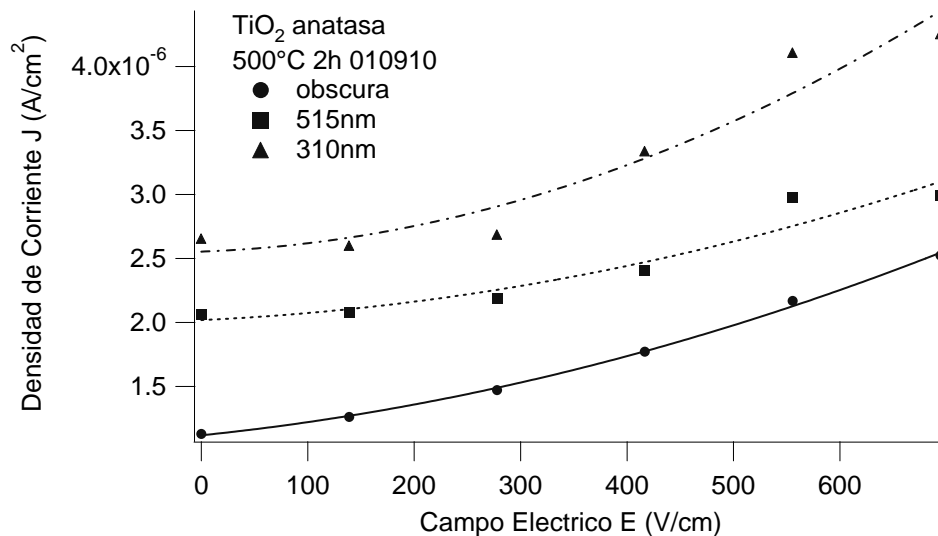


Figura 3.16d. Ajuste no lineal del TiO₂ cristalina 500 °C.

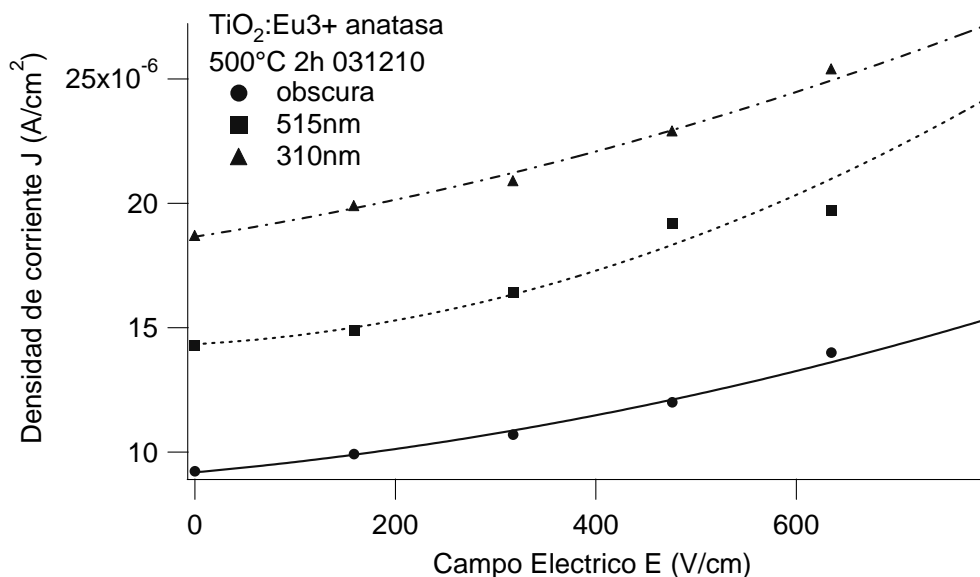


Figura 3.16e Ajuste no lineal de TiO₂:Eu³⁺ cristalina 500 °C.

En las siguientes tablas se reportan los valores obtenidos del estudio de fotoconductividad para cada una de las muestras, teniendo los valores de los parámetros fotoconductorivos $\phi\mu\tau$ y ϕI_0 , además de los coeficientes de absorción para cada longitud de onda iluminada, considerando la intensidad y la potencia para cada uno de los análisis correspondientes.

Tabla 3.1 Parámetros fotovoltaico y fotoconductorivo del TiO₂ amorfo.

		TiO ₂ amorfa			
Longitud de onda λ (nm)	I Intensidad (W/cm ⁻¹)	coeficiente de absorción α (cm ⁻¹)	Potencia W	$\phi\mu\tau$ (cm ² /V)	ϕI_0 (cm)
310	3.61E-04	13407.5829	1.94E-04	3.05E-09	3.43E-06
515	4.44E-04	207.109005	2.39E-04	2.65E-08	9.88E-05
$\sigma_d=9.04E-09$ (Ωcm) ⁻¹					

En la tabla 3.1 se ve que el valor de $\phi\mu\tau$ y ϕI_0 disminuye conforme la longitud de onda es menor, lo cual podemos decir que es mucho más conductorivo y fotovoltaico en la longitud de onda de 515nm y que en 310nm tiende a ser menos intenso, en donde se ve que la intensidad es mucho menor en 310nm que en 515nm, teniendo un mejor coeficiente de absorción en 310nm.

Tabla 3.2 Parámetros fotovoltaico y fotoconductor de TiO₂ (500°C).

		TiO ₂ (500°C)			
Longitud de onda λ (nm)	I Intensidad (W/cm ⁻¹)	coeficiente de absorción α (cm ⁻¹)	Potencia W	$\phi\mu\tau$ (cm ² /V)	ϕI_0 (cm)
310	4.66E-04	7708.44687	1.94E-04	4.9336E-10	9.985E-07
515	5.73E-04	119.073569	2.39E-04	1.97E-08	3.577E-05
$\sigma_d=2.06E-09$ (Ωcm) ⁻¹					

En la tabla 3.2 se tiene que los parámetros $\phi\mu\tau$ y ϕI_0 son menos intensos al ser iluminadas con la longitud de onda 310nm, pero se tiene que la intensidad en 515nm es más grande que en 310nm, teniendo además un coeficiente de absorción pequeño en 515nm que en 310nm.

Tabla 3.3 Parámetros fotovoltaico y fotoconductor de TiO₂:Eu³⁺ amorfo.

		TiO ₂ :Eu ³⁺ amorfa			
Longitud de onda λ (nm)	I Intensidad (W/cm ⁻¹)	coeficiente de absorción α (cm ⁻¹)	Potencia W	$\phi\mu\tau$ (cm ² /V)	ϕI_0 (cm)
310	4.63E-04	86630.8528	1.94E-04	2.46E-10	8.17E-07
515	5.77E-04	140.406569	2.39E-04	3.50E-08	2.34E-04
$\sigma_d=1.05E-08$ (Ωcm) ⁻¹					

En la tabla 3.3 se tiene que los parámetros fotoconductor $\phi\mu\tau$ y ϕI_0 disminuye conforme la longitud de onda es mucho menor, además de ser contaminada con Eu, se puede ver que el coeficiente de absorción es muy grande a comparación que el de 515nm.

Tabla 3.4 Parámetros fotovoltaico y fotoconductor de $TiO_2:Eu^{3+}$ (400 °C).

TiO ₂ :Eu ³⁺ (400°C)					
Longitud de onda λ (nm)	I Intensidad (W/cm ⁻¹)	coeficiente de absorción α (cm ⁻¹)	Potencia W	$\phi\mu\tau$ (cm ² /V)	ϕl_0 (cm)
310	4.42E-04	14863.2075	1.94E-04	5.45E-10	1.88E-06
515	5.44E-04	115.72327	2.39E-04	2.43E-08	1.13E-04
$\sigma_d=3.23E-09$ (Ωcm) ⁻¹					

Al aplicarles un tratamiento de 400°C a las muestras contaminadas con Eu³⁺ se tiene que los parámetros fotovoltaicos y fotoconductor son menores en 310nm y grandes en 515nm, dando como el mismo resultado que en los demás casos aun sin o con Eu.

Tabla 3.5 Parámetros fotovoltaico y fotoconductor de $TiO_2:Eu^{3+}$ (500 °C).

TiO ₂ :Eu ³⁺ (500 °C)					
Longitud de onda λ (nm)	I Intensidad (W/cm ⁻¹)	coeficiente de absorción α (cm ⁻¹)	Potencia W	$\phi\mu\tau$ (cm ² /V)	ϕl_0 (cm)
310	5.23E-04	58063.4006	1.94E-04	2.66E-08	1.34E-06
515	6.44E-04	1789.62536	2.39E-04	1.11E-08	3.17E-05
$\sigma_d=7.81E-09$ (Ωcm) ⁻¹					

Para la tabla 3.5 se observa una gran diferencia respecto al parámetro fotoconductor, se tiene que aumenta conforme la longitud de onda disminuye, es decir que se necesita mayor energía para generar conducción, y para el parámetro fotovoltaico se tiene que disminuye conforme la energía aumenta, a comparación de la longitud a 515nm se tiene que la conducción disminuye conforme la energía decrece y aumenta el fotovoltaico conforme la energía disminuye. Esto hace pensar que al generar una mejor estructura cristalina y hacerle incidir diferentes tipos de energía esta responde de diferentes maneras, lo cual implica que el comportamiento semiconductor de este material hace que el parámetro fotovoltaico y fotoconductor tenga un comportamiento no bien definido.

3.2 CONCLUSIONES.

1. En los patrones de DRX se puede observar que las muestras de TiO_2 (500 °C) y $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ (400 °C y 500 °C) tienen fase anatasa, siendo la muestra de 400 °C dopada con Eu^{3+} la que tiene una mayor cristalización incompleta a esta temperatura, y a 500 °C se genera la mayor estructura cristalina en TiO_2 y en $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ haciendo presente picos de estructura de Eu lo cual indica que se pudo cristalizar.

2. Respecto de las técnicas de MEB y HRTEM, la primera permitió obtener los espesores resultando del orden de nanómetros (nm) en las muestras contaminadas con Europio y micrómetros (μm) en las muestras puras. Además HRTEM nos permitió identificar también el tipo de fase que se generó en las muestras confirmando que se tiene fase anatasa muy débil en la muestra semicristalina (400 °C) y con el tratamiento a 500°C una fase anatasa bien definida y una parte de ella con Europio cristalizado.

3. Los espectros de Absorción óptica (AO) sirvieron para obtener los band-gap de las muestras determinando que la matriz contaminada con Eu^{3+} y cristalizada a 500°C tiene un band-gap de 3.62eV, a diferencia de la amorfa cuyo band-gap fue de 3.87eV, lo cual nos dice que al tener una mayor cristalización de la muestra el band-gap disminuye, teniendo un material semiconductor.

4. Los resultados de Fotoconductividad indican en general que al tener una cristalización adecuada con una fase bien definida el parámetro fotovoltaico y fotoconductor mejoran esto es a 500°C, es decir, al no tener componentes orgánicos en la muestra y ser eliminados de la matriz no hay generación adicional de portadores de carga que interrumpan la continuidad de la densidad de corriente.

5. Se tiene un comportamiento no lineal de las muestras, es decir, se hace presente el comportamiento semiconductor del TiO_2 500 °C y $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ 500 °C cristalizado Figura 3.16e y 3.16f, como lo indica el valor de E_g . A pesar de ello hay que tener presente que el modelo solo se ajusta a un comportamiento lineal.

BIBLIOGRAFÍA.

- [1] O. Carp, C. L. Huisman, A. Reller. "Photoinduced reactivity of titanium dioxide" *Progress in solid State Chemistry*, 32 (2004) 33-177.
- [2] J. A. Martínez Zúñiga tesis de maestría: "Estudio de confinamiento cuántico de PZT sobre Eu^{3+} en muestras sol-gel", UNAM, (2007).
- [3] C. Jeffrey Brinker, George W. Scherer, "Sol-Gel science", Academic Press, inc, 1990.
- [4] E. H. Hall, *American Journal of Mathematics*, vol. 2, 287, (1879).
- [5] B. Gudden, R. Pohl, *Z. Physik*, 7, 65, (1921).
- [6] C. Kittel, "Introducción a la física del estado sólido", Reverte, (1993).
- [7] H. Bube Richard, "Photoconductivity of solids", John Wiley & Sons, 1960.
- [8] P. Günter, "Photorefractive materials and their applications". *Phys. Rep.* 93, 199, (1982). Vol. 61-62.
- [9] G.J. Wilson, A.S. Matijasevich, D.R.G. Mitchell, J.C. Schulz and G.D. Will, "Modification of TiO_2 for Enhanced Surface Properties: Finite Ostwald Ripening by a Microwave Hydrothermal Process", *Langmuir* 22, (2006), 2016-2027.
- [10] Egerton, R. F., "Physical principles of electron microscopy: an introduction to TEM, MEB, and AEM", Springer, 2005.
- [11] J.R. Lalanne, "Optical spectroscopies of electronic absorption", Singapore: World Scientific, 1999.
- [12] G.G. Valle, P. Hammer, S.H. Pulcinelli, C.V. Santilli, "Transparent and conductive $\text{ZnO}:\text{Al}$ thin films prepared by sol-gel dip-coating", *Journal of European Ceramic Society*, 24, 1009-1013, 2004.
- [13] N. Ashknov, B. N. Mbenkum, C. Bundesmann, V. Riede, M. Lorenz, D. Spemann, E. M. Grundmann, G. Wagner, H. Neumann, V. Darakchieva, H. Arwin, B. Menemar, "infrared dielectric functions and phonon modes of high-quality ZnO films", *J. Appl. Phys.* 93 (1), 126-133, 2003.
- [14] G. Marci, V. Augugliaro, M. J. Lopez-Munoz, C. Martin, L. Palmisano, V. Rives et al. , "Preparation, characterization and photocatalytic activity of Polycrystalline ZnO/TiO_2 systems.2. Surface, bulk characterization, and 4-nitrophenol photodegradation in liquid-solid regimen", *J. Phys. Chem. B*, 105, 1033-1040, 2001.

[15] A. Suliman, Y. Tang, L. Xu, "Preparation of ZnO nanoparticles and nanosheets and their application to dyesensitized solar cells", Sol. Cell 91, (2007) 1658-1662.

[16] U. Diebold, "The surface science of titanium dioxide", Surf. Sc. Rep, 48, 53, 2003.

