



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

**“ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DE PELÍCULAS DELGADAS
BASADAS EN ÓXIDO DE BISMUTO”**

T E S I S
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
DOCTOR EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA
M. EN C. JUAN CARLOS MEDINA ÁLVAREZ

TUTOR

DRA. SANDRA E. RODIL POSADA
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

COTUTOR

DRA. MONSERRAT BIZARRO SORDO
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

COMITÉ TUTOR

DR. RODOLFO ZANELLA SPECIA
CENTRO DE CIENCIAS APLICADAS Y DESARROLLO TECNOLÓGICO

DR. ENRIQUE CAMPS CARVAJAL
INSTITUTO NACIONAL DE INVESTIGACIONES NUCLEARES

Ciudad Universitaria, Cd. Mx. Julio 2017.



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.

*Dedico esta tesis a la
Memoria de mis Padres*

AGRADECIMIENTOS

Agradezco infinitamente a Dios por darme la fortaleza y sabiduría para poder llegar hasta esta etapa en mi vida.

Agradezco a mis padres quienes me dieron la vida, especialmente a mi Madre por su gran fortaleza y su espíritu inquebrantable, por su amor y su ejemplo. Muchas gracias mamá, aunque hace mucho tiempo que te fuiste...tu ausencia no es absoluta porque mis logros son los tuyos también.

A Patricia, Laura, Olivia y Samuel porque sin saberlo son parte de este logro...

A mi asesora la Dra. Sandra E. Rodil Posada, me siento muy afortunado por haber sido su estudiante. Su pasión por la ciencia, su gran sentido de la responsabilidad y disciplina; además de su congruencia y profesionalismo me han llegado a inspirar de muchas maneras. Si puedo conseguir en mi vida una fracción de lo que usted ha conseguido en la suya, podré considerar mi vida un éxito.

Agradezco a la Dra. Monserrat Bizarro por su tiempo, paciencia y apoyo en la realización de este trabajo. Porque sin usted no hubiera sido posible este estudio.

Agradezco a todos y cada uno de los miembros del jurado, por su tiempo para la revisión de este trabajo, por sus recomendaciones y comentarios los cuales fueron de gran ayuda para mejorar esta tesis.

A Víctor I. García por ser un verdadero amigo en toda la extensión de la palabra.

A mis compañeros de Laboratorio Osmary, Abril, Nora Soyuki, Jonatan, y Amin, por su apoyo en este trabajo de tesis así como por compartir su conocimiento y su valioso tiempo.

A CONACYT por la beca otorgada (261829) para dedicarme de tiempo completo a los estudios de Doctorado.

Al proyecto BisNano financiado por la comunidad europea (FP7-NMP-2010-EU-MEXICO) y CONACYT bajo los acuerdos 263878 y 125141, respectivamente.

A la Red de Nanociencias y Nanotecnología (CONACYT 193883).

Al proyecto CONACYT 251279

Al proyecto Phocsleen (FP7-UE-318977).

ÍNDICE DE FIGURAS Y TABLAS	4
ABSTRACT	12
INTRODUCCIÓN	13
HIPÓTESIS	15
OBJETIVOS	16
CAPÍTULO 1. GENERALIDADES	17
1.1. MOTIVACIÓN Y JUSTIFICACIÓN	17
1.2. ¿POR QUÉ USAR ÓXIDOS SEMICONDUCTORES A BASE DE BISMUTO COMO FOTOCATALIZADORES?	18
1.3. PROBLEMÁTICA (COLORANTES COMO CONTAMINANTES).....	21
CAPITULO 2. MARCO TEÓRICO	25
2.1. SEMICONDUCTORES	25
2.1.1. Efecto de impurezas y vacancias.....	27
2.2. FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA	29
2.2.1. Parámetros fundamentales en fotocatalisis	32
2.2.1.1 Concentración inicial y naturaleza del contaminante.....	32
2.2.1.2 Cantidad y propiedades del catalizador.....	34
2.2.1.2.a Cristalinidad de la fase activa del catalizador	36
2.2.1.2.b Morfología y tamaño.....	37
2.2.1.2.c Rugosidad	37
2.2.1.2.d Espesor	38
2.2.1.3 Longitud de onda e intensidad de la luz	39
2.2.1.4 pH.....	40
2.2.1.5 Temperatura	41
2.2.1.6 Concentración de oxígeno.....	42
2.3. IMPLICACIONES DE LA GENERACIÓN DEL PAR ELECTRÓN- HUECO.....	43
2.4. FOTOCATÁLISIS Y COLORANTES	46
2.4.1. Adsorción	47
2.4.2. Fotólisis	47
2.4.3. Experimento de Fotodegradación.....	48
2.4.4. Mineralización.....	49
2.4.4.1 Medición del carbono orgánico total (COT).....	49
2.4.5. Sensibilización	51
2.5. ESTRATEGIAS PARA MEJORAR LA EFICIENCIA DEL PROCESO FOTOCATALÍTICO	51
2.5.1. Dopado de las películas δ -Bi ₂ O ₃ con otros elementos químicos	54
2.5.2. Formación de compuestos ternarios basados en bismuto.....	54
2.5.3. Formación de heterouniones entre dos semiconductores	55
CAPITULO 3. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS DELGADAS	57
3.1. MÉTODO DE PULVERIZACIÓN CATÓDICA (SPUTTERING).....	57
3.1.1 Pulverización catódica en Corriente Continua.....	59
3.1.1.1 Diodo Planar.....	59

3.1.1.2 Magnetron Sputtering.....	60
3.1.1.3 Pulverización catódica con magnetron no-balanceada.....	61
3.1.2 Pulverización catódica en Corriente Alterna (R.F.)	61
3.1.3 Pulverización catódica Reactiva.....	62
3.2. DIFRACCIÓN DE RAYOS X	63
3.3. PERFILOMETRÍA.....	64
3.4. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO.....	64
3.5. ESPECTROSCOPIA ELECTRÓNICA DE RAYOS X (XPS).....	67
3.6. OBTENCIÓN DE LAS PROPIEDADES OPTICAS DE LAS PELICULAS DELGADAS.....	68
3.6.1 Espectrofotometría UV-Vis.....	70
3.6.2 Elipsometría Espectroscópica	74
3.7. FOTOLUMINISCENCIA DE LAS PELÍCULAS	80
3.8. MÉTODO DE MOTT-SCHOTTKY	82
3.9 DETERMINACIÓN DE RADICALES 'OH	87
CAPÍTULO 4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	89
4.1. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS	89
4.1.1 Preparación de Sustratos	89
4.1.2 Depósito de las películas delgadas	89
4.1.3 Caracterización Fisicoquímica	94
4.2. EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA.....	94
4.2.1 Decoloración Fotocatalítica de Índigo carmín	94
CAPÍTULO 5. RESULTADOS.....	99
5.1. CARACTERIZACIÓN DEL SISTEMA FOTOCATALÍTICO	99
5.1.1. Molécula orgánica a degradar	99
5.1.2. Cantidad de fotocatalizador.....	100
5.1.3. Cantidad de colorante IC.....	101
5.1.4. Efecto del pH.....	102
5.1.5. Agitación	103
5.2. PELÍCULAS DE δ -Bi ₂ O ₃	103
5.3. PELÍCULAS DE α -Bi ₂ O ₃ y β -Bi ₂ O ₃	106
5.3.1. Caracterización estructural	107
5.3.2. Obtención de las Propiedades Ópticas	108
5.3.3. Evaluación fotocatalítica de las películas delgadas.....	111
5.4. DOPAJE DE LAS PELÍCULAS DE δ -Bi ₂ O ₃	115
5.4.1. Dopado con Nitrógeno	115
5.4.1.1 Caracterización Estructural	115
5.4.1.2 Propiedades Ópticas	117
5.4.1.3 Actividad Fotocatalítica	119
5.4.2. Dopado con Tantalio y Tungsteno	122
5.4.2.1 Caracterización estructural.....	122
5.4.2.1.a Dopado con Ta	122
5.4.2.1.b Dopado con W.....	124
5.4.2.2 Propiedades ópticas de las películas dopadas con Ta y W.....	125
5.4.2.3 Actividad fotocatalítica de las películas dopadas con Ta y W.....	128
5.5. COMPUESTOS TERNARIOS A BASE DE BISMUTO.....	132

5.5.1. Caracterización fisicoquímica	132
5.5.1.1 Tungstato de Bismuto (Bi_2WO_6)	132
5.5.1.2 Cuprato de Bismuto (Bi_2CuO_4)	135
5.5.1.3 Niobato de Bismuto ($\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$).....	137
5.5.2. Propiedades Ópticas	139
5.5.3. Evaluación fotocatalítica de los compuestos ternarios.....	142
5.6. COMPUESTOS HÍBRIDOS	147
5.6.1. Películas de $\text{ZnO} + \text{Bi}_2\text{O}_3$	147
5.6.1.1 Caracterización estructural	147
5.6.1.2 Propiedades Ópticas.....	149
5.6.1.3 Evaluación fotocatalítica	149
5.6.2. Películas de $\text{TiO}_2 + \text{Bi}_2\text{O}_3$	153
5.6.2.1 Caracterización estructural	153
5.6.2.2 Propiedades ópticas	154
5.6.2.3 Evaluación Fotocatalítica.....	155
5.6.3. Películas de $\text{WO}_3 + \text{Bi}_2\text{O}_3$	159
5.6.3.1 Caracterización estructural	159
5.6.3.2 Propiedades Ópticas.....	160
5.6.3.3 Evaluación Fotocatalítica.....	161
5.6.4. Películas de $\text{BiVO}_4 + \text{Bi}_2\text{O}_3$	164
5.6.4.1 Caracterización estructural	164
5.6.4.2 Propiedades Ópticas.....	165
5.6.4.3 Evaluación fotocatalítica	166
CAPÍTULO 6. DISCUSIÓN DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES..	169
6.1. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	169
6.2. CONCLUSIONES.....	178
REFERENCIAS	180

ÍNDICE DE FIGURAS Y TABLAS

Tabla 1.1. Recopilación de los trabajos más recientes en donde se usan materiales a base de bismuto como fotocatalizadores.	20
Figura.1.2. Estructura Química del Índigo Carmín.....	22
Figura.1.3 Degradación de índigo carmín.	23
Figura.1.4 Mecanismo de reacción para la degradación de IC usando luz UV.	24
Figura 2.1. Niveles electrónicos producto del enlace entre átomos idénticos. a) orbitales moleculares producto del solapamiento de dos átomos, cada uno con un único orbital atómico, b) cadenas de 4, 6 y n átomos, c) densidad de estados de energía para una cadena infinita de átomos [78].....	26
Figura 2.2. Diagrama de bandas y distribución de electrones a 0 K, a) para un metal, b) para un semiconductor. Diagrama simplificado de la estructura de bandas y la distribución de electrones para un semiconductor intrínseco, c) a 0 K, d) a $T \gg 0$ K [78].	27
Figura 2.3. Posición del nivel de Fermi y densidad de estados ocupados para semiconductores intrínseco, tipo n y tipo p [78].....	28
Figura 2.4. Diagrama que muestra la generación de especies oxidantes en un proceso fotocatalítico.	30
Tabla 2.1. Recopilación de la relación de la cantidad de catalizador con los gramos de contaminante a degradar en la evaluación fotocatalítica de materiales semiconductores en polvo y en película delgada.	35
Figura 2.5. Distribución de la luz a) películas planas b) películas rugosas.....	38
Figura 2.6. Recolección de carga a) películas planas b) películas nanoestructuradas. ..	39
Figura 2.7. Efecto de la intensidad de la radiación en la velocidad de la reacción.....	40
Figura 2.8. Interacción del IC con la superficie de un fotocatalizador en a) sitios ácidos b) sitios anfotéricos, c) sitios básicos [106].....	41
Figura 2.9. Procesos ocurridos en la interfaz semiconductor-solución [137].....	44
Figura 2.10. Posición relativa entre las bandas del semiconductor y los potenciales redox de la especie donadora (D) y aceptora (A).....	44
Figura 3.1. Sistema de pulverización catódica.	58
Figura 3.2. Clasificación de tipos de pulverización catódica.....	59
Figura 3.3. Sistema de Pulverización catódica Diodo planar.....	59
Figura 3.4. Sistema de pulverización catódica con magnetrón.	60
Figura 3.5. Comparación entre a) magnetrón convencional y b) magnetrón no balanceado.....	61
Figura 3.6. Sputtering en corriente alterna.	62
Figura 3.7 Esquema de la difracción de rayos X.	63
Figura 3.8. Diagrama de la interacción del haz de electrones.....	65

Figura 3.9. Onda electromagnética a través de un medio transparente y uno absorbente.	69
Figura 3.10. Absorción de un haz de luz.	69
Figura 3.11. Procesos causantes de la interacción luz con la materia.	70
Figura 3.12. Esquema que muestra como las transiciones electrónicas nos dan un espectro de absorción característico.	72
Figura 3.13. Esquema que muestra la obtención de a) brecha directa b) brecha indirecta.	73
Figura 3.14. Esquema de un elipsómetro de fase modulada (P=polarizador, M=modulador, A=analizador).	74
Figura 3.15. Esquema de una película delgada depositada sobre un sustrato y su interacción con la luz.	76
Figura 3.16. Representación de una celda electroquímica.....	83
Figura 3.17. a) Diagrama de un semiconductor tipo n, mostrando su BV, BC, nivel de fermi (E_F), energía de brecha prohibida (E_G), y los estados redox en solución (Ox y Red), con su correspondiente nivel de fermi ($E_{F(\text{redox})}$) y la energía de reorganización del solvente (λ). b) Equilibrio electrónico entre el semiconductor y la pareja redox en solución. c) Estado en el cual el semiconductor está en su potencial de banda plana [204].	84
Figura 3.18. a) Representación de las dobles capas formadas en la interfaz entre un semiconductor y un electrolito. b) con su correspondiente carga, c) circuito equivalente para la interfaz asumiendo que C_G puede ser despreciada [205].....	85
Figura 3.19. Reacción de la molécula cumarina (poca fluorescencia) con los radicales hidroxilo para formar la molécula 7-Hidroxycumarina (fluorescencia marcada en 454 nm).	88
Figura 4.1. Esquema que muestra la obtención de las películas fase alfa y beta de óxido de bismuto.....	90
Figura 4.2. Esquema que muestra la obtención de las películas fase de óxido de bismuto dopadas con N, Ta y W.....	91
Figura 4.3. Esquema que muestra las condiciones de la síntesis de las películas de óxidos ternarios de bismuto.....	93
Figura 4.4. Representación esquemática del material híbrido, donde (a) película de ZnO (b) puntos de $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (c) Material híbrido ZnO:Bi ₂ O ₃	93
Figura 4.5. Variación del espectro típico de absorbancia de una solución de índigo carmín (pH=3.5), medido cada 30 minutos.	95
Figura 4.6. Representación esquemática del reactor fotocatalítico, donde (A) es la lámpara UV o blanca, (B) son los viales de vidrio, (C) son las películas de catalizador, (D) es la solución de índigo carmín, (E) es la carcasa y (F) es la parrilla magnética de agitación.	96
Figura 4.7. Espectros de la lámpara UV y blanca utilizadas.....	97
Figura 5.1 a) Espectro de absorbancia del IC, b) Curva de calibración.....	100

Figura 5.2 Experimento realizado con 1 y 2 películas de Bi_2O_3 para optimizar la cantidad de fotocatalizador.	101
Figura 5.3 a) Punto de carga cero (pzc), b) Fotodecoloración de la solución de IC en función del pH, para las películas de $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$	102
Figura 5.4 Efecto de la velocidad de agitación en la rapidez de la fotodecoloración del IC a) ajuste a una cinética de pseudo primer orden, b) constante de velocidad de reacción en función de la velocidad de agitación.....	103
Figura 5.5 Espectro de fotoluminiscencia de una solución de cumarina después de una reacción fotocatalítica con Titania P25 y con películas de $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$	104
Figura 5.6 a) Gráficas de Mott Schottky para películas de $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ que muestra el valor del flat-band b) Posición de las BV y BC, respecto al potencial de radicales hidroxilo y superóxido, de películas de $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$	105
Figura 5.7 Efecto de agregar un agente aceptor de huecos, como lo es el isopropanol, en la reacción fotocatalítica.	106
Figura 5.8 Patrones de difracción de rayos X a) $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ b) $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$	107
Figura 5.9 Morfología de las películas delgadas a) $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ b) $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$	107
Figura 5.10 Espectro de transmitancia de películas delgadas $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ y $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$	108
Tabla 5.1. Espesor y brecha prohibida directa e indirecta de películas delgadas $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ y $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, obtenidas a partir de la transmitancia.	109
Tabla 5.2. Propiedades ópticas, obtenidas por elipsometría, de las películas de óxido de bismuto con fases diferentes.	109
Figura 5.11. Gráficas obtenidas con elipsometría: a) Ajuste de las funciones I_s e I_c , b) Coeficiente de absorción películas $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ y $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, c) índice de refracción y coeficiente de extinción para $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, d) índice de refracción y coeficiente de extinción para $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$	110
Figura 5.12 Efecto del pH en la decoloración del IC a) Decoloración en función del pH para $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, b) pzc para $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, c) Decoloración en función del pH para $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, d) pzc para $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$	111
Figura 5.13 Fotodecoloración del IC para $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ a) Luz UV, b) Luz blanca.	112
Figura 5.14 Espectros de fotoluminiscencia para las películas $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ y $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$	113
Figura 5.15 Identificación de radicales $\cdot\text{OH}$ para $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ y $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$	114
Tabla 5.3. Mineralización de IC para $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ y $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ después de 8h.	114
Figura 5.16 Adsorción de IC en $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ y $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ antes y después de la reacción fotocatalítica.	115
Figura 5.17. a) Patrones de difracción de rayos X de las muestras obtenidas variando los flujos de nitrógeno dentro de la cámara de depósito, b) Espectros XPS de baja resolución para las muestras sintetizadas con diferentes flujos de nitrógeno.	116

Figura 5.18. Imágenes SEM de las películas sintetizadas con diferentes flujos de nitrógenos a) $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{N}_2$, b) $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{N}_6$, c) $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{N}_{10}$, d) $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{N}_{20}$	117
Figura 5.19. Espectro de transmitancia de las muestras obtenidas variando los flujos de nitrógeno dentro de la cámara de depósito.	118
Tabla 5.4. Brecha prohibida y espesores de las muestras obtenidas variando los flujos de nitrógeno dentro de la cámara de depósito.	118
Figura 5.20 Espectros de fotoluminiscencia para las películas $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{N}_2$, $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{N}_6$, $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{N}_{10}$, $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{N}_{20}$	119
Tabla 5.5. Porcentaje de decoloración, de la solución de IC, alcanzado por las películas para diferentes valores de pH.	119
Tabla 5.6. Valores del pzc para cada una de las películas sintetizadas con diferentes flujos de nitrógeno.	120
Figura 5.21. Gráficas que muestran la capacidad para decolorar la solución de IC por parte de las películas sintetizadas con diferentes flujos de nitrógeno, a) Iluminando con luz UV, b) Iluminando con luz blanca.	120
Tabla 5.7. Valores de la constante de velocidad de reacción para las películas sintetizadas con diferentes flujos de nitrógeno, iluminando con luz UV y blanca.	121
Figura 5.22. Ajuste de los datos de decoloración, para las películas con diferente flujo de N, ajustados a una línea recta de donde se obtiene la Kapp a) luz UV, b) luz blanca. .	121
Figura 5.23. Identificación de los radicales $\cdot\text{OH}$ para las películas sintetizadas con diferentes flujos de nitrógeno.	122
Figura 5.24. a) Patrón de difracción de rayos X de las muestras dopadas con Ta, b) imagen SEM que muestra la morfología de nanogranos de las películas, c) espectro EDS que nos indica el contenido de Ta en las películas de Bi_2O_3	123
Figura 5.25. a) Patrón de difracción de rayos X de las muestras dopadas con W, b) imagen SEM que muestra la morfología de nanogranos de las películas, c) espectro EDS que nos indica el contenido de W en las películas de Bi_2O_3	124
Figura 5.26. Espectro de transmitancia de las muestras dopadas con Ta y W.....	125
Tabla 5.8. Brecha prohibida y espesores de las muestras dopadas con Ta y W.	125
Figura 5.27. Gráficas obtenidas con elipsometría: a) Ajuste de las funciones I_s e I_c , b) coeficiente de absorción películas $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{Ta}$ y $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{W}$, c) índice de refracción y coeficiente de extinción para $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{Ta}$, d) índice de refracción y coeficiente de extinción para $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{W}$	126
Tabla 5.9. Propiedades ópticas, obtenidas por elipsometría, de las películas $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{Ta}$ y $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{W}$	127
Figura 5.28 Espectros de fotoluminiscencia para las películas de $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{Ta}$ y $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{W}$	127
Figura 5.29 Efecto del pH en la decoloración del IC a) Decoloración en función del pH para $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{Ta}$, b)pzc para $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{Ta}$, c)Decoloración en función del pH para $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{W}$, d)pzc para $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{W}$	128

Figura 5.30 Decoloración del IC usando diferentes iluminaciones para $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{Ta}$ y $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{W}$ a) Luz UV, b) Luz Blanca.....	129
Tabla 5.10. Valores de la constante aparente de velocidad de reacción para las películas $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{Ta}$ y $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{W}$, iluminando con luz UV.	130
Figura 5.31 Ajuste de los datos de decoloración, con el modelo de Langmuir-Hinshelwood para obtener las K_{app} de las películas, para Luz UV.....	130
Figura 5.32 Identificación de la producción de radicales $\bullet\text{OH}$ para las películas de óxido de bismuto dopadas con Ta y W.	131
Figura 5.33. a) Patrón de difracción de rayos X de las muestras Bi_2WO_6 , b) imagen SEM que muestra la morfología de nanogranos de las películas Bi_2WO_6 , c) espectro EDS que nos indica el contenido de los elementos químicos en las películas de Bi_2WO_6	133
Figura 5.35. a) Patrón de difracción de rayos X de las muestras Bi_2CuO_4 , b) imagen SEM que muestra la morfología de las películas Bi_2CuO_4 , c) espectro EDS que nos indica el contenido de los elementos químicos en las películas de Bi_2CuO_4	135
Figura 5.36. Espectros XPS de las películas de Bi_2CuO_4 a) Bi 4f; b) O 1s, c) Cu 2p. ...	136
Figura 5.37. a) Patrón de difracción de rayos X de las muestras $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$, b) imagen SEM que muestra la morfología de nanogranos de las películas $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$, c) espectro EDS que nos indica el contenido de los elementos químicos en las películas de $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$	137
Figura 5.38. Espectros XPS de las películas de $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$ a) Bi 4f; b) Nb 3d, c) O 1s.	138
Figura 5.39 Espectro de transmitancia de las películas de compuestos ternarios de bismuto.....	139
Tabla 5.11. Brecha prohibida y espesores de las muestras de compuestos ternarios de bismuto.....	139
Figura 5.40. Gráficas obtenidas con elipsometría: a) Ajuste de las funciones I_s e I_c , b) coeficiente de absorción, c) n y k para Bi_2WO_6 , d) n y k para Bi_2CuO_4 y e) n y k para $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$	140
Tabla 5.12. Propiedades ópticas, obtenidas por elipsometría, de las películas Bi_2WO_6 , Bi_2CuO_4 y $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$	141
Figura 5.41 Espectros de fotoluminiscencia para las películas de $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, Bi_2WO_6 , Bi_2CuO_4 y $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$	142
Figura 5.42. Efecto del pH en la decoloración del IC a) decoloración en función del pH para Bi_2WO_6 , b) pzc para Bi_2WO_6 , c) decoloración en función del pH para Bi_2CuO_4 , d) pzc para Bi_2CuO_4 , e) decoloración en función del pH para $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$, d) pzc para $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$	143
Figura 5.44 Determinación de la producción de radicales $\bullet\text{OH}$ para las películas de Bi_2WO_6 , Bi_2CuO_4 y $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$	145
Figura 5.45 a) Gráficas de Mott-Schottky para películas de Bi_2CuO_4 que muestra el valor del flat-band, b) Posición de las BV y BC, respecto al potencial de radicales hidroxilo y superóxido, de películas de Bi_2CuO_4 c) Gráficas de Mott-Schottky para películas de $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$ que muestra el valor del flat-band d) Posición de las BV y BC, respecto al potencial de radicales hidroxilo y superóxido, de películas de $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$	146

Figura 5.46 a) Esquema del diseño del material híbrido entre ZnO y Bi ₂ O ₃ b) Patrón de difracción de rayos X de las muestras ZnO, c) imagen SEM que muestra la morfología de nanohojuelas de las películas ZnO, d) Patrón de difracción de rayos X de los puntos de Bi ₂ O ₃ , e) imagen SEM que muestra la morfología de nanogranos de los puntos de Bi ₂ O ₃	148
Figura 5.47 Espectro de transmitancia de las películas de ZnO, Bi ₂ O ₃ y ZnO+Bi ₂ O ₃ . .	149
Tabla 5.13. Brechas prohibidas de las películas de ZnO, y δ-Bi ₂ O ₃	149
Figura 5.48 Decoloración del IC usando diferentes iluminaciones para las películas de ZnO+Bi ₂ O ₃ a) Luz UV b) Luz Blanca.	150
Figura 5.49 Espectros de absorbancia de la degradación del IC en función del tiempo con diferentes iluminaciones a) Luz UV, espectro completo b) Luz UV, sección de 190-230 nm, .c) Luz blanca, espectro completo, d) Luz blanca, sección de 190-240 nm. ...	151
Tabla 5.14. Constantes de velocidad de reacción para las películas de ZnO y ZnO+Bi ₂ O ₃	151
Figura 5.50 Mineralización del IC alcanzada con las películas de ZnO y ZnO+Bi ₂ O ₃ , irradiadas con luz UV y luz blanca.....	152
Figura 5.51 Producción de radicales hidroxilo [•] OH de las películas de ZnO y ZnO+Bi ₂ O ₃ , irradiadas con a) luz UV y b) luz blanca.	153
Figura 5.52 a) Esquema del diseño del material híbrido entre TiO ₂ y Bi ₂ O ₃ b) Patrón de difracción de rayos X de las muestras TiO ₂ , c) imagen SEM que muestra la morfología de las películas TiO ₂	154
Figura 5.53 Espectro de transmitancia de las películas de TiO ₂ y TiO ₂ +Bi ₂ O ₃	155
Tabla 5.15. Brechas prohibidas de las películas de TiO ₂ y Bi ₂ O ₃	155
Figura 5.54 a) Desempeño de la decoloración de IC para las películas de TiO ₂ en función del pH. b) pzc para las películas TiO ₂	156
Figura 5.55 a) Decoloración del IC usando diferentes iluminaciones para las películas de TiO ₂ +Bi ₂ O ₃ a) Luz UV b) Luz Blanca.	157
Tabla 5.16. Constantes de velocidad de reacción para las películas de puntos de Bi ₂ O ₃ , TiO ₂ y TiO ₂ +Bi ₂ O ₃	157
Figura 5.56 Mineralización del IC alcanzada con las películas de TiO ₂ y TiO ₂ +Bi ₂ O ₃ , irradiadas con luz UV y luz blanca.....	158
Figura 5.57 Identificación de radicales hidroxilo [•] OH de las películas de TiO ₂ y TiO ₂ +Bi ₂ O ₃ , irradiadas con a) luz UV y b) luz blanca.	159
Figura 5.58 a) Esquema del diseño del material híbrido entre WO ₃ y Bi ₂ O ₃ b) Patrón de difracción de rayos X de las muestras WO ₃ , c) imagen SEM que muestra la morfología cavernosa de las películas WO ₃	160
Figura 5.59 Espectro de transmitancia de las películas de WO ₃ y WO ₃ +Bi ₂ O ₃	161
Tabla 5.17. Brechas prohibidas de las películas de WO ₃	161
Figura 5.60 a) Desempeño de la decoloración de IC para las películas de WO ₃ en función del pH. b) pzc para las películas WO ₃	162

Figura 5.61 a) Decoloración del IC usando diferentes iluminaciones para las películas de WO_3 , puntos de Bi_2O_3 y $\text{WO}_3+\text{Bi}_2\text{O}_3$ a) Luz UV b) Luz Blanca.....	162
Tabla 5.18. Constantes de velocidad de reacción para las películas de WO_3 y $\text{WO}_3+\text{Bi}_2\text{O}_3$	163
Figura 5.62 Producción de radicales hidroxilo $\bullet\text{OH}$ de las películas de WO_3 y $\text{WO}_3+\text{Bi}_2\text{O}_3$, irradiadas con luz UV.	163
Figura 5.63 a) Esquema del diseño del material híbrido entre BiVO_4 y Bi_2O_3 b) Patrón de difracción de rayos X de las muestras BiVO_4 , c) imagen SEM que muestra la morfología de nanogranos de las películas BiVO_4	164
Figura 5.64 Espectro de transmitancia de las películas de BiVO_4 y $\text{BiVO}_4+\text{Bi}_2\text{O}_3$	165
Tabla 5.19. Brecha prohibida de las películas de BiVO_4 y Bi_2O_3	165
Figura 5.65 a) Desempeño de la decoloración de IC para las películas de BiVO_4 en función del pH. b) pzc para las películas BiVO_4	166
Figura 5.66 a) Decoloración del IC usando diferentes iluminaciones para las películas de BiVO_4 , puntos de Bi_2O_3 y $\text{BiVO}_4+\text{Bi}_2\text{O}_3$ a) Luz UV b) Luz Blanca.....	167
Tabla 5.20. Constantes de velocidad de reacción para las películas de BiVO_4 y $\text{BiVO}_4+\text{Bi}_2\text{O}_3$	167
Figura 5.67 Identificación de radicales hidroxilo $\bullet\text{OH}$ de las películas de BiVO_4 y $\text{BiVO}_4+\text{Bi}_2\text{O}_3$, irradiadas con luz UV.	168
Figura 6.1 a) Posición de las BV y BC para el Bi_2O_3 y el ZnO , b) Mecanismo de fotogeneración de portadores de carga usando luz UV, c) Mecanismo de fotogeneración de portadores de carga usando luz Blanca.	173

RESUMEN

En este trabajo de tesis se estudiaron distintas formas de modificar las propiedades electrónicas de películas delgadas de óxido de bismuto (Bi_2O_3) para mejorar su actividad fotocatalítica, tales como: dopaje con otros elementos químicos (Nitrógeno, Tantalio y Tungsteno), formación de compuestos ternarios y hasta el diseño de materiales fotocatalizadores híbridos. La síntesis de todas estas películas fue hecha mediante la técnica de pulverización catódica (magnetron sputtering), bajo diferentes condiciones de depósito. Las técnicas utilizadas para la caracterización de las películas delgadas fueron: difracción de rayos X, perfilometría, microscopia electrónica de barrido (SEM), elipsometría espectroscópica y espectrofotometría UV-Vis. Los resultados mostraron que fue posible obtener películas de óxido de bismuto fase alfa, beta y delta, así como compuestos ternarios de bismuto (tungstato, niobato y cuprato); también se logró la obtención de 4 diferentes materiales híbridos en película delgada, tomando como base al óxido de bismuto ($\text{ZnO}+\text{Bi}_2\text{O}_3$, $\text{TiO}_2+\text{Bi}_2\text{O}_3$, $\text{WO}_3+\text{Bi}_2\text{O}_3$ y $\text{BiVO}_4+\text{Bi}_2\text{O}_3$). La actividad fotocatalítica para cada una de los diferentes materiales a base de bismuto se evaluó observando la decoloración del colorante índigo carmín (IC, $\text{C}_{16}\text{H}_8\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8\text{S}_2$) bajo diferentes tipos de luz (ultravioleta y blanca). La actividad fotocatalítica se midió en función del tiempo de irradiación, tipo de luz y pH de la solución. La decoloración del colorante y la cinética de la reacción fueron estimadas usando la variación de la banda de absorción correspondiente, situada en 610 nm. Usando luz UV, los resultados arrojaron que el fenómeno de fotocatalisis solo fue activado en un medio ácido, para los otros pH's la actividad fue baja o insignificante a excepción del material híbrido $\text{ZnO}+\text{Bi}_2\text{O}_3$ el cual presentó actividad en un medio neutro. Por otra parte, se encontró que las películas con fase delta de óxido de bismuto presentaron siempre un mejor desempeño para la decoloración fotocatalítica de la solución de IC en comparación con otras fases cristalinas de Bi_2O_3 (α y β), con las películas dopadas y con los compuestos ternarios de bismuto; pero siempre sin alcanzar la mineralización de la molécula orgánica de IC. Sin embargo, los resultados obtenidos por los materiales híbridos ($\text{ZnO}+\text{Bi}_2\text{O}_3$ y $\text{TiO}_2+\text{Bi}_2\text{O}_3$) fueron bastante interesantes ya que muestran una ligera mejora en la actividad fotocatalítica, cuando se utiliza iluminación UV, con respecto a las películas puras de ZnO y TiO_2 prístinas. Además el resultado es aún más alentador cuando se utiliza luz blanca ya que se mejoró la absorción de la luz en el visible debido a la presencia de un efecto sinérgico entre los óxidos semiconductores que componen a cada una de las películas híbridas, llegando incluso a duplicar los porcentajes de mineralización de la molécula de IC obtenidos por las películas puras de ZnO y TiO_2 . Estos resultados sugieren que las películas de Bi_2O_3 cuentan con una capacidad importante para remover el color en soluciones de distintos colorantes industriales pero no para mineralizar sus moléculas; a su vez se presenta una nueva forma de mejorar la absorción de la luz en el visible por parte de fotocatalizadores con

brecha prohibida amplia, abriendo una puerta para el diseño de nuevos materiales fotocatalíticos.

ABSTRACT

In this thesis, different methods to modify the electronic properties of bismuth oxide (Bi_2O_3) thin films were evaluated in order to enhance their photocatalytic activity, such as: doping with other chemical elements (Nitrogen, Tantalum and Tungsten), formation of ternary oxides and hybrid photocatalyst materials synthesis. All of these films were produced using magnetron sputtering technique under different deposition conditions. The films were characterized by X-ray diffraction, profilometry, scanning electron microscopy (SEM), spectroscopic ellipsometry and spectrophotometry UV-Vis. The results showed that it was possible to synthesize either alpha, beta and delta bismuth oxide phases or bismuth-based ternary oxides (tungstate, niobate and cuprate). Additionally, four different hybrid bismuth-based materials were obtained ($\text{ZnO}+\text{Bi}_2\text{O}_3$, $\text{TiO}_2+\text{Bi}_2\text{O}_3$, $\text{WO}_3+\text{Bi}_2\text{O}_3$ y $\text{BiVO}_4+\text{Bi}_2\text{O}_3$). The photocatalytic activity for each of the different bismuth-based materials in thin films was evaluated following the degradation of the indigo carmine dye (IC, $\text{C}_{16}\text{H}_8\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8\text{S}_2$) under two different types of light (ultraviolet and white). The photocatalytic activity was measured as function of the irradiation time, type of light and pH of the dye solution. The dye degradation and its reaction rate were estimated measuring the variation of the absorption band at 610 nm. Under UV illumination, the results pointed out that the best photocatalytic performance was reached in acidic media. For neutral and alkaline media the photocatalytic activity was negligible, except for the hybrid material $\text{ZnO}+\text{Bi}_2\text{O}_3$, which presented activity under neutral media. On the other hand, it was found that the delta phase bismuth oxide thin films showed always a better performance to reach the IC dye solution photodiscoloration in comparison with other bismuth oxide crystalline phases (α y β), doped bismuth oxide thin films and ternary oxides; however, never reaching the complete mineralization of the organic molecule. The results obtained using the hybrid materials ($\text{ZnO}+\text{Bi}_2\text{O}_3$ y $\text{TiO}_2+\text{Bi}_2\text{O}_3$) were quite interesting. Firstly, under UV light, these materials presented a slightly improvement in comparison to pure ZnO and TiO_2 thin films. Furthermore, under white illumination the results were even better, the light absorption in the visible range was improved due to a synergetic effect between both oxides, reaching two times the mineralization percentage of IC molecule compared to pure ZnO and TiO_2 . All these results suggest that bismuth oxide thin films are convenient to remove the color in different dye solutions but they are not able to mineralize their molecules; additionally it was shown a novel way to improve the visible light absorption of wide band gap photocatalysts, opening a new window to design novel photocatalyst materials.

INTRODUCCIÓN

En los últimos años el uso de óxidos semiconductores como fotocatalizadores ha mostrado un gran potencial para convertirse en un proceso de tratamiento de aguas residuales [1, 2] de gran efectividad y, que además es amigable con el ambiente. Algunos asuntos críticos con respecto a la aplicación real a gran escala, y a h a n s i d o i d e n t i f i c a d o s ; l o s c u a l e s i n c l u y e n d i s e ñ o d e r e a c t o r e s , r e c u p e r a c i ó n d e l o s c a t a l i z a d o r e s (e n e l c a s o d e s i s t e m a s d e s ó l i d o s e n s u s p e n s i ó n) y m á s i m p o r t a n t e l a o p t i m i z a c i ó n d e l m a t e r i a l c a t a l í t i c o s e m i c o n d u c t o r q u e f u n c i o n e e f i c i e n t e m e n t e b a j o i l u m i n a c i ó n e n l a r e g i ó n d e l e s p e c t r o v i s i b l e .

En e l c a s o d e p u r i f i c a c i ó n d e a g u a , l o s m a t e r i a l e s s e m i c o n d u c t o r e s f o t o c a t a l í t i c o s s o n u s u a l m e n t e u s a d o s c o m o u n a m e z c l a e n s u s p e n s i ó n d e n a n o / m i c r o p o l v o s c o n e l a g u a c o n t a m i n a d a . E n c o n s e c u e n c i a , s e r e q u i e r e l a i m p l e m e n t a c i ó n d e u n p r o c e s o s e c u n d a r i o d e f i l t r a c i ó n o s e p a r a c i ó n , h a c i e n d o e l p r o c e s o d e l i m p i e z a c o s t o s o y l e n t o . U n a a l t e r n a t i v a p a r a s o l u c i o n a r e s t e p r o b l e m a s e r í a l a s í n t e s i s d e l m a t e r i a l s e m i c o n d u c t o r c o m o p e l í c u l a d e l g a d a s o p o r t a d a e n u n s u b s t r a t o [3 - 6] o d i r e c t a m e n t e e n l a s p a r e d e s d e l c o n t e n e d o r c o n l a d e s v e n t a j a d e q u e l a s s u p e r f i c i e s p l a n a s c u e n t a n c o n m e n o r e s á r e a s e f e c t i v a s e n c o m p a r a c i ó n c o n l o s p o l v o s y , p o r l o t a n t o , l a e f i c i e n c i a d e f o t o a c t i v a c i ó n s e r e d u c e .

En l a s ú l t i m a s t r e s d é c a d a s e l ó x i d o d e b i s m u t o (Bi_2O_3) h a r e c i b i d o u n a c o n s i d e r a b l e a t e n c i ó n d e b i d o a s u s m ú l t i p l e s e i n t e r e s a n t e s p r o p i e d a d e s (c o m o s u b a j a t o x i c i d a d y q u e e s a c t i v a d o e n e l r a n g o d e l e s p e c t r o v i s i b l e) , i n c l u s o s e h a c o n s i d e r a d o q u e p u e d e l l e g a r a c o m p e t i r c o n l a T i t a n i a (TiO_2) c o m o f o t o c a t a l i z a d o r [7 , 8] . E s t e ó x i d o s e m i c o n d u c t o r p o s e e 6 p o l i f o r m o s c r i s t a l i n o s d e n o t a d o s c o m o m o n o c l í n i c o a l f a - Bi_2O_3 , t e t r a g o n a l b e t a - Bi_2O_3 , c u b i c o (B C C) g a m m a - Bi_2O_3 , c u b i c o (F C C) d e l t a - Bi_2O_3 , t r i c l í n i c o o m e g a - Bi_2O_3 y o r t o r r ó m b i c o é p s i l o n - Bi_2O_3 [9 , 10] . B a j o c o n d i c i o n e s a t m o s f é r i c a s n o r m a l e s , l a f a s e a l f a e s e s t a b l e a b a j a t e m p e r a t u r a y l a f a s e d e l t a a a l t a t e m p e r a t u r a , p e r o l a s o t r a s f a s e s s o n m e t a e s t a b l e s a t e m p e r a t u r a s a l t a s . E l ó x i d o d e b i s m u t o t i e n e u n a b r e c h a p r o h i b i d a q u e v a r í a d e 2.2 a 3.9 eV d e a c u e r d o a l a f a s e c r i s t a l i n a p r e s e n t e [11] , c u e n t a c o n u n a l t o i n d í c e d e r e f r a c c i ó n [12] y c o n s t a n t e d i e l é c t r i c a [13] , a d e m á s d e m a r c a d a f o t o c o n d u c t i v i d a d y f o t o l u m i n i s c e n c i a [14] . C o n t o d a s e s t a s p r o p i e d a d e s t a n e s p e c i a l e s , e l Bi_2O_3 h a s i d o a m p l i a m e n t e u t i l i z a d o e n r e c u b r i m i e n t o s e n s e n s o r e s ó p t i c o s y f a b r i c a c i ó n d e v i d r i o c e r á m i c o s u p e r c o n d u c t o r [9 , 15] . A d i c i o n a l m e n t e , e l Bi_2O_3 t a m b i é n h a p r o b a d o s e r u n e f i c i e n t e f o t o c a t a l i z a d o r p a r a d i s o c i a c i ó n d e a g u a y d e g r a d a c i ó n d e c o n t a m i n a n t e s b a j o i l u m i n a c i ó n c o n l u z e n e l r a n g o d e l v i s i b l e [16] . H e f e n g C h e n g e t a l . [17] s i n t e t i z a r o n d i f e r e n t e s e s t r u c t u r a s c r i s t a l i n a s d e Bi_2O_3 m e d i a n t e m é t o d o s a b a s e d e s o l u c i o n e s e i n v e s t i g a r o n l a d e g r a d a c i ó n d e n a r a n j a d e m e t i l o u s a n d o l u z e n e l r a n g o d e l v i s i b l e .

La eficiencia de conversión solar en sistemas fotocatalíticos depende de cuatro procesos y/o propiedades: absorción de la luz, separación de cargas, migración de carga y recombinación de carga [18, 19]. Los semiconductores utilizados en sistemas de fotocatalisis cuentan con una conversión de energía solar baja debido a que presentan limitaciones en uno o más de estos cuatro procesos. Por ejemplo, los semiconductores que más se utilizan en este tipo de aplicaciones (TiO_2 , ZnO , SnO_2 y perovskitas como $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$) absorben solo la luz ultravioleta [20, 21], la cual representa solo el 4% del total de la radiación solar que llega a la superficie de la Tierra [19]. En contraste al rango UV, la región del visible del espectro solar representa cerca del 43 % de la energía solar incidente sobre nuestro planeta.

Considerables esfuerzos se han dedicado a la expansión de los espectros de absorción de los fotocatalizadores hacia el rango del visible por medio de dos enfoques: dopantes o fotocatalizadores nuevos. El dopado o la modificación de TiO_2 con iones dopantes metálicos [22, 23] y/o no metálicos [24, 25]. El otro enfoque es buscar nuevos semiconductores como fotocatalizadores que se activen en el rango del espectro visible [26-30]. Entre ellos, los óxidos multimetálicos a base de bismuto con una configuración $6s^2$, tales como CaBi_2O_4 [31] y BiVO_4 [32], han mostrado ser activos en este rango, lo cual se puede atribuir a la forma específica de la densidad de estados electrónicos conformada por la hibridación de estados $6s$ de bismuto con los orbitales $2p$ del oxígeno.

Hasta el momento, se han preparado nano o microestructuras de óxido de bismuto por diversas técnicas, la utilización de los diferentes procedimientos sintéticos nos conduce a diferentes fases del óxido de bismuto Bi_2O_3 [32-34]. La pulverización catódica con magnetron es una técnica generalizada, fácil de usar y con una tasa de depósito alta, además es muy apropiada para obtener películas uniformes, densas y con buena adherencia. Aunado a todo esto nos permite obtener diferentes fases de Bi_2O_3 , realizar dopaje con otros elementos o sintetizar óxidos ternarios de bismuto, lo cual es una ventaja ya que pocas técnicas lo permiten. Por lo anterior, el crecimiento y caracterización de las películas delgadas en este estudio fue hecho por pulverización catódica con magnetron asistido por una fuente de radiofrecuencia.

Por otro lado, es bien sabido que los experimentos de decoloración no demuestran la degradación o mineralización de las moléculas orgánicas de colorantes en compuestos inoocuos; sin embargo, funcionan bien como una prueba rápida para comparar la actividad fotocatalítica de diferentes materiales semiconductores. La mineralización se define como la descomposición o degradación de una molécula orgánica compleja en moléculas simples no tóxicas como el CO_2 , H_2O , NH_4^+ , NO_3^- , etc. Pruebas adicionales, tales como el análisis de Carbono Orgánico Total (COT) o Cromatografía Líquida de Alta Resolución (HPLC) se requieren para verificar apropiadamente la mineralización de un colorante.

Recientemente en el grupo de investigación de la Dra. Sandra Rodil se ha demostrado que la fase delta del óxido de bismuto tiene un gran potencial como fotocatalizador para decolorar soluciones de diferentes colorantes, aún más rápido y eficientemente que muchos otros fotocatalizadores, incluyendo a la Titania P25 degussa[35], usando luz en el rango del visible. Sin embargo, las pruebas de COT demuestran que no se alcanza la completa mineralización de las moléculas orgánicas. Este problema está relacionado con que el $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ no es capaz de generar radicales $\cdot\text{OH}$ debido al valor de su banda prohibida y a la posición de sus bandas de valencia (BV) y conducción (BC) respecto de los potenciales requeridos para generar dichos radicales [36].

En la actualidad existe un sin número de publicaciones [17, 37-45] en las cuales se describen nuevos fotocatalizadores a base de bismuto, la mayor parte de ellos en forma de polvos, que presentan una interesante actividad fotocatalítica; sin embargo muy pocos de ellos muestran pruebas de la mineralización de la molécula orgánica con la que trabajan. Por todo lo anterior el presente trabajo de investigación, propone estudiar las propiedades fotocatalíticas de películas delgadas de materiales semiconductores basados en bismuto, incluyendo análisis de COT y compararlas con las de películas de $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, todas estas películas sintetizadas mediante pulverización catódica con magnetron (magnetron sputtering).

HIPÓTESIS

La actividad fotocatalítica de un óxido semiconductor, evaluada en este trabajo como la velocidad de decoloración y el porcentaje de mineralización final, puede ser mejorada a través del dopado con otros elementos químicos, la formación de óxidos ternarios o bien la formación de heterouniones entre dos óxidos.

En el caso del dopado se espera inducir modificaciones en la estructura electrónica de las películas de óxido de bismuto en fase delta mediante la inclusión de otros elementos químicos (N, Ta y W) y favorecer con esto el transporte de portadores de carga.

Por otro lado, dado que la brecha del $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ es relativamente baja, la formación de compuestos ternarios de bismuto puede cambiar el tamaño y la posición de las bandas de valencia y conducción con lo que se puede favorecer las reacciones de oxidación-reducción requeridas en el proceso fotocatalítico.

Finalmente, la formación de heterouniones con otros óxidos semiconductores puede ser una alternativa para hacer más efectivo el transporte de portadores de carga al lograr el acoplamiento adecuado de las bandas de valencia y conducción de los semiconductores involucrados y de esta manera aumentar la eficiencia de las reacciones de fotocatalisis.

OBJETIVOS

Objetivo General

Determinar de entre tres metodologías: dopado, formación de ternarios y formación de heterouniones, cuál de ellas es la más efectiva para mejorar la actividad fotocatalítica de películas delgadas basadas en óxido de bismuto, sintetizadas por medio de la técnica de pulverización catódica con magnetron (magnetron sputtering).

Objetivos Particulares

- Evaluar la actividad fotocatalítica de películas de $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ dopadas con distintos elementos químicos: N, Ta y W, correlacionando dicha respuesta con los cambios en las propiedades ópticas y la posición de las bandas electrónicas de las películas dopadas.
- Evaluar la actividad fotocatalítica de películas delgadas de óxidos ternarios de bismuto (Bi_2WO_6 , Bi_2CuO_4 y $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$) y compararla con las películas de óxido de bismuto fase delta ($\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$), utilizando a la degradación de índigo carmín bajo la acción de luz UV y luz blanca como el modelo base. Esta respuesta se correlacionará con las propiedades ópticas y posicionamiento de las bandas electrónicas.
- Diseñar y evaluar una metodología para producir heterouniones en forma de películas delgadas combinando dos óxidos metálicos; el óxido de bismuto $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ como material activado con luz en el rango del espectro visible y otros óxidos como: óxido de titanio, óxido de zinc, óxido de tungsteno y vanadato de bismuto.
- Evaluar el efecto del pH en la actividad fotocatalítica para cada una de las películas sintetizadas.
- Determinar la constante cinética de la reacción de degradación del IC para las películas sintetizadas a base de bismuto, con la intención de tomarlo en cuenta como parámetro de comparación en el desempeño fotocatalítico.
- Determinar el porcentaje de mineralización alcanzado por las películas sintetizadas a base de bismuto mediante el análisis de carbono orgánico total.

CAPÍTULO 1. GENERALIDADES

En este primer capítulo se establecerá la motivación que llevó a la realización de este trabajo de investigación, cómo fue que se eligió estudiar materiales basados en bismuto y de la gran problemática que representan los colorantes como contaminantes en aguas residuales.

1.1. MOTIVACIÓN Y JUSTIFICACIÓN

Una mayor demanda de productos químicos no volátiles útiles para diversos procesos industriales, el crecimiento demográfico desmedido y la presencia de microorganismos dañinos así como la aparición de contaminantes emergentes en los cuerpos de agua de nuestro planeta (componentes farmacéuticamente activos, productos de cuidado personal, pesticidas, detergentes, plastificantes, colorantes, entre muchos otros), han contribuido al deterioro del ambiente; convirtiendo a la contaminación del agua en uno de las problemáticas más preocupantes en los últimos años [46, 47].

Existen diversos tratamientos químicos y procesos físicos (precipitación, adsorción, separación por aire, floculación, ósmosis inversa y ultrafiltración) que son utilizados para eliminar los colorantes y/u otros contaminantes de los efluentes industriales. Sin embargo, no acaban con el problema del todo ya que sólo transfieren la materia no-biodegradable en lodos o a algunos otros sedimentos, lo que da lugar a un nuevo tipo de contaminación, que necesita un tratamiento adicional. Por lo que una solución alternativa para eliminar contaminantes orgánicos de las aguas residuales es usar lo que se conoce como fotocatalisis heterogénea dentro de los procesos de oxidación avanzada.

En este trabajo se estudian los procesos de fotocatalisis que se producen en semiconductores basados en bismuto. La selección de estos materiales, fue hecha tomando en cuenta las propiedades fotocatalíticas reportadas de nanopartículas de Bi_2O_3 bajo la irradiación de luz visible [39, 41, 48-51] y el hecho de que el bismuto es un recurso natural en México (tercer productor en el mundo), y de baja toxicidad, por lo que es de suma importancia proponer aplicaciones para darle mayor valor agregado y qué mejor si alguna de estas aplicaciones se puede usar para remediar el deterioro del ambiente.

Diferentes artículos científicos han mostrado una relativa, buena eficiencia para la degradación fotocatalítica de diferentes compuestos orgánicos usando nanoestructuras u otros óxidos bimetálicos basados en bismuto. En esos artículos, la eficiencia se asocia a una mayor adsorción óptica de los semiconductores basados en bismuto en comparación con el TiO_2 . Sin embargo, la mayor parte de estos trabajos realizan los experimentos para materiales en polvo nanométricos, lo cual es un poco sustentable ya que

resulta casi imposible la recuperación del catalizador una vez que se ha degradado el componente orgánico presente en el agua. Y los pocos que reportan síntesis de películas delgadas lo hacen por métodos diferentes a pulverización catódica con magnetron (*magnetron sputtering*). Por otro lado, en los trabajos en los que se estudia a materiales con base en bismuto como fotocatalizadores, casi nunca evalúan la mineralización de los contaminantes orgánicos y, cuando se hacen pruebas de degradación no son del todo claras por lo que dejan muchas dudas sobre si los materiales basados en bismuto realmente están actuando como un fotocatalizador eficiente [39, 44, 45, 52]. Tomando en cuenta lo anterior, el estudio de las películas delgadas de materiales basados en bismuto sintetizadas por pulverización catódica con magnetron (*magnetron sputtering*), pretende discutir y proporcionar pruebas contundentes que avalen o desechen el potencial de semiconductores, a base de bismuto, como fotocatalizadores.

1.2. ¿POR QUÉ USAR ÓXIDOS SEMICONDUCTORES A BASE DE BISMUTO COMO FOTOCATALIZADORES?

Un semiconductor es un material sólido capaz de conducir la electricidad mejor que un aislante, pero no tan bien como un metal. Son materiales poco conductores, pero sus electrones pueden pasar fácilmente de la capa de valencia a la de conducción si se les aplica energía del exterior, esta puede ser proporcionada mediante: un campo eléctrico o magnético, la presión, la radiación que le incide, o la temperatura del ambiente en el que se encuentre. Debido a esta característica pueden utilizarse en los procesos de oxidación avanzada (POA) para la remoción completa de distintas moléculas orgánicas. Los POA se basan en la generación de especies reactivas tales como radicales hidroxilo que oxidan rápidamente y, de forma no selectiva, una amplia gama de contaminantes orgánicos [53, 54]. Los POA incluyen sistemas de fotocatalisis, como una combinación de los semiconductores y la luz, y de semiconductores y oxidantes. Por lo anterior la fotocatalisis heterogénea se ha convertido en una tecnología destructiva importante que conduce a la mineralización total de la mayoría de los contaminantes orgánicos incluyendo colorantes orgánicos.

El material utilizado por excelencia en este tipo de aplicaciones es el dióxido de titanio (TiO_2), debido a su capacidad de producir los radicales hidroxilo que son los que se encargan de degradar una gran variedad de compuestos orgánicos contaminantes llegando a la mineralización casi por completo, así como la inactivación de microorganismos patógenos; además de ser muy estable químicamente y relativamente económico [55, 56]. Sin embargo, la falta de absorción en el visible dificulta la aplicación práctica de TiO_2 , debido a que sólo el 4% de la luz del sol que llega a la tropósfera contiene la energía necesaria para activar a este semiconductor.

Por lo tanto, el desarrollo de fotocatalizadores activados con luz visible se ha convertido recientemente en un tema muy importante de investigación. Diversas modificaciones se han hecho en el desarrollo de fotocatalizadores activados por luz visible con la finalidad de poder utilizar eficientemente la luz solar al máximo. Los semiconductores a base de bismuto han demostrado ser activados con luz visible; sin embargo, la mayoría de ellos presentan altas tasas de recombinación de portadores de carga lo cual afecta su desempeño como fotocatalizadores. Para incrementar el tiempo de vida de los portadores de carga y transferir la carga eficientemente, la recombinación electrón-hueco tiene que ser disminuida mediante la creación de trampas de electrones o huecos dentro de la estructura cristalina de estos materiales. Recientemente, se ha dedicado un gran esfuerzo a desarrollar fotocatalizadores como BiVO_4 [57], $\text{Bi}_4\text{NbO}_8\text{Cl}$ [58], $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{1.5}\text{O}_2\text{Cl}$ [58], CaBi_2O_4 [31], $\text{Bi}_2\text{AlNbO}_7$ [59] y $\text{NiO-Bi}_2\text{O}_3$ [60] para aplicaciones ambientales y/o disociación de agua. Generalmente, los lantánidos se han usado como dopantes en fotocatalizadores semiconductores, ya sea para reducir la recombinación de los pares electrón-hueco o para trasladar la banda prohibida hacia la región del visible [43, 61, 62].

En el año 2012 Di Paola et al.,[49] publicaron una larga lista de materiales fotocatalizadores alternativos, tales como óxidos binarios (ZnO , Cu_2O , V_2O_5 , ZrO_2 , Bi_2O_3 , e tc.) y sulfuros (CdS , ZnS , Bi_2S_3) así como también óxidos ternarios y cuaternarios u oxihaluros. Interesantemente entre los diferentes materiales estudiados, el bismuto (Bi) aparece como elemento común en la lista completa para óxidos binarios, ternarios y cuaternarios. Por si esto fuera poco, otros reportes han mostrado el dopado de TiO_2 o ZnO usando bismuto [7, 8].

La Tabla 1.1 muestra una breve revisión de diferentes trabajos en los que la actividad fotocatalítica de Bi_2O_3 (diferentes fases cristalinas), Bi_2O_3 dopado y óxidos ternarios de bismuto ha sido evaluada mostrando una eficiencia relativamente buena para la fotodegradación de diferentes compuestos orgánicos. En estas referencias, la eficiencia está asociada a una amplia absorción óptica del Bi_2O_3 en la región del visible con respecto al TiO_2 . La mayoría de estos artículos tr abajan con polvos y nanoestructuras de compuestos de bismuto y sólo dos con películas delgadas, las fases cristalinas más reportadas son la fase alfa monoclínica y la fase beta tetragonal. Es importante mencionar que en la mayoría de ellos se manejan como potenciales fotocatalizadores, los materiales a base de bismuto, debido a los resultados obtenidos en la decoloración de soluciones, pero la mayoría de ellos no muestra pruebas de mineralización lo cual hace dudar si realmente están ayudando a la depuración del agua.

Tabla 1.1. Recopilación de los trabajos más recientes en donde se usan materiales a base de bismuto como fotocatalizadores.

Ref.	Fase y Estructura	Brecha Prohibida (eV)	Molécula Orgánica	Iluminación	COT	Degradación
[37]	Alfa nanoagujas	Directa: 2.57	Tolueno (fase gaseosa)	Visible	No	80% (200 min)
[38]	Mezcla de alfa y beta nanoalambres	Directa: 2.57	Rodamina 6G	UV	No	90 % (240 min)
[63]	Alfa nanobarras	Directa: 3.80	Rodamina B	UV	No	86%(75 min)
[39]	Alfa Polvos	Directa: 2.70	Naranja de Metilo	Visible	Si	86%(100 min)
[64]	Alfa-beta Peliculas delgadas	-	Rodamina B	UV	No	92%(120 min)
[17]	Alfa Beta Delta polvos	Directa: α :2.8 β :2.48 δ :3.01	Naranja de Metilo 4-clorofenol	Visible	No	$\beta > \alpha > \delta$ NM: β 87 % (90 min) 4CF: β 80 % (90 min)
[65]	Alfa y beta nanoesferas	Directa: α :2.82 β :2.36	Rodamina B	Visible	Si	β : 83.3 % (240 min)
[40]	Bi ₂ O ₃		Metileno B	Visible	No	76%(240 min)
[41]	Beta nanopartículas	Directa: 2.13	Rodamina B y otros contaminantes orgánicos	Visible	No	100%(150 min)
[42]	Beta nanoestructuras	Directa: 2.69-2.82	Azul d e Metileno	UV	No	Depende de la morfología
[45]	Beta Polvos	Indirecta: 2.8	Verde Malaquita	Visible	No	24% (180 min) Mejora con el dopado con Ni 88% (180 min)
[66]	Beta nanoesferas	Directa: 2.78	Acetaminofén	Visible	Si	93.6% (180 min)
[43]	Alfa Polvos	-	Rodamina B	Visible	No	10% (480 min) Mejora con el dopado c on Ce 1 00% (8 hr)
[44]	Beta Micro escamas	Directa: 2.30	Rodamina B Violeta acido	Visible	No	21% (135 min) Mejora con el

						dopado con Ge 93% (135 min)
[67]	Alfa-beta nanoalambres	Indirecta: 2.71	Rodamina B Anaranjado de metilo(MO)	Visible	si	98% (60 min) con Rodamina 96% (15 min) con MO
[68]	Alfa-beta heteroúion	Directa: 2.54	Azul d metileno e	Visible	No	95% (30 min)
[69]	BiOBr Películas delgadas	Indirecta: 2.96	Rodamina B	Visible	Si	99% (1440 min)
[52]	Bi ₂ WO ₆	Indirecta: 2.62	Rodamina B Fenol	Visible	No	40% (60 min) Mejora con el dopado con P 100% (60 min)
[70]	Bi ₂ CuO ₄ microesferas	-	Azul d metileno e	Visible	No	95% (1200 min)

1.3. PROBLEMÁTICA (COLORANTES COMO CONTAMINANTES)

La industria textil, debido a sus procesos de teñido, tiene un alto consumo de agua potable. El volumen y la composición de los efluentes de aguas residuales de esta industria son unas de las más contaminantes en todos los sectores industriales. Algunos tintes y subproductos son carcinógenos y mutágenos, deterioran organolépticamente los cuerpos de agua e impactan en la flora y la fauna.

Esta industria ha alcanzado un importante sitio en el desarrollo de la sociedad, debido a que provee de una gran cantidad de sus productos al sector industrial en general. Así, por ejemplo, para el teñido de piel, papel, fibras textiles, plásticos, alimentos, cosméticos, etc; existen cerca de 10,000 diferentes colorantes. Normalmente, estos compuestos están formados por moléculas complejas orgánicas con uno o más anillos aromáticos que les confieren alta estabilidad ante procesos de descomposición. Desafortunadamente, de las 450,000 toneladas de tintes orgánicos producidas anualmente en todo el mundo más del 11% se pierde durante la fabricación y aplicación del proceso de teñido, eliminándose como residuo en los efluentes industriales [71]. Por esta razón, las aguas residuales provenientes de la industria del teñido suelen presentar concentraciones del orden de 10-50 mg/L de colorante en solución, cantidad suficiente para inducir una marcada coloración en los cuerpos acuáticos donde son descargadas que puede originar subproductos tóxicos o cancerígenos mediante reacciones químicas que sucedan en la fase acuosa, o bien afectan

la cantidad de luz que reciben los organismos vivos en las profundidades de los acuíferos.

En la coloración de fibras celulósicas los tintes tina (índigo) y tintes sulfurosos representan una gran parte del mercado mundial (alrededor del 31%) e el índigo ocupa un 7%, representando cerca de las 120 000 toneladas de tintes tina usadas anualmente [72]. En el año 2002, se produjeron 30 000 toneladas de índigo sintético. El tinte índigo carmín es un compuesto de clase índigo tina de alta toxicidad que puede causar irritación de ojos [73] y piel [74] al ser humano.

Por otra parte, el color ha sido añadido a nuestra comida por siglos. Colorantes alimentarios sintéticos y naturales han sido extensivamente utilizados en muchos campos con la finalidad de hacer parecer más atractiva la comida para los consumidores. Sin embargo, la toxicidad de estos colorantes y aditivos no se toma en cuenta en la mayoría de los casos [75]. Indigotina o índigo carmín (IC) es uno de los colorantes sintéticos más usados en las industrias farmacéuticas y alimentaria. Y aunque los datos de la toxicidad del IC que existen dicen que no promueve la formación de tumores en las partes del cuerpo con las cuales se tiene contacto, nuevos ensayos con células humanas de cáncer hepático (HepG2) indican que el IC exhibe efectos citotóxicos [75].

Además, considerando que en México la industria de la mezclilla es un rubro muy importante (ocupando un lugar entre los 10 primeros exportadores de mezclilla en el mundo tanto de materia prima como de producto terminado); el uso del índigo carmín (azul típico de las prendas de mezclilla) en nuestro país, es muy alto ya que se emplea para el teñido de múltiples prendas hechas de este material.

Tomando en cuenta lo anterior, la molécula orgánica que se utilizó como modelo en este estudio, para evaluar las propiedades fotocatalíticas de los materiales a base de bismuto, fue el índigo carmín (denominado también indigotina). La fórmula molecular de este colorante es $C_{16}H_8N_2Na_2O_8S_2$ y su peso molecular es de 466.36 g/mol.

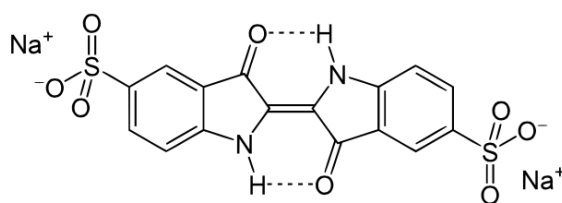


Figura. 1.2. Estructura Química del Índigo Carmín.

Como se mencionó anteriormente al estar intentando de descomponer una molécula orgánica, con materiales fotocatalizadores, es importante corroborar que se alcanzó la completa mineralización de la molécula en cuestión; ya que muchas veces algunos intermediarios son aún más tóxicos que las moléculas iniciales. Por mineralización del colorante, se entiende su descomposición en moléculas sencillas, tales como CO_2 , NH_4^+ , NO_3^- y/o SO_4^{2-} [76]. Uno de los procesos más comunes que se sugieren para la degradación del índigo carmín se muestra en la Figura 1.3; primeramente los iones SO_3^- se oxidan en presencia de radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) formando iones salientes SO_4^{2-} produciendo a la molécula de índigo la cual, a su vez, es atacada por los radicales $\cdot\text{OH}$, en el doble enlace entre carbonos obteniendo dos moléculas de isatin. Posteriormente, esta molécula es oxidada rompiendo el biciclo y formando ácido óxámico y benceno; finalmente estos compuestos son oxidados hasta obtener CO_2 , NH_4^+ y H_2O . Aunque cabe señalar que el mecanismo de degradación puede cambiar de acuerdo al material semiconductor que se esté utilizando y/o el tipo de iluminación que se utilice para activar el fotocatalizador.

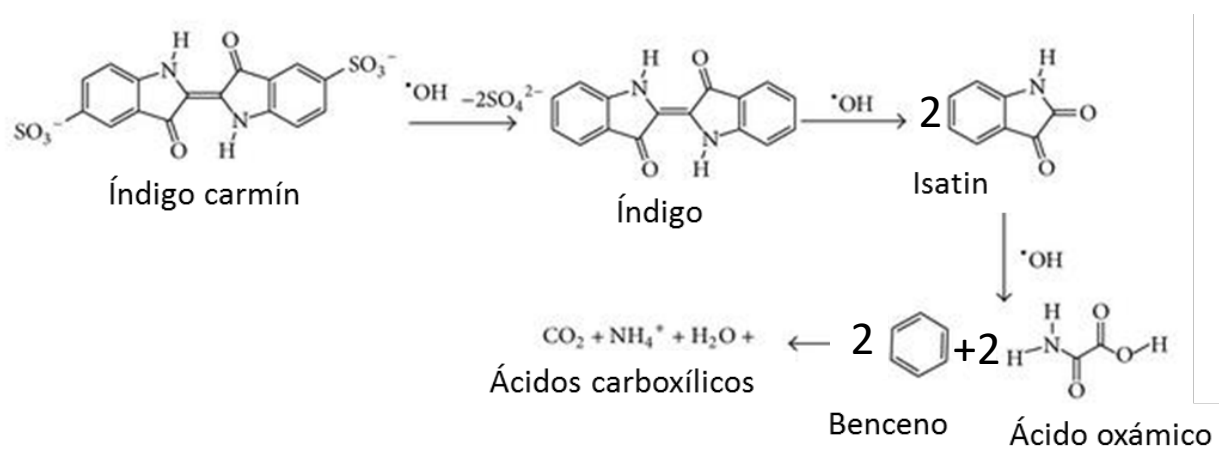


Figura. 1.3 Degradación de índigo carmín.

Coelho et al. [77] usaron como materiales fotocatalizadores compuestos de $\text{Sn}/\text{Al}_2\text{O}_3$, activados con luz ultravioleta, para degradar al índigo carmín y describen la degradación a través de tres reacciones químicas; las cuales son propuestas midiendo los productos intermediarios formados con técnicas de espectrometría de masas.

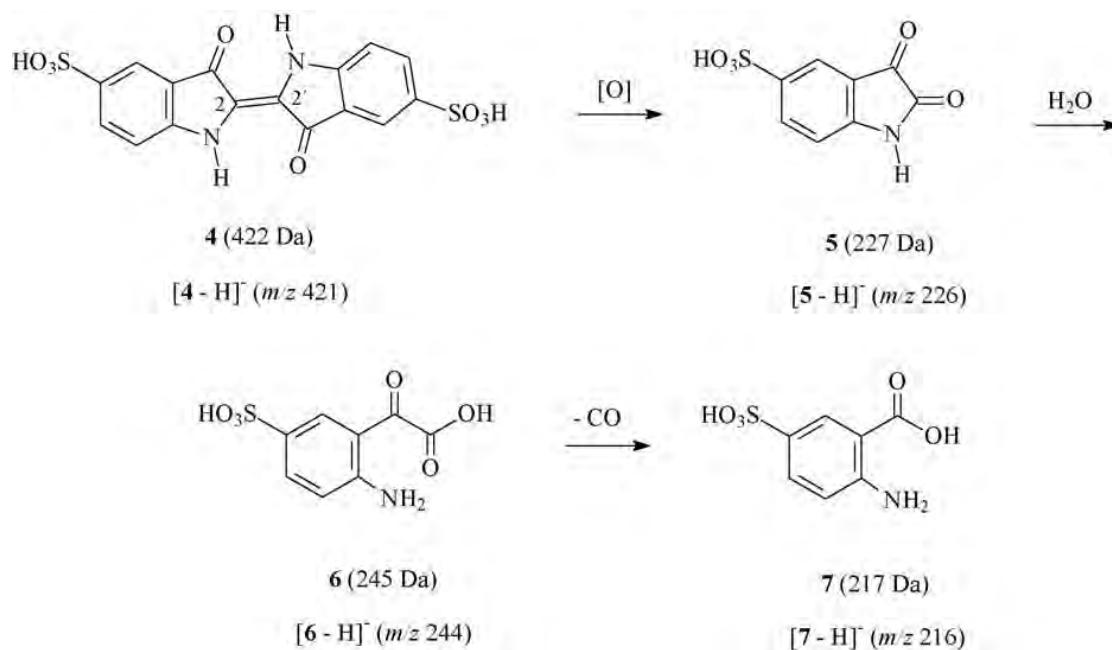


Figura.1.4 Mecanismo de reacción para la degradación de IC usando luz UV.

Por otro lado, Guaraldo et al. [75] describen la degradación fotocatalítica del índigo carmín utilizando electrodos nanoestructurados de $\text{Ti}/\text{TiO}_2/\text{WO}_3$ e iluminación visible. Ellos lograron obtener 97% de decoloración y 62% de mineralización de una solución de IC después de 2 h. Además, lograron identificar la formación de tres subproductos, usando cromatografía líquida de alta eficiencia (HPLC) y espectrometría de masas, los cuales coinciden con los presentados en el esquema 1.4 propuesto por Coelho et al. [75].

CAPITULO 2. MARCO TEÓRICO

Debido a que la finalidad principal de este trabajo es estudiar las propiedades fotocatalíticas de óxidos semiconductores basados en bismuto, es importante definir y describir ciertos conceptos. Por lo anterior, en este capítulo se explicará en qué consiste la fotocatalisis heterogénea, su importancia, y cuáles son los parámetros claves en ella; por qué los óxidos semiconductores pueden utilizarse como fotocatalizadores y las razones por las cuales se eligió modificar a las películas de materiales basados en bismuto. Este capítulo nos dará las bases para entender el fenómeno de fotocatalisis, los beneficios y la importancia tecnológica que puede llegar a representar en la sociedad, además de comprender por qué, en la actualidad, es un campo tan ampliamente estudiado.

2.1. SEMICONDUCTORES

Los semiconductores en aplicaciones para fotocatalisis son sólidos (generalmente óxidos o alcogenuros) donde los átomos constituyen una red tridimensional infinita. El solapamiento de los orbitales atómicos va más allá de los primeros vecinos, extendiéndose por toda la red; formando una configuración de estados de localizados muy próximos entre sí, que forman bandas de estados electrónicos permitidos. Lo expuesto anteriormente se ilustra en la Figura 2.1. Entre las bandas, existen intervalos de energía en los cuales no hay estados electrónicos permitidos; a estos intervalos se al o que se le conoce como brecha prohibida o bandgap del semiconductor (E_g). Las bandas que limitan la brecha prohibida se le conoce como la banda de valencia (BV), de menor energía, y la banda de conducción (BC), de mayor energía. Ambas bandas son producto del solapamiento de los niveles atómicos de los electrones de valencia y, según su grado de ocupación, contienen los niveles ocupados más altos y los niveles desocupados más bajos (*highest occupied molecular orbital*, HOMO, y *lowest unoccupied molecular orbital*, LUMO) [78].

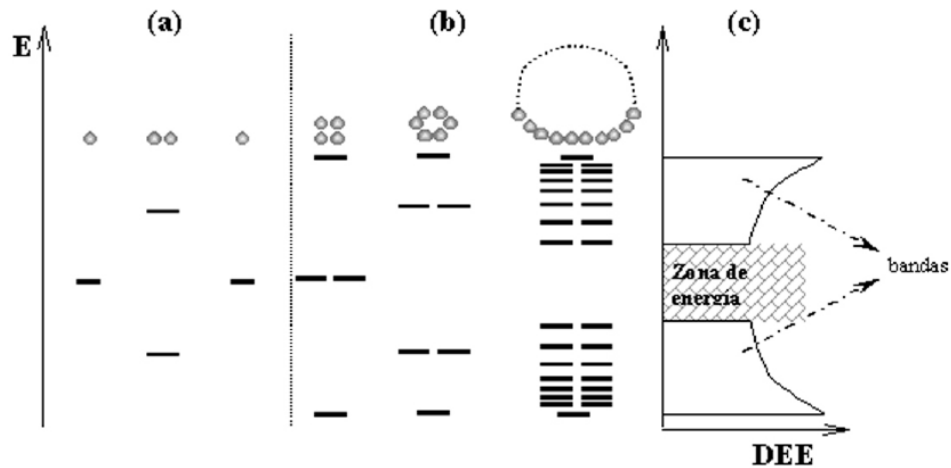


Figura 2.1. Niveles electrónicos producto del enlace entre átomos idénticos. a) orbitales moleculares producto del solapamiento de dos átomos, cada uno con un único orbital atómico, b) cadenas de 4, 6 y n átomos, c) densidad de estados de energía para una cadena infinita de átomos [78].

Existen tantos niveles electrónicos como átomos en la red. Para una red infinita, la diferencia entre los estados electrónicos es prácticamente nula y la configuración electrónica se expresa como bandas a partir de la función de densidad de estados electrónica (DEE). La función DEE representa un conteo de los niveles electrónicos comprendidos en un intervalo infinitesimal de energía.

En el estado fundamental, y a 0 K, los electrones ocupan estos estados electrónicos (dos electrones con spin opuesto por cada estado) hasta un cierto valor de energía, Energía de Fermi, E_F , quedando los estados con energía mayor que E_F desocupados, como se aprecia en la Figura 2.2. La energía de Fermi (E_F), a 0 K, coincide con el potencial de los electrones. A temperaturas mayores, la excitación térmica promueve electrones a niveles por encima de la E_F , y la fracción de estados ocupados se extiende hasta $E_F + k_B T$ (k_B es la constante de Boltzmann y T la temperatura). Consecuentemente, se desocupa una fracción equivalente de estados en el intervalo $E_F - k_B T$ [78].

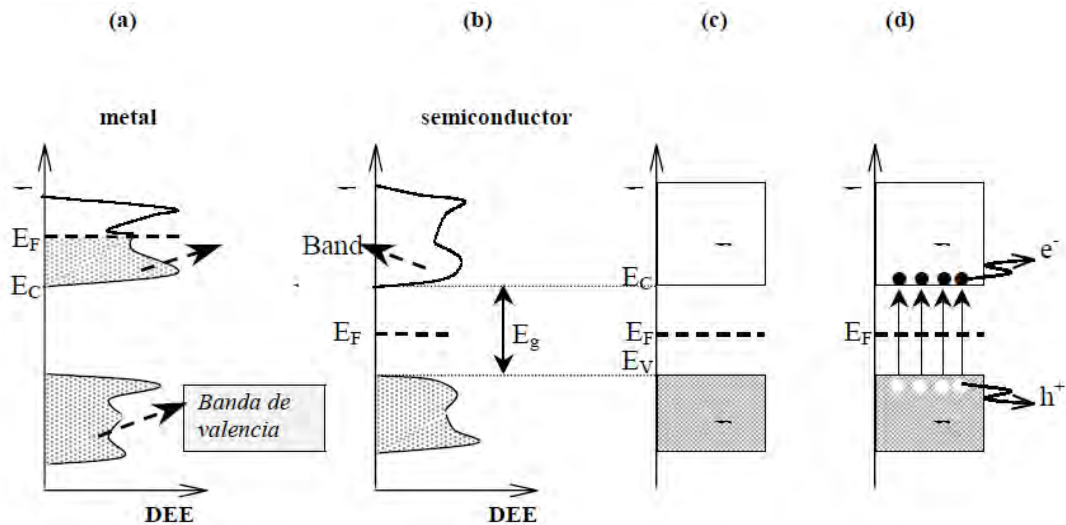


Figura 2.2. Diagrama de bandas y distribución de electrones a 0 K, a) para un metal, b) para un semiconductor. Diagrama simplificado de la estructura de bandas y la distribución de electrones para un semiconductor intrínseco, c) a 0 K, d) a $T \gg 0$ K [78].

La posición de la energía de Fermi con respecto a las BV y BC distingue a los metales de los semiconductores y aislantes. Para los metales, E_F cae dentro de la banda de conducción mientras que para los semiconductores y aislantes, cae en la brecha prohibida. La diferencia entre el semiconductor y el aislante está dada por el ancho de la brecha prohibida, E_g . En el caso de los semiconductores E_g es lo suficientemente pequeño como para poder excitar (térmicamente, con luz o con descargas eléctricas) electrones de la BV a la BC [78].

La conductividad de un material está directamente relacionada con la existencia de portadores de carga. En los metales, los portadores son los electrones que se encuentran en la BC parcialmente llena, en los semiconductores los portadores son los electrones en la BC (e^-) y los huecos en la BV (h^+), los cuales tienen cargas opuestas y por lo tanto son acelerados en direcciones opuestas en presencia de un campo eléctrico.

2.1.1. Efecto de impurezas y vacancias

La sustitución de algunos átomos del sólido con impurezas (del orden de 1 átomo cada 10^9 átomos del huésped) introduce niveles localizados cuya energía cae dentro de la brecha prohibida.

Los electrones en exceso de átomos donadores se ubican en estados localizados con energía, E_d , próxima al fondo de la BC. Estos átomos

pueden oxidarse, transfiriendo electrones a la BC. La presencia de estas impurezas donadoras aumenta la densidad de electrones en la BC. En estos semiconductores, denominados como tipo n, los portadores de carga son mayoritariamente electrones. De forma análoga, las impurezas aceptoras, con déficit de electrones respecto al material prístino, producen niveles localizados vacíos de energía, E_a , en los alrededores de la energía de la BV. Estos átomos pueden reducirse tomando electrones de la BV y aumentar la densidad de huecos en la BV. En estos semiconductores, denominados como tipo p, los portadores de carga mayoritariamente presentes son los huecos [78].

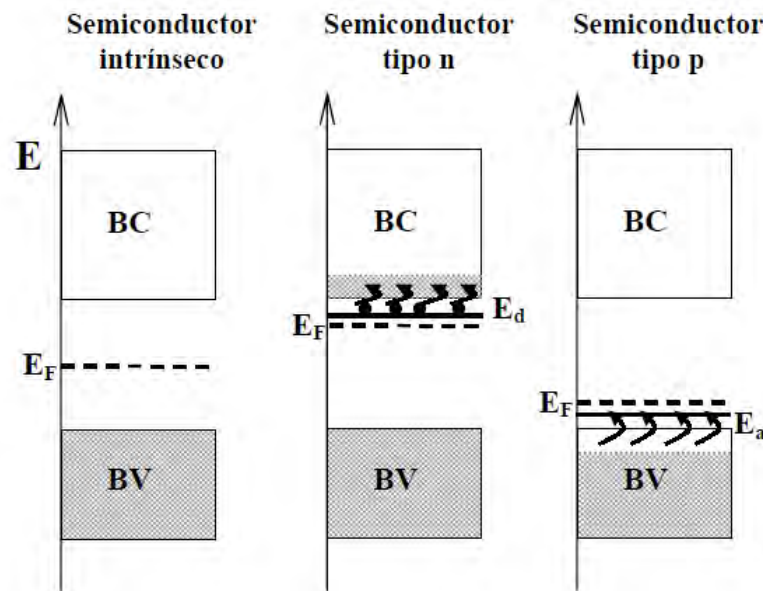


Figura 2.3. Posición del nivel de Fermi y densidad de estados ocupados para semiconductores intrínseco, tipo n y tipo p [78].

La posición relativa del nivel de Fermi, depende de la concentración de electrones y huecos, es decir, del dopaje del semiconductor. La densidad típica de portadores para los semiconductores varía de 10^{15} a 10^{19} cm^{-3} , valores que corresponden a niveles de Fermi ubicados en 0.04 -0.25 eV por encima (tipo p) o por debajo (tipo n) de la banda de energía más próxima [79].

Los defectos presentes en el material, tales como vacancias, también pueden introducir estados localizados ionizables. Como ejemplos se cuenta con varios óxidos y calcogenuros (ZnO , Fe_2O_3 , TiO_2 , CdS), que son termodinámicamente estables como compuestos no estequiométricos, con deficiencia del anión. Esta deficiencia implica la presencia de vacancias aniónicas alrededor de las cuales el déficit de la

carga negativa es compensada con una disminución de la carga positiva de los cationes a su alrededor [79].

En resumen, vemos que la estructura electrónica de los semiconductores y en consecuencia sus propiedades de absorción de la luz, dependen de su estructura atómica y composición (fase cristalina). A su vez, ésta es fuertemente afectada por los defectos, sean éstos introducidos intencionalmente (dopado) o no.

2.2. FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA

Se han sugerido varios métodos para manejar la eliminación de contaminantes en el agua, que incluyen la biodegradación, coagulación, adsorción, procesos de oxidación avanzada (POA's) y procesos con membrana [80-85]. Todos estos procesos tienen algunas ventajas o desventajas sobre los otros métodos. En consecuencia es necesario un enfoque equilibrado para elegir el método adecuado para degradar un cierto contaminante en cuestión.

Entre estas técnicas, los procesos de oxidación avanzada parecen ser un campo de estudio prometedor, ya que se ha reportado que son eficaces para la degradación de contaminantes orgánicos de las aguas y los suelos, de modo que pueden proporcionar una degradación casi total. Los diversos POA's incluyen los siguientes [86]:

- Fotólisis (luz UV)
- Peróxido de hidrógeno (H_2O_2 + luz, Fenton: H_2O_2 + $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, foto-Fenton: H_2O_2 + $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ + luz UV)
- Ozono (esto incluye ozonización, foto-ozonización, ozonización + catálisis y O_3 + H_2O_2)
- Fotocatálisis (esto incluye catálisis y fotocatalisis heterogénea)

El proceso de fotocatalisis heterogénea ha demostrado ser una tecnología prometedora para degradar compuestos orgánicos. La técnica es más eficaz en comparación con otros POA's porque los semiconductores son en general económicos y pueden fácilmente producir los suficientes radicales para mineralizar diversos compuestos orgánicos.

De manera simplificada, la fotocatálisis heterogénea se define como la aceleración de una reacción química mediante el uso de un catalizador sólido, activado por medio de radiación luminosa a diferencia de la catálisis convencional en donde la activación del catalizador es usando energía térmica; lo cual implica, en la mayoría de los casos, un costo operacional mucho mayor.

La degradación de una molécula orgánica mediante fotocatálisis heterogénea se describe por el siguiente mecanismo (Figura 2.4):

- 1) Absorción de un fotón y generación de los portadores de carga, electrón (e^-) y hueco (h^+).
- 2) Separación de cargas y migración hacia la superficie del catalizador.
- 3) Reacciones químicas sobre la superficie.
- 4) Recombinación de los portadores de carga.

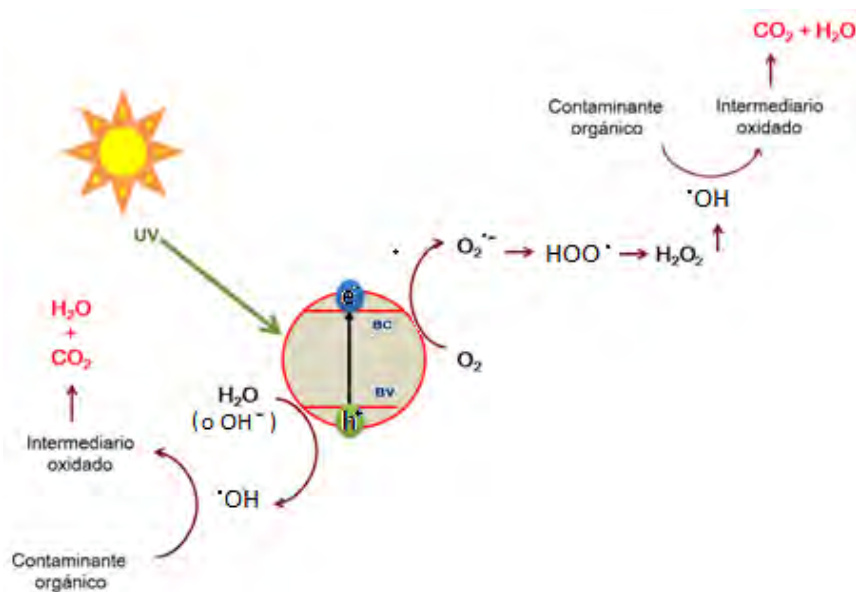


Figura 2.4. Diagrama que muestra la generación de especies oxidantes en un proceso fotocatalítico.

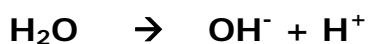
La reacción empieza cuando los electrones del fotocatalizador (semiconductor) reciben suficiente energía para ser excitados de la banda de valencia (BV) a la banda de conducción (BC); fenómeno que ocurre a través de la absorción de radiación electromagnética con energía mayor que el ancho de la banda prohibida (E_g) del semiconductor (SC). Es decir hay transferencia de energía de los fotones

a los electrones del material, formando lo que se conoce como un par electrón-hueco [87]:

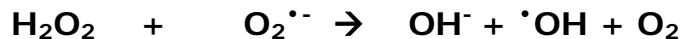
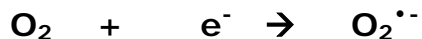


Si el par electrón-hueco generado es capaz de migrar a la superficie del catalizador, puede permanecer ahí en condiciones metaestables y participar en reacciones de óxido-reducción con las especies adsorbidas (molécula orgánica) en la superficie de SC promoviendo su degradación. Con el h^+ tendrá lugar la oxidación de la molécula orgánica mientras que con el e^- se llevarán a cabo los procesos de reducción. Sin embargo, puede ser que antes de que el par electrón-hueco llegue a la superficie ocurra su recombinación produciendo energía que será liberada en forma de calor (recombinación no radiativa) y, en algunos casos, con emisión de fotones (recombinación radiativa).

Habitualmente los huecos (h^+) reaccionan con el agua y/o los iones oxhidrilo OH^- superficiales formando radicales hidroxilo ($\cdot OH$), que quedan anclados en la superficie del catalizador. Estos radicales $\cdot OH$ son altamente reactivos en presencia de la mayoría de las moléculas orgánicas y muchas especies inorgánicas, a través de reacciones de substracción de hidrógeno o de adición a dobles enlaces o anillos aromáticos. Es así, como los compuestos orgánicos son oxidados llegando, en el caso ideal, a su mineralización (formación de dióxido de carbono, agua) [88].



Por otro lado, los electrones (e^-) presentes en la superficie reaccionan con el oxígeno disuelto en el agua para formar los radicales superóxido ($O_2^{\cdot -}$) junto con otras especies oxidantes como HO_2^{\cdot} (radical hidropéroxido) y H_2O_2 (peróxido de hidrógeno), reduciendo de esta manera la probabilidad de recombinación del par electrón-hueco. Las reacciones que describen la generación de los radicales son las siguientes [86]:



Las especies reaccionantes que se adsorben en la superficie del catalizador se encuentran en un estado diferente al del semiconductor que es un sólido; esta diferencia de estados es lo que hace que se denomine al fenómeno como fotocatalisis heterogénea. De lo contrario, estaríamos hablando de lo que se denomina como fotocatalisis homogénea. Es importante mencionar que la fotocatalisis heterogénea, a diferencia de muchos de los procesos fotoquímicos, no es selectiva y es por ello que puede utilizarse para la eliminación de una gran gama de contaminantes, incluso mezclas de ellos. Es un proceso sumamente complejo que involucra múltiples variables como pueden ser: naturaleza del catalizador (composición y estructura), tipo y concentración de la molécula a degradar, procesos de adsorción del contaminante, medio de reacción (gas, líquido), cantidad de oxígeno presente, configuración del fotoreactor, tipo e intensidad de la luz empleada, temperatura alcanzada durante la reacción fotocatalítica, entre muchos otros [89].

2.2.1. Parámetros fundamentales en fotocatalisis

La velocidad y la eficiencia de una reacción fotocatalítica dependen de un múltiple número de factores que gobiernan la cinética de fotocatalisis. Entre los más importantes se tiene [90, 91]:

2.2.1.1 Concentración inicial y naturaleza del contaminante

La concentración inicial del contaminante en una reacción fotocatalítica dada es un factor importante que hay que tomar en cuenta. Se ha

encontrado, de manera general, [86] que el porcentaje de degradación disminuye con el incremento de la concentración del contaminante en cuestión, mientras se mantiene constante la cantidad de fotocatalizador. Esto puede entenderse desde la base de que conforme la concentración del contaminante aumenta, más sustancias orgánicas se adsorben en la superficie del catalizador; por lo que menos superficie del catalizador está disponible para los fotones incidentes y como consecuencia se produce un menor número de radicales $\cdot\text{OH}$. Esto provoca una inhibición en el porcentaje de degradación. [86] Otra característica del contaminante a considerar es su naturaleza ya que está vinculada a que tan complicada será la degradación del mismo. La aparición de productos intermedios puede contribuir de manera importante a la velocidad global de la reacción fotocatalítica, mediante su participación en las etapas de adsorción-desorción superficial. La mayoría de las reacciones en fotocatálisis tienen una cinética que se ajusta al modelo de Langmuir-Hinshelwood [86].

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{K_r} + \frac{1}{K_r K_a C} \quad (2.1)$$

Donde:

r = velocidad de reacción (mg/L min)

K_r = cte de la velocidad de reacción para la oxidación del colorante (mg/L min)

K_a = cte de equilibrio de la reacción (L/mg)

C = concentración del colorante (mg/L)

Sabiendo que $r = -\frac{dC}{dt}$ la ecuación 1.1 queda:

$$-\frac{dC}{dt} = K_r \theta_x = \frac{K_r K_a C}{(1 + K_a C)} \quad (2.2)$$

Cuando la concentración química inicial ($t=0$) C es muy pequeña (milimoles o menos) el denominador de la ecuación 2.2 se desprecia y la reacción es esencialmente una reacción aparente de primer orden.

$$-\frac{dC}{dt} = K_r K_a C = K_{app} C \quad (2.3)$$

Donde K_{app} es la constante cinética de reacción aparente con unidades (1/t). Así que integrando la ecuación 2.3 tenemos:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = K_{app}t \quad (2.4)$$

Por lo que para adquirir el valor numérico de K_{app} solo es necesario hacer la gráfica $\ln(C_0/C)$ vs t , ajustar los datos a una línea recta y obtener la pendiente de la misma.

El modelo L-H fue establecido para describir la dependencia de la velocidad de la degradación del colorante con la concentración inicial del mismo [86].

2.2.1.2 Cantidad y propiedades del catalizador

La degradación de un contaminante está también influenciado por la cantidad de fotocatalizador. La degradación del contaminante se incrementa con el incremento de la concentración de catalizador hasta un cierto valor por el efecto pantalla, lo cual es característico de la fotocatalisis heterogénea. El incremento en la cantidad de catalizador, en realidad, incrementa el número de sitios activos en la superficie del fotocatalizador causando un incremento en el número de radicales $\cdot\text{OH}$ que pueden tomar parte en el ataque a los contaminantes orgánicos presentes. Por encima de un cierto límite de cantidad de catalizador, la solución llega a ser turbia y empiezan a tomar importancia los fenómenos de dispersión y apantallamiento de la radiación utilizada para que se dé la reacción, reduciendo de esta manera el porcentaje de degradación. Este límite depende de la geometría y de las condiciones de trabajo del fotoreactor y de ser una cantidad de finida del fotocatalizador para la cual toda la superficie expuesta está completamente iluminada. No existe como tal un estudio sobre el Bi_2O_3 que hable sobre una cantidad óptima de material para maximizar la eficiencia fotocatalítica; sin embargo, en este trabajo se realizó una recopilación de trabajos en donde se utilizan, como fotocatalizadores, al Bi_2O_3 y a otros de los materiales estudiados en esta tesis con la intención de definir una cantidad de catalizador adecuada de acuerdo a lo que se ha estado usando en este tipo de aplicaciones en los últimos años (Tabla 2.1).

Tabla 2.1. Recopilación de la relación de la cantidad de catalizador con los gramos de contaminante a degradar en la evaluación fotocatalítica de materiales semiconductores en polvo y en película delgada.

Ref.	Molécula	Concentración de la Solución	Cantidad de Fotocatalizador	Relación (gr. de Catalizador/Moles de Contaminante)
[92]	Rodamina B	10 mg/L	0.24 g/L	1.2×10^4 g/mol
[62]	Rodamina B	4.79 mg/L	1 g/L	1×10^5 g/mol
[93]	Azul de Metileno	20 mg/L	1 g/L	1.6×10^4 g/mol
[94]	Naranja Acido 7	10 mg/L	1 g/L	3.5×10^4 g/mol
[95]	Naranja de Metilo	20 mg/L	1.96 g/L	3.2×10^4 g/mol
[96]	Naranja de Metilo	10 mg/L	1 g/L	3.2×10^4 g/mol
[63]	Rodamina B	4.79 mg/L	8 g/L	8×10^5 g/mol
[97]	Rodamina B	10 mg/L	1.5 g/L	7.5×10^4 g/mol
[98]	Azul de Metileno	4.9 mg/L	0.3 g/L	2×10^4 g/mol
[99]	Azul de Metileno	3.2 mg/L	0.4 g/L	4×10^4 g/mol
[100]	Naranja de Metilo	20 mg/L	1 g/L	1.6×10^4 g/mol
[101]	Rodamina B	10mg/L	0.75 g/L	3.7×10^4 g/mol
[102]	Índigo Carmín	5mg/L	0.5 g/L	4×10^4 g/mol
[103]	Ornidazol	20 mg/L	2 g/L	2.1×10^4 g/mol
[104]	Naranja de Metilo	15 mg/L	1 g/L	2.2×10^4 g/mol
[105]	Rodamina B	4.79 mg/L	0.5 g/L	5×10^4 g/mol
[106]	Índigo Carmín	11.7 mg/L	0.7 g/L	2.8×10^4 g/mol
[77]	Índigo Carmín	13.99 mg/L	0.3 g/L	1×10^4 g/mol
[107]	Azul de Metileno	30 mg/L	0.5 g/L	5×10^3 g/mol
[108]	Metil viologeno	10.3 mg/L	1 g/L	2.5×10^4 g/mol
[109]	Rodamina B	10mg/L	1 g/L	5×10^4 g/mol
[110]	Tetrabromobisfenol A	40 mg/L	1.5 g/L	2×10^4 g/mol
[111]	Naranja de Metilo	15 mg/L	1 g/L	2.2×10^4 g/mol
[112]	Rodamina B	4.79 mg/L	1 g/L	1×10^5 g/mol
[113]	Naranja de Metilo	10 mg/L	0.13 g/L	4.2×10^3 g/mol
[114]	Índigo Carmín	13.99 mg/L	0.3 g/L	1×10^4 g/mol

TRABAJOS QUE UTILIZAN PELÍCULAS DELGADAS				
	Molécula	Concentración	Área de catalizador	Relación (cm ² /mol)
[69]	Rodamina B	1.04 x10 ⁻⁵ M	108 cm ²	1.04 x10 ⁷
[115]	Azul de Metileno	1x10 ⁻⁵ M	1 cm ²	1x10 ⁵
[116]	4-Clorofenol	1x10 ⁻⁴ M	12.5 cm ²	1.25x10 ⁵
[117]	Rojo Reactivo 195	8.8x10 ⁻⁶ M	3.12 cm ²	3.54x10 ⁵
[118]	Naranja de metilo	1x10 ⁻⁵ M	3.12 cm ²	3.1x10 ⁵
[119]	Naranja de metilo	3x10 ⁻⁵ M	5.25 cm ²	1.7x10 ⁵

De igual manera, las propiedades intrínsecas del material fotocatalizador juegan un papel por de más importante en los procesos fotocatalíticos, entre las más importantes se tienen las siguientes [91]:

2.2.1.2.a Cristalinidad de la fase activa del catalizador

Se relaciona directamente con la producción de los pares electrón-hueco y su disponibilidad para las reacciones de óxido-reducción superficiales. Es por ello que el grado de cristalinidad del material, las fases cristalinas presentes así como la proporción de las mismas además del tamaño de cristal o de dominio cristalino son propiedades que deben tomarse en cuenta para el buen desempeño de un fotocatalizador. Es de esperarse que entre más defectos presente la red cristalina del material, mayores serán las probabilidades de que la recombinación de portadores de carga se lleve a cabo. Para darse una idea, es bien sabido [120-122] que de las dos fases más comunes del TiO₂, anatasa y rutilo, la primera de ellas es la que presenta una mayor actividad fotocatalítica; debido a una mayor movilidad en el transporte de los portadores de carga y a que posee mayor área superficial y alta densidad superficial de sitios activos para la adsorción y la catálisis [123, 124]. Sin embargo, en una combinación de 75 % de anatasa y 25 % de rutilo se ha encontrado un comportamiento óptimo de la Titania como fotocatalizador, atribuido a un efecto sinérgico entre ambas fases cristalinas [120], tanto que en la actualidad se comercializa como P25 Degussa [125].

Ahora bien, ha habido específicamente del Bi₂O₃ en este rubro se ha reportado que los tamaños de grano afectan fuertemente el desempeño fotocatalítico del material, resultando que el Bi₂O₃ nanocristalino tiene un desempeño mucho mayor que el Bi₂O₃ microcristalino [49]. Además en el grupo Plasmat se ha demostrado que el Bi₂O₃ fase delta en

película de Igada tiene un desempeño mucho mayor que películas de l mismo material de fase cristalina alfa y beta [126].

2.2.1.2.b Morfología y tamaño

Esta propiedad afecta la eficiencia del contacto entre el catalizador y las especies químicas reaccionantes. Es por ello, que en la actualidad hay un gran número de estudios en donde se intentan obtener diferentes morfologías (nanobarras, nanohojuelas, nanogranos, nanoesferas, etc) para un mismo material con la finalidad de incrementar el área superficial activa y como consecuencia mejorar su actividad fotocatalítica. Lo ideal sería obtener materiales con área superficial activa máxima y la menor cantidad de defectos posibles en su estructura cristalina [127].

Existe un trabajo bastante completo de Wu Yuchun et al., [42] en donde se estudiaron cuatro diferentes morfologías (agujas, paquetes de agujas, placas y poliedro) de Bi_2O_3 ; al final ellos concluyen que conforme el tamaño de cristal decrece la energía de la brecha prohibida disminuye y conforme el ancho y el espesor de cristal aumentan la energía de la brecha prohibida disminuye. Además reportan que la morfología de poliedro exhibe una mejor desempeño fotocatalítico que las otras.

2.2.1.2.c Rugosidad

La habilidad de un material para absorber luz se determina por la ley de Lambert-Beer y el coeficiente de absorción dependiente de la longitud de onda. La profundidad de penetración de la luz α^{-1} se refiere a la distancia después de la cual la intensidad de la luz es reducida a $1/e$ de la iluminación incidente. Para asegurar $> 90\%$ de absorción de la luz incidente, el espesor de la película "d" debe ser > 2.3 veces el valor de α^{-1} . Las dimensiones de fotocatalizadores nanoestructurados son usualmente más pequeñas que α^{-1} , por lo que cada nanopartícula absorbe una pequeña fracción de la luz incidente. Sin embargo, la absorción completa de la luz por la suspensión puede alcanzarse ajustando la concentración de partículas y la trayectoria óptica del reactor contenedor. Las superficies nanoestructuradas también reducen las pérdidas por reflexión e incrementan la distribución de luz horizontal. Una película sólida con una superficie nanoestructurada incrementa la distribución de luz horizontal (Figura 2.5). Considerando lo anterior, es de esperarse que las películas con una superficie lisa o con rugosidad

baja tengan una menor actividad fotocatalítica que las que presenten una rugosidad importante en su superficie [128].

Con lo que se refiere a la rugosidad, existe un trabajo realizado en el grupo de investigación PlasnaMat en el cual se estudia el papel que juega la rugosidad en películas delgadas de Bi_2O_3 fase delta; resultado que una rugosidad óptima para aplicaciones de fotocátalisis es de $1.3 \mu\text{m}$ [35].

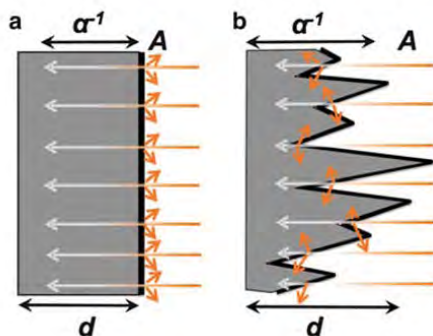


Figura 2.5. Distribución de la luz a) películas planas b) películas rugosas.

2.2.1.2.d Espesor

La fotoexcitación produce los portadores de carga con una movilidad y tiempo de vida finitos, dependiendo del material, el tipo de portador y la intensidad de la luz. Para llevar a cabo la degradación de contaminantes, estos portadores de carga necesitan alcanzar la superficie del material para interactuar con las especies químicas reactivas y llegar a producir los radicales responsables de la oxidación de los contaminantes. En la ausencia de un campo externo, los portadores de carga se mueven por difusión. El rango de difusión es definido por la longitud de difusión libre media de los portadores (L_e o L_h) la cual depende de la constante de difusión del portador (D), el tiempo de vida del portador (τ), y el factor de dimensionalidad [128].

Para semiconductores intrínsecos, usualmente $L_e > L_h$ debido a la constante de difusión más grande de los electrones en comparación con los huecos. En semiconductores dopados, la concentración de portadores mayoritarios se incrementa así como sus valores de L y τ . Por otro lado, el tiempo de vida y la longitud de difusión libre media de portadores minoritarios decrecen [128]. Para una óptima colección de ambos tipos de portadores en la superficie, el espesor de la película debe estar en el mismo rango que L_e y L_h . Esto puede alcanzarse

incrementando la rugosidad de la superficie de la película como se muestra en la Figura 2.6 [128].

Hasta la fecha no hay reportes de un estudio en donde se optimice el espesor de películas delgadas de Bi_2O_3 para aplicaciones fotocatalíticas, tal vez porque la mayoría de los fotocatalizadores de bismuto se usan en polvo; sin embargo hay un trabajo en donde se estudiaron esta propiedad en películas de ZnO reportando que conforme el espesor aumenta la actividad fotocatalítica mejora hasta un valor a partir del cual el desempeño fotocatalítico se vuelve independiente del espesor el cual es de 370 nm.

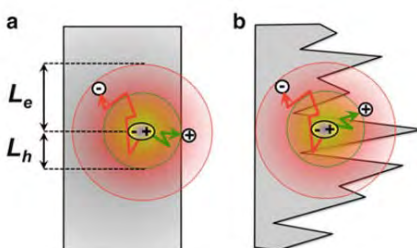


Figura 2.6. Recolección de carga a) películas planas b) películas nanoestructuradas.

2.2.1.3 Longitud de onda e intensidad de la luz

La luz, en una reacción de fotocatalisis, provee los fotones requeridos para excitar los electrones de la BV a la BC en un óxido semiconductor. Para que esto ocurra la energía asociada a dichos fotones debe ser igual o superior al valor del ancho de su brecha prohibida (E_g). La energía de los fotones está relacionada con su longitud de onda y la energía suministrada al proceso fotocatalítico con la intensidad de la luz. Por lo anterior, el efecto de fuentes de luz con diferentes longitudes de onda y potencias tiene una consecuencia importante en la rapidez de una reacción fotocatalítica. El espectro de radiación electromagnética que alcanza la atmósfera terrestre es de 100 a 10^6 nm. Esto puede dividirse en cinco regiones en orden creciente de longitud de onda: El UV-A que tiene una longitud de onda que se extiende desde 315 hasta 400 nm (3.10 - 3.94 eV), la radiación UV-B que tiene una longitud de onda entre 280-315 nm (3.94 - 4.43 eV), el UV-C que va 100 a 280 nm (4.43 - 12.4 eV), rango visible o luz que se extiende entre los 400 y 700 nm (1.77-3.10 eV) e infrarrojo que se extiende entre 700 nm y 10^6 nm (0.001 - 1.77 eV) [91].

La intensidad de la radiación utilizada en la reacción fotocatalítica debe ser suficiente para alcanzar todas las partículas del catalizador y provocar la generación de los pares electrón-hueco. Se ha encontrado una relación proporcional entre la rapidez de reacción y la intensidad de la luz de la forma (ver Figura 2.7) [129] :

$$r \propto I^p \quad (2.5)$$

Donde el exponente p puede variar entre 1 y 0.5, de la siguiente manera: el cambio de un orden parcial de 1 a 0.5 significa que la recombinación de e_{BC}^- y h_{BV}^+ empieza a limitar el aprovechamiento de los fotones disponibles, mientras que el cambio a un orden cero indica que el sustrato no puede generar más pares [130], aun cuando aumente la intensidad de la radiación. Estas consideraciones son de gran importancia para el diseño de colectores solares.

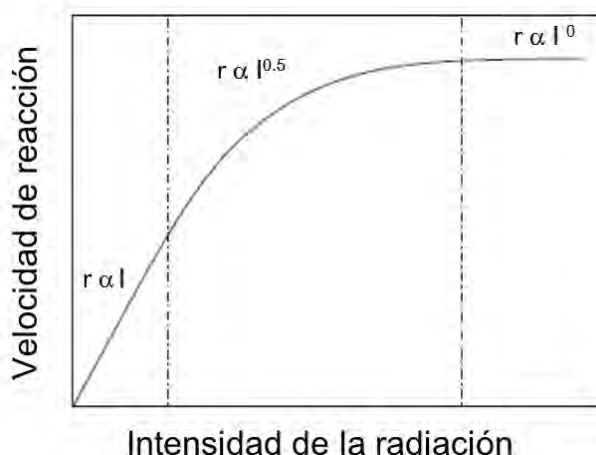


Figura 2.7. Efecto de la intensidad de la radiación en la velocidad de la reacción.

2.2.1.4 pH

El pH de la solución acuosa afecta significativamente al fotocatalizador, ya que influye en su carga superficial (afecta la adsorción de las moléculas orgánicas), el tamaño de los agregados que se forman (disminuye el área efectiva), y la posición de las bandas de conducción y valencia. Lo que es algo sorprendente, entonces, es que la velocidad de mineralización fotocatalítica no se encuentra, usualmente, con una dependencia fuerte del pH entre valores que van de 4 a 10 [91]. Pero a menudo, el pH de las aguas residuales industriales puede ser muy ácido o muy básico. En este caso, el efecto del pH sobre la eficiencia

fotocatalítica del fotocatalizador debe ser tomado en cuenta y a que el proceso puede mejorarse variando el pH por métodos simples y baratos.

El pH al cual la superficie de un óxido no tiene carga se define como punto de carga cero (pH_{pzc}), este parámetro depende del método de producción del catalizador, por ejemplo para TiO_2 es de $4.5 < \text{pH}_{\text{pzc}} < \approx 7$ [91]. Por arriba y por debajo de este valor, el catalizador se carga negativamente o positivamente (Figura 2.8). Lo anterior es de gran importancia, ya que si el colorante es catiónico o aniónico va ser atraído o repelido electrostáticamente por la superficie del catalizador. Una característica muy importante de la fotocatalisis, que no se toma en cuenta, es que durante la reacción algunos de los productos intermedios se comportan de manera diferente a la molécula orgánica base dependiendo del pH de la solución [106].

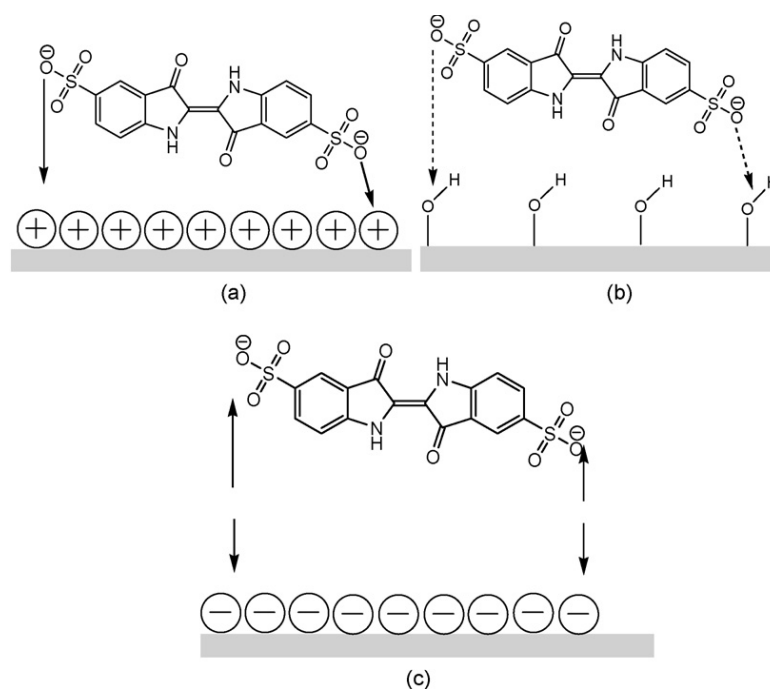


Figura 2.8. Interacción del IC con la superficie de un fotocatalizador en a) sitios ácidos b) sitios anfotéricos, c) sitios básicos [106].

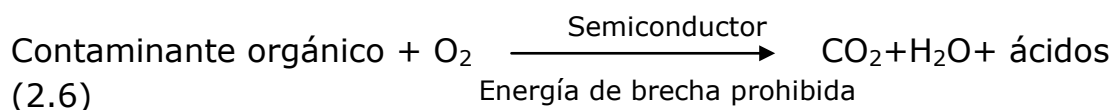
2.2.1.5 Temperatura

Se han realizado diversos estudios experimentales de la dependencia de la velocidad de reacción de degradación de compuestos orgánicos con la temperatura [131-134]. Se ha reportado que el intervalo óptimo de temperaturas para trabajar en fotocatalisis están entre 20 y 80 °C [91].

A temperaturas bajas (por debajo de 0 °C), la desorción del producto final llega a ser el factor limitante de la velocidad de reacción. Por otro lado, cuando la temperatura se incrementa por arriba de 80 °C y se aproxima al punto de ebullición del agua, la adsorción de las especies reactivas llega a ser desfavorecida y tiende a ser el factor limitante de la reacción. Aunque cabe mencionar que es importante considerar otros parámetros, a la hora de seleccionar la temperatura de trabajo, como la solubilidad y volatilidad de los contaminantes incluyendo a algunas otras especies participantes (O₂, aditivos, etc.); de igual manera la cinética de adsorción-desorción de las moléculas sobre el catalizador [91].

2.2.1.6 Concentración de oxígeno

En la fotocatalisis de semiconductores para purificación de agua, los contaminantes son usualmente orgánicos y, entonces, el proceso global puede resumirse por la reacción 2.6. Dado que en la estequiometría de esta reacción, no existe fotomineralización a menos que el O₂ esté presente. La literatura [78, 135] nos provee de un consenso en lo relacionado a la influencia de oxígeno, llevándonos a que el oxígeno es necesario para una completa mineralización, además de no competir con otros reactivos durante la adsorción sobre el material semiconductor ya que la oxidación tiene lugar en una localización diferente a donde ocurre la reducción. La concentración de oxígeno también afecta la velocidad de reacción pero parece ser que la diferencia entre usar aire (P_{O₂}=1atm) u oxígeno puro (P_{O₂}=0.207 atm) no es drástica. En una planta industrial sería asunto de la economía de diseño. Se ha reportado que la velocidad de oxidación es independiente de las concentraciones de oxígeno por debajo de los valores de saturación de aire, sugiriendo que la transferencia de masa del oxígeno a la superficie podría ser un limitante en la velocidad de reacción.



Debido a su disponibilidad en el agua, el oxígeno disuelto a menudo sirve como aceptor de electrones en la fotocatalisis. Aunque cabe mencionar que se ha reportado el uso de otras sustancias con afinidad electrónica para funcionar como aceptor de electrones y evitar la recombinación. Pero el papel del oxígeno no solamente podría ser como

aceptor de electrones. También podría estar involucrado en la formación de otras especies oxidantes (superóxido, peróxido de hidrógeno, radicales hidroxilo), en la prevención de reacciones reductivas, en la estabilización de radicales intermediarios, mineralización, entre otras.

2.3. IMPLICACIONES DE LA GENERACIÓN DEL PAR ELECTRÓN-HUECO

El estudio de los mecanismos asociados a la generación del par electrón-hueco, así como el efecto derivado de los óxidos semiconductores que presentan especies donadoras o aceptoras de electrones permiten un mejor entendimiento de los procesos fotocatalíticos. El par electrón-hueco se considera como una pseudo-partícula llamada excitón, tiene un tiempo de vida media de $2.5 \mu\text{s}$ [136], y puede participar en los siguientes procesos:

- 1) El electrón se recombina con algún defecto de la superficie del material.
- 2) El electrón se recombina con centros en el material en bulto.
- 3) El electrón llega a la superficie del material y reduce a la especie aceptora de electrones
- 4) El hueco llega a la superficie del material y oxida a la especie donadora de electrones

Los procesos anteriores se pueden observar de forma esquemática en la Figura 2.9. Las letras A y D representan a las especies aceptora y donadora, respectivamente, las cuales se encuentran en la interfaz (semiconductor-solución), la solución puede considerarse como un líquido o un gas [137].

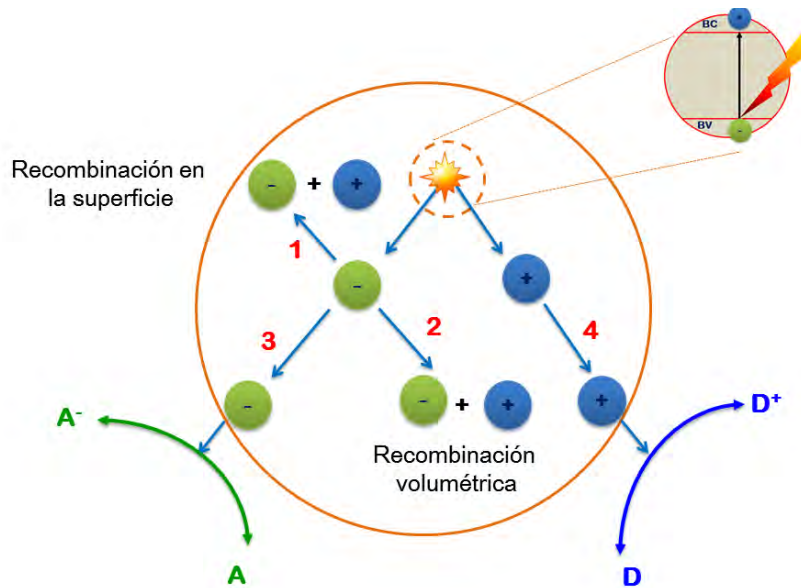


Figura 2.9. Procesos ocurridos en la interfaz semiconductor-solución [137].

Los electrones fotogenerados que son capaces de llegar a la superficie del material, son los encargados de interactuar con las especies presentes en la interfaz. Las trampas producto de los defectos superficiales juegan un papel muy importante como inhibidores de la recombinación y promotores de la interacción entre especies reactivas. Sin embargo, hay que tomar en cuenta que la fuerza impulsora del proceso de transferencia electrónica en la interfaz es la diferencia de energías entre los niveles del semiconductor y el potencial redox de las especies adsorbidas (A y D en este caso). Si la banda de conducción tiene asociada una energía mayor que la que le corresponde al potencial redox de la especie A, la reducción $A \rightarrow A^-$ es termodinámicamente posible. Mientras que si la banda de valencia tiene una energía menor que el potencial redox de la especie D, es viable la oxidación $D \rightarrow D^+$. Lo mencionado anteriormente se ilustra en la Figura 2.10 [78, 91].

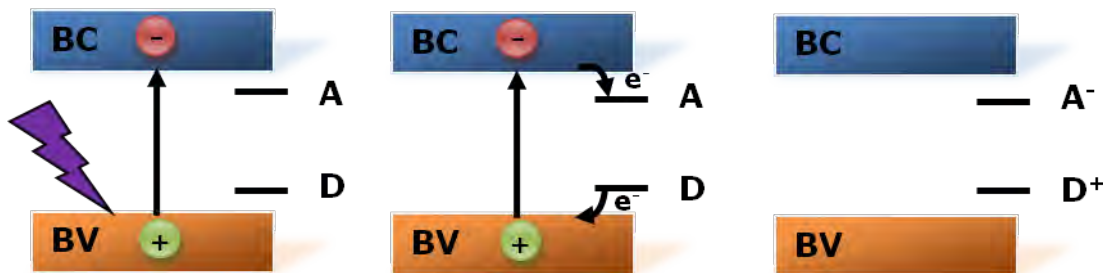


Figura 2.10. Posición relativa entre las bandas del semiconductor y los potenciales redox de la especie donadora (D) y aceptora (A).

Una vez que el excitón es creado, los portadores de carga libres tienen que ser transferidos a las superficies para que se lleve a cabo la fotocatalisis. La habilidad de los electrones y huecos para moverse alrededor de un material y transportar la carga se llama movilidad (movilidad del electrón y movilidad del hueco, respectivamente). Existen dos fuerzas motrices para el movimiento de los portadores: el gradiente de concentración de los portadores (cambio en concentración) y la presencia de campos eléctricos externos. Cuando el gradiente de concentración de los portadores está presente, su distribución es de regiones de alta concentraciones a regiones de baja concentración solamente a través de movimiento térmico. El movimiento de carga resulta de lo que se conoce como difusión de corriente [138].

La movilidad de portadores es uno de los parámetros más importantes que determinan la eficiencia fotocatalítica global. La movilidad es afectada por la temperatura, la concentración del dopado, y la magnitud del campo eléctrico aplicado. También depende de la masa efectiva de los electrones y huecos, las cuales están determinadas por la estructura electrónica del semiconductor. Los portadores con masas efectivas pequeñas tienen movilidades más grandes. Como resultado, los huecos son significativamente menos móviles que los electrones. La concentración de dopantes también tiene una influencia considerable en la movilidad. Cuando la concentración de dopantes es baja, la movilidad puede considerarse independiente de la concentración de dopantes. En el caso contrario la movilidad de los portadores decrece monotónicamente. Estos factores están asociados con el proceso de recombinación [138].

Entonces, si la fotocatalisis depende de la difusión de portadores excitados, el tiempo de vida del portador y su longitud de difusión relevante, estos parámetros deben ser máximos para obtener una fotocatalisis exitosa. Esta consideración es a menudo asociada con el diseño del semiconductor que considere una "alta cristalinidad" y menos defectos [128].

La eficiencia fotocatalítica decrece cuando los excitones o portadores libres se recombinan: los portadores libres y a no son capaces de moverse porque están participando en enlaces covalentes en el cristal. El electrón en la banda de conducción se recombina volviendo a la banda de valencia mientras que el hueco, en la banda de valencia, se recombina cuando un electrón lo aniquila por su caída de la banda de conducción. Un electrón puede ser capturado por una trampa o centro de recombinación. De esta forma, la recombinación puede ser categorizada en tres diferentes tipos [128]:

Recombinaciones banda a banda
 Recombinaciones Shockley-Read-Hall (defectos)
 Recombinaciones Auger

Los tipos de recombinaciones dependen fuertemente de la estructura electrónica del semiconductor. Para semiconductores de banda directa, la recombinación banda a banda es dominante, generando procesos radiativos tales como la luminiscencia. Esta recombinación depende proporcionalmente de la densidad de electrones y huecos disponibles. Para semiconductores de banda indirecta, la recombinación banda a banda es insignificante, para la recombinación debida a los defectos, llamada recombinación Shockley-Read-Hall, es dominante y a que la recombinación se facilita por el intercambio de energía térmica con un fonón. La recombinación superficial ocurre en una manera similar. Las superficies y las interfaces a menudo actúan como sitios de trampa debido a la presencia de impurezas y terminaciones abruptas (la presencia de enlaces que son electrónicamente activos). Las recombinaciones Auger son un proceso en el cual un electrón y un hueco se recombinan en una transición banda-banda, pero con la energía transferida resultante a otro electrón o hueco. La participación de una tercera partícula afecta la velocidad de recombinación así que la recombinación Auger tiene que ser tratada de diferente manera a una recombinación banda-banda [128].

2.4. FOTOCATÁLISIS Y COLORANTES

En muchos estudios se usa la degradación de colorantes (con luz visible) para comparar la actividad fotocatalítica de diferentes materiales, convirtiéndose en tema de controversia sobre la validez de sus resultados tanto que la Organización Internacional de Estandarización (ISO) ha desarrollado procedimientos experimentales estandarizados para este tipo de estudios [139].

Es por ello que en este trabajo de tesis se propone realizar mediciones clave en conjunto con la típica evaluación de decoloración de soluciones con la finalidad de evaluar la respuesta fotocatalítica de materiales semiconductores. Gran parte de estas mediciones clave están y a incluidas en muchos artículos, pero no necesariamente con una buena interpretación de los resultados llevando a interpretaciones erróneas y falsas evaluaciones [52, 67, 68, 140-142]. Es verdad que muchas de las críticas sobre el uso de esta metodología están fuertemente fundamentadas e incluso se está de acuerdo con muchas de ellas, sin embargo, también se considera que es posible obtener información muy

importante sobre el potencial del material cuando todos los procesos involucrados en competencia son tomados en cuenta, llevándonos a una evaluación más confiable de la actividad fotocatalítica del semiconductor con luz visible usando soluciones de colorantes.

De lo anterior, se tiene que en cualquier experimento fotocatalítico, donde se utilicen soluciones de colorantes, se tienen que incluir los siguientes procesos:

2.4.1. Adsorción

La evaluación de la adsorción del colorante en la superficie del fotocatalizador, ya que repercute en el decremento de la concentración del colorante en la solución; y como consecuencia una disminución en la intensidad del pico principal del espectro de absorbancia de la solución, el cual es a menudo malinterpretado como resultado de la "actividad fotocatalítica" del semiconductor.[143, 144] En un experimento fotocatalítico típico, la suspensión que contiene a la solución del colorante y al fotocatalizador es agitada en la oscuridad para permitir el equilibrio de adsorción-desorción. El porcentaje de adsorción puede variar dependiendo del comportamiento iónico, composición y tipo de colorante, así como del pH; en algunos casos se presenta una adsorción excesiva de la molécula del colorante en la superficie del catalizador, lo cual se observa como una aparente decoloración de la solución [145], que podría ser malentendida como mineralización de bido a que el carbono orgánico total es también reducido. De hecho la adsorción del colorante sobre una amplia área superficial del material es un método estándar para tratar agua contaminada, pero no es un proceso catalítico. Por lo que, el porcentaje de la adsorción del colorante en la oscuridad como función del tiempo debe ser evaluado.

2.4.2. Fotólisis

Otra prueba importante es que la fotólisis del colorante (degradación del colorante por la acción directa de la luz) debe ser evaluada bajo las condiciones experimentales de finidas (lámpara, longitud de onda, concentración, etc.), sin la adición del semiconductor. La fotólisis es un sinónimo de foto-descomposición que involucra una reacción fotoquímica en la cual un componente químico o molécula se divide en unidades más pequeñas debido a la absorción de fotones por parte de esta molécula. La absorción de la luz por el colorante tiene como resultado una ruptura hemolítica inducida fotoquímicamente del grupo cromóforo el cual es el

responsable de dar un determinado color a la solución, por ejemplo, en el caso del índigo carmín el doble enlace entre carbonos ($-C=C-$). El grado de fotólisis alcanzado por el colorante debe conocerse antes de que el colorante pueda utilizarse para evaluar la actividad fotocatalítica real del material semiconductor [146, 147].

2.4.3. Experimento de Fotodegradación

Después de haber medido la absorción y la fotólisis del colorante, entonces se debe proceder a evaluar la actividad fotocatalítica del material midiendo la decoloración de la solución como función del tiempo de irradiación y en presencia del semiconductor, preferentemente con agitación intensa y/o burbujeo para evitar que la difusión de oxígeno limite la velocidad de reacción (sección 2.2.1.6) [135].

La medición consiste en obtener el espectro de absorción de la solución en función del tiempo de irradiación, tomando alícuotas en intervalos regulares de tiempo. Dado que la absorbancia a la longitud de onda característica del colorante (610 nm para el IC) es proporcional a la concentración del colorante, su decrecimiento en función del tiempo es proporcional al decrecimiento en la concentración relativa C/C_0 . Sin embargo, estudios previos han demostrado que la medición a una longitud de onda única no refleja la fotodegradación del colorante en carbono no orgánico o mineralización, y a que puede ocurrir otro fenómeno alterno; la *decoloración*. Por lo que es recomendable analizar el espectro en un intervalo amplio de longitudes de onda [148].

La decoloración se refiere al decrecimiento en la intensidad del pico principal de absorbancia como consecuencia de la transferencia de carga (procesos de oxidación y reducción) entre los portadores fotogenerados en el semiconductor y la molécula de colorante; lo que no rompe ningún enlace sino que cambia la distribución de los enlaces π conjugados responsables de la absorción del color visible, lo cual no es un proceso fotocatalítico. Es por esto que se recomienda monitorear el espectro completo de absorbancia del colorante en lugar de una longitud de onda en particular, ya que podría ser posible que se observara un decrecimiento en la intensidad del pico de absorbancia principal del colorante seguido de un incremento del pico de absorbancia en otra longitud de onda con la inevitable aparición de puntos isosbéticos indicando la presencia de dos estructuras químicas en equilibrio [135, 149].

La degradación del colorante como resultado de la actividad fotocatalítica significa la ruptura molecular de la molécula original en un

intermediario, puede ser causada por los huecos fotogenerados en el material semiconductor o por la generación de especies reactivas de oxígeno (radicales superóxido o hidroxilo) debido a la reacción química del oxígeno. En este caso, se observa un decremento gradual en el espectro de absorbancia de la solución del colorante y en paralelo, un incremento de otros picos del espectro de absorbancia, que representan a los intermediarios (productos de las reacciones de degradación) [90]. Sin embargo, no todos los intermediarios absorben luz en el visible y aquellos que lo hacen requieren ser identificados no se observan en todos los colorantes y para identificarlos a través del uso de técnicas más sofisticadas como cromatografía de líquidos de alta resolución o espectrometría de masas. Esta es una de las principales razones por las cuales se eligió el IC para este trabajo de tesis, ya que varios de sus intermediarios han sido previamente identificados y presentan bandas características de absorción en el UV-Vis [77, 126, 148]. El grupo cromóforo del IC ($\text{NHC}=\text{CNH}$) se rompe vía oxidación, originando productos secundarios, que corresponden al isatin sulfónico el cual exhibe su absorbancia en la región de 210-260 nm, es decir se puede verificar la degradación del IC con los espectros de absorbancia. Aunque debe de aclararse que la formación de intermediarios no garantiza la mineralización parcial o total de la solución, pero provee de información útil sobre las interacciones fotoinducidas entre el semiconductor y la molécula orgánica.

2.4.4. Mineralización

La mineralización es la meta final de la degradación fotocatalítica de contaminantes orgánicos en agua y CO_2 [143], la cual puede solo ocurrir por la generación de especies altamente oxidantes, como por ejemplo, radicales hidroxilo. Como se dijo antes no es posible medir la mineralización usando técnicas espectrofotométricas. El paso final en la evaluación de un material fotocatalítico debería ser la determinación del análisis de carbono orgánico total (COT), pero como al igual que la fotodegradación, el COT también se mide a partir de evaluar la solución, es muy importante tomar en cuenta que parte de moléculas del colorante pueden haber sido adsorbidas en la superficie de l fotocatalizador (sección 2.4.1) [150].

2.4.4.1 Medición del carbono orgánico total (COT)

El carbono orgánico total (COT) es la cantidad de carbono unido a un compuesto orgánico y es uno de los parámetros frecuentemente usados

como un indicador no específico de calidad del agua. En las fuentes de agua el COT procede de la materia orgánica natural en descomposición y de compuestos químicos sintéticos. Aminas, ácido húmico, ácido fúlvico y ureas son algunos tipos de materia orgánica natural. Pesticidas, colorantes, detergentes, fertilizantes, herbicidas, compuestos químicos industriales, y compuestos orgánicos clorados son ejemplos de fuentes sintéticas o antropogénicas [151].

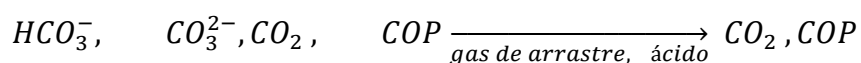
Este parámetro se mide por la cantidad de dióxido de carbono que se genera al oxidar la materia orgánica en condiciones especiales. Debido a que todos los analizadores de COT, actualmente solo miden el carbono total (CT), el análisis de COT requiere una cuantificación del carbono inorgánico que siempre está presente [150].

Una manera de realizar el análisis requiere un proceso en dos etapas denominado CT-CIT. Se mide la cantidad de carbono inorgánico (CIT) generado a partir de una alícuota muestra acidificada, y también la cantidad de carbono total (CT) presente en la muestra. El COT se calcula por diferencia de dichos valores. Otra variante emplea la acidificación de la muestra para generar dióxido de carbono y medirlo como carbono inorgánico (CIT), luego se oxida y se mide el Carbono Orgánico No Purgable (CONP). Este método se llama CIT-CONP [151].

Si el análisis de COT se hace por alguno de los métodos CT-CIT o CIT-CONP, puede descomponerse en tres fases: acidificación, oxidación y detección y cuantificación [151].

Acidificación:

La descarga y eliminación de los gases del CIT y del carbono orgánico purgable (COP) a partir de la muestra líquida por acidificación se lleva a cabo del siguiente modo.



Oxidación:

La segunda etapa es la oxidación del carbono presente en la muestra restante hasta formar dióxido de carbono (CO_2) y otros gases. Los analizadores modernos de COT realizan esta oxidación por medio de uno o varios procesos, como los son: combustión a alta temperatura, oxidación catalítica a alta temperatura u oxidación termoquímica entre otros.

DetECCIÓN Y CUANTIFICACIÓN:

La detección y cuantificación precisas es de suma importancia dentro de los procesos de análisis de COT. La medida de conductividad y el uso de detectores de Infrarrojo No-dispersivo (NDIR) son los dos métodos de detección más comunes empleados en analizadores modernos de COT.

2.4.5. Sensibilización

En el caso de la evaluación de la actividad fotocatalítica de SCs utilizando colorantes y radiación en el visible, hay otro fenómeno que debe considerarse; *la sensibilización*. Este fenómeno se refiere a un proceso sinérgico entre el SC y el colorante. La molécula del colorante funciona como un *fotosensibilizador* que absorbe la luz visible resonante y transfiere electrones a la banda de conducción del semiconductor resultando en la formación de un radical-cation inestable del colorante que en paralelo con especies activas presentes en la superficie del semiconductor atacan y desestabilizan la molécula del colorante, como lo reporta Herrmann [90]. Esto es un proceso sinérgico entre la molécula del colorante adsorbida y el semiconductor, lo cual solo puede ocurrir cuando la luz incidente contiene la longitud de onda adecuada para ser absorbida por el colorante (visible), y el proceso de degradación ocurre a través de transferencias de carga entre la molécula excitada y el semiconductor [152]. Este proceso podría llevar a la mineralización de la molécula orgánica, no es un proceso negativo, pero si la sensibilización ocurre, entonces no se puede obtener una conclusión clara sobre la eficiencia del material semiconductor como fotocatalizador en la región del visible. Con la finalidad de descartar si este proceso ocurre o no, en este trabajo se comparó la actividad catalítica en el visible con aquella medida bajo irradiación con luz puramente ultravioleta, la cual no puede ser absorbida por la molécula orgánica, pero sí activa a los pares electrón-hueco del SC. En el caso de una sensibilización, la velocidad de degradación sería mayor en el visible que en el UV [153].

2.5. ESTRATEGIAS PARA MEJORAR LA EFICIENCIA DEL PROCESO FOTOCATALÍTICO

La eficiencia de la reacción fotocatalítica depende de diversos factores. Como se ha venido comentando, uno de los aspectos más críticos es la alta probabilidad de recombinación electrón-hueco, que compite con la generación de cargas fotogeneradas. La baja eficiencia, especialmente

con luz visible, es una de las limitaciones más severas de la fotocatalisis heterogénea. Por ello para aumentar la eficiencia del proceso fotocatalítico, se han intentado diversas estrategias:

Modificación del semiconductor: ya sea para extender su respuesta a radiaciones de mayor longitud de onda o bien para incrementar la eficiencia de la separación electrón hueco y minimizar su recombinación. La separación efectiva de las cargas fotogeneradas puede conseguirse, por ejemplo, por medio de la deposición de metales en la superficie del semiconductor. Sin embargo, la presencia de depósitos metálicos sobre la superficie del semiconductor altera las propiedades eléctricas de éste, puesto que se crean nuevas interfases de tipo metal-semiconductor. En los últimos años se ha demostrado que la modificación superficial de semiconductores usando nanoestructuras metálicas plasmónicas, tales como el oro o plata, mejoran la actividad fotocatalítica de los materiales en el rango de la región visible del espectro [154].

Otra manera de mejorar la actividad fotocatalítica es por medio de la introducción de impurezas al catalizador, por ejemplo elementos de las tierras raras o metales de transición. El dopado con elementos de las tierras raras es un método eficiente para mejorar el desempeño fotocatalítico [155], debido a la estructura especial de sus orbitales electrónicos f y d. Li et al., [156] sugiere que las tierras raras tienen la habilidad de acelerar la separación de los pares electrón-hueco fotogenerados. Reddy et al., [157] prepararon fotocatalizadores de Bi_2O_3 dopado con Samario (Sm^{3+}) por un método hidrotérmico. El Sm mejoró significativamente la actividad fotocatalítica. Otro ejemplo es que el TiO_2 dopado con praseodimio (Pr), con un cambio de absorción significativa hacia la región del visible, mostró un incremento en la actividad para la degradación fotocatalítica del fenol [158].

Con lo referente a los metales de transición. Malathy et al., [45] prepararon nanopartículas de óxido de bismuto dopadas con metales de transición como lo son níquel y zinc (Ni y Zn) mediante un método de precipitación para mejorar la actividad fotocatalítica de este semiconductor.

Para incrementar su actividad fotocatalítica, a algunos semiconductores son dopados con no metales; por ejemplo el dopado de TiO_2 con nitrógeno se ha investigado desde principio del año 2000 y en la reciente década se han incrementado los trabajos de investigación relacionados con el co-dopado de N- TiO_2 incluyendo otro elemento para aumentar la eficiencia fotocatalítica del material. Después del primer intento de dopar a la Titania con nitrógeno [159], surgió un gran interés

en este tema surgiendo el nitrógeno como uno de los dopantes no metálicos más populares [24, 160, 161].

Uso de semiconductores acoplados (heterouniones): la iluminación de uno de los dos produce una respuesta en el otro semiconductor o en la interfase que existe entre ambos. Con ello se logra aumentar la eficiencia de la separación de cargas fotogeneradas y extender la respuesta a irradiaciones menos energéticas.

Muchas investigaciones se han realizado con base en el desarrollo de distintas estrategias para obtener fotocatalizadores híbridos. Entre ellas están la ingeniería de estructura de bandas, construcción de heteroestructuras y nanoestructuras [162-164]. Se ha observado que la fabricación de heterouniones de fotocatalizadores con acoplamiento en los potenciales de bandas ha sido la más efectiva.

Wang et al. [165] encontraron una mejora de cerca de 25 % en la actividad fotocatalítica con el efecto piezoeléctrico de la heteroestructura TiO_2/ZnO . Otro ejemplo es el presentado por Kadam et al. [166] quienes muestran que el material $\text{ZnO}/\text{Ag}_2\text{O}$ (4:2) presenta una velocidad de degradación fotocatalítica 22 y 4 veces más alta en comparación con la velocidad fotocatalítica de degradación de los compuestos puros ZnO y Ag_2O , respectivamente, atribuido a la fuerte absorción de luz del visible y a una separación más eficiente del par electrón-hueco.

Finalmente Jiang et al. [167] sintetizaron una heterounión entre $\text{TiO}_2/\text{BiWO}_6$ mediante un método solvente térmico; en este estudio se menciona que con el material obtenido lograron mejorar la separación del electrón-hueco, dicho de otro modo disminuyeron el proceso de recombinación.

Como consecuencia de un estudio hecho en el grupo PlasNamat [102, 126, 168] sobre las propiedades fotocatalíticas de películas delgadas de $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, se sabía de antemano que este óxido semiconductor era eficiente para decolorar soluciones de distintos colorantes, más no para mineralizarlos.

Por lo que en este trabajo de tesis se estudió la modificación del semiconductor de tres diferentes maneras:

- Dopado de las películas $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ con otros elementos químicos (N, Ta y W)
- Formación de compuestos ternarios basados en bismuto
- Formación de heterouniones entre dos semiconductores

2.5.1. Dopado de las películas δ - Bi_2O_3 con otros elementos químicos

La propuesta incluye el dopado de películas de óxido de bismuto en fase delta con tantalio (Ta), tungsteno (W) y nitrógeno (N).

La elección del Ta y el W tiene como finalidad estabilizar la fase delta, ya que los resultados de la comparación de respuesta fotocatalítica de películas de óxido de bismuto con diferentes fases cristalinas en principio mostraba que dicha fase es la que presenta una mejor capacidad de decoloración con luz visible, como se muestra en la primera parte de esta tesis [118]. El trabajo de tesis de una compañera del grupo, Celia Lizeth G. [169], justo demostraba que al agregar Ta o W, se obtienen películas δ - Bi_2O_3 con mayor estabilidad estructural, lo que garantizaba la preservación de la fase cristalina [52, 170]. Cabe recordar que la fase delta es metaestable a temperatura ambiente, pero que al producir el material en forma de películas delgadas nanométricas se puede obtener dicha fase sin necesidad de dopantes, pero los dopantes inhiben el cambio de estructura como consecuencia de aumentos en la temperatura. Por otro lado, se intentaba mover las posiciones de las bandas de valencia y conducción del semiconductor a una posición conveniente con respecto al potencial requerido para la producción de radicales $\bullet\text{OH}$, los cuales son los principales responsables de la descomposición de moléculas orgánicas.

Por lo que se refiere al nitrógeno, se eligió por dos razones: la primera y más importante es que, como se mencionó anteriormente, el dopado y co-dopado con nitrógeno ha sido objeto de estudio desde hace casi dos décadas mostrando que la inclusión de nitrógeno en la Titania mejora su actividad fotocatalítica de una manera importante, por lo que se decidió intentarlo con el óxido de bismuto. En el caso del Bi_2O_3 , no se requiere disminuir la absorción óptica, pero se pretende evaluar si los estados electrónicos introducidos por el nitrógeno pueden funcionar como centros de atrapamiento de portadores que ayudaran a disminuir la recombinación. Y la segunda tiene que ver con que la adición de nitrógeno durante la síntesis de las películas por pulverización catódica con magnetron (magnetron sputtering), resultaba muy fácil de evaluar, ya que solo se requiere agregar nitrógeno en la fase gaseosa.

2.5.2. Formación de compuestos ternarios basados en bismuto

Por otro lado, la investigación en óxidos ternarios y cuaternarios es una estrategia eficiente para superar las limitaciones intrínsecas de los óxidos metálicos binarios (alta tasa de recombinación de portadores y posiciones no adecuadas de sus BC y BV con respecto a los potenciales

de formación de radicales $\cdot\text{OH}$), se han obtenido nuevos materiales que son adecuados para explotar el componente del visible de la luz solar [49]. Múltiples esfuerzos, en este rubro, han sido enfocados inicialmente en la producción de hidrógeno mediante la disociación de la molécula de agua (water splitting) pero subsiguientemente, estos materiales han sido también probados como fotocatalizadores para la degradación de distintos tipos de contaminantes usando luz del visible. En el caso del bismuto, hay una gran variedad de óxidos ternarios de los cuales ya se ha demostrado su potencial como un fotocatalizador en el visible, tales como CuBi_2O_4 , $\text{Bi}_5\text{Ni}_3\text{O}_5$, $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$, BiTaO_4 , BiVO_4 , $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ y Bi_2WO_6 [51, 110, 171-176], los cuales han sido evaluados para la remediación ambiental y la conversión de energía. A pesar de su condición de metal pesado, los compuestos de bismuto se consideran seguros y no tóxicos o de baja toxicidad, y a que han sido ampliamente utilizados en cosméticos y en clínica por siglos. De esta manera, en este trabajo de tesis se intentó la síntesis de tres compuestos ternarios a base de bismuto como una segunda alternativa para obtener fotocatalizadores eficientes basados en bismuto.

Se seleccionaron tres óxidos ternarios: tungstato (Bi_2WO_6), un cuprato (Bi_2CuO_4) y un niobato de bismuto ($\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$), de entre los muchos posibles, aunque debe mencionarse que dentro del grupo PLASMAT también otros han sido evaluados (BiVO_4 , BiSiO). Es conocido que ya había estudios previos de estos compuestos ternarios; sin embargo, ninguno de ellos había sido sintetizado en películas delgadas obtenidas mediante pulverización catódica con magnetron (magnetron sputtering). Además, la elección de estos compuestos ternarios fue hecha con base en que existen reportes en donde se reporta que poseen propiedades idóneas para ser usados como fotocatalizadores [52, 70, 110, 177].

2.5.3. Formación de heterouniones entre dos semiconductores

Desde que Li et al., reportaron por primera vez la alta eficiencia de separación de los portadores de carga a través de la síntesis de heterouniones entre fotocatalizadores [178, 179], ha habido muchas investigaciones similares [163]. De manera general, se considera que los inconvenientes de los fotocatalizadores de un solo componente pueden eliminarse mediante la síntesis de un fotocatalizador heterogéneo de componentes funcionales integrados que combine las ventajas de los componentes individuales. No solamente se evita la recombinación, sino que también puede diseñarse la estructura de bandas del material compuesto con la finalidad de promover las reacciones de oxidación-reducción requeridas en la fotocatalisis.

Tomando en cuenta esto y aprovechando la habilidad, de absorber una gran cantidad de luz del visible, que presentan los fotocatalizadores que contienen bismuto; se han combinado con otros semiconductores (tales como TiO_2 [180-182], Ag_3PO_4 [183-185], CuS [184], y WO_3 [186]) para formar heterouniones.

La mayoría de estos trabajos relacionado con heterouniones son hechos en polvos, mientras que en este trabajo de tesis se propone una nueva forma de sintetizar heterouniones en forma de películas de ligadas, aprovechando la propiedad del Bi_2O_3 de ser activo en el rango del espectro visible y acoplándolo a un semiconductor activo en el UV.

CAPITULO 3. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS DELGADAS

En este capítulo se describe la técnica de pulverización catódica con magnetrón que se utilizó para depositar las películas de los óxidos a base de bismuto. Así mismo se describen las técnicas utilizadas para la caracterización físico-química de estas películas, tales como: perfilometría, difracción de rayos x, microscopia electrónica de barrido, *espectroscopía fotoelectrónica de rayos X*, *fotoluminiscencia*, elipsometría espectroscópica y espectrofotometría UV-Vis con la cual se determinó el porcentaje de degradación del colorante IC a través de la medición de su espectro de absorbancia. En este capítulo se revisan los conceptos básicos necesarios para entender como fue hecha la síntesis y caracterización las películas delgadas.

3.1. MÉTODO DE PULVERIZACIÓN CATÓDICA (SPUTTERING)

La pulverización catódica fue observada por primera vez a mediados del siglo XIX al comprobarse la erosión generada en un cátodo expuesto a una descarga gaseosa, como consecuencia del impacto de iones energéticos del plasma. La pulverización catódica es un proceso físico en el que se produce la vaporización de los átomos de un material mediante el bombardeo de éste por iones energéticos. La pulverización catódica está causada principalmente por el intercambio de momento entre los iones y los átomos del material, debido a colisiones. Se puede pensar en el proceso como una partida de billar a nivel atómico, con los iones (bola blanca) golpeando una agrupación de átomos densamente empaquetados (bolas de billar) [187].” Este es un proceso muy utilizado en la elaboración de películas delgadas sobre un sustrato como lo puede ser obleas de silicio o vidrio.

El proceso de pulverización catódica con magnetrón y el origen de un plasma se pueden explicar por medio de la función de una descarga luminiscente de corriente continua tipo diodo, como se muestra en la Figura 2.1. El sistema consiste básicamente en una cámara con dos electrodos planos, una entrada para gases, un sistema de vacío y un suministro de corriente. Al evacuar la cámara y conectar los electrodos a un voltaje, se origina una diferencia de potencial entre los dos electrodos, la cual causa un flujo de electrones del cátodo hacia el ánodo que se mueven con gran velocidad y son acelerados por el campo eléctrico existente. Al introducir un gas en la cámara (típicamente un gas noble como el argón), éste se ioniza debido a la

transferencia de la energía cinética de los electrones en el momento que estos chocan con los átomos del gas. Los electrones de los átomos así liberados pueden a su vez contribuir al proceso de ionización. Los iones positivos son acelerados hacia el cátodo y lo pulverizan en un grado proporcional al nivel energético que estos poseen. Mediante la transferencia de energía de estos iones tiene lugar un desprendimiento de átomos y de electrones de la superficie del cátodo, que originan nuevamente un proceso de ionización, formándose de esta manera una cascada de electrones que se expande exponencialmente desde el cátodo hacia el ánodo [187].

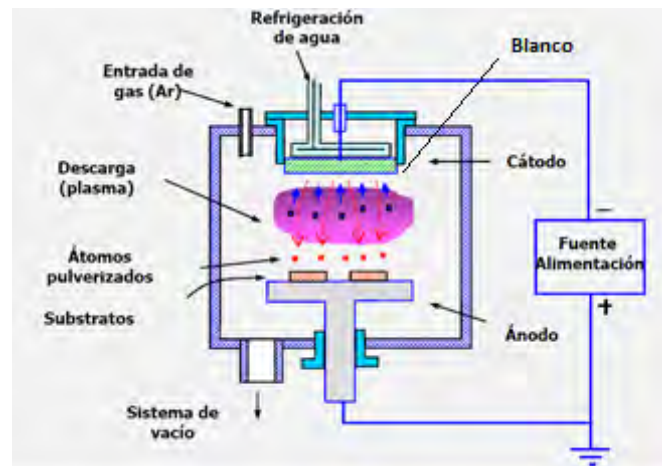


Figura 3.1. Sistema de pulverización catódica.

Luego de producirse el impacto de la ion de Ar^+ con el blanco, se presentan varios procesos [187]:

- Algunos iones incidentes son retrodispersados después de colisionar con átomos de la superficie o de las capas inmediatas. El rango de distribución energética de las partículas retrodispersadas es muy amplio.
- La mayor parte de los iones incidentes son atrapados en el interior del sólido por las colisiones sufridas con los átomos y electrones de la red. La energía transferida al sólido puede originar una serie de colisiones, que eventualmente, producirá la salida de átomos del sólido cercanos a la superficie.
- Se pueden generar excitaciones debido al impacto de los iones con la superficie, lo cual da lugar a emisiones de electrones y fotones.

En la Figura 3.2 se presenta una clasificación de los tipos de pulverización catódica que existen:

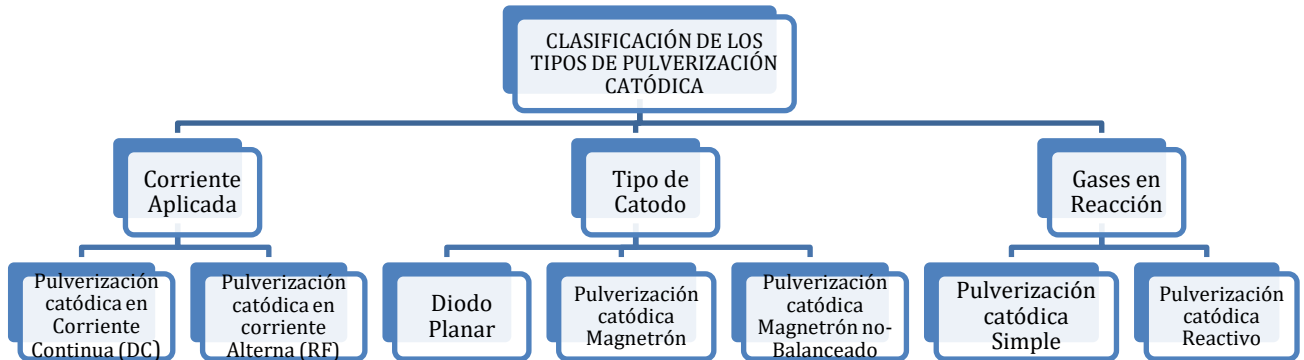


Figura 3.2. Clasificación de tipos de pulverización catódica.

3.1.1 Pulverización catódica en Corriente Continua

3.1.1.1 Diodo Planar

Este sistema equivale al proceso común de pulverización catódica descrito anteriormente, consiste en una configuración sencilla de 2 electrodos separados, esto se muestra en la Figura 3.3.

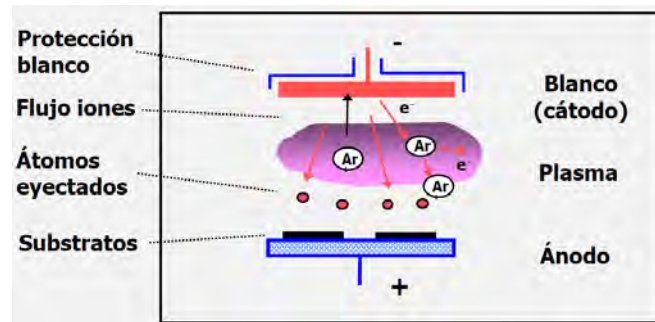


Figura 3.3. Sistema de Pulverización catódica Diodo planar.

Para mantener la descarga en este tipo de pulverización catódica es necesario manejar altos voltajes ($> 1000 \text{ V}$), lo cual provoca problemas de calentamiento en el sustrato. También es necesario manejar presiones relativamente altas (0.1 m bar) esto para disminuir el recorrido libre medio y producir avalanchas electrónicas, lo cual tiene

como consecuencia un crecimiento más lento y películas con menor adherencia.

3.1.1.2 Magnetron Sputtering

Su fundamento se basa en que la presencia de un campo magnético (≈ 100 gauss) en las proximidades del cátodo hace que los electrones en el plasma tengan unas trayectorias helicoidales al rededor del campo produciendo un mayor número de colisiones. (Figura 3.4)

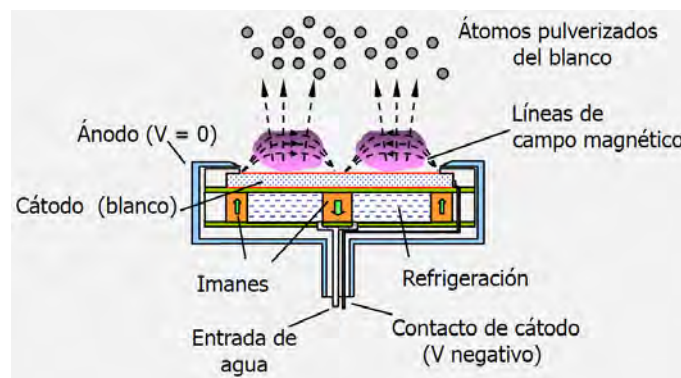


Figura 3.4. Sistema de pulverización catódica con magnetron.

Los magnetrones están conformados por un par de imanes colocados detrás del blanco y explotan el hecho de que un campo magnético configurado en paralelo a la superficie del blanco puede limitar el movimiento de electrones secundarios a la proximidad del blanco. Los imanes están dispuestos de tal manera que un polo se coloca en el eje central del blanco y el segundo polo está formado por un anillo de imanes alrededor del borde exterior del blanco. La captura de los electrones de esta manera aumenta la probabilidad de que ocurra una colisión electrón-átomo. El aumento de la eficiencia de ionización debido a un magnetron produce un plasma denso en la región del blanco. Esto, a su vez, conduce a un mayor bombardeo de iones sobre el blanco, dando mayores tasas de sputtering y, por tanto, mayores tasas de depósito en el sustrato. Además, el aumento logrado en la eficiencia de ionización en el modo de magnetron, permite que se mantenga la descarga a presiones de operación más bajas (típicamente, 10^{-3} mbar, en comparación con 10^{-2} mbar) y voltajes de operación más bajos (típicamente, 600-800 V, en comparación con >1000 V) con respecto al proceso básico de sputtering.

Cabe mencionar que existen diferentes configuraciones del magnetron sputtering: poste cilíndrico, cilindro hueco, planar y cañon. Aunque las ventajas que presenta el magnetron planar son múltiples, como la

posibilidad de implementarlo como accesorio de un sistema de vacío además de la posibilidad de escalado a nivel industrial para recubrimientos de grandes áreas y para formación de multicapas.

3.1.1.3 Pulverización catódica con magnetrón no-balanceada

En ciertas aplicaciones se requiere un aumento de la energía de las partículas pulverizadas para obtener películas más densas y adherentes (aplicación en recubrimientos duros). Lo anterior se logra con la utilización de un magnetrón no-balanceado en donde la extensión del campo magnético llega hasta las proximidades del sustrato lo cual implica atrapamiento de los electrones del plasma hasta el sustrato y la extensión de la región del plasma. (Figura 3.5)

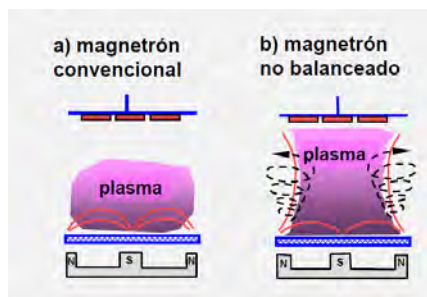


Figura 3.5. Comparación entre a) magnetrón convencional y b) magnetrón no balanceado.

Es de suma importancia mencionar que uno de los problemas que implica la utilización del Sputtering con corriente continua es la dificultad de pulverizar blancos aislantes, debido a la acumulación de carga positiva en el blanco. Es por ello que en ocasiones se recurre a la corriente alterna.

3.1.2 Pulverización catódica en Corriente Alterna (R.F.)

Este tipo de Sputtering es utilizado principalmente cuando se quiere depositar blancos aislantes (aunque también es posible depositar blancos conductores) ya que la carga positiva acumulada en el blanco desaparece al invertir la polaridad en cada semiciclo, es decir, existe un intercambio de papeles entre los electrodos cada medio ciclo. La frecuencia típica de operación es 13.56 MHz.

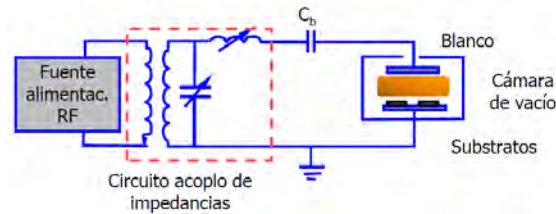


Figura 3.6. Sputtering en corriente alterna.

Algunos de los problemas o inconvenientes con los que hay que trabajar cuando se utiliza este tipo de sputtering es que las fuentes de alimentación son más caras debido a la implementación de un circuito de acoplamiento de impedancias, que tiene como función maximizar la transferencia de potencia de la fuente y minimizar daños por calentamiento. Otro problema es la dificultad en obtener estequiometrias deseadas en los depósitos (por ejemplo, deficiencia del oxígeno al depositar Bi_2O_3 pasa a $\text{Bi}_2\text{O}_{3-x}$).

3.1.3 Pulverización catódica Reactiva

Este tipo de Sputtering te brinda la posibilidad de pulverizar el metal en presencia de un gas reactivo (oxígeno, nitrógeno, metano, entre otros) para depositar compuestos metálicos (óxidos, nitruros, carburos, etc). Un flujo de gas bajo nos da como resultado la incorporación del gas en estado neutro dentro de la capa depositada mientras que un flujo de gas alto nos lleva a la formación de compuestos. Sin embargo, hay que tomar en cuenta que la atmósfera de un gas reactivo cambia las condiciones de la descarga.

En general, la técnica de *Magnetron Sputtering* se ha convertido en el proceso preferido para el depósito de una amplia gama de revestimientos industrialmente importantes. En muchos casos, las películas producidas con magnetron sputtering superan a las depositadas por cualquier otro método de depósito físico, ofreciendo la misma funcionalidad y espesor de películas producidas por otras técnicas de recubrimiento de superficies. Por consiguiente, esta técnica tiene un impacto significativo en áreas de aplicación que incluyen: dureza, revestimientos resistentes al desgaste, recubrimientos de baja fricción, revestimiento anticorrosivos, decorativos y con propiedades ópticas o eléctricas específicas [188, 189].

3.2. DIFRACCIÓN DE RAYOS X

La difracción de rayos X es una potente herramienta para identificar la estructura cristalina de los materiales. La difracción es un fenómeno característico de las ondas que se basa en la desviación de éstas al encontrar un obstáculo o al atravesar una rendija, cuyo espaciado es aproximadamente igual a la longitud de onda de la radiación. Teniendo en cuenta que los átomos tienen un tamaño del orden de 0.1nm, se puede pensar que la estructura cristalina actúa como redes de difracción en una escala subnanométrica. Por lo tanto para los rayos X, los cuales dentro del espectro de radiación electromagnética abarcan la zona con longitudes de onda cercanas a 0.1nm, los átomos constituyen centros de dispersión [190].

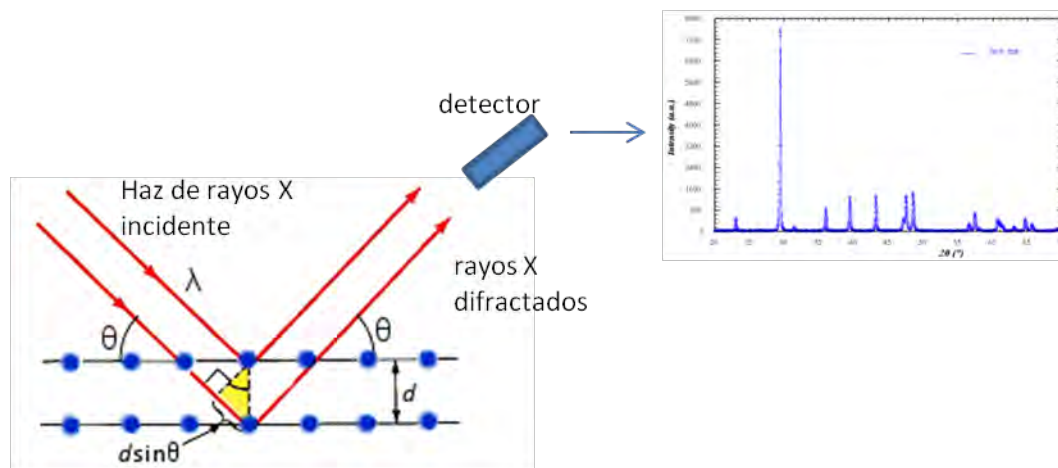


Figura 3.7 Esquema de la difracción de rayos X.

Por medio de esta técnica se pueden identificar las fases cristalinas presentes en un material o una película delgada mediante el análisis del espectro resultante de la interacción de los átomos constituyentes de la muestra y los rayos X dirigidos a la superficie de la misma. Al comparar el espectro obtenido con los espectros de cristales almacenados en una base de datos, se identifican las correspondientes fases. En efecto, la difracción de rayos X toma una huella digital de la muestra. La ecuación central para analizar los resultados de un experimento de difracción es la ecuación de Bragg:

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

Si se conoce el ángulo θ (theta) de incidencia del rayo X para los respectivos picos, la longitud de onda λ (lambda) del rayo incidente y utilizando la ecuación de Bragg es posible calcular las distancias interplanares del cristal y mediante una regresión lineal determinar las

constantes de la celda unitaria del cristal, cuyos valores son particulares para cada material. Las desviaciones de los valores de estas constantes permiten identificar el nivel de tensiones internas presentes en el recubrimiento. Mediante la medición del valor medio del ancho de los picos y la intensidad del rayo X se determina el tamaño de dominio cristalino (grano cristalino) de la estructura [190]. La relación cuantitativa para hacer esto se conoce como la fórmula de Scherrer:

$$t = \frac{0.9\lambda}{B\cos\theta_B} \quad (3.2)$$

donde t es el tamaño del dominio cristalino, B es el ancho del pico de difracción a la mitad de la máxima intensidad medido en radianes, λ es la longitud de onda de los rayos X y θ_B es la posición angular del máximo del pico.

3.3. PERFILOMETRÍA

La perfilometría de contacto es una técnica de análisis superficial en dos dimensiones y nos permite de manera rápida y sencilla determinar el espesor y la rugosidad de las películas depositadas que pueden ir de unas decenas de nanómetros hasta micrómetros. Esta técnica consiste en la medida del desplazamiento vertical que se produce en la aguja a medida que se va realizando un barrido lineal horizontal manteniendo una fuerza constante sobre la superficie de la muestra. El perfilómetro tiene incluido un microscopio estereoscópico el cual nos permite posicionar la aguja sobre un punto deseado de la muestra. La aguja se debe colocar un poco antes de la frontera entre el escalón formado por la película y la parte sin película, de forma que el barrido se lleve a cabo en ambas partes y de esta manera conocer el espesor de la película depositada [168].

3.4. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

La microscopía electrónica de barrido (SEM) permite la observación y caracterización de materiales orgánicos e inorgánicos en escalas nanométricas y micrométricas; además de tener la capacidad de obtener imágenes tridimensionales de superficies en un amplio rango de materiales. El mayor uso de la microscopía electrónica de barrido es el de obtener imágenes topográficas a muy altas magnificaciones [].

La microscopía electrónica de barrido es un método para imágenes de

alta resolución de superficies. El SEM utiliza electrones para formar imágenes, similar a como un microscopio óptico utiliza la luz visible. Las ventajas de SEM sobre la microscopía de luz incluyen un aumento mucho mayor ($> 100.000 X$) y una mayor profundidad de campo de hasta 100 veces más que la de la microscopía óptica. Además es posible obtener información de análisis químicos cualitativo y cuantitativo usando un espectrómetro de dispersión de energía de rayos X (EDS) con el SEM.

El SEM genera un haz de electrones incidentes en una columna de electrones por encima de la cámara de muestra. Los electrones son producidos por una fuente de emisión térmica, tal como un filamento de tungsteno calentado, o por un cátodo de emisión de campo. La energía de los electrones incidentes puede ser tan baja como 100 eV o tan alta como 30 keV en función de los objetivos de la evaluación. Los electrones se enfocan en un pequeño haz de luz por una serie de lentes electromagnéticas en la columna del SEM. Las bobinas del microscopio cerca del final de la columna dirigen y posicionan el haz enfocado sobre la superficie de la muestra. El haz de electrones realiza un barrido en un patrón de trama sobre la superficie para la formación de imágenes, aunque también puede ser enfocado en un solo punto o escanear a lo largo de una línea para análisis de rayos X. El haz puede enfocarse a un diámetro de la sonda final tan pequeño como aproximadamente 10 \AA .

Cuando los electrones golpean la muestra, se generan una variedad de señales y es la detección de señales específicas 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, electrones retrodispersados y rayos-X. (Figura 3.8)

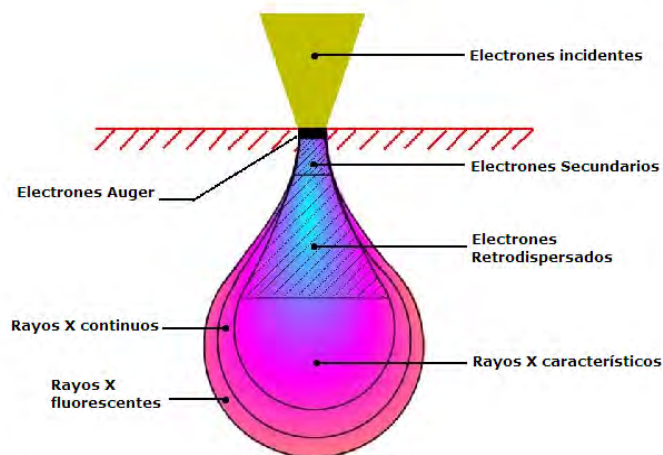


Figura 3.8. Diagrama de la interacción del haz de electrones.

Los electrones emitidos de baja energía, resultantes de la dispersión inelástica se llaman electrones secundarios. Los electrones secundarios se pueden formar por colisiones con el núcleo, donde ocurre una pérdida de energía sustancial, o por la eyección de electrones débilmente ligados a los átomos de la muestra. La energía de los electrones secundarios es típicamente 50 eV o menos. Estos electrones secundarios que son emitidos desde los átomos que ocupan la parte más alta de la superficie pueden producir una imagen fácilmente interpretable de la superficie. El contraste de la imagen se determina por la morfología de la muestra. Una imagen de alta resolución se puede conseguir debido al pequeño diámetro del haz de electrones primarios.

Los electrones de alta energía que son expulsadas por una colisión elástica de un electrón incidente, típicamente con el núcleo de un átomo de la muestra, se conocen como electrones retrodispersados. La energía de los electrones retrodispersados será comparable a la de los electrones incidentes. El contraste de la imagen producida es determinado por el número atómico de los elementos de la muestra. Por lo tanto, la imagen mostrará la distribución de las diferentes fases químicas en la muestra. Debido a que estos electrones son emitidos desde una cierta profundidad en la muestra, la resolución de la imagen no es tan buena como para los electrones secundarios.

Para crear una imagen de SEM, el haz de electrones incidente escanea en un patrón de trama a través de la superficie de la muestra. Los electrones emitidos son detectados para cada posición en la área escaneada por un detector de electrones. Se utilizan principalmente dos tipos de detectores de electrones para imágenes de SEM. Detectores tipo centelleador (Everhart-Thornley), se utilizan para la formación de imágenes de electrones secundarios. Este detector se carga con un voltaje positivo para atraer electrones hacia el detector mejorando la relación de señal y ruido. Los detectores de electrones retrodispersados pueden ser tipo centelleo o un detector de estado sólido.

La columna y la cámara de muestras de SEM están en vacío para permitir que los electrones viajen libremente desde la fuente de haz de electrones hacia la muestra y luego a los detectores. Las imágenes de alta resolución se realizan con alto vacío en la cámara, típicamente de 10^{-5} a 10^{-7} Torr. La obtención de imágenes de muestras no conductoras, volátiles y sensibles al vacío se puede realizar a presiones más altas [192].

3.5. ESPECTROSCOPIA ELECTRÓNICA DE RAYOS X (XPS)

Esta técnica fue desarrollada por Kai Siegbahn y colaboradores en los años 50 y 60, tomando como referencia los trabajos realizados por H. Hertz en 1887 sobre el efecto fotoeléctrico, y desarrollando la instrumentación y teoría necesaria para utilizar este efecto en el análisis de materiales, obteniendo el premio Nobel en Física en 1981 por este desarrollo. Desde entonces, esta técnica, se ha utilizado en el estudio y caracterización de materiales tanto en forma de película delgada como de polvos.

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) es una técnica espectroscópica cuantitativa sensible de la superficie que puede medir la composición elemental, fórmula empírica, estado electrónico y químico de los elementos que se encuentran en un material. La técnica de XPS es el análisis superficial más ampliamente utilizado, debido a su relativa simplicidad en el uso e interpretación de datos. La muestra se irradia con rayos X monoenergéticos causando que algunos fotoelectrones sean emitidos de la superficie de la muestra (0-10 nm). Un analizador de la energía del electrón determina la energía de enlace de los fotoelectrones. De la energía de enlace y la intensidad del pico de un fotoelectrón se puede determinar la identificación del elemento presente, estado químico, y la cantidad del mismo. Esta técnica requiere condiciones de alto vacío ($P \sim 10^{-8}$ milibar) o ultra alto vacío ($P < 10^{-9}$ milibar). La información que la técnica de XPS provee sobre las capas superficiales o películas delgadas es de gran valor en muchas aplicaciones industriales incluyendo, modificación superficial de polímeros, catálisis, corrosión, adhesión, a demás de materiales semiconductores y dieléctricos.

El análisis por XPS consistirá en medir las energías cinéticas de los fotoelectrones provenientes de las capas superficiales de los átomos de la muestra al irradiarse con un haz de rayos X, generalmente de un blanco de Mg (1253.6 eV) o Al (1486.6 eV). El proceso de fotoemisión resulta ser extremadamente rápido 10^{-16} s y se describe mediante la ecuación propuesta por Einstein [193]:

$$E_B = h\nu - K_E - \phi \quad (3.3)$$

Donde:

E_B : Energía de enlace del electrón en el átomo

$h\nu$: Energía del fotón de rayos X.

K_E : Energía cinética del electrón detectado (esta cantidad es medida por el espectrómetro del XPS).

Φ: Función de trabajo.

En el caso de los sólidos existe una influencia por parte de la superficie, y es necesaria energía adicional para emitir un fotoelectrón de la misma, esta energía extra es denominada función de trabajo ϕ . La energía de enlace B_E , se caracteriza de los electrones internos de cada elemento y está determinada por la atracción de los electrones al núcleo. De modo general, la energía de enlace se puede definir como la diferencia entre la energía del estado inicial (átomo con N electrones) y la energía del estado final (átomo con N-1 electrones (ion) y un electrón libre).

Como las capas internas de un átomo no se ven afectadas por la formación de enlaces internos con otro átomo, sus señales de XPS apenas se modifican (puede haber variaciones de unos pocos eV por el cambio en la carga del átomo). Por ello, el espectro de XPS de un material nos permitirá saber qué átomos están presentes en una muestra (salvo el hidrógeno y el helio, ya que no tienen niveles de energía internos), así como conocer el estado de oxidación de cada elemento presente en la muestra a analizar [193].

Los estados de oxidación de los compuestos ternarios fueron evaluados con la espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS) usando el equipo de XPS con el detector microprobe PHI 5000 VersaProbe II. Las mediciones fueron hechas bajo condiciones de ultra alto vacío 4×10^{-8} Pa y la fuente de rayos X fue de Al $K\alpha$ ($h\nu=1486.6$ eV). Los datos obtenidos fueron analizados usando el programa Multipack© versión 9.6.0.15.

3.6. OBTENCIÓN DE LAS PROPIEDADES OPTICAS DE LAS PELICULAS DELGADAS

Cuando un haz de luz incide en una interfase entre dos medios, pueden observarse distintos fenómenos; la velocidad y dirección de propagación de las ondas se modifican, y en medios absorbentes, la intensidad se atenúa. Los medios son descritos ópticamente por su índice complejo de refracción \tilde{n} y su espesor.

El índice de refracción complejo $\tilde{n}=n+ik$ consiste del índice de refracción n y el coeficiente de extinción k . En él se describe la interacción de la luz y la materia. Ambos, n y k , son funciones de la longitud de onda. El índice de refracción describe la velocidad de fase de la luz en un material. El coeficiente de extinción describe cómo la intensidad disminuye a medida que la luz pasa a través del material [194].

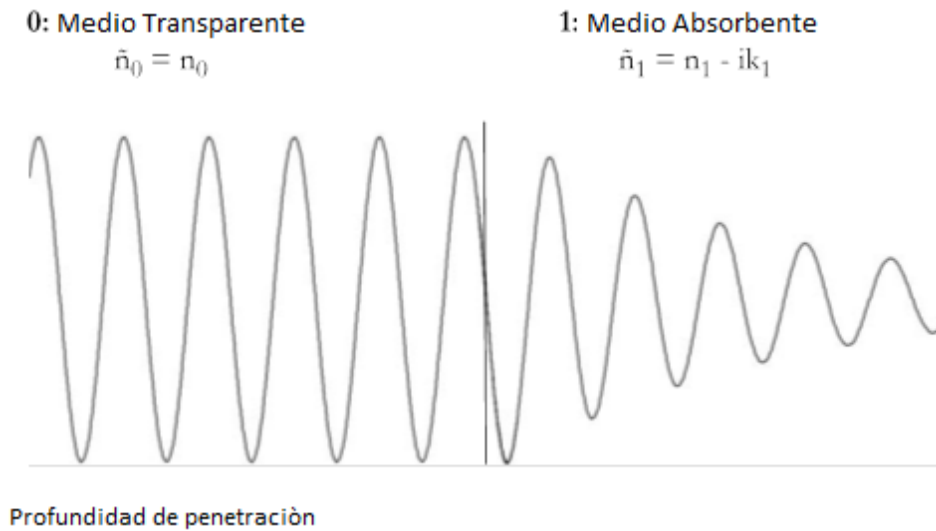


Figura 3.9. Onda electromagnética a través de un medio transparente y uno absorbente.

La disminución de la intensidad en un medio absorbente puede describirse por la ley de Lambert-Beer:

$$I = I_0 \exp(-\alpha \cdot l) \quad (3.4)$$

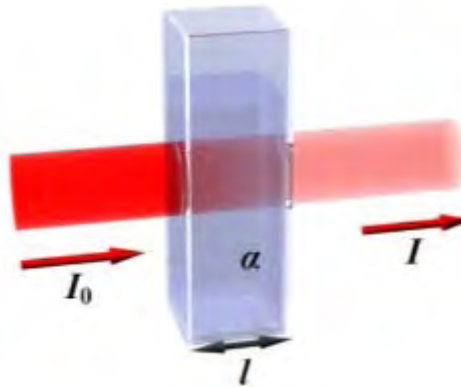


Figura 3.10. Absorción de un haz de luz.

Donde l es la longitud atravesada por la luz en el medio y α el coeficiente de absorción:

$$\alpha = \frac{4\pi \cdot K}{\lambda} \quad (3.5)$$

Y la profundidad de penetración se define por:

$$D_p = \frac{\lambda}{4\pi \cdot K} \quad (3.6)$$

Cuando el espesor de la película es mayor que aproximadamente 4 veces la profundidad de penetración, la película puede ser tratada como un sustrato porque menos luz es reflejada desde la interfaz llega al detector. En este caso el espesor no puede ser determinado, sólo las constantes ópticas n y k [194].

Existen principalmente tres procesos causantes de la interacción de la luz con la materia:

1. Transiciones electrónicas
2. Vibraciones moleculares o de la red
3. Absorción de portadores libres

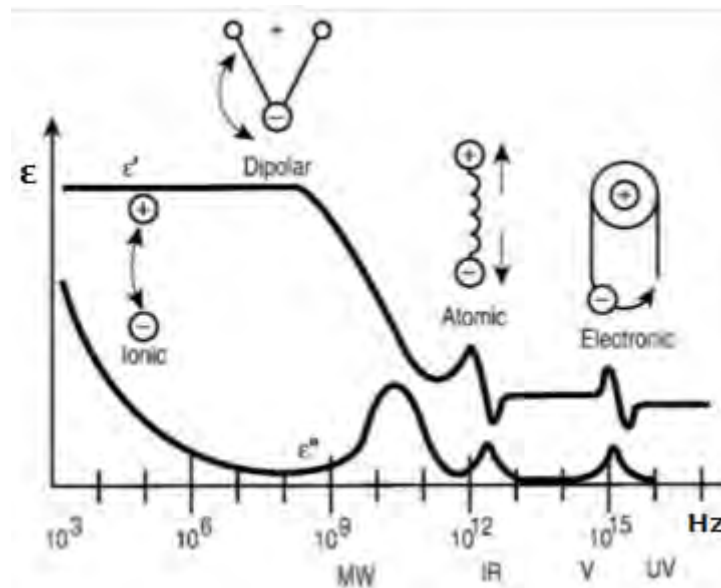


Figura 3.11. Procesos causantes de la interacción luz con la materia.

3.6.1 Espectrofotometría UV-Vis

La espectrofotometría UV-Vis implica la espectroscopia de fotones en la región de radiación ultravioleta-visible, en esta región del espectro electromagnético las moléculas sufren transiciones electrónicas al ser excitadas con luz. Es un método óptico que permite hacer análisis

cualitativos y cuantitativos de compuestos químicos en solución o en película delgada. Tiene como principio la medición de la absorción y/o transmisión de la energía radiante emitida por una fuente de luz, que atraviesa una sustancia. El rango del espectro utilizado comprende una longitud de onda (λ) de entre 190 y 1100 nm.

Esta técnica se basa en la absorción de energía luminosa, cuando la luz es absorbida por una molécula se origina un salto de un estado basal a uno de mayor energía o excitado, absorbiéndose únicamente la energía que permite realizar ese salto. Cada molécula tiene una serie de estados excitados como consecuencia de la absorción a diferentes longitudes de onda, lo que hace que se forme el espectro de absorción característico. Finalmente la energía absorbida es liberada hasta regresar al estado basal inicial.

Cuando una haz de radiación de determinada longitud de onda y con intensidad I_0 atraviesa una disolución conteniendo una cantidad, el compuesto absorberá una parte de la radiación incidente (I_a) y dejará pasar el resto (I), de tal forma que se cumpla $I_0 = I_a + I$. (Figura 3.9).

Ahora bien, la transmitancia es la relación de la cantidad de luz transmitida que llega al detector una vez que se ha atravesado la muestra (I) y la que incidió sobre ella (I_0). Se representa en porcentaje de la siguiente manera: $\% T = (I/I_0) \times 100$. Sin embargo, por aspectos prácticos se utilizará la absorbancia (A) en lugar de la transmitancia (T) ya que la primera está relacionada linealmente con la concentración de la especie absorbente según la ley de Lambert-Beer (ecuación 3.4).

$$\ln \frac{I_0}{I} = \alpha l c \quad (3.7)$$

Donde $\ln (I_0/I)$ es la Absorbancia y c es la concentración del absorbente en el medio.

Una sustancia cualquiera, que absorbe en el rango ultravioleta-visible, debido a su configuración electrónica puede presentar una o varias transiciones electrónicas con distinta eficiencia en cada una de ellas, esto da lugar al espectro de absorción característico de la sustancia representando como un pico en el espectro de absorbancia a longitudes de onda o energías características.

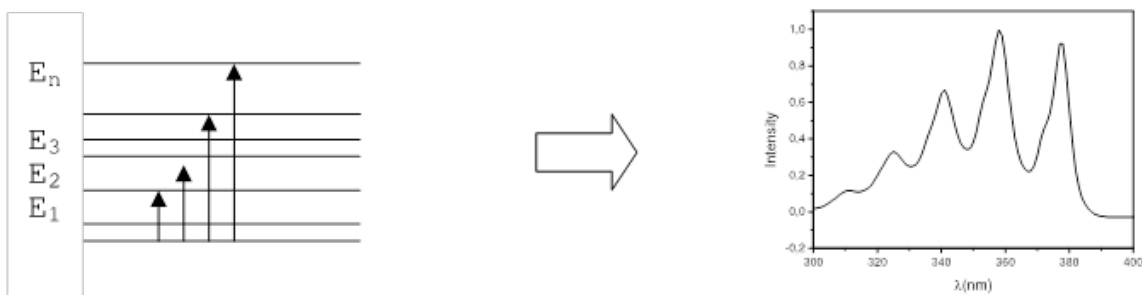


Figura 3.12. Esquema que muestra como las transiciones electrónicas nos dan un espectro de absorción característico.

Cada sustancia tiene un espectro de absorción característico que dependerá de la configuración electrónica de la molécula, átomo o ion y de las posibles transiciones electrónicas que se puedan producir con la radiación que incide sobre ella.

Obtención de la brecha prohibida por medio de Espectrofotometría UV-Vis

Otra aplicación de la espectrofotometría UV-Vis es para el cálculo de la brecha prohibida, el cual se realiza utilizando la ley de Lambert-Beer para obtener el coeficiente de absorción, solo que aquí no se considerará la concentración ya que la medición se hace sobre la película delgada directamente, y no en una solución de una determinada concentración. Otra diferencia es que para este cálculo se utiliza la transmitancia en lugar de la absorbancia. Despejando el coeficiente de absorción de la ecuación (2.4), tenemos:

$$\alpha = \frac{\ln\left(\frac{1}{T}\right)}{l} \quad (3.8)$$

Ahora bien, con la ayuda de la relación de Tauc que relaciona los valores de la energía del haz incidente con el coeficiente de absorción, la cual es:

$$h\nu = (\alpha h\nu)^r \quad (3.9)$$

Esta ecuación se obtiene de la relación entre la energía de transición de los electrones de la banda de valencia y la de conducción, α toma el valor de 2 para transiciones directas y $\frac{1}{2}$ para indirectas; $h\nu$ es la energía del fotón incidente [195]. Metiendo datos a esta relación y graficándolos resulta una curva, la cual tiene una región que puede ajustarse a una recta cuya intersección con la abscisa proporciona el valor de la brecha de energía prohibida.

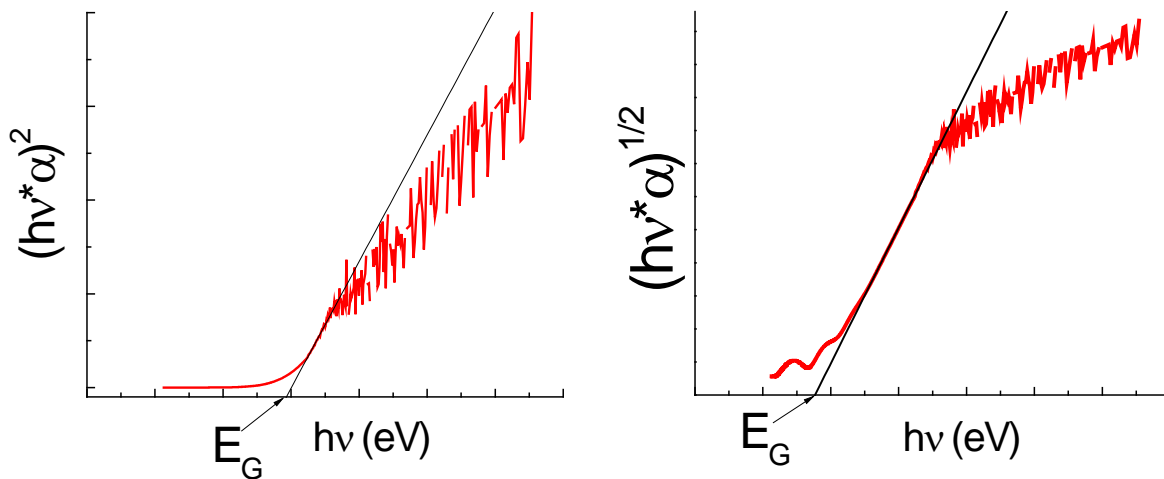


Figura 3.13. Esquema que muestra la obtención de a) brecha directa b) brecha indirecta.

Para hacer estas mediciones se emplean espectrofotómetros, los cuales pueden ser de haz simple o de haz doble. En este estudio se utilizó uno de haz doble lo que permitió una mayor estabilidad, mayor exactitud y reducción del número de pasos de la medición en comparación con el de un solo haz.

El espectrofotómetro consta de:

1. Fuente de luz: lámpara de deuterio y tungsteno. Luz policromática.
2. Sistema óptico: a través de filtros, lentes y redes de difracción que cumplen la función de focalizar el haz de luz de modo que se consiga tener una longitud de onda fija.
3. Compartimientos donde se alojan celdas transparentes que contienen a la muestra, normalmente de cuarzo.
4. Sistema óptico que recibe la luz transmitida por la muestra, la focaliza y secciona por longitudes de onda.

5. Detector: recibe la señal de la intensidad de la luz transmitida a cada longitud de onda y la transforma en señal eléctrica que un ordenador pueda procesar.

Además de obtener el valor de la brecha prohibida por medio de espectrofotometría UV-vis, se empleó el método E_{04} [196] el cual tiene su fundamento en el hecho de que para la mayoría de los semiconductores la brecha prohibida se encuentra cuando el coeficiente de absorción tiene un valor alrededor de $1 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$, este método tiene la ventaja de que no se tiene que considerar transiciones electrónicas directas o indirectas lo cual es de gran ayuda en este caso, aparte de que los valores obtenidos nos servirán de referencia para compararlos con los obtenidos por elipsometría y espectrofotometría UV-vis.

3.6.2 Elipsometría Espectroscópica

En este trabajo, se hicieron mediciones de elipsometría espectroscópica (SE) de películas depositadas sobre silicio, utilizando un elipsómetro espectroscópico de fase modulada como el que se muestra en el esquema de la Figura 3.14.

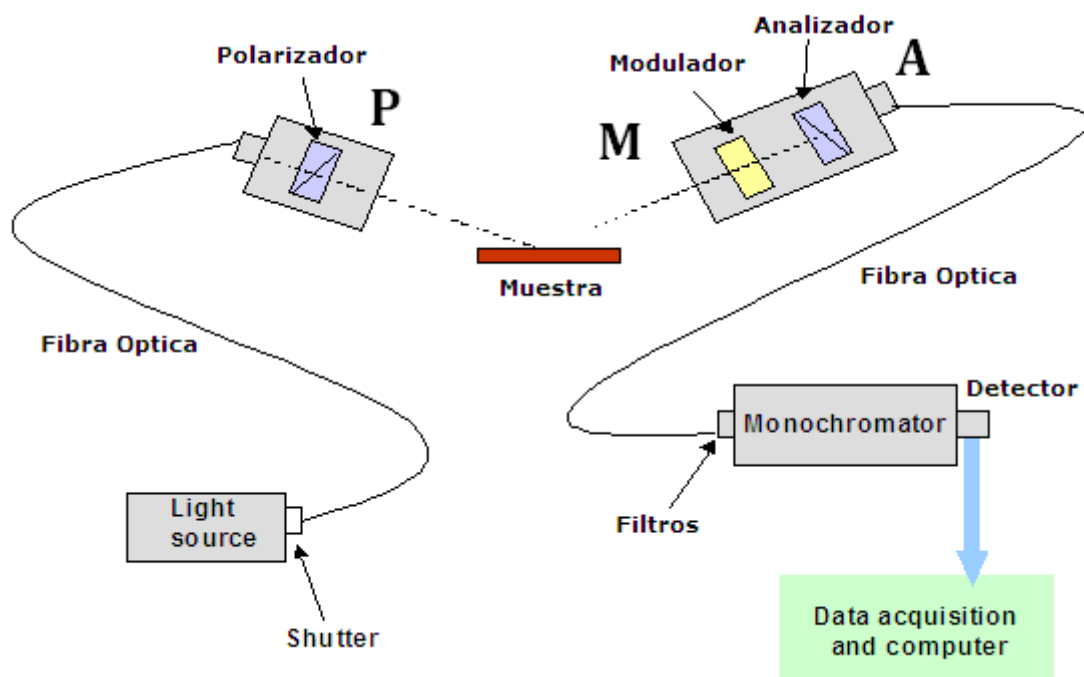


Figura 3.14. Esquema de un elipsómetro de fase modulada (P=polarizador, M=modulador, A=analizador).

La elipsometría óptica es un método comúnmente utilizado para determinar las funciones dieléctricas o índice de refracción complejo así como el espesor de películas delgadas de diversa naturaleza. La elipsometría mide el cambio de la polarización de la luz en la reflexión en una interfaz. En elipsometría, la relación de amplitud y la diferencia de fase entre los componentes paralelo (p) y perpendicular (s) de la luz reflejada polarizada con respecto al plano de incidencia son medidos y expresados por dos cantidades, siendo estas, Psi Ψ (que mide la relación de la amplitud) y Delta Δ (que mide el cambio de fase relativo).[197] Estos se dan por:

$$\rho = \frac{\bar{r}_p}{\bar{r}_s} = \frac{|r_p| e^{j\delta_p}}{|r_s| e^{j\delta_s}} = \frac{|r_p|}{|r_s|} e^{j(\delta_p - \delta_s)} = \tan(\psi) e^{i\Delta} \quad (3.10)$$

donde r_p y r_s son los coeficientes de reflexión para los componentes p y s del campo eléctrico, respectivamente, y la barra indica que en general son números complejos. Para las muestras en bulk, r_p y r_s son los coeficientes de Fresnel, mientras que para películas delgadas sobre un sustrato, r_p y r_s son sustituidos por los coeficientes de reflexión total, R_p y R_s propuesta por:

$$\bar{R}_{p,s} = \frac{E_{p,s}^R}{E_{p,s}^0} = \frac{\bar{r}_{0,1p,s} + \bar{r}_{1,2p,s} e^{i2\beta}}{1 + \bar{r}_{0,1p,s} \bar{r}_{1,2p,s} e^{i2\beta}} \text{ and } \beta = 2\pi \left(\frac{d}{\lambda} \right) \sqrt{n_1^2 - n_o^2 \sin^2 \theta} \quad (3.11)$$

dónde $\bar{r}_{0,1p,s}$ y $\bar{r}_{1,2p,s}$ son los coeficientes de Fresnel para las interfaces entre los medios 0 y 1 y entre los medios 1 y 2, respectivamente, d es el espesor de la película, λ es la longitud de onda y θ ángulo de incidencia, como se muestra en la Figura 3.15. La ventaja de elipsometría sobre las mediciones de reflexión-transmisión convencionalmente es que la elipsometría mide la relación entre dos cantidades, por lo que es potencialmente más precisa y exacta. Sin embargo, la desventaja es la complejidad del sistema óptico.

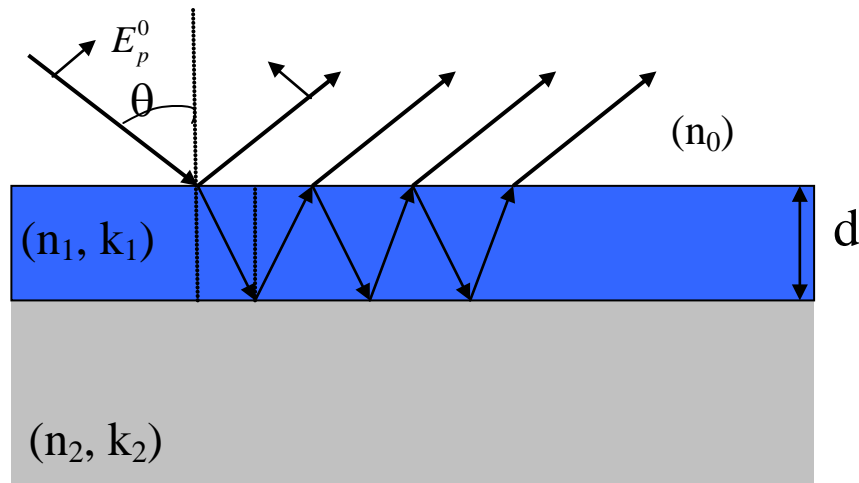


Figura 3.15. Esquema de una película delgada depositada sobre un sustrato y su interacción con la luz.

En el caso más general, la superficie a analizar está formada por una pila de materiales en múltiples capas planas, y entonces el cambio de polarización, ρ , depende del ángulo de incidencia, la longitud de onda de la radiación, el índice de refracción complejo y el espesor de cada capa compleja. El índice de refracción complejo y el espesor de las capas se obtienen a partir de mediciones de $\Delta(\lambda)$ y $\Psi(\lambda)$ ajustando los datos experimentales con un modelo óptico adecuado para el sistema en consideración [197].

Elipsometría Espectroscópica de Fase Modulada

El elipsómetro de fase modulada se basa en la modulación del estado de polarización de la luz. La configuración del modelo Jobin Yvon consiste de una fuente de luz, un polarizador (P), la muestra, el modulador (M), el analizador (A), y el sistema de detección, como se muestra en la Figura 3.14. El haz de luz UV-Vis está polarizado linealmente en un ángulo P con respecto al plano de incidencia, se refleja en la superficie de la muestra y pasa a través del modulador fotoelástico, que está orientado en un ángulo M . Después, se pasa a través de un prisma analizador girando en un ángulo A con respecto al plano de incidencia y, por último, la intensidad de la luz para cada longitud de onda se mide por un tubo fotomultiplicador.

La modulación de la polarización es proporcionada por un modulador fotoelástico que consiste en una barra de silicio fundido intercalada entre cristales piezoeléctricos de cuarzo que oscila a la frecuencia ω (50 kHz), la cual induce una birrefringencia periódica en la barra de silicio. El

modulador produce un retardo armónico óptico $\delta(t) = \delta_0 + A_m \sin \omega t$ entre los dos vectores de polarización independientes de la luz reflejada cuando el elemento está eléctricamente accionado en su frecuencia de resonancia. Donde δ_0 es la birrefringencia estática, que se asume usualmente como cero y, A_m es la amplitud modulada que es proporcional a $\frac{V_m}{\lambda}$ donde V_m es el voltaje de excitación aplicado al dispositivo fotoelástico.

La intensidad de la luz medida por el fotodetector, contiene un número infinito de armónicos cuyas amplitudes dependen de las funciones de Bessel de la modulación de amplitud. La expresión teórica de la intensidad de una luz monocromática que emerge de la secuencia de elementos ópticos que se muestran en la Figura 2.13 se puede calcular a partir de un cálculo de Stokes-Mueller y toma la forma general [198]:

$$I(\lambda, t) = I[I_0 + I_s \sin \delta(t) + I_c \cos \delta(t)] \quad (3.12)$$

Donde I_0 , I_s y I_c son funciones de P , M , A , Ψ y Δ .

$$I_0 = 1 - \cos^2 \Psi \cos^2 A + \cos^2(P-M) \cos^2 M (\cos^2 A - \cos^2 \Psi) + \cos^2(P-M) \sin^2 A \sin^2 M \sin^2 \Psi \cos \Delta \quad (3.13)$$

$$I_s = \sin^2(P-M) \sin^2 A \sin^2 \Psi \sin \Delta \quad (3.14)$$

$$I_c = \sin^2(P-M) [\sin^2 M (\cos^2 \Psi - \cos^2 A) + \sin^2 A \cos^2 M \sin^2 \Psi \cos \Delta] \quad (3.15)$$

Experimentalmente, podrían utilizarse amplificadores lock-in para detectar cada frecuencia o como en este caso, la señal fue digitalizada por un convertidor analógico-digital rápido, y un análisis de Fourier se llevó a cabo por un microprocesador de alta velocidad para obtener los coeficientes de Fourier, los cuales son utilizados para controlar la puesta en marcha; mediante un circuito de retroalimentación el componente de corriente directa (dc) es usado para ajustar el suministro de alta tensión del tubo fotomultiplicador y de esta manera mantener la fotocorriente dc constante, la modulación de amplitud (A_m) del modulador se ajusta de acuerdo a la longitud de onda digitalizada. Una transformada de Fourier discreta de la señal digital, selecciona las frecuencias que coincidan con la frecuencia de oscilación del modulador y sus armónicos dan a la señal detectada la siguiente forma:

$$F(t) = F_0 + F_1 \exp(i\omega_{\text{mod}} t) + F_2 \exp(2i\omega_{\text{mod}} t) \quad (3.16)$$

donde F_0 , F_1 y F_2 se determinan a partir del procesamiento de la señal numérica y corresponden a la intensidad continua, la frecuencia fundamental y el primer armónico, respectivamente.

Ahora, el objetivo es conectar a la intensidad teórica esperada $I(\lambda, t)$ (ec. 2.12) con la señal medida, $F(t)$. Esto se hace mediante una normalización adecuada desarrollando una expansión de Fourier de $\sin[\delta(t)]$ y $\cos[\delta(t)]$ en la ecuación 2.12.

Dos configuraciones experimentales comunes de elipsómetro para realizar las mediciones son:

Configuración I: $P-M = \pm 45^\circ$; $M = 0^\circ$, $A = \pm 45^\circ$ y entonces las ecuaciones de I_s y I_c son simplemente:

$$\begin{aligned} I_0 &= 1 \\ I_s &= \sin 2\Psi \sin \Delta \\ I_c &= \sin 2\Psi \cos \Delta \end{aligned} \quad (3.17)$$

En esta configuración, el valor real de Ψ es indeterminado entre dos posibles soluciones, Ψ y $90^\circ - \Psi$.

Configuration II: $P-M = \pm 45^\circ$; $M = \pm 45^\circ$; $A = \pm 45^\circ$

$$\begin{aligned} I_0 &= 1 \\ I_s &= \sin 2\Psi \sin \Delta \\ I_c &= \cos 2\Psi \end{aligned} \quad (3.18)$$

En la configuración II, el problema de la indeterminación Ψ está resuelto. Sin embargo, ahora el valor real de Δ es indeterminado entre las dos soluciones Δ y $180^\circ + \Delta$.

La elección de la configuración depende de las propiedades del material. Por ejemplo, para materiales absorbentes, tales como silicio, Ψ es menor que 45° en todo el rango espectral UV-Vis y la configuración II se puede utilizar sin indeterminación. Por otro lado, para películas no absorbentes basadas en silicio, tales como películas de óxido de silicio o nitruro de silicio, los rangos de Ψ van de 0° a 90° . Entonces la configuración II es más apropiada, aunque aún existe una indeterminación en Δ cuando es mayor que 180° . Por lo tanto, para medidas exactas, se puede utilizar combinación de ambas

configuraciones, de esta manera, Ψ se estima a partir configuración II y Δ de configuración I.

En los sistemas de fase modulada (PME), los datos de elipsometría se guardan y se muestran como valores de I_s/I_c , los cuales son los datos brutos. La ventaja de estas variables sobre ψ y Δ es que se mantienen dentro de l mismo rango $[-1;1]$, a demás t ienen un e rror s imilar y constante en todo el rango de longitud de onda.

Análisis de Datos

Como se puede ver, elipsometría no mide directamente el espesor de la película o constantes ópticas, mide Psi y Delta o en el sistema de PME, I_s y I_c . Para extraer información útil acerca de la muestra, es necesario desarrollar un modelo dependiente de los datos elipsométricos. Por lo tanto, después de hacer las mediciones, se construye un modelo para la estructura óptica de la muestra. Esto puede incluir un sustrato y una única película en la parte superior, o un sustrato más película con la rugosidad en la parte superior, o estructuras multicapa más complejas. Asumiendo una estructura de la muestra y las fórmulas de dispersión para las constantes ópticas de las diferentes capas, los espectros elipsométricos medidos se ajustan usando un algoritmo de minimización estándar. Los procedimientos de ajuste continúan hasta que se obtiene un mínimo de la diferencia al cuadrado entre los valores medidos y calculados de los parámetros elipsométricos (I_s y I_c) dados por [198]:

$$\chi^2 = \frac{1}{2N - M_p} \sum_{i=1}^N [(I_s^{\text{exp}} - I_s^{\text{th}})_i^2 + (I_c^{\text{exp}} - I_c^{\text{th}})_i^2] \quad (3.19)$$

donde N es el número de datos y χ_M es el número de parámetros del modelo. Un menor valor de χ^2 implica un mejor ajuste del modelo a los datos.

Si las constantes ópticas de las capas no se conocen, se simulan mediante fórmulas de dispersión. La literatura contiene muchos modelos de dispersión que son útiles en el análisis de los datos elipsométricos, pero muchos de ellos son apropiados sólo para tipos específicos de materiales.

En este estudio se utilizó el modelo que J ellisson y Modine [199] propusieron para simular las propiedades ópticas de los materiales amorfos. Su fórmula utiliza una combinación del borde de banda Tauc y

la formulación de Lorentz de una colección de átomos no acoplados para determinar la parte imaginaria de la función dieléctrica, dada por:

$$\varepsilon_2(E) = \begin{cases} \frac{AE_0C(E-E_g)^2}{[(E^2-E_0^2)^2+C^2E^2]} \frac{1}{E} & E > E_g \\ 0 & E \leq E_g \end{cases} \quad (3.20)$$

La parte real se determina mediante la integración Kramer-Kronig de cero a infinito:

$$\varepsilon_1(E) = n^2(E) - k^2(E) = \varepsilon_1(\infty) + \frac{2}{\pi} P \int_{E_g}^{\infty} \frac{\xi \varepsilon_2(\xi)}{\xi^2 - E^2} d\xi \quad (3.21)$$

donde P representa la parte principal de la integral de Cauchy y un parámetro adicional $\varepsilon_1(\infty)$ se incluye también. Normalmente, $\varepsilon_1(\infty) = 1$, pero puede ser mayor que 1 si existe una transición óptica significativa a una energía mayor que es probada por el elipsómetro.

3.7. FOTOLUMINISCENCIA DE LAS PELÍCULAS

Por el término de "luminiscencia en sólidos" se entiende un excedente de radiación electromagnética (luz), emitida por un sólido, encima de su radiación en equilibrio que puede ser descrita por la ley de Planck. Al mismo tiempo esta radiación tiene que tener un tiempo de decaimiento mucho más grande que el período de las oscilaciones de luz ($10^{-14} - 10^{-15}$ s). El decaimiento o relajación puede ser de dos tipos: radiativo y no radiativo. En la relajación no radiativa, la energía se absorbe en forma de fonones, generando de spendingimiento de calor. La relajación no radiativa es muy difícil de medir y no es posible deducirla excepto en partículas muy pequeñas, debido a que la diferencia de temperaturas, antes y después de un decaimiento, es tan pequeña que, en la práctica, es del orden de magnitud del ruido que proporciona cualquier equipo de medición. El decaimiento no radiativo ocurre cuando la diferencia entre niveles energéticos es muy pequeña y sucede, generalmente, en una escala de tiempo más corta que las relajaciones radiativas. En la mayoría de los materiales, los electrones pasan de un nivel de alta energía a un nivel meta-estable, a través de decaimientos no radiativos de baja diferencia energética para subsecuentemente pasar al nivel fundamental por medio de una transición óptica o radiativa. Los decaimientos de gran diferencia energética ocurren rara vez y a que la

estructura cristalina no es capaz de soportar vibraciones amplias sin que los enlaces químicos se rompan.

Principalmente, siguiendo esta definición, desde el punto de vista termodinámico, la luminiscencia es una radiación fuera de equilibrio. Esto significa que el sólido necesita ser suministrado de alguna manera con energía extra (con respecto a lo que está siendo intercambiado entre el sólido y sus alrededores a través de la radiación electromagnética en equilibrio). Esta energía extra es transformada dentro del medio en radiación luminiscente. La energía extra suministrada es llamada energía de excitación, y la luminiscencia puede clasificarse de acuerdo a la manera en que se aplica la energía de excitación. De esta manera la fotoluminiscencia es cuando la excitación es con luz (de longitud de onda λ_{ex} , la cual es usualmente más pequeña que la longitud de onda de la emisión λ_{em}). La relación $\lambda_{ex} \leq \lambda_{em}$ es llamada la ley de Stokes) [200].

Los sistemas materiales reales si bien incorporan el desorden, como ejemplo se tienen los efectos estructurales en la red o el desorden debido a la variación en composición química. Su tratamiento es extremadamente difícil para teorías macroscópicas debido a la falta de conocimiento detallado sobre las perturbaciones de la estructura ideal. Por lo tanto, la influencia de los efectos extrínsecos sobre la fotoluminiscencia se suele abordar fenomenológicamente [201]. En los experimentos, el desorden puede conducir a la localización de los portadores y como consecuencia aumentar drásticamente los tiempos de vida de fotoluminiscencia, ya que los portadores localizados no pueden encontrar, tan fácilmente, centros de recombinación no radiativa como los portadores libres. A medida que la distribución de portadores se relaja y enfría, la anchura del pico de fotoluminiscencia disminuye y la energía de emisión cambia para coincidir con el estado fundamental del excitón para muestras ideales sin desorden.

La emisión, directamente después de la excitación, es espectralmente muy amplia, pero todavía centrada en la proximidad de la resonancia de excitones más fuerte. El espectro de fotoluminiscencia se aproxima a su forma de estado cuasi-estacionario definido por la distribución de electrones y huecos. Si se aumenta la densidad de excitación se cambiará el espectro de emisión. Los picos adicionales de transiciones interbanda más altas aparecen cuando la densidad de portadores o la temperatura de la red aumentan a medida que estos estados son más y más poblados.

En general, ambas poblaciones de excitones y plasma (electrones y huecos no correlacionados), pueden actuar como fuentes de fotoluminiscencia. Ambos presentan propiedades espectrales muy similares que son muy difíciles de distinguir; sin embargo, su dinámica de emisión varía significativamente. La desintegración de los excitones produce una función de decaimiento exponencial simple, y a que la probabilidad de su recombinación radiativa no depende de la densidad del portador [202].

La probabilidad de emisión espontánea para electrones y huecos no correlacionados es aproximadamente proporcional al producto de las poblaciones de electrones y huecos que eventualmente conduce a un decaimiento no exponencial descrito por una función hiperbólica.

La espectroscopia de fotoluminiscencia es una técnica ampliamente usada para la caracterización de propiedades ópticas y electrónicas de semiconductores y moléculas. Con esta técnica es posible medir la pureza y calidad cristalina de un semiconductor, así como cuantificar la cantidad de defectos presentes en un sistema. La medición de fotoluminiscencia es una herramienta que puede dar información acerca del tiempo de vida media de los pares electrón-hueco antes de recombinarse, lo cual es un factor importante que repercute en la actividad fotocatalítica de los materiales semiconductores.

3.8. MÉTODO DE MOTT-SCHOTTKY

Como se mencionó en el capítulo dos, la posición de la BV y la BC es muy importante para entender el comportamiento fotocatalítico de los materiales, es por ello que se utilizarán técnicas electroquímicas como lo son la obtención de las gráficas de mott-schottky, mediante las cuales se podrá obtener el valor del potencial de banda plana (flat-band) que a su vez nos dará información de la posición de la BC de los materiales.

Debido a que la conducción de la energía eléctrica, bajo ciertas condiciones, es una característica intrínseca de los materiales semiconductores, puede considerarse que un sistema electroquímico debe estar formado mínimo por dos medios electrónicos, de nominados electrodos (ánodo y cátodo), separados por un medio iónico, llamado electrolito. A estos sistemas se los conoce como celdas electroquímicas [137].

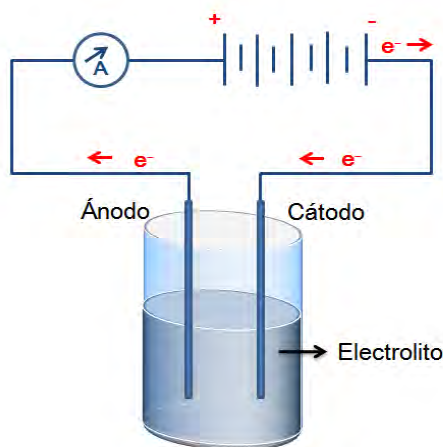


Figura 3.16. Representación de una celda electroquímica.

Considerando lo anterior es de vital importancia entender la relación entre los niveles de energía del semiconductor y el electrolito. El diagrama de niveles de energía para un semiconductor tipo-n y una pareja redox en una solución electrolito se muestra en la figura 3.17. Para el semiconductor se identifican las BV y la BC, la brecha prohibida (E_G), y el nivel de Fermi (E_F), definido este último como la energía en la cual la probabilidad de que su estado electrónico este ocupado es igual a 0.5 [203]. Estas bandas son dependientes del potencial del semiconductor, ϕ , cambiando como, $-e\phi$, donde e es la carga de un electrón.

Los niveles de energía para las especies activas redox en solución surgen por la virtud de los donadores (Red) y aceptores (Ox) en la solución; que son



Las energías de los estados de la solución dependen de si el estado está ocupado (Red) o vacante (Ox), de bido a las diferentes energías de solvatación, λ , a lrededor de las especies Red y Ox. Dado que el intercambio de moléculas de disolvente, entre la esfera de coordinación de las especies redox activas y el seno del electrolito, es un proceso dinámico que lleva a un rango de energías de solvatación, la densidad de los estados redox se describe de una mejor forma en términos de distribuciones gaussianas separadas. El nivel de Fermi, $E_{F(\text{redox})}$, es una vez más la energía en la cual la probabilidad de que el estado este ocupado por un electrón es igual a 0.5.

Cuando un semiconductor tipo n y su pareja redox entran en contacto, donde E_F es más grande en energía en comparación a $E_{F(\text{redox})}$, el equilibrio puede ser alcanzado a través de la transferencia de electrones desde el semiconductor a Ox de tal forma que los niveles de fermi en ambas fases se aniquilen, Figura 3.17b. Esto produce que el semiconductor se cargue positivamente, y puesto que la densidad de portadores en el semiconductor es mucho más pequeña que la presente en la solución, la difusión de carga en el semiconductor (región de carga espacial) es contrabalanceada, esencialmente, por una cortina de carga en el electrolito. Cambiando el voltaje del semiconductor, artificialmente, usando un potencióstato se provoca la separación de los niveles de fermi del semiconductor y de la pareja redox, y por lo tanto el nivel de doblamiento de la banda debido a la depleción de electrones en el semiconductor cambiara dependiendo del voltaje aplicado. Cuando el voltaje aplicado es tal que ya no existe un doblamiento de la banda, o depleción de carga (Figura 3.17c), entonces el semiconductor está en su potencial de banda plana o flatband.

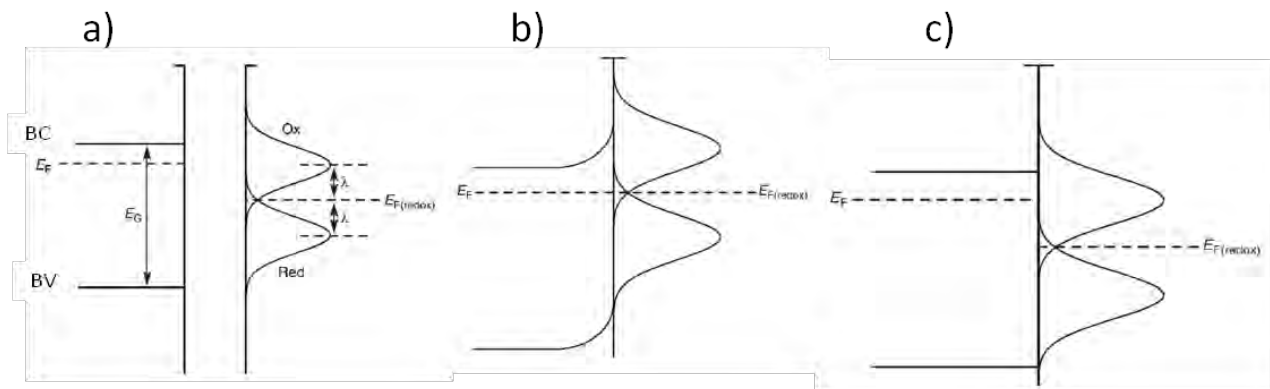


Figura 3.17. a) Diagrama de un semiconductor tipo n, mostrando su BV, BC, nivel de fermi (E_F), energía de brecha prohibida (E_G), y los estados redox en solución (Ox y Red), con su correspondiente nivel de fermi ($E_{F(\text{redox})}$) y la energía de reorganización del solvente (λ). b) Equilibrio electrónico entre el semiconductor y la pareja redox en solución. c) Estado en el cual el semiconductor está en su potencial de banda plana [204].

Ya se introdujo el término de región de carga espacial sin aun definirlo. Es por ello que en este apartado se tratará el escenario de la distribución de cargas en la interfase de semiconductor/electrolito. Es importante mencionar que se distinguen tres capas dobles distintas en esta interfaz (Figura 3.18).

La primera, es la capa de carga espacial del semiconductor con cargas positivas en la forma de donadores ionizados y la contraparte de carga

negativa localizada en la superficie. La segunda es la doble capa de Helmholtz que consiste en el plano interior de Helmholtz (IHP) y el plano exterior de Helmholtz (OHP). El primer plano está localizado en la superficie del semiconductor, y la carga está en los estados superficiales o en donde se localizan iones específicamente adsorbidos, mientras que el segundo plano denota la posición de la más parecida aproximación de iones móviles hidratados [205]. Finalmente, la tercera capa recibe el nombre de Gouy-Chapman (o capa difusa), la cual es una región extendida con un exceso de iones libres de un signo. Estas tres doble capas actúan, esencialmente, como capacitores de platos paralelos conectados en serie con capacitancias C_{SC} , C_H y C_G representando la capacitancia de la capa de carga espacial, la capacitancia de la doble capa de Helmholtz, y la capacitancia de Gouy-Chapman, respectivamente, donde C_G puede ser típicamente despreciada para electrolitos que contengan una concentración relativamente alta de especies redox.

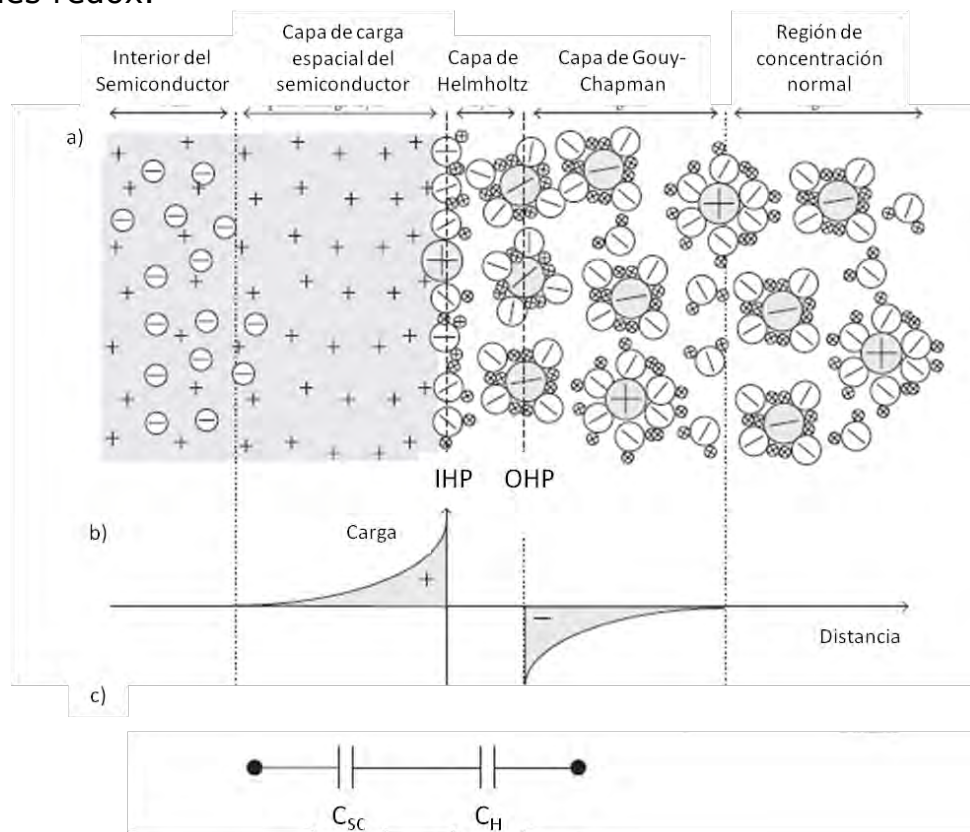


Figura 3.18. a) Representación de las doble capas formadas en la interfaz entre un semiconductor y un electrolito. b) con su correspondiente carga, c) circuito equivalente para la interfaz asumiendo que C_G puede ser despreciada [205].

Bajo las circunstancias mostradas en la Figura 3.17a, cuando $E_F > E_{F(\text{redox})}$, la ecuación de Mott-Schottky puede ser usada para

determinar el potencial de banda plana del semiconductor. El punto inicial de la derivación de esta ecuación es la ecuación de Poisson en una dimensión, la cual describe la relación entre la densidad de carga y la diferencia de potencial, ϕ , en una fase [204].

$$\frac{d^2\phi}{dx^2} = -\frac{\rho}{\epsilon\epsilon_0}$$

Donde ρ corresponde a la densidad de carga en la posición x lejos de la superficie del semiconductor, ϵ es la constante dieléctrica del semiconductor, y ϵ_0 es la permitividad del espacio libre. Usando la distribución de Boltzmann para describir la distribución de electrones en la región de carga espacial y la ley de Gauss relacionada al campo eléctrico a través de la interfaz con la carga contenida dentro de esa región, la ecuación de Poisson puede ser resuelta para dar la ecuación de Mott-Schottky [204]:

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{\epsilon\epsilon_0 A^2 q N_D} \left(E_{apl} - E_{FB} - \frac{k_B T}{q} \right)$$

Aquí, C y A son la capacitancia y el área en la interfaz, respectivamente, N_D el número de donadores, E_{apl} el voltaje aplicado, k_B es la constante de Boltzmann, T la temperatura absoluta, y q la carga electrónica.

Recordemos que las capacitancias en la interfaz de la doble capa C_{sc} y C_H pueden ser tratadas como dos capacitores en serie. Así que la capacitancia global C está dada por:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{SH}} + \frac{1}{C_H}$$

Bajo algunas condiciones (comportamiento como monocristal, dopaje moderado, estados superficiales despreciados), se puede asumir que el ancho de la capa de carga espacial es mucho más grande que el ancho de la capa de Helmholtz, lo cual significa $C_{sc} \ll C_H$, y por lo tanto $C \cong C_{sc}$.

Una técnica ampliamente usada para la determinación de la capacitancia es la medición de la impedancia. En estos experimentos, una señal de voltaje alterno de pequeña amplitud es usada para perturbar la muestra. A partir de la respuesta de la corriente, se puede determinar el valor de la impedancia y el cambio de fase. Existen, esencialmente, dos técnicas comunes para medir la impedancia, las cuales nos permiten obtener información sobre el comportamiento capacitivo de un sistema.

La primera consiste en medir el espectro de impedancia para un cierto rango de frecuencias (usualmente bajo condiciones potencioestáticas), y la segunda en elegir una frecuencia particular y medir la impedancia a frecuencia constante e independiente de la potencia aplicada.[205] Usando la última técnica, la capacitancia de la capa de carga espacial puede ser calculada de la parte imaginaria de la impedancia medida:

$$C_{sc} = \frac{-i}{2\pi f Z_{im}}$$

Donde Z_{im} denota a la parte imaginaria de la impedancia, i es la unidad imaginaria, y f es la frecuencia de la señal de voltaje alterno.

Finalmente, una vez que se explicaron las maneras en que se puede obtener la capacitancia, de la gráfica de Mott-Schottky resultante (C_{sc}^{-2} vs E), pueden ser obtenidos, el potencial de banda plana E_{FB} y la densidad de donadores N_D , como la intersección con el eje x y la pendiente de la parte lineal, respectivamente.

3.9 IDENTIFICACIÓN DE RADICALES \cdot OH

Una prueba muy importante en este estudio es verificar la producción de radicales hidroxilo, por parte de las películas de óxidos semiconductores basadas en bismuto, los cuales son los principales responsables de la oxidación de las moléculas orgánicas en este caso de las moléculas del colorante I.C.P. Para realizar esta determinación se utilizó la espectroscopia de fluorescencia.

Para realizar este experimento se preparó una solución de cumarina (0.5 mM) la cual fue acidificada (pH=3.5) con una solución 0.1 M de HNO_3 debido a que hay reportes en donde se muestra que en un medio ácido la intensidad de la señal de fotoluminiscencia que nos indica la presencia de radicales hidroxilo es más intensa [36]; además, de que fue en el medio que generalmente se trabajó. Una vez preparada la solución, cada una de las películas delgadas sintetizadas fueron sumergidas en 10 mL de la misma con agitación constante y se inició la irradiación UV; tomando una alícuota a diferentes tiempos para medir su espectro de emisión de fluorescencia y de terminar la presencia de radicales hidroxilo, mediante la formación del compuesto ácido 7-hidroxycumarina.

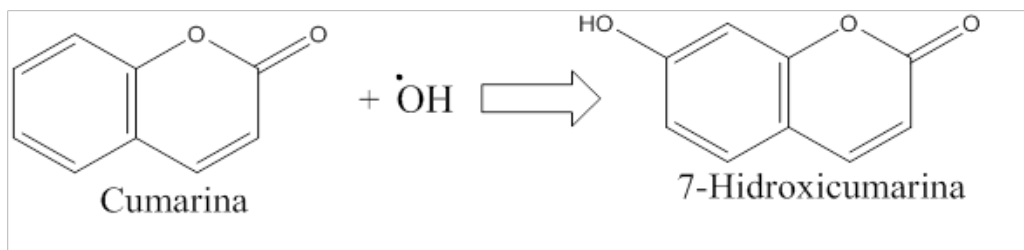


Figura 3.19. Reacción de la molécula cumarina (poca fluorescencia) con los radicales hidroxilo para formar la molécula 7-Hidroxicumarina (fluorescencia marcada en 454 nm).

3.10 PUNTO DE CARGA CERO

Se determinó el punto de carga cero (pzc), para las películas delgadas de óxidos semiconductores en base a bismuto. Este parámetro es importante ya que por debajo de ese valor la superficie del material se carga positivamente mientras que por encima de ese valor se carga negativamente, lo cual es muy importante saber porque nos dará la pauta para elegir las condiciones que favorecen la interacción entre la molécula a degradar y la superficie del material. El cálculo del pzc fue obtenido de la siguiente manera: se realizó una titulación potenciométrica, usando 0.01 M de KCl como electrolito de fondo. El propósito de usar un electrolito de fondo es estabilizar la fuerza iónica en la solución; fue seleccionando considerando que los cationes y los aniones de este electrolito no compitan con el proceso de adsorción además de evitar que reaccionen con la superficie del catalizador formando complejos en la solución [206]. La titulación fue hecha desde un pH de 2 hasta 12. El pH=2 inicial fue ajustado usando una solución de HCl 0.01 M, después 0.1 mL de una solución de NaOH 0.01 M fue adicionada y el cambio en el pH se midió usando un potenciómetro (Jeanway modelo 3540). Finalmente, las gráficas del cambio del pH en función del volumen de NaOH fueron hechas, usando la técnica diferencial propuesta por Bourikas et al. [207] se obtuvo el pzc; el cual está representado por el punto de inflexión en las curvas diferenciales [208, 209].

CAPÍTULO 4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

En este capítulo se tratan los detalles del procedimiento experimental, los cuales ayudarán a entender de una manera clara y concisa cómo fueron desarrollados los experimentos realizados en este trabajo de tesis. Esta sección será dividida en dos apartados: una que se refiera a la síntesis y caracterización de las películas delgadas y otra que describe la evaluación fotocatalítica de las muestras.

4.1. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS

4.1.1 Preparación de Sustratos

Los sustratos que se utilizaron para depositar las películas delgadas de óxidos semiconductores basados en bismuto fueron de vidrio Corning con un tamaño de 2.5x1.25 cm y pedazos de silicio con una orientación (100) con un tamaño de 0.7x0.7 cm, estos últimos utilizados principalmente para la caracterización fisicoquímica de las películas. Los sustratos de vidrio se obtuvieron de portaobjetos, que fueron cortados previamente con un lápiz con punta de diamante.

Una vez que los sustratos de vidrio a utilizar quedaron lisos, se procedió a colocarlos dentro de recipientes especiales para su limpieza, teniendo cuidado de que no fueran demasiados y esto provocara que se pegaran impidiendo una limpieza adecuada. La limpieza consta de tres ciclos, en los cuales se utilizan 3 diferentes solventes (uno en cada ciclo), cada ciclo consiste en agregar un solvente al recipiente y agitarlo en un baño ultrasónico durante 10 minutos. Los solventes utilizados fueron acetona, alcohol isopropílico y agua de -ionizada en el orden mencionado. Entre ciclo y ciclo los sustratos fueron secados con aire comprimido.

Algunos sustratos de silicio se les colocaron un pedazo de cinta de carbono antes de realizar el depósito con la finalidad de que se formara un escalón sobre el sustrato y de esta forma poder medir el espesor de la película.

4.1.2 Depósito de las películas delgadas

En un estudio previo, hecho por el grupo de investigación PlasNaMat, se exploraron diferentes condiciones de depósito (temperatura de sustrato y potencia) para de esta manera saber qué fases o combinaciones de fases cristalinas de Bi_2O_3 se podrían obtener utilizando la técnica de

Pulverización Catódica con Magnetron. De esta exploración se observó que era posible obtener la fase delta (δ) del Bi_2O_3 bajo condiciones de baja energía, mientras que al aumentar la temperatura de depósito o la potencia aplicada al plasma se pueden obtener películas con combinación de fases alfa (α) y fase beta (β) en diferentes proporciones.

Con ayuda de esta exploración, se utilizó la técnica de Pulverización Catódica con Magnetron para el depósito de películas delgadas de δ - Bi_2O_3 bajo las siguientes condiciones: 150 °C, y 120 Watts durante 10 minutos. El blanco fue de óxido de bismuto (Bi_2O_3) con un diámetro de 4 pulgadas y 99.95% de pureza, se utilizaron argón y oxígeno como gases reactivos con un flujo de 8 y 2 centímetros cúbicos estándar (sccm), respectivamente. La presión de depósito varió en un rango entre 18.10-20.73 m Torr y la separación de los substratos al blanco fue de aproximadamente 5 cm.

A partir de las películas delgadas de δ - Bi_2O_3 , mediante tratamientos térmicos, se obtuvieron películas de óxido de bismuto con otras fases cristalinas (α y β).

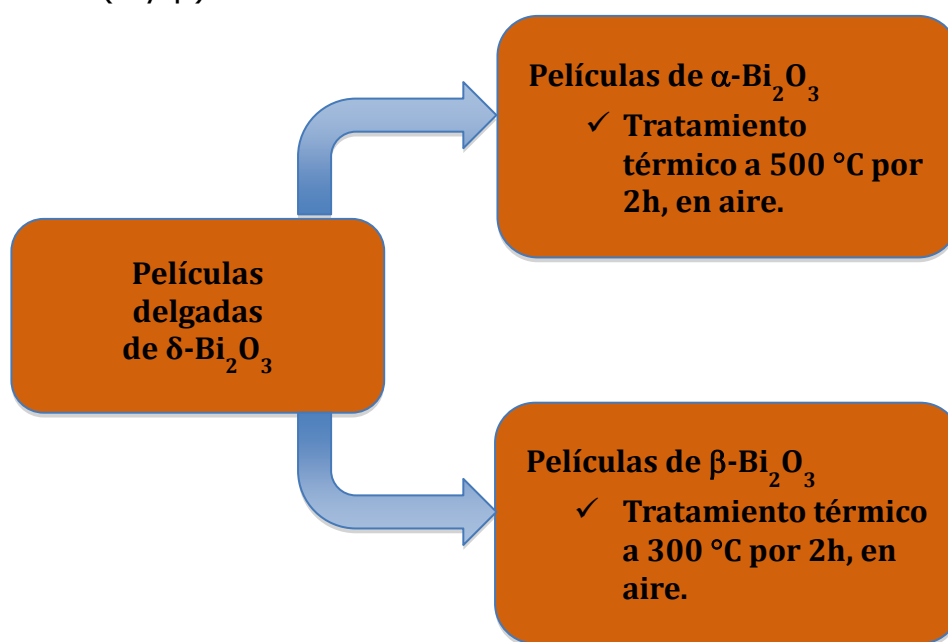


Figura 4.1. Esquema que muestra la obtención de las películas fase alfa y beta de óxido de bismuto.

Es bien sabido que gracias a la versatilidad de la técnica de pulverización catódica con magnetron es posible agregar impurezas en la superficie de un material o incluso modificar su estructura cristalina usando como dopante algún elemento químico en particular. Es por ello que se intentó la modificación de las películas de δ - Bi_2O_3 , mediante el

dopado con Nitrógeno (N), Tantalio (Ta) y Tungsteno (W). El dopado con N se realizó usando diferentes flujos de nitrógeno dentro de la cámara de depósito; mientras que el dopado con Ta y W se hizo colocando, sobre el blanco, alambres de estos elementos químicos. En la Figura 3.2 se muestra lo anterior.



Películas de $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{N}$

- ✓ Potencia RF: 100 Watts
- ✓ Blanco: Bi_2O_3 (99.95%)
- ✓ Gases: Ar (sccm) + O_2 (2sccm) + N_2 (2, 6, 10 y 20 sccm)
- ✓ T = 150 °C
- ✓ Presión: 20 mTorr.

Películas de $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{Ta}$

- ✓ Potencia RF: 100 Watts
- ✓ Blanco: Bi_2O_3 (99.95%)
- ✓ Gases: Ar + O_2 (80:20)
- ✓ T = 150 °C
- ✓ Presión: 20 mTorr.
- ✓ 1 alambre de Ta

Películas de $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{W}$

- ✓ Potencia RF: 100 Watts
- ✓ Blanco: Bi_2O_3 (99.95%)
- ✓ Gases: Ar + O_2 (80:20)
- ✓ T = 210 °C
- ✓ Presión: 20 mTorr.
- ✓ 1 alambre de W

Figura 4.2. Esquema que muestra la obtención de las películas fase de óxido de bismuto dopadas con N, Ta y W.

Así como es posible depositar materiales con la técnica de pulverización catódica con magnetron, también es posible la obtención de compuestos ternarios. De esta manera se sintetizaron tres diferentes óxidos ternarios de bismuto, un tungstato (Bi_2WO_6), un cuprato (Bi_2CuO_4) y un niobato ($\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$). El tungstato y el cuprato fueron sintetizados poniendo alambres de Tungsteno y Cobre (Cu) sobre el blanco de óxido de bismuto, respectivamente. Mientras que para el niobato se utilizó un sistema de co-sputtering compuesto de dos blancos (Bi_2O_3 y Nb) con fuentes de poder independientes. Cabe mencionar que a los tres óxidos ternarios se les aplicó un tratamiento térmico posterior a la síntesis ya que el material en principio era amorfo; en el caso del niobato se utilizaron borosilicatos como sustratos ya que el tratamiento térmico requería hacer a $600\text{ }^\circ\text{C}$. Las condiciones empleadas para cada compuesto se muestran en la Figura 4.3.

También se realizó la síntesis de materiales fotocatalizadores híbridos, es decir, un material compuesto de dos diferentes óxidos semiconductores. En este caso, se obtuvieron cuatro diferentes materiales híbridos: óxido de zinc (ZnO) + óxido de bismuto (Bi_2O_3), óxido de tungsteno (WO_3) + óxido de bismuto (Bi_2O_3), Titania (TiO_2) + óxido de bismuto (Bi_2O_3) y Vanadato de bismuto (BiVO_4) + óxido de bismuto (Bi_2O_3). Para la síntesis de estos materiales, primero se depositó el óxido semiconductor que se obtuvo a mayor temperatura; posteriormente con la ayuda de una máscara, hecha de aluminio, se depositaron puntos de 2 mm de diámetro de óxido de bismuto sobre la película delgada del primer óxido semiconductor (Figura 4.4). Lo anterior se hizo con la intención de evitar la transformación de fase cristalina o en el peor de los casos la transformación a otro material por parte del óxido original. Es de suma importancia mencionar que las películas de ZnO y de WO_3 fueron sintetizadas con la técnica de rocío pirolítico y los puntos de Bi_2O_3 se depositaron usando la técnica de magnetron sputtering; en el caso del material compuesto por TiO_2 y Bi_2O_3 ambos materiales fueron depositados por magnetron sputtering al igual que el material $\text{BiVO}_4+\text{Bi}_2\text{O}_3$.

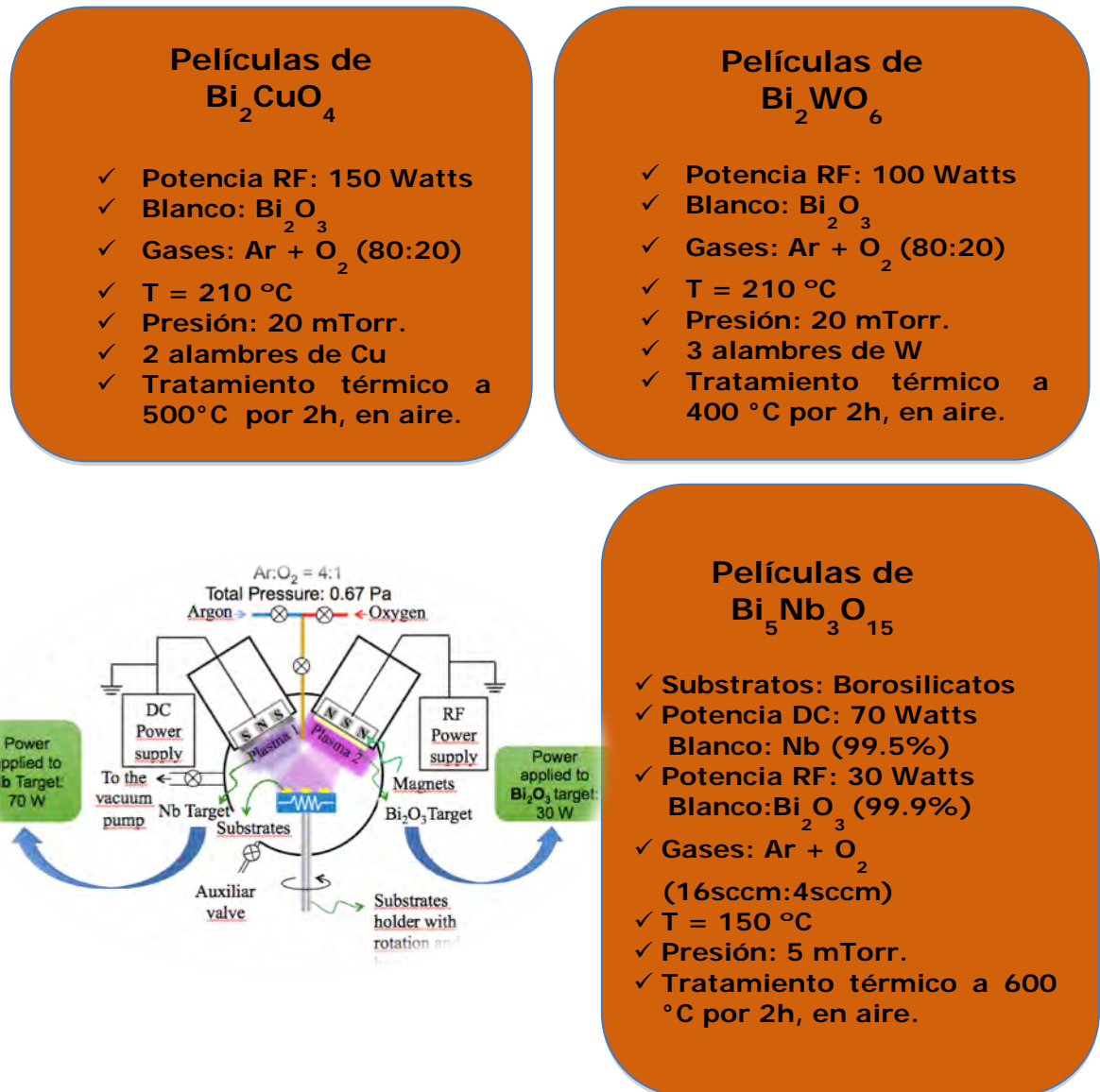


Figura 4.3. Esquema que muestra las condiciones de la síntesis de las películas de óxidos ternarios de bismuto.

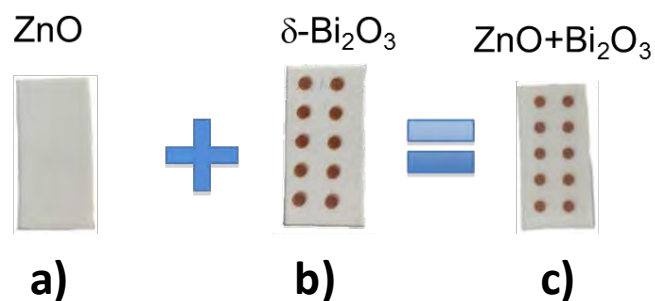


Figura 4.4. Representación esquemática del material híbrido, donde (a) película de ZnO (b) puntos de $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (c) Material híbrido $\text{ZnO}:\text{Bi}_2\text{O}_3$.

4.1.3 Caracterización Fisicoquímica

La caracterización de la estructura cristalina de las películas se realizó con el difractómetro de rayos-X Rigaku modelo Ultima IV (con radiación $\text{CuK}\alpha$ 1.5406 Å, con unas condiciones de 40 kV, 44 mA y un ancho de paso de 0.02 grados) en el modo $2\theta/\text{dos-}2\theta$ para determinar la fase y tamaño de grano. La morfología y espesores se estudiaron con el Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) JEOL modelo JEM-7600F y el perfilómetro Veeco modelo Dektak 150, respectivamente.

La caracterización óptica, determinación del ancho de banda prohibida, se determinó por espectrofotometría UV-vis, usando un espectrómetro UV-vis Shimadzu modelo UV-1800 haciendo un barrido de 200 a 1100 nm. Aunque la determinación de las propiedades ópticas de las películas delgadas también se realizó modelando los espectros obtenidos por la técnica de elipsometría espectroscópica. Se logró un buen ajuste con el modelo de Tauc-Lorentz (modelo generalmente usado para caracterizar semiconductores amorfos), e inicialmente se utilizó como parámetros iniciales conocidos, el valor de la brecha prohibida y el espesor de las películas. A pesar de que este modelo se utiliza para semiconductores amorfos hay estudios [210, 211] donde se demuestra que da muy buenos resultados para compuestos cristalinos. La adquisición de los datos de elipsometría espectroscópica (SE) de películas sobre silicio, fueron hechos utilizando un elipsómetro espectroscópico de fase modulada (PME UVISEL modelo TM, ISA Jobin-Yvon) con una configuración tipo I ($P-M = \pm 45^\circ$; $M = 0^\circ$, $A = \pm 45^\circ$), un ángulo de incidencia de $70^\circ \pm 0.5$ y un paso de 0.025 eV en la región de energía de 1.5 a 5 eV.

Para analizar la composición, y estados de oxidación se utilizó la espectroscopía de dispersión de rayos X y la espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)

4.2. EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA

4.2.1 Decoloración Fotocatalítica de Índigo carmín

La actividad fotocatalítica de todas las películas sintetizadas se evaluó, midiendo el espectro de absorbancia de una solución acuosa del colorante índigo carmín ($\text{C}_{16}\text{H}_8\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8\text{S}_2$) en función del tiempo, para lo cual se colocaron las muestras en una solución de concentración conocida de dicho colorante y se expusieron a radiación blanca y UV. La

decoloración de la solución de IC fue medida por la disminución de su banda de absorción con respecto al tiempo de irradiación.

$$\% \text{ Degradacion} = \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) * 100 \quad (4.1)$$

Donde C_0 y C son las concentraciones de colorante antes y después de un periodo de irradiación, respectivamente.

En la Figura 4.5 se puede apreciar la variación con el tiempo de un espectro de absorbancia típico de una solución de IC.

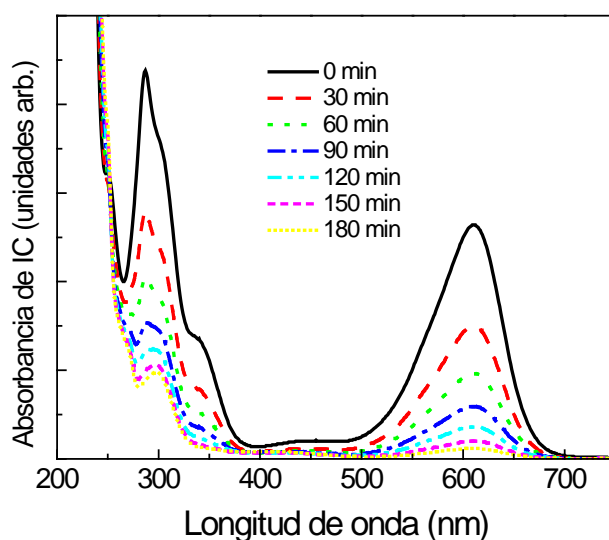


Figura 4.5. Variación del espectro típico de absorbancia de una solución de índigo carmín (pH=3.5), medido cada 30 minutos.

Un análisis más detallado, utilizando el modelo de Langmuir-Hinshelwood, permitió extraer también las velocidades de reacción de las muestras. Este tratamiento consistió en graficar el $\ln(C_0/C)$ vs tiempo de irradiación, obteniéndose datos que podían ajustarse a una línea recta, lo cual nos indica que son reacciones de pseudo-primer orden. Las pendientes de estas líneas corresponden a la constante de velocidad de reacción (K_{app}). Esto se representa matemáticamente por la ecuación:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = K_{app}t \quad (4.2)$$

Donde C_0 es la concentración de colorante inicial, C es la concentración después de un tiempo de irradiación t (min), K_{app} es la constante

aparente de velocidad de reacción de pseudo-primer orden. Esta ecuación es válida para la cinética de pseudo-primer orden.

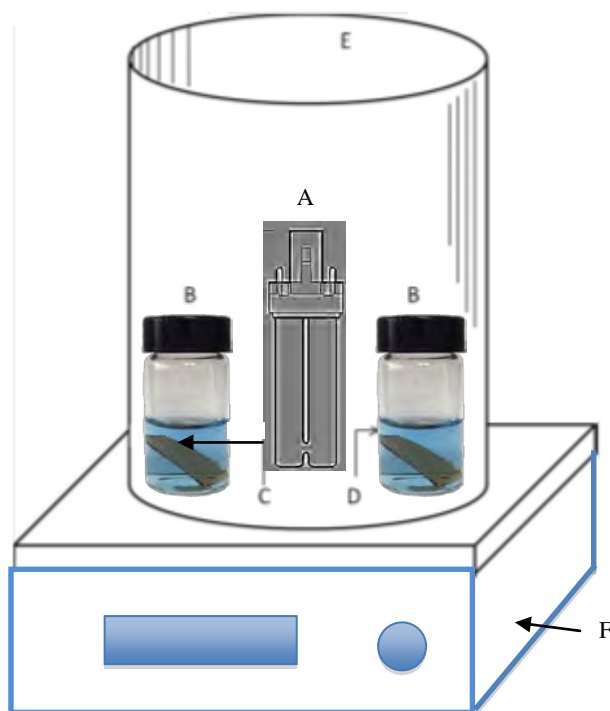


Figura 4.6. Representación esquemática del reactor fotocatalítico, donde (A) es la lámpara UV o blanca, (B) son los viales de vidrio, (C) son las películas de catalizador, (D) es la solución de índigo carmín, (E) es la carcasa y (F) es la parrilla magnética de agitación.

La solución acuosa de colorante utilizada tenía una concentración de $5\text{ mg/L} = 5\text{ ppm}$ y el experimento se realizó con tres diferentes pH's: 3.5 (medio ácido), 7 (medio neutro) y 11 (medio básico). Se colocó una película delgada de cada material sintetizado y se sumergió en 10 mL de solución contenida en un vial de vidrio de 15 mL de capacidad, con una agitación constante de 1600 rpm. La solución cubrió la muestra completamente y los viales fueron puestos a 3 cm de distancia de la lámpara UV; la emisión de esta lámpara se encuentra centrada en 375 nm y tiene una potencia de 9W (Figura 4.6). Los espectros de absorción de las soluciones fueron medidos en función del tiempo de irradiación en intervalos de 30 min con un Espectrómetro UV-vis Shimadzu modelo UV-1800 UV-vis desde 200 hasta 800 nm. Con la finalidad de evaluar el desempeño de los materiales con luz en el rango del visible del espectro electromagnético se empleó una lámpara de 9 W. Es importante mencionar que en cada experimento se dejaron los viales 30 min en la

obscuridad bajo agitación para evaluar el grado de adsorción entre la película y la solución de IC, sin el efecto de la luz.

Para complementar la información de las lámparas empleadas en el estudio, en la Figura 4.7 se muestran los espectros de las lámparas UV y blanca.

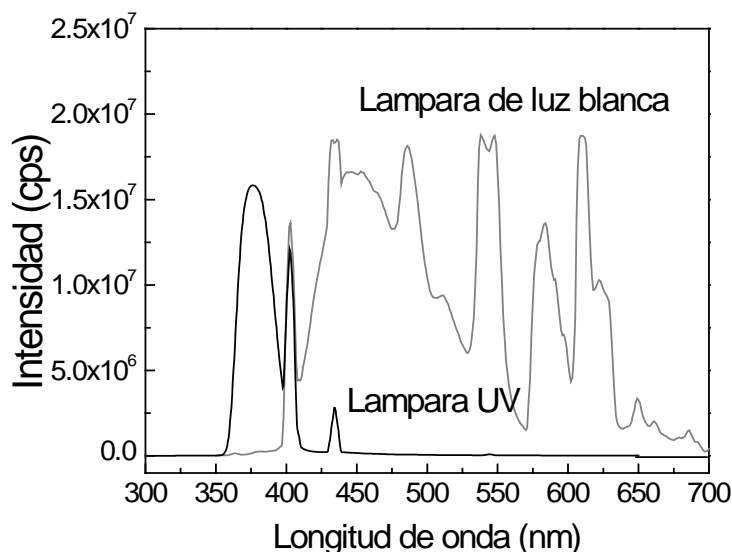


Figura 4.7. Espectros de la lámpara UV y blanca utilizadas.

4.2.2 Mineralización del IC

Para evaluar la mineralización del índigo carmín se determinó el contenido de carbono orgánico total (COT), al inicio y al final del experimento fotocatalítico, mediante la diferencia del contenido de carbono total (CT) y el carbono inorgánico (CI), con referencia a estándares de biftalato de potasio y carbonato/bicarbonato de sodio respectivamente y sus respectivas curvas de calibración realizadas en base al contenido de carbono de colorante (ppm), en un equipo Shimadzu modelo TOC-L.

4.2.3 Fotoluminiscencia

Los espectros de fotoluminiscencia (PL) fueron obtenidos usando a Kimmon IK3201R-F con un láser de He-Cd (325 nm) que cuenta con un poder de excitación de 19.2 mW. La señal de PL fue analizada en un espectrómetro, Spectra Pro 2500i Princeton Instruments, acoplado a

un tubo detector fotomultiplicador. Todas las mediciones fueron corregidas tomando en cuenta la respuesta espectral del sistema.

4.2.4 Identificación de radicales $\cdot\text{OH}$

Para identificar la producción de estos radicales se utilizó un espectrofluorímetro Fluorolog 3, Horiba, con lámpara de Xe de longitud de onda de excitación de 350 nm. El mismo experimento se realizó con una muestra control de Titania P25 Degussa.

4.2.5 Obtención del potencial de banda plana Flat-Band (Flat-Band)

Para obtener la posición aproximada de la banda de conducción de los compuestos ternarios se utilizaron técnicas electroquímicas como lo son las gráficas de Mott-Schottky. Para la realización de estos experimentos se empleó una celda electroquímica de tres electrodos (electrodo de trabajo, contra electrodo y electrodo de referencia) y como electrolito una solución de sulfato de sodio (Na_2SO_4) con una concentración de 0.5 M y un pH=6.5.

Como electrodo de trabajo se utilizaron las películas delgadas del material a evaluar depositadas sobre un substrato conductor, substratos recubiertos con una película de óxido de estaño dopado con flúor (FTO).

El electrodo de referencia que se usó fue un alambre de platino, el cual tiene como función cerrar el circuito eléctrico.

El electrodo de referencia usado fue un electrodo comercial de calomel con un potencial constante de 254 mV.

Para medir la diferencia de potencial y la corriente generada en la celda de manera simultánea, se utilizó un potencióstato marca Gamry el cual se encuentra conectado a una PC y emplea el software Echem 4.0 por medio del cual se realiza la adquisición de datos, la selección de las condiciones experimentales y la técnica de análisis electroquímico que se desea utilizar.

CAPÍTULO 5. RESULTADOS

En este capítulo se hablará sobre los resultados obtenidos en este trabajo de tesis. Se tratará de analizar y poner en una secuencia lógica todo lo realizado en este trabajo de investigación, empezando por la caracterización del sistema de estudio, pasando por la síntesis y caracterización fisicoquímica de cada una de las películas delgadas; así como su correspondiente evaluación fotocatalítica.

5.1. CARACTERIZACIÓN DEL SISTEMA FOTOCATALÍTICO

Como se comentó anteriormente hay una investigación bastante completa por parte de los grupos de investigación PlasNaMat y Materiales Fotocatalíticos sobre la obtención de películas delgadas de Bi_2O_3 así como de su potencial aplicación como fotocatalizador en la región del visible del espectro electromagnético. De esta manera se realizó una caracterización del sistema fotocatalítico empleado en este trabajo, utilizando como base a las películas $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ y tomando en cuenta algunos parámetros muy importantes como lo son:

5.1.1. Molécula orgánica a degradar

A pesar de que se trabajó con diferentes moléculas de colorantes a degradar usando películas de $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (anaranjado de metilo, naranja ácido 7 e índigo carmín), al final para la evaluación de las películas sintetizadas en este trabajo de tesis, se decidió usar la molécula del colorante índigo carmín; ya que como se mencionó en las secciones 1.3 y 2.4 es un colorante bastante usado en todo el mundo y que aunque en un principio se pensaba que no era una amenaza para el medio ambiente, hoy en día hay reportes que afirman lo contrario. Además su espectro de absorción está muy bien definido y cuenta con más de una banda lo que puede ayudar a entender de una mejor forma el mecanismo de reacción que sigue la molécula de IC durante la fotodegradación con el semiconductor empleado. En la Figura 5.1 se muestra el espectro de absorción de este colorante a diferentes concentraciones, así como la relación lineal de la curva de calibración.

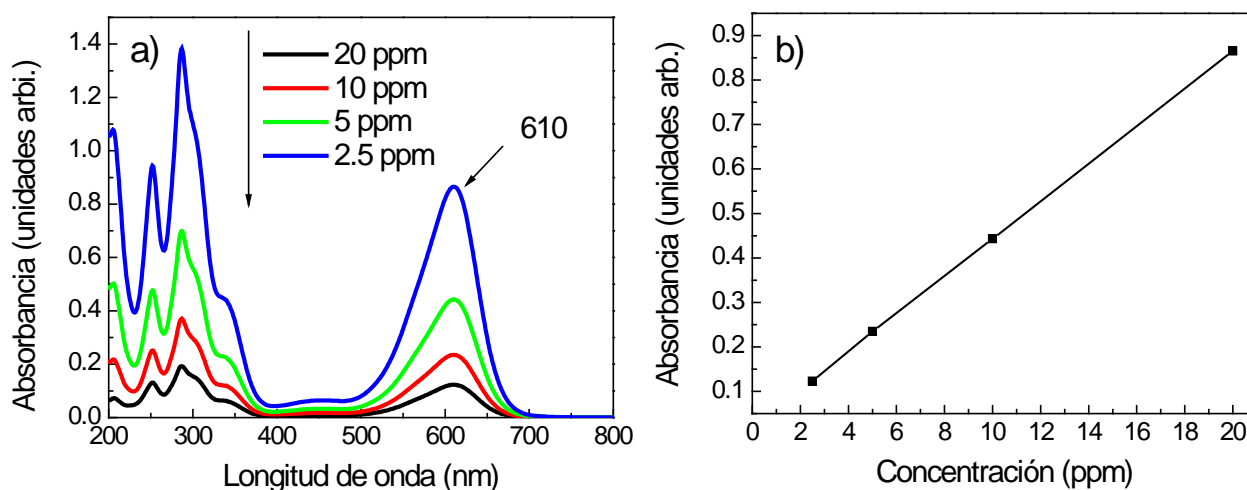


Figura 5.1 a) Espectro de absorbanca del IC, b) Curva de calibración.

5.1.2. Cantidad de fotocatalizador

La cantidad de fotocatalizador es un parámetro importante en los experimentos de fotocatálisis, es por ello que en este trabajo de tesis se optimizó tomando en cuenta la concentración de la molécula orgánica a descomponer (IC). En un principio se venían utilizando 2 películas para cada experimento fotocatalítico realizado, que equivalía a 1.2 mg de óxido de bismuto (lo anterior se calculó con base en el peso de los substratos antes y después del depósito de la película delgada). Con la finalidad de saber si se estaba aprovechando al máximo el material semiconductor en el proceso, se realizó un experimento en el cual se mantuvo fija la concentración de una solución de IC (5ppm) usando luz UV. En este ensayo simultáneo se sumergieron dos películas en un vial de 10 mL de solución de IC, mientras en otro vial con el mismo volumen de solución se colocó una sola película de Bi_2O_3 . Lo que se obtuvo después de 180 min fue que la presencia de una segunda película de Bi_2O_3 solo aportaba un 18% más de eficiencia al proceso por lo que se decidió que lo mejor era trabajar con una sola película delgada de Bi_2O_3 (equivalente a 0.6 mg de material).

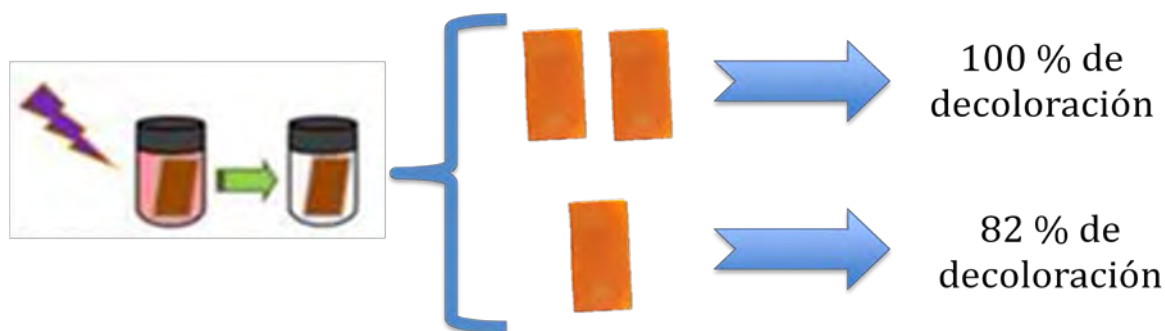


Figura 5.2 Experimento realizado con 1 y 2 películas de Bi_2O_3 para optimizar la cantidad de fotocatalizador.

5.1.3. Cantidad de colorante IC

La cantidad de contaminante a degradar es un parámetro importante en los experimentos para evaluar la actividad fotocatalítica de las películas sintetizadas en este trabajo. La optimización de este parámetro fue hecha tomando en cuenta la cantidad de catalizador utilizado. Hoy en día es difícil comparar los resultados obtenidos de la eficiencia fotocatalítica de un determinado fotocatalizador con respecto a lo previamente reportado en la literatura y a que cada grupo de investigación utiliza diferentes concentraciones de contaminantes así como volúmenes de los mismos en los experimentos de evaluación fotocatalítica, es por ello que aquí se hizo una recopilación de trabajos en los cuales se reporta la relación que existe entre los gramos de catalizador por moles de contaminante utilizado esto en el caso de polvos; mientras que para los pocos trabajos en donde se reportan la evaluación de semiconductores soportados en un sustrato se obtiene la relación de cm^2 de fotocatalizador/moles de contaminante, los detalles pueden observarse en la Tabla 2.1. Tomando en cuenta que la cantidad de fotocatalizador empleada en este trabajo de investigación equivale a 0.6 mg o a una área de 3.125 cm^2 en 10 mL de una solución de IC (5 ppm=5 mg/L); se concluye que la relación de catalizador/concentración de colorante es similar en el orden de magnitud (10^4 g/mol) a la que se reporta en trabajos previos. Sin embargo, hay que tomar en cuenta que en esos trabajos las muestras usadas fueron en forma de polvo, así que el área superficial es mucho más grande que las películas delgadas. De manera similar, cuando hablamos de los pocos trabajos en donde emplearon películas delgadas, la relación de cm^2 de catalizador/moles de contaminante ($3.1 \times 10^5 \text{ cm}^2/\text{mol}$) es del mismo orden que la

reportada en esos trabajos (Tabla 2.1). Fue con base en este análisis que se fijó la concentración de 5 mg/L para la solución de IC.

5.1.4. Efecto del pH

El pH es un parámetro por de más importante cuando se ha blado de fotocatalisis, ya que puede modificar propiedades tanto del fotocatalizador como de la molécula orgánica a degradar. Considerando esto, se evaluó el pH al cual se favorecía la degradación de la solución de IC usando películas delgadas de $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Los resultados obtenidos están reflejados en la Figura 5.3, en donde se muestra el pzc de las películas delgadas y los porcentajes de decoloración obtenidos en diferentes valores de pH. Al estar utilizando un colorante aniónico (índigo carmín) lo que conviene es que la superficie del material se cargue positivamente para favorecer la interacción entre la superficie del material y la molécula del colorante; esto se consigue cuando se trabaja en un pH por debajo del valor de pzc del material (pH=8.3). Debido a esto, se obtiene una decoloración más alta de la solución en condiciones ácidas cuando se utilizan las películas delgadas $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (Figura 5.3b).

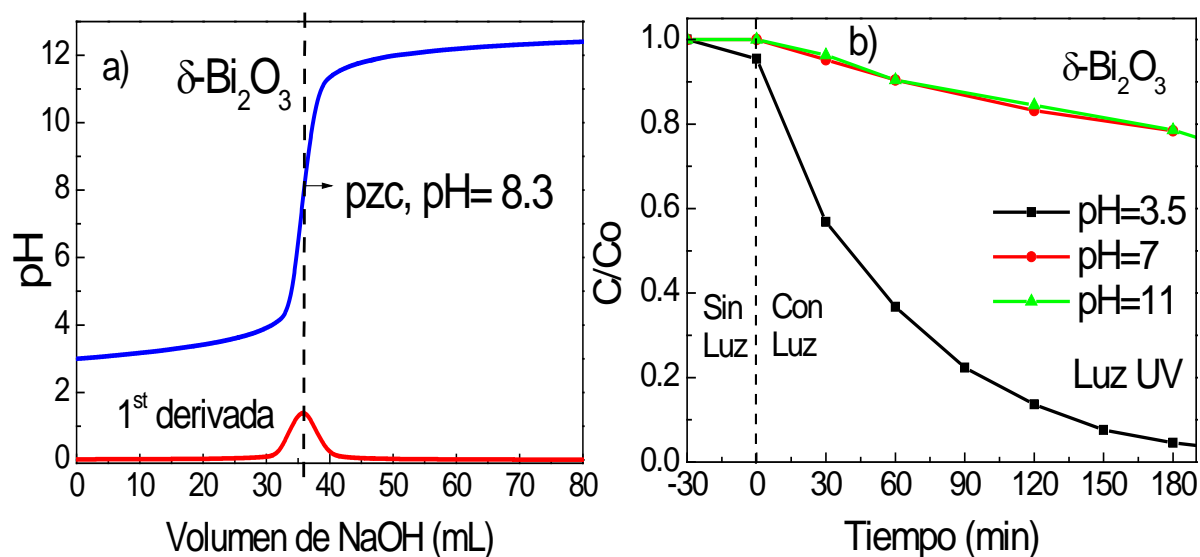


Figura 5.3 a) Punto de carga cero (pzc), b) Fotodecoloración de la solución de IC en función del pH, para las películas de $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$.

5.1.5. Agitación

Con la finalidad de asegurar que la reacción fotocatalítica permanezca gobernada por un régimen cinético es importante asegurar una agitación adecuada en la solución. Es bien sabido que entre mayor sea la agitación, se introduce mayor cantidad de oxígeno acelerando el mecanismo de reacción e incrementando de esta manera la constante de velocidad de reacción. De no contar con una agitación suficiente, la reacción será más lenta y en el peor de los casos será gobernada por procesos difusivos por lo que no se estaría evaluando la actividad fotocatalítica del material [135]. Para optimizar la agitación en los experimentos de fotocatalisis se realizaron distintos ensayos en donde los otros parámetros (longitud de onda, concentración del colorante, cantidad de catalizador) permanecían constantes excepto la agitación, la cual fue variada en revoluciones por minuto (rpm). Estos resultados se presentan en la Figura 5.4, donde puede observarse que la constante aparente de reacción aumenta con la velocidad de agitación, alcanzando su máximo a las 2000 rpm.

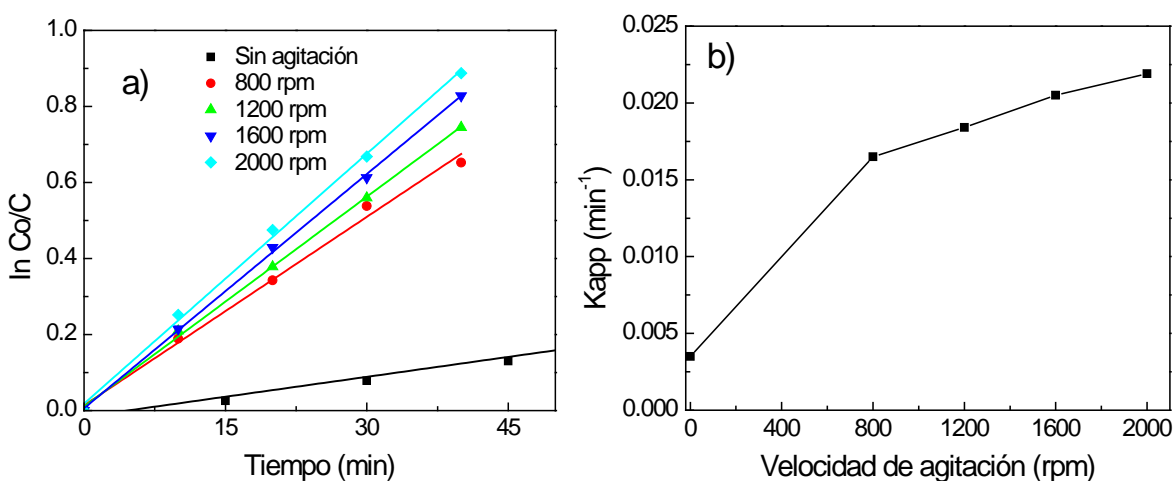


Figura 5.4 Efecto de la velocidad de agitación en la rapidez de la fotodecoloración del IC a) ajuste a una cinética de pseudo primer orden, b) constante de velocidad de reacción en función de la velocidad de agitación.

5.2. PELÍCULAS DE $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$

De un estudio bastante amplio, hecho previamente en el grupo PlasNaMat, resultó que utilizando películas de $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, se consiguieron muy buenos resultados en la decoloración de distintas soluciones de colorantes (tanto en iluminación UV como visible) e incluso desempeños

similares a la Titania P25 Degussa bajo las mismas condiciones de operación [118]; sin embargo, faltó evaluar el grado de mineralización de las moléculas orgánicas alcanzado por estas películas, así que se optimizó el sistema fotocatalítico se procedió a evaluar la mineralización de la molécula orgánica de IC mediante análisis de COT. Lo que se encontró fue que los valores de COT antes y después de la reacción fotocatalítica no cambiaban incluso después de 12 horas de reacción; lo cual indicaba que la mineralización de la molécula no se estaba alcanzando. La solución perdía el color pero la molécula orgánica no se estaba degradando completamente.

El siguiente paso fue investigar la razón por la cual no se alcanzaba la mineralización de la molécula de IC. Siguiendo el procedimiento propuesto por Xiang et al. [36], se evaluó la producción de radicales $\cdot\text{OH}$, los cuales son los principales responsables de la oxidación de las moléculas orgánicas en los procesos fotocatalíticos. Fue así, que se realizó la prueba de la identificación de radicales $\cdot\text{OH}$ a las películas de $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 5.5 en donde se puede ver el espectro de fotoluminiscencia de una solución de cumarina, en la cual es evidente que la señal de la formación del compuesto 7-hidroxycumarina (emisión alrededor de 454 nm), que es el indicativo de la presencia de radicales $\cdot\text{OH}$, es muy débil. En la misma figura aparece la emisión de este compuesto por parte de la Titania P25 Degussa utilizada como muestra referencia en el experimento.

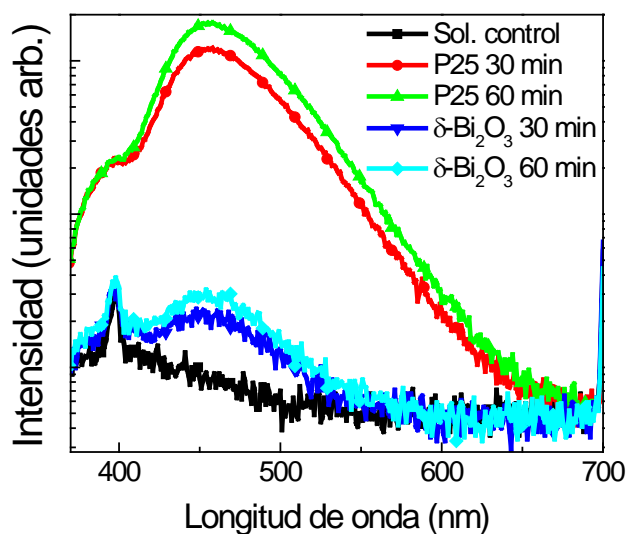


Figura 5.5 Espectro de fotoluminiscencia de una solución de cumarina después de una reacción fotocatalítica con Titania P25 y con películas de $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$.

Por otra parte, la producción de los radicales $\cdot\text{OH}$ está directamente relacionada con la posición de las bandas de valencia (BV) y la banda de conducción (BC), del material semiconductor, respecto al potencial de producción de estos radicales (el cual es de ~ 2.72 eV a un $\text{pH}=0$) [212]. Por lo anterior, se obtuvieron las gráficas de Mott Schottky que ayudan a obtener el flat band del material semiconductor, que a su vez es una referencia para saber la posición de su BC; la posición de la banda de valencia se calculó, por diferencia, usando el valor de la brecha prohibida del material. La intersección con el eje x de los datos en la gráfica de Mott-Schottky resultante (inverso de la capacitancia al cuadrado vs el potencial) corresponde al potencial de banda plana de las películas $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (Figura 5.6a). Mientras que en la Figura 5.6b se presenta la posición de los bordes de las BV y BC para estas películas respecto de los potenciales para la producción de los radicales involucrados en las reacciones fotocatalíticas. Este diagrama nos muestra que en efecto la formación de radicales $\cdot\text{OH}$ por interacción con los huecos formados en óxido de bismuto no es energéticamente favorable.

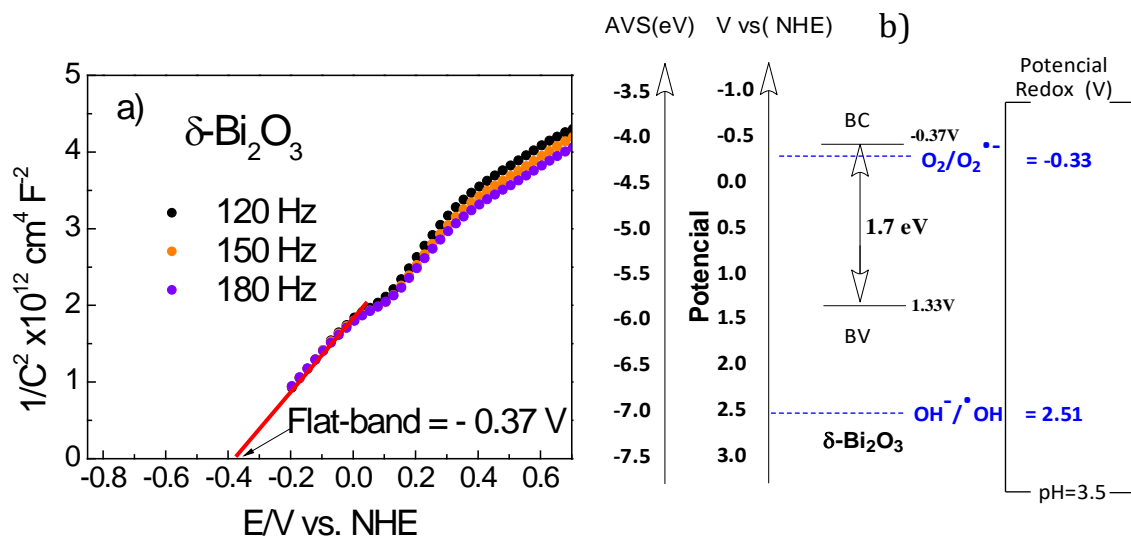


Figura 5.6 a) Gráficas de Mott Schottky para películas de $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ que muestra el valor del flat-band b) Posición de las BV y BC, respecto al potencial de radicales hidroxilo y superóxido, de películas de $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$

Finalmente se evaluó la recombinación del par electrón-hueco en las películas $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ mediante la adición de un agente aceptor de huecos a la solución. Para ello se utilizó al isopropanol, el cual es bien conocido como un aceptor de huecos [213]. Como puede notarse en la Figura 5.7 la reacción fotocatalítica mejora ligeramente en la presencia de isopropanol (agregando 2 mL de una solución 0.1 M de isopropanol). Lo cual es indicativo que la reacción competitiva de atrapamiento de huecos con isopropanol disminuye la velocidad de recombinación,

llevándonos a un exceso de electrones disponibles para la degradación mediante los radicales superóxido ($O_2^{\cdot-}$). Lo más interesante de esta evaluación fue que después de realizar el análisis de TOC los valores señalan que se alcanzó un porcentaje de mineralización de la molécula de IC del 10%, lo cual de alguna forma nos indica la importancia de reducir la tasa de recombinación de los portadores.

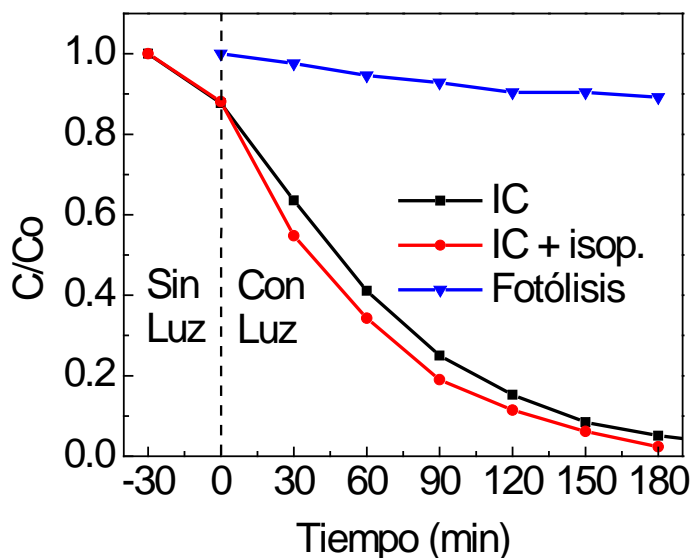


Figura 5.7 Efecto de agregar un agente aceptor de huecos, como lo es el isopropanol, en la reacción fotocatalítica.

En resumen, las mediciones realizadas permiten explicar la baja o incluso nula mineralización de la molécula de IC al utilizar las películas δ - Bi_2O_3 , en términos que la formación de radicales está limitada, debido a la posición de los bordes de bandas, BV y la BC, donde se observa la inconveniente posición del borde de la BV respecto del potencial de los radicales $\cdot OH$. La modificación de la posición de las bandas de valencia y conducción constituye un camino frecuente para dar solución al problema de la recombinación de portadores y a la generación de radicales $\cdot OH$. Por lo tanto se estudiaron otras fases cristalinas del óxido de bismuto con mayor brecha prohibida (fase α y β). Estas otras fases cristalinas fueron obtenidas de las películas de óxido de bismuto fase delta, mediante tratamientos térmicos, como se detalló en la metodología experimental.

5.3. PELÍCULAS DE α - Bi_2O_3 y β - Bi_2O_3

En este apartado se expone todo lo referente a la caracterización de estas películas fase alfa y beta de óxido de bismuto así como su caracterización fotocatalítica.

5.3.1. Caracterización estructural

En la Figura 5.8 se observan los patrones de difracción de rayos X para la fase alfa (monoclínica) y fase beta (tetragonal) de óxido de bismuto, en ellos se muestra que la identificación corresponde perfectamente con los estándares en polvo. Es claro que se obtuvo una fase alfa prácticamente pura (92.1 %) y una fase beta totalmente pura.

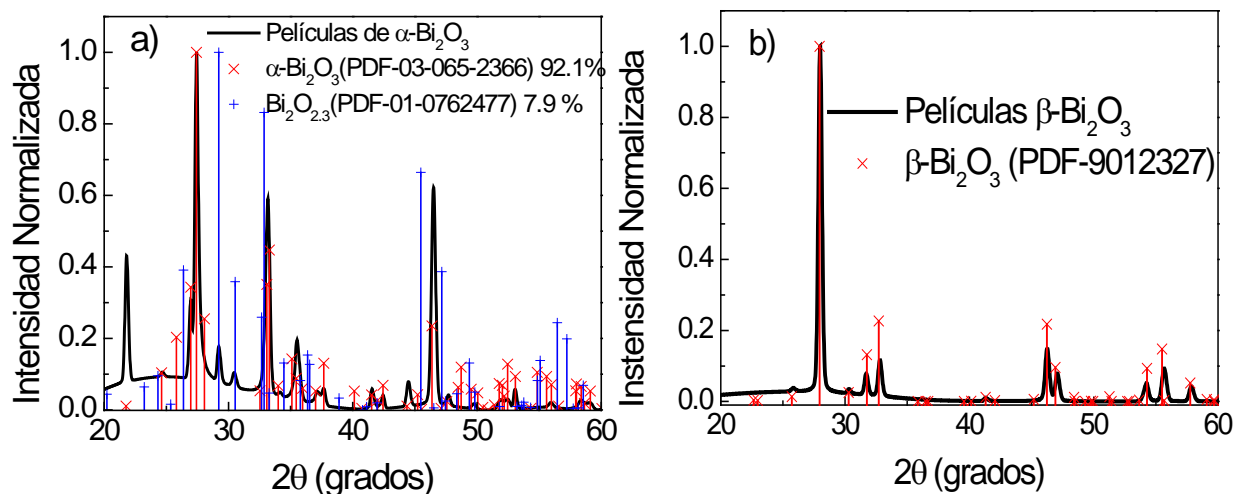


Figura 5.8 Patrones de difracción de rayos X a) α - Bi_2O_3 b) β - Bi_2O_3

En la Figura 5.9 se muestran imágenes de SEM para apreciar la morfología de las películas α - Bi_2O_3 y β - Bi_2O_3 .

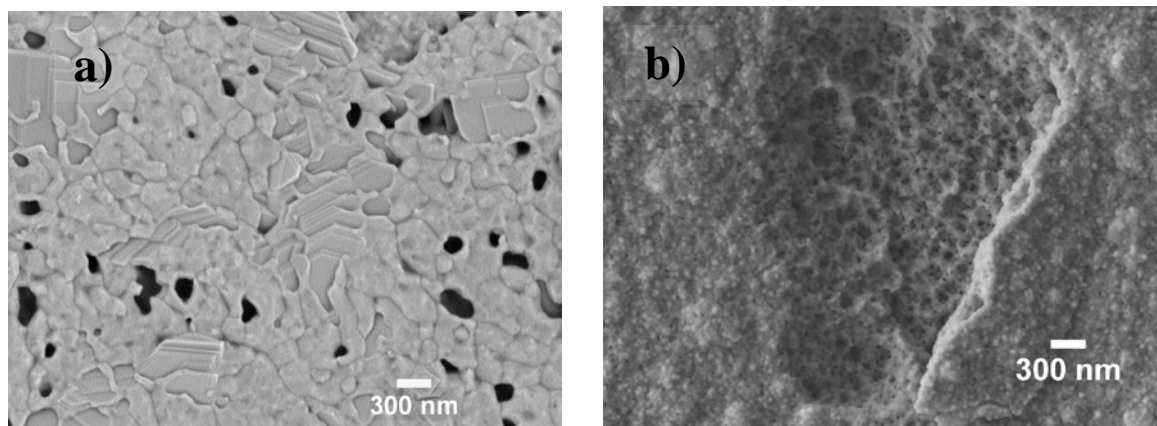


Figura 5.9 Morfología de las películas delgadas a) α - Bi_2O_3 b) β - Bi_2O_3

Al observar la Figura 5.9, es evidente que la morfología de ambas fases de óxido de bismuto cuenta con una gran cantidad de poros; lo cual influyó en la fotodecoloración de la solución de IC.

5.3.2. Obtención de las Propiedades Ópticas

Para la obtención de las propiedades ópticas de estas películas se utilizaron dos técnicas diferentes, la primera de ellas fue utilizando espectrometría UV-vis. En la Figura 5.10 se presenta el espectro de transmitancia de las películas delgadas α - Bi_2O_3 y β - Bi_2O_3 .

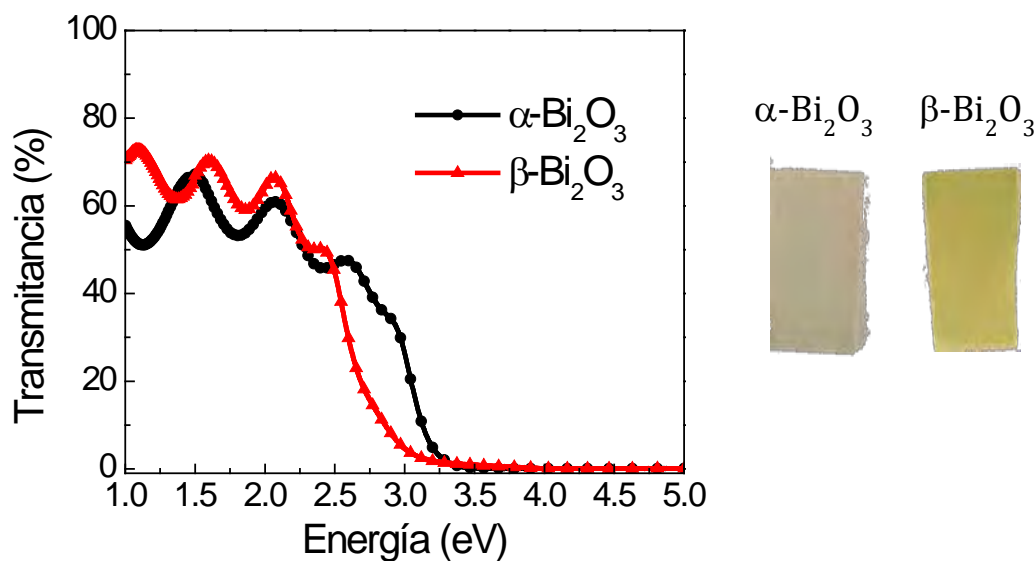


Figura 5.10 Espectro de transmitancia de películas delgadas α - Bi_2O_3 y β - Bi_2O_3 .

No se sabe con certeza el tipo de transición electrónica que ocurre en el Bi_2O_3 , y existe discrepancia entre si son brechas de carácter directo [9] o indirecto [12]. En la Tabla 5.1 se presentan los valores tanto para directas como indirectas, así como los espesores medidos mediante perfilometría.

Tabla 5.1. Espesor y brecha prohibida directa e indirecta de películas delgadas α - Bi_2O_3 y β - Bi_2O_3 , obtenidas a partir de la transmitancia.

Muestra	Espesor (nm)	Brecha Indirecta (eV)	Brecha Directa (eV)
α - Bi_2O_3	417	2.65	2.9
β - Bi_2O_3	355	2.0	2.1

La segunda técnica que se utilizó para obtener las propiedades ópticas de estas películas fue la elipsometría espectroscópica, la cual se describió en el capítulo tres. Con ayuda de esta técnica se modelaron películas delgadas de Bi_2O_3 fase alfa y beta para posteriormente obtener sus propiedades ópticas (índice de refracción (n), coeficiente de extinción (k), coeficiente de absorción, brecha óptica y espesor). Los valores numéricos resultantes se presentan en la Tabla 5.2, mientras que en la Figura 5.11 se puede observar el ajuste de las funciones I_s e I_c y los parámetros calculados en función de la energía.

Tabla 5.2. Propiedades ópticas, obtenidas por elipsometría, de las películas de óxido de bismuto con fases diferentes.

Muestra	Espesor (nm)	Gap óptico E_{04} (eV)	Gap óptico (eV)	índice de refracción ($n @ 2 \text{ eV}$)	Coef. De extinción ($k @ 2 \text{ eV}$)
α - Bi_2O_3	430	----	2.78	1.284	0.147
β - Bi_2O_3	349	2.57	2.18	0.779	0.001
δ - Bi_2O_3	440	1.44	2.28	2.355	0.046

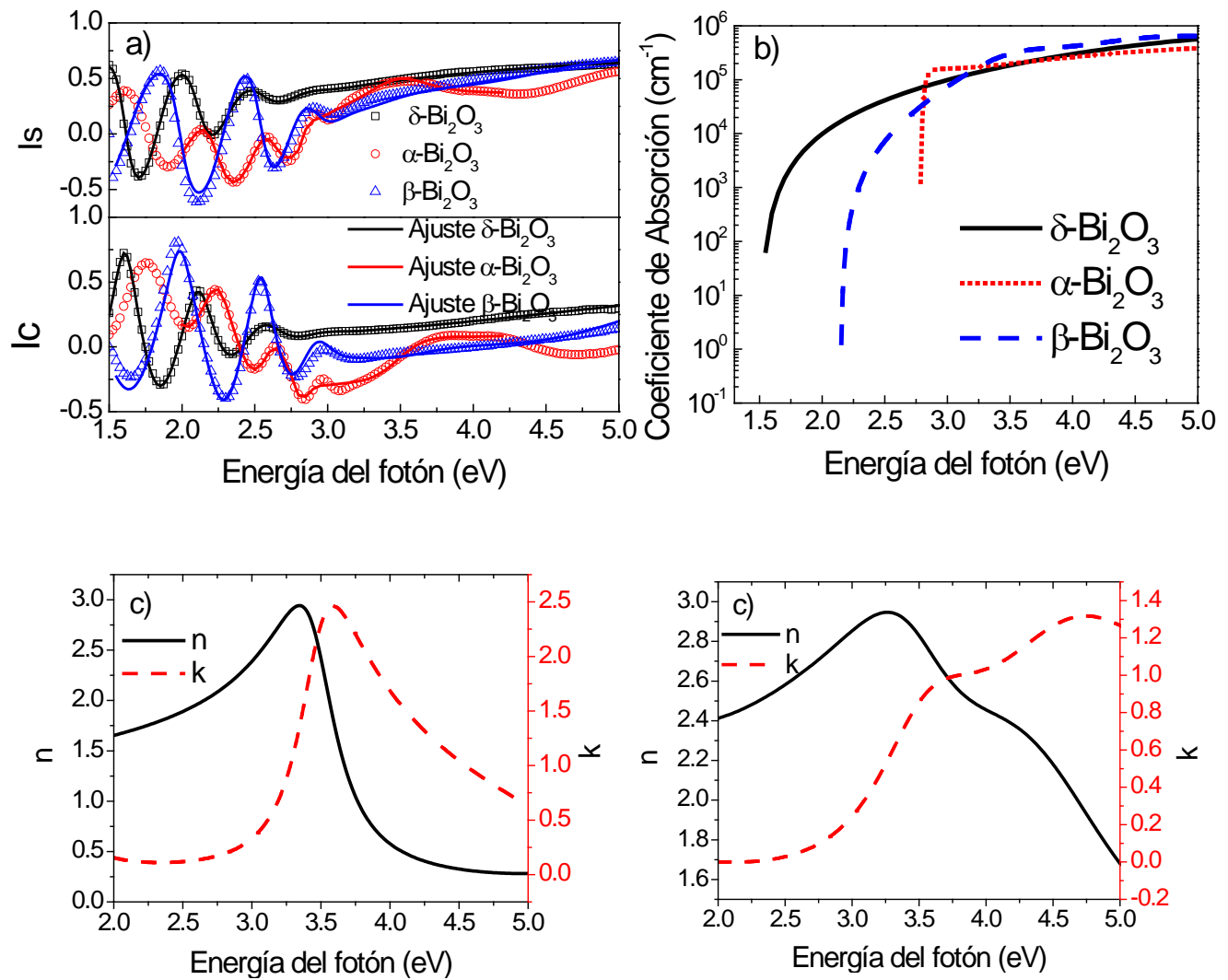


Figura 5.11. Gráficas obtenidas con elipsometría: a) Ajuste de las funciones I_s e I_c , b) Coeficiente de absorción películas $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ y $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, c) índice de refracción y coeficiente de extinción para $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, d) índice de refracción y coeficiente de extinción para $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$.

5.3.3. Evaluación fotocatalítica de las películas delgadas.

Lo primero que se evaluó en estas películas fue el efecto del pH en la decoloración del IC. Para ello se realizó la decoloración del IC en diferentes valores de pH (3.5, 7, 11), irradiando con luz UV, durante un tiempo de 180 minutos. También se obtuvo el pzc para cada película de óxido de bismuto. Lo anterior se ilustra en la Figura 5.12.

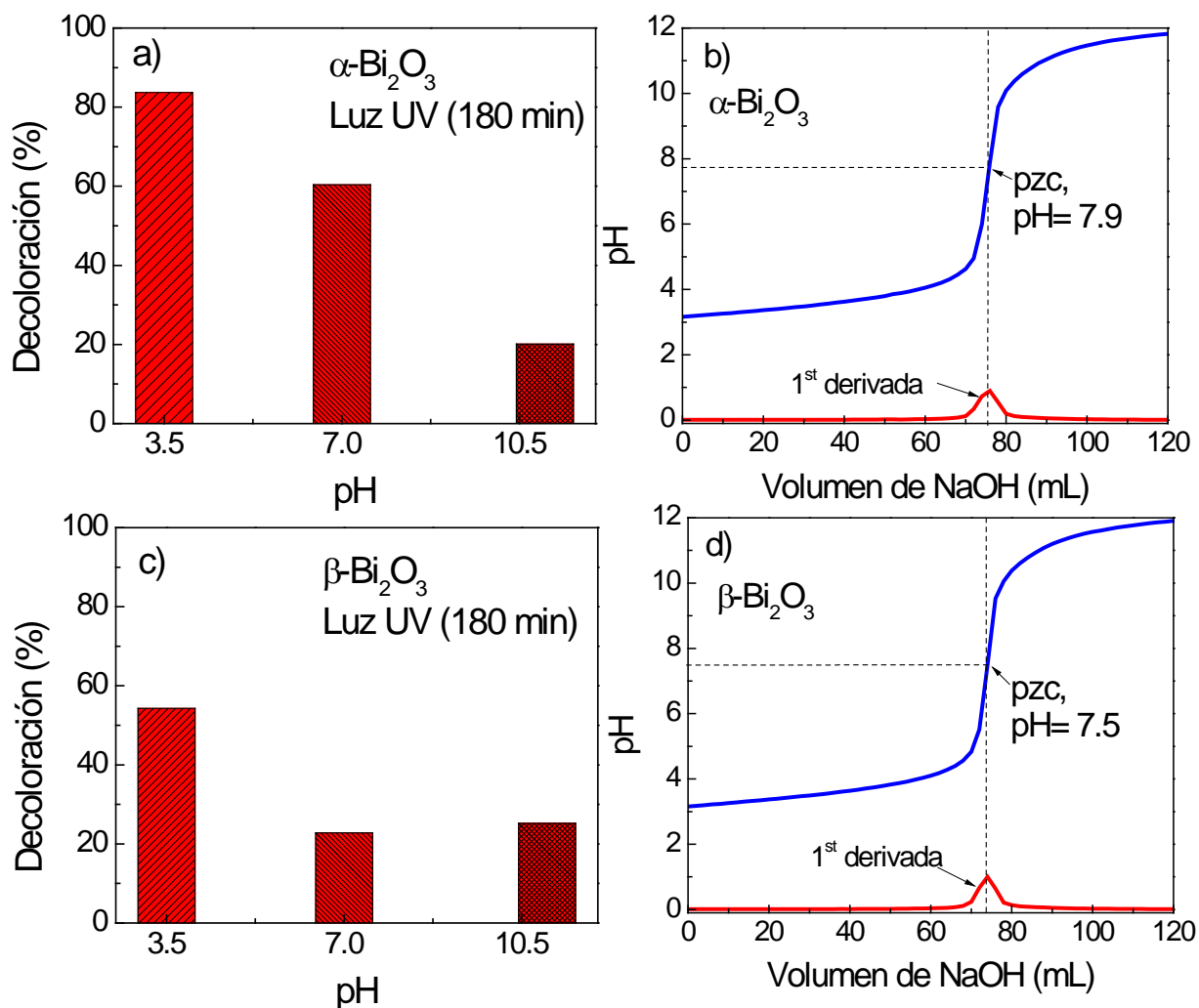


Figura 5.12 Efecto del pH en la decoloración del IC a) Decoloración en función del pH para α - Bi_2O_3 , b) pzc para α - Bi_2O_3 , c) Decoloración en función del pH para β - Bi_2O_3 , d) pzc para β - Bi_2O_3 .

De la Figura 5.12 se obtiene que para ambas fases cristalinas la decoloración de IC es favorecida en un medio ácido (pH=3.5), lo cual está en sincronía con los valores que resultaron para el pzc de cada una de las películas delgadas. Lo anterior se explica considerando que por debajo del pzc la superficie de la película se carga positivamente y tomando en cuenta que el IC es una molécula aniónica, existe una atracción electrostática entre la superficie y la molécula de IC favoreciendo de esta manera la reacción fotocatalítica; mientras que el fenómeno opuesto ocurre cuando se trabaja en un medio por encima del valor de pzc.

En la Figura 5.13 se muestra el desempeño de ambas fases cristalinas en la fotodecoloración de IC usando luz UV y blanca. En las gráficas se colocó la fase delta de óxido de bismuto con la finalidad de comparar.

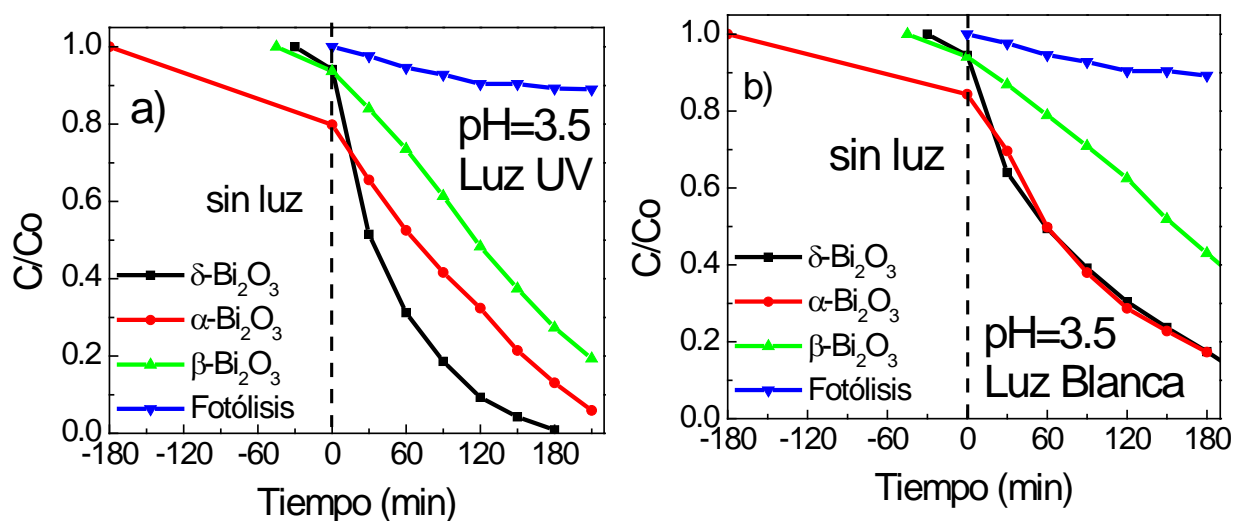


Figura 5.13 Fotodecoloración del IC para $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ a) Luz UV, b) Luz blanca.

De la Figura 5.13 se pueden mencionar varias cosas importantes, la primera de ellas es que las películas de $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ presentan un mejor desempeño en la decoloración de IC tanto con luz UV como con luz visible. La segunda es que la adsorción del colorante juega un papel por demás importante cuando se usan las fases cristalinas alfa y beta; siendo un caso crítico en las películas $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ya que para empezar la adsorción de IC en esta película, en la oscuridad, es bastante considerable (~30%). Por otro lado, al finalizar la reacción fotocatalítica era evidente el cambio de color de las películas debido a la adsorción del IC en la superficie, nuevamente mucho más significativo en las películas

fase alfa que en las fase beta. Cabe mencionar que en el caso de las películas fase alfa, la reproducibilidad de los experimentos resultó ser bastante complicada ya que como se explicó, la adsorción de la molécula de IC domina al proceso de fotodecoloración y este cambia considerablemente de una muestra a otra.

También, se obtuvieron los espectros de fotoluminiscencia para estas películas ya que nos dan una idea de la probabilidad de recombinación por transiciones radiativas de portadores de carga de una película con respecto a otra. Estos espectros se presentan en la Figura 5.14.

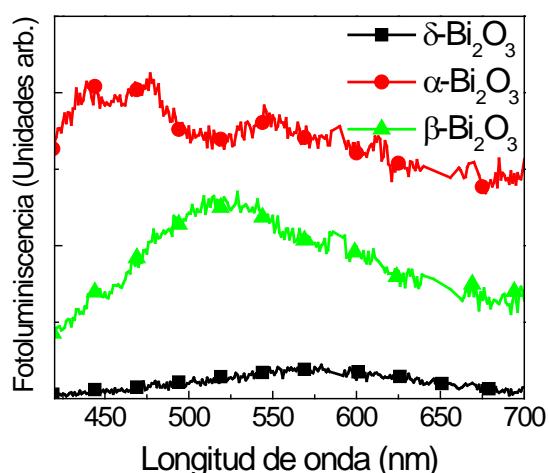


Figura 5.14 Espectros de fotoluminiscencia para las películas $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ y $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$.

Lo que puede concluirse de los espectros de fotoluminiscencia de estas películas es que la fase delta del óxido de bismuto es la que presenta una emisión mucho más débil en comparación con las otras dos fases cristalinas, lo cual indica que en principio existe una menor probabilidad de recombinación de portadores de carga; esto por supuesto que impactaría en la actividad fotocatalítica de estas muestras ya que al no haber una separación eficiente de los portadores de carga el proceso fotocatalítico disminuye su eficiencia.

Finalmente se realizó la identificación de los radicales $\cdot\text{OH}$, para ambas fases cristalinas, mediante el uso de una solución de cumarina. Lo que resultó se puede apreciar en la Figura 5.15.

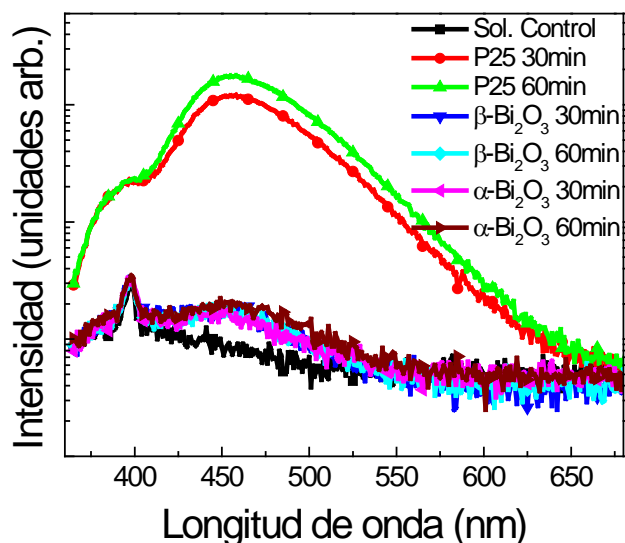


Figura 5.15 Identificación de radicales $\cdot OH$ para $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ y $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$.

La Figura 5.15 muestra un poco significativa señal de producción de radicales $\cdot OH$, por parte de las películas $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ y $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, en comparación con la que presenta la titania por lo que no se esperaría alguna mineralización de la molécula de IC vía estos radicales. Sin embargo, el análisis de COT mostró lo contrario, en la Tabla 5.3 se pueden observar los porcentajes de “mineralización” del colorante alcanzados después de 8h de la reacción fotocatalítica bajo luz UV.

Tabla 5.3. Mineralización de IC para $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ y $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ después de 8h.

Muestra	“Mineralización” (%)
$\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$	17.59
$\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$	3.69

La explicación que se da a estos resultados contradictorios es que la mineralización alcanzada no es propiamente una mineralización; sino que más bien, la disminución en el carbono orgánico total de la solución se debe a la adsorción de la molécula en la superficie de la película. Es por ello que se alcanza un mayor porcentaje de mineralización cuando se utiliza la $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ya que como se discutió anteriormente la adsorción es crítica en esta fase incluso en condiciones de oscuridad. Para darse una idea de la adsorción en cada una de las películas, en la Figura 5.16 se presenta las muestras antes y después de la reacción fotocatalítica.

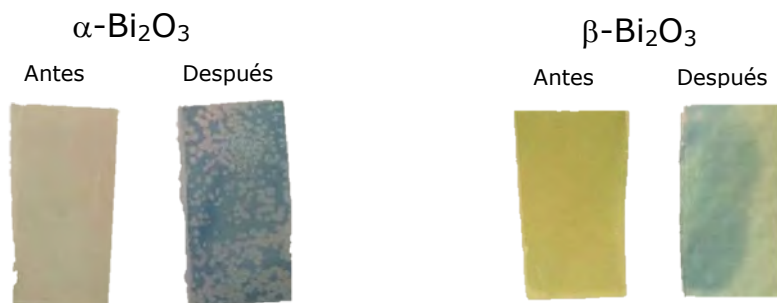


Figura 5.16 Adsorción de IC en α - Bi_2O_3 y β - Bi_2O_3 antes y después de la reacción fotocatalítica.

Resumiendo esta sección, se observó que el uso de películas de óxido de bismuto con fases cristalinas alfa y beta, para la degradación de IC, presentan una eficiencia fotocatalítica menor que las de películas con fase delta. Además, si bien se obtuvo una medición aparentemente positiva de la mineralización de la molécula de IC, tanto con películas de fase alfa como fase beta, dicho resultado fue más bien consecuencia de la adsorción de la molécula del colorante sobre la superficie del catalizador y no a una degradación química como tal.

5.4. DOPAJE DE LAS PELÍCULAS DE δ - Bi_2O_3

Otro camino frecuente que se sigue para mejorar la actividad fotocatalítica en diversos materiales es la introducción de impurezas o dopaje. En esta sección se muestran los resultados del dopaje de películas δ - Bi_2O_3 con nitrógeno (N), tantalio (Ta) y tungsteno (W).

5.4.1. Dopado con Nitrógeno

5.4.1.1 Caracterización Estructural

El dopado con nitrógeno se realizó, mediante la técnica de pulverización catódica con magnetrón, aumentando el flujo de gas nitrógeno dentro de la cámara de depósito. Los flujos utilizados de nitrógeno fueron de 2, 6, 10 y 20 centímetros cúbicos estándar (sccm). En la Figura 5.17 se pueden apreciar los patrones de difracción de rayos X, de las muestras, para cada flujo utilizado. Aquí se puede observar, por un lado, que sin importar el flujo de nitrógeno utilizado, siempre se conserva la fase delta de óxido de bismuto en las muestras. Por otro lado, es claro que conforme se aumenta el flujo de nitrógeno se van perdiendo picos de la

fase delta, es decir, se va obteniendo una orientación preferencial de las películas δ - Bi_2O_3 . Sin embargo, en la misma figura podemos observar los espectros XPS de baja resolución; en donde no hay ningún indicio de la presencia de nitrógeno que debería aparecer alrededor de 400 eV.

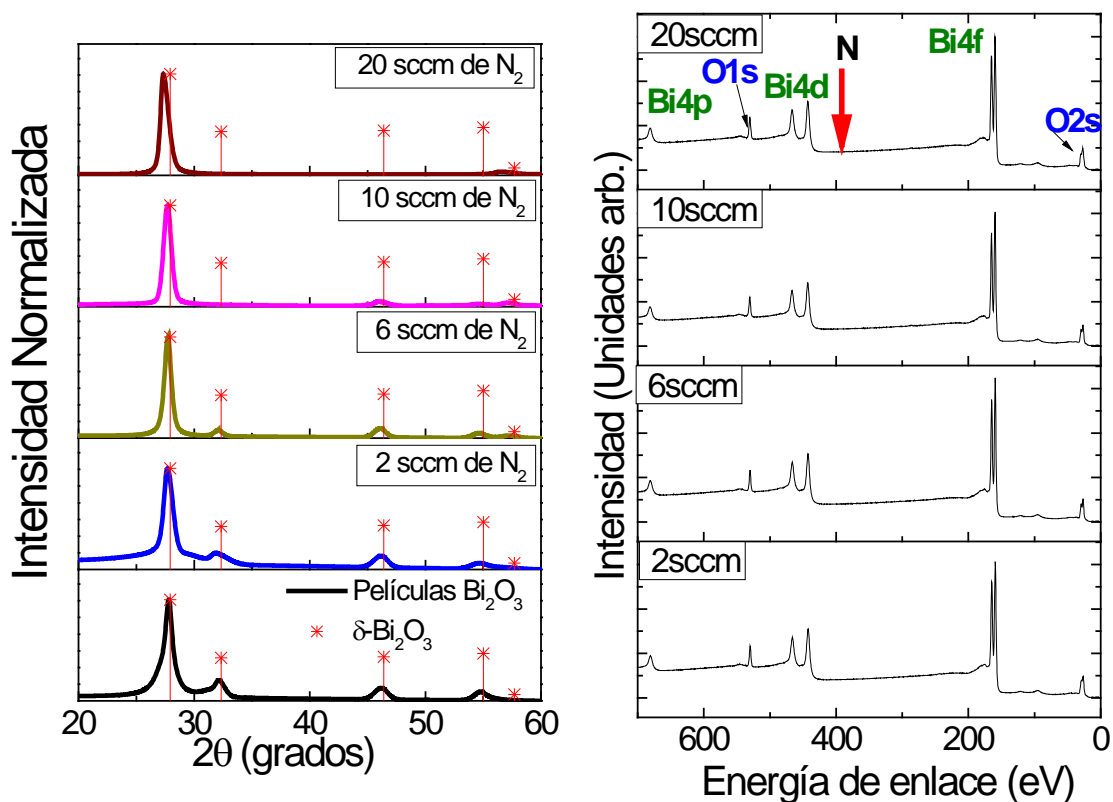


Figura 5.17. a) Patrones de difracción de rayos X de las muestras obtenidas variando los flujos de nitrógeno dentro de la cámara de depósito, b) Espectros XPS de baja resolución para las muestras sintetizadas con diferentes flujos de nitrógeno.

En la Figura 5.18 se presentan las imágenes SEM en donde se observan las morfologías para cada una de las muestras sintetizadas con diferentes flujos de nitrógeno. Estas imágenes fueron obtenidas a las mismas condiciones y están a la misma magnificación (50000 X), e en ellas se puede observar que todas las películas tienen morfología de nanogranos y que cuando se utiliza un flujo de nitrógeno alto en la síntesis; la superficie tiende a ser más lisa lo cual sugiere que a mayor flujo de nitrógeno en la síntesis se obtendrá menor área activa en la películas.

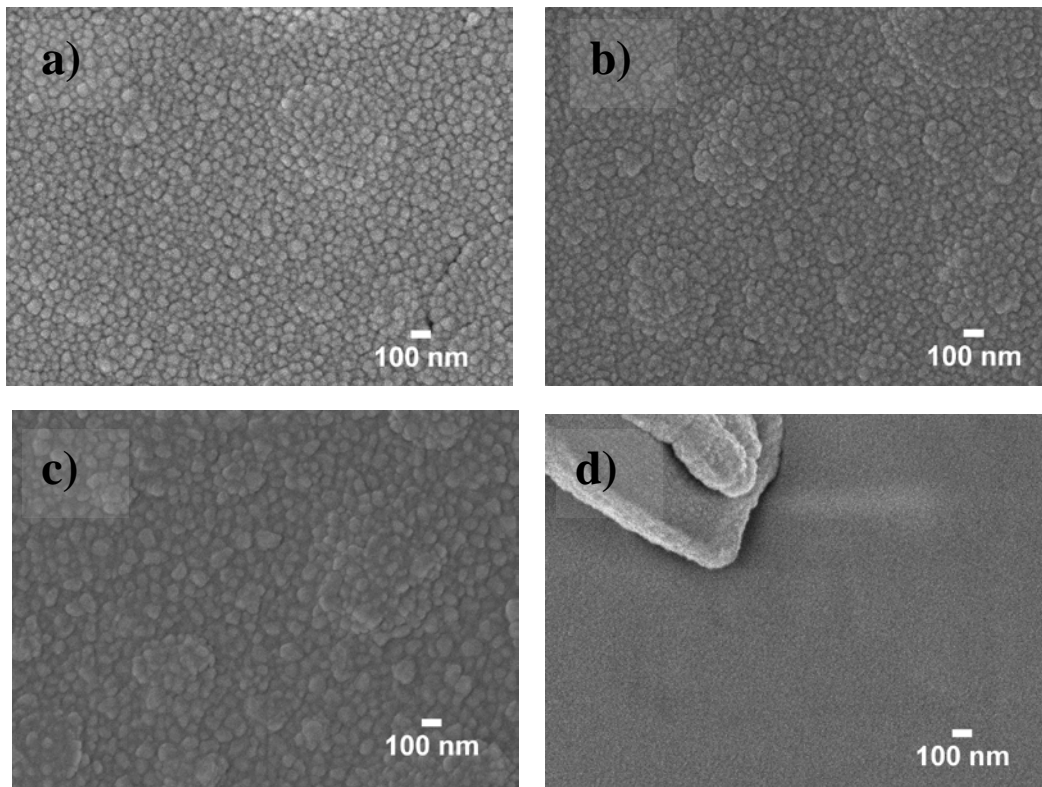


Figura 5.18. Imágenes SEM de las películas sintetizadas con diferentes flujos de nitrógenos a) $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{N}_2$, b) $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{N}_6$, c) $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{N}_{10}$, d) $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{N}_{20}$.

5.4.1.2 Propiedades Ópticas

En la Figura 5.19 se presenta el espectro de transmitancia de las películas sintetizadas con diferentes flujos de nitrógeno, el cual se utilizó para obtener el valor de la brecha prohibida tanto directa como indirecta de estas películas. El espesor de cada película se obtuvo mediante perfilometría, tanto la brecha prohibida como los espesores de las muestras se presentan en la Tabla 5.4. No se observan cambios significativos en la brecha óptica, ni en la transmitancia en función del flujo de nitrógeno.

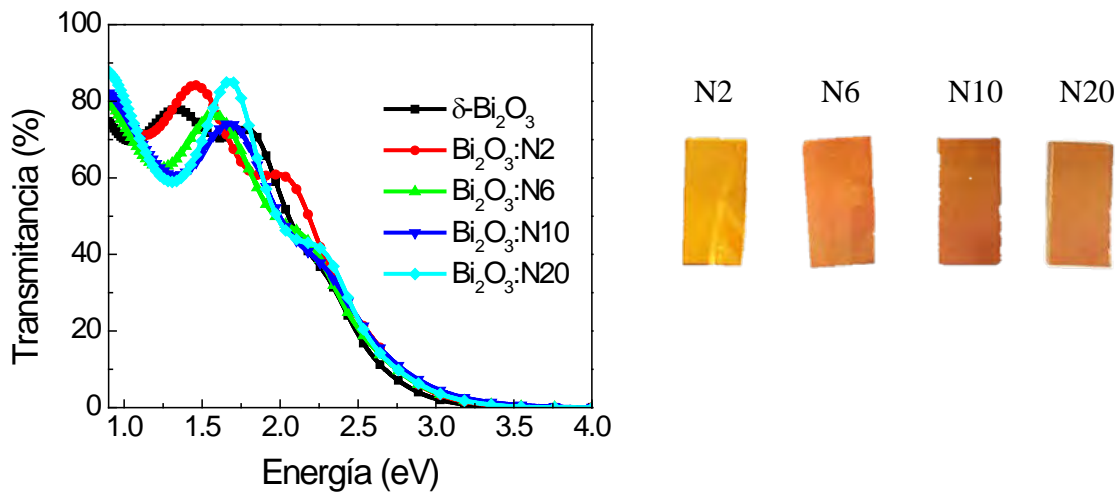


Figura 5.19. Espectro de transmitancia de las muestras obtenidas variando los flujos de nitrógeno dentro de la cámara de depósito.

Tabla 5.4. Brecha prohibida y espesores de las muestras obtenidas variando los flujos de nitrógeno dentro de la cámara de depósito.

Muestra	Espesor (nm)	Brecha Indirecta (eV)	Brecha Directa (eV)
Bi ₂ O ₃ :N2	341	1.60	3.04
Bi ₂ O ₃ :N6	388	1.57	2.92
Bi ₂ O ₃ :N10	396	1.54	3.02
Bi ₂ O ₃ :N20	383	1.70	3.12

En la Figura 5.20 se presenta los espectros de fotoluminiscencia tanto para las películas de δ -Bi₂O₃ como para cada una de las películas sintetizadas con diferentes flujos de nitrógeno. Es evidente que los espectros de fotoluminiscencia cambian conforme la cantidad de nitrógeno en la síntesis aumenta, esto sugiere que la probabilidad en la recombinación de los portadores de carga también aumenta. Es decir aunque no observamos la incorporación del nitrógeno en las películas, quizás porque se encuentra presente en cantidades menores a la sensibilidad del equipo de XPS (~0.1 at %), si hay un efecto en las propiedades electrónicas. Los resultados de fotoluminiscencia sugieren

que los estados introducidos por el nitrógeno favorecen los procesos de recombinación radiativa.

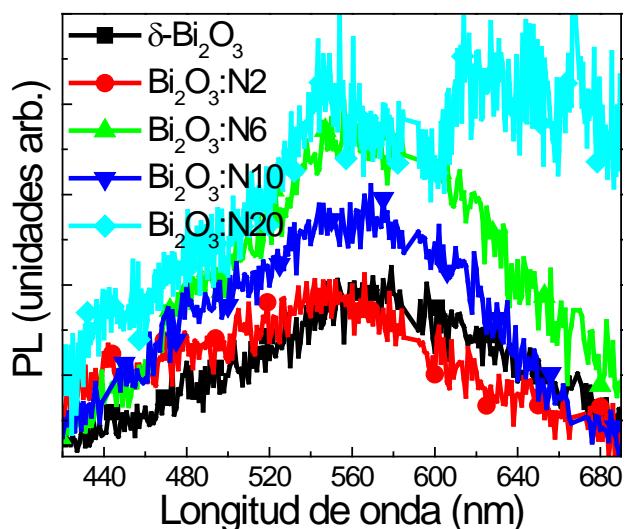


Figura 5.20 Espectros de fotoluminiscencia para las películas $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{:N2}$, $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{:N6}$, $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{:N10}$, $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{:N20}$.

5.4.1.3 Actividad Fotocatalítica

En la Tabla 5.5 se presenta el porcentaje de la decoloración, de la solución de IC, alcanzado por las diferentes películas después de 180 minutos bajo iluminación UV para diferentes medios (ácido, neutro, alcalino). Los resultados muestran que se obtiene un mejor desempeño de las películas para decolorar a la solución de IC bajo un medio ácido. El resultado anterior concuerda con los valores obtenidos del pzc para cada una de las muestras, los cuales se presentan en la Tabla 5.6.

Tabla 5.5. Porcentaje de decoloración, de la solución de IC, alcanzado por las películas para diferentes valores de pH.

Muestra	Decoloración a pH=3.5 (%)	Decoloración a pH=7 (%)	Decoloración a pH=11 (%)
$\text{Bi}_2\text{O}_3\text{:N2}$	94	20	20
$\text{Bi}_2\text{O}_3\text{:N6}$	92	19	18
$\text{Bi}_2\text{O}_3\text{:N10}$	89	17	16
$\text{Bi}_2\text{O}_3\text{:N20}$	84	15	15

Tabla 5.6. Valores del pzc para cada una de las películas sintetizadas con diferentes flujos de nitrógeno.

Muestra	pzc
$\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{N}2$	pH= 8.3
$\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{N}6$	pH= 8
$\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{N}10$	pH= 8.1
$\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{N}20$	pH= 7.9

El variar el flujo de nitrógeno en la síntesis no altera el valor del pzc pero si influye de alguna forma en la morfología de las películas lo cual se ve reflejado en la capacidad para decolorar la solución de IC. A mayor flujo de nitrógeno en la síntesis menor capacidad para decolorar la solución de IC; siendo mucho más evidente esta tendencia cuando se utiliza luz UV. Lo anterior se ilustra en la Figura 5.21.

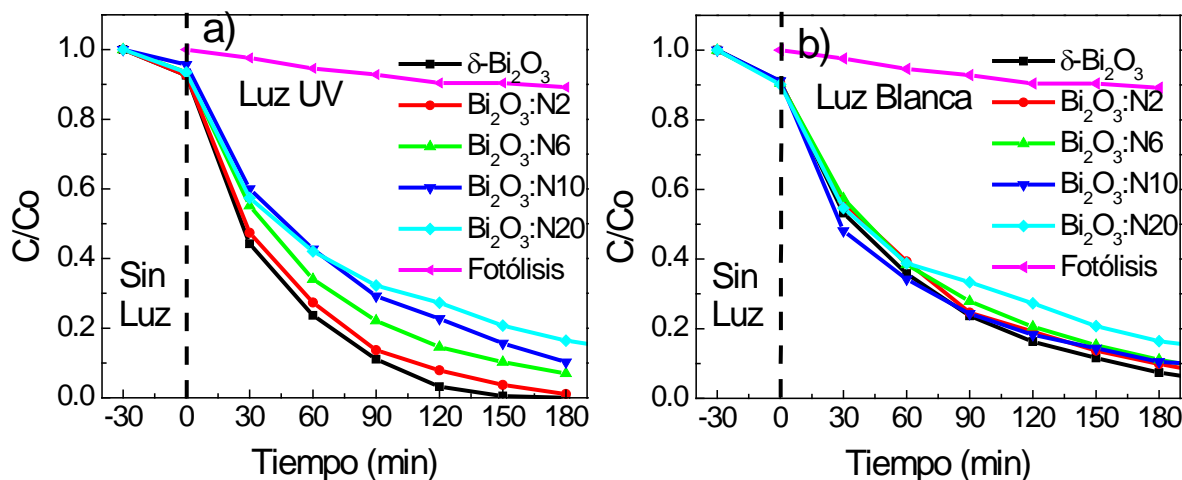


Figura 5.21. Gráficas que muestran la capacidad para decolorar la solución de IC por parte de las películas sintetizadas con diferentes flujos de nitrógeno, a) Iluminando con luz UV, b) Iluminando con luz blanca.

En la Tabla 5.7 se presentan los valores de las constantes aparentes de velocidad de reacción (K_{app}), tanto para luz UV como blanca, obtenidos de un ajuste de pseudo primer orden después de graficar $\ln C_0/C$ vs tiempo. El ajuste de los datos a una línea recta en donde la pendiente corresponde a la K_{app} se presenta en la Figura 5.22. La tendencia que

siguen los valores de estas velocidades de reacción solamente corrobora que conforme se aumenta la cantidad de nitrógeno usada en la síntesis la reacción fotocatalítica se hace cada vez más lenta.

Tabla 5.7. Valores de la constante de velocidad de reacción para las películas sintetizadas con diferentes flujos de nitrógeno, iluminando con luz UV y blanca.

Muestra	Kapp (min ⁻¹) luz UV	R ² *	Kapp (min ⁻¹) luz Blanca	R ² *
Bi ₂ O ₃ :N2	0.0206	0.99	0.0126	0.98
Bi ₂ O ₃ :N6	0.0154	0.99	0.0126	0.98
Bi ₂ O ₃ :N10	0.0101	0.95	0.0119	0.96
Bi ₂ O ₃ :N20	0.0119	0.98	0.0096	0.92

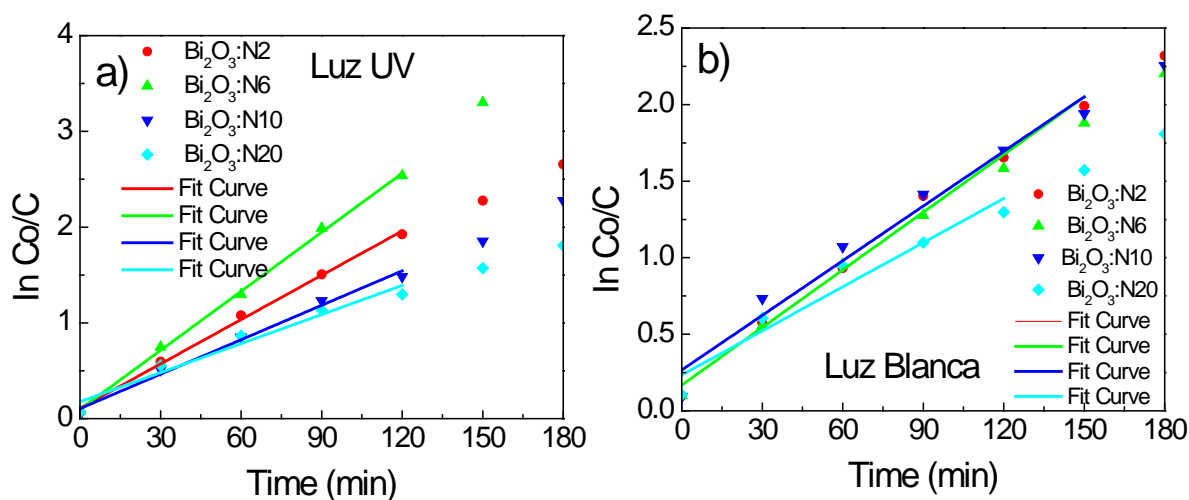


Figura 5.22. Ajuste de los datos de decoloración, para las películas con diferente flujo de N, ajustados a una línea recta de donde se obtiene la Kapp a) luz UV, b) luz blanca.

Por lo que corresponde a la mineralización de la molécula de IC con estas películas, resultó que después de realizar los análisis de TOC la concentración de carbono orgánico total antes y después de la reacción fotocatalítica era el mismo lo cual quiere decir que no se logra la mineralización. Este resultado se explica por la falta de la producción de radicales [•]OH por parte de estas películas, lo cual se puede observar en la Figura 5.23 en donde la emisión del compuesto 7-hidroxicumarina es prácticamente nula.

* Coeficiente de correlación

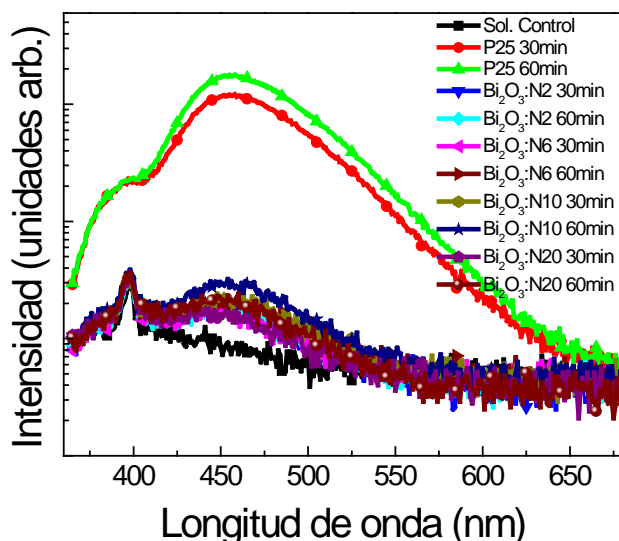


Figura 5.23. Identificación de los radicales $\cdot\text{OH}$ para las películas sintetizadas con diferentes flujos de nitrógeno.

En resumen se tiene que el uso de nitrógeno en la síntesis de las películas de Bi_2O_3 afecta negativamente su actividad fotocatalítica, posiblemente por una menor área activa presente, además de la mayor tasa de recombinación de portadores de carga que se obtienen a mayor cantidad de nitrógeno usada en la síntesis.

5.4.2. Dopado con Tantalio y Tungsteno

5.4.2.1 Caracterización estructural

5.4.2.1.a Dopado con Ta

En la Figura 5.24 se muestra la caracterización correspondiente a las muestras dopadas con tantalio ($\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{Ta}$). En a) se observa el patrón de difracción de rayos X, el cual muestra que se logró conservar la fase delta del óxido de bismuto aún después de incorporar el tantalio. En b) se presenta una imagen SEM en donde se puede observar la morfología de estas muestras, que consiste en nanogranos. Y en c) se muestra el espectro de EDS que nos indica que el contenido de Ta en la película fue del 8% atómico.

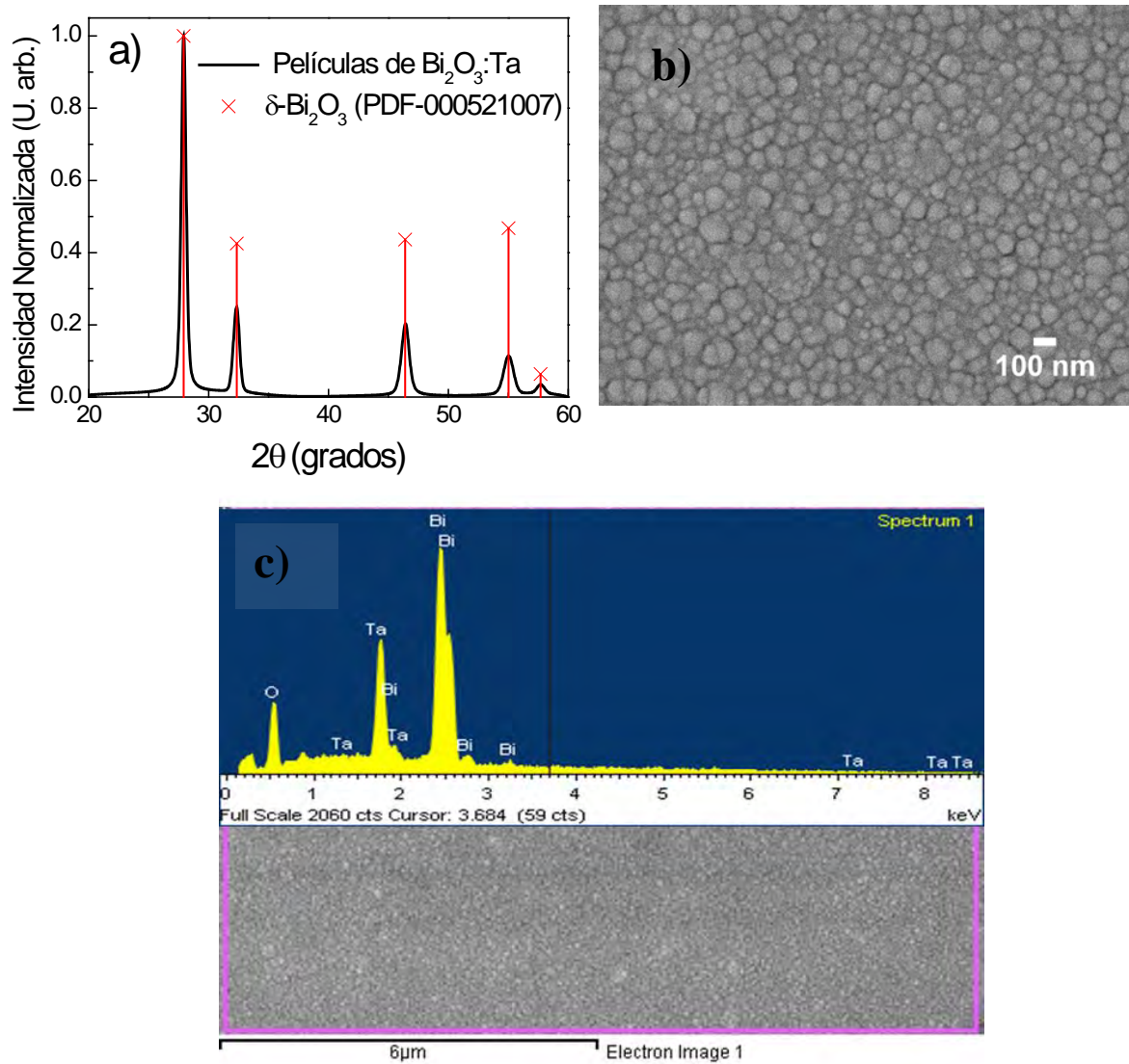


Figura 5.24. a) Patrón de difracción de rayos X de las muestras dopadas con Ta, b) imagen SEM que muestra la morfología de nanogranos de las películas, c) espectro EDS que nos indica el contenido de Ta en las películas de Bi_2O_3 .

5.4.2.1.b Dopado con W

Por otro lado, en la Figura 5.25 se tiene la caracterización correspondiente a las muestras dopadas con tungsteno ($\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{W}$). En a) se presenta el patrón de difracción de rayos X, el cual ilustra que se logró conservar la fase delta del óxido de bismuto aun después de dopar con tungsteno. En b) se muestra una imagen SEM en donde se observa la morfología, que a la igual que en el dopado con Ta, consiste en nanogranos. Y en c) se puede ver el espectro de EDS que nos indica que el contenido de W en la película fue de 4.3% atómico.

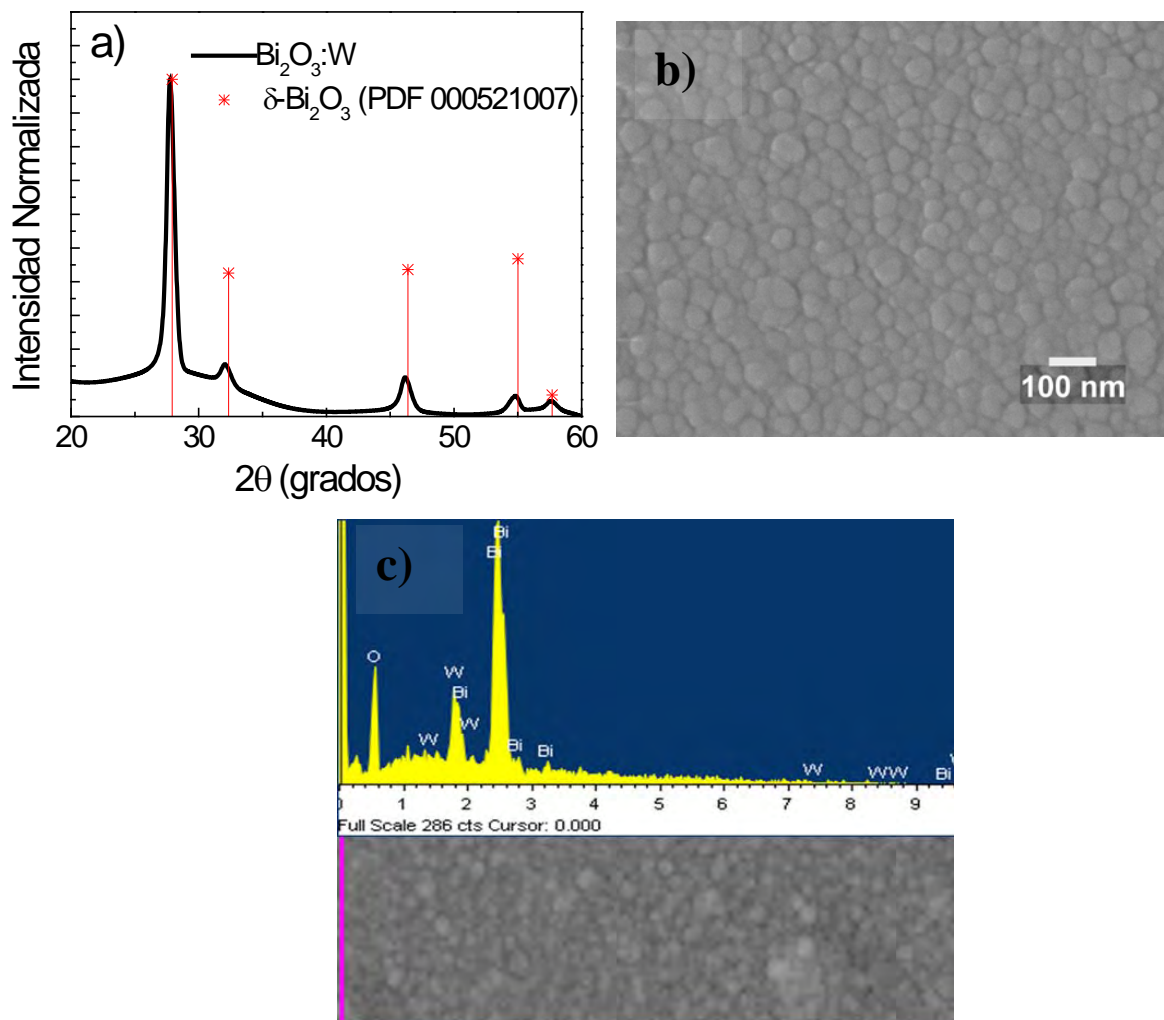


Figura 5.25. a) Patrón de difracción de rayos X de las muestras dopadas con W, b) imagen SEM que muestra la morfología de nanogranos de las películas, c) espectro EDS que nos indica el contenido de W en las películas de Bi_2O_3 .

5.4.2.2 Propiedades ópticas de las películas dopadas con Ta y W

En la Figura 5.26 se muestra el espectro de transmitancia de las películas dopadas con Ta y W, en el cual se puede observar cómo la inclusión del tantalio y del tungsteno agrandan la brecha respecto a la brecha prohibida de las películas $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ sin dopar. En la Tabla 5.8 se presentan los valores de las brechas prohibidas y los espesores de las muestras dopadas con Ta y W.

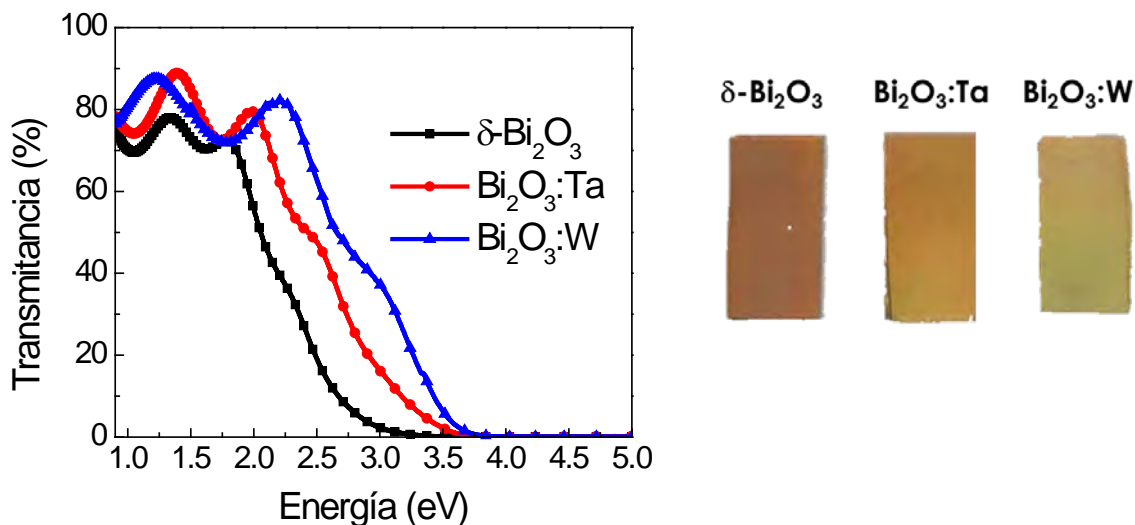


Figura 5.26. Espectro de transmitancia de las muestras dopadas con Ta y W.

Tabla 5.8. Brecha prohibida y espesores de las muestras dopadas con Ta y W.

Muestra	Espesor (nm)	Brecha Indirecta (eV)	Brecha Directa (eV)
$\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{Ta}$	300	1.85	3.31
$\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{W}$	351	2.36	3.49

De igual manera, para estas películas se calcularon sus propiedades ópticas mediante elipsometría espectroscópica. En la Figura 5.27 se pueden observar las gráficas, como función de la energía, resultantes después de realizar el ajuste con el modelo elipsométrico: a) los ajustes de las funciones I_s e I_c , b) el coeficiente de absorción, c) índice de refracción y coeficiente de extinción para $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{Ta}$ y d) el índice de refracción y coeficiente de extinción para $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{W}$. Mientras que en la Tabla 5.9 se exponen los valores de las brechas prohibidas y el espesor para ambas películas.

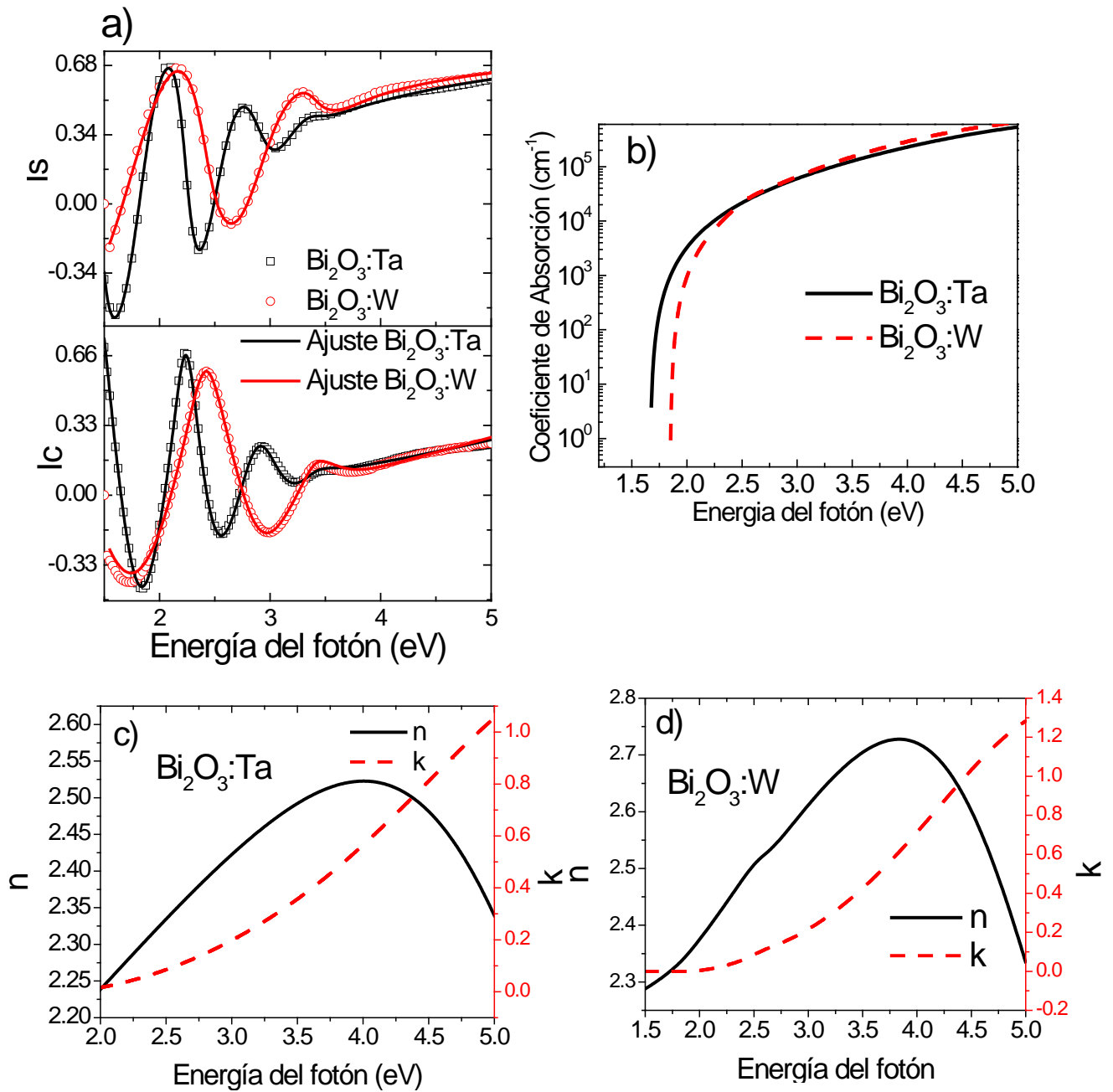


Figura 5.27. Gráficas obtenidas con elipsometría: a) Ajuste de las funciones I_s e I_c , b) coeficiente de absorción películas $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{Ta}$ y $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{W}$, c) índice de refracción y coeficiente de extinción para $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{Ta}$, d) índice de refracción y coeficiente de extinción para $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{W}$.

Tabla 5.9. Propiedades ópticas, obtenidas por elipsometría, de las películas $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{Ta}$ y $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{W}$.

Muestra	Espesor (nm)	Gap E_{04} (eV)	Gap óptico (eV)	índice de refracción (n @ 2 eV)	Coef. De extinción (k @ 2 eV)
$\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{Ta}$	203.22	2.24	1.75	2.24	0.02
$\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{W}$	168.33	2.39	2.01	2.38	0.005

En la Figura 5.28 se muestran los espectros de fotoluminiscencia de las películas $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{Ta}$ y $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{W}$. De esta figura se pueden concluir cosas importantes ya que como se observa en ella existe una diferencia importante, en la intensidad de los espectros, entre las películas dopadas con Ta y W respecto a las películas fase delta de óxido de bismuto. Esto sugiere que en las películas dopadas existe una mayor probabilidad de recombinación de los portadores de carga provocando de esta manera una disminución en el rendimiento para decolorar la solución de IC por parte de las películas dopadas con Ta y W respecto a las películas puras de óxido de bismuto, que se presenta más adelante.

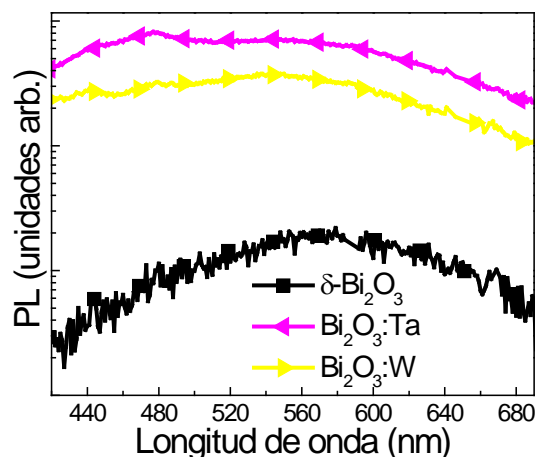


Figura 5.28 Espectros de fotoluminiscencia para las películas de $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{Ta}$ y $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{W}$.

5.4.2.3 Actividad fotocatalítica de las películas dopadas con Ta y W

Lo que primero se evaluó a estas películas, hablando de propiedades fotocatalíticas, fue el efecto que tiene el pH en la decoloración del IC. Lo que se obtuvo fue que tanto para las películas $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{Ta}$ como para las de $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{W}$, el medio ácido favorece la decoloración. En la Figura 5.29 se presentan las gráficas del porcentaje de decoloración de IC alcanzado en función del pH para ambas películas. De igual manera, en la misma figura, se muestra el pzc para estas películas, los valores de pzc obtenidos son consistentes con el hecho de que el medio ácido favorece la decoloración del índigo carmín.

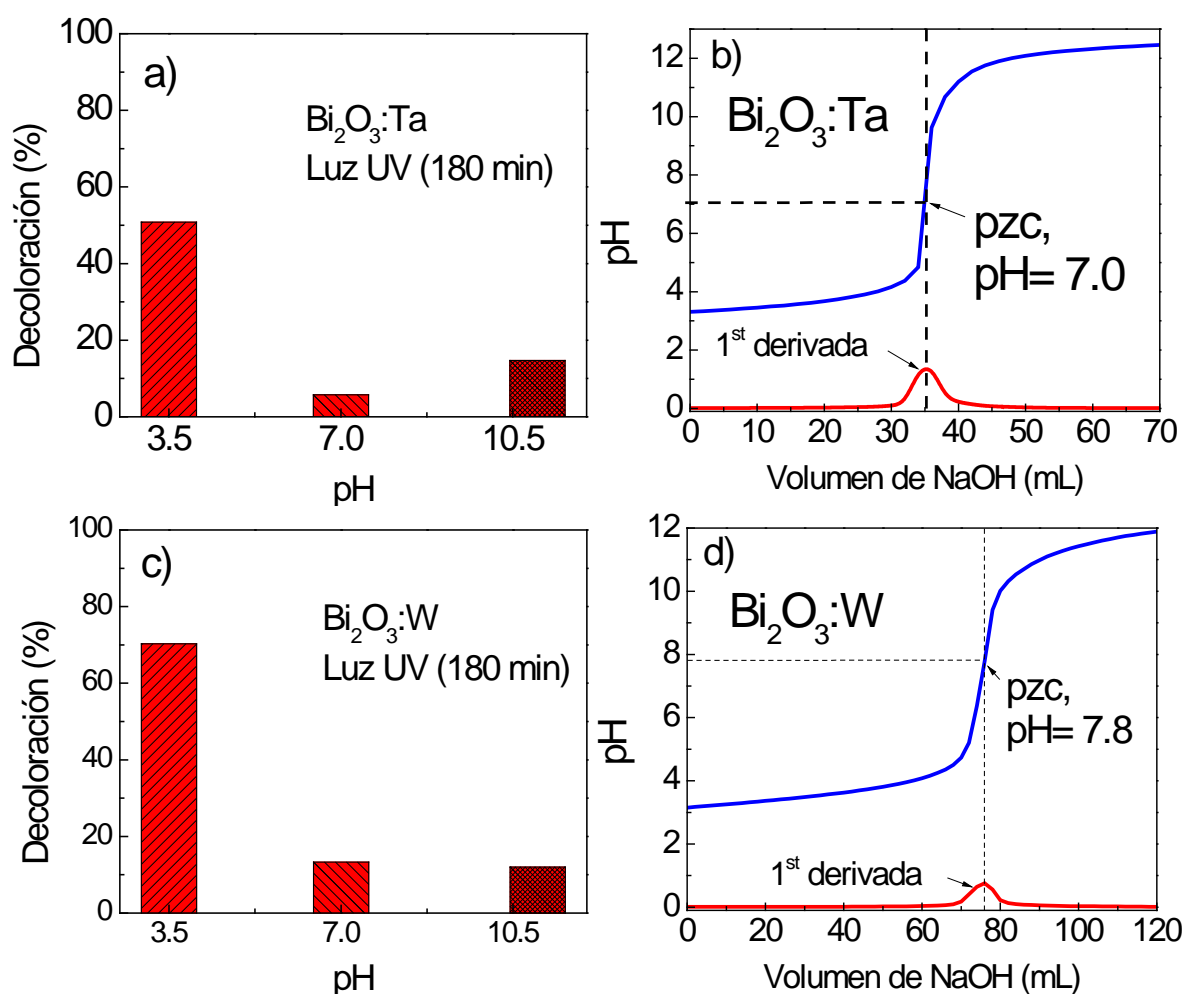


Figura 5.29 Efecto del pH en la decoloración del IC a) Decoloración en función del pH para $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{Ta}$, b) pzc para $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{Ta}$, c) Decoloración en función del pH para $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{W}$, d) pzc para $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{W}$.

En la Figura 5.30 se muestra la evolución de la reacción de fotodecoloración de IC, para $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{Ta}$ y $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{W}$, usando diferentes iluminaciones. En estas gráficas se presenta también la respuesta que tienen las películas $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ con la intención de comparar. Al analizar estas figuras se puede concluir que con el dopado con tantalio y tungsteno de las películas de óxido de bismuto no se obtiene un incremento en la capacidad para decolorar el IC respecto de las películas sin dopar, por el contrario la disminuye de manera importante especialmente cuando se utiliza luz visible para activar el material semiconductor.

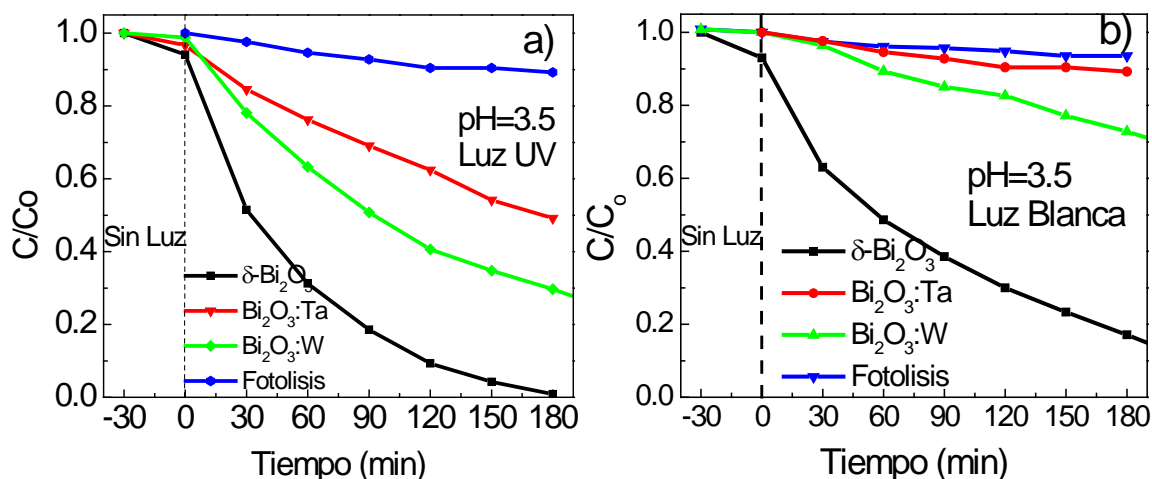


Figura 5.30 Decoloración del IC usando diferentes iluminaciones para $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{Ta}$ y $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{W}$ a) Luz UV, b) Luz Blanca.

Otra cosa importante que se puede observar en la figura anterior, es que la velocidad de reacción de las películas dopadas con tantalio y Tungsteno son menores que las películas de $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ sin dopar. En la Tabla 5.10 se presentan los valores de la velocidad de reacción obtenidos para las películas $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{Ta}$ y $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{W}$ activadas por luz UV, para la decoloración con luz blanca no tiene sentido. Estas Kapp fueron obtenidas considerando una reacción de pseudo primer orden utilizando el modelo de Langmuir Hinshelwood; en la Figura 5.31 se presenta el ajuste de los datos.

Tabla 5.10. Valores de la constante aparente de velocidad de reacción para las películas $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{Ta}$ y $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{W}$, iluminando con luz UV.

Muestra	K_{app} (min^{-1}) luz UV	R^2
$\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$	0.202	0.99
$\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{Ta}$	0.0071	0.99
$\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{W}$	0.0037	0.99

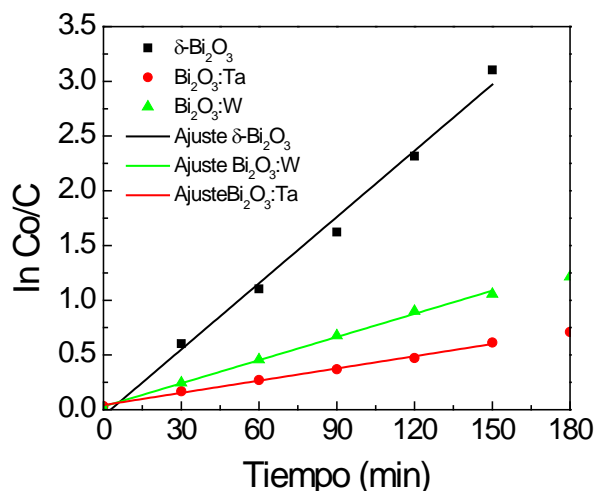


Figura 5.31 Ajuste de los datos de decoloración, con el modelo de Langmuir-Hinshelwood para obtener las K_{app} de las películas, para luz UV.

En lo que se refiere a los análisis de COT para comprobar si con el uso de estas películas se estaba llegando a la mineralización completa de la molécula orgánica de IC, resultó que después de 12 h de reacción fotocatalítica el valor del carbono orgánico total de la solución era el mismo que se tenía antes de iniciar la reacción, lo cual quiere decir que no se llegó a la mineralización de la molécula de IC. Este hecho es tal vez una consecuencia de la escasa producción de radicales $\cdot\text{OH}$ como se puede apreciar en la Figura 5.32.

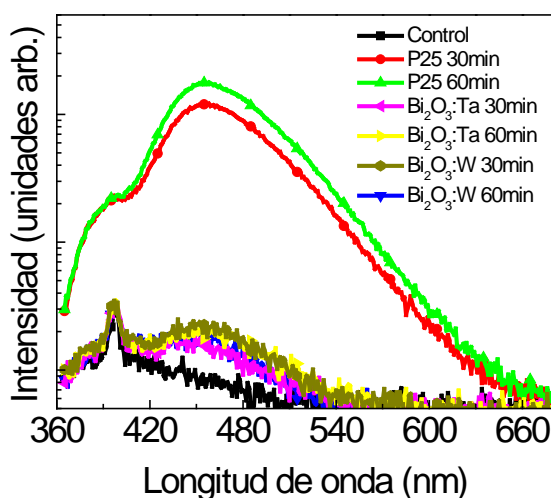


Figura 5.32 Identificación de la producción de radicales $\cdot OH$ para las películas de óxido de bismuto dopadas con Ta y W.

Como conclusión del dopado de las películas $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ se tiene, por un lado, que la inclusión del nitrógeno dentro de la estructura cristalina de estas películas no fue posible e incluso la presencia del gas dentro del proceso de síntesis lejos de ayudar disminuye su desempeño fotocatalítico respecto de las películas prístinas. En contraste, se tuvo éxito con el dopado de estas películas usando Ta y W ya que se logró tanto la inclusión de estas impurezas en la estructura cristalina como la preservación de la fase de δ de óxido de bismuto. Sin embargo, el desempeño fotocatalítico no fue tan bueno como el de las películas sin dopar, en los espectros de fotoluminiscencia de estas muestras se puede observar cómo las películas dopadas presentan una emisión mucho mayor respecto a las no dopadas. Esto indica una mayor probabilidad de recombinación de los portadores de carga. Lo anterior tiene su explicación partiendo del hecho de que la fase de δ de óxido de bismuto es una estructura de fluorita defectuosa la cual requiere un 25% de vacancias de oxígeno para permitir la formación de la fase cúbica centrada en la cara (FCC). Hasta la fecha no hay investigaciones sobre el estudio del arreglo de las vacancias de oxígeno en las películas y de hecho existe una gran controversia sobre el arreglo en el bulto del material de la fase delta. Tomando en cuenta esto, lo que pudo haber ocurrido es que al sustituir átomos de Ta^{5+} y W^{6+} por átomos de Bi^{3+} en la estructura; el acomodo de las vacancias de oxígeno cambia y tal vez algunas de ellas pueden ser ocupadas por átomos de tantalio o tungsteno provocando que éstos actúen como centros de recombinación de portadores evitando de esta manera la difusión del par electrón

huevo a la su superficie del material para llevar a cabo las reacciones fotocatalíticas.

5.5. COMPUESTOS TERNARIOS A BASE DE BISMUTO

Ya que ni con el uso de diferentes fases cristalinas de óxido de bismuto, ni con el dopado con otros elementos químicos se pudo mejorar la actividad fotocatalítica de las películas δ - Bi_2O_3 ; se optó por la formación del compuesto ternario de bismuto mediante la técnica de magnetrón *sputtering*. De esta manera, se realizó la síntesis de tres diferentes compuestos ternarios: tungstato, cuprato y niobato de bismuto.

5.5.1. Caracterización fisicoquímica

5.5.1.1 Tungstato de Bismuto (Bi_2WO_6)

En la Figura 5.33 se muestra la caracterización estructural de las películas de tungstato de bismuto. En a) se muestra el patrón de difracción de rayos x que prueba la obtención de la fase cristalina ortorrómbica de Bi_2WO_6 , mientras que en b) se puede observar la morfología de nanogranos de estas películas. Por otro lado en c) se tiene el espectro EDS con la detección de los elementos químicos presentes en la muestra, correspondiendo a una relación de bismuto-tungsteno igual a $\text{Bi}/\text{W} = 2.2 \pm 0.3$.

En la Figura 5.34 se presentan los espectros XPS de alta resolución para los elementos que componen a las películas de Bi_2WO_6 . En a) se presenta el espectro de alta resolución del orbital de bismuto 4f, los picos de 159.3 y 164.6 eV corresponden a $\text{Bi } 4f_{7/2}$ y $\text{Bi } 4f_{5/2}$, característicos del Bi_2WO_6 , también fueron detectados dos picos en las energías de 157.3 y 163 eV los cuales revelan estados de oxidación mixtos de bismuto; sugiriendo que el bismuto trivalente es parcialmente reducido. La aparición de esta reducción del bismuto no es de sorprender, de hecho ya ha sido reportada antes [214, 215] y se ha explicado que el $\text{Bi}^{(+3-x)}$ puede atribuirse a formas sub-estequiométricas del bismuto en capas de Bi_2O_2 y la formación de Bi con estados de oxidación menores como consecuencia de las vacancias de oxígeno en la red cristalina del material. Por otro lado, en b) se tiene al espectro de alta resolución del orbital de tungsteno 4f, las energías de enlace de $\text{W } 4f_{7/2}$ y $\text{W } 4f_{5/2}$ son 38.1 y 35.9 eV correspondientes a los niveles $\text{Bi } 4f_{7/2}$ y $\text{Bi } 4f_{5/2}$ en la forma de óxido de Bi_2WO_6 , los cuales pueden ser atribuidos a los átomos de tungsteno con un estado de oxidación de +6. Mientras tanto en c) se pueden observar dos picos, el más grande (531

eV) correspondiente al compuesto Bi_2WO_6 y un pico más pequeño que representa a las formas sub-estequiométricas del bismuto (530 eV). Los espectros de XPS en conjunto con los patrones de difracción de rayos X corroboran la obtención del compuesto de bismuto Bi_2WO_6 .

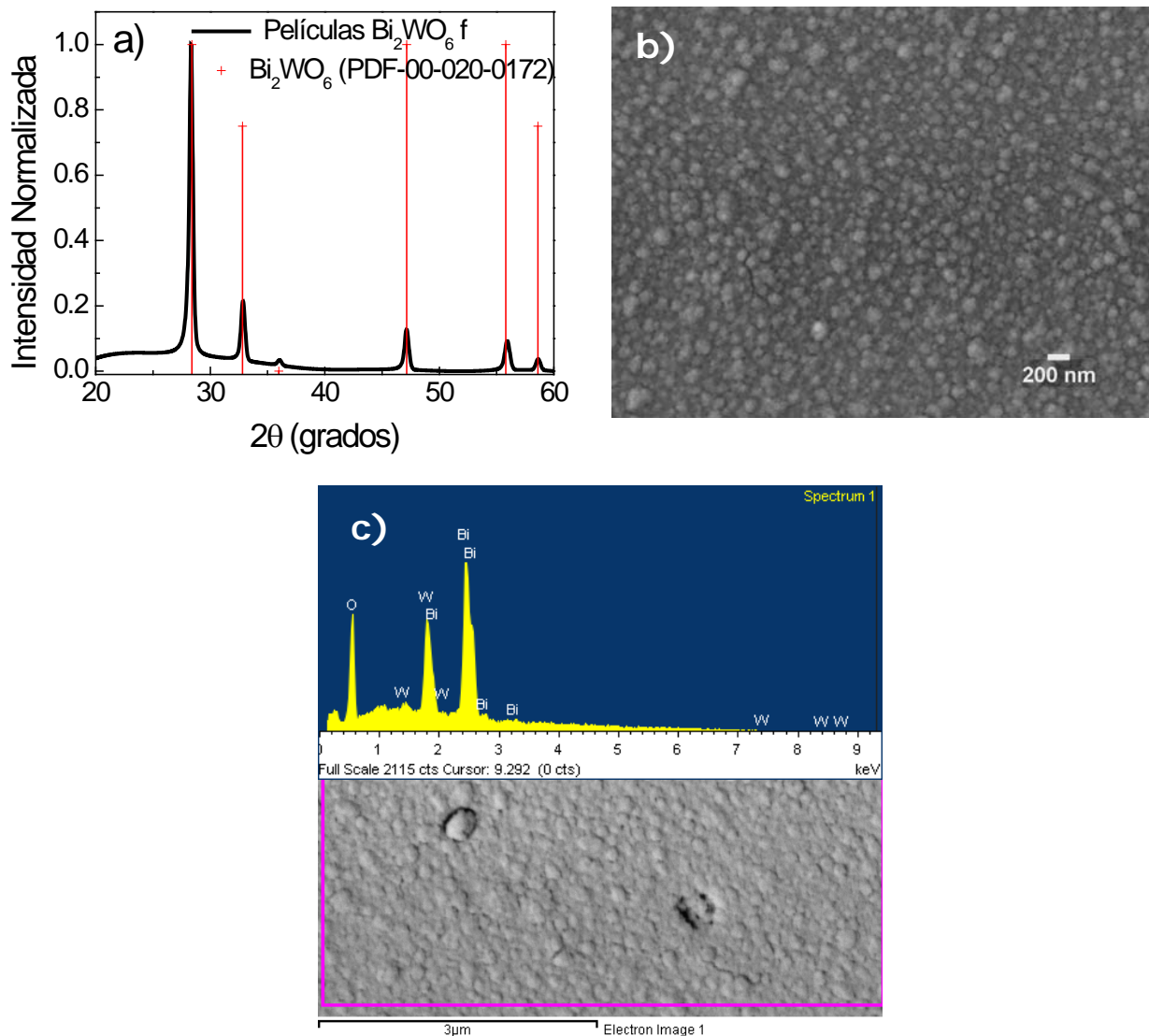


Figura 5.33. a) Patrón de difracción de rayos X de las muestras Bi_2WO_6 , b) imagen SEM que muestra la morfología de nanogranos de las películas Bi_2WO_6 , c) espectro EDS que nos indica el contenido de los elementos químicos en las películas de Bi_2WO_6 .

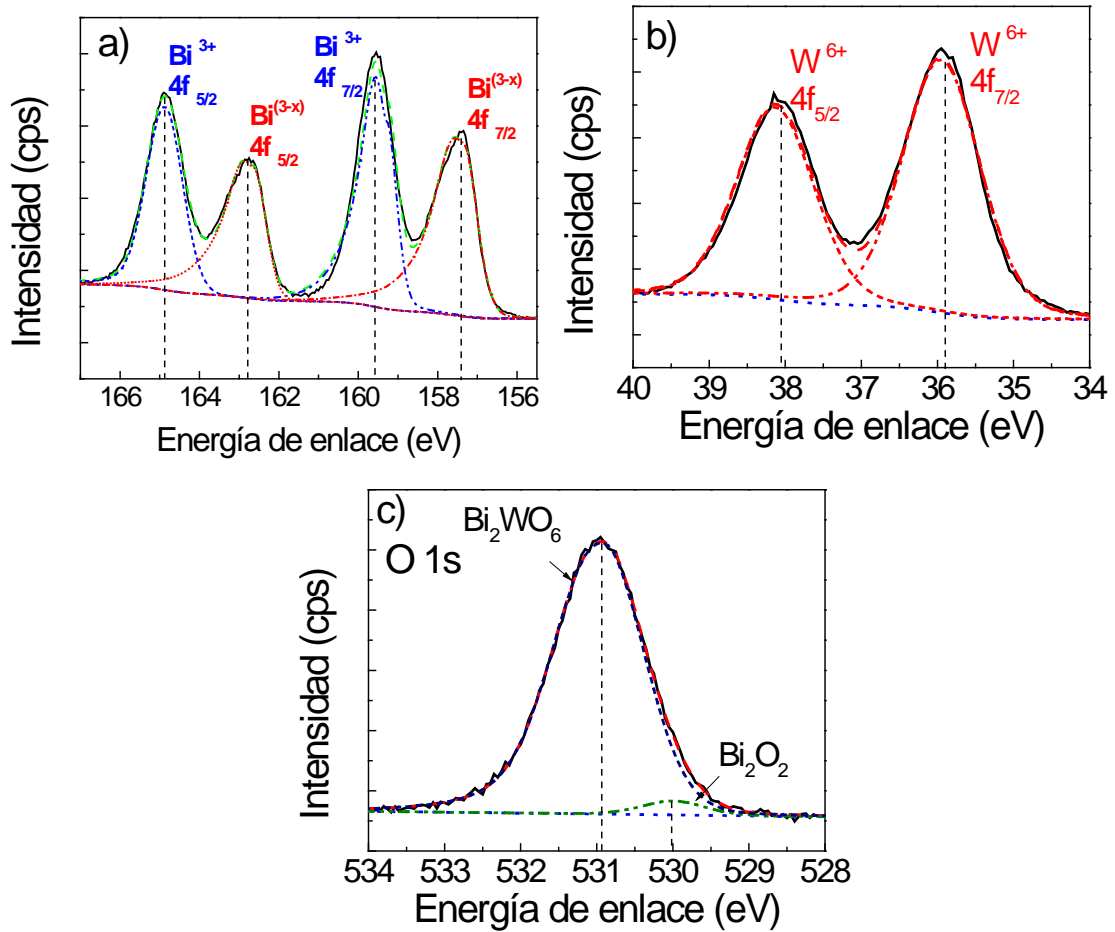


Figura 5.34. Espectros XPS de las películas de Bi_2WO_6 a) Bi 4f; b) W 4f; c) O 1s.

5.5.1.2 Cuprato de Bismuto (Bi_2CuO_4)

En la Figura 5.35 se muestra la caracterización estructural de las películas de cuprato de bismuto. En a) se observa el patrón de difracción de rayos x que corrobora la obtención de la fase cristalina tetragonal de Bi_2CuO_4 , mientras que en b) se puede observar la morfología de estas películas. Por otro lado en c) se tiene el espectro EDS con la detección de los elementos químicos presentes en la muestra, correspondiendo a una relación de bismuto-cobre igual a $\text{Bi}/\text{Cu} = 2.1 \pm 0.1$.

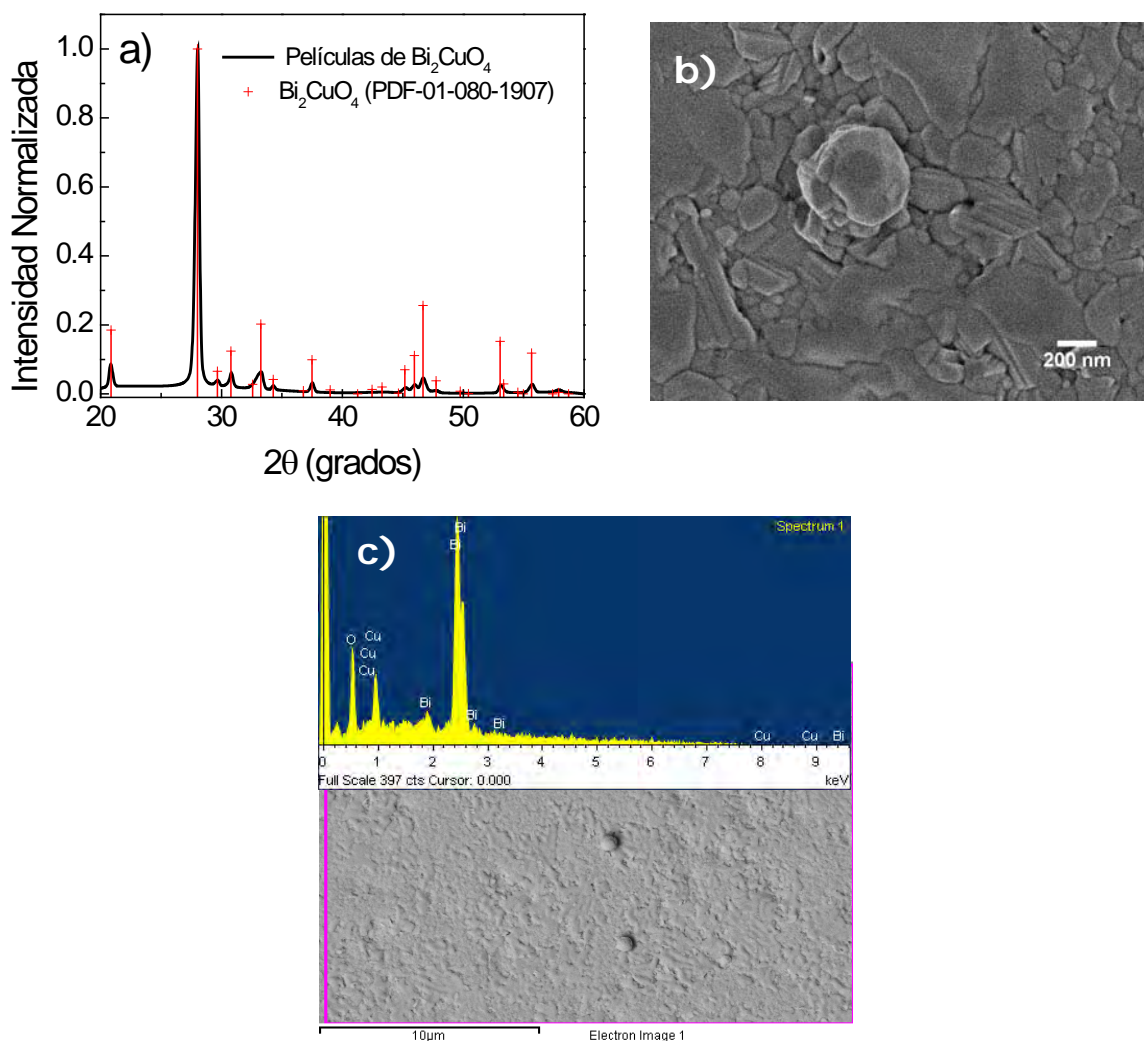


Figura 5.35. a) Patrón de difracción de rayos X de las muestras Bi_2CuO_4 , b) imagen SEM que muestra la morfología de las películas Bi_2CuO_4 , c) espectro EDS que nos indica el contenido de los elementos químicos en las películas de Bi_2CuO_4 .

En la Figura 5.36 se exponen los espectros de XPS de las películas de Bi_2CuO_4 . En a) se presenta el espectro de alta resolución del orbital de

bismuto 4f, los picos de 158.8 y 164.5 eV corresponden al Bi 4f_{7/2} y Bi 4f_{5/2}, respectivamente, e n la m isma gráfica se pue de o bserve r uno s pequeños picos que corresponden a las energías (157 y 162.6 eV) los cuales están atribuidos a estados de oxidación mixtos del bismuto Bi^(+3-x). Aquí mismo, se puede observar que la diferencia de la energía de enlace entre los niveles Bi 4f_{7/2} y Bi 4f_{5/2} es de casi 5.31 eV, consistente con el espectro estándar de Bi³⁺. Adicionalmente, en b) se observa el espectro de alta resolución del oxígeno 1s en donde después de hacer una deconvolución se aprecia un pico correspondiente al enlace Cu-O y otro al Bi-O. Finalmente en c) se presenta el espectro de alta resolución del orbital del cobre 2p. El pico principal del Cu 2p_{3/2} localizado en 934 eV y el pico de Cu 2p_{1/2} en 954 eV. La diferencia de la energía de enlace entre los niveles del Cu 2p_{3/2} y Cu 2p_{1/2} es de 20 eV, que está de acuerdo con el espectro estándar del Cu²⁺ [70].

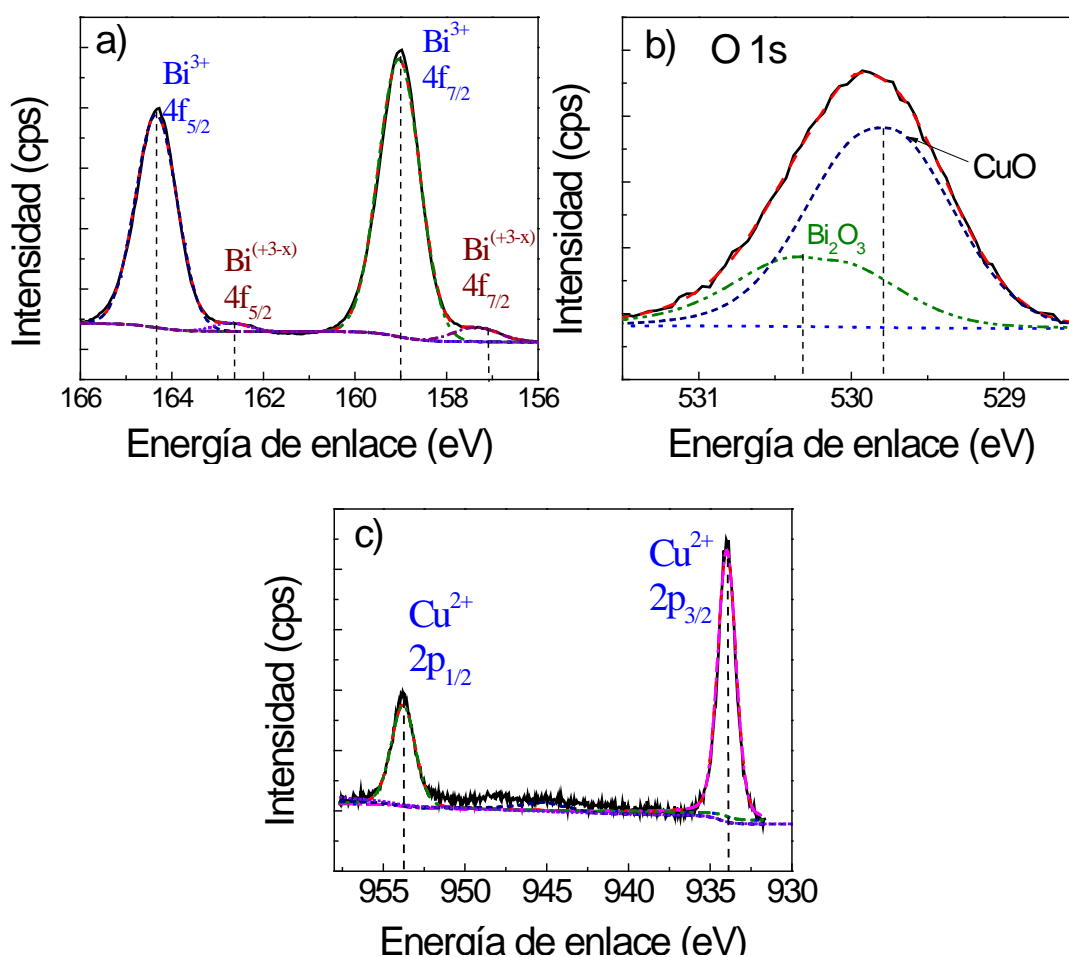


Figura 5.36. Espectros XPS de las películas de Bi₂CuO₄ a) Bi 4f; b) O 1s, c) Cu 2p.

5.5.1.3 Niobato de Bismuto ($\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$)

En la Figura 5.37 se presenta la caracterización estructural de las películas de niobato de bismuto. En a) se tiene el patrón de difracción de rayos x que coincide con la fase cristalina ortorrómbica de $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$, mientras que en b) se observa la morfología de nanogranos de estas películas. Por otro lado, en c) se tiene el espectro EDS con la detección de los elementos químicos presentes en la muestra, correspondiendo a una relación de Bismuto-Niobio igual a $\text{Bi}/\text{Nb} = 1.5 \pm 0.3$.

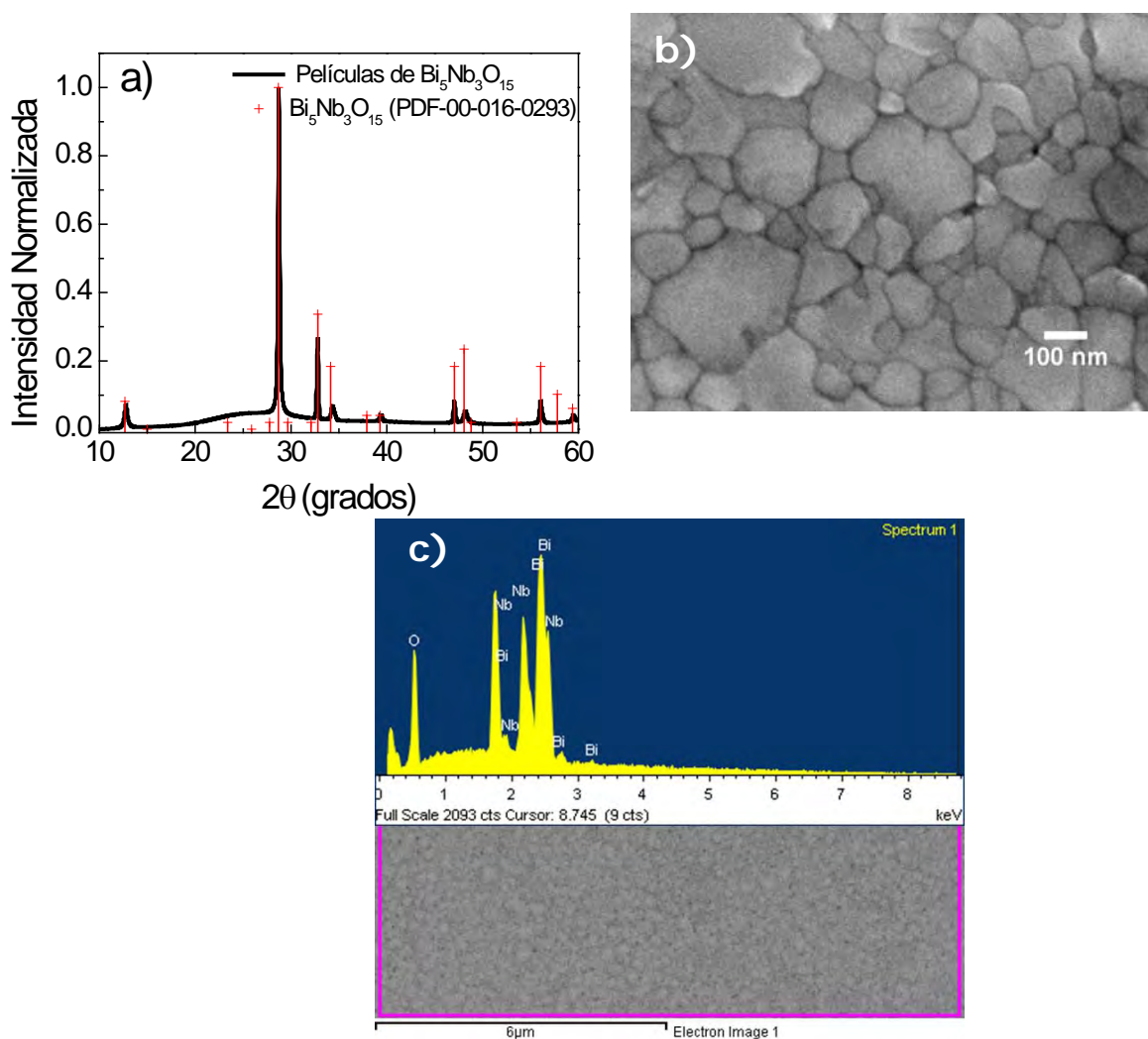


Figura 5.37. a) Patrón de difracción de rayos X de las muestras $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$, b) imagen SEM que muestra la morfología de nanogranos de las películas $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$, c) espectro EDS que nos indica el contenido de los elementos químicos en las películas de $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$.

En la Figura 5.38 se observan los espectros de XPS de las películas de $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$. En a) se muestra el espectro de alta resolución del orbital de

bismuto 4f, los picos de 159.3 y 164.6 eV corresponden al Bi 4f_{7/2} y Bi 4f_{5/2}, respectivamente, e n la misma gráfica aparecen unos pe queños picos que corresponden a las energías de 157.3 y 162.6 eV; los cuales están asociados con estados de oxidación más bajos del bismuto (Bi²⁺) [216]. Aquí mismo, se puede observar que la diferencia de la energía de enlace entre los niveles Bi 4f_{7/2} y Bi 4f_{5/2} es de casi 5.3 eV, consistente con el espectro estándar de Bi³⁺. Por otro lado, e n b) se p presenta el espectro de alta resolución del orbital del niobio 3d. El pico principal del Nb 3d_{5/2} localizado en 207 eV y el pico de Nb 3d_{3/2} en 209.7 eV. La diferencia de la energía de enlace entre los niveles del Nb 3d_{5/2} y Nb 3d_{3/2} es de 2.7 eV, que está de acuerdo con el espectro estándar del Nb⁵⁺. Mientras tanto e n c) se observa el espectro de alta resolución del oxígeno 1s e n donde después de hacer una deconvolución se observa un pico correspondiente al compuesto ternario Bi₅Nb₃O₁₅ (531.3) y otro que se atribuye a los estados de oxidación más bajos de bismuto Bi₂O₂ (530 eV).

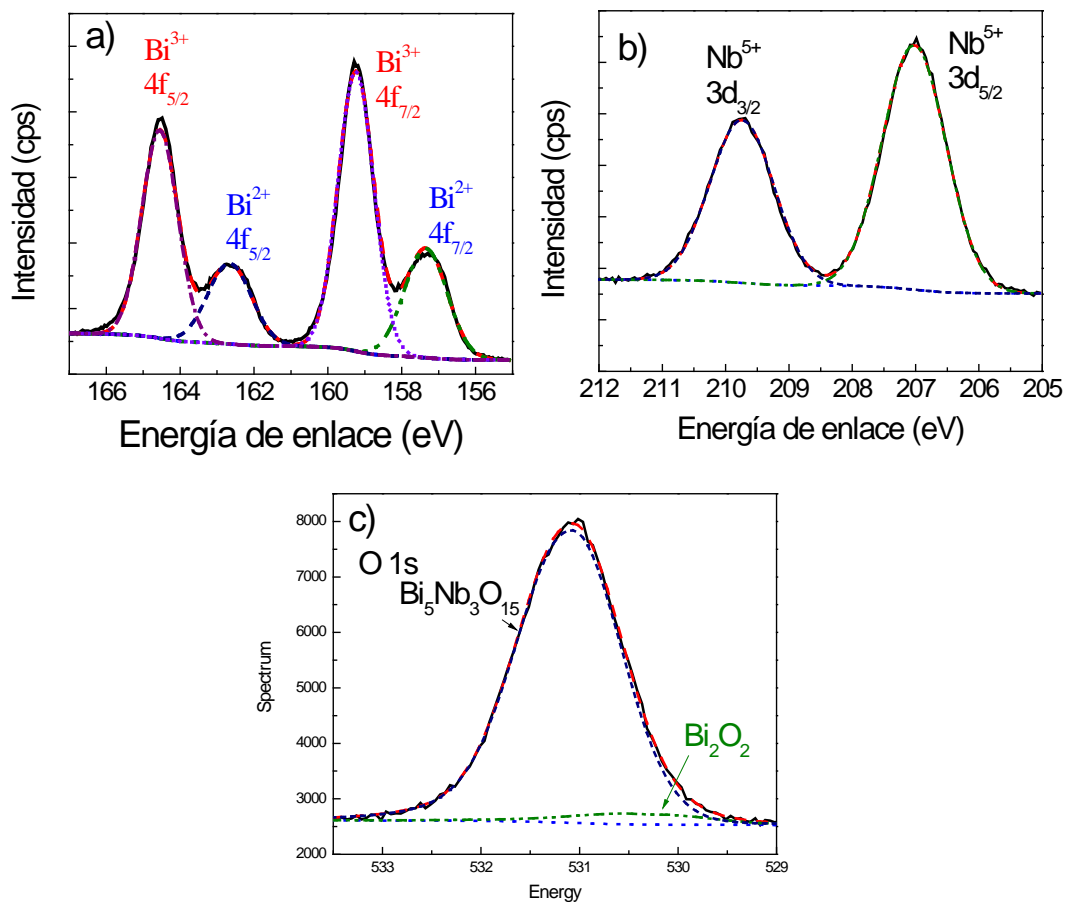


Figura 5.38. Espectros XPS de las películas de Bi₅Nb₃O₁₅ a) Bi 4f; b) Nb 3d, c) O 1s.

5.5.2. Propiedades Ópticas

En esta sección se presentan las propiedades ópticas de las películas de los tres compuestos ternarios de bismuto (tungstato, cuprato y niobato). En la Figura 5.39 se muestra el espectro de transmitancia de las películas de estos compuestos ternarios de bismuto, en el cual se puede observar cómo, en efecto, se modificaron las propiedades ópticas para cada uno de estos materiales respecto a las películas de $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Además, en la Tabla 5.11 se presentan los valores de las brechas prohibidas y los espesores para cada una de estas muestras.

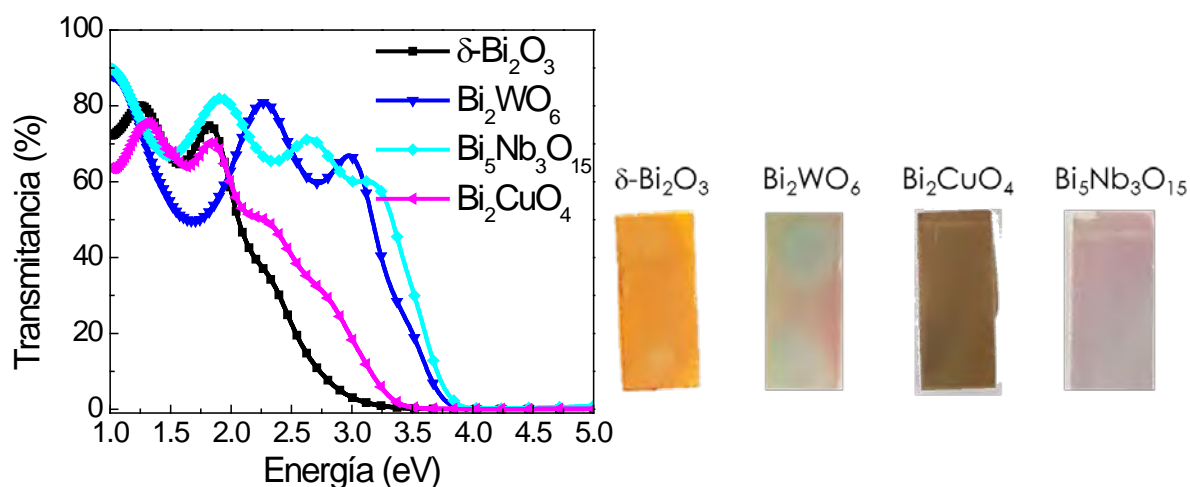


Figura 5.39 Espectro de transmitancia de las películas de compuestos ternarios de bismuto.

Tabla 5.11. Brecha prohibida y espesores de las muestras de compuestos ternarios de bismuto.

Muestra	Brecha Directa, (eV)	Brecha Indirecta (eV)	Espesor (nm)
Bi_2WO_6	3.72	2.75	263
Bi_2CuO_4	3.24	1.75	390
$\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$	3.75	2.85	309

Así como en los casos anteriores, para estas películas también se calcularon sus propiedades ópticas mediante elipsometría espectroscópica. En la Figura 5.40 se pueden observar las gráficas, como función de la energía, resultantes después de realizar el ajuste con

el modelo elipsométrico: a) los ajustes de las funciones I_s e I_c , b) el coeficiente de absorción, c) n y k para Bi_2WO_6 , d) n y k para Bi_2CuO_4 y e) n y k para $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$.

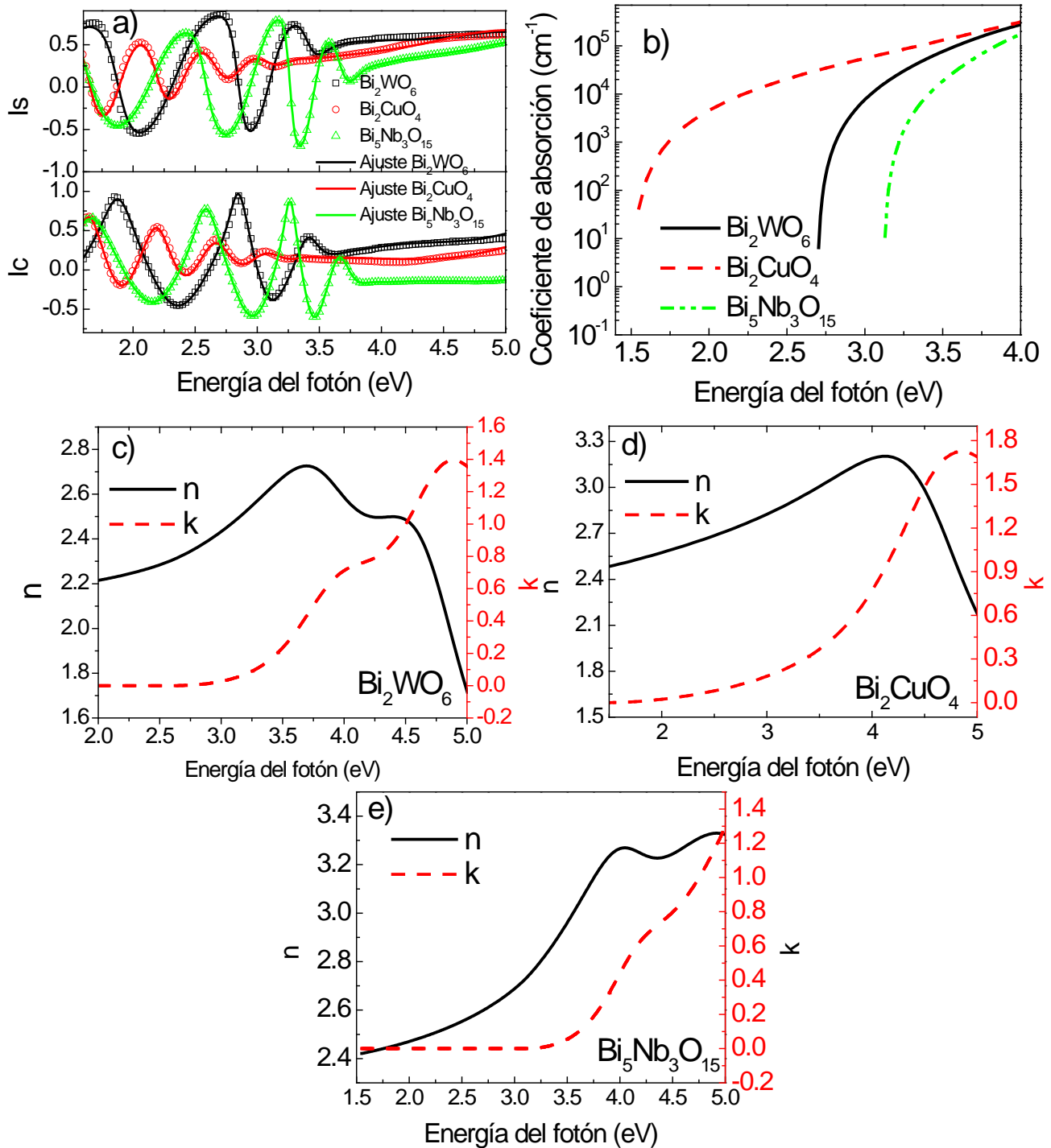


Figura 5.40. Gráficas obtenidas con elipsometría: a) Ajuste de las funciones I_s e I_c , b) coeficiente de absorción, c) n y k para Bi_2WO_6 , d) n y k para Bi_2CuO_4 y e) n y k para $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$.

En la Tabla 5.12 se tienen los valores de las brechas prohibidas y el espesor para estas películas, obtenidas por elipsometría.

Tabla 5.12. Propiedades ópticas, obtenidas por elipsometría, de las películas Bi_2WO_6 , Bi_2CuO_4 y $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$.

Muestra	Espesor (nm)	Gap E_{04} (eV)	Gap óptico (eV)	índice de refracción (n @ 2 eV)	Coef. De extinción (k @ 2 eV)
Bi_2WO_6	240	3.04	2.6 ± 0.02	2.21	0
Bi_2CuO_4	397	2.22	1.5 ± 0.04	2.57	0.02
$\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$	252	3.4	3.1 ± 0.01	2.47	0

En la Figura 5.41 se exponen los espectros de fotoluminiscencia de las películas $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, Bi_2WO_6 , Bi_2CuO_4 y $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$. En esta gráfica se aprecia que los espectros de Itungstato y del niobato tienen una intensidad mayor que las películas de óxido de bismuto fase delta, lo cual quiere decir que en estos compuestos ternarios se espera una mayor probabilidad de recombinación de los portadores de carga con respecto a las películas de óxido de bismuto. Derivado de este resultado se esperaría que la actividad fotocatalítica del niobato y del tungstato fuera afectada negativamente como consecuencia de una alta tasa de recombinación de portadores.

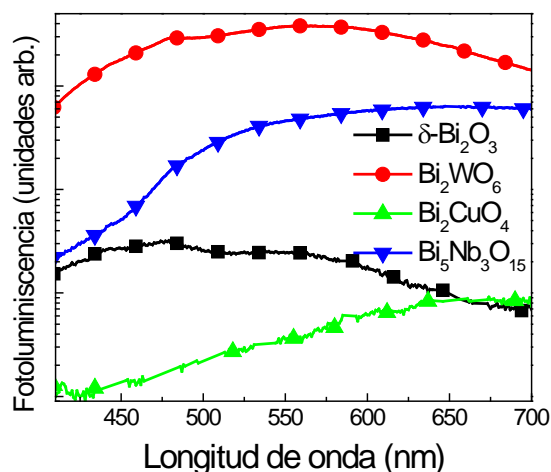


Figura 5.41 Espectros de fotoluminiscencia para las películas de $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, Bi_2WO_6 , Bi_2CuO_4 y $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$.

5.5.3. Evaluación fotocatalítica de los compuestos ternarios

Como se ha venido haciendo con los otros materiales lo que primero se evaluó a los compuestos ternarios, en cuanto a propiedades fotocatalíticas se refiere, fue el efecto que tiene el pH en la decoloración del IC. Lo que resultó fue que en todos los materiales, el medio ácido favorece la decoloración obteniendo una eficiencia mayor cuando se utiliza el niobato de bismuto. En la Figura 5.42 se presentan las gráficas del porcentaje de decoloración de IC alcanzado en función del pH para los tres diferentes compuestos ternarios. En la misma figura, se muestra el pzc para estas películas, los valores de pzc son consistentes con el hecho de que el medio ácido favorece la decoloración del IC con los tres diferentes materiales.

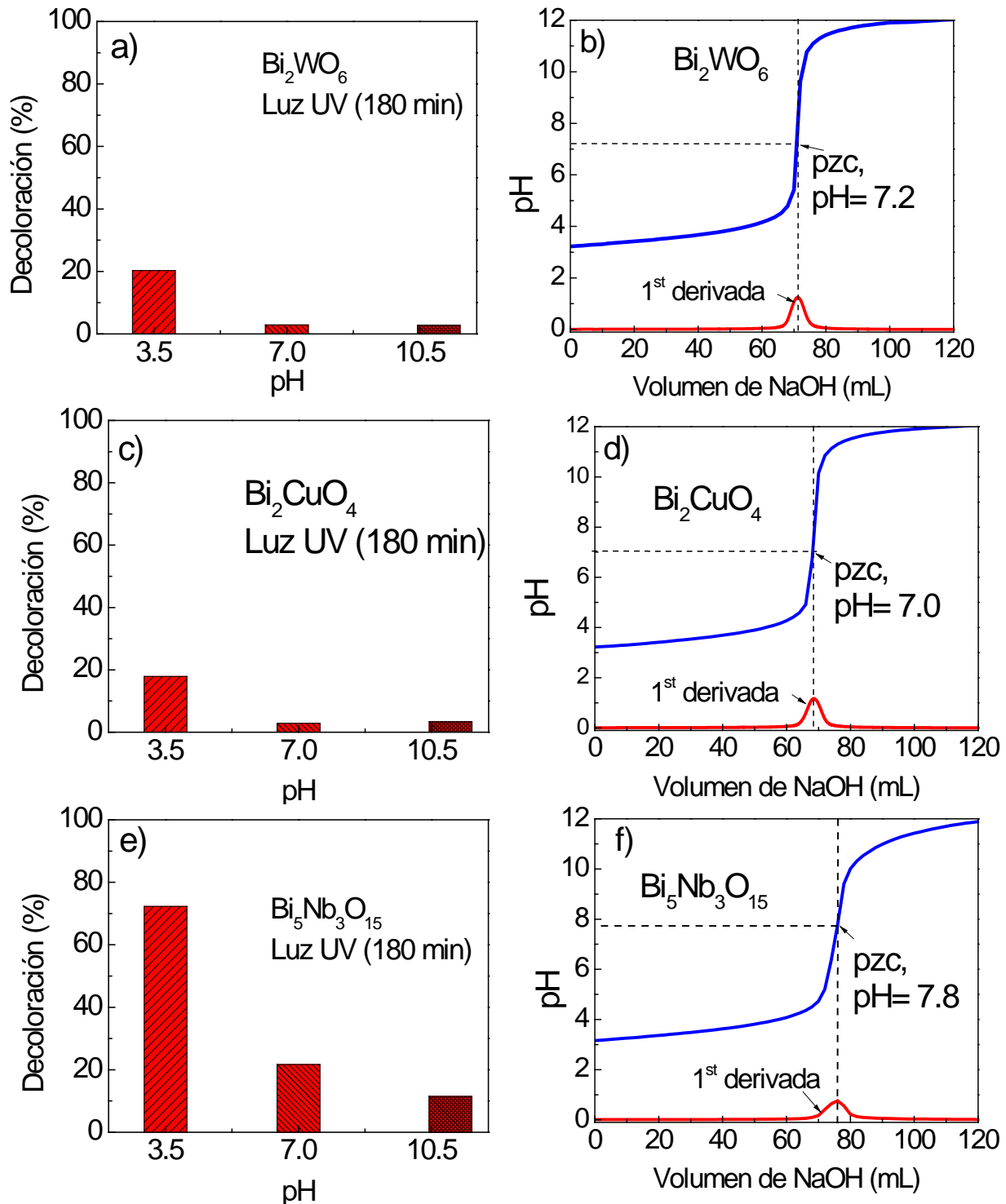


Figura 5.42. Efecto del pH en la decoloración del IC a) decoloración en función del pH para Bi_2WO_6 , b) pzc para Bi_2WO_6 , c) decoloración en función del pH para Bi_2CuO_4 , d) pzc para Bi_2CuO_4 , e) decoloración en función del pH para $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$, d) pzc para $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$.

Después, en la Figura 5.43 se tiene la evolución de la reacción de fotodecoloración de IC para Bi_2WO_6 , Bi_2CuO_4 y $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$, activándolos con diferentes iluminaciones (UV y visible). En estas gráficas se colocó también la respuesta que tiene las películas $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ con la intención de comparar. Resultando que ningún compuesto ternario de bismuto tuvo una eficiencia mejor que las películas de óxido de bismuto para decolorar la solución de IC. De hecho el único compuesto ternario que presentó una actividad fotocatalítica notable fue el niobato de bismuto bajo una irradiación UV. Algo importante a resaltar es que para todos los materiales, activados con luz blanca, la decoloración del IC fue poco significativa; lo cual es lógico para el niobato e incluso para el tungstato debido a los valores de las brechas prohibidas pero no así para el cuprato. Lo anterior tal vez se relacione con las posiciones de las bandas de conducción y valencia del cuprato respecto a los potenciales para la producción tanto de radicales hidroxilo como superóxido.

Cabe mencionar que en este caso no fue posible comparar las velocidades de reacción entre las películas $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ y las de $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$ ya que con el niobato no se sigue una cinética de pseudo primer orden por lo que no es posible aplicar el modelo de Langmuir-Hinshelwood. La cinética de reacción para el niobato es de orden cero, es decir, no depende de la concentración inicial del IC; dicho comportamiento para el mismo material y a se ha reportado en otros trabajos [104, 111]. El valor de la constante aparente de velocidad de reacción para el niobato es $K_0=0.39 \text{ mol dm}^{-3}\text{min}^{-1}$.

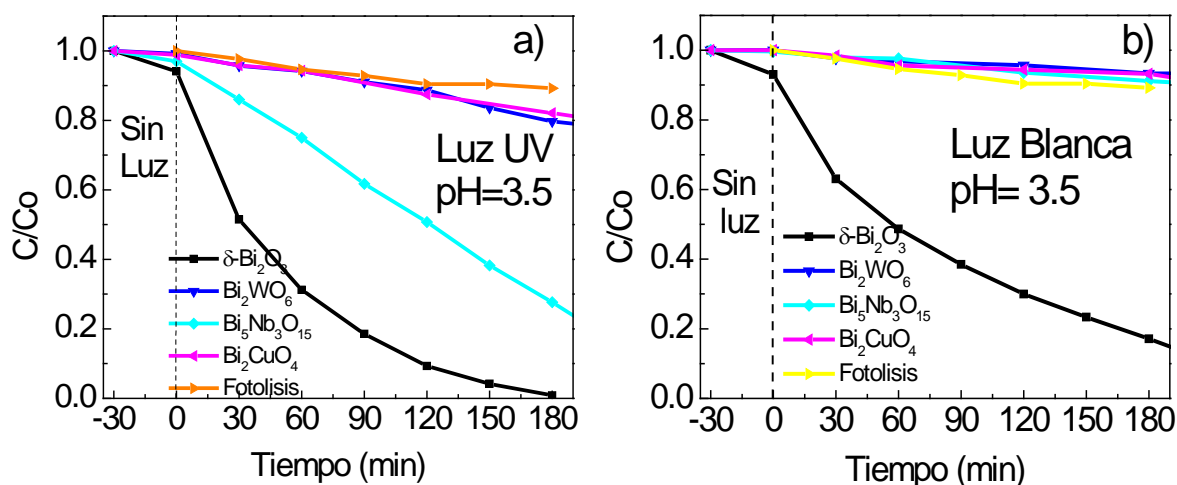


Figura 5.43. Decoloración del IC usando diferentes iluminaciones para Bi_2WO_6 , Bi_2CuO_4 y $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$ a) Luz UV, b) Luz Blanca.

Como se ha mencionado antes, el niobato de bismuto fue el único que presentó una actividad fotocatalítica considerable para decolorar el IC, por lo que solo se realizaron análisis de COT para este material. Resultando que a un día después de 12h de reacción fotocatalítica no se alcanzó la mineralización de la molécula de IC; este hecho puede estar asociado con la escasa producción de radicales $\cdot\text{OH}$ por parte de estas películas. En la Figura 5.44 se puede observar la presencia de los radicales $\cdot\text{OH}$ mediante la identificación del compuesto 7-hidroxicumarina (detectando una emisión alrededor de 454 nm) para estos materiales ternarios. Es evidente que ninguno de estos compuestos ternarios produce suficientes radicales $\cdot\text{OH}$ por lo que es de esperarse que no se alcance la mineralización de moléculas orgánicas con ninguno de ellos.

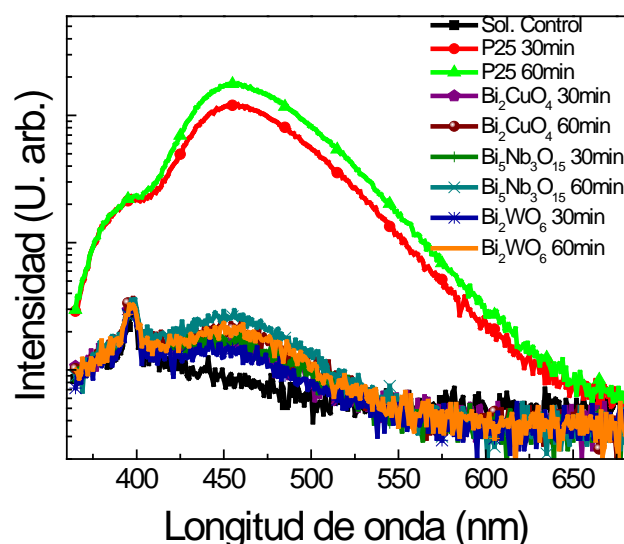


Figura 5.44 Determinación de la producción de radicales $\cdot\text{OH}$ para las películas de para Bi_2WO_6 , Bi_2CuO_4 y $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$.

Para complementar la caracterización de estos compuestos ternarios, además de tratar de explicar su comportamiento fotocatalítico, se procedió a calcular la posición de sus bandas de valencia y conducción mediante las gráficas de Mott Schottky. En la Figura 5.45 se presentan los valores del potencial de banda plana (flat-band), para las películas de Bi_2CuO_4 y $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$, así como la posición de sus bandas de valencia y conducción respecto de los potenciales para la formación del radical hidroxilo y superóxido. Al observar detenidamente esta figura se puede entender por qué el cuprato fue prácticamente inerte en la decoloración de la solución de IC; la razón es que la posición de sus bandas de valencia y conducción no son adecuadas ni para la producción de radicales $\cdot\text{OH}$, ni radicales superóxido $\text{O}_2^{\cdot-}$. Por otro lado, al centrarnos

en el ni obato, se supone que sus BV y BC están en una posición adecuada para la producción tanto de radicales hidroxilo como superóxido; sin embargo lo que evita la producción de radicales hidroxilo (como lo muestra la Figura 5.45) se atribuye a la gran tasa de recombinación de portadores de carga (Figura 5.45) que puede deberse probablemente a un gran número de defectos dentro de la estructura cristalina.

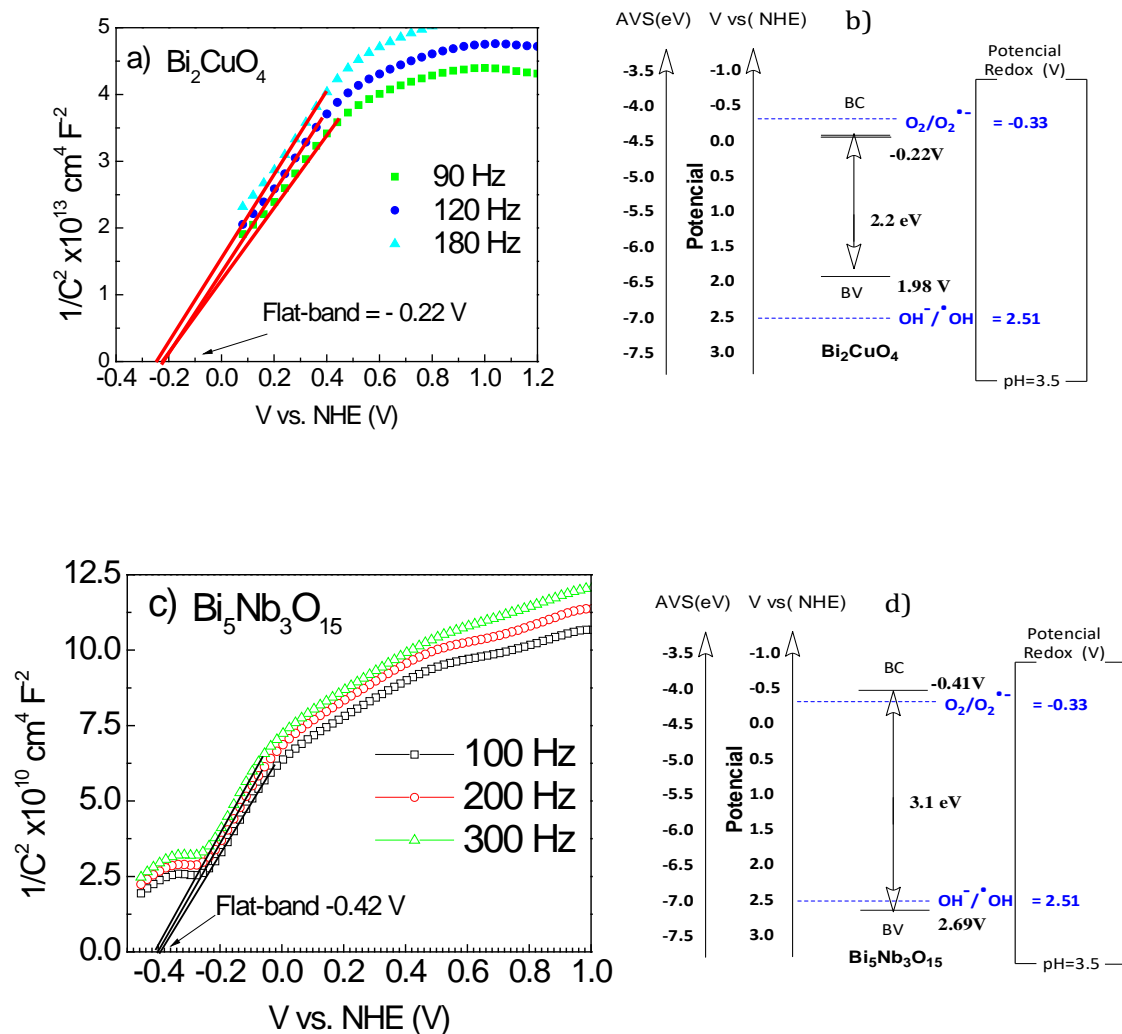


Figura 5.45 a) Gráficas de Mott Schottky para películas de Bi_2CuO_4 que muestra el valor del flat-band, b) Posición de las BV y BC, respecto al potencial de radicales hidroxilo y superóxido, de películas de Bi_2CuO_4 c) Gráficas de Mott Schottky para películas de $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$ que muestra el valor del flat-band d) Posición de las BV y BC, respecto al potencial de radicales hidroxilo y superóxido, de películas de $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$

5.6. COMPUESTOS HÍBRIDOS

Dado que ni el uso de diferentes fases cristalinas del Bi_2O_3 , ni el dopado de este semiconductor con otros elementos químicos mejora sus propiedades fotocatalíticas, se procedió con la síntesis de heterouniones. Es decir, acoplamiento de dos materiales semiconductores con la intención de obtener un efecto sinérgico entre ellos que mejore la actividad fotocatalítica de los materiales puros por separado. Fue así como se diseñó una forma, hasta la fecha no reportada, para obtener estas heterouniones en película delgada entre diferentes óxidos semiconductores y el óxido de bismuto; estos óxidos fueron: óxido de zinc (ZnO), óxido de titanio (TiO_2), óxido de tungsteno (WO_3) y vanadato de bismuto (BiVO_4). El diseño consistió en depositar en el sustrato de vidrio un óxido semiconductor y sobre él realizar el depósito de 10 círculos o puntos (2mm \varnothing) de óxido de bismuto. La idea de utilizar puntos y no cualquier otra forma geométrica se basa en el hecho del aprovechamiento de la área superficial ocupada por ambos materiales.

5.6.1. Películas de $\text{ZnO} + \text{Bi}_2\text{O}_3$

5.6.1.1 Caracterización estructural

El primer diseño de material híbrido, en forma de películas delgadas, de este trabajo fue entre el ZnO y el Bi_2O_3 . La película de óxido de zinc fue sintetizada por rocío pirólítico, usando una solución precursora de acetato de Zn a una temperatura de 500 °C, mientras que los puntos de óxido de bismuto fueron sintetizados por pulverización catódica con magnetron sobre la película de ZnO .

En la Figura 5.46 se muestra un esquema del material híbrido entre el ZnO y los puntos de óxido de bismuto. También en la misma imagen en b) y c) se presenta el patrón de difracción de rayos X correspondiente a una fase hexagonal wurtzita y una imagen SEM con la morfología de nanohojuelas del ZnO , respectivamente. Mientras que en d) se expone la identificación de la fase cubica delta del óxido de bismuto y en e) una imagen que expone la morfología de nanogranos de los puntos de óxido de bismuto.

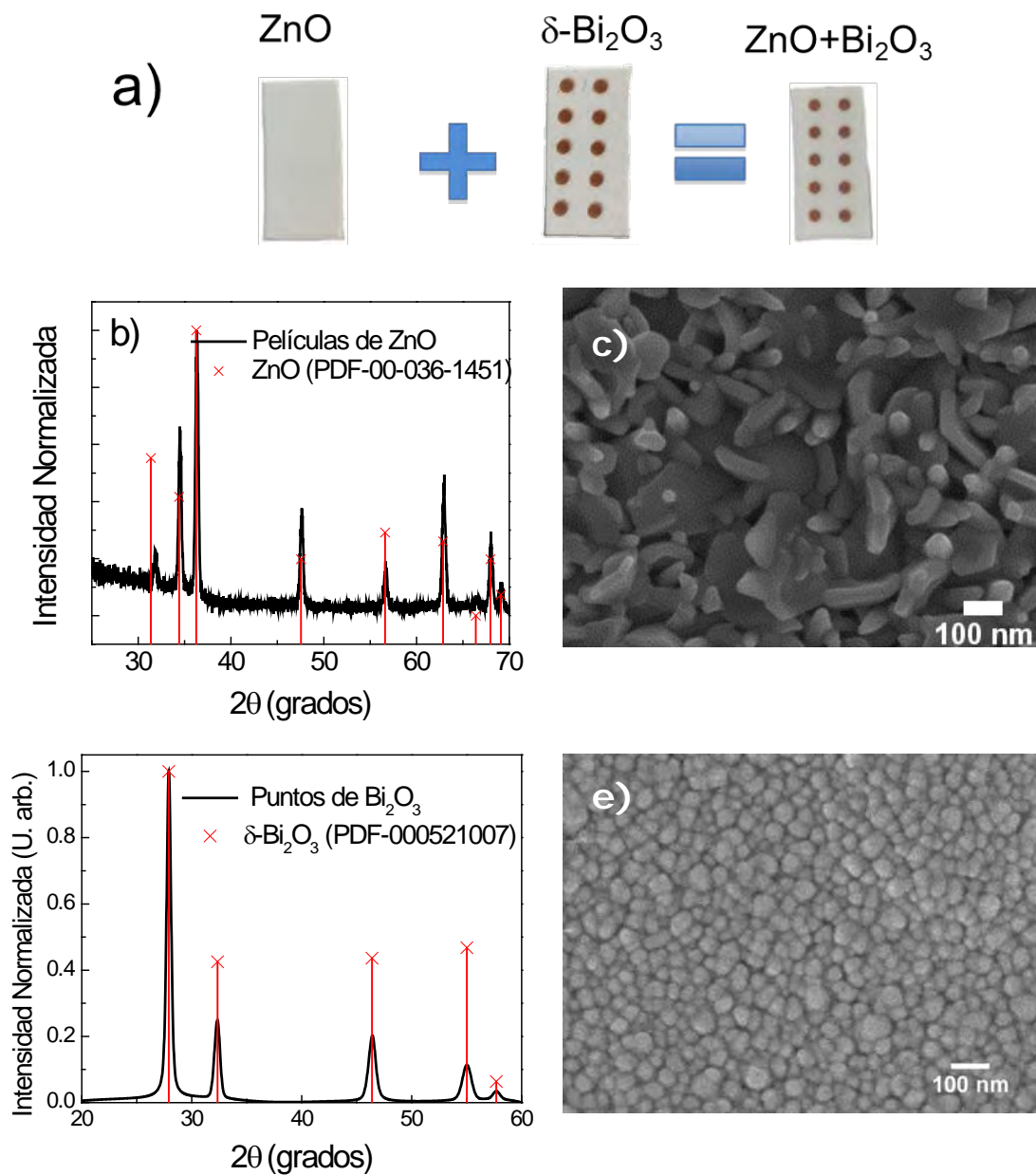


Figura 5.46 a) Esquema del diseño del material híbrido entre ZnO y Bi_2O_3 b) Patrón de difracción de rayos X de las muestras ZnO, c) imagen SEM que muestra la morfología de nanohojuelas de las películas ZnO, d) Patrón de difracción de rayos X de los puntos de Bi_2O_3 , e) imagen SEM que muestra la morfología de nanogranos de los puntos de Bi_2O_3 .

5.6.1.2 Propiedades Ópticas

En la Figura 5.47 se pueden observar los espectros de transmitancia tanto para la película de ZnO y Bi₂O₃ como para la película híbrida de ZnO+Bi₂O₃. Mientras que en la Tabla 5.13 se muestra los valores de las brechas prohibidas, para los materiales por separado (ZnO y δ -Bi₂O₃).

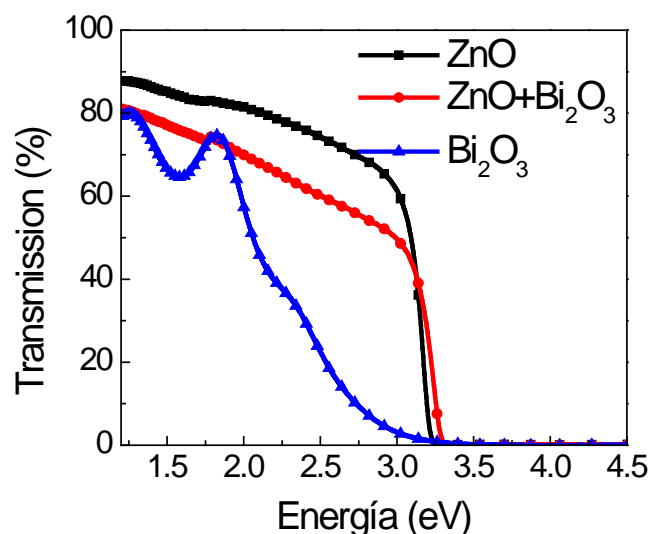


Figura 5.47 Espectro de transmitancia de las películas de ZnO, Bi₂O₃ y ZnO+Bi₂O₃.

Tabla 5.13. Brechas prohibidas de las películas de ZnO, y δ -Bi₂O₃.

Muestra	Brecha óptica, Indirecta (eV)	Brecha óptica, directa (eV)	Espesor (nm)
ZnO	-	3.2	370
δ -Bi ₂ O ₃	1.75	2.6	404

5.6.1.3 Evaluación fotocatalítica

Se sabía de antemano que el óxido de bismuto tiene su mejor desempeño fotocatalítico en un ambiente ácido. Por lo anterior, lo ideal hubiera sido evaluar las películas de ZnO+Bi₂O₃ en el ambiente ácido; sin embargo, el ZnO se disuelve en este ambiente. De tal manera que la evaluación fotocatalítica de estas películas híbridas fue hecha bajo un pH=7. Los resultados obtenidos de la degradación de la molécula de IC, bajo iluminación UV y blanca, se presentan en la Figura 5.48.

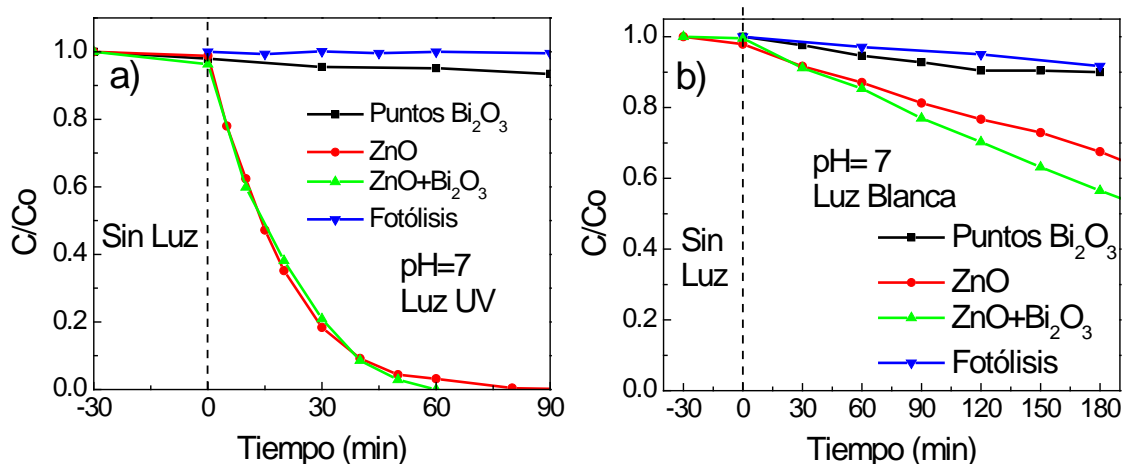


Figura 5.48 Decoloración del IC usando diferentes iluminaciones para las películas de $\text{ZnO}+\text{Bi}_2\text{O}_3$ a) Luz UV b) Luz Blanca.

Al observar la Figura 5.48 a) se puede decir que cuando se utiliza iluminación UV se obtiene una ligera mejora, en la degradación del IC, con las películas híbridas de $\text{ZnO}+\text{Bi}_2\text{O}_3$ en comparación con las películas de ZnO . Por otro lado, cuando se utiliza luz blanca se observa un mejor desempeño de la película híbrida en comparación con la película de óxido de zinc, lo cual puede ser atribuido a un efecto sinérgico entre ambos óxidos semiconductores. Además, algo que cabe mencionar es que es claro que cuando se utiliza luz UV el mecanismo de reacción de la degradación de la colorante IC es totalmente diferente que cuando se utiliza luz blanca. Es por ello que cuando se utiliza luz UV la cinética de reacción se ajusta al modelo de Langmuir Hinshelwood de una reacción de pseudo primer orden mientras que cuando se ilumina con luz blanca la cinética de reacción es de orden 0. Al analizar la Figura 5.49, en donde se presentan los espectros de absorbancia de la degradación del IC en función del tiempo para luz UV y luz blanca, es claro que de manera general cuando se utiliza luz UV conforme el tiempo de reacción avanza el espectro de absorbancia va disminuyendo; sin embargo al utilizar luz blanca esto no ocurre lo cual es señal de que el mecanismo de degradación de la molécula de índigo carmín es totalmente diferente dependiendo qué tipo de iluminación se utilice en la reacción fotocatalítica.

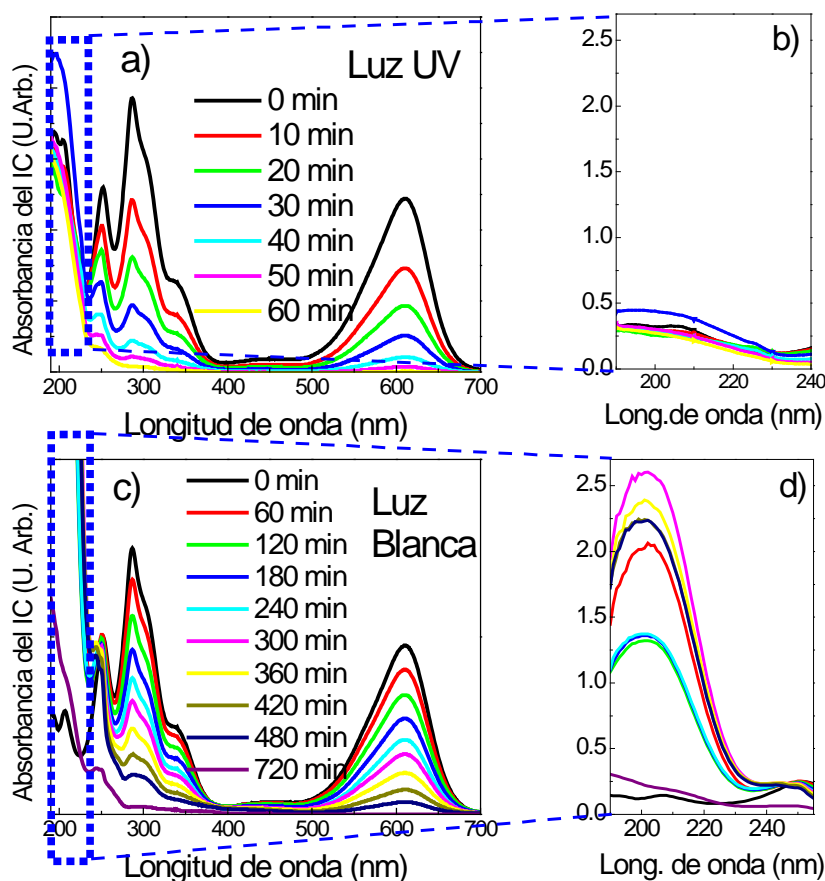


Figura 5.49 Espectros de absorbanca de la degradación del IC en función del tiempo con diferentes iluminaciones a) Luz UV, espectro completo b) Luz UV, sección de 190-230 nm, .c) Luz blanca, espectro completo, d) Luz blanca, sección de 190-240 nm.

En la Tabla 5.14 se presentan los valores de las constantes de velocidad de reacción para las películas de ZnO y ZnO+Bi₂O₃, iluminadas con luz UV y luz blanca. El cálculo de las constantes para cada iluminación fue hecha de diferente forma, ya que como se mencionó anteriormente el mecanismo de reacción es diferente de acuerdo a la longitud de onda con que se irradian las películas. De esta manera, las constantes correspondientes a luz UV son de pseudo primer orden mientras que las de luz blanca son de orden cero.

Tabla 5.14. Constantes de velocidad de reacción para las películas de ZnO y ZnO+Bi₂O₃.

Muestra	Kapp (min ⁻¹) luz UV	R ²	K ₀ (mol dm ⁻³ min ⁻¹) luz Blanca	R ²
ZnO	0.05	0.99	0.17	0.99
ZnO-Bi ₂ O ₃	0.05	0.99	0.23	0.99

Algo de suma importancia, al intentar evaluar la actividad fotocatalítica de estas películas híbridas, era determinar si era posible alcanzar la mineralización del IC. Fue así que se realizaron análisis de TOC para las películas de ZnO y ZnO+Bi₂O₃ activadas mediante luz UV y luz blanca. Los resultados obtenidos son mostrados en la Figura 5.50.

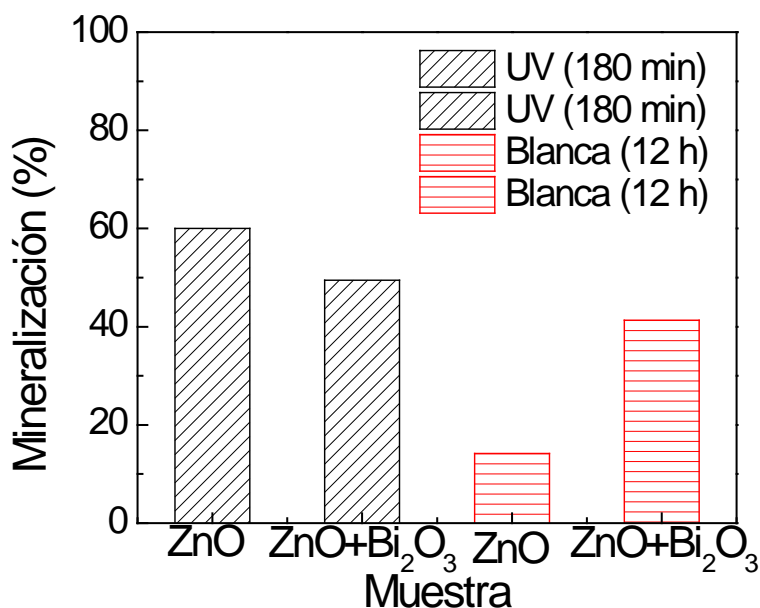


Figura 5.50 Mineralización del IC alcanzada con las películas de ZnO y ZnO+Bi₂O₃, irradiadas con luz UV y luz blanca.

Al observar la Figura 5.50 se tiene que, cuando se utiliza luz UV, el porcentaje de mineralización del IC alcanzado por las películas híbridas es un poco menor con respecto al obtenido por las películas de ZnO. Sin embargo, ocurre lo contrario cuando las películas son activadas por luz blanca o visible; lo cual sugiere la presencia de un efecto sinérgico, entre los óxidos semiconductores, que no solo mejora la absorción de la luz visible por parte del material híbrido sino que logra el doble de mineralización de la molécula orgánica del IC.

El hecho de obtener la mineralización de la molécula orgánica del IC con el material híbrido ZnO+Bi₂O₃ está de acuerdo con la producción de radicales [•]OH por parte de estas películas. En la Figura 5.51 se presentan las gráficas que demuestran la producción de los radicales hidroxilo usando luz UV y blanca. Es lógico que la emisión por parte de estas películas, alrededor de 454 nm, fuera menor con luz blanca que con luz UV; sin embargo esto no explica por qué, si en principio la presencia de radicales [•]OH es menor, se obtiene un mayor porcentaje de mineralización del IC al activar la película híbrida con luz del visible. Este

resultado sugiere que el efecto sinérgico entre los materiales que componen a las películas híbridas; juega un papel primordial en la actividad fotocatalítica de estas películas sin importar que la producción de los radicales hidroxilo se reduzca considerablemente al ser activadas por luz visible.

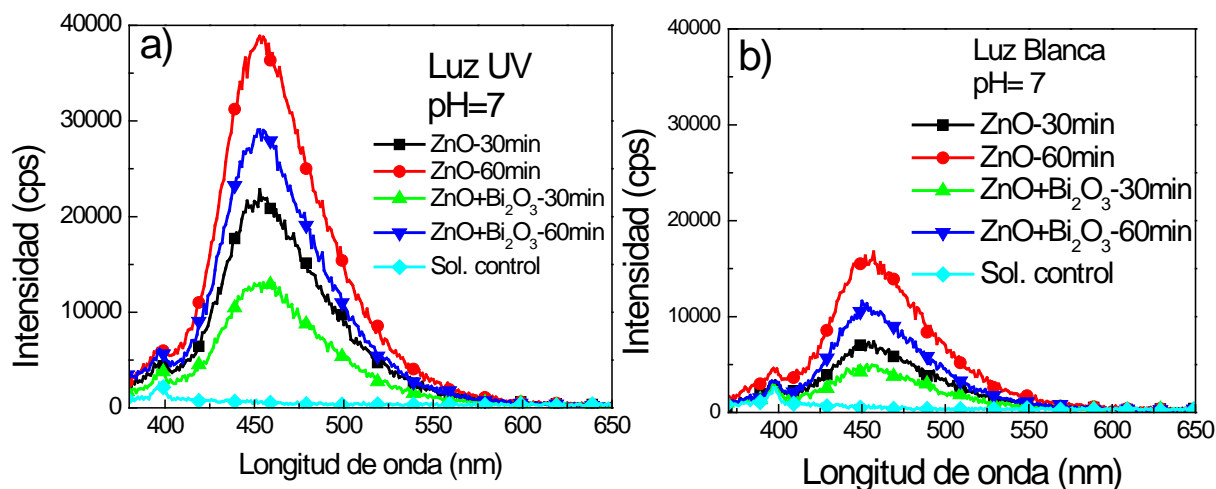


Figura 5.51 Producción de radicales hidroxilo $\cdot\text{OH}$ de las películas de ZnO y ZnO+Bi₂O₃, irradiadas con a) luz UV y b) luz blanca.

5.6.2. Películas de TiO₂ + Bi₂O₃

5.6.2.1 Caracterización estructural

El segundo material semiconductor que se eligió para sintetizar un material híbrido con el Bi₂O₃ fue el TiO₂, el cual es el semiconductor más utilizado en este tipo de aplicaciones. En la Figura 5.52 se muestra un esquema del material híbrido entre el TiO₂ y los puntos de óxido de bismuto. En la misma imagen en b) se presenta el patrón de difracción de rayos x correspondiente a las películas de TiO₂; resultando que la película tiene una combinación de fases anatasa (43%) y rutilo (57%), mientras que en c) una imagen SEM expone la morfología de las películas de TiO₂. Con respecto a la estructura y morfología de los puntos de óxido de bismuto se trata de la mismas que se presentaron en las películas de ZnO+Bi₂O₃ en la sección 5.6.1.1.

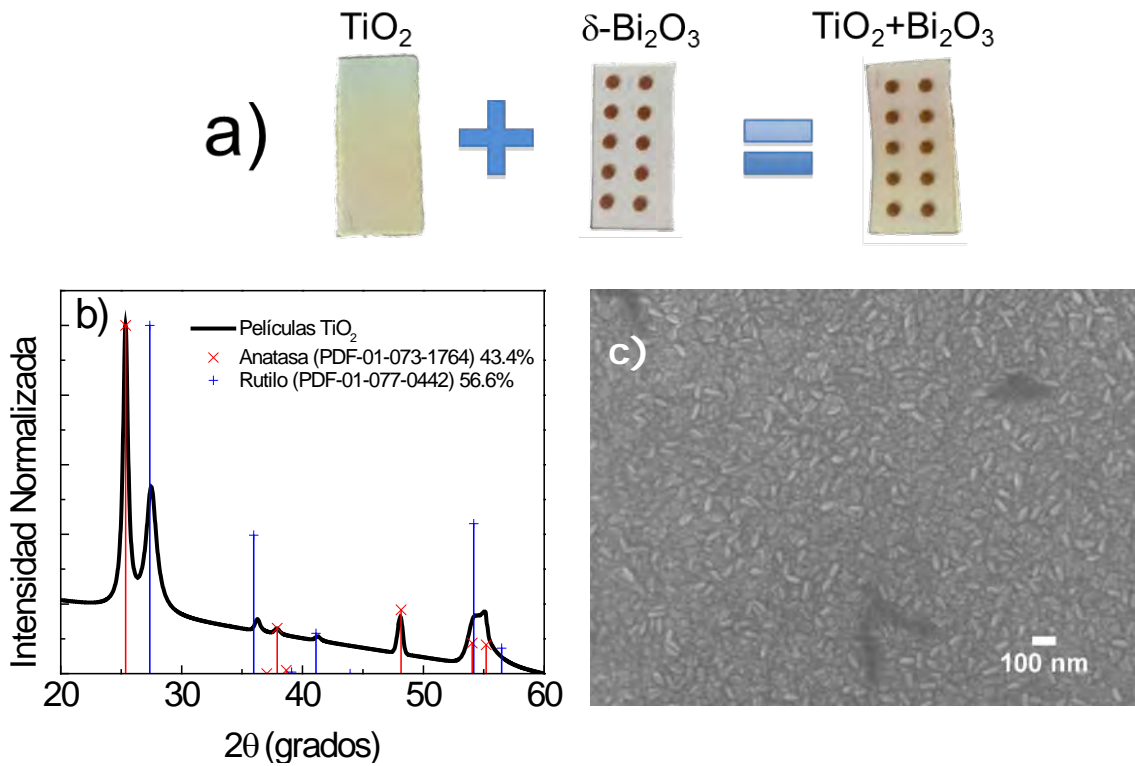


Figura 5.52 a) Esquema del diseño del material híbrido entre TiO_2 y Bi_2O_3 b) Patrón de difracción de rayos X de las muestras TiO_2 , c) imagen SEM que muestra la morfología de las películas TiO_2 .

5.6.2.2 Propiedades ópticas

Aquí en la Figura 5.53 se observa los espectros de transmitancia de las películas de TiO_2 y de la película híbrida de $\text{TiO}_2+\text{Bi}_2\text{O}_3$. Por otro lado en la Tabla 5.15 se exponen el valor de la brecha prohibida para las películas de TiO_2 .

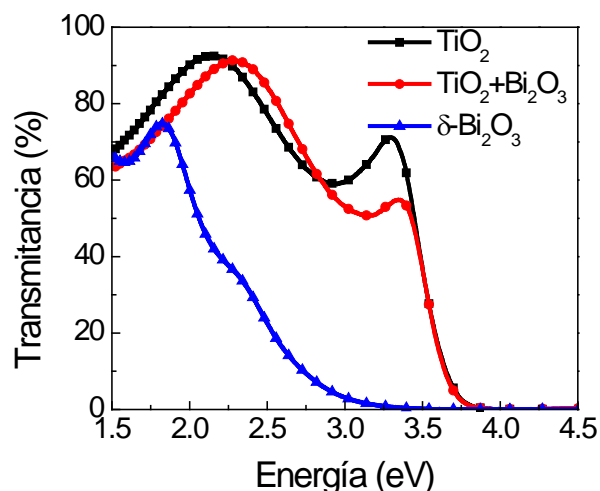


Figura 5.53 Espectro de transmittancia de las películas de TiO₂ y TiO₂+Bi₂O₃.

Tabla 5.15. Brechas prohibidas de las películas de TiO₂ y Bi₂O₃.

Muestra	Brecha óptica, Indirecta (eV)	Brecha óptica, directa (eV)	Espesor (nm)
TiO ₂	3.25	-	100
δ-Bi ₂ O ₃	1.75	2.6	404

5.6.2.3 Evaluación Fotocatalítica

Antes de evaluar la actividad fotocatalítica de estas películas híbridas se examinó el efecto del pH en la degradación de IC por parte de las películas de TiO₂, lo anterior para establecer las condiciones más favorables para la película compuesta por TiO₂ y Bi₂O₃. Fue así como en la Figura 5.54 se muestra el desempeño de la degradación de IC por parte de las películas de TiO₂ en función del pH resultando que al igual que para el Bi₂O₃ el ambiente ácido favorece su desempeño en la decoloración del IC. En la misma Figura, en el b) se observa el punto de carga cero para las películas de TiO₂ que respalda el hecho de que un ambiente ácido sea idóneo para la decoloración del IC.

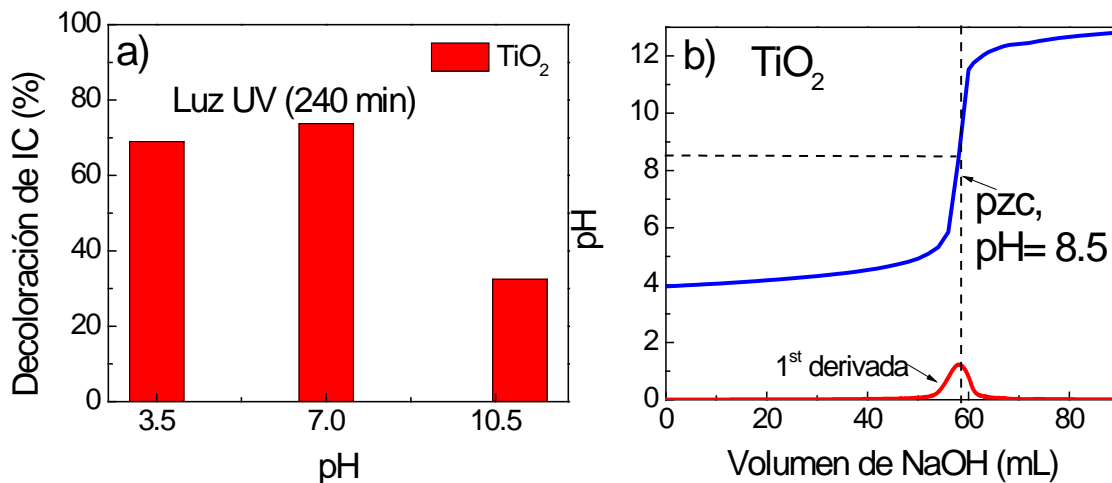


Figura 5.54 a) Desempeño de la decoloración de IC para las películas de TiO_2 en función del pH. b) pzc para las películas TiO_2 .

Una vez que se definió que la evaluación fotocatalítica de las películas híbridas de $\text{TiO}_2 + \text{Bi}_2\text{O}_3$ sería en un ambiente ácido, se procedió a realizar la evaluación del efecto que tiene la longitud de onda en la decoloración de IC usando las películas híbridas, las películas de TiO_2 y los puntos de óxido de bismuto. Los resultados obtenidos se presentan en la Figura 5.55, es claro que la decoloración del IC con las películas híbridas es mejor que con las películas de TiO_2 , y esto es aún más evidente cuando se utiliza luz blanca en vez de luz UV. Sin embargo, en ambas iluminaciones se observa que los substratos con los puntos de óxido de bismuto tienen un mejor desempeño, en la decoloración del IC, que las películas híbridas y las películas de TiO_2 . Lo anterior podría significar que de nada sirvió sintetizar las películas de $\text{TiO}_2 + \text{Bi}_2\text{O}_3$ pero la principal ventaja de estas películas híbridas sobre las de Bi_2O_3 es que estas últimas no son capaces de mineralizar el IC.

Por lo que se refiere a las constantes aparentes de velocidad de reacción de las películas de puntos de Bi_2O_3 , TiO_2 y $\text{TiO}_2 + \text{Bi}_2\text{O}_3$, fueron obtenidas tanto para iluminación UV como visible; cabe mencionar que al igual que en las películas híbridas de $\text{ZnO} + \text{Bi}_2\text{O}_3$ se observó un comportamiento distinto en el mecanismo de degradación de IC, dependiendo de la longitud de onda utilizada en la reacción fotocatalítica. Fue por ello que para la iluminación UV las constantes aparentes de velocidad de reacción se calcularon como una reacción de pseudo primer orden (siguiendo el modelo de Langmuir Hinshelwood), mientras que cuando se empleó luz blanca se calcularon como de orden cero. Los valores numéricos de estas constantes se presentan en la Tabla 5.16.

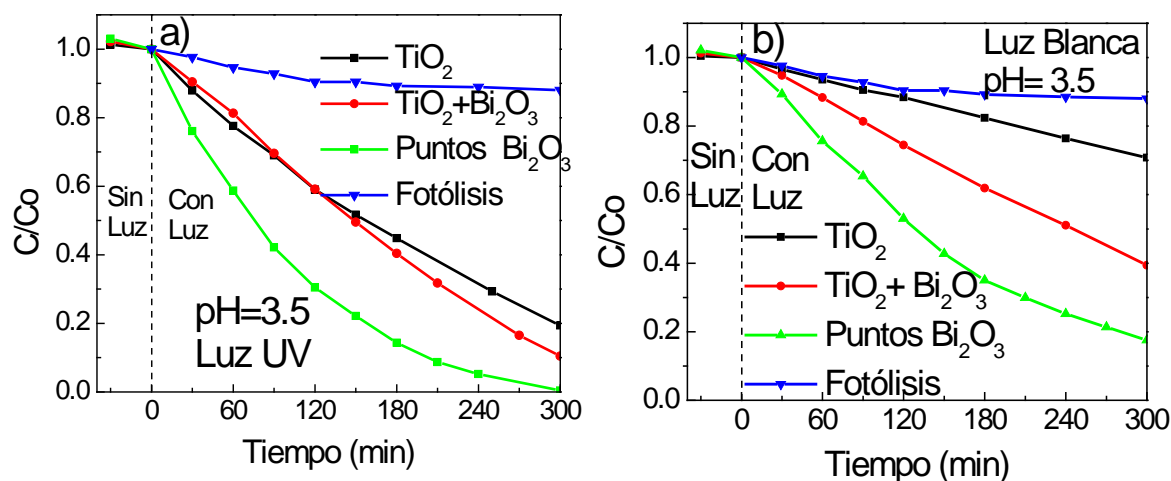


Figura 5.55 a) Decoloración del IC usando diferentes iluminaciones para las películas de $TiO_2+Bi_2O_3$ a) Luz UV b) Luz Blanca.

Tabla 5.16. Constantes de velocidad de reacción para las películas de puntos de Bi_2O_3 , TiO_2 y $TiO_2+Bi_2O_3$.

Muestra	K_{app} (min^{-1}) luz UV	R^2	K_0 ($mol\ dm^{-3}\ min^{-1}$) luz Blanca	R^2
Puntos de Bi_2O_3	0.01	0.99	9.1×10^{-4}	0.99
TiO_2	0.004	0.99	2.4×10^{-4}	0.99
$TiO_2-Bi_2O_3$	0.005	0.99	4.8×10^{-4}	0.99

Ahora centrándonos en lo referente a la mineralización del IC por parte de estas películas, resultó que activando las muestras con luz UV se obtuvo el doble de mineralización (30%) con las películas híbridas $TiO_2+Bi_2O_3$ respecto a las películas de TiO_2 (14%). La tendencia fue la misma cuando se utilizó luz blanca para activar las películas, obteniendo un 11 % de mineralización con las películas híbridas y un insignificante 1 % con las películas de Titania. Lo anterior puede apreciarse en la Figura 5.56.

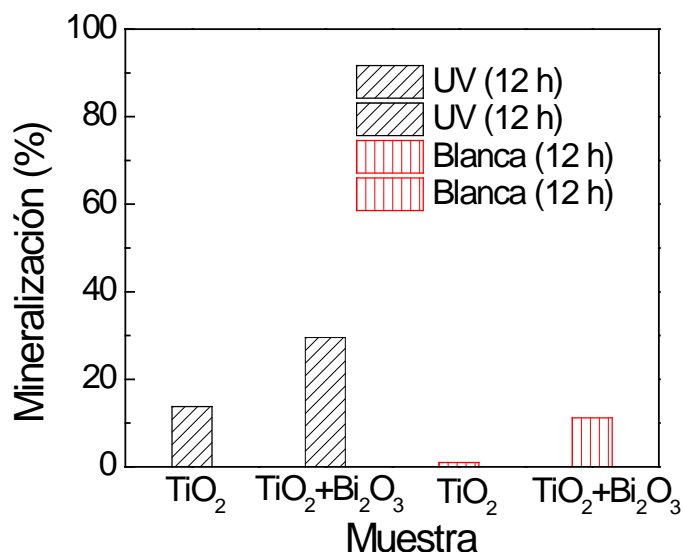


Figura 5.56 Mineralización del IC alcanzada con las películas de TiO₂ y TiO₂+Bi₂O₃, irradiadas con luz UV y luz blanca.

Como se ha venido haciendo con los otros materiales, se realizó la determinación de radicales hidroxilo para las películas híbridas de TiO₂+Bi₂O₃ y las películas de Titania. Los espectros de fotoluminiscencia obtenidos usando luz UV y luz blanca en las reacciones fotocatalíticas son presentados en la Figura 5.57. De esta figura se puede decir que aparentemente la tasa de producción de los radicales $\cdot\text{OH}$ es mayor cuando se usa luz UV en la reacción que cuando se emplea luz blanca; sin embargo aunque la emisión de fotoluminiscencia (454 nm) por parte de las películas de TiO₂ es ligeramente mayor que la de las películas de TiO₂+Bi₂O₃, en ambos casos, siempre se obtiene un porcentaje de mineralización de IC mayor con las películas híbridas; lo cual sugiere que el efecto sinérgico entre el TiO₂ y el Bi₂O₃ es determinante en la descomposición de la molécula de IC.

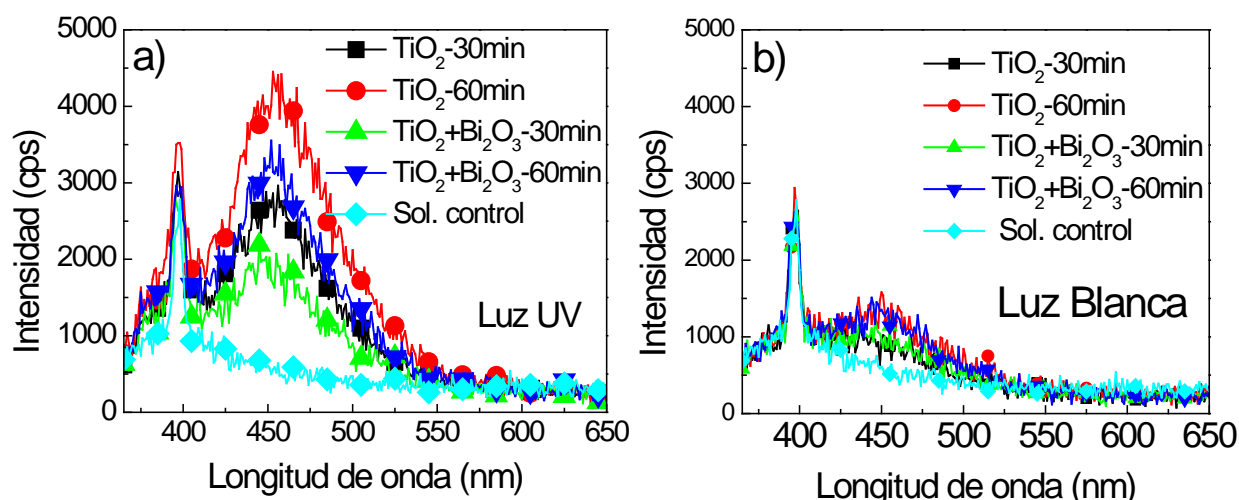


Figura 5.57 Identificación de radicales hidroxilo $\cdot\text{OH}$ de las películas de TiO_2 y $\text{TiO}_2+\text{Bi}_2\text{O}_3$, irradiadas con a) luz UV y b) luz blanca.

5.6.3. Películas de $\text{WO}_3 + \text{Bi}_2\text{O}_3$

5.6.3.1 Caracterización estructural

El tercer material semiconductor que se usó para sintetizar un material híbrido con el Bi_2O_3 fue el WO_3 , el cual es un semiconductor con las bandas de conducción y valencia apropiadas para realizar una heterounión idónea con el óxido de bismuto. La película de óxido de tungsteno fue sintetizada por rocío pirolítico, usando una solución de metatungstato de amonio como sal precursora a una temperatura de 500°C , mientras que los puntos de óxido de bismuto fueron sintetizados usando la técnica de magnetron sputtering.

En la Figura 5.58 a) se muestra un esquema del material híbrido entre el WO_3 y los puntos de óxido de bismuto. En esta misma imagen en b) se presenta el patrón de difracción de rayos x correspondiente a las películas de WO_3 ; resultando que la película tiene una combinación de fases cristalinas una ortorrómbica (67%) y una hexagonal (33%), mientras que en c) se muestra una imagen SEM con la morfología cavernosa de las películas de WO_3 . La estructura y morfología de los puntos de óxido de bismuto son las mismas que se presentaron en la sección 5.6.1.1.

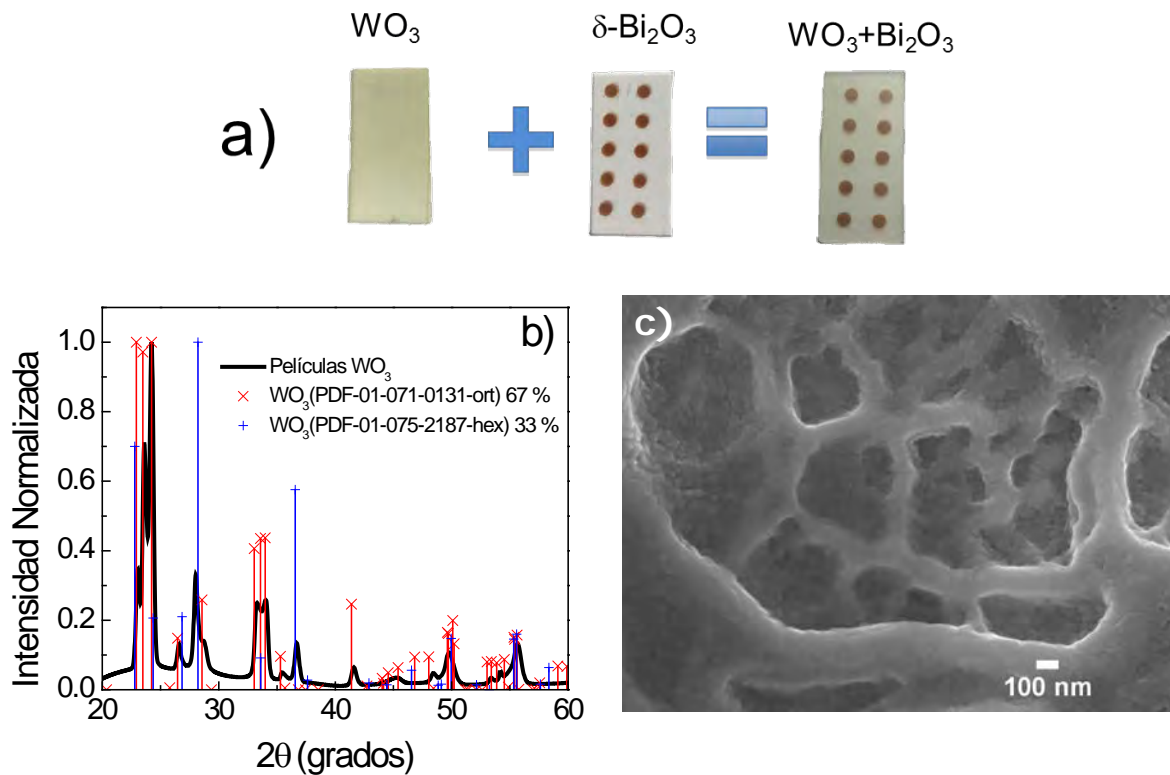


Figura 5.58 a) Esquema del diseño del material híbrido entre WO_3 y Bi_2O_3 b) Patrón de difracción de rayos X de las muestras WO_3 , c) imagen SEM que muestra la morfología cavernosa de las películas WO_3 .

5.6.3.2 Propiedades Ópticas

En la Figura 5.59 se muestran los espectros de transmitancia de las películas de WO_3 y de la película híbrida de $WO_3+Bi_2O_3$. Mientras que en la Tabla 5.17 se presenta el valor de la brecha prohibida para las películas de WO_3 .

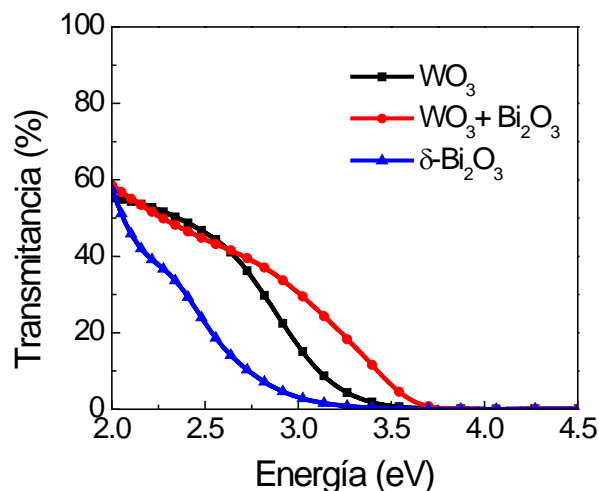


Figura 5.59 Espectro de transmittancia de las películas de WO_3 y $WO_3+Bi_2O_3$.

Tabla 5.17. Brechas prohibidas de las películas de WO_3 .

Muestra	Brecha óptica, Indirecta (eV)	Brecha óptica, directa (eV)	Espesor (nm)
WO_3	2.4	3.25	550
$\delta-Bi_2O_3$	1.75	2.6	404

5.6.3.3 Evaluación Fotocatalítica

Lo primero era evaluar el efecto del pH, en la decoloración del IC, utilizando las películas de WO_3 y de esta manera encontrar las condiciones de pH más favorables para decolorar al IC usando las películas híbridas $WO_3+Bi_2O_3$. En la Figura 5.60 se muestra que las condiciones de pH más favorables, para las películas de WO_3 , son un ambiente ácido; además en b) se aprecia el valor del pzc para estas mismas películas el cual es congruente con el mejor desempeño para decolorar el IC en un ambiente ácido.

Una vez determinadas las mejores condiciones de pH para evaluar la actividad fotocatalítica de las películas híbridas $WO_3+Bi_2O_3$ se realizaron los experimentos correspondientes usando diferentes tipos de iluminación (luz UV y blanca). Los resultados obtenidos de esta evaluación pueden observarse en la Figura 5.61. De esta figura se

concluye que usando luz UV para activar las películas híbridas $WO_3+Bi_2O_3$ se está lejos de mejorar la actividad fotocatalítica respecto de las películas de óxidos puros. Sin embargo al usar luz blanca se observa una gran mejora en la absorción de la luz visible por parte de las películas híbridas respecto de las películas de WO_3 .

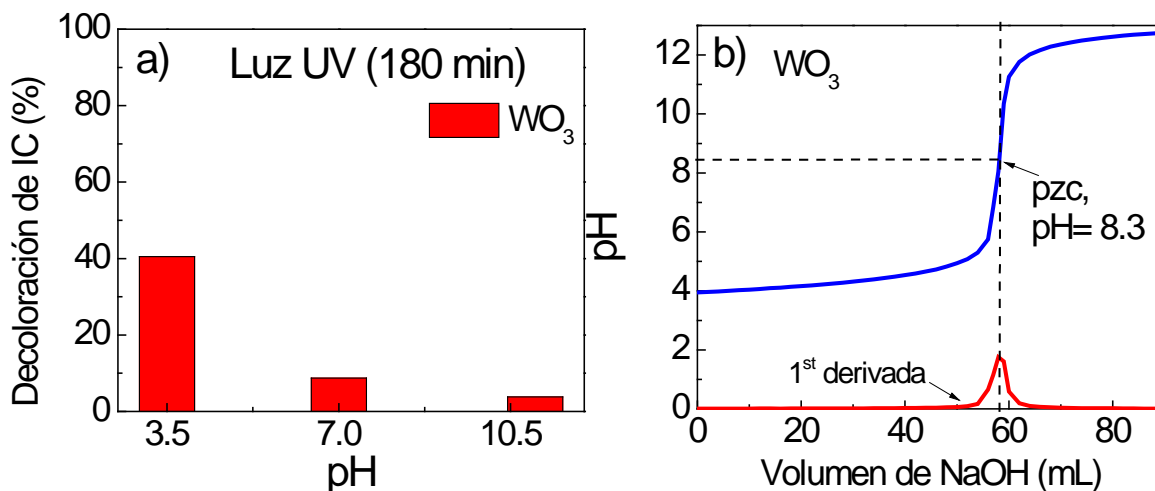


Figura 5.60 a) Desempeño de la decoloración de IC para las películas de WO_3 en función del pH. b) pzc para las películas WO_3 .

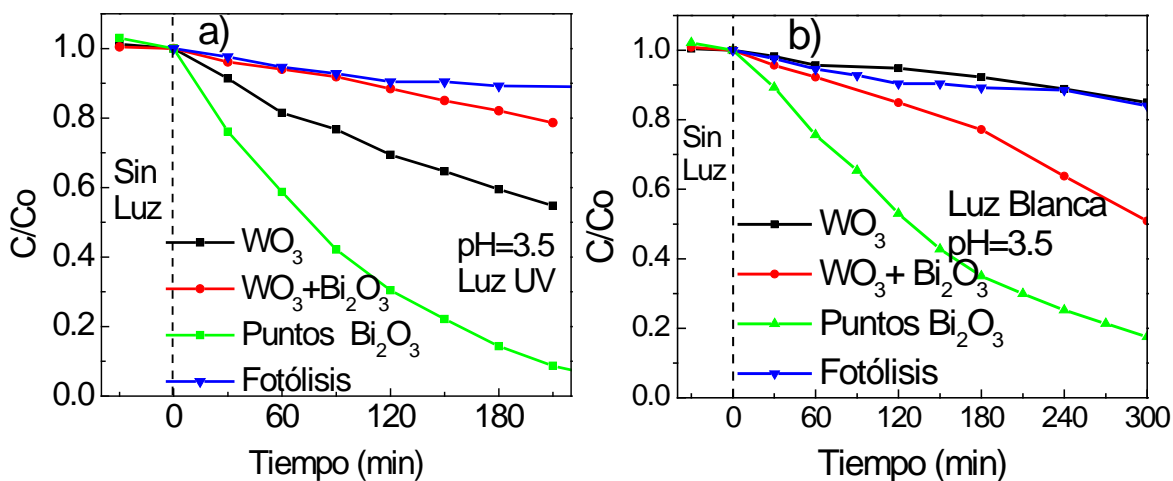


Figura 5.61 a) Decoloración del IC usando diferentes iluminaciones para las películas de WO_3 , puntos de Bi_2O_3 y $WO_3+Bi_2O_3$ a) Luz UV b) Luz Blanca.

Por lo que corresponde a las constantes aparentes de velocidad de reacción estas fueron calculadas como si fueran de orden cero tanto para luz UV como para luz blanca ya que como se puede observar en la

Figura 4.54, en ambos casos, la cinética de reacción se representa mediante una línea recta. Los valores numéricos de las constantes de velocidad de reacción se presentan en la Tabla 5.18.

Tabla 5.18. Constantes de velocidad de reacción para las películas de WO_3 y $WO_3+Bi_2O_3$.

Muestra	K_0 (mol dm ⁻³ min ⁻¹) luz UV	R ²	K_0 (mol dm ⁻³ min ⁻¹) luz Blanca	R ²
WO_3	6.1×10^{-4}	0.99	9.4×10^{-5}	0.99
$WO_3-Bi_2O_3$	2.1×10^{-4}	0.99	2.9×10^{-4}	0.99

Para complementar la evaluación fotocatalítica de estas películas híbridas $WO_3+Bi_2O_3$ se realizaron los análisis de COT para verificar el grado de mineralización alcanzado de la molécula de IC. Los resultados obtenidos indican que la mineralización del IC alcanzada por parte de las películas de WO_3 y $WO_3+Bi_2O_3$ es nula; lo cual se explica principalmente por la poca significativa señal de producción de radicales $\cdot OH$ como puede apreciarse en la Figura 5.62.

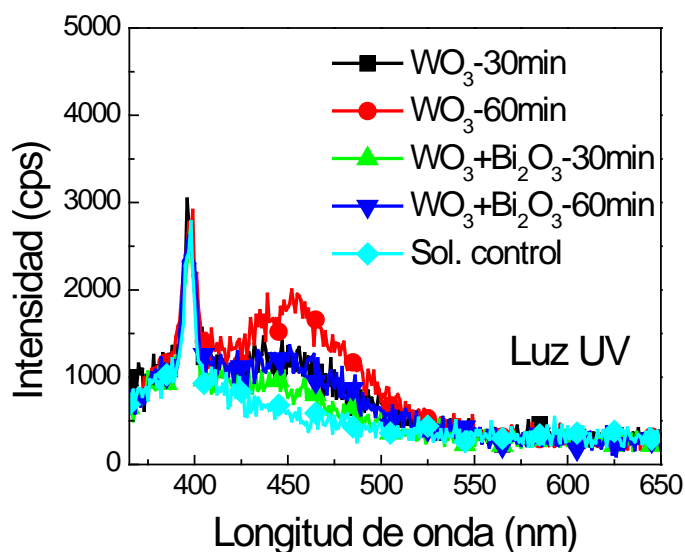


Figura 5.62 Producción de radicales hidroxilo $\cdot OH$ de las películas de WO_3 y $WO_3+Bi_2O_3$, irradiadas con luz UV.

5.6.4. Películas de BiVO_4 + Bi_2O_3

5.6.4.1 Caracterización estructural

Por último un cuarto material semiconductor, el BiVO_4 , se utilizó para sintetizar un material híbrido en conjunto con el Bi_2O_3 , considerando que ambos óxidos semiconductores han probado ser activos con luz en el rango de visible en aplicaciones de fotocatalisis heterogénea. En la Figura 5.63 a) se muestra un esquema del material híbrido entre el BiVO_4 y los puntos de óxido de bismuto. Mientras en b) se presenta el patrón de difracción de rayos x correspondiente a las películas de BiVO_4 ; en donde se ve que la película tiene una fase cristalina monoclinica que coincide con la carta cristalográfica del BiVO_4 PDF 01-075-1876. Por otro lado, en c) se tiene una imagen SEM con la morfología de nanogranos de las películas de BiVO_4 . La estructura y morfología de los puntos de óxido de bismuto son las mismas que se presentaron en la sección 5.6.1.1.

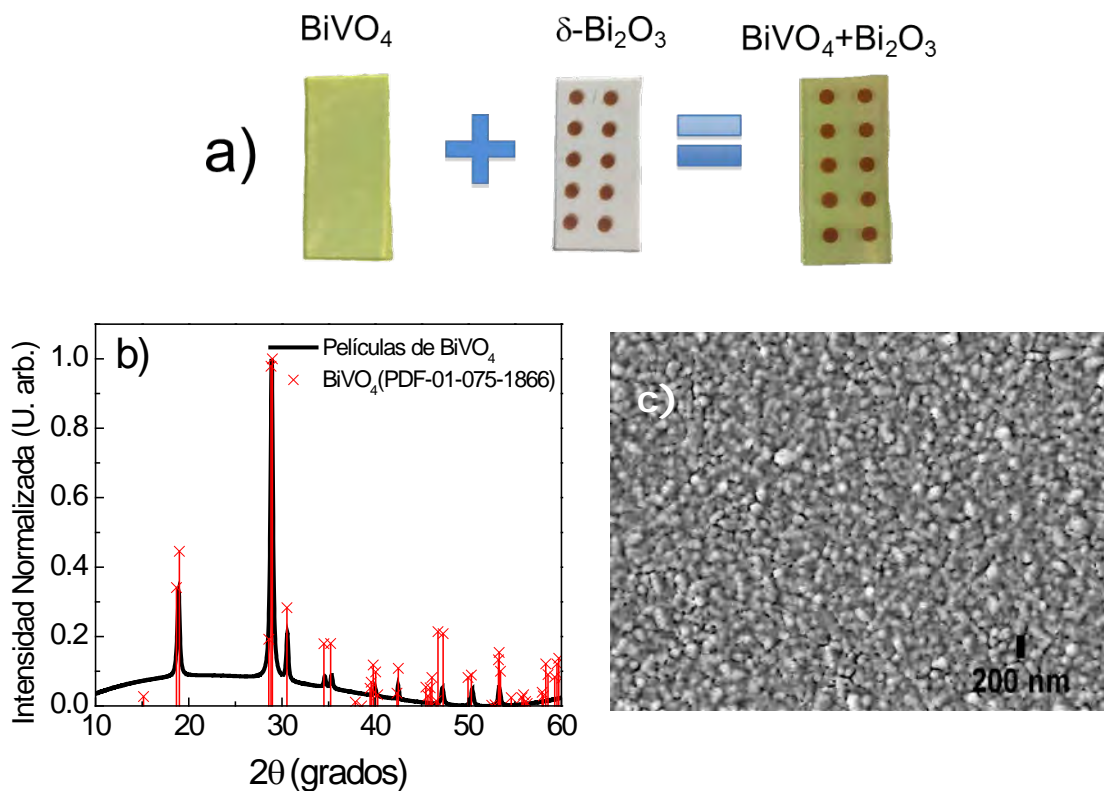


Figura 5.63 a) Esquema del diseño del material híbrido entre BiVO_4 y Bi_2O_3 b) Patrón de difracción de rayos X de las muestras BiVO_4 , c) imagen SEM que muestra la morfología de nanogranos de las películas BiVO_4 .

5.6.4.2 Propiedades Ópticas

En la Figura 5.64 se observan los espectros de transmitancia de las películas de BiVO_4 y de la película híbrida de $\text{BiVO}_4+\text{Bi}_2\text{O}_3$. Por otro lado, en la Tabla 5.19 se presenta el valor de la brecha prohibida para las películas de BiVO_4 .

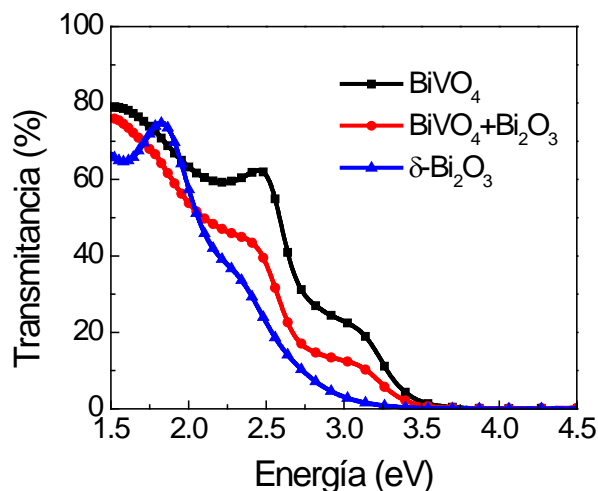


Figura 5.64 Espectro de transmitancia de las películas de BiVO_4 y $\text{BiVO}_4+\text{Bi}_2\text{O}_3$.

Tabla 5.19. Brecha prohibida de las películas de BiVO_4 y Bi_2O_3 .

Muestra	Brecha óptica, Indirecta (eV)	Brecha óptica, directa (eV)	Espesor (nm)
BiVO_4	2.55	3.31	264
$\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$	1.75	2.6	404

5.6.4.3 Evaluación fotocatalítica

Siguiendo el mismo procedimiento que en los materiales anteriores, lo primero fue evaluar el efecto del pH, en la decoloración del IC, utilizando las películas de BiVO_4 y de esta manera encontrar las condiciones de pH más favorables para realizar el experimento fotocatalítico con las películas híbridas $\text{BiVO}_4+\text{Bi}_2\text{O}_3$. En la Figura 5.65 a) se presenta la decoloración del IC por parte de las películas de BiVO_4 para diferentes valores de pH, mientras que en la misma figura en el b) se muestra el valor del pzc para estas mismas películas. Cabe mencionar que el valor del pzc obtenido para las películas de BiVO_4 concuerda con el hecho de que su desempeño en la decoloración del IC sea favorecida en un medio ácido.

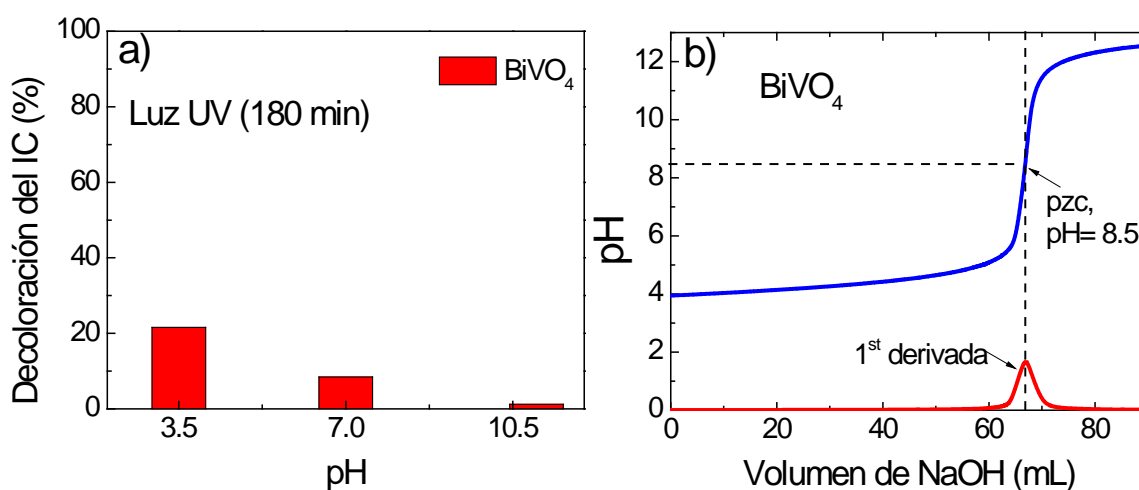


Figura 5.65 a) Desempeño de la decoloración de IC para las películas de BiVO_4 en función del pH. b) pzc para las películas BiVO_4 .

Por otro lado, en la Figura 5.66 se puede apreciar el desempeño que tuvieron, en la decoloración de la solución de IC, las películas de BiVO_4 , de puntos de Bi_2O_3 y las híbridas $\text{BiVO}_4+\text{Bi}_2\text{O}_3$ activadas con diferentes longitudes de onda. En esta figura se muestra que tanto en luz blanca como en luz UV se mejora considerablemente la decoloración de la solución del IC con las películas híbridas $\text{BiVO}_4+\text{Bi}_2\text{O}_3$ respecto a las películas de BiVO_4 .

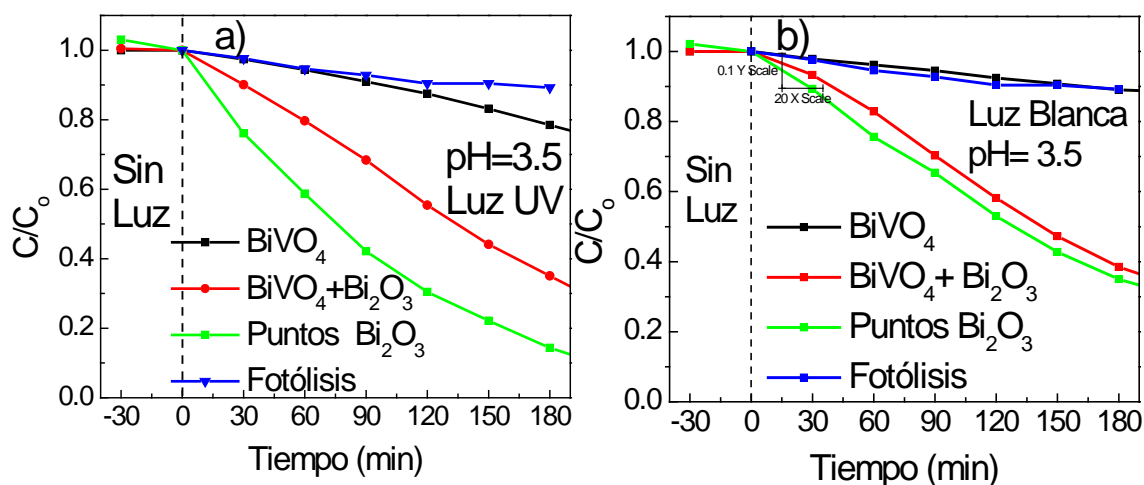


Figura 5.66 a) Decoloración del IC usando diferentes iluminaciones para las películas de BiVO_4 , puntos de Bi_2O_3 y $\text{BiVO}_4+\text{Bi}_2\text{O}_3$ a) Luz UV b) Luz Blanca.

Las constantes aparentes de velocidad de reacción; estas fueron calculadas como si fueran de orden cero tanto para luz UV como para luz blanca ya que como se puede apreciar en la Figura 5.66, en ambos casos, el mecanismo sigue prácticamente una línea recta. Los valores numéricos de las constantes de velocidad de reacción se presentan en la Tabla 5.20.

Tabla 5.20. Constantes de velocidad de reacción para las películas de BiVO_4 y $\text{BiVO}_4+\text{Bi}_2\text{O}_3$.

Muestra	K_0 (mol dm ⁻³ min ⁻¹) luz UV	R ²	K_0 (mol dm ⁻³ min ⁻¹) luz Blanca	R ²
BiVO_4	2.4×10^{-4}	0.99	1.4×10^{-5}	0.99
$\text{BiVO}_4\text{-Bi}_2\text{O}_3$	8.5×10^{-4}	0.99	8.5×10^{-4}	0.99

A pesar de que con la películas híbridas $\text{BiVO}_4+\text{Bi}_2\text{O}_3$ se obtiene una mejora considerable, en la decoloración de la solución de IC, respecto a las películas de BiVO_4 la mineralización del IC no fue alcanzada con ninguna de las películas. Lo anterior puede ser explicado por la pobre o nula producción de radicales $\cdot\text{OH}$ por parte de estas películas lo cual es corroborado por la débil emisión de fotoluminiscencia alrededor de 454 nm de la solución de cumarina utilizada con estas películas, esto puede apreciarse en la Figura 5.67.

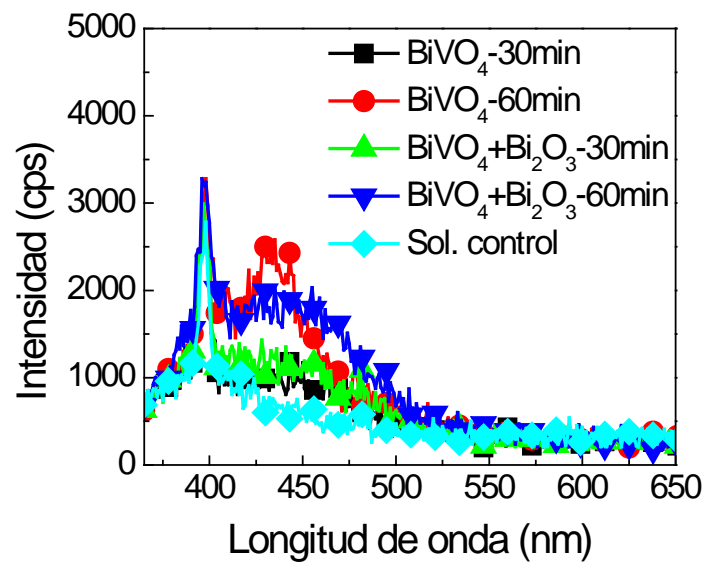


Figura 5.67 Identificación de radicales hidroxilo $\cdot\text{OH}$ de las películas de BiVO_4 y $\text{BiVO}_4 + \text{Bi}_2\text{O}_3$, irradiadas con luz UV.

CAPÍTULO 6. DISCUSIÓN DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES

6.1. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Del empleo de fases cristalinas diferentes (α - Bi_2O_3 y β - Bi_2O_3) a la fase delta del óxido de bismuto como estrategia para alcanzar la mineralización y no solo la decoloración del IC, los resultados obtenidos fueron por un lado que la fase alfa y beta no fueron tan eficientes como la fase delta. Esto es debido en parte a la alta probabilidad de recombinación de portadores de carga que presentan estas dos fases en comparación con la fase delta, lo cual es evidente al observar sus espectros de fotoluminiscencia. Y por otro lado que la adsorción del colorante en la superficie de las películas de las fases alfa y beta era un factor crítico en la decoloración de la solución del IC, esto debido principalmente a la morfología porosa de ambas fases cristalinas. Si bien es cierto que los análisis de COT señalan que con ambas fases cristalinas se alcanza cierto porcentaje de mineralización, la disminución de carbono orgánico total se debe a la adsorción del colorante en la película, más no a una descomposición de la molécula de IC. El cambio de color de las películas es una señal clara de esto, además por si esto fuera poco la nula producción de los radicales $\cdot\text{OH}$ por parte de estas películas lo corrobora.

Una segunda alternativa para modificar la actividad fotocatalítica de las películas de δ - Bi_2O_3 , fue intentar el dopado de las mismas con nitrógeno, tantalio y tungsteno. Los resultados obtenidos a partir del análisis de los espectros de XPS indicaron que no fue posible incorporar el nitrógeno dentro de la estructura de óxido de bismuto, es más al utilizar flujos muy grandes de nitrógeno en la síntesis (20 sccm), la capacidad para decolorar la solución de IC por parte de las películas de δ - Bi_2O_3 decae considerablemente. Lo anterior, podría explicarse considerando que el nitrógeno no logró incorporarse en la red cristalina del óxido de bismuto pero sí en la superficie de las películas delgadas modificando la interacción del material fotocatalizador con la solución de IC. Algo que fue evidente es que a grandes flujos de nitrógeno se modificaba una propiedad por de más importante en fotocatálisis como lo es la morfología obteniendo una superficie cada vez más lisa, lo cual podría explicar el decremento en la actividad fotocatalítica a medida que se aumenta el flujo de nitrógeno.

Por lo que corresponde al dopado con Ta y W se tiene que en ambos casos se logró la incorporación de estos elementos químicos en la

estructura del óxido de bismuto conservando la fase delta. Sin embargo, ni con la incorporación del Ta o del W se logró obtener una actividad fotocatalítica más eficiente que la que presenta las películas δ - Bi_2O_3 ; este hecho se relaciona obviamente al modo de estos elementos químicos, en la estructura del óxido de bismuto. Como es bien sabido [217-219] la fase delta del óxido de bismuto es una estructura tipo fluorita defectuosa lo cual quiere decir que presenta vacancias de oxígeno. No obstante, hasta la fecha no se sabe a ciencia cierta el arreglo exacto de estas vacancias en la estructura en el material en bulk, mucho menos en forma de película delgada. Por lo anterior, puede ser que los átomos de Ta^{5+} y W^{6+} al sustituir al átomo de Bi^{3+} cambien el arreglo de las vacancias de oxígeno presentes en la estructura provocando la generación de centros de recombinación de portadores de carga disminuyendo la eficiencia fotocatalítica del material. Esta teoría es respaldada por los espectros de fotoluminiscencia de estas muestras y a que la intensidad de las emisiones en estos espectros es mayor para las películas dopadas de óxido de bismuto respecto a las no dopadas. Otra cosa importante es que en las películas dopadas, usando Ta y W, se logró incrementar el valor de la brecha prohibida con respecto a las no dopadas, esto sugiere que también se cambiaron las posiciones de sus bandas de valencia y conducción. Sin embargo, no lo suficiente para la producción de radicales $\cdot\text{OH}$, lo cual se corroboró con la determinación de estos radicales para estas muestras, resultando que no son capaces de producir este tipo de radicales por lo que no sorprendieron los resultados obtenidos de COT al no obtener mineralización del IC.

Como se mencionó en este trabajo de investigación los óxidos ternarios han sido reportados como materiales alternativos para aplicaciones en fotocatalisis, es por ello que como una tercera alternativa en el mejoramiento de la actividad fotocatalítica del óxido de bismuto se decidió probar con compuestos ternarios de bismuto. En principio, se pensaba que al formar el compuesto ternario de bismuto se obtendría un material con propiedades adecuadas no solo para obtener un mejor desempeño fotocatalítico respecto a las películas de óxido de bismuto fase delta, sino para alcanzar la mineralización del IC. Sin embargo, lo que resultó fue que de los tres diferentes compuestos de bismuto sintetizados (Bi_2WO_6 , Bi_2CuO_4 , $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$) únicamente el niobato fue el que presentó una buena actividad fotocatalítica, para decolorar la solución de IC, pero no mejor en comparación con las películas de δ - Bi_2O_3 . El hecho de que las películas de Bi_2WO_6 tengan un pobre desempeño en la decoloración de la solución de IC se explica por la alta tasa de recombinación de los pares electrón-hueco como consecuencia de la presencia de múltiples defectos en la estructura cristalina y/o

centros de recombinación que pueden deberse a la presencia de formas subestequiométricas de bismuto (Bi_2O_2) en la estructura, tal y como lo indican los espectros de XPS. Por otro lado, el nulo desempeño en la decoloración de la solución de IC por parte de las películas de Bi_2CuO_4 no tiene una explicación, en base a la probabilidad de recombinación de los portadores de carga, ya que según sus espectros de fotoluminiscencia no existe evidencia alguna de una tasa alta de recombinación de los portadores de carga; sin embargo, existe una explicación relacionada con el hecho de que al contar con una brecha prohibida pequeña (~ 1.5 eV) las posiciones de sus bandas de valencia y conducción del material no se encuentran en un potencial adecuado ni para producir radicales superóxido ($\text{O}_2^{\bullet-}$) ni para producir radicales hidroxilo ($\bullet\text{OH}$), como lo corroboran las gráficas de Mott Schottky de la Figura 5.40 por lo que no hay forma de degradar la molécula de IC. Después de analizar los resultados de fotodecoloración, para los compuestos ternarios de bismuto, al único que valía la pena realizar pruebas de COT para comprobar si se alcanzaba la mineralización de la molécula de IC era al niobato ($\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$); el resultado fue que no mineralizaba al IC. De acuerdo al experimento de la determinación de radicales $\bullet\text{OH}$ el niobato no producía estos radicales aunque las posiciones de sus bandas de conducción y valencia eran adecuadas respecto a los potenciales para producir tanto radicales superóxido como hidroxilo. Estos resultados contradictorios podrían explicarse debido principalmente a una alta tasa de recombinación de portadores de carga como consecuencia, al igual que en el tungstato de bismuto, a la presencia de formas subestequiométricas del bismuto en la estructura cristalina del niobato, tal y como lo muestran sus espectros de XPS.

Desde que Li y colaboradores [178, 179] descubrieron que las heterouniones entre dos óxidos semiconductores llevan a una alta eficiencia de la separación de sus portadores, ha habido un gran número de trabajos relacionados con el tema. Así que considerando esto se optó por sintetizar materiales híbridos, es decir heterouniones entre dos óxidos semiconductores. Esto no es nada novedoso, como se mencionó antes, y a ha y bastantes trabajos en donde se ha reportado la producción de diferentes heterouniones entre distintos materiales, sin embargo lo que sí es muy novedoso, en este caso, es la forma de diseño del material híbrido en película delgada nunca antes reportado. Se sabe que para películas delgadas los materiales híbridos en película delgada son de gran utilidad. Sin embargo, para aplicaciones en fotocátalisis un arreglo en multicapas no es adecuado porque el material que queda en la superficie es el único que puede captar los fotones capaces de excitar al semiconductor. Con esto en mente fue que se diseñó la configuración de puntos de un material sobre una capa

continua del otro semiconductor, para así lograr la absorción de fotones por ambos tipos de materiales.

Así que se sintetizaron cuatro diferentes materiales híbridos: $\text{ZnO}+\text{Bi}_2\text{O}_3$, $\text{TiO}_2+\text{Bi}_2\text{O}_3$, $\text{WO}_3+\text{Bi}_2\text{O}_3$ y $\text{BiVO}_4+\text{Bi}_2\text{O}_3$. En este rubro se obtuvieron resultados por demás interesantes, en lo que se refiere a las películas de $\text{ZnO}+\text{Bi}_2\text{O}_3$ se puede decir que la actividad fotocatalítica, bajo irradiación UV, prácticamente fue la misma en comparación con las películas puras de ZnO y en lo que concierne a la mineralización fue ligeramente menor con las películas híbridas que con las películas puras de ZnO . Sin embargo, bajo irradiación del visible, en las películas híbridas $\text{ZnO}+\text{Bi}_2\text{O}_3$ se mejoró considerablemente la absorción de luz blanca con respecto a las películas puras de ZnO ; pero eso no fue lo mejor sino que además se obtuvo el doble de la mineralización de la solución del IC con las películas híbridas bajo luz del visible, lo cual es un señal de la presencia e importancia que tiene el efecto sinérgico entre el ZnO y el Bi_2O_3 . Algo que también vale la pena mencionar es que dependiendo de la longitud de onda utilizada, para activar las películas híbridas, el mecanismo de la degradación del IC será diferente; es por ello que la reacción fotocatalítica es mucho más rápida bajo luz UV que bajo luz blanca. Este hecho se entiende mucho mejor al examinar la figura 5.49 en donde se muestran las diferencias entre los espectros de absorbancia, de la solución de IC en función del tiempo para luz UV y luz blanca. En la región de 190 a 250 nm, bajo luz UV, se observa que todos los picos bajan conforme el tiempo avanza; sin embargo, en la misma región cuando se utiliza luz blanca, conforme el tiempo avanza un pico alrededor de 220 nm empieza a crecer aunque después de unas horas desaparece; simultáneamente un punto isosbético aparece en 250 nm, estos dos fenómenos son indicativos claros de la formación de compuestos secundarios los cuales a su vez sugieren un mecanismo de degradación totalmente diferente al seguido cuando se utiliza luz UV en el experimento fotocatalítico. Con la intención de entender el efecto sinérgico entre los dos materiales así como el mecanismo de degradación del IC se utilizará como apoyo la siguiente Figura (6.1).

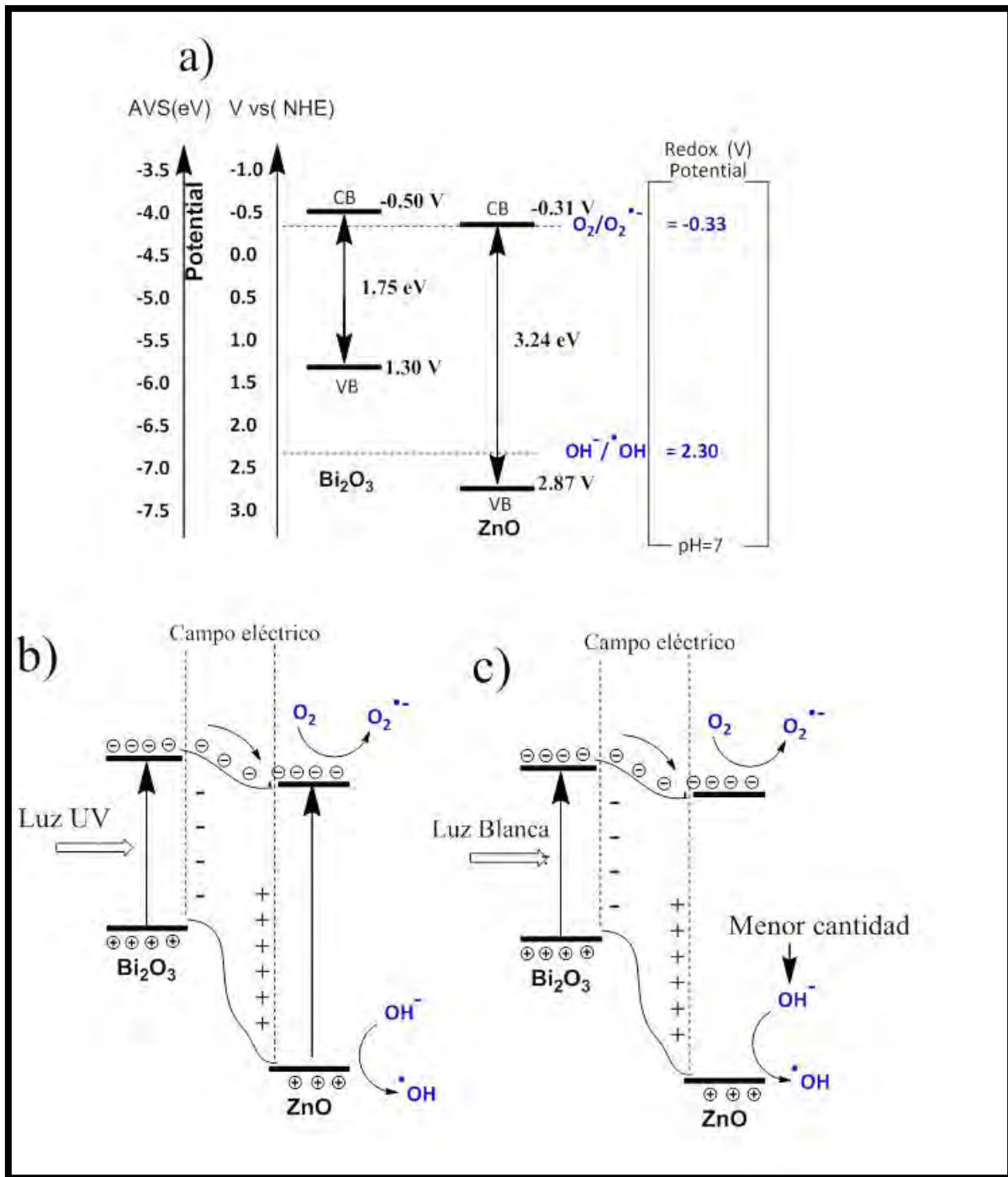


Figura 6.1 a) Posición de las BV y BC para el Bi₂O₃ y el ZnO, b) Mecanismo de fotogeneración de portadores de carga usando luz UV, c) Mecanismo de fotogeneración de portadores de carga usando luz Blanca.

En la Figura 6.1 a) se muestra la posición de las BV y BC tanto para el Bi₂O₃ (calculadas en este trabajo de investigación mediante las gráficas

de Mott Schottky) como para el ZnO (obtenidas de la literatura [220]). Lo que nos indica este diagrama es que de acuerdo a las posiciones de las BV y BC del Bi_2O_3 , es posible que este óxido produzca radicales superóxido pero no radicales hidroxilo. El caso contrario es para el ZnO, puede producir radicales hidroxilo pero no superóxido. Entonces, lo que pasa cuando se ilumina con luz UV en la heterounión, figura 6.1 b), es que como la luz UV es lo suficientemente energética para excitar tanto electrones en el Bi_2O_3 como en el ZnO. Los electrones fotogenerados en el Bi_2O_3 migran hacia la BC del ZnO y con ello se logran 2 cosas muy importantes; la primera es evitar la recombinación de portadores de carga en el Bi_2O_3 y la segunda es la producción de radicales superóxido. Simultáneamente, se están generando pares electrón-hueco en el ZnO obteniendo de esta manera la producción de radicales hidroxilo. Al tener la presencia de estos dos radicales la descomposición del IC es mucho más rápida y eficiente como lo muestran los resultados.

Ahora considerando el caso cuando se utiliza luz blanca en el experimento, Figura 6.1 c), se tiene que con los fotones provenientes de la luz blanca, que se está utilizando en este estudio, es muy fácil fotogenerar pares electrón-hueco en el Bi_2O_3 pero no así en el ZnO. Es por ello que los fotoelectrones generados en el Bi_2O_3 migran a la BC del ZnO mejorando de esta forma la separación de portadores de carga y produciendo radicales superóxido. Al mismo tiempo se producen pares electrón-hueco en el ZnO pero en mucho menos cantidad que cuando se usa luz UV. Según el espectro de la lámpara blanca usada en este estudio es posible fotogenerar pares electrón-hueco en el ZnO e incluso generar radicales hidroxilo con esta iluminación aunque en menor proporción que cuando se ilumina con luz UV, lo anterior que dó comprobado en la Figura 5.51. Teniendo en cuenta, lo mencionado anteriormente, el mecanismo que se propone para la degradación del IC bajo luz blanca con las películas $\text{ZnO}+\text{Bi}_2\text{O}_3$, es que la descomposición fotocatalítica es iniciada por el exceso de radicales superóxido en el medio, prueba de ello son la formación de los compuestos secundarios, posteriormente estos compuestos secundarios son oxidados por los radicales hidroxilo generados, que aunque son mucho menos que en la reacción bajo luz UV son suficientes para mineralizar la molécula de IC.

El único trabajo similar existente en donde intentan hacer un material híbrido con estos dos óxidos semiconductores en forma de película fue hecho por Li et al. [119]. Aunque ellos utilizan otro colorante (naranja de metilo) la eficiencia fotocatalítica es muy similar a lo que se obtuvo en este trabajo con la diferencia de que ellos utilizan una luz de Xenon con una irradiancia de 300 W/m^2 mientras que la lámpara de luz blanca que se usa en este trabajo es de 33 W/m^2 , adicionalmente ellos no

reportan mineralización de la molécula del colorante para el caso donde ambos materiales son en película.

Hablando en lo referente a las películas híbridas de $\text{TiO}_2+\text{Bi}_2\text{O}_3$, con estas películas también se obtuvo un mejor desempeño en la degradación del IC con respecto a las películas de TiO_2 . Pero eso no fue todo sino que además se logró mejorar substancialmente la absorción de luz visible con el diseño híbrido de $\text{TiO}_2+\text{Bi}_2\text{O}_3$ en comparación a las películas puras de Titania; lo cual siempre ha sido algo deseable cuando se utiliza al dióxido de titanio como fotocatalizador. Adicionalmente, es importante resaltar que en cuanto a la mineralización del IC se refiere, siempre se consiguieron porcentajes mucho más altos con las películas híbridas que con las películas puras de Titania independientemente si se utiliza luz UV o luz visible para su activación, lo anterior, sin importar que la producción de los radicales $\cdot\text{OH}$ es muy baja en luz UV y prácticamente nula en luz blanca, lo cual resalta el papel tan importante que juega la sinergia que existe entre los óxidos semiconductores de las películas compuestas por TiO_2 y Bi_2O_3 . El hecho de que los substratos con puntos de óxido de bismuto hayan sido mejores en la decoloración del IC en comparación con las películas de Titania y las películas híbridas $\text{TiO}_2+\text{Bi}_2\text{O}_3$ tiene su explicación por un lado debido al espesor de las películas de Titania (100 nm), ya que como se explicó en el capítulo 2 en la sección 2.2.12.d el espesor es un parámetro importante en el desempeño fotocatalítico de un material semiconductor, y por otro lado a causa de su morfología que es muy lisa en comparación con las nanohojuelas de las películas de óxido de zinc [128]. La morfología de las películas de Titania también representó un problema con la adherencia de los puntos de óxido de bismuto lo cual se vio reflejado en el desprendimiento de este material conforme se usaba, lo anterior no fue problema en las películas híbridas de $\text{ZnO}+\text{Bi}_2\text{O}_3$. Aun con estos inconvenientes en las películas híbridas de $\text{TiO}_2+\text{Bi}_2\text{O}_3$ los resultados fueron bastante buenos y además nos dieron la pauta para entender que parámetros hay que optimizar en el diseño aquí utilizado para la obtención de materiales híbridos.

Para tratar de explicar cómo influye el efecto sinérgico en la degradación de la molécula de IC con las películas híbridas de $\text{TiO}_2+\text{Bi}_2\text{O}_3$ nos apoyaremos de la Figura 5.57. Esta figura muestra que, bajo luz UV, estas películas son capaces de generar radicales $\cdot\text{OH}$ no de masiados pero en principio existe la presencia de estos radicales. A hora, considerando las posiciones de la BV y BC para Bi_2O_3 (1.33 V y -0.37, respectivamente) y para el TiO_2 (2.96V y -0.29V) [221]; se tiene que el Bi_2O_3 puede producir radicales superóxidos pero no radicales hidroxilo, lo contrario ocurre con el TiO_2 . Entonces cuando se unen el TiO_2 y el

Bi_2O_3 se esperaría un mecanismo similar al caso de las películas de $\text{ZnO}+\text{Bi}_2\text{O}_3$. Los electrones fotoexcitados en el Bi_2O_3 migran a la banda de conducción del TiO_2 mejorando así la separación de los portadores de carga y produciendo radicales superóxido en el medio, mientras que los huecos provenientes de los pares electrón-hueco generados en el TiO_2 se encargan de la producción de los radicales $\cdot\text{OH}$. La presencia de los dos radicales se encarga de la degradación de la molécula de IC; sin embargo, la diferencia en comparación con las películas de $\text{ZnO}+\text{Bi}_2\text{O}_3$ es que su producción de radicales $\cdot\text{OH}$ es 8 veces mayor que la producción de los mismos radicales por las películas de $\text{TiO}_2+\text{Bi}_2\text{O}_3$ y por esa razón la velocidad de reacción es mucho más lenta.

Después, cuando se utiliza luz blanca en los experimentos con estas películas $\text{TiO}_2+\text{Bi}_2\text{O}_3$, vemos que la Figura 5.57 no muestra indicio alguno de la presencia de radicales $\cdot\text{OH}$ que pudieran llevar a cabo la mineralización de la molécula de IC; sin embargo se observa que los resultados arrojados del análisis de COT señalan un porcentaje de mineralización del 11%. Una posible explicación a este hecho, es que si se formaron radicales $\cdot\text{OH}$ pero no a través de los foto-huecos, sino indirectamente, vía reacción con electrones. El mecanismo sugerido es el siguiente: los electrones fotogenerados interactúan con el oxígeno presente en el medio para formar el radical superóxido ($\text{O}_2^{\cdot-}$), a su vez este radical en combinación con iones hidronio forman el radical hidroperoxilo (HO_2^{\cdot}), este proceso está seguido generalmente por la formación de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) y a concentraciones de H_2O_2 lo suficientemente altas es posible la formación de radicales hidroxilo. Entonces, la mineralización del IC alcanzada por las películas $\text{TiO}_2+\text{Bi}_2\text{O}_3$ fue mediante este proceso. Hay que recordar que esta reacción fue llevada a cabo en un medio ácido, y existen reportes en donde se muestra que la reducción de O_2 a H_2O_2 puede ocurrir excepcionalmente en medios ácidos, lo cual apoya el mecanismo de degradación sugerido [222].

Por lo que respecta a trabajos en donde se ha reportado la síntesis de una heterounión entre el TiO_2 y el Bi_2O_3 cabe resaltar un trabajo bastante reciente (2015) [223] y muy completo en donde sintetizaron multicapas de un compuesto de $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$ soportados en polímeros, que además es lo más cercano a un fotocatalizador compuesto soportado entre estos dos materiales. Y aunque no es posible comparar del todo el desempeño de este material con el reportado a qué de bido a que las condiciones experimentales y de diseño del material no son para nada similares, nuestros resultados pudieran parecer bastante modestos. No obstante, hay que señalar que el diseño y la síntesis de esta película de $\text{TiO}_2+\text{Bi}_2\text{O}_3$ es un estudio preliminar que nunca antes ha sido reportado

y que de acuerdo a la análisis de resultados obtenidos puede ser optimizado para mejorar sus propiedades fotocatalíticas.

En cuanto a las películas híbridas de $WO_3+Bi_2O_3$ y $BiVO_4+Bi_2O_3$, los resultados más importantes por mencionar fueron que se logró mejorar la absorción de luz del visible en comparación con las películas puras de WO_3 y $BiVO_4$, respectivamente. Sin embargo, en ningún caso se consiguió la mineralización del IC por lo que solo se puede hablar de una fotodecoloración de la solución acuosa del IC. La eficiencia fotocatalítica resultante de estos materiales puede tener su explicación, en el caso de las películas de $WO_3+Bi_2O_3$, en el hecho de que el óxido de tungsteno presenta polimorfismo y en las películas de WO_3 sintetizadas en este trabajo se está hablando de una combinación de fases (ortorrómbica y hexagonal), como lo muestran los patrones de difracción de rayos X, lo cual no precisamente pueda ser la mejor opción para la aplicación de fotocatalisis. Por otro lado, el que no se haya alcanzado la mineralización del IC con las películas de $BiVO_4+Bi_2O_3$ se atribuye principalmente a la presencia de múltiples defectos en la estructura del $BiVO_4$ lo cual da lugar a una alta tasa de recombinación por parte de los portadores de carga. Además tanto en las películas de $WO_3+Bi_2O_3$ como las de $BiVO_4+Bi_2O_3$ se demostró que la producción de radicales $\cdot OH$ es nula por lo que no sorprende que no se haya alcanzado la mineralización de la molécula del colorante.

En este trabajo de tesis se trató de explorar todas las posibles maneras de modificar las propiedades fisicoquímicas del óxido de bismuto para mejorar su actividad fotocatalítica (otras fases cristalinas, dopado con otros elementos químicos, formación de compuestos ternarios de bismuto y síntesis de materiales híbridos); tal vez lo único que faltó fue probar la decoración del óxido de bismuto con nanopartículas metálicas. Los resultados obtenidos son señalados que ni el óxido de bismuto puro, ni el dopado con Ta o W, ni los compuestos ternarios de bismuto aquí sintetizados (Bi_2WO_6 , Bi_2CuO_4 , $Bi_5Nb_3O_{15}$) logran la mineralización del IC en una solución acuosa; sin embargo, si son bastante eficientes para su degradación parcial que se refleja en una decoloración de la solución del colorante. Es importante mencionar que aunque solo se logra la fotodecoloración de la solución de IC, este hecho podría ser de interés en la industria textil en donde es muy común que dentro del proceso de producción se requiera remover el color a ciertas corrientes de agua para ser reutilizadas.

Por otro lado, una aportación importante de este trabajo de tesis es una novedosa metodología para mejorar la absorción de luz del visible, nunca antes reportada, en semiconductores de brecha prohibida amplia

utilizando como base al óxido de bismuto. Los resultados aquí presentados sobre las películas híbridas de $\text{ZnO}+\text{Bi}_2\text{O}_3$ y $\text{TiO}_2+\text{Bi}_2\text{O}_3$ son bastantes prometedores y abren la posibilidad de optimizar el diseño de la heterounión e incluso aplicarlo con otros materiales para mejorar su actividad fotocatalítica. También sería interesante, una vez optimizado el diseño de la heterounión, evaluar la actividad fotocatalítica de los materiales sintetizados con otras moléculas orgánicas como lo pueden ser: antibióticos, pesticidas o detergentes.

6.2. CONCLUSIONES

Motivados tanto por la amplia gama de características potenciales con que cuenta el bismuto como por el hecho de ser una materia prima de gran abundancia en México, en este trabajo de tesis se estudió la actividad fotocatalítica de diferentes óxidos semiconductores a base de bismuto en forma de película delgada, utilizando como método principal de depósito la pulverización catódica con *magnetron*. A continuación se resume los resultados obtenidos en este trabajo de investigación:

- ✓ Se demostró que usando la técnica de *magnetron sputtering* fue posible obtener películas de óxido de bismuto, realizar el dopado del óxido de bismuto con diferentes elementos químicos, formar diferentes óxidos ternarios de bismuto e incluso sintetizar películas híbridas compuestas por dos óxidos semiconductores diferentes.
- ✓ Se encontró que ni el uso de otras fases cristalinas de óxido de bismuto (α , β), ni el dopado del óxido de bismuto con Ta y W lograron mejorar el desempeño de las películas de $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, para decolorar la solución de 5 ppm de IC. Debido principalmente a la alta tasa de recombinación de los portadores de carga de las películas dopadas con respecto a las no dopadas.
- ✓ De los tres compuestos ternarios obtenidos (Bi_2WO_6 , Bi_2CuO_4 , $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$) el único que presentó respuesta fotocatalítica fue el niobato de bismuto. Sin embargo, el desempeño fotocatalítico de este niobato, para decolorar la solución de IC, no fue tan bueno como el de las películas de $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$; además tampoco logró alcanzar la mineralización del IC debido a la escasa señal de identificación de radicales $\cdot\text{OH}$.
- ✓ Se logró mejorar la absorción de la luz en el visible de óxidos semiconductores de brecha amplia (ZnO , TiO_2) mediante un diseño novedoso de películas híbridas, nunca antes reportado,

haciendo un arreglo híbrido con el óxido de bismuto. Adicionalmente, se consiguieron porcentajes importantes de mineralización del IC con estas películas híbridas, lo cual se atribuye principalmente a un efecto sinérgico entre los óxidos semiconductores que las forman.

Estos resultados en general indican que aunque el Bi_2O_3 tiene la característica de ser activo en la región del visible, no logra la mineralización de moléculas orgánicas debido a la imposibilidad de producir radicales $\cdot\text{OH}$ como consecuencia de la posición de su BV y BC respecto del potencial necesario para la producción de estos radicales. Sin embargo, en este trabajo de tesis se presenta una nueva forma de aprovechar esa característica del Bi_2O_3 mediante la síntesis de materiales híbridos lo cual abre una ventana de opciones para mejorar la absorción de luz visible por parte de óxidos semiconductores de brecha amplia, con una metodología nunca antes utilizada.

REFERENCIAS

- [1] Y.G. Lee, J.W. Park, J.H. Kim, Y.R. Min, J.S. Jurng, J. Kim, T.G. Lee, Comparison of mercury removal efficiency from a simulated exhaust gas by several types of TiO₂ under various light sources, *Chemistry Letters* 33(1) (2004) 36-37.
- [2] J.M. Meichtry, M. Brusa, G. Mailhot, M.A. Grela, M.I. Litter, Heterogeneous photocatalysis of Cr(VI) in the presence of citric acid over TiO₂ particles: Relevance of Cr(V)-citrate complexes, *Appl Catal B-Environ* 71(1-2) (2007) 101-107.
- [3] Y. Zhiyong, M. Bensimon, V. Sarria, I. Stolitchnov, W. Jardim, D. Laub, E. Mielczarski, J. Mielczarski, L. Kiwi-Minsker, J. Kiwi, ZnSO₄-TiO₂ doped catalyst with higher activity in photocatalytic processes, *Appl Catal B-Environ* 76(1-2) (2007) 185-195.
- [4] H.J. Freund, Metal-supported ultrathin oxide film systems as designable catalysts and catalyst supports, *Surface Science* 601(6) (2007) 1438-1442.
- [5] D.R. Acosta, A.I. Martinez, A.A. Lopez, C.R. Magana, Titanium dioxide thin films: the effect of the preparation method in their photocatalytic properties, *J Mol Catal a-Chem* 228(1-2) (2005) 183-188.
- [6] S.D. Sharma, K.K. Saini, C. Kant, C.P. Sharma, S.C. Jain, Photodegradation of dye pollutant under UV light by nano-catalyst doped titania thin films, *Appl Catal B-Environ* 84(1-2) (2008) 233-240.
- [7] J. Henych, V. Stengl, M. Kormunda, A. Mattsson, L. Ouml;sterlund, Role of bismuth in nano-structured doped TiO₂ photocatalyst prepared by environmentally benign soft synthesis, *J Mater Sci* 49(9) (2014) 3560-3571.
- [8] V.L. Chandraboss, L. Natanapatham, B. Karthikeyan, J. Kamalakkannan, S. Prabha, S. Senthilvelan, Effect of bismuth doping on the ZnO nanocomposite material and study of its photocatalytic activity under UV-light, *Mater Res Bull* 48(10) (2013) 3707-3712.
- [9] L. Leontie, M. Caraman, M. Alexe, C. Harnagea, Structural and optical characteristics of bismuth oxide thin films, *Surface Science* 507 (2002) 480-485.
- [10] N. Cornei, N. Tancret, F. Abraham, O. Mentre, New epsilon-Bi₂O₃ metastable polymorph, *Inorg Chem* 45(13) (2006) 4886-4888.
- [11] L. Leontie, M. Caraman, A. Visinoiu, G.I. Rusu, On the optical properties of bismuth oxide thin films prepared by pulsed laser deposition, *Thin Solid Films* 473(2) (2005) 230-235.
- [12] H.T. Fan, S.S. Pan, X.M. Teng, C. Ye, G.H. Li, L.D. Zhang, delta-Bi₂O₃ thin films prepared by reactive sputtering: Fabrication and characterization, *Thin Solid Films* 513(1-2) (2006) 142-147.
- [13] R.L. Thayer, C.A. Randall, S. Trolrier-McKinstry, Medium permittivity bismuth zinc niobate thin film capacitors, *J Appl Phys* 94(3) (2003) 1941-1947.
- [14] N.M. Sammes, G.A. Tompsett, H. Nafe, F. Aldinger, Bismuth based oxide electrolytes - Structure and ionic conductivity, *J Eur Ceram Soc* 19(10) (1999) 1801-1826.
- [15] W. Li, Facile synthesis of monodisperse Bi₂O₃ nanoparticles, *Mater Chem Phys* 99(1) (2006) 174-180.
- [16] Z.L. Xu, I. Tabata, K. Hirogaki, K. Hisada, T. Wang, S. Wang, T. Hori, UV-induced formation of activated Bi₂O₃ nanoflake: an enhanced visible light driven photocatalyst by platinum loading, *Rsc Adv* 2(1) (2012) 103-106.

- [17] H.F. Cheng, B.B. Huang, J.B. Lu, Z.Y. Wang, B. Xu, X.Y. Qin, X.Y. Zhang, Y. Dai, Synergistic effect of crystal and electronic structures on the visible-light-driven photocatalytic performances of Bi₂O₃ polymorphs, *Phys Chem Chem Phys* 12(47) (2010) 15468-15475.
- [18] N.Q. Wu, J. Wang, D. Tafen, H. Wang, J.G. Zheng, J.P. Lewis, X.G. Liu, S.S. Leonard, A. Manivannan, Shape-Enhanced Photocatalytic Activity of Single-Crystalline Anatase TiO₂ (101) Nanobelts, *J Am Chem Soc* 132(19) (2010) 6679-6685.
- [19] S.K. Cushing, J.T. Li, F.K. Meng, T.R. Senty, S. Suri, M.J. Zhi, M. Li, A.D. Bristow, N.Q. Wu, Photocatalytic Activity Enhanced by Plasmonic Resonant Energy Transfer from Metal to Semiconductor, *J Am Chem Soc* 134(36) (2012) 15033-15041.
- [20] D.N. Tafen, J. Wang, N.Q. Wu, J.P. Lewis, Visible light photocatalytic activity in nitrogen-doped TiO₂ nanobelts, *Appl Phys Lett* 94(9) (2009).
- [21] F.K. Meng, Z.L. Hong, J. Arndt, M. Li, M.J. Zhi, F. Yang, N.Q. Wu, Visible light photocatalytic activity of nitrogen-doped La₂Ti₂O₇ nanosheets originating from band gap narrowing, *Nano Res* 5(3) (2012) 213-221.
- [22] W.Y. Choi, A. Termin, M.R. Hoffmann, The Role of Metal-Ion Dopants in Quantum-Sized TiO₂ - Correlation between Photoreactivity and Charge-Carrier Recombination Dynamics, *Journal of Physical Chemistry* 98(51) (1994) 13669-13679.
- [23] D. Dvoranova, V. Brezova, M. Mazur, M.A. Malati, Investigations of metal-doped titanium dioxide photocatalysts, *Appl Catal B-Environ* 37(2) (2002) 91-105.
- [24] C.W. Dunnill, I.P. Parkin, Nitrogen-doped TiO₂ thin films: photocatalytic applications for healthcare environments, *Dalton T* 40(8) (2011) 1635-1640.
- [25] S.A. Ansari, M.M. Khan, M.O. Ansari, M.H. Cho, Nitrogen-doped titanium dioxide (N-doped TiO₂) for visible light photocatalysis, *New J Chem* 40(4) (2016) 3000-3009.
- [26] P. Zeman, S. Takabayashi, Effect of total and oxygen partial pressures on structure of photocatalytic TiO₂ films sputtered on unheated substrate, *Surface & Coatings Technology* 153(1) (2002) 93-99.
- [27] H. Lin, A.K. Rumaiz, M. Schulz, D. Wang, R. Rock, C.P. Huang, S.I. Shah, Photocatalytic activity of pulsed laser deposited TiO₂ thin films, *Materials Science and Engineering B-Advanced Functional Solid-State Materials* 151(2) (2008) 133-139.
- [28] L. Castaneda, J.C. Alonso, A. Ortiz, E. Andrade, J.M. Saniger, J.G. Banuelos, Spray pyrolysis deposition and characterization of titanium oxide thin films, *Mater Chem Phys* 77(3) (2003) 938-944.
- [29] C. Velasquez, M.L. Ojeda, A. Campero, J.J. Sanchez-Mondragon, J.M. Esparza, F. Rojas, Inception and Evolution of Nitrogen Sorption Hysteresis Loops by Thermally-induced Nanopore Drilling in TiO₂ Xerogel Microspheres: UV Photoreduction of Methyl Orange, *Adsorption Science & Technology* 27(3) (2009) 297-317.
- [30] M.N. Rashed, A.A. El-Amin, Photocatalytic degradation of methyl orange in aqueous TiO₂ under different solar irradiation sources, *International Journal of Physical Sciences* 2(3) (2007) 73-81.
- [31] J.W. Tang, Z.G. Zou, J.H. Ye, Efficient photocatalytic decomposition of organic contaminants over CaBi₂O₄ under visible-light irradiation, *Angew Chem Int Edit* 43(34) (2004) 4463-4466.
- [32] A. Kudo, K. Omori, H. Kato, A novel aqueous process for preparation of crystal form-controlled and highly crystalline BiVO₄ powder from layered vanadates at room

- temperature and its photocatalytic and photophysical properties, *J Am Chem Soc* 121(49) (1999) 11459-11467.
- [33] Y.F. Qiu, D.F. Liu, J.H. Yang, S.H. Yang, Controlled synthesis of bismuth oxide nanowires by an oxidative metal vapor transport deposition technique, *Adv Mater* 18(19) (2006) 2604-+.
- [34] L. Zhou, W.Z. Wang, H.L. Xu, S.M. Sun, M. Shang, Bi₂O₃ Hierarchical Nanostructures: Controllable Synthesis, Growth Mechanism, and their Application in Photocatalysis, *Chem-Eur J* 15(7) (2009) 1776-1782.
- [35] J.C. Medina, M. Bizarro, P. Silva-Bermudez, M. Giorcelli, A. Tagliaferro, S.E. Rodil, Photocatalytic discoloration of methyl orange dye by delta-Bi₂O₃ thin films, *Thin Solid Films* 612 (2016) 72-81.
- [36] Q.J. Xiang, J.G. Yu, P.K. Wong, Quantitative characterization of hydroxyl radicals produced by various photocatalysts, *J Colloid Interf Sci* 357(1) (2011) 163-167.
- [37] H.Y. Wang, Y.C. Yang, L. Le, Y. Liu, J.H. Wei, R. Xiong, J. Shi, Photocatalytic Properties of alpha-Bi₂O₃ Nanoneedle Array Synthesized by Hydrothermal Method, *Solid State Phenomen* 181-182 (2012) 332-335.
- [38] B. Sirota, J. Reyes-Cuellar, P. Kohli, L. Wang, M.E. McCarroll, S.M. Aouadi, Bismuth oxide photocatalytic nanostructures produced by magnetron sputtering deposition, *Thin Solid Films* 520(19) (2012) 6118-6123.
- [39] S. Iyyapushpam, S.T. Nishanthi, D.P. Padiyan, Photocatalytic degradation of methyl orange using alpha-Bi₂O₃ prepared without surfactant, *J Alloy Compd* 563 (2013) 104-107.
- [40] X.J. Liu, L.K. Pan, J.L. Li, K. Yu, Z. Sun, Visible Light-Induced Photocatalytic Activity of Bi₂O₃ Prepared via Microwave-Assisted Method, *J Nanosci Nanotechno* 13(7) (2013) 5044-5047.
- [41] M. Schlesinger, M. Weber, S. Schulze, M. Hietschold, M. Mehring, Metastable beta-Bi₂O₃ Nanoparticles with Potential for Photocatalytic Water Purification Using Visible Light Irradiation, *Chemistryopen* 2(4) (2013) 146-155.
- [42] Y.C. Wu, Y.C. Chaing, C.Y. Huang, S.F. Wang, H.Y. Yang, Morphology-controllable Bi₂O₃ crystals through an aqueous precipitation method and their photocatalytic performance, *Dyes Pigments* 98(1) (2013) 25-30.
- [43] L.Z. Li, B. Yan, CeO₂-Bi₂O₃ nanocomposite: Two step synthesis, microstructure and photocatalytic activity, *J Non-Cryst Solids* 355(13) (2009) 776-779.
- [44] A. Charanpahari, S.S. Umare, R. Sasikala, Enhanced photodegradation of dyes on Bi₂O₃ microflakes: Effect of GeO₂ addition on photocatalytic activity, *Separation and Purification Technology* 133 (2014) 438-442.
- [45] P. Malathy, K. Vignesh, M. Rajarajan, A. Suganthi, Enhanced photocatalytic performance of transition metal doped Bi₂O₃ nanoparticles under visible light irradiation, *Ceram Int* 40(1) (2014) 101-107.
- [46] R. Nabulsi, M.A. Al-Abbadi, Review of the impact of water quality on reliable laboratory testing and correlation with purification techniques, *Lab Med* 45(4) (2014) e159-65.
- [47] D.A. Birkholz, S.M. Stilson, H.S. Elliott, Analysis of Emerging Contaminants in Drinking Water – A Review, *Comprehensive Water Quality and Purification* 2 (2014) 212-229.

- [48] Y.L. Pan, S.Z. Deng, L. Polavarapu, N.Y. Gao, P.Y. Yuan, C.H. Sow, Q.H. Xu, Plasmon-Enhanced Photocatalytic Properties of Cu₂O Nanowire-Au Nanoparticle Assemblies, *Langmuir* 28(33) (2012) 12304-12310.
- [49] A. Di Paola, E. Garcia-Lopez, G. Marci, L. Palmisano, A survey of photocatalytic materials for environmental remediation, *J Hazard Mater* 211 (2012) 3-29.
- [50] A. Harriman, J.M. Thomas, W.Z. Zhou, D.A. Jefferson, A New Family of Photocatalysts Based on Bi₂O₃, *J Solid State Chem* 72(1) (1988) 126-130.
- [51] F. Amano, K. Nogami, B. Ohtani, Enhanced photocatalytic activity of bismuth-tungsten mixed oxides for oxidative decomposition of acetaldehyde under visible light irradiation, *Catal Commun* 20 (2012) 12-16.
- [52] C.M. Li, G. Chen, J.X. Sun, J.C. Rao, Z.H. Han, Y.D. Hu, W.N. Xing, C.M. Zhang, Doping effect of phosphate in Bi₂WO₆ and universal improved photocatalytic activity for removing various pollutants in water, *Appl Catal B-Environ* 188 (2016) 39-47.
- [53] M.H. Perez, G. Penuela, M.I. Maldonado, O. Malato, P. Fernandez-Ibanez, I. Oller, W. Gernjak, S. Malato, Degradation of pesticides in water using solar advanced oxidation processes, *Appl Catal B-Environ* 64(3-4) (2006) 272-281.
- [54] M. Petala, V. Tsiridis, P. Samaras, A. Zouboulis, G.P. Sakellariopoulos, Wastewater reclamation by advanced treatment of secondary effluents, *Desalination* 195(1-3) (2006) 109-118.
- [55] K. Hashimoto, H. Irie, A. Fujishima, TiO₂ photocatalysis: A historical overview and future prospects, *Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Brief Communications & Review Papers* 44(12) (2005) 8269-8285.
- [56] T.N.R. Akira Fujishima, Donald A. Tryk, Titanium dioxide photocatalysis, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 1(1) (2000) 1-21.
- [57] A. Kudo, Recent progress in the development of visible light-driven powdered photocatalysts for water splitting, *Int J Hydrogen Energ* 32(14) (2007) 2673-2678.
- [58] Xinping Lin, Tao Huang, Fuqiang Huang, W. Wang, a.J. Shi, Photocatalytic activity of a Bi-based oxychloride Bi₄NbO₈Cl, *Journal of Materials Chemistry* 17 (2007) 2145-2150.
- [59] Y.X. Li, G. Chen, H.J. Zhang, Z.H. Li, Electronic structure and photocatalytic water splitting of lanthanum-doped Bi₂AlNbO₇, *Mater Res Bull* 44(4) (2009) 741-746.
- [60] A. Hameed, V. Gombac, T. Montini, M. Graziani, P. Fornasiero, Synthesis, characterization and photocatalytic activity of NiO-Bi₂O₃ nanocomposites, *Chem Phys Lett* 472(4-6) (2009) 212-216.
- [61] J.Z. Li, J.B. Zhong, J. Zeng, F.M. Feng, J.J. He, Improved photocatalytic activity of dysprosium-doped Bi₂O₃ prepared by sol-gel method, *Mat Sci Semicon Proc* 16(2) (2013) 379-384.
- [62] S.X. Wu, J.Z. Fang, W.C. Xu, C.P. Cen, Hydrothermal synthesis, characterization of visible-light-driven alpha-Bi₂O₃ enhanced by Pr³⁺ doping, *J Chem Technol Biot* 88(10) (2013) 1928-1833.
- [63] D.P. Dutta, M. Roy, A.K. Tyagi, Dual function of rare earth doped nano Bi₂O₃: white light emission and photocatalytic properties, *Dalton T* 41(34) (2012) 10238-10248.
- [64] H. Weidong, Q. Wei, W. Xiaohong, N. Hailong, Thin bismuth oxide films prepared through the sol-gel method, *Mater Lett* 61(19-20) (2007) 4100-4102.
- [65] Y.H. Yan, Z.X. Zhou, Y. Cheng, L.L. Qiu, C.P. Gao, J.G. Zhou, Template-free fabrication of alpha- and beta-Bi₂O₃ hollow spheres and their visible light photocatalytic activity for water purification, *J Alloy Compd* 605 (2014) 102-108.

- [66] X. Xiao, R.P. Hu, C. Liu, C.L. Xing, C. Qian, X.X. Zuo, J.M. Nan, L.S. Wang, Facile large-scale synthesis of beta-Bi₂O₃ nanospheres as a highly efficient photocatalyst for the degradation of acetaminophen under visible light irradiation, *Appl Catal B-Environ* 140 (2013) 433-443.
- [67] J.G. Hou, C. Yang, Z. Wang, W.L. Zhou, S.Q. Jiao, H.M. Zhu, In situ synthesis of alpha-beta phase heterojunction on Bi₂O₃ nanowires with exceptional visible-light photocatalytic performance, *Appl Catal B-Environ* 142 (2013) 504-511.
- [68] L.W. Shan, G.L. Wang, D. Li, X.Y. San, L.Z. Liu, L.M. Dong, Z. Wu, Band alignment and enhanced photocatalytic activation of alpha/beta-Bi₂O₃ heterojunctions via in situ phase transformation, *Dalton T* 44(17) (2015) 7835-7843.
- [69] E.L. Cuellar, A. Martinez-de la Cruz, N.C. Torres, J.O. Cortez, Deposition of BiOBr thin films by thermal evaporation and evaluation of its photocatalytic activity, *Catal Today* 252 (2015) 2-6.
- [70] X.Y. Chen, C. Ma, X.X. Li, P. Chen, J.G. Fang, Hierarchical Bi₂CuO₄ microspheres: Hydrothermal synthesis and catalytic performance in wet oxidation of methylene blue, *Catal Commun* 10(6) (2009) 1020-1024.
- [71] Luciana Pereira, M. Alves, *Dyes-Environmental Impact and Remediation, Environmental Protection Strategies for Sustainable Development* (2012) 111-162.
- [72] Q. L., C. S., *Technologies for the Decolorization of dyes: Indigo and Indigo Carmine, Dyna* 162 (2009) 371-386.
- [73] C.L. Jenkins, *Textile Dyes Are Potential Hazards, J Environ Health* 40(5) (1978) 256-263.
- [74] J. Yamada, Y. Tomita, K. Fukuda, Enhancing Effect of Indigocarmine on the Mutagenicity of Trp-P-1 in the Salmonella Microsome, *Agr Biol Chem Tokyo* 52(11) (1988) 2893-2896.
- [75] T.T. Guaraldo, T.B. Zanoni, S.I.C. de Torresi, V.R. Goncales, G.J. Zocolo, D.P. Oliveira, M.V.B. Zanoni, On the application of nanostructured electrodes prepared by Ti/TiO₂/WO₃ "template": A case study of removing toxicity of indigo using visible irradiation, *Chemosphere* 91(5) (2013) 586-593.
- [76] M.H. Habibi, M.K. Sardashti, Photocatalytic Mineralization of Azo Dyes Using Nanostructure ZnO Thin Film Coated on Glass Bead, *J Adv Oxid Technol* 12(2) (2009) 231-237.
- [77] M.G. Coelho, G.M. de Lima, R. Augusti, D.A. Maria, J.D. Ardisson, New materials for photocatalytic degradation of Indigo Carmine-Synthesis, characterization and catalytic experiments of nanometric tin dioxide-based composites, *Appl Catal B-Environ* 96(1-2) (2010) 67-71.
- [78] O.M. Alfano, A. Arancibia, E.R. Bandala, S.A. Bilmes, J. Blanco Gálvez, M.A. Blesa, R.J. Brandi, R.J. Candal, A.I. Cardona, A.E. Cassano, M. Chocrón, G. Colón, D. Curcó, X. Domènech, C.A. Estrada Gasca, S. Gelover, J. Giménez Farreras, M.A. Grela, J.R. Guimarães, A. Gutarra, J. Ibáñez, W.F. Jardim, A. Jimenez González, M.G. Lagorio, T. Leal, M.I. Litter, C. Lizama, B. Loeb, S. Malato Rodríguez, H.D. Mansilla, C.A. Martín, Paolella Martín, J. Peral, R. Pizarro, P. Repetto, G.M. Restrepo, J. Rodríguez, E. San Román, B. Sánchez, E. Vigil Santos, Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea Texto colectivo elaborado por la Red CYTED VIII-G, Usos de óxidos semiconductores y materiales relacionados para aplicaciones ambientales y ópticas. (2001) 315.

- [79] A.J. Nozik, Martin Karplus - Editorial note, *J Phys Chem-US* 100(7) (1996) 2457-2457.
- [80] M. Derudi, G. Venturini, G. Lombardi, G. Nano, R. Rota, Biodegradation combined with ozone for the remediation of contaminated soils, *European Journal of Soil Biology* 43(5-6) (2007) 297-303.
- [81] M.J. Martin, A. Artola, M.D. Balaguer, M. Rigola, Activated carbons developed from surplus sewage sludge for the removal of dyes from dilute aqueous solutions, *Chem Eng J* 94(3) (2003) 231-239.
- [82] A.L. Ahmad, S.W. Puma, Reactive dyes decolourization from an aqueous solution by combined coagulation/micellar-enhanced ultrafiltration process, *Chem Eng J* 132(1-3) (2007) 257-265.
- [83] I. Arslan, I.A. Balcioglu, D.W. Bahnemann, Advanced chemical oxidation of reactive dyes in simulated dyehouse effluents by ferrioxalate-Fenton/UV-A and TiO₂/UV-A processes, *Dyes Pigments* 47(3) (2000) 207-218.
- [84] J.H. Mo, Y.H. Lee, J. Kim, J.Y. Jeong, J. Jegal, Treatment of dye aqueous solutions using nanofiltration polyamide composite membranes for the dye wastewater reuse, *Dyes Pigments* 76(2) (2008) 429-434.
- [85] M.A. Rauf, S. Ashraf, S.N. Alhadrami, Photolytic oxidation of Coomassie Brilliant Blue with H₂O₂, *Dyes Pigments* 66(3) (2005) 197-200.
- [86] M.A. Rauf, S.S. Ashraf, Fundamental principles and application of heterogeneous photocatalytic degradation of dyes in solution, *Chem Eng J* 151(1-3) (2009) 10-18.
- [87] M.A. Rauf, S.B. Bukallah, A. Hamadi, A. Sulaiman, F. Hammadi, The effect of operational parameters on the photoinduced decoloration of dyes using a hybrid catalyst V₂O₅/TiO₂, *Chem Eng J* 129(1-3) (2007) 167-172.
- [88] N.M. Mahmoodi, M. Arami, N.Y. Limaee, N.S. Tabrizi, Kinetics of heterogeneous photocatalytic degradation of reactive dyes in an immobilized TiO₂ photocatalytic reactor, *J Colloid Interf Sci* 295(1) (2006) 159-164.
- [89] N.A. Gómez-Jareño, Recubrimientos mesoporosos y mesoestructurados de TiO₂ anatasa por el método sol-gel para aplicaciones en sistemas fotocatalíticos, Tesis de Doctorado Universidad Autónoma de Madrid UAM, España (2012) Capítulo 1.
- [90] J.M. Herrmann, Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants, *Catal Today* 53(1) (1999) 115-129.
- [91] S. Malato, P. Fernandez-Ibanez, M.I. Maldonado, J. Blanco, W. Gernjak, Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends, *Catal Today* 147(1) (2009) 1-59.
- [92] X.G. Guo, X.M. Li, C. Lai, W.L. Li, D.X. Zhang, Z.S. Xiong, Cathodic electrophoretic deposition of bismuth oxide (Bi₂O₃) coatings and their photocatalytic activities, *Appl Surf Sci* 331 (2015) 455-462.
- [93] X. Zhang, Z.H. Ai, F.L. Jia, L.Z. Zhang, X.X. Fan, Z.G. Zou, Selective synthesis and visible-light photocatalytic activities of BiVO₄ with different crystalline phases, *Mater Chem Phys* 103(1) (2007) 162-167.
- [94] M. Muruganandham, R. Amutha, G.J. Lee, S.H. Hsieh, J.J. Wu, M. Sillanpaa, Facile Fabrication of Tunable Bi₂O₃ Self-Assembly and Its Visible Light Photocatalytic Activity, *J Phys Chem C* 116(23) (2012) 12906-12915.
- [95] L.S. Zhang, W.Z. Wang, J.O. Yang, Z.G. Chen, W.Q. Zhang, L. Zhou, S.W. Liu, Sonochemical synthesis of nanocrystallite Bi₂O₃ as a visible-light-driven photocatalyst, *Appl Catal a-Gen* 308 (2006) 105-110.

- [96] J. Liang, G.Q. Zhu, P. Liu, X.C. Luo, C.W. Tan, L. Jin, J.P. Zhou, Synthesis and characterization of Fe-doped beta-Bi₂O₃ porous microspheres with enhanced visible light photocatalytic activity, *Superlattice Microst* 72 (2014) 272-282.
- [97] W.J. Wang, X.Q. Chen, G. Liu, Z.R. Shen, D.H. Xia, P.K. Wong, J.C. Yu, Monoclinic dibismuth tetraoxide: A new visible-light-driven photocatalyst for environmental remediation, *Appl Catal B-Environ* 176 (2015) 444-453.
- [98] D.M. de los Santos, J. Navas, T. Aguilar, A. Sanchez-Coronilla, R. Alcantara, C. Fernandez-Lorenzo, G. Blanco, J.M. Calleja, Study of thulium doping effect and enhancement of photocatalytic activity of rutile TiO₂ nanoparticles, *Mater Chem Phys* 161 (2015) 175-184.
- [99] R. Jaiswal, J. Bharambe, N. Patel, A. Dashora, D.C. Kothari, A. Miotello, Copper and Nitrogen co-doped TiO₂ photocatalyst with enhanced optical absorption and catalytic activity, *Appl Catal B-Environ* 168 (2015) 333-341.
- [100] R.H. Zha, R. Nadimicherla, X. Guo, Ultraviolet photocatalytic degradation of methyl orange by nanostructured TiO₂/ZnO heterojunctions, *J Mater Chem A* 3(12) (2015) 6565-6574.
- [101] A.E. Nogueira, E. Longo, E.R. Leite, E.R. Camargo, Visible-light photocatalysis with bismuth titanate (Bi₁₂TiO₂₀) particles synthesized by the oxidant peroxide method (OPM), *Ceram Int* 41(9) (2015) 12073-12080.
- [102] A. Hernandez-Gordillo, J.C. Medina, M. Bizarro, R. Zanella, B.M. Monroy, S.E. Rodil, Photocatalytic activity of enlarged microrods of alpha-Bi₂O₃ produced using ethylenediamine-solvent, *Ceram Int* 42(10) (2016) 11866-11875.
- [103] J. Zhao, B.H. Yao, Q. He, T. Zhang, Preparation and properties of visible light responsive Y³⁺ doped Bi₅Nb₃O₁₅ photocatalysts for Ornidazole decomposition, *J Hazard Mater* 229 (2012) 151-158.
- [104] S.Q. Zhang, Y.X. Yang, Y.N. Guo, W. Guo, M. Wang, Y.H. Guo, M.X. Huo, Preparation and enhanced visible-light photocatalytic activity of graphitic carbon nitride/bismuth niobate heterojunctions, *J Hazard Mater* 261 (2013) 235-245.
- [105] H.B. Fu, L.W. Zhang, W.Q. Yao, Y.F. Zhu, Photocatalytic properties of nanosized Bi₂WO₆ catalysts synthesized via a hydrothermal process, *Appl Catal B-Environ* 66(1-2) (2006) 100-110.
- [106] A.G.S. Prado, L.B. Bolzon, C.P. Pedroso, A.O. Moura, L.L. Costa, Nb₂O₅ as efficient and recyclable photocatalyst for indigo carmine degradation, *Appl Catal B-Environ* 82(3-4) (2008) 219-224.
- [107] L.L. Garza-Tovar, L.M. Torres-Martinez, D.B. Rodriguez, R. Gomez, G. del Angel, Photocatalytic degradation of methylene blue on Bi₂MNbO₇ (M = Al, Fe, In, Sm) sol-gel catalysts, *J Mol Catal a-Chem* 247(1-2) (2006) 283-290.
- [108] K. Gurunathan, P. Maruthamuthu, Bi₅Nb₃O₁₅ as a photocatalyst: photocatalytic and photoelectrochemical studies, *J Solid State Electr* 2(3) (1998) 176-180.
- [109] G.H. Tian, Y.J. Chen, W. Zhou, K. Pan, Y.Z. Dong, C.G. Tian, H.G. Fu, Facile solvothermal synthesis of hierarchical flower-like Bi₂MoO₆ hollow spheres as high performance visible-light driven photocatalysts, *Journal of Materials Chemistry* 21(3) (2011) 887-892.
- [110] Y.N. Guo, L. Chen, X. Yang, F.Y. Ma, S.Q. Zhang, Y.X. Yang, Y.H. Guo, X. Yuan, Visible light-driven degradation of tetrabromobisphenol A over heterostructured Ag/Bi₅Nb₃O₁₅ materials, *Rsc Adv* 2(11) (2012) 4656-4663.

- [111] L. Chen, W. Guo, Y.X. Yang, A. Zhang, S.Q. Zhang, Y.H. Guo, Y.N. Guo, Morphology-controlled preparation and enhanced simulated sunlight and visible-light photocatalytic activity of Pt/Bi₅Nb₃O₁₅ heterostructures, *Phys Chem Chem Phys* 15(21) (2013) 8342-8351.
- [112] C.C. Mao, M.L. Li, Z.G. Fang, F.L. Meng, X.N. Qu, Y.P. Liu, M.J. Wang, J. Zhang, Z. Shi, X.H. Guo, Homogeneous core/shell Bi₂WO₆ spherical photocatalysts: their controlled synthesis and enhanced visible-light photocatalytic performances, *Rsc Adv* 3(18) (2013) 6631-6639.
- [113] M.C. Wu, J.S. Chih, W.K. Huang, Bismuth doping effect on TiO₂ nanofibres for morphological change and photocatalytic performance, *Crystengcomm* 16(46) (2014) 10692-10699.
- [114] M.G. Coelho, F.V. de Andrade, G.M. de Lima, R. Augusti, M.P. Ferreira, D.A. Maria, J.D. Ardisson, Preparation of a new composite by reaction of SnBu₃Cl with TiCl₄ in the presence of NH₄OH-photocatalytic degradation of indigo carmine, *Appl Organomet Chem* 25(3) (2011) 220-225.
- [115] G. Poongodi, R.M. Kumar, R. Jayavel, Structural, optical and visible light photocatalytic properties of nanocrystalline Nd doped ZnO thin films prepared by spin coating method, *Ceram Int* 41(3) (2015) 4169-4175.
- [116] J. Hynek, V. Kalousek, R. Zouzelka, P. Bezduka, P. Dzik, J. Rathousky, J. Demel, K. Lang, High Photocatalytic Activity of Transparent Films Composed of ZnO Nanosheets, *Langmuir* 30(1) (2014) 380-386.
- [117] M.I. Badawy, F.A. Mahmoud, A.A. Abdel-Khalek, T.A. Gad-Allah, A.A.A. Samad, Solar photocatalytic activity of sol-gel prepared Ag-doped ZnO thin films, *Desalin Water Treat* 52(13-15) (2014) 2601-2608.
- [118] J.C.M. Alvarez, "Estudio de las Propiedades Fotocatalíticas de Películas Delgadas de Óxido de Bismuto", Tesis de Maestría (2013) 96.
- [119] C.Z. Li, J.Y. Zhang, J.A. Yang, T.M. Wang, X. Lv, Z.L. Tang, Methods to improve the photocatalytic activity of immobilized ZnO/Bi₂O₃ composite, *Appl Catal a-Gen* 402(1-2) (2011) 80-86.
- [120] D.O. Scanlon, C.W. Dunnill, J. Buckeridge, S.A. Shevlin, A.J. Logsdail, S.M. Woodley, C.R.A. Catlow, M.J. Powell, R.G. Palgrave, I.P. Parkin, G.W. Watson, T.W. Keal, P. Sherwood, A. Walsh, A.A. Sokol, Band alignment of rutile and anatase TiO₂, *Nat Mater* 12(9) (2013) 798-801.
- [121] L.J. Liu, H.L. Zhao, J.M. Andino, Y. Li, Photocatalytic CO₂ Reduction with H₂O on TiO₂ Nanocrystals: Comparison of Anatase, Rutile, and Brookite Polymorphs and Exploration of Surface Chemistry, *Acs Catal* 2(8) (2012) 1817-1828.
- [122] T. Luttrell, S. Halpegamage, J.G. Tao, A. Kramer, E. Sutter, M. Batzill, Why is anatase a better photocatalyst than rutile? - Model studies on epitaxial TiO₂ films, *Sci Rep-Uk* 4 (2014).
- [123] A. Yamakata, J.J.M. Vequizo, H. Matsunaga, Distinctive Behavior of Photogenerated Electrons and Holes in Anatase and Rutile TiO₂ Powders, *J Phys Chem C* 119(43) (2015) 24538-24545.
- [124] X.L. Wang, A. Kafizas, X.O. Li, S.J.A. Moniz, P.J.T. Reardon, J.W. Tang, I.P. Parkin, J.R. Durrant, Transient Absorption Spectroscopy of Anatase and Rutile: The Impact of Morphology and Phase on Photocatalytic Activity, *J Phys Chem C* 119(19) (2015) 10439-10447.

- [125] T. Ohno, K. Sarukawa, K. Tokieda, M. Matsumura, Morphology of a TiO₂ photocatalyst (Degussa, P-25) consisting of anatase and rutile crystalline phases, *J Catal* 203(1) (2001) 82-86.
- [126] J.C. Medina, M. Bizarro, C.L. Gomez, O. Depablos-Rivera, R. Mirabal-Rojas, B.M. Monroy, A. Fonseca-Garcia, J. Perez-Alvarez, S.E. Rodil, Sputtered bismuth oxide thin films as a potential photocatalytic material, *Catal Today* 266 (2016) 144-152.
- [127] N.S.P. Vélez, Estudio de la Morfología del ZnO sobre sus Propiedades Fotocatalíticas, Tesis de Doctorado (2016).
- [128] H. Tuysuz, C.K. Chan, Preface: Solar Energy for Fuels, *Top Curr Chem* 371 (2016) V-Vi.
- [129] J.M. Herrmann, Heterogeneous photocatalysis: State of the art and present applications, *Top Catal* 34(1-4) (2005) 49-65.
- [130] M. Romero, J. Blanco, B. Sanchez, A. Vidal, S. Malato, A.I. Cardona, E. Garcia, Solar photocatalytic degradation of water and air pollutants: Challenges and perspectives, *Sol Energy* 66(2) (1999) 169-182.
- [131] E. Evgenidou, K. Fytianos, I. Poulios, Semiconductor-sensitized photodegradation of dichlorvos in water using TiO₂ and ZnO as catalysts, *Appl Catal B-Environ* 59(1-2) (2005) 81-89.
- [132] M. Canle, J.A. Santaballa, E. Vulliet, On the mechanism of TiO₂-photocatalyzed degradation of aniline derivatives, *J Photoch Photobio A* 175(2-3) (2005) 192-200.
- [133] L. Lhomme, S. Brosillon, D. Wolbert, J. Dussaud, Photocatalytic degradation of a phenylurea, chlortoluron, in water using an industrial titanium dioxide coated media, *Appl Catal B-Environ* 61(3-4) (2005) 227-235.
- [134] D. Chatterjee, S. Dasgupta, Visible light induced photocatalytic degradation of organic pollutants, *J Photoch Photobio C* 6(2-3) (2005) 186-205.
- [135] A. Hernandez-Gordillo, V. Rodriguez-Gonzalez, S. Oros-Ruiz, R. Gomez, Photodegradation of Indigo Carmine dye by CdS nanostructures under blue-light irradiation emitted by LEDs, *Catal Today* 266 (2016) 27-35.
- [136] M.A. Henderson, A surface science perspective on TiO₂ photocatalysis, *Surf Sci Rep* 66(6-7) (2011) 185-297.
- [137] J.P. Alvarez, Películas Delgadas de TiO₂ Modificado con Co Para su Aplicación en Sistemas Electrocatalíticos y Fotocatalíticos, Tesis de Doctorado (2014) 179.
- [138] A.L. Linsebigler, G.Q. Lu, J.T. Yates, Photocatalysis on TiO₂ Surfaces - Principles, Mechanisms, and Selected Results, *Chem Rev* 95(3) (1995) 735-758.
- [139] A. Mills, An overview of the methylene blue ISO test for assessing the activities of photocatalytic films, *Appl Catal B-Environ* 128 (2012) 144-149.
- [140] Y. Wu, M. Xing, B. Tian, J. Zhang, F. Chen, Preparation of nitrogen and fluorine co-doped mesoporous TiO₂ microsphere and photodegradation of acid orange 7 under visible light, *Chem Eng J* 162(2) (2010) 710-717.
- [141] J. Zhu, D. Yang, J. Geng, D. Chen, Z. Jiang, Synthesis and characterization of bamboo-like CdS/TiO₂ nanotubes composites with enhanced visible-light photocatalytic activity, *Journal of Nanoparticle Research* 10(5) (2008) 729-736.
- [142] T. Saison, N. Chemin, C. Chaneéac, O. Durupthy, V. Ruaux, L. Mariey, F. Maugeé, P. Beaunier, J.P. Jolivet, Bi₂O₃, BiVO₄, and Bi₂WO₆: Impact of surface properties on photocatalytic activity under visible light, *J Phys Chem C* 115(13) (2011) 5657-5666.

- [143] D. Sanchez-Martinez, I. Juarez-Ramirez, L.M. Torres-Martinez, I. de Leon-Abarte, Photocatalytic properties of Bi₂O₃ powders obtained by an ultrasound-assisted precipitation method, *Ceram Int* 42(1) (2016) 2013-2020.
- [144] Y. Yan, Z. Zhou, Y. Cheng, L. Qiu, C. Gao, J. Zhou, Template-free fabrication of α - and β -Bi₂O₃ hollow spheres and their visible light photocatalytic activity for water purification, *J Alloy Compd* 605 (2014) 102-108.
- [145] H.Y. Xu, L.C. Wu, H. Zhao, L.G. Jin, S.Y. Qi, Synergic Effect between Adsorption and Photocatalysis of Metal-Free g-C₃N₄ Derived from Different Precursors, *Plos One* 10(11) (2015).
- [146] Y. Kohno, S. Kitamura, T. Yamada, K. Sugihara, S. Ohta, Production of superoxide radical in reductive metabolism of a synthetic food-coloring agent, indigocarmine, and related compounds, *Life Sci* 77(6) (2005) 601-614.
- [147] M. Rochkind, S. Pasternak, Y. Paz, Using Dyes for Evaluating Photocatalytic Properties: A Critical Review, *Molecules* 20(1) (2015) 88-110.
- [148] M.M. Sousa, C. Miguel, I. Rodrigues, A.J. Parola, F. Pina, J.S.S. de Melo, M.J. Melo, A photochemical study on the blue dye indigo: from solution to ancient Andean textiles, *Photoch Photobio Sci* 7(11) (2008) 1353-1359.
- [149] T.A. Gadhi, A. Hernandez-Gordillo, M. Bizarro, P. Jagdale, A. Tagliaferro, S.E. Rodil, Efficient α/β -Bi₂O₃ composite for the sequential photodegradation of two-dyes mixture, *Ceram Int* 42(11) (2016) 13065-13073.
- [150] L.S. Clescerl, A.E. Greenberg, A.D. Eaton, Standard Methods for Examination of Water & Wastewater (20th ed.). American Public Health Association Method 5310A. (1999).
- [151] K. Seiter, C. Hensen, E. Schroter, M. Zabel, Organic carbon content in surface sediments - defining regional provinces, *Deep-Sea Res Pt I* 51(12) (2004) 2001-2026.
- [152] R. Camarillo, J. Rincon, Photocatalytic Discoloration of Dyes: Relation between Effect of Operating Parameters and Dye Structure, *Chem Eng Technol* 34(10) (2011) 1675-1684.
- [153] W.S. Kuo, P.H. Ho, Solar photocatalytic decolorization of methylene blue in water, *Chemosphere* 45(1) (2001) 77-83.
- [154] K. Awazu, M. Fujimaki, C. Rockstuhl, J. Tominaga, H. Murakami, Y. Ohki, N. Yoshida, T. Watanabe, A plasmonic photocatalyst consisting of silver nanoparticles embedded in titanium dioxide, *J Am Chem Soc* 130(5) (2008) 1676-1680.
- [155] S.H.S. Chan, T.Y. Wu, J.C. Juan, C.Y. Teh, Recent developments of metal oxide semiconductors as photocatalysts in advanced oxidation processes (AOPs) for treatment of dye waste-water, *J Chem Technol Biot* 86(9) (2011) 1130-1158.
- [156] F.B. Li, X.Z. Li, C.H. Ao, S.C. Lee, M.F. Hou, Enhanced photocatalytic degradation of VOCs using Ln(3+)-TiO₂ catalysts for indoor air purification, *Chemosphere* 59(6) (2005) 787-800.
- [157] J.K. Reddy, B. Srinivas, V.D. Kumari, M. Subrahmanyam, Sm³⁺-Doped Bi₂O₃ Photocatalyst Prepared by Hydrothermal Synthesis, *Chemcatchem* 1(4) (2009) 492-496.
- [158] C.H. Chiou, R.S. Juang, Photocatalytic degradation of phenol in aqueous solutions by Pr-doped TiO₂ nanoparticles, *J Hazard Mater* 149(1) (2007) 1-7.
- [159] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga, Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides, *Science* 293(5528) (2001) 269-271.

- [160] J.L. Zhang, Y.M. Wu, M.Y. Xing, S.A.K. Leghari, S. Sajjad, Development of modified N doped TiO₂ photocatalyst with metals, nonmetals and metal oxides, *Energy Environ Sci* 3(6) (2010) 715-726.
- [161] B. Viswanathan, K.R. Krishnamurthy, Nitrogen Incorporation in TiO₂: Does It Make a Visible Light Photo-Active Material?, *Int J Photoenergy* (2012).
- [162] M.H. Zhang, S. Yuan, Z.Y. Wang, Y. Zhao, L.Y. Shi, Photoelectrocatalytic properties of Cu²⁺-doped TiO₂ film under visible light, *Appl Catal B-Environ* 134 (2013) 185-192.
- [163] H.L. Wang, L.S. Zhang, Z.G. Chen, J.Q. Hu, S.J. Li, Z.H. Wang, J.S. Liu, X.C. Wang, Semiconductor heterojunction photocatalysts: design, construction, and photocatalytic performances, *Chem Soc Rev* 43(15) (2014) 5234-5244.
- [164] R. Marschall, Semiconductor Composites: Strategies for Enhancing Charge Carrier Separation to Improve Photocatalytic Activity, *Adv Funct Mater* 24(17) (2014) 2421-2440.
- [165] L.F. Wang, S.H. Liu, Z. Wang, Y.L. Zhou, Y. Qin, Z.L. Wang, Piezotronic Effect Enhanced Photocatalysis in Strained Anisotropic ZnO/TiO₂ Nanoplatelets via Thermal Stress, *ACS Nano* 10(2) (2016) 2636-2643.
- [166] A. Kadam, R. Dhabbe, A. Gophane, T. Sathe, K. Garadkar, Template free synthesis of ZnO/Ag₂O nanocomposites as a highly efficient visible active photocatalyst for detoxification of methyl orange, *J Photoch Photobio B* 154 (2016) 24-33.
- [167] Linpeng Jiang, Shujie Wang, Liyi Shi, Yin Zhao, Zhuyi Wang, Meihong Zhang, S. Yuan, Solvothermal Synthesis of TiO₂/Bi₂WO₆ Heterojunction Photocatalyst with Optimized Interface Structure and Enabled Photocatalytic Performance, *Chinese Journal of Chemistry* XX (2017) 6.
- [168] J.C. Medina, "Estudio de las Propiedades Fotocatalíticas de Películas Delgadas de Óxido de Bismuto", (2013) 96.
- [169] C.L.G. Muñoz, Estudio electro-óptico del óxido de bismuto en fase delta en película delgada, Tesis de Doctorado (2016).
- [170] C.L. Gomez, O. Depablos-Rivera, J.C. Medina, P. Silva-Bermudez, S. Muhl, A. Zeinert, S.E. Rodil, Stabilization of the delta-phase in Bi₂O₃ thin films, *Solid State Ionics* 255 (2014) 147-152.
- [171] H. Lv, Y.M. Liu, J. Guang, Z.W. Ding, J.J. Wang, Shape-selective synthesis of Bi₂WO₆ hierarchical structures and their morphology-dependent photocatalytic activities, *Rsc Adv* 6(83) (2016) 80226-80233.
- [172] W.D. Oh, S.K. Lua, Z.L. Dong, T.T. Lim, Rational design of hierarchically-structured CuBi₂O₄ composites by deliberate manipulation of the nucleation and growth kinetics of CuBi₂O₄ for environmental applications, *Nanoscale* 8(4) (2016) 2046-2054.
- [173] J. Nisar, B.C. Wang, C.M. Araujo, A.F. da Silva, T.W. Kang, R. Ahuja, Band gap engineering by anion doping in the photocatalyst BiTaO₄: First principle calculations, *Int J Hydrogen Energy* 37(4) (2012) 3014-3018.
- [174] Y. Huang, Z.H. Ai, W.K. Ho, M.J. Chen, S. Lee, Ultrasonic Spray Pyrolysis Synthesis of Porous Bi₂WO₆ Microspheres and Their Visible-Light-Induced Photocatalytic Removal of NO, *J Phys Chem C* 114(14) (2010) 6342-6349.
- [175] S. Obregon, A. Caballero, G. Colon, Hydrothermal synthesis of BiVO₄: Structural and morphological influence on the photocatalytic activity, *Appl Catal B-Environ* 117 (2012) 59-66.

- [176] J.J. Wu, F.Q. Huang, X.J. Lu, P. Chen, D.Y. Wan, F.F. Xu, Improved visible-light photocatalysis of nano-Bi₂Sn₂O₇ with dispersed s-bands, *Journal of Materials Chemistry* 21(11) (2011) 3872-3876.
- [177] S.M. Sun, W.Z. Wang, Advanced chemical compositions and nanoarchitectures of bismuth based complex oxides for solar photocatalytic application, *Rsc Adv* 4(88) (2014) 47136-47152.
- [178] J. Zhang, Q. Xu, Z. Feng, M. Li, C. Li, Importance of the relationship between surface phases and photocatalytic activity of TiO₂, *Angew Chem Int Edit* 47(9) (2008) 1766-1769.
- [179] X. Zong, H.J. Yan, G.P. Wu, G.J. Ma, F.Y. Wen, L. Wang, C. Li, Enhancement of photocatalytic H₂ evolution on CdS by loading MOS₂ as cocatalyst under visible light irradiation, *J Am Chem Soc* 130(23) (2008) 7176-+.
- [180] D.Y. Li, Y.G. Zhang, Y.L. Zhang, X.F. Zhou, S.J. Guo, Fabrication of bidirectionally doped beta-Bi₂O₃/TiO₂-NTs with enhanced photocatalysis under visible light irradiation, *J Hazard Mater* 258 (2013) 42-49.
- [181] B. Naik, S. Martha, K.M. Parida, Facile fabrication of Bi₂O₃/TiO₂-xN_x nanocomposites for excellent visible light driven photocatalytic hydrogen evolution, *Int J Hydrogen Energ* 36(4) (2011) 2794-2802.
- [182] N. Li, L. Zhu, W.D. Zhang, Y.X. Yu, W.H. Zhang, M.F. Hou, Modification of TiO₂ nanorods by Bi₂MoO₆ nanoparticles for high performance visible-light photocatalysis, *J Alloy Compd* 509(41) (2011) 9770-9775.
- [183] Y.S. Xu, W.D. Zhang, Monodispersed Ag₃PO₄ nanocrystals loaded on the surface of spherical Bi₂MoO₆ with enhanced photocatalytic performance, *Dalton T* 42(4) (2013) 1094-1101.
- [184] L. Chen, J. He, Q. Yuan, Y.W. Zhang, F. Wang, C.T. Au, S.F. Yin, CuS-Bi₂S₃ hierarchical architectures: controlled synthesis and enhanced visible-light photocatalytic performance for dye degradation, *Rsc Adv* 5(43) (2015) 33747-33754.
- [185] C.J. Li, P. Zhang, R. Lv, J.W. Lu, T. Wang, S.P. Wang, H.F. Wang, J.L. Gong, Selective Deposition of Ag₃PO₄ on Monoclinic BiVO₄(040) for Highly Efficient Photocatalysis, *Small* 9(23) (2013) 3951-3956.
- [186] A.A. Tomchenko, Structure and gas-sensitive properties of WO₃-Bi₂O₃ mixed thick films, *Sensors and Actuators B-Chemical* 68(1-3) (2000) 48-52.
- [187] A.K. Chu, C.H. Chao, F.Z. Lee, H.L. Huang, Influences of bias voltage on the crystallographic orientation of AlN thin films prepared by long-distance magnetron sputtering, *Thin Solid Films* 429(1-2) (2003) 1-4.
- [188] R. Behrisch, K. Wittmaack, Sputtering by Particle Bombardment Iii - Characteristics of Sputtered Particles, *Technical Applications - Introduction*, *Topics in Applied Physics* 64 (1991) 1-13.
- [189] P.D. Townsend, J.C. Kelly, N.E.W. Hartley, Ion implantation, sputtering and their applications, Academic Press, London, 1976.
- [190] W.D. Callister, D.G. Rethwisch, *Fundamentals of materials science and engineering : an integrated approach*, 4th ed., Wiley, Hoboken, NJ, 2012.
- [191] D. McMullan, Scanning Electron-Microscopy 1928-1965, *Scanning* 17(3) (1995) 175-185.
- [192] V.K. Zworykin, J. Hillier, Electron Microscopy, *Journal of the American Pharmaceutical Association-Practical Pharmacy Edition* 6(12) (1945) 384-388.

- [193] J.F. Watts, J. Wolstenholme, *An introduction to surface analysis by XPS and AES*, J. Wiley, Chichester, West Sussex, England ; New York, 2003.
- [194] R.E. Hummel, *Electronic properties of materials*. 3rd ed 2001, New York Springer (2001).
- [195] L. Leontie, M. Caraman, M. Delibas, G.I. Rusu, *Optical properties of bismuth trioxide thin films*, *Mater Res Bull* 36(9) (2001) 1629-1637.
- [196] J. Filik, I.M. Lane, R.W. May, S.R.J. Pearce, K.R. Hallam, *Incorporation of sulfur into hydrogenated amorphous carbon films*, *Diam Relat Mater* 13(4-8) (2004) 1377-1384.
- [197] B.C. R., E.C. A., W. S., *Encyclopedia of materials characterization: surfaces, interfaces, thin films*, *Materials characterization series* Boston Greenwich, CT: Butterworth-Heinemann; Manning (1992).
- [198] H. Fujiwara, *Spectroscopic ellipsometry: principles and applications*, John Wiley (2007).
- [199] G.E. Jellison, F.A. Modine, *Parameterization of the optical functions of amorphous materials in the interband region* (vol 69, pg 371, 1996), *Appl Phys Lett* 69(14) (1996) 2137-2137.
- [200] I. Pelant, J. Valenta, *Luminescence Spectroscopy of Semiconductors*, Oxford (2012).
- [201] S.D. Baranovskii, R. Eichmann, P. Thomas, *Temperature-dependent exciton luminescence in quantum wells by computer simulation*, *Phys Rev B* 58(19) (1998) 13081-13087.
- [202] H. Haug, S.W. Koch, *Quantum Theory of the Optical and Electronic Properties of Semiconductors* World Scientific (2009).
- [203] Z. Chen, H.N. Dinh, E. Miller, *Photoelectrochemical Water Splitting: Standards, Experimental Methods, and Protocols*, *Springer Briefs in Energy* (2013).
- [204] K. Gelderman, L. Lee, S.W. Donne, *Flat-band potential of a semiconductor: using the Mott-Schottky equation*, *J Chem Educ* 84(4) (2007) 685-688.
- [205] R. Beranek, *(Photo)electrochemical Methods for the Determination of the Band Edge Positions of TiO₂-Based Nanomaterials*, *Advances in Physical Chemistry* 2011 (2011) 20.
- [206] A. Naveau, F. Monteil-Rivera, J. Dumonceau, S. Boudesocque, *Sorption of europium on a goethite surface: influence of background electrolyte*, *J Contam Hydrol* 77(1-2) (2005) 1-16.
- [207] K. Bourikas, C. Kordulis, A. Lycourghiotis, *Differential potentiometric titration: Development of a methodology for determining the point of zero charge of metal (hydr)oxides by one titration curve*, *Environ Sci Technol* 39(11) (2005) 4100-4108.
- [208] J.J. Gulicovski, L.S. Cerovic, S.K. Milonjin, *Point of zero charge and isoelectric point of alumina*, *Mater Manuf Process* 23(6) (2008) 615-619.
- [209] M. Kosmulski, *Compilation of PZC and IEP of sparingly soluble metal oxides and hydroxides from literature*, *Adv Colloid Interfac* 152(1-2) (2009) 14-25.
- [210] A.E. Naciri, F. Ahmed, M. Stchakovsky, *Optical properties of ZnTe and ZnS nanocrystals by critical-points and Tauc-Lorentz models*, *Thin Solid Films* 519(9) (2011) 2843-2846.
- [211] H.T. Fan, X.M. Teng, S.S. Pan, C. Ye, G.H. Li, L.D. Zhang, *Optical properties of delta-Bi₂O₃ thin films grown by reactive sputtering*, *Applied Physics Letters* 87(23) (2005).

- [212] P.M. Wood, The Potential Diagram for Oxygen at Ph-7, *Biochem J* 253(1) (1988) 287-289.
- [213] D. Schaming, C. Costa-Coquelard, S. Sorgues, L. Ruhlmann, I. Lampre, Photocatalytic reduction of Ag_2SO_4 by electrostatic complexes formed by tetracationic zinc porphyrins and tetracobalt Dawson-derived sandwich polyanion, *Appl Catal a-Gen* 373(1-2) (2010) 160-167.
- [214] C. Jovalekic, M. Pavlovic, P. Osmokrovic, L. Atanasoska, X-ray-photoelectron spectroscopy study of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ferroelectric ceramics, *Appl Phys Lett* 72(9) (1998) 1051-1053.
- [215] Y.H.B. Liao, J.X. Wang, J.S. Lin, W.H. Chung, W.Y. Lin, C.C. Chen, Synthesis, photocatalytic activities and degradation mechanism of Bi_2WO_6 toward crystal violet dye, *Catal Today* 174(1) (2011) 148-159.
- [216] G.K. Zhang, J.L. Yang, S.M. Zhang, Q. Xiong, B.B. Huang, J.T. Wang, W.Q. Gong, Preparation of nanosized Bi_3NbO_7 and its visible-light photocatalytic property, *J Hazard Mater* 172(2-3) (2009) 986-992.
- [217] H.A. Harwig, A.G. Gerards, Polymorphism of Bismuth Sesquioxide, *Thermochim Acta* 28(1) (1979) 121-131.
- [218] H.X. Hu, K.Q. Qiu, G.F. Xu, Preparation of nanometer delta- and beta-bismuth trioxide by vacuum vapor-phase oxidation, *T Nonferr Metal Soc* 16(1) (2006) 173-177.
- [219] P.D. Battle, C.R.A. Catlow, J. Drennan, A.D. Murray, The Structural-Properties of the Oxygen Conducting Delta-Phase of Bi_2O_3 , *J Phys C Solid State* 16(17) (1983) L561-L566.
- [220] X. Wang, P.G. Ren, H.Q. Fan, Room-temperature solid state synthesis of $\text{ZnO}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ heterojunction and their solar light photocatalytic performance, *Mater Res Bull* 64 (2015) 82-87.
- [221] Y. Xu, M.A.A. Schoonen, The absolute energy positions of conduction and valence bands of selected semiconducting minerals, *Am Mineral* 85(3-4) (2000) 543-556.
- [222] A.A. Kalinina, S.Y. Radostin, S.Y. Chloponin, T.N. Sokolova, A.N. Moskvichev, E.N. Razov, V.R. Kartashov, The effect of reactive oxygen intermediates, exometabolites of organotrophic bacteria, on initiation of zinc corrosion, *Prot Met Phys Chem+* 52(7) (2016) 1193-1196.
- [223] L. Li, X.D. Huang, J.Q. Zhang, W.Z. Zhang, F.Y. Ma, Z.X. Xiao, S. Gai, D.D. Wang, N. Li, Multi-layer three-dimensionally ordered Bismuth trioxide/Titanium dioxide nanocomposite: Synthesis and enhanced photocatalytic activity, *J Colloid Interf Sci* 443 (2015) 13-22.