



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

CENTRO DE FÍSICA APLICADA
Y TECNOLOGÍA AVANZADA

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE
PELÍCULAS DELGADAS DE TiO_2 y ZnO DOPADAS
CON Fe-Cu

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
LICENCIADO EN TECNOLOGÍA



PRESENTA:

JESUS ALFREDO GODÍNEZ LEÓN

ASESOR:

DR. ÁNGEL RAMÓN HERNÁNDEZ MARTÍNEZ

JURIQUILLA, QUERÉTARO, MÉXICO

AGOSTO 2019



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.

El presente trabajo está dedicado con todo el cariño y amor a mi familia, por haber sido mi apoyo a lo largo de mi carrera universitaria y a lo largo de mi vida. Sin ellos nada sería posible.

A mis padres, Jesús Godinez y Alicia León, por todo su amor, apoyo, y entendimiento. A pesar de no conocer mucho de lo que hago, siempre han estado ahí para apoyarme en todas mis decisiones y han confiado en mí en todo momento. También de ustedes es este trabajo. Gracias por todo lo que me han enseñado, por los valores y educación que me han inculcado siempre. Gracias a ustedes soy la persona que hoy en día me gusta ser.

A mi hermana, Karla, gracias por estar conmigo y para mí desde siempre. Gracias por todos los momentos y las pláticas que han estado entre nosotros dos. Eres una hermana maravillosa.

Agradecimientos

Agradezco a la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) en su conjunto, pero especialmente al Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada (CFATA), por la formación académica y profesional pero también ética y humana durante toda esta etapa universitaria.

A mi tutor, el Dr. Ángel Ramón Hernández Martínez, por todo su apoyo y dedicación puestos en este trabajo. Gracias por su confianza y su disposición en todo momento. Gracias por todo lo que me enseñó y el gran acompañamiento que tuvo conmigo a lo largo de este trabajo.

A mi tutora, la Dra. Miriam Rocío Estevez González, por estar conmigo durante toda la carrera universitaria y haber mostrado su apoyo siempre. Gracias por la libertad y la confianza. Gracias por la excelente formación y los buenos consejos.

Al resto de mi comité sinodal, el Dr. Rodrigo Alonso Esparza Muñoz, el Dr. Sergio Joaquín Jiménez Sandoval y el Dr. Juan Francisco Pérez Robles, por su gran apoyo, sus observaciones y todas sus aportaciones hechas a este trabajo.

Al Laboratorio Nacional de Caracterización de Materiales, en especial a la Dra. Beatriz Marcela Millán Malo y a la Dra. María Antonieta Mondragón Sosa, por su apoyo en las pruebas de caracterización realizadas en este trabajo.

Al Dr. Mario Enrique Rodríguez García, al Dr. Cristian Felipe Ramírez Gutiérrez y al Dr. Domingo Rangel Miranda por su ayuda en pruebas de caracterización y en la solución de dudas generadas en el desarrollo de este proyecto.

Al M. en C. Gustavo Andrés Molina Labastida por toda su enseñanza y apoyo durante este proyecto. Gracias por ser también un tutor para mí. Asimismo, gracias al Laboratorio de Biomateriales Aplicados del CFATA por todas sus contribuciones y apoyo durante este proyecto. Además, a Daniela Kritell Calvo Ramos y María Guadalupe Trejo Arellano por su motivación y apoyo en este trabajo.

A toda mi familia y amigos, quienes han estado en todo momento para mí y han sido un pilar muy importante en todo momento. La vida siempre ha sido, es y será mejor con todos ustedes. ¡Los quiero mucho! A Sergio Orlando Hernández Hernández, por todo su apoyo incondicional y cariño mostrado durante la realización de este trabajo. Sin duda todos han sido parte importante durante todo el desarrollo de esta aventura.

Índice

Índice de figuras	VII
Índice de tablas.....	X
1. Resumen	1
2. Abstract	5
3. Introducción	7
3.1 Planteamiento del problema.....	7
3.2 Hipótesis.....	9
3.3 Objetivos	9
3.3.1 Objetivo general.....	9
3.3.2 Objetivos específicos.....	9
4. Fotocatálisis	11
4.1 Definición e historia de la fotocatálisis.....	11
4.2 Los fotocatalizadores: semiconductores	14
4.3 Mecanismo fotocatalítico	20
4.4 Dióxido de Titanio.....	24
4.5 Óxido de Zinc	28
5. Películas delgadas y proceso sol-gel	33
6. Métodos para mejorar la actividad fotocatalítica	41
6.1 Dopaje con metales.....	41
6.2 Dopaje con no metales.....	47
6.3 Otros métodos para mejorar la actividad fotocatalítica.....	50
7. Aplicaciones de las películas delgadas de semiconductores	55

8.	Metodología.....	63
8.1	Síntesis sol-gel.....	64
8.1.1	Síntesis sol-gel de TiO ₂	64
8.1.2	Síntesis sol-gel de ZnO	66
8.2	Elaboración de películas delgadas.....	68
8.1	Tratamiento térmico	70
8.2	Caracterización	71
8.2.1	Densidad y viscosidad del sol.....	71
8.2.2	Caracterización óptica	72
8.2.3	Cálculo de brecha energética	73
8.2.4	Caracterización química y estructural.....	75
8.2.5	Caracterización eléctrica.....	76
9.	Resultados y discusión.....	77
9.1	Síntesis sol-gel.....	77
9.2	Viscosidad de las síntesis sol-gel.....	80
9.3	Caracterización óptica de las películas delgadas.....	82
9.3.1	Películas delgadas de TiO ₂	82
9.3.2	Películas delgadas de ZnO.....	90
9.4	Difracción de rayos X	97
9.5	Espectroscopía Raman	103
9.6	Efecto Hall.....	107
9.7	Brecha energética de las películas delgadas	108
10.	Conclusiones	113
11.	Referencias.....	117

Índice de figuras

Figura 1. Estructura de bandas de metales, aislantes, semiconductores intrínsecos, y semiconductores dopados. Las flechas indican excitaciones que producen conductividad. Recuperado de Wenckebach (1999) con modificaciones.....	15
Figura 2. Estructura cristalina del silicio.	18
Figura 3. Esquema sobre el mecanismo fotocatalítico del TiO ₂	22
Figura 4. Estructuras cristalinas del dióxido de titanio: (a) rutilo, (b) anatasa, (c) brookita.	25
Figura 5. Estructuras cristalinas del ZnO: (a) sal de roca cúbica, (b) zinc blenda cúbica, y (c) wurtzita hexagonal	30
Figura 6. Diagrama experimental del proyecto.....	64
Figura 7. Esquema de la síntesis sol-gel de TiO ₂	65
Figura 8. Esquema de la síntesis sol-gel de ZnO.....	67
Figura 9. Inmersor utilizado para la elaboración de las películas delgadas.	70
Figura 10. Diagrama esquemático de la síntesis sol-gel de TiO ₂ basada en el método de Pechini. (a) Reacciones simplificadas en el proceso sol-gel basado en el método de Pechini. (b) Esquema general de la síntesis sol-gel.....	78
Figura 11 Diagrama esquemático de la síntesis sol-gel de ZnO. (a) Reacción de la trietilamina con agua para la generar iones hidroxilo. (b) y (c) Reacciones del acetato de zinc con iones hidroxilo para la producción de hidróxido de zinc y luego óxido de zinc. (d) Formación de un complejo entre el óxido de zinc y la trietilamina.	79

Figura 12. Densidad de las síntesis sol-gel.....	80
Figura 13. Viscosidad de las síntesis sol-gel.....	81
Figura 14. Efecto del dopante en la transmitancia y reflectancia de las películas de TiO ₂ . La cantidad de dopante, el número de inmersiones y la temperatura se han dejado constantes (0.5%, 6 inmersiones, 500°C).....	85
Figura 15. Efecto de la cantidad de dopante en la transmitancia de las películas de TiO ₂ . A) Fe, B) Cu. El número de inmersiones y la temperatura se han dejado constantes (6 inmersiones, 500°C).	86
Figura 16. Efecto de la cantidad de dopante en la reflectancia de las películas de TiO ₂ . A) Fe, B) Cu. El número de inmersiones y la temperatura se han dejado constantes (6 inmersiones, 500°C).	87
Figura 17. Efecto del número de inmersiones en la transmitancia y reflectancia de las películas de TiO ₂ . Se ha colocado la muestra sin dopar y la temperatura se ha dejado constante (500 °C).....	88
Figura 18. Efecto de la temperatura de tratamiento en la transmitancia y reflectancia de las películas de TiO ₂ . Se ha colocado la muestra sin dopar y el número de inmersiones se ha dejado constante (6 inmersiones).	89
Figura 19. Efecto del dopante en la transmitancia y reflectancia de las películas de ZnO. La cantidad de dopante, el número de inmersiones y la temperatura se han dejado constantes (0.5%, 6 inmersiones, 400°C).....	92
Figura 20. Efecto de la cantidad de dopante en la transmitancia de las películas de ZnO. A) Fe, B) Cu. El número de inmersiones y la temperatura se han dejado constantes (6 inmersiones, 400°C).	93
Figura 21. Efecto de la cantidad de dopante en la reflectancia de las películas de ZnO. A) Fe, B) Cu. El número de inmersiones y la temperatura se han dejado constantes (6 inmersiones, 400°C)	94

Figura 22. Efecto del número de inmersiones en la transmitancia y reflectancia de las películas de ZnO. Se ha colocado la muestra sin dopar y la temperatura se ha dejado constante (400 °C).....	95
Figura 23. Efecto de la temperatura de tratamiento en la transmitancia de las películas de ZnO. Se ha colocado la muestra sin dopar y el número de inmersiones se ha dejado constante (6 inmersiones).....	96
Figura 24. Patrones de difracción de rayos X de las muestras en polvo de TiO ₂ , TiO ₂ @Fe 0.5% y TiO ₂ @Cu 0.5% tratadas a 500 °C.	101
Figura 25. Patrones de difracción de rayos X de las muestras en polvo de ZnO, ZnO@Fe 1% y ZnO@Cu 1% tratadas a 400 °C	102
Figura 26. Espectros Raman de las muestras de TiO ₂ , TiO ₂ @Fe 0.5% y TiO ₂ @Cu 0.5%, tratadas a 400 °C.	104
Figura 27. Espectros Raman de las muestras de TiO ₂ , TiO ₂ @Fe 0.5% y TiO ₂ @Cu 0.5%, tratadas a 500 °C.	105
Figura 28. Espectros Raman de las muestras de ZnO, ZnO@Fe 1% y ZnO@Cu 1% tratadas a 400 °C.	106
Figura 29. Gráfico de Tauc para el cálculo de la brecha energética de TiO ₂ y ZnO. Se presentan una muestra de cada semiconductor a modo de ejemplo y el ajuste lineal.....	110
Figura 30. Brecha energética de las películas de TiO ₂ y ZnO. Los datos se organizaron por dopante y concentración, número de inmersiones y temperatura de tratamiento térmico.....	111

Índice de tablas

Tabla 1. Parte de la tabla periódica que contiene los elementos que conforman a los compuestos con estructuras cristalinas parecidas a la del silicio.	20
Tabla 2. Propiedades físicas y estructurales de la anatasa y el rutilo [16].	26
Tabla 3. Algunas aplicaciones de la fotocatalisis de semiconductores. Recuperado de [42] con modificaciones.	60
Tabla 4. Tamaño de cristal L (nm) de las muestras en polvo de TiO ₂ tratadas a 500 °C y ZnO tratadas a 400 °C. También se muestra la fracción de anatasa de las muestras de TiO ₂	100

1. Resumen

En los últimos años, la fotocatalisis ha surgido como una alternativa para la solución de diversas problemáticas como la descontaminación del ambiente o en la producción de energía limpia. Ésta posee ventajas como una gran factibilidad termodinámica y la producción de oxidaciones a muy alta velocidad. La fotocatalisis se define como un tipo de catálisis que es llevado a cabo mediante la inducción de luz sobre un catalizador. Típicamente, el catalizador es un semiconductor. Entre los semiconductores más utilizados se encuentran el dióxido de titanio (TiO_2) y el óxido de zinc (ZnO), los cuales destacan por su gran estabilidad química, baja toxicidad, fotoestabilidad y biocompatibilidad. Resulta interesante hoy en día utilizar como fuente de luz a la luz solar, sin embargo, estos catalizadores como tal no son activos en la región del espectro visible, por lo que es necesario modificarlos para lograr su actividad en este rango del espectro. Uno de los métodos establecidos para este propósito es el dopaje. Asimismo, los catalizadores en forma de película delgada son más útiles debido a su fácil recuperación, por lo que es una de las presentaciones más estudiadas. La síntesis sol-gel es una metodología que permite la elaboración de películas delgadas y el dopaje de los semiconductores a la vez de que se presentan ventajas como un bajo costo, una gran versatilidad y un buen control de las propiedades.

En el presente trabajo se llevó a cabo la síntesis y caracterización de películas delgadas de TiO_2 y ZnO dopadas con hierro y cobre. Los semiconductores se sintetizaron por sol-gel. La síntesis del TiO_2 se basó en el método de Pechini que permite la estabilización del sol mediante estructuras de poliéster. Como precursor

se utilizó isopropóxido de titanio. La síntesis del ZnO se llevó a cabo a partir de una sal de acetato de zinc y la incorporación de trietilamina como reactivo y estabilizante. El dopaje fue realizado durante la síntesis adicionando sales de los dopantes. Con estos soles, se elaboraron películas delgadas mediante recubrimiento por inmersión. Las películas obtenidas fueron sometidas a un tratamiento térmico para favorecer el cambio de estructura cristalina. Se estudió el efecto de la concentración del dopante, el número de inmersiones y la temperatura en las propiedades de las películas.

Se encontró que la viscosidad y estabilidad de los soles sintetizados es la adecuada para usarse en el recubrimiento por inmersión. Según la espectroscopía UV-Vis, las películas delgadas presentaron un desplazamiento en la transmitancia y reflectancia cuando se dopan, cuando se cambia el número de inmersiones y cuando se les da un tratamiento térmico. Luego de las pruebas de difracción de rayos X (DRX), se corroboró que el TiO₂ en polvo presentó la fase anatasa y rutilo, y que el dopaje favoreció a la fase anatasa. El ZnO en polvo presentó la fase wurtzita. Haciendo uso de la espectroscopía Raman se constataron estos resultados; además, a través de DRX, y la espectroscopía en la región del ultravioleta-visible (UV-Vis) se encontraron indicios de una posible incorporación de los iones dopantes en la red cristalina. Una prueba de Efecto Hall permitió encontrar una resistividad dentro del rango de los semiconductores en las películas (10^4 - 10^7 Ω cm); así como un comportamiento de tipo n en todas las películas de TiO₂, y uno tipo p en las de ZnO y ZnO dopado a una concentración de 0.1%. Una concentración de dopante por encima de este valor dio como resultado la prevalencia de electrones como portadores. El dopaje, el número de inmersiones y la temperatura del tratamiento térmico también presentaron un efecto en la brecha energética de las películas. Las películas de ZnO tratadas a 400 °C presentaron una brecha energética menor, seguidas de las películas de TiO₂ tratadas a 500 °C; y finalmente las de TiO₂ tratadas a 400 °C, presentaron una brecha energética mayor. Para el TiO₂, la película que presentó un menor valor fue la dopada con Fe al 1% en moles, tratada a 500 °C, 4 inmersiones, con 3.24 eV. Para el ZnO fue la dopada con Cu al

0.5% en moles, tratada a 400 °C, 4 inmersiones, con 3.21 eV. Las películas delgadas obtenidas tienen posibles aplicaciones en fotocatalisis.

2. Abstract

In recent years, photocatalysis has emerged as an alternative to solve various problems such as decontamination of the environment or the production of clean energy. This process has advantages such as high thermodynamic feasibility and oxidation production at very high rate. Photocatalysis is defined as a type of catalysis that is carried out by inducing light on a catalyst. Typically, the catalyst is a semiconductor. Among the most used semiconductors are titanium dioxide (TiO_2) and zinc oxide (ZnO), which stand out for their high chemical stability, low toxicity, photostability and biocompatibility. Nowadays, using sunlight as a light source is interesting for new applications, however, these catalysts as such are not active in the visible region, so it is necessary to modify them to achieve their activity in this spectrum range. One of the established methods for this purpose is doping. In addition, thin film-shaped catalysts are more useful due to their easy recovery, making them one of the most studied shapes. Sol-gel allows the production of thin films and the doping of semiconductors while presenting advantages such as low cost, great versatility and good control of properties.

In this work, the synthesis and characterization of thin films of TiO_2 and ZnO doped with iron and copper was carried out. The semiconductors were synthesized by sol-gel. The synthesis of TiO_2 was based on the Pechini method that allows the stabilization of the sol by polyester structures. Titanium isopropoxide was used as a precursor. ZnO synthesis was carried out from a zinc acetate salt and the incorporation of triethylamine as a reagent and stabilizer. The semiconductors were doped by adding salts of the dopants. With these soles, thin films were made by dip

coating. The films obtained were subjected to a heat treatment to favor the change of crystalline structure. The effect of the dopant concentration, the temperature and the number of coatings on the properties of the thin films were studied.

It was found that the viscosity and stability of the synthesized soles are suitable, making them useful in the dip coating. According to UV-Vis spectroscopy, thin films showed a shift in transmittance and reflectance when they are doped, when the number of coating is changed and when they are given a heat treatment. After the X-ray diffraction (XRD) tests, it was corroborated that the TiO₂ powder presented the anatase and rutile phase, and that doping favored the anatase phase. The ZnO powder presented the wurtzite phase. Using the Raman spectroscopy these results were verified; In addition, through XRD, and spectroscopy in the ultraviolet-visible region (UV-Vis), evidence of a possible incorporation of doping ions into the crystalline lattice were found. A Hall Effect test allowed to find a resistivity within the semiconductor range in the films (10^4 - 10^7 Ω cm); as well as a behavior of n-type in all TiO₂ films, and a p-type in those of ZnO and ZnO doped at a concentration of 0.1 mol%. A dopant concentration above this value resulted in the prevalence of electrons as carriers. Doping, the number of dices and the temperature of the heat treatment also had an effect on the band gap of the films. ZnO films treated at 400 °C presented a smaller energy gap, followed by TiO₂ films treated at 500 °C and finally those of TiO₂ treated at 400 °C, presented a larger energy gap. For TiO₂, the film that presented a lower value was the doped at 1 mol% Fe, treated at 500 °C, 4 coatings, with 3.24 eV. For ZnO it was doped with 0.5 mol% Cu, treated at 400 °C, 4 coatings, with 3.21 eV. The thin films obtained have possible applications in photocatalysis.

3. Introducción

3.1 Planteamiento del problema

La contaminación ambiental y la falta de fuentes de energía limpia son algunos de los mayores problemas en la actualidad. La descarga de colorantes sintéticos y químicamente activos en los desechos industriales es uno de los graves problemas ambientales. Estos colorantes pueden ser los responsables de causar enfermedades a los seres vivos, y suelen bloquear la luz del sol lo que minimiza la actividad fotosintética de la biota acuática y disminuye la disolución de oxígeno. Es por ello que resulta importante tratar directamente estos efluentes antes de que entren a los cuerpos acuáticos [1]. Asimismo, es bien sabido que en los últimos años ha aumentado el interés por utilizar energías renovables en aplicaciones de todo tipo. Hoy en día se llevan a cabo diversas investigaciones para utilizar la luz solar en la producción de energía limpia, en aplicaciones ambientales e incluso en la purificación de agua [2]. Dentro del grupo de las aplicaciones ambientales, uno de los procesos investigados es la degradación de contaminantes en donde se hace uso de la energía solar. Este fenómeno se denomina fotocatalisis y se encuentra clasificado dentro de los Procesos de Oxidación Avanzada (PAO's, por sus siglas en inglés). Este método ha sido una de las alternativas estudiadas que ha permitido tanto el desarrollo de nuevos materiales semiconductores para aplicaciones ambientales como desarrollos sobre la producción de energía [3]. Gracias a su gran factibilidad termodinámica y a la producción de oxidaciones a muy alta velocidad, este proceso ha recibido especial atención y ha destacado sobre otros, prometiendo un resultado limpio y seguro que puede aplicarse indudablemente en la mejora del ambiente y en la producción de energía limpia [4].

En el proceso fotocatalítico se utiliza un fotocatalizador, el cual suele ser un material semiconductor. Entre los materiales más estudiados se encuentran el TiO_2 y el ZnO . Estos semiconductores han destacado por su gran estabilidad química, su baja toxicidad, su alta fotoestabilidad y su gran biocompatibilidad [5], [6]. Sin embargo, para lograr que se aproveche la mayor cantidad de luz solar en el material, se necesita desplazar el rango de absorción hacia el espectro visible. Para lograr este objetivo, se han seguido diversos métodos, y uno de los más estudiados ha sido el dopaje con metales. El dopaje permite disminuir la brecha energética del semiconductor, lo que logra una absorción a mayores longitudes de onda [1]. No obstante, pese a las investigaciones realizadas, aún existen muchas interrogantes por solucionar, además de que los procesos de producción pueden llegar a ser costosos, complejos o requerir equipos sofisticados. Una de las alternativas para este problema es la síntesis sol-gel, la cual puede ser combinada por recubrimiento por inmersión para obtener películas delgadas. Asimismo, este tipo de metodología promete ser muy versátil y de fácil uso, ya que se pueden agregar también dopantes durante el proceso de síntesis y obtener materiales nanoestructurados de semiconductores dopados [7].

Por lo anterior, en el presente trabajo se presenta la síntesis y caracterización de películas delgadas de estos dos semiconductores. La síntesis se realizó por el método sol-gel, centrada en la estabilización del óxido metálico antes de su paso a un gel. La deposición de las películas se realizó por medio de recubrimiento por inmersión, una metodología sencilla y accesible. Para asegurar la repetibilidad, el sol fue sometido a pruebas de viscosidad y densidad, factores que repercuten en las propiedades de la película. Igualmente, las películas se caracterizaron para conocer sus propiedades ópticas, su estructura cristalina, y algunas de sus propiedades eléctricas. Al final, se realizó una comparación entre los dos semiconductores, entre los dopantes utilizados, su concentración, así como en el número de inmersiones y temperatura del tratamiento térmico.

3.2 Hipótesis

El dopaje de películas delgadas de dióxido de titanio y el óxido de zinc con hierro y el cobre, logrará una disminución de su brecha energética y así, a su vez, un desplazamiento en la absorción de fotones hacia el espectro visible.

3.3 Objetivos

3.3.1 Objetivo general

Sintetizar por sol-gel películas delgadas de óxido de zinc y dióxido de titanio dopadas con hierro y cobre, para evaluar sus propiedades ópticas y su brecha energética.

3.3.2 Objetivos específicos

- Sintetizar TiO_2 y ZnO dopados con Fe y Cu mediante reacciones sol-gel.
- Elaborar películas delgadas de los semiconductores sobre sustratos de vidrio a través de recubrimiento por inmersión en los soles sintetizados.
- Caracterizar las películas delgadas de semiconductores dopados para comparar sus propiedades ópticas y estructurales en su posible aplicación en procesos de fotocatalisis.

4. Fotocatálisis

4.1 Definición e historia de la fotocatálisis

El término fotocatálisis es la unión de las palabras fotoquímica y catálisis. La palabra fotocatálisis se deriva del griego y está compuesta de dos partes: el prefijo φῶς (*phōs*, luz); y la palabra catálisis que proviene de καταλυσις (*katalysis*, disolución), a su vez formado de κατὰ (*kata*, abajo) y λυσις (*lisis*, acción de liberar). Catálisis se define como el proceso en el que una sustancia provoca la alteración de la velocidad de transformación química de los reactivos sin verse alterada al final. Esta sustancia, que se conoce como catalizador, aumenta la velocidad de reacción al reducir la energía de activación. Así, la palabra fotocatálisis puede ser definida como el proceso de catálisis llevado a cabo mediante la inducción de luz sobre un catalizador [8]. Usualmente, este catalizador es un semiconductor que interactúa con la luz de suficiente energía (o cierta longitud de onda) para producir especies reactivas de oxígeno (ROS, por sus siglas en inglés), las cuales conducen a la transformación fotocatalítica de algún compuesto.

La fotocatálisis pertenece al grupo de los procesos de oxidación avanzada (POA). Los POA pueden definirse como procesos que implican la formación de radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) de potencial de oxidación mucho mayor que el de los oxidantes tradicionales (ozono, peróxido de hidrógeno, dióxido de cloro, cloro). Estos radicales hidroxilo son altamente inestables porque contienen un electrón desapareado en su estructura molecular por lo que tienden a extraer un electrón o un átomo de hidrógeno del compuesto más cercano para convertirse en un ion

hidroxilo más estable o en agua. Por ello, son altamente reactivos y rápidamente oxidan toda clase de compuestos orgánicos e inorgánicos [9].

Los POA se pueden clasificar en dos grandes categorías: procesos no fotoquímicos y procesos fotoquímicos. Entre los procesos no fotoquímicos encontramos a la ozonización, procesos Fenton y relacionados, la oxidación electroquímica, la radiólisis y el tratamiento con haces de electrones, el plasma no térmico, irradiaciones gamma o la aceleración de electrones. Dentro de los procesos fotoquímicos encontramos al ultravioleta al vacío, la utilización de energía UV con peróxido de hidrógeno, ozono o ambos, así como la fotocatalisis [10].

El proceso de fotocatalisis, a su vez, suele clasificarse en dos categorías: procesos homogéneos y procesos heterogéneos. En los procesos de fotocatalisis homogénea son principalmente usados complejos metálicos (metales de transición como hierro, cobre, cromo, etc.) como catalizadores. En este proceso, involucrados los fotones y una cierta condición térmica, el estado de alta oxidación de los complejos de iones metálicos genera radicales hidroxilo. Luego de este paso, estos radicales hidroxilo reaccionan con compuestos orgánicos lo que desencadena la degradación de estos [11]. En la fotocatalisis heterogénea se emplea un material sólido, el fotocatalizador, que cuando se expone a una fuente de luz adecuada puede generar especies reactivas que promueven reacciones de reducción u oxidación [10]. En comparación, la fotocatalisis heterogénea se puede usar para la degradación de diversos contaminantes orgánicos en agua residuales. Este proceso tiene ventajas como una mineralización completa, no hay problemas con la eliminación de desechos, es de bajo costo y sólo necesita condiciones de temperatura y presión moderadas [8].

Ya en la década de 1960, muchos grupos de investigación se encontraban estudiando los fenómenos fotoinducidos que preceden a los semiconductores como el TiO_2 y el ZnO bajo la irradiación de luz ultravioleta (UV). Se encontró que algunas moléculas como el O_2 y el agua eran adsorbidas o despedidas por las superficies

de los semiconductores bajo la iluminación de luz UV según las condiciones de superficie. En 1964, S. Kato y F. Masuo reportaron la reacción de oxidación de tetralina en fase líquida usando TiO_2 iluminado con luz UV como fotocatalizador. Este artículo es considerado como uno de los primeros en reportar la reacción catalítica en este semiconductor. Posteriormente, diversos investigadores siguieron reportando varias reacciones en fase gaseosa empleando este mismo semiconductor bajo la iluminación de luz UV [12].

Subsiguientemente, en 1972, Fujishima y Honda descubrieron el efecto de fotosensitización tras realizar diversos experimentos y obtener la división de la molécula del agua utilizando un electrodo de TiO_2 bajo luz ultravioleta, es decir, mediante fotocátalisis. Al principio, este descubrimiento no fue aceptado por la comunidad científica pues en aquel tiempo no se pensaba que la luz podría usarse como una fuente de energía, y menos a un bajo voltaje. Se pensaba, de hecho, que la electrólisis del agua debía generarse a al menos 1.5-2 V. Desde este hallazgo, se han llevado múltiples investigaciones para entender el proceso fundamental y mejorar la actividad catalítica de los materiales, tanto por químicos, como por físicos, e ingenieros. Estos estudios comúnmente están relacionados con la búsqueda de renovación y el almacenamiento de energía [8].

En 1977, G. N. Schrauzer y T. D. Guth reportaron la descomposición de agua usando TiO_2 en polvo cargado con pequeñas cantidades de partículas de Pt y Rh. Este hallazgo permitió dilucidar que en dicho material los electrones libres foto inducidos en el TiO_2 se mueven hacia el Pt donde se llevan a cabo reacciones de reducción a la vez de que los huecos que quedan en el TiO_2 migran hacia su superficie e inducen reacciones de oxidación. Desde estos descubrimientos, la utilización de semiconductores como fotocatalizadores ha sido el enfoque de las investigaciones. Gran parte de los esfuerzos se han centrado en el diseño de sistemas fotocatalíticos con una alta eficiencia de conversión de luz a energía química para descomponer agua [12].

De este modo, en los últimos años el desarrollo de la fotocatalisis ha representado gran parte de las investigaciones en todo el mundo, debido a la versatilidad de sus aplicaciones, especialmente las que conciernen a aplicaciones ambientales y en áreas relacionadas a la energía. La fotocatalisis se ha utilizado en la purificación de aire, en la purificación de agua contaminada, en aparatos eléctricos como refrigeradores, en pinturas, en papel, incluso en el asfalto de la ciudad, en la agricultura y hasta en aplicaciones médicas como tratamiento contra el cáncer. Como se mencionó anteriormente, las propiedades catalíticas de ciertos materiales pueden ser usadas para convertir energía solar en energía eléctrica o en energía química para obtener hidrógeno [13].

4.2 Los fotocatalizadores: semiconductores

En física del estado sólido, un semiconductor suele definirse como un material con una resistividad entre el rango de $10^{-2} - 10^9 \Omega \text{ cm}$. Asimismo, un semiconductor puede definirse como un material cuya brecha energética se encuentra entre 0 y alrededor de los 4 electrón volts (eV). Los metales y los semimetales son los que poseen una banda energética de cero, mientras que aquellos con una brecha energética mayor a los 3 eV son más conocidos como aislantes. Sin embargo, hay excepciones a estas definiciones. Por ejemplo, un diamante semiconductor (cuya brecha energética es de alrededor de 6 eV) y un semiaislante de GaAs (con una brecha energética de 1.5 eV) son frecuentemente usados [14].

Los semiconductores poseen diversas aplicaciones en la electrónica debido a lo especial de su estructura electrónica. Como en todos los sólidos, se puede aproximar su estructura como bandas continuas de energía separadas por brechas. En su estado fundamental, estas bandas están llenas hasta el llamado nivel de Fermi y están vacías encima de este. Como se muestra en la Figura 1, las diferencias entre el nivel de Fermi respecto a las bandas y las brechas son

determinantes en cuando a si se trata de un metal, un aislante o un semiconductor [15].

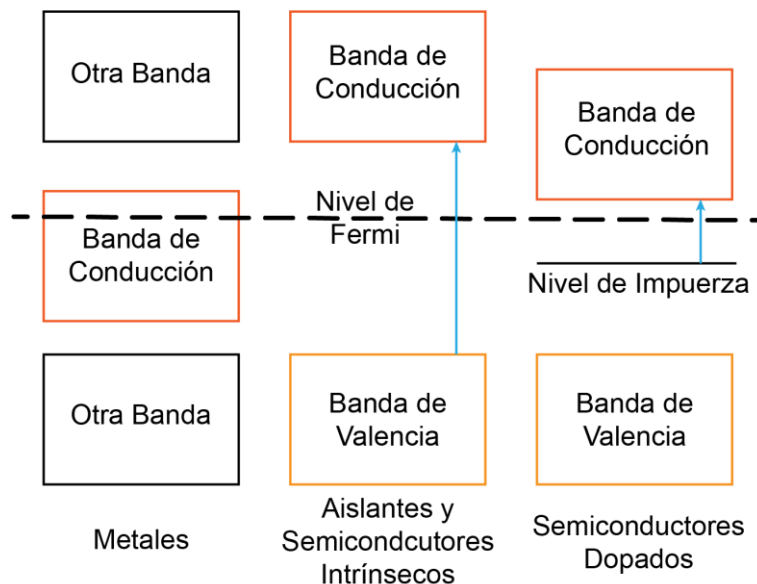


Figura 1. Estructura de bandas de metales, aislantes, semiconductores intrínsecos, y semiconductores dopados. Las flechas indican excitaciones que producen conductividad. Recuperado de Wenckebach (1999) con modificaciones.

En el caso de los metales, el nivel de Fermi se encuentra dentro la banda de conducción. Los electrones en esta banda parcialmente llena son los responsables de la alta conductividad de los metales. En el caso de los aislantes y los semiconductores, el nivel de Fermi está entre la brecha de las dos bandas. En su estado fundamental, la banda bajo el nivel de Fermi (banda de valencia) se encuentra totalmente llena, mientras que la banda encima del nivel de Fermi, la banda de conducción se encuentra totalmente vacía. Ninguna de las dos bandas contribuye a una conductividad. Así decimos que en su estado fundamental los aislantes y los semiconductores no conducen electricidad. A temperaturas finitas, algunos electrones son térmicamente excitados desde la banda de valencia a la banda de conducción, dando lugar a la conductividad intrínseca. En este sentido, la diferencia entre un aislante y un semiconductor es solamente cuestión de la magnitud de la brecha entre la capa de valencia y la capa de conducción. En los

aislantes esta diferencia es tan grande que la conductividad intrínseca es despreciable, mientras que en los semiconductores es más pequeña, y se llega a apreciar una conductividad. Sin embargo, en la práctica resulta ser que la excitación térmica sobre la brecha no es la mayor fuente de conductividad de los semiconductores [15].

Además, cuando un semiconductor se dopa con ciertas impurezas este se vuelve más conductivo. No sucede lo mismo con los aislantes, los cuales continúan siendo aislantes a pesar de doparlos. El origen de esta diferencia recae en la naturaleza de su enlace químico. Mientras que la mayoría de los aislantes se mantienen unidos por fuerzas electrostáticas entre los iones que los constituyen o consisten en moléculas unidas mediante fuerzas de Van der Waals, los semiconductores se encuentran unidos por enlaces homopolares, así como los átomos de carbono están unidos en una molécula orgánica [15].

El semiconductor mejor conocido es el silicio (Si). No obstante, existen muchos semiconductores más allá del silicio. Minerales como la blenda de zinc (ZnS), la cuprita (Cu_2O) y la galena (PbS) son semiconductores. Estos se pueden encontrar en diversas composiciones químicas con una variedad de estructuras cristalinas. Los semiconductores pueden estar compuestos sólo por un elemento, como es el caso del silicio, el germanio (Ge), el carbono en forma de C_{60} o nanotubos, o algunos elementos del grupo V y VI de la tabla periódica como el fósforo (P), el azufre (S), el selenio (Se) o el telurio (Te). Asimismo, también pueden ser compuestos binarios formados por elementos del grupo III y V como el arseniuro de galio (GaAs) con propiedades muy similares a las de los del grupo IV. A diferencias de los semiconductores elementales, este tipo de semiconductores presentan un enlace iónico lo que cambia sus propiedades al incrementar las interacciones de Coulomb entre los iones y la brecha energética. Incluso muchos compuestos orgánicos, como el poliacetileno $(\text{CH})_n$ son semiconductores. Algunos semiconductores presentan un comportamiento magnético ($\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$) o ferroeléctrico (SbSI). Otros se convierten en superconductores cuando se dopan

con suficientes portadores de carga (GeTe y SrTiO₃). Muchos de los recién descubiertos superconductores de alta temperatura poseen fases no metálicas que son semiconductoras. Por ejemplo, el La₂CuO₄ es un semiconductor (brecha energética de alrededor de 2 eV) pero se convierte en un superconductor cuando se le sintetiza en una aleación con Sr para formar (La_{1-x}Sr_x)₂CuO₄ [14].

Los átomos del Si, por ejemplo, en el silicio cristalino pueden considerarse divididos como iones centrados de Si⁴⁺ y cuatro electrones de valencia. En un modelo de bolitas y palitos (Figura 2), los palitos son los cuatro “brazos” del átomo de silicio, que se extienden a los otros átomos para enlazarse de una manera similar a la que lo hacen los átomos de carbono en moléculas orgánicas. Estos brazos pueden interpretarse como nubes de electrones que consisten en dos electrones posicionados entre iones centrados de Si⁴⁺. Puede considerarse que el silicio cristalino está “iónicamente enlazado” y construido por iones de Si⁴⁺ y (2e)²⁻. La banda de valencia serían todos los estados mecánicos cuánticos que forman estas nubes de electrones. Asimismo, la banda de conducción contiene estados excitados de los electrones de valencia, electrones ionizados provenientes de los iones (2e)²⁻ y se mueven libremente a través de la red cristalina [15].

Para entender por qué un material iónico cristalino dopado con una impureza permanece como un aislante se debe considerar el ejemplo del NaCl dopado con oxígeno. Este material cristalino está compuesto de iones Na⁺ y Cl⁻. Las impurezas de oxígeno forman iones O²⁻ reemplazando los iones de Cl⁻. Este simple reemplazamiento distorsiona la neutralidad del cristal. El NaCl reacciona creando huecos de Cl⁻ o añadiendo iones de Na⁺ intersticiales. Así el cristal dopado es sólo un “nuevo” tipo de cristal iónico que es de nuevo aislante.

Sin embargo, un material unido homopolarmente como el silicio que está dopado con una impureza se comporta algo diferente. Consideremos el caso de un átomo de fósforo que reemplaza átomos de silicio. Los átomos del primero difieren de los átomos del segundo sólo por una carga nuclear extra y un solo electrón extra.

Cuando está integrado en el cristal, se divide en iones centrales de P^{5+} y cinco electrones. El primero reemplaza los iones centrales de Si^{4+} , mientras que cuatro electrones son usados para los enlaces homopolares, lo que crea iones $(2e)^{-}$. Luego, sin embargo, la banda de valencia se encuentra llena y el quinto electrón no tiene a donde ir a excepción de la banda de conducción. Como resultado, este electrón extra debe contribuir a la conductividad del silicio dopado. Aun así, en el estado basal, este es aislante porque este quinto electrón se encuentra débilmente unido al átomo de fósforo, el cual tiene una carga nuclear extra para atraerlo. Por otro lado, la energía de enlace es de sólo 46 meV correspondientes a 535 K. Así que a temperatura ambiente este quinto electrón es fácilmente excitado hacia un estado en el que está completamente libre de moverse a través del cristal y contribuir a la conductividad. El esquema correspondiente de energías se muestra en la Figura 1 [15].

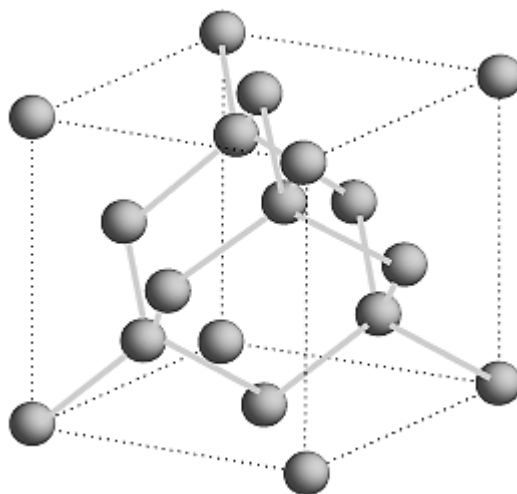


Figura 2. Estructura cristalina del silicio.

El fósforo es llamado una impureza donadora porque dona un electrón a la banda de conducción. Otras impurezas son llamadas aceptoras debido a lo contrario, aceptan electrones desde la banda de valencia. Estos inducen una conductividad mediante huecos en su última banda. Así, se pueden distinguir semiconductores tipo n porque conducen los electrones en la banda de conducción

donados por una impureza, y semiconductores tipo p que conducen por medio de los huecos en la banda de valencia donados por un aceptor de impurezas. Usualmente los semiconductores poseen ambos tipos de impurezas. Se dice que son compensados. Se gana energía cuando una electrón de una impureza donadora cae de la banda de conducción a la banda de valencia para llenar un hueco de una impureza aceptora. Por lo tanto, un semiconductor compensado muestra el tipo de conductividad correspondiente a la impureza con la mayor concentración. Como resultado, todos los semiconductores pueden ser clasificados como tipo n o tipo p. Esta propiedad de los semiconductores permite la producción de uniones p-n, donde los materiales tipo n y tipo p se encuentran, lo que constituye los bloques de construcción básicos para muchos dispositivos semiconductores. Aún más importante, todas estas uniones son por naturaleza microscópicas porque lo que se permite una extrema miniaturización de estos dispositivos [15].

Asimismo, la existencia simultánea de una brecha energética y una conductividad permite el uso de estos semiconductores para aplicaciones de optoelectrónica. Por ejemplo, en un semiconductor laser la conductividad es usada para transportar los electrones y huecos a un punto bien definido en el dispositivo donde estos se aniquilan uno al otro y se emiten fotones.

Los elementos y compuestos que se mantienen juntos por un enlace homopolar se encuentran en específicas columnas de la tabla periódica. Como se ve en la Tabla 1, los elementos unidos homopolarmente como el silicio o el germanio se encuentra en la cuarta columna, como el carbón en moléculas orgánicas, los átomos de silicio en un cristal de silicio pueden ser visualizados como si tuvieran cuatro brazos, cada uno unido a otro átomo de silicio. Como resultado, estos elementos cristalizan como la estructura del diamante mostrada en la Figura 2. Los compuestos binarios de elementos de la tercera y quinta columna, también llamados compuestos III-V (compuestos como el GaAs) están enlazados de la misma forma que el silicio. Como resultado, estos cristalizan de una forma muy similar. Todos estos compuestos, parecidos al silicio en enlace químico y estructura cristalina,

pueden en principio ser usados en dispositivos semiconductores. Por otro lado, otros compuestos binarios de elementos de la segunda y sexta columna, y de la primera y séptima columna, están enlazados iónicamente y cristalizan de una estructura distinta. Como resultado, estos compuestos son raramente considerados para su uso en dispositivos semiconductores [15].

Tabla 1. Parte de la tabla periódica que contiene los elementos que conforman a los compuestos con estructuras cristalinas parecidas a la del silicio.

I	II	IIB	III	IV	V	VI	VII
H							
Li	Be		B	C	N	O	F
Na	Mg		Al	Si	P	S	Cl
K	Ca	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
Rb	Sr	Cd	In	Sn	Sb	Te	I

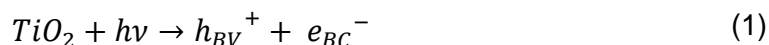
4.3 Mecanismo fotocatalítico

La absorción de fotones por un semiconductor genera reacciones fotocatalíticas en su superficie, como la ruptura de moléculas de agua o la degradación de compuestos orgánicos [12].

Una reacción fotocatalítica depende de la longitud de onda, es decir, de la energía involucrada, y del catalizador. En general, los semiconductores son los usados como catalizadores pues presentan estructuras electrónicas que se caracterizan por una banda de valencia llena y una banda de conducción vacía [8].

Durante la reacción fotocatalítica, al menos dos eventos deben ocurrir simultáneamente para que la producción de ROS ocurra. Aunque el mecanismo fotocatalítico varía con los distintos compuestos a degradar, se concuerda con que las reacciones principales responsables para el efecto catalítico son reacciones óxido-reducción interfaciales de los electrones y huecos que son generados cuando el semiconductor es expuesto a luz de suficiente energía [12]. Estas reacciones permiten la producción de iones hidroxilo y aniones superóxido. La fotocatalisis no implica la acción de la luz como catalizador en la reacción, sino que más bien la generación de especies catalíticamente activas con ayuda de los fotones. Si el proceso de fotoexcitación inicial ocurre en una molécula adsorbida, lo que entonces interactúa con el estado fundamental del sustrato catalizador, el proceso es nombrado “fotorreacción catalizada”. Por otro lado, si la fotoexcitación inicial tiene lugar en el sustrato catalizador, y entonces el catalizador fotoexcitado interactúa con el estado fundamental de la molécula, el proceso es una “fotorreacción sensibilizada”. En la mayoría de los casos, la fotocatalisis heterogénea se refiere a la fotocatalisis de semiconductores o a las fotorreacciones sensibilizadas de semiconductores [16].

En la fotocatalisis, la luz con una energía mayor que la brecha energética del semiconductor, excita un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción (Figura 3). En el caso de la anatasa, la brecha energética es de 3.2 eV, por lo que se requiere luz UV ($\lambda \leq 387$ nm). La absorción de un fotón excita un electrón a la banda de conducción (e_{BC}^-) generando un hueco positivo en la banda de valencia (h_{BV}^+) (Ecuación (1) [16].



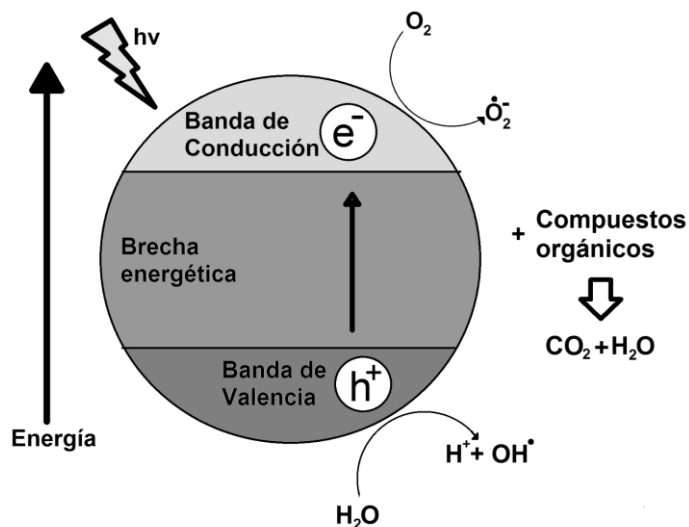
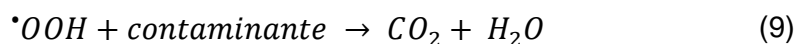
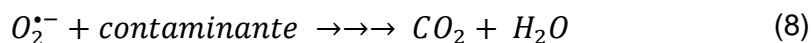
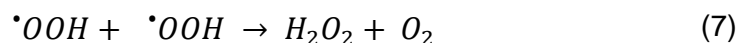
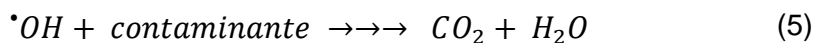
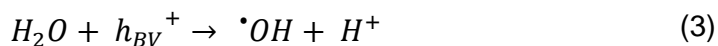
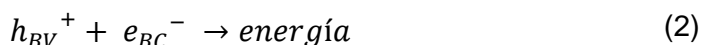


Figura 3. Esquema sobre el mecanismo fotocatalítico del TiO_2 .

Los portadores de carga pueden ser atrapados como Ti^{3+} y O^- en la red de TiO_2 , o se pueden recombinar, disipando energía. Alternativamente, los portadores de carga pueden migrar a la superficie del catalizador e iniciar reacciones de óxido-reducción con adsorbatos. Los huecos positivos pueden oxidar OH^- o agua en la superficie para producir radicales $\bullet\text{OH}$ (Ecuación (2)) que son altamente oxidantes. Los radicales hidroxilo, posteriormente, oxidan especies orgánicas con mineralización produciendo sales minerales, CO_2 y H_2O (Ecuación (5)) [16].



Los electrones en la banda de conducción pueden ser rápidamente atrapados por el oxígeno molecular adsorbido en el semiconductor, el cual es reducido a la forma de un anión radical superóxido ($O_2^{\bullet-}$) (Ecuación (4)), pudiendo luego reaccionar con H^+ para generar radicales hidroxilo ($\bullet OH$) (Ecuación (6)), y luego reducciones electroquímicas de H_2O_2 (Ecuación (7)). Estas ROS pueden contribuir también a vías oxidativas tales como la degradación de contaminantes (Ecuaciones (8 y 9)) [13], [16], [17].

La recombinación de los portadores de carga generados es el mayor problema cuando se trata de usar la fotocatalisis en semiconductores pues reduce la eficiencia cuántica. Cuando una recombinación ocurre, el electrón excitado vuelve a la banda de valencia sin reaccionar con las especies adsorbidas, emitiendo la energía en forma de luz o de calor [18]. La recombinación puede ocurrir tanto en la superficie como en el resto de semiconductor y está en general facilitada por impurezas, defectos, o cualquier factor que introduzca imperfecciones a la red cristalina [17]. Serpone et al. (2005) encontraron que los electrones excitados atrapados como especies Ti^{3+} ocurren en una escala de tiempo de ~30 ps and que alrededor del 90% o más de los electrones fotogenerados se recombinan en 10 ns [19]. Para evitar la recombinación, se han estudiado diversos métodos que mejoran la eficiencia fotocatalítica [16].

Existen diversos factores que pueden afectar el rendimiento fotocatalítico, que van desde el tamaño del material, el área superficial específica, el volumen de poro, la estructura del poro, la fase cristalina, y las facetas de superficie expuestas. De este modo, el desarrollo de mejoras en el rendimiento ajustando estos parámetros es uno de los principales temas de investigación alrededor de este tema [13].

4.4 Dióxido de Titanio

El dióxido de titanio (TiO_2) es un material que pertenece a la familia de los óxidos de metales de transición. Se clasifica como un semiconductor tipo IV-VI. A inicios del siglo XX, su producción industrial se iniciaba para reemplazar los óxidos de plomo que eran tóxicos y eran usados como pigmentos en pintura blanca. En la actualidad, la producción anual de TiO_2 excede las 5.7 millones de toneladas anuales a nivel mundial. Este es usado como pigmento blanco en pinturas, plásticos, y papel, los cuales representan los sectores de mayor uso del dióxido de titanio. Asimismo, su consumo ha aumentado en los últimos años en aplicaciones relacionadas a la industria alimentaria, farmacéutica y textil [20].

El dióxido de titanio se encuentra en tres diferentes polimorfismos: anatasa, rutilo y brookita. El rutilo es la forma más estable de TiO_2 y su nombre deriva del latín *rutilus* (rojo) en referencia al color rojo intenso observado en algunas muestras cuando se observa la luz transmitida. Comúnmente es de color marrón rojizo, pero a veces puede observarse amarillento, azulado o violeta, desde transparente hasta opaco. Naturalmente, el rutilo puede contener hasta 10% de hierro, así como otras impurezas. La brookita fue nombrada en honor al mineralogista inglés H. J. Brooke, y fue descubierta por A. Levy en 1825 en Inglaterra. Estos cristales son desde color marrón oscuro hasta un negro verdoso opaco. La anatasa, inicialmente llamada octaedrita, fue nombrada por R. J. Haüy en 1801 tomando del griego la palabra *anatsis* que significa “extensión”, debido a su eje vertical más alargado comparado al del rutilo [20].

Los tres polimorfismos pueden ser fácilmente sintetizados en el laboratorio y típicamente los estados de anatasa y brookita se transformarán a la fase termodinámicamente estable de rutilo con temperaturas de calcinación por arriba de los 600°C . En las tres formas, los átomos de titanio (Ti^{4+}) están coordinados a seis átomos de oxígeno (O^{2-}), formando un octaedro. La fase anatasa está hecha de bordes compartiendo octaedros que forman planos (001) resultando en una

estructura tetragonal. En el rutilo, el octaedro comparte sus bordes en el plano (001) para dar una estructura tetragonal, y en la brookita, ambos bordes y esquinas están compartidas para dar una estructura ortorrómbica (Figura 4) [16], [20].



Figura 4. Estructuras cristalinas del dióxido de titanio: (a) rutilo, (b) anatasa, (c) brookita.

Estudios termodinámicos basados en datos calorimétricos predicen que el rutilo es la fase más estable a todas las temperaturas y a presiones de hasta 60 kbar. Las pequeñas diferencias en la energía libre de Gibbs (4-20 kJ/mol) entre las tres fases sugiere que los polimorfismos metaestables son casi tan estables como el rutilo a valores de presión y temperatura normales. Experimentos de tamaño de partícula sugieren que la estabilidad de la fase relativa se puede revertir cuando los tamaños de partícula decrecen a valores suficientemente bajos debido a los efectos de energía de superficie. Si los tamaños de partícula se fijan al mismo valor en las tres fases, la anatasa es la fase más termodinámicamente estable a tamaños menores de los 11 nm, brookita es la más estable entre 11 y 35 nm, y rutilo es la más estable a tamaños mayores de los 35 nm. Esto concuerda como el hecho de

que la anatasa es el producto más común en procesos de sulfato en la industria [20].

La entalpía de transformación de la fase anatasa a rutilo es baja. Se reportan valores entre -1.3 y -6.0 ± 0.8 kJ/mol. Cinéticamente, la anatasa es estable, es decir, su transformación en rutilo a temperatura ambiente es tan baja que la prácticamente la transformación no sucede. A escala microscópica, la transformación alcanza velocidades medibles para el TiO_2 en volumen a $T > 600^\circ\text{C}$. Durante esta transformación, planos de oxígeno pseudocerrados y empaquetados de anatasa son retenidos como planos cerrados y empaquetados de rutilo, y dentro de esta configuración se produce una reorganización cooperativa de los iones de titanio y oxígeno. El mecanismo propuesto implica al menos un disturbio espacial de la estructura iónica de oxígeno y una ruptura mínima de los enlaces de Ti-O como resultado de la nucleación de superficie y el crecimiento. El proceso de nucleación se encuentra muy afectado por el contacto interfacial en sólidos nanocristalinos, y una vez iniciado, rápidamente se esparce y ocurre un crecimiento de grano [20].

El dióxido de titanio es típicamente un semiconductor tipo n debido a su deficiencia de oxígeno. Su brecha energética es de 3.2 eV para anatasa, 3 eV para rutilo y alrededor de 3.2 eV para brookita. Anatasa y rutilo son los principales polimorfismos, sus propiedades se sintetizan en la Tabla 2.

Tabla 2. Propiedades físicas y estructurales de la anatasa y el rutilo [16].

Propiedad	Anatasa	Rutilo
Peso molecular (g/mol)	79.88	79.88
Punto de fusión ($^\circ\text{C}$)	1825	1825
Punto de ebullición ($^\circ\text{C}$)	2500-3000	2500-3000
Absorción de luz (nm)	<390	<415

Dureza de Mohr	5.5	6.5-7.0
Índice de refracción	2.55	2.75
Constante dieléctrica	31	114
Estructura cristalina	Tetragonal	Tetragonal
Constantes de red (Å)	a = 3.78 c = 9.52	a = 4.59 c = 2.96
Densidad (g/cm³)	3.79	4.13
Longitud del enlace Ti-O (Å)	1.94 (4) 1.97 (2)	1.95 (4) 1.98 (2)

Comparado con otros semiconductores, el dióxido de titanio ha mostrado ser por mucho el material más prometedor tanto en investigación fundamental como en aplicaciones prácticas. La razón de ello es que posee una alta fotoreactividad, usualmente hasta un 10%, además de que es barato, no es tóxico, es química y biológicamente inerte, y fotoestable [12], [20], [21]. Debido a su alto índice de refracción, es usado como recubrimiento antirreflección en celdas solares de silicio y en diversos dispositivos ópticos. Asimismo, este semiconductor es usado como sensor de gas, gracias a la dependencia de su conductividad eléctrica en la composición del gas ambiental. Debido a su hemocompatibilidad con el cuerpo humano, es usado también como biomaterial [20].

El dióxido de titanio puede ser preparado en la forma de polvo, cristales, o películas delgadas. Tanto el polvo como las películas pueden ser construidas desde cristalitas que van desde unos nanómetros hasta varias micras. No obstante, estos cristalitas tienden a aglomerarse. Si se desean obtener nanopartículas separadas, con frecuencia es necesario un paso de desaglomeración. Existen nuevos métodos

que se enfocan en la síntesis de nanopartículas sin pasos adicionales de desaglomeración [20].

La construcción de nano y microestructuras de TiO_2 con ciertas morfologías y propiedades ha sido una de las ramas de investigación alrededor de este semiconductor. La morfología más comúnmente usada es la de nanopartículas monodispersas donde se controla el diámetro buscando usualmente un tamaño de cristal pequeño (gran área superficial reduciendo la recombinación), sin los efectos perjudiciales asociados con tamaños de partícula pequeños (recombinación de superficie, baja cristalinidad). Las nanoestructuras de una dimensión de dióxido de titanio (nanotubos, *nanorods*, nanocables, etc.) han sido también producidas mediante síntesis hidrotérmal, pero se ha puesto un gran énfasis en películas nanotubulares auto ensambladas mediante la anodización electroquímica en hojas de titanio metálico. Las ventajas de estas estructuras es su morfología a la medida, donde se controla la porosidad, la transferencia de carga vectorial y la baja recombinación en los límites de grano lo que resulta en mejorar el rendimiento en aplicaciones como la fotocatalisis. Un uso interesante de los nanotubos de TiO_2 en aplicaciones fotocatalíticas es el crecimiento de membranas independientes de flujo continuo [13], [22].

4.5 Óxido de Zinc

El óxido de zinc (ZnO) es un semiconductor tipo II-VI. Antes de que este material se utilizara por sus propiedades eléctricas y ópticas, el color blanco del ZnO en polvo se usaba para colorear el agua o en pinturas a base de aceite hacia finales de 1800. Quizá la primera vez que se utilizó para alguna aplicación en electrónica fue en los años de 1920 en la creación de radios. El primer uso generalizado del ZnO en la electrónica fue para varistores, lo que permitió una protección confiable contra sobretensiones. Con la era de los semiconductores, las investigaciones de

este material se desarrollaron. En los últimos 40 años, las investigaciones sobre este material han seguido un crecimiento exponencial [23], [24].

El ZnO posee una amplia brecha energética que varía entre 3.1 y 3.4 eV y una amplia energía de enlace de excitón de 60 meV, así como una alta estabilidad térmica y mecánica a temperatura ambiente. Su amplia energía de enlace de excitón permite una absorción excitónica y una recombinación incluso en condiciones de temperatura ambiente, lo que lo convierte en un material atractivo para múltiples aplicaciones. Este material suele comportarse como un semiconductor tipo n, ya que su nivel de Fermi se encuentra cerca de la banda de conducción [6], [25], [26].

La mayoría de los semiconductores compuestos binarios del grupo II-VI cristalizan en una estructura de zinc-blenda o wurtzita hexagonal donde cada anión se ve rodeado por cuatro cationes en las esquinas de un tetraedro y viceversa. Esta coordinación cuenta típicamente con enlaces covalente sp^3 , sin embargo, estos materiales también tienen un carácter iónico. El ZnO es un semiconductor de tipo II-VI cuya ionicidad se encuentra en el límite entre el semiconductor covalente y iónico. Las estructuras cristalinas que presenta el ZnO son la wurtzita (B4), zinc-blenda (B3) y sal de roca (B1). Estas se muestran en la Figura 5. En condiciones ambientales, la fase termodinámicamente estable es la wurtzita. La estructura de zinc blenda puede ser estabilizada solamente mediante el crecimiento en substratos cúbicos, y estructura de sal de roca (NaCl) puede ser obtenida a relativamente altas presiones [27].

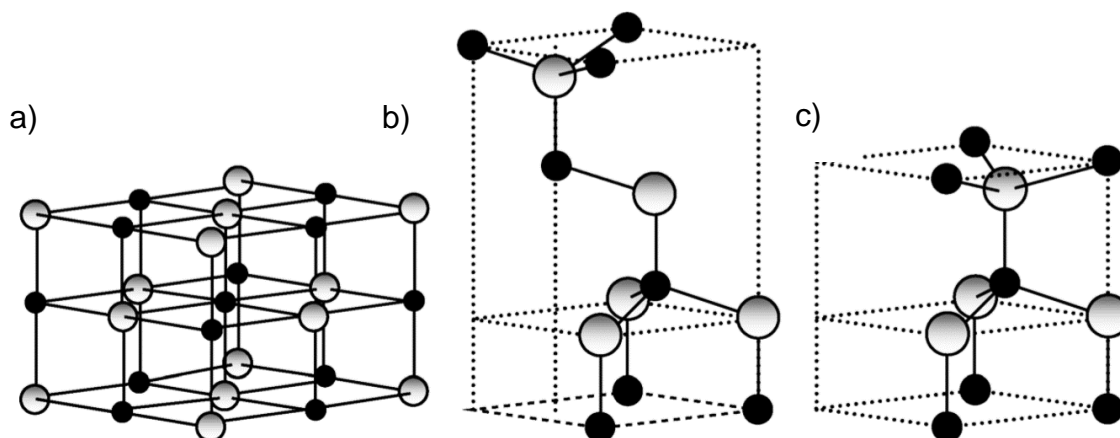


Figura 5. Estructuras cristalinas del ZnO: (a) sal de roca cúbica, (b) zinc blenda cúbica, y (c) wurtzita hexagonal

La variedad de estructuras del óxido de zinc nanométrico hace que este pueda ser clasificado entre los nuevos materiales con aplicaciones potenciales en diversos campos de la nanotecnología. Se pueden obtener estructuras en una (1D), dos (2D) y tres (3D) dimensiones. Las estructuras de una dimensión son el grupo más grande, aquí se incluyen los nanobarras, nanoagujas, nanohélices, nanoresortes, nanoanillos, nanocintas, nanotubos, nanocables y nanopelines. El óxido de zinc se puede obtener en estructuras 2D como nanoplatos/nanohojas y nanopellets. Ejemplos de estructuras 3D son flores, dientes de león, copos de nieve, erizos de coníferas, etc. Esto lo convierte en uno de los materiales con la mayor cantidad de formas posibles [6].

El óxido de zinc posee propiedades físicas y químicas únicas, como una gran estabilidad química, un alto coeficiente de acoplamiento electroquímico, un amplio rango de absorción de radiación y alta fotoestabilidad, lo que lo convierte en un material con múltiples aplicaciones. Las propiedades piezoeléctricas y piroeléctricas del ZnO promedio hacen que pueda usarse como sensor, convertidor, generador de energía, o en la fotocatalisis. Debido a su dureza, rigidez y constante piezoeléctrica, este material es muy importante en la industria cerámica, mientras que su baja

toxicidad, biocompatibilidad y biodegradabilidad lo hacen perfecto para aplicaciones de interés biomédico y ambiental [6], [28]. Durante los últimos años se han realizado muchas investigaciones para usarlo en diversas aplicaciones.

La conductividad del óxido de zinc puede ser fácilmente controlada mediante tratamiento térmico o dopaje. Hoy en día los estudios se han enfocado en cambiar las propiedades de la brecha energética, la formación de defectos, y propiedades estructurales, eléctrica, ópticas y en la detección de gases [26]. Sakthivel et al. (2003) realizaron un estudio de comparación entre el TiO_2 y el ZnO en la degradación fotocatalítica de marrón ácido 14. En su estudio, utilizando luz solar como fuente de energía, encontraron que el ZnO presentaba mayores valores en la tasa de fotodegradación, lo que puede deberse a que este absorbe una mayor fracción de la energía solar, y un mayor cuanto de luz. Estos resultados muestran que el ZnO parece ser el mejor candidato en aplicaciones de fotodegradación de contaminantes cuando se usa la energía solar, comparándolo con el TiO_2 [28].

5. Películas delgadas y proceso sol-gel

Para aplicaciones fotocatalíticas, el dióxido de titanio y el óxido de zinc pueden ser usados en forma de suspensión como una solución acuosa o podrían ser utilizados sobre un sustrato de soporte. Aunque los sistemas en suspensión de estos semiconductores son más eficientes debido a la gran relación entre área superficial y volumen, estos requieren un tratamiento posterior para separar o filtrar las partículas (usualmente nanopartículas) que necesitan ser recuperadas para poder usarse nuevamente o para evitar la contaminación del agua. La separación de estas nanopartículas, convierte a el uso en suspensión en un proceso complicado y más costoso. Para evitar este problema, el desarrollo de configuraciones de TiO_2 y ZnO inmovilizadas con propiedades adecuadas ha surgido como una alternativa para hacer más simples la recuperación del material fotocatalítico [7].

Hoy en día las nuevas tecnología se centran en reducir las dimensiones de los materiales a una escala nanométrica, ya que en esta escala estos suelen tener nuevos y únicos comportamientos en sus propiedades. Entre este conjunto de materiales de escalas nanométricas se encuentran las películas delgadas. Una película delgada se puede definir como una capa delgada de un material, donde el grosor puede variar de entre unos cuantos nanómetros hasta algunos micrómetros. Las películas delgadas se componen de dos partes: la capa del material y el sustrato sobre el cual se desposita.

Han surgido una gran cantidad de técnicas con el fin de elaborar películas delgadas. Estas se pueden clasificar en dos tipos: deposiciones físicas y

deposiciones químicas. Dentro de las físicas, encontramos dos divisiones. Las primeras son las técnicas por evaporación incluyen a la evaporación térmica al vacío, la evaporación del haz de electrones, la evaporación del rayo láser, la epitaxia de haz molecular, entre otros; y las segundas son las técnicas por pulverización catódica. En las deposiciones químicas se encuentran la técnica de sol-gel, la deposición por baño químico, la técnica de pirolisis por pulverización, o la deposición química de vapor. Aunque por medio de los métodos físicos se logra obtener una buena calidad y las propiedades adecuadas, estos suelen ser costosos y requieren de gran cantidad del material. En este sentido, las deposiciones químicas compiten por ser usualmente menos costosas pudiendo lograr películas de gran calidad, además que las propiedades de las películas se pueden ajustar cambiando diversas variables del proceso [29].

Las películas de TiO_2 nanocristalinas han atraído la atención en los últimos años debido a su gran rendimiento comparadas con las películas tradicionales de grano grueso, además de que sus propiedades electrónicas y vibracionales son significativamente diferentes respecto al material en volumen. Estas películas han sido preparadas por métodos como la evaporación térmica al vacío, la pulverización catódica, la deposición química de vapor e incluso sol-gel [30].

Asimismo, en el caso del ZnO también se han llevado a cabo diversas metodologías para la elaboración de películas delgadas, donde suelen buscarse cristalitas con una orientación preferencial para usarse en aplicaciones electrónicas. Se han llevado a cabo la epitaxia de haz molecular, la deposición por láser pulsado, la deposición química de vapor, la pulverización catódica, la evaporación del haz de electrones, la pirolisis por pulverización y la electrodeposición [25].

Sin embargo, entre las técnicas para elaborar películas delgadas, el método de sol-gel parece ser el más atractivo. Este método no requiere el uso de equipos costosos, permite la deposición de películas delgadas a presión atmosférica y a relativamente bajas temperaturas, lo que hace que su costo sea relativamente bajo;

además, se logran variar las propiedades de la película según la diferenciación de la síntesis, e incluso se pueden obtener estructuras macroporosas, lo que lo convierte en uno de los métodos más versátiles para preparar materiales a nanoescala [7], [30]. Asimismo, además de elaborar películas delgadas, este método es útil para obtener el material en polvo, donde se suele partir de una solución usando un sol o un gel como paso intermedio. A menudo, esta síntesis involucra reacciones químicas basadas en la transformación de un precursor molecular en una red de un óxido mediante reacciones de hidrólisis y condensación [25].

Para entender el proceso sol-gel primero es necesario conocer qué es un sol y qué es un gel. Un sol es una suspensión estable de partículas sólidas coloidales en una fase líquida. Dichas partículas son más densas que el líquido que las rodea pero son lo suficientemente pequeñas como para que las fuerzas de dispersión superen a las de la gravedad. Se dice que un sol es estable cuando las fuerzas entre dos partículas son repulsivas y las fuerzas de la superficie previenen la aglomeración. Un gel es una red sólida interconectada tridimensional, transparente debido al pequeño tamaño de las partículas que lo componen. En otras palabras, un gel es un sistema compuesto de un semi sólido en un líquido. La gelación es el proceso en el cual un sol o una solución se transforma en un gel y la continuidad de la estructura sólida le confiere al gel su elasticidad. Estas partículas en el gel pueden ser amorfas, cristalinas o macromoléculas. Así, un proceso sol-gel involucra generalmente la transición de un sistema desde una fase líquida, el sol, el cual se encuentra en su forma coloidal, a una fase sólida, el gel [31].

En el proceso sol-gel, un precursor molecular en una solución homogénea se somete a sucesivas transformaciones: la hidrólisis del precursor; la polimerización por medio de adiciones de iones bimoleculares sucesivas, formando grupos oxo, hidroxil y enlaces de hidrógeno; la condensación por medio de la deshidratación; la nucleación; y el crecimiento. Dependiendo de la naturaleza de los precursores moleculares, se usan dos rutas sol-gel: alcóxidos metálicos en solventes orgánicos o sales metálicas en soluciones acuosas [25].

Cuando se elaboran películas delgadas o polvos mediante sol-gel, se suelen seguir los siguientes pasos. Primero se prepara la solución del precursor, usualmente mediante reacciones de hidrólisis para obtener un sol. Luego se deposita el sol preparado en el sustrato mediante alguna técnica, como el recubrimiento por inmersión o el recubrimiento por centrifugado. Finalmente, el sistema del sustrato película suele someterse a un tratamiento térmico para evaporar el solvente, permitir la gelación del material, y posteriormente obtener una película densa. Cuando este proceso se hace sin la presencia de un sustrato, se le suele llamar xerogel al gel secado a presión ambiental [25].

En el caso del TiO_2 , los precursores más importantes en procesos a base de alcohol son el $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (etóxido de titanio (IV)), $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ (isopropóxido de titanio (IV), abreviado comunmente TTIP) y el $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$. (butóxido de titanio (IV), abreviado comunmente TNBT). En estos alcóxidos, existen enlaces metal-oxígeno y debido a la amplia diferencia en la electronegatividad entre el Ti y el O, el enlace se vuelve altamente polar y extremadamente reactivo. De este modo, la adición de agua produce simultáneamente la hidrólisis y la condensación terminando en la formación de un gel. Por otro lado, en los procesos de base acuosa, es decir, usando como precursores sales metálicas, se suele trabajar con TiOSO_4 (sulfato de titanilo) y TiCl_4 (cloruro de titanio). Este tipo de procesos sol-gel también se puede llevar a cabo usando una hidrólisis y una condensación [31]

Además, el proceso sol-gel permite la incorporación de dopantes fácilmente en el semiconductor. La incorporación de un dopante en el sol durante el estado de gelación permite a los elementos dopantes tener una interacción directa con el soporte. Una preparación típica comienza con un precursor de titanio, como el isopropóxido de titanio (TTIP), el ortotitanato de tetrabutilo (TBOT) o el tetracloruro de titanio, el cual se mezcla con el precursor del dopante disuelto en alcohol, seguido de una hidrólisis a temperatura ambiente o a elevada temperatura. El precipitado suele secarse usualmente en un rango entre 80 y 100 °C, y se pulveriza

para obtener un xerogel, que luego se calcina en aire a temperaturas entre 200 y 600 °C [32].

Por otra parte, respecto a la síntesis sol-gel en el óxido de zinc se puede comentar lo siguiente. Los principales métodos para la elaboración de películas delgadas de ZnO involucran varios pasos que son en realidad un intermediario entre los dos métodos sol-gel (alcóxidos metálicos en solventes orgánicos y sales metálicas en soluciones acuosas) ya que se usan sales metálicas en soluciones acuosas. Las películas de óxido de zinc se obtienen a partir de sales inorgánicas (nitratos, cloruros, percloratos) o sales orgánicas como acetatos y acetilacetatos, disueltos en un medio alcohólico. Se cree que dicho proceso involucra dos pasos: primero una formación *in situ* de un alcóxido o un complejo alcoxi, y luego estos pasar a transformarse a través de la hidrólisis y la polimerización para llegar al óxido [25].

Znaidi (2010) preparó un artículo de revisión sobre los métodos de elaboración de películas delgadas de ZnO mediante sol-gel que se han llevado a cabo en diversos artículos. Como precursores se han utilizado los mencionados anteriormente, entre los cuales el acetato dihidratado es el más frecuentemente utilizado. Los alcóxidos, a pesar de ofrecer muchas ventajas, no son adecuados porque son muy sensibles a la humedad, altamente reactivos y usualmente costosos. En cambio, las sales metálicas se distinguen por su bajo costo, su facilidad de uso y su disponibilidad comercial. Por otro lado, los solventes juegan también un papel importante. Estos deben tener una constante dieléctrica relativamente alta para disolver las sales inorgánicas. Los solventes más utilizados son el metanol, el etanol, 1-propanol, 2-propanol, 1-butanol y el 2-metoxietanol. En algunos trabajos utilizan etilenglicol, el cual posee una constante dieléctrica de 40.61. Con ayuda del solvente se forman complejos intermediarios que luego se someten a hidrólisis y a una polimerización inorgánica permitiendo la formación del sol [25].

Asimismo, se han llevado a cabo investigaciones donde se han agregado aditivos a la síntesis. Los aditivos son especies químicas que presentan al menos un grupo funcional, lo que permite que estos jueguen diversos roles en la síntesis. Estos actúan como bases o ácidos y/o agentes quelantes. Ejemplos de estos son los hidróxidos de metales alcalinos, los ácidos carboxílicos, las alcanolaminas, la acetilacetona y los polialcoholes. Estos pueden facilitar la disolución de la sal de zinc en algunos medios. Los agentes como (mono a tri) etanolaminas o el ácido láctico pueden ayudar a completar la disolución y la formación de un sol estable. Además, se cree que los aditivos podrían actuar como agentes quelantes y estabilizar los ligandos, lo que ayudaría a evitar la precipitación del hidróxido de zinc y ayudar así a estabilizar las dispersiones. Igualmente, los grupos amino y/o grupos hidroxilo de los alcanolaminas son conocidos por coordinar los átomos metálicos de los alcóxidos, lo que mejora la solubilidad y la estabilidad en contra de la hidrólisis de los alcóxidos [25].

Torres Delgado, Zúñiga Romero, Mayén Hernández, Castanedo Pérez, & Zelaya Angel (2009) realizaron la síntesis de películas delgadas de ZnO mediante sol-gel. Utilizaron como precursor acetato de zinc hidratado y obtuvieron un sol transparente, libre de partículas con tiempos de gelación mayores a un mes. Realizaron el crecimiento de las partículas usando recubrimiento por inmersión. Con una velocidad de 2 cm/min. Calentaron las muestras a 100°C por 60 minutos para eliminar el solvente. Luego de esto, realizaron un tratamiento térmico con temperaturas entre los 200 y los 600 °C. Este proceso lo realizaron para muestras de una y cinco capas. Observaron que el tamaño de grano aumenta desde 10 a 35 nm conforme la temperatura de sinterizado lo hace, esto mediante difracción de rayos X. Asimismo, observaron que el grosor de la película disminuye en un 36% cuando se aumenta la temperatura. Sometieron a las muestras a pruebas de fotocatalisis usando azul de metileno en solución acuosa bajo luz UV con una exposición de 5h. Descubrieron que la actividad fotocatalítica aumenta conforme aumenta la temperatura de sinterizado hasta en un 72% en las muestras de una capa y un 66% en las de cinco. Las muestras con una capa y una temperatura de

sinterizado de 500 °C presentaron la mejor degradación del colorante. Sin embargo, la presencia del sustrato de vidrio tiene un efecto negativo en la eficiencia por encima de los 500 °C. Torres Delgado et al. explican que este efecto puede deberse a la presencia de compuestos amorfos formados de Si, Zn y O en la interface del vidrio y el semiconductor [33].

La elaboración de películas delgadas mediante sol-gel ha sido uno de los temas más ampliamente estudiados en la elaboración de materiales para fotocatalisis. Frente a sus ventajas mencionadas, este proceso se convierte en una herramienta útil en la investigación sobre procesos fotocatalíticas gracias a su accesibilidad, relativo bajo costo y el gran control que se puede tener en la síntesis para obtener películas con las propiedades deseadas.

6. Métodos para mejorar la actividad fotocatalítica

Aunque el TiO_2 posee una eficiente actividad catalítica para degradar contaminantes, posee una amplia brecha energética (3.2 eV), lo que se traduce en que sólo puede ser excitado bajo fotones de radiación UV. Además, presenta una rápida recombinación de portadores de carga lo que limita sus aplicaciones prácticas. Si se tiene en cuenta que la luz solar consta solamente de entre el 5-7% de luz UV, resulta evidente que las aplicaciones de este semiconductor usando la luz solar como fuente de energía están limitadas [1]. Asimismo, el ZnO presenta un caso similar ya que posee una brecha energética semejante (~3.2 eV).

Para vencer estas limitaciones, se han investigado diversas estrategias que permiten obtener tanto una absorción de energía más cerca del rango visible como reducir la recombinación de los portadores de carga [1]. Estas estrategias se pueden englobar en dos grupos: modificaciones morfológicas, como el incremento del área superficial y la porosidad; y las modificaciones químicas, mediante la incorporación de componentes adicionales. Se pueden mencionar la modificación de superficie por medio de materiales orgánicos, el acoplamiento de semiconductores, la creación de vacancias de oxígeno, y mediante el dopaje con no metales y metales. [2], [16]. A continuación, se mencionarán más a detalle algunos de estos métodos para mejorar la actividad fotocatalítica de los semiconductores ante luz visible.

6.1 Dopaje con metales

El ZnO ha sido dopado con múltiples metales de transición como el Cu, Co, Mn y el Ni. Cuando estos iones metálicos sustituyen los iones de Zn^{2+} con una

coordinación tetraedral de O en la red de ZnO, la brecha energética se reduce debido al intercambio de interacciones sp-d entre los electrones de la banda de conducción y los electrones d de estos metales de transición. En el caso del dopaje con Co, por ejemplo, existen transiciones d-d debido a la división del campo cristalino de los niveles 3d del Co en la red de ZnO. Aunque en el dopaje con Mn está principalmente reportada la introducción de estados de defecto cerca de la banda de conducción, puede, sin embargo, reducir la brecha energética al introducir estados de cola cerca de la banda de valencia del ZnO. Un dopaje de Mn a alta concentración puede también incrementar la brecha energética del ZnO debido al efecto Burstein-Moss. Al dopar a este semiconductor con estos dos metales se ha observado una gran actividad ante luz visible [2].

Se ha reportado que el Cu (II) puede mejorar la actividad catalítica del TiO₂ modificando el espectro de la banda de valencia extendiendo la absorción hacia el espectro visible. Chiang, Amal y Tran (2002) estudiaron la actividad fotocatalítica del CuO depositado sobre la superficie de partículas de dióxido de titanio Degussa P25 en la oxidación de cianuro. Encontraron que el CuO ayuda a recorrer el espectro de absorción del TiO₂, sin embargo, las posibles limitaciones de esta modificación podrían ser la foto-corrosión o la recombinación de cargas producidas en la superficie del metal [34].

Lin, Sopajaree, Jitjanesuwan, y Lu (2018) también estudian el dopaje de dióxido de titanio con cobre y prueban su eficiencia en la degradación de clorofenoles. Realizaron el dopaje de TiO₂ con sulfato de cobre mediante sol-gel seguido de una calcinación. Estudiaron los efectos de tres parámetros de síntesis (temperatura de calcinación, cantidad de dopante y cantidad de ácido nítrico) en la degradación de 2-clorofenol. Encontraron que el contaminante es completamente degradado usando 0.21% de mol de sulfato de cobre con 0.1% en volumen de ácido nítrico al ser calcinado a 300 °C por 6 horas. Además, existió un cambio de estructura a anatasa, y un reemplazamiento de los iones de Ti⁴⁺ por los de Cu²⁺, comprobado por DRX [35].

Asimismo, Moongraksathum, Shang y Chen (2018) también elaboraron películas de dióxido de titanio dopado con Cu sobre sustratos de vidrio mediante sol-gel y recubrimiento por inmersión, sin algún proceso de calcinación posterior, y probaron su fotoreactividad en la degradación de azul de metileno y como agente antibacterial ante *E. coli*. Encontraron que el cobre se presentaba en forma de CuO en la superficie de sus películas, y que la relación óptima del dopante fue de 0.5% en moles, lo que mejora considerablemente la actividad fotocatalítica [36].

Colón, Maicu, Hidalgo, y Navío (2006) también realizaron materiales de TiO₂ dopados con Cu. Realizaron la síntesis mediante sol-gel y distintos métodos de preparación para ver cómo cambiaban las propiedades estructurales y superficiales de las películas. Encontraron que la presencia de ácido sulfúrico estabiliza la estructura sin dopar y dopada del óxido a diferencia del sinterizado, lo que mantiene la fase anatasa y el área de superficie relativamente alta comparadas con las películas sin presencia del ácido. Asimismo, observaron que la adición del Cu parece mejorar la actividad fotocatalítica en un medio acidificado, siendo la concentración de 0.5% molar la más óptima [37].

Borji, Nasser, Mahvi, Nabizadeh, y Javadi (2014) realizaron la síntesis de nanopartículas de TiO₂ dopado con Fe(III) mediante sol-gel y estudiaron su uso en la degradación de fenol ante irradiación UV y luz visible. Observaron el efecto que tiene la concentración del dopante (0.006 y 0.035% en radio atómico), el pH, la concentración inicial del fenol y la cantidad del fotocatalizador en la degradación. Encontraron una mejor respuesta con la mayor concentración del dopante pero sólo ante luz visible [38].

Crişan et al. (2018) también realizaron un estudio de la actividad fotocatalítica de TiO₂ dopado con Fe pero en forma de película. La deposición la hicieron mediante pirólisis por pulverización sobre sustratos de vidrio a 373 K. Estudiaron la influencia de la concentración del dopante y la temperatura del tratamiento térmico

posterior en las propiedades de las películas. Las muestras con la menor cantidad de Fe (0.5%) y un tratamiento a 673 K condujeron a un desempeño superhidrofílico y el mejor rendimiento en la remoción del nitrobenzeno de agua [39].

El dopaje de dióxido de titanio con Fe a través de rutas químicas genera estados de impureza dentro de su banda prohibida. La brecha energética de la Titania cambia debido a la sustitución de iones Fe^{3+} por Ti^{4+} , cuando se llevan a cabo rutas de síntesis químicas. Con un aumento en el contenido de Fe en el TiO_2 , la absorción de la luz visible aumenta, pero se alcanza una mayor eficiencia cuando se usan bajas concentraciones del dopante. Esto se explica porque iones de Fe^{3+} atrapan y transfieren activamente electrones y huecos fotogenerados a la superficie del TiO_2 en el nivel más bajo de dopaje. A mayor concentración estos iones sirven como centros de recombinación que provocan una menor actividad ante la luz visible [2].

Ayd, Yakuphanoglu, y Ayd (2019) realizaron la síntesis de películas delgadas de ZnO dopadas con Al a distintas concentraciones mediante recubrimiento por centrifugación utilizando sol-gel. Las películas mostraron una estructura hexagonal policristalina, además de nanoestructurada. La brecha energética de estos materiales se encuentra entre los 3.251 eV y los 3.342 eV, la cual fue calculada a partir de los resultados de absorción. Probaron las películas para sensor gas de amoníaco [26].

Chu, Inoue, Wada, Li, y Suzuki (2005) realizaron la fabricación de películas de $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ dopadas con metales (Ru, Si y Te) así como algunos no metales (N, C y S). sobre sustratos de ITO/vidrio mediante la anodización sucesiva y sol-gel. Encontraron que la adición de Ru, N, C y S mejora la absorbancia de las películas en el visible [40]

Mechiakh, Ben Sedrine y Chtourou (2011) estudiaron las propiedades de películas delgadas de TiO_2 dopadas con mercurio y depositadas sobre sustratos de

ITO mediante sol-gel. Encontraron que el polvo del óxido dopado con 5% de Hg a temperatura ambiente se encuentra en fase anatasa, mientras que el que no está dopado es amorfo. Luego de un tratamiento térmico, las películas empiezan a cristalizar después de los 400 °C. Además, el coeficiente de transmisión varía del 60 al 90%. El índice de refracción de las películas disminuye conforme aumenta la temperatura de calcinación y el número de inmersiones, pero la porosidad disminuye (Mechiakh, Ben Sedrine, et al., 2011).

Moslah, Kandyla, Mousdis, Petropoulou, y Ksibi (2018) realizaron la síntesis de películas delgadas de dióxido de titanio dopadas con metales como Ag, Au, Pd y Pt para analizar sus propiedades fotocatalíticas. La síntesis la realizaron mediante sol-gel depositando las películas sobre sustratos de vidrio mediante recubrimiento por centrifugación. Las películas las trataron a 500 °C para obtener una fase anatasa. Mediante SEM y EDX mostraron que el material contenía a los elementos dopantes en forma metálica. Comprobaron la presencia de la fase anatasa mediante XRD y espectroscopía Raman. Las mediciones ópticas mostraron que la brecha energética disminuye cuando se dopa con Au y Pt, mientras que con Ag y Pd se muestra a penas una pequeña diferencia contra el semiconductor puro. Evaluaron la actividad fotocatalítica en la degradación de azul de metileno para radiación UV. La normalización del grado de degradación según el grosor mostró que la actividad fotocatalítica mejora según la relación $\text{Pt-TiO}_2 > \text{Pd-TiO}_2 > \text{Au-TiO}_2 > \text{Ag-TiO}_2 > \text{TiO}_2$ puro (Moslah et al., 2018).

Xu, Gao y Liu (2002) sintetizaron nanopartículas de TiO_2 dopadas con tierras raras (La^{3+} , Ce^{3+} , Er^{3+} , Pr^{3+} , Gd^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+}) mediante sol-gel. Evaluaron su actividad fotocatalítica contra el ion nitrito. Un contenido adecuado de las tierras raras puede extender la absorción de óxido hacia el espectro visible, y observaron también que se mejora la actividad fotocatalítica. El dopaje que mejor funcionó fue el de Gd^{3+} debido a sus características específicas, además de que mostró una cinética aparente de primero orden, a diferencia de los otros dopantes, que presentaron una de orden cero lo que indica la prevalencia de la recombinación

hueco-electrón. La cantidad óptima de dopante que encontraron fue de 0.5% en peso (Xu, Gao, & Liu, 2002).

Los metales de transición como la Ag, Zn, Au y Pd, así como las tierras raras con radio iónico mucho mayor al del Ti^{4+} no pueden ser incorporados a los sitios del Ti en la red de TiO_2 . El Zn, por ejemplo, fue encontrado como disperso en forma de grupos de ZnO en la superficie de nanocristales de TiO_2 formando un sistema de un semiconductor acoplado. Además, se observó que el contenido de vacancias de oxígeno en la superficie se incrementa cuando se incrementa la concentración del dopante. Las series de estados generados cerca de la banda de conducción de la Titania y el acoplamiento interfacial entre las partículas de ZnO y TiO_2 , son en realidad las causas de la reducción de la brecha energética del TiO_2 haciendo que la absorción de luz visible sea posible. Por otro lado, los lantánidos como el Tb, Eu y Sm suelen encontrarse sobre la superficie del TiO_2 . Estos iones no sólo evitan la transformación de la fase anatasa a rutilo sino que también previenen la aglomeración de las partículas, lo que al final tiene efectos en la mejora de la actividad fotocatalítica [2].

La actividad en luz visible de semiconductores dopados con metales puede ser explicada mediante un nuevo nivel de energía generado en la brecha energética del semiconductor por la dispersión del metal en la matriz del semiconductor. En el mecanismo conocido, un electrón puede ser excitado desde un estado de defecto a la banda de conducción con cierta energía $h\nu$. Además de este efecto, al dopar con metales de transición se mejora el atrapamiento de electrones para inhibir la recombinación hueco-electrón. Un decremento en la recombinación de los portadores de carga resulta en una mejora de la actividad fotocatalítica. Además de ello, es importante considerar un radio atómico similar para permitir la incorporación de los iones en la matriz del semiconductor, aunque se ha visto que este efecto no es el único necesario para permitir una disminución de la brecha energética [32], [39].

6.2 Dopaje con no metales

La primera vez que se describió el dopaje de TiO_2 con un no metal fue el 1986 por Sato et al. Ellos obtuvieron polvos de N- TiO_2 de un hidróxido de titanio comercial calcinado. Los polvos presentaron una mayor actividad fotocatalítica en la oxidación de monóxido de carbono y etano comparados con el estándar del semiconductor en la región del visible. En ese entonces los resultados no llamaron mucho la atención. No fue sino hasta el 2001, cuando Asashi et al. reportaron la reducción de la brecha energética del dióxido de titanio mediante el dopaje con nitrógeno. Luego del N, siguió el dopaje con elementos como el carbono, el azufre, el boro, el fósforo, el flúor y el yodo [32]. Este interés de dopar con elementos no metálicos ha surgido debido a la pobre termoestabilidad causada por el dopaje con elementos metálicos asociada con costos altos en la modificación.

Se ha conseguido una respuesta en el espectro visible al dopar con no metales como el N tanto en el ZnO como en el TiO_2 . En el caso del ZnO se ha propuesto que el N sustituye los sitios del O. El N actúa como un aceptor de impurezas en el ZnO y lo convierte en un semiconductor tipo p. En el caso del TiO_2 , el N puede resultar en especies de nitrógeno tanto como nitrógeno sustitucional N_s , nitrógeno intersticial N_i , NO sustitucional $(\text{NO})_s$, NO intersticial $(\text{NO})_i$ y NO_2 sustitucional $(\text{NO}_2)_s$ (también llamadas especies NO_x). Estas últimas están principalmente presentes en la superficie de la titania o atrapadas en los espacios de los sólidos, sin embargo, el nitrógeno intersticial y el sustitucional están preferentemente presentes en capas de la sub superficie. No obstante, el N también ha sido reportado sustituyendo tanto a los sitios del O como del Ti en la red de TiO_2 .

Los elementos utilizados suelen ser los de un radio similar al del oxígeno. Más recientemente, se ha investigado un nuevo enfoque para elaborar nanocristales de dióxido de titanio dopado con N poniendo especial énfasis en la fotoactividad presente ante luz visible. Se ha encontrado que el nitrógeno presente en el TiO_2 en volumen es benéfico para la fotodegradación de 24-declorofenol antes

luz visible, mientras que las especies nitrogenadas químicamente adsorbidas en la superficie del catalizador son perjudiciales para la fotoactividad. Además, de que la fuente del N también juega un papel muy importante, y entre algunas fuentes la trietilamina resulta ser la más benéfica en la fotodegradación. Yates et al. (1995) mostraron que el gas de amoníaco como fuente de nitrógeno puede ser perfectamente usado, mientras que dióxido de titanio tratado con N_2 llega a exhibir un decremento en la fotoactividad, lo que se puede explicar por un ensanchamiento de la brecha energética [5].

Como se había mencionado anteriormente; Chu, Inoue, Wada, Li, y Suzuki (2005) trabajaron en la elaboración de películas de TiO_2/Al_2O_3 dopadas con metales (Ru, Si y Te) así como algunos no metales (N, C y S). Particularmente, encontraron que la película nanoporosa dopada con 1.7% de N presenta un sobresaliente desempeño en la fotodegradación de dioxina, obteniendo la mayor velocidad de descomposición de alrededor del 95% al irradiar por 7 h [40].

Hay tres distintas opiniones sobre el mecanismo de acción de TiO_2 dopado con no metales, como el N, por ejemplo. Estos se describen a continuación. La reducción de la brecha energética, estudiada por Asashi et al., propone una reducción de la brecha energética ya que encontraron estados híbridos de N 2p con O 2p en anatasa dopada con nitrógeno, que se explica porque sus energías son muy parecidas. La teoría del nivel de energía de impureza, propuesta por Irie et al., expresa que que los sitios de oxígeno del TiO_2 sustituidos por átomos de nitrógeno forman niveles de energía de impurezas aisladas por encima de la banda de valencia. Al irradiar con luz UV se excita tanto a los electrones de capa de valencia como a los de los niveles de energía de la impureza, sin embargo, la radiación con luz visible sólo excitaría los electrones de este último nivel. Las vacancias de oxígeno, teoría expuesta por Ihara et al., propone que los sitios con deficiencia de oxígeno formados en los límites de los granos son importantes para presentar actividad en el visible, y el nitrógeno como dopante en partes de los sitios con deficiencia de oxígeno es importante como bloqueador para la reoxidación [32].

Asimismo, se ha encontrado que el TiO_2 se vuelve activo en la región del espectro visible cuando se dopa con halógenos como el flúor y el cloro. Los átomos de F pueden sustituir fácilmente los átomos de O porque estos tienen un radio iónico similar (1.4 \AA para el O^{2-} y 1.33 \AA para el F^-). El Cl se presenta como átomos sustitucionales también en la red del TiO_2 con una carga de -1. Además, el F ha sido detectado como adsorbido en la superficie de nanopartículas de TiO_2 dopadas. Sin embargo, cuando se dopa al TiO_2 con F no se observa una disminución en los bordes de las bandas ya que los estados F 2p con alta densidad fueron calculados para aparecer por debajo de la máxima banda de valencia. La modificación del rango de absorción podría ser explicado debido a la modificación de la densidad de estados cerca del borde de la banda de conducción. El dopaje con F genera vacancias de oxígeno y estados de Ti^{3+} cerca de la banda de conducción del TiO_2 lo que es principalmente responsable de la actividad en la luz visible observada en las muestras dopadas. Además, el F convierte algunos iones Ti^{4+} en Ti^{3+} por compensación de carga. Estos nuevos estados de superficie donadores se encuentran por debajo del mínimo nivel de la capa de conducción como los estados de vacancias de oxígeno y ayudan a atrapar electrones fotogenerados y oxígeno molecular. En contraste, el Cl introduce nuevos niveles en la brecha energética de la titania y le permite absorber luz con longitudes de onda tan grandes como 700 nm. Lo que sucede es que los electrones fotogenerados pueden hacer múltiples transiciones a la banda de conducción por medio de niveles intermedios [2].

Del mismo modo, también se ha encontrado que en el dopaje con S se da una sustitución de los sitios de O y también por los de Ti^{4+} en volumen. Incluso al dopar con el S en forma de anión (S^{2-}) al mismo tiempo que en su forma de catión (S^{4+} y S^{6+}), se mejora la eficiencia de degradación del TiO_2 en un 85% bajo luz solar. El dopaje del TiO_2 con B disminuye también la brecha energética y mejora la absorción en el visible. Estudios revelan que también el B sustituye los sitios del O en la red de titania al mismo tiempo de que existe como óxido de boro. El C ha sido otro dopante también ampliamente estudiado. Este también suele incorporarse

como anión y como catión a la red de titania, lo que también ha provocado una disminución clara de la brecha energética [2], [22].

En resumen, el dopaje con metales y no metales genera niveles de impureza en la brecha energética de los semiconductores. Si estos estados se encuentran cerca de los bordes de la banda, estos pueden traslaparse con los estos de banda, disminuyendo así la brecha energética. Sin embargo, si los estados están presentes profundo en la brecha energética, estos pueden actuar como centros de recombinación para los portadores de carga fotogenerados. Así, se alcanza una alta actividad fotocatalítica si los portadores de carga son transferidos eficientemente desde esos estados a la superficie. De este modo, la actividad fotocatalítica se determina por la competencia entre el grado de promoción de estos portadores de carga a la supercie y el grado de recombinación. Así, los portadores fotogenerados no tendrán suficiente tiempo para involucrarse en reacciones redox en la superficie si el grado de recombinación es muy alto [2].

6.3 Otros métodos para mejorar la actividad fotocatalítica

Se ha demostrado que la sensibilización de semiconductores con colorantes es una herramienta útil para inducir la fotocátalisis ante luz visible en la superficie de estos que de otra manera no son activos en esta región. La adsorción física de los colorantes sucede a través de interacciones de Van der Waals entre la molécula del colorante y la superficie del semiconductor, y facilita la transferencia de electrones. Este tipo de proceso es muy bien conocido y explotado en la sensibilización de celdas solares con colorantes [2].

El mecanismo de este método está basado en la absorción de luz visible al excitar un electrón del orbital molecular más alto ocupado (HOMO, por sus siglas en inglés) al orbital molecular más bajo sin ocupar (LUMO, por sus siglas en inglés)

el orbital molecular más alto ocupado de un colorante. Posteriormente, la molécula del colorante excitada transfiere los electrones a la banda de conducción del semiconductor, mientras que el colorante en sí pasa a su forma catiónica de radical. El semiconductor actúa sólo como un mediador para la transferencia de electrones desde el sensibilizador hacia el sustrato en la superficie del semiconductor como aceptor de electrones, mientras que no se afecta a la banda de valencia del semiconductor [16].

En este proceso, el LUMO del colorante debería ser más negativo que la banda de conducción del semiconductor. En el proceso, los electrones inyectados saltan rápidamente a la superficie del semiconductor donde son eliminados por el oxígeno molecular para formar el radical superóxido $O_2^{\bullet-}$ y el radical peróxido de hidrógeno $^{\bullet}OOH$. Estas especies reactivas pueden también dar lugar a radicales hidroxilo. Además, se puede formar oxígeno singlete bajo ciertas condiciones experimentales. El oxígeno tiene dos estados excitados singlete por encima de los estados tripletes base. Todas estas especies de oxígeno de vida relativamente larga pueden producirse apagando el estado excitado del sensibilizador. Las reacciones en cadena posteriores pueden conducir finalmente a la degradación del colorante [16].

Conocer la transferencia de electrones interfacial entre el semiconductor y la molécula adsorbida es uno de los principales intereses en este tema, además de que es esencial entenderlo para poder hacer una mejor aplicación de estos. Se han investigado varios colorantes como el 8-hidroxiquinona, azul de metileno, rojo ácido 44, colorante reactivo 198, eosina-Y, merbromina, 2',7'-diclorofluoresceína, rodamina B y rodamina 6G, los cuales han sido utilizados para sensibilizar partículas de TiO_2 con el fin de hacerlo activo en la región visible [2].

Por otro lado, en una celda fotoelectroquímica basada en semiconductores de un solo cristal, el problema de la recombinación del portador de carga se puede resolver aplicando un voltaje positivo. Recientemente, se ha reportado que una

película de un semiconductor inmovilizado en un sustrato conductivo puede ser una alternativa para manipular la reacción fotocatalítica mediante métodos electroquímicos. Si uno aplica un voltaje anódico externo a una película de TiO_2 dopada con un metal, como es de esperar, el potencial de voltaje anódico externo en la película iluminada no sólo puede llevarse los electrones generados en las partículas del metal a otro compartimiento de la celda, reducir la recombinación hueco-electrón y separar los sitios de oxidación y reducción, sino que también pueden separar espacialmente la captura de electrones de la banda de conducción del proceso de oxidación. He, Xiong, Chen, Zha y Zhu (2003) llevaron a cabo un estudio de la actividad fotoelectrocatalítica de películas delgadas de TiO_2 dopadas con Ag depositadas sobre sustratos de ITO (Óxido de Indio y Estaño). Encontraron que el sistema tiene un efecto positivo para evitar la recombinación de los portadores de carga y en mejorar la actividad fotocatalítica de ácido fórmico [41].

Asimismo, el acoplamiento de semiconductores ha sido otro de los métodos seguidos con el fin de mejorar la actividad fotocatalítica de los semiconductores. El TiO_2 se ha acoplado con semiconductores de menor brecha energética como el Bi_2S_3 , CdS, CdSe y V_2O_5 , y ha sido capaz de absorber luz visible. El principio básico de esta técnica es similar a la sensibilización de colorantes excepto que, en lugar de usar un colorante, el sensibilizador es un semiconductor con una menor brecha energética. El semiconductor sensibilizador absorbe la luz visible e inyecta los electrones a la capa de conducción del semiconductor. Estos electrones se pueden mover sobre la superficie de las partículas del semiconductor y permiten la producción de especies oxidativas activas.

La transferencia eficiente de electrones y huecos entre el sensibilizador y el semiconductor depende de la diferencia entre la banda de conducción y los potenciales de la banda de valencia de los dos semiconductores, respectivamente. Los potenciales de la banda de conducción y de valencia del semiconductor deben ser más negativos y menos positivos respectivamente con respecto al sensibilizador. Alternativamente, la banda de conducción del semiconductor de

menos brecha energética debe ser mayor que la del semiconductor a acoplar y su banda de valencia necesita ser menos que la de este. Cuanto mayor es la diferencia en los potenciales de banda de los dos semiconductores, mayor es la transferencia de carga interfacial. Se ha comprobado que cuando se acopla dióxido de titanio con semiconductores de menor brecha energética, se extiende su respuesta a la región del visible y se alcanza una separación en los portadores de carga [2].

El problema actual con el TiO_2 dopado quizá sea la pérdida de fotoactividad durante el reciclado y el almacenamiento a largo plazo. Se ha asumido que la eficiencia del dióxido de titanio dopado con metales bajo luz visible depende en gran medida del método de preparación usado. En algunos casos, dicho fotocatalizador dopado no ha mostrado actividad bajo luz visible y/o una baja actividad en el espectro UV comparado con el que no está dopado, lo cual puede ser explicado por una alta velocidad de recombinación de los portadores de carga a través de los niveles de iones metálicos. El principal problema con los fotocatalizadores de TiO_2 dopados con no metales es que la actividad fotocatalítica bajo luz visible es mucho más baja que bajo luz ultravioleta.

Por lo tanto, el desarrollo de nuevos y optimizados fotocatalizadores que exhiban una actividad fotocatalítica en el espectro visible con características de superficie mejoradas y una alta estabilidad química y física, es necesario para la utilización de sistemas fotocatalíticos en gran escala para aplicaciones comerciales. Dichos materiales junto con el desarrollo de sistemas de recubrimiento fotocatalíticos autolineables adaptables a los principales tipos de sustratos representan una gran área de oportunidad en este campo, principalmente en la viabilidad económica [32].

7. Aplicaciones de las películas delgadas de semiconductores

En el estudio de las películas delgadas ha ido en aumento en los últimos años debido a la gran cantidad de aplicaciones que tienen en campos como la electrónica, la utilización de energía solar, armamento, la industria aeroespacial, sensores, microelectrónica, circuitos híbridos, entre otros. Una de las principales razones de su desarrollo ha sido la creciente importancia de la microelectrónica. El desarrollo de películas delgadas ha ido de la mano con el desarrollo de dispositivos que utilizan materiales de este tipo, ya que estos ofrecen ventajas en diversos aspectos sobre los materiales en volumen. Específicamente, las aplicaciones fotocatalíticas de las películas delgadas de semiconductores en el área ambiental y la energética resultan importantes debido su gran impacto en los problemas contemporáneos que enfrenta la humanidad. En la Tabla 3 se muestran algunas aplicaciones de las películas delgadas de semiconductores en fotocatalisis [24], [42].

El dióxido de titanio y el óxido de zinc han sido ampliamente estudiados en forma de película para la descontaminación de agua y aire, así como para mantener superficies limpias y superhidrofílicas. Como parte de este objetivo, se han probado diversos compuestos, demostrando la versatilidad de esta técnica y su inherente naturaleza no preferencial, lo que está estrechamente conectado a los radicales mecanismos involucrados en los procesos fotocatalíticos de degradación. Dentro de los compuestos que se estudian se encuentran los colorantes, los cuales ocupan una gran parte de las investigaciones sobre la degradación mediante fotocatalisis. De hecho, estos suelen utilizarse como modelos para evaluar la actividad fotocatalítica de un material [43].

Existen múltiples reportes en la fabricación de películas delgadas de TiO_2 mediante recubrimiento por inmersión usando sol-gel con distintos tipos de alcóxidos como precursores. Se ha realizado la síntesis de dióxido de titanio usando TNBT como precursor, ácido acético como catalizador y acetilacetona como agente quelante para disminuir la reactividad y estabilizar el sol. Asimismo, se ha usado tetrabutílorotitanato como precursor, encontrando que entre los 400 y 800 °C las películas presentan la fase de anatasa, así como que cuando se hacen más de 10 recubrimientos a una temperatura de calcinación de 400 °C la estructura cristalina cambia de anatasa-brookita a rutilo, el cual normalmente no aparece antes de los 800 °C según lo reportado en la literatura [30].

Se ha realizado la síntesis de películas de TiO_2 depositadas sobre sustratos de vidrio recubiertos con ITO mediante recubrimiento por inmersión. Se puede encontrar una fase anatasa sobre los 350 °C de tratamiento térmico, y un tamaño de cristal de 15 nm. La brecha energética disminuye conforme la temperatura de calcinación aumenta. El estudio de degradación de azul de metileno bajo radiación UV muestra que las películas tratadas por encima de los 350 °C poseen una buena actividad fotocatalítica [30]. Algunos investigadores sustentan que una película de TiO_2 compuesta de las fases anatasa y rutilo con una apropiada relación entre ellos tiene la mejor actividad fotocatalítica [30].

Asimismo, los materiales de TiO_2 con superficies lisas o rugosas pueden convertirse en hidrofóbicos o superhidrofóbicos, respectivamente, cuando se recubren con compuestos hidrofóbicos como el ácido octadecilfosfónico, octadeciltrimetoxisilano, o fluoroalquilsilano. Estas superficies pueden ser cambiadas para convertirse en superhidrofílicas a través de la descomposición de los compuestos hidrofóbicos, como resultado de su descomposición fotocatalítica y súper hidrofilidad bajo radiación UV. Así, un patrón superhidrofóbico-superhidrofílico puede ser preparado mediante iluminación selectiva a través de una

fotomáscara. Un incremento en la rugosidad puede ayudar a reducir el tiempo requerido para la descomposición fotocatalítica de los compuestos hidrofóbicos [13].

La impresión offset, un método muy usado para imprimir periódicos, puede ser un buen candidato para la aplicación de patrones de humectabilidad. Esta técnica requiere una placa de impresión maestra con un patrón de humectabilidad hidrofóbico-hidrofílico en un sustrato de aluminio anodizado llamada placa PS. Se prepara un patrón de humectación de una placa PS mediante una técnica de fotolitografía que utiliza un polímero fotosensible, el cual se ilumina con luz que pasa a través de una fotomáscara, y subsecuentemente se remueve el área iluminada en el polímero. Las superficies del polímero fotosensible son hidrofóbicas y las áreas expuestas de la superficie del aluminio anodizado son hidrofílicas (para un fotoprotector positivo). Durante el proceso de impresión, la placa PS se humedece primero con agua, que se atrae selectivamente hacia el área hidrofílica y luego se adhiere selectivamente una tinta de impresión a base de aceite a la zona hidrofóbica porque la presencia de agua en las zonas hidrofílicas evita la adhesión de la tinta en estas. Como resultado, se forma un patrón de tinta en la placa PS que se transfiere a una manta de goma y luego a papel.

En este proceso existen problemas que deben ser resueltos como la disposición de la fotomáscara que suele ser tratada previamente y una vez utilizada es desechada, o los residuos químicos alcalinos que se generan, además de que la vida útil es corta. Como solución a estos problemas se propone la utilización de patrones de humectabilidad preparados mediante la fotocatalisis como se describió anteriormente. Se pueden elaborar patrones superhidrofílicos-hidrofóbicos sobre un sustrato de aluminio recubierto por TiO_2 y usarlos para la impresión offset. En estos sustratos, los patrones de humectabilidad consisten en áreas hidrofóbicas basadas en compuestos orgánicos que pueden ser eliminados por descomposición fotocatalítica usando TiO_2 bajo radiación UV y un área superhidrofílica basada en TiO_2 [13].

Igualmente, la fotocatalisis también ha sido utilizada en la división de agua para producir hidrógeno y oxígeno molecular. Las últimas investigaciones se han centrado en la utilización de fotocatalizadores con respuesta en el espectro visible, lo que ha hecho que este método se convierta en uno de los sistemas de conversión y almacenamiento de energía más prometedores. Sin embargo, los fotocatalizadores más sensibles a la luz están presentes en forma de polvo, por lo que tienen limitaciones prácticas. Por ello, el desarrollo de fotocatalizadores en forma de película delgada es importante en esta aplicación. El uso de fotocatalizadores en forma de películas delgadas para la división del agua permite el diseño de conceptos como la creación de reactores que permitirían la eliminación de procesos de separación adicionales en aplicaciones comerciales. Además, este tipo de materiales se pueden emplear para otros dispositivos de conversión de energía solar, como las celdas solares, permitiendo deshacerse de la sensibilización con colorantes, o en la creación de celdas de fotocombustible con respuesta en la región visible [5].

Las películas delgadas de semiconductores podrían tener incluso aplicaciones biomédicas. Subrahmanyam et al. (2014) muestran la elaboración de películas de titanio dopado con ITO y la prueba de fotocatalisis en la generación de oxígeno para aplicaciones médicas. La síntesis la realizaron mediante pulverización catódica, logrando una brecha energética entre 3.72-3.77 eV. Probaron la actividad fotocatalítica en la degradación de rodamina, y mediante una investigación en las especies de oxígeno encontraron la formación de radicales super-óxido en el sistema acuoso. Además, estas películas presentaron la fotocatalisis adecuada y parecen tener una compatibilidad para usarse en aplicaciones biomédicas, como en asistencia pulmonar ayudada con luz, ya que también poseen una reutilización apreciable [44].

Asimismo, se ha encontrado que la fotocatalisis de TiO_2 puede ser utilizada para destruir bacterias, lo que permitiría fabricar superficie autoesterilizables. El primer estudio de este tipo se realizó analizando el efecto de este semiconductor al

ser iluminado con luz UV en la supervivencia de *E. coli*. Los investigadores encontraron que al iluminar una placa de vidrio recubierta de TiO₂ con luz UV a 1 mW cm⁻¹, después de 1 h no existen células que sobrevivan, no obstante, si se ilumina la superficie sin el óxido sólo se consigue eliminar al 50% de ellas [42].

Moongraksathum, Shang y Chen (2018) también presentan la elaboración de películas delgadas de dióxido de titanio con el propósito de eliminar bacterias. Este equipo desarrolló películas dopadas con Cu mediante recubrimiento por inmersión en sol-gel y probó su efectividad en la eliminación de *Escherichia coli*. Luego de iluminar con radiación UVA por 3 h a una intensidad de 33 µW/cm², el recubrimiento con el dopante al 0.5% mostró una efectividad mayor al 99%, mientras que el semiconductor por separado una de solamente el 61.2%. Esta propiedad antibacteriana se atribuye a la presencia de ROS (Especies Reactivas de Oxígeno, por sus siglas en inglés) que desencadenan un estrés oxidativo y dañan a las células bacterianas [36]

Además, el tratamiento de cáncer es otro de los temas más importantes relacionados con fotocatalisis. Aunque existen métodos como las cirugías, tratamientos radiológicos, inmunológicos, las termoterapias o las quimioterapias que se han desarrollado en los últimos años y contribuyen en el tratamiento del paciente, el cáncer aún ocupa una de las principales causas de muerte. Ya desde mitad de los años ochenta existía un interés por utilizar el poder oxidante del dióxido de titanio iluminado para eliminar células tumorales. En los primeros experimentos se utilizó un electrodo formado por una película de TiO₂ polarizado e iluminado, así como una suspensión coloidal de TiO₂, que probó también ser efectivo matando células HeLa (células de cultivo celular usadas en investigación) [42].

Tabla 3. Algunas aplicaciones de la fotocatalisis de semiconductores. Recuperado de [42] con modificaciones.

Propiedad	Categoría	Aplicación
Autolimpieza	Materiales para edificios residenciales u oficinas	Baldosas de exteriores, componentes de cocina y baño, muebles de interior, superficies de plástico, revestimientos en aluminio, materiales para construcción y cortinas, persianas.
	Lámparas para interiores y exteriores, y sistemas relacionados	Papel translúcido para cubiertas de lámparas de interiores, revestimientos de lámparas fluorescentes y cubiertas de lámparas de túneles.
	Materiales para carreteras	Muro de los túneles, paredes insonorizadas, señales de tráfico, reflectores.
	Otros	Materiales para carpas, ropa y uniformes hospitalarios, recubrimientos en aerosol para autos.
Limpieza del aire	Limpiadores de aire en interiores	Limpiadores de aire en habitaciones, acondicionadores de aire equipados con fotocatalizador y filtro de aire al interior de fábricas.
	Purificadores de aire en exteriores	Concreto para autopistas, calzadas y senderos; paredes de túneles; paredes insonorizadas y paredes de edificios.
Purificación de agua	Agua para beber	Aguas de ríos, aguas subterráneas, lagos y tanques de almacenamiento de agua.

	Otros	Tanques de alimentación de peces, aguas de drenaje y aguas residuales industriales.
Conversión energética	Generación de hidrógeno	Reactores comerciales para la división de agua en hidrógeno y oxígeno.
	Celdas solares	Celdas solares sin sensibilización de colorantes.
	Celdas de fotocombustible	Reactores para la conversión de biomasa en electricidad.
Actividad antitumoral	Terapia de cáncer	Instrumentos de tipo endoscópico
Autoesterilizable	Hospitales	Azulejos para cubrir el suelo y las paredes de las salas de operaciones, goma de silicona para catéteres y prendas de hospital y uniformes.
	Otros	Baños, salas con animales.

8. Metodología

En esta sección se exponen los aspectos experimentales relacionados con la síntesis sol-gel de los óxidos metálicos, la deposición sobre sustratos de vidrio mediante recubrimiento por inmersión, su tratamiento térmico y su posterior caracterización. En la Figura 6 se muestra el diseño experimental seguido durante el proyecto. Se estudiaron 5 factores para observar su influencia en las propiedades de las películas delgadas. Se llevó a cabo el estudio de dos de los semiconductores más estudiados para aplicaciones de fotocatalisis: TiO_2 y ZnO . Con el objetivo de mejorar su actividad en el rango visible, de acuerdo con lo reportado en la literatura, se llevó a cabo el dopaje de estos semiconductores con dos metales de transición distintos, el hierro (Fe^{3+}) y el cobre (Cu^{2+}). Se varió la concentración del dopante entre 0.1, 0.5 y 1% en moles, en ambos casos. Asimismo, en la parte de deposición de las películas, se estudiaron tres variaciones de inmersiones: 2, 4 y 6. Y finalmente, se estudió el efecto de la temperatura del tratamiento térmico observando dos temperaturas distintas: 400 y 500 °C. Este último factor fue solamente estudiado en el dióxido de titanio. La caracterización se llevó a cabo en dos partes. Primero se estudió la densidad y viscosidad de los soles obtenidos, pues estas propiedades están relacionadas con las características finales de las películas. Y luego se estudiaron las propiedades ópticas, estructurales y eléctricas de las películas obtenidas.

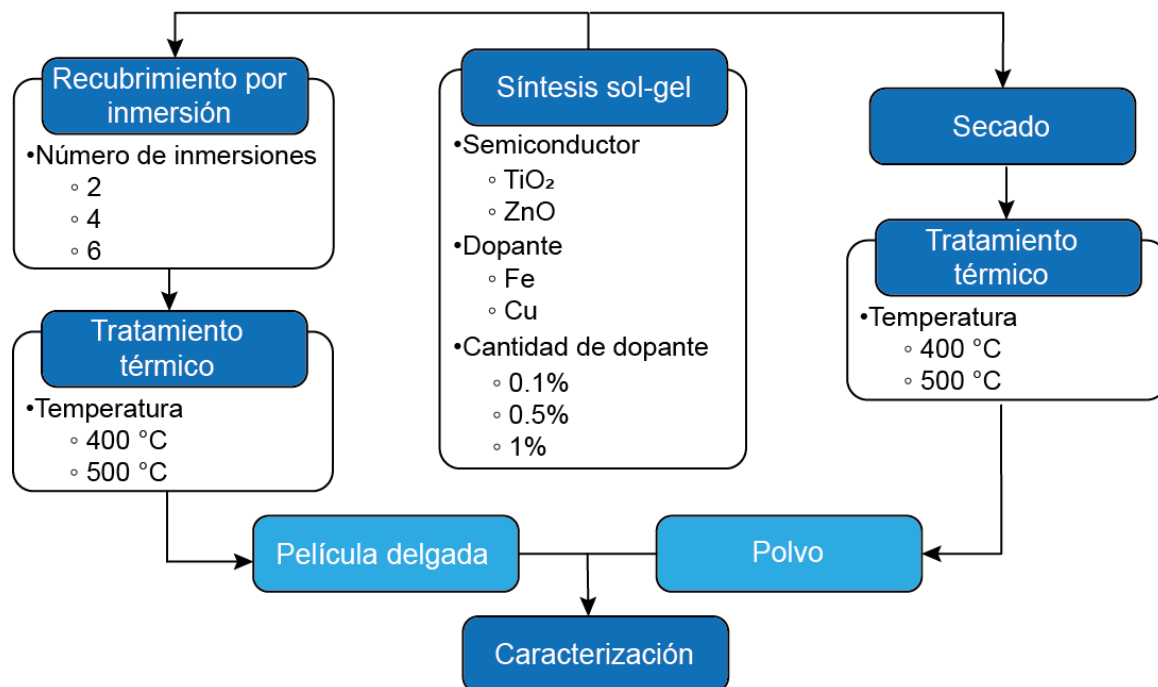


Figura 6. Diagrama experimental del proyecto.

8.1 Síntesis sol-gel

8.1.1 Síntesis sol-gel de TiO₂

La síntesis sol-gel del TiO₂ se basó en el método de Pechini modificado. Este método se clasifica dentro de las metodologías que parten de alcóxidos metálicos en solventes orgánicos. El método de Pechini consiste en la preparación de un poliéster mediante la mezcla de etilenglicol con ácido cítrico en el que posteriormente el alcóxido del metal es disuelto. Durante el tratamiento térmico, el poliéster se descompone permitiendo la formación de una red del óxido metálico altamente porosa y bien interconectada. El método de Pechini se ha usado para la fabricación de electrodos y en aplicaciones electrocatalíticas [45]. En recientes años, este método se ha retomado para la elaboración de materiales nanométricos de óxidos metálicos [46]. Para efectos de este proyecto, se utilizó como precursor del TiO₂ al isopropóxido de titanio y como medio alcohólico isopropanol.

Los reactivos usados en la síntesis sol-gel del dióxido de titanio se enlistan a continuación:

- Isopropóxido de titanio (TTIP, por sus siglas en inglés de *titanium tetraisopropoxide*) al 97% de Sigma Aldrich.
- Etilenglicol al 99.8% de Sigma Aldrich.
- Ácido Cítrico al 99.5% de Sigma Aldrich.
- Isopropanol al 99.9% de J. T. Baker.
- Cloruro de hierro III (FeCl_3) al 97% de Sigma Aldrich.
- Cloruro de cobre II (CuCl_2) al 97% de Sigma Aldrich.

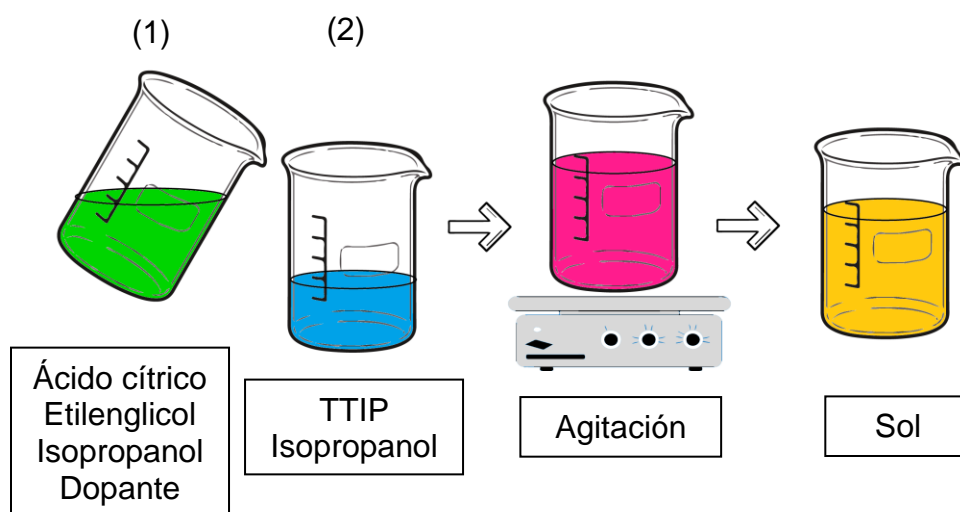


Figura 7. Esquema de la síntesis sol-gel de TiO_2 .

El procedimiento de síntesis es el que se describe a continuación, el cual se muestra esquematizado en la Figura 7. Primero, en un vaso de precipitado el ácido cítrico se disolvió en una mezcla del etilenglicol con la mitad del isopropanol. En otro vaso, se colocó el TTIP junto con la otra mitad del isopropanol en agitación. Se vació lentamente el primer vaso al segundo para permitir la reacción e integración de los compuestos. Finalmente, se continuó en agitación constante por 24 h hasta obtener un sol transparente. Esta síntesis permitió la obtención de un sol estable por más

de un año a temperatura ambiente. Las relaciones entre los compuestos fueron 1:4:12:75 moles que corresponden al TTIP, ácido cítrico, etilenglicol e isopropanol, respectivamente. Para la síntesis de los óxidos dopados se agregó la sal correspondiente en el primer vaso, y se continuó con el proceso de síntesis. Para observar el efecto de la concentración del dopante, esta se varió en 0.1, 0.5 y 1% en moles respecto al óxido metálico. En todo este trabajo, cuando se hable de porcentaje de dopante, se referirá específicamente a porcentaje en moles respecto al óxido metálico.

8.1.2 Síntesis sol-gel de ZnO

La síntesis sol-gel del ZnO que se llevó a cabo se clasifica dentro del grupo que parte de sales metálicas en soluciones acuosas. En este caso se partió de una sal orgánica. El método de síntesis que se llevó a cabo se basa en la disolución de la sal del metal en una mezcla de solventes con una constante dieléctrica alta para asegurar la disolución, y luego utilizar un aditivo que permite la reacción a la vez que funciona como estabilizante de la dispersión. La trietilamina ha sido estudiada como un buen estabilizante para la síntesis de ZnO, por lo que fue seleccionada para este proyecto [47]. Asimismo, se utilizó como precursor del ZnO al acetato de zinc.

Los reactivos usados en la síntesis sol-gel del óxido de zinc se enlistan a continuación:

- Acetato de zinc dihidratado ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) al 98% de Sigma Aldrich.
- Etilenglicol al 99.8% de Sigma Aldrich.
- Glicerol al 99.5% de Sigma Aldrich.
- Trietilamina al 99% de Sigma Aldrich.
- Isopropanol al 99.9% de Sigma Aldrich.
- Cloruro de hierro III (FeCl_3) al 97% de Sigma Aldrich.
- Cloruro de cobre II (CuCl_2) al 97% de Sigma Aldrich.

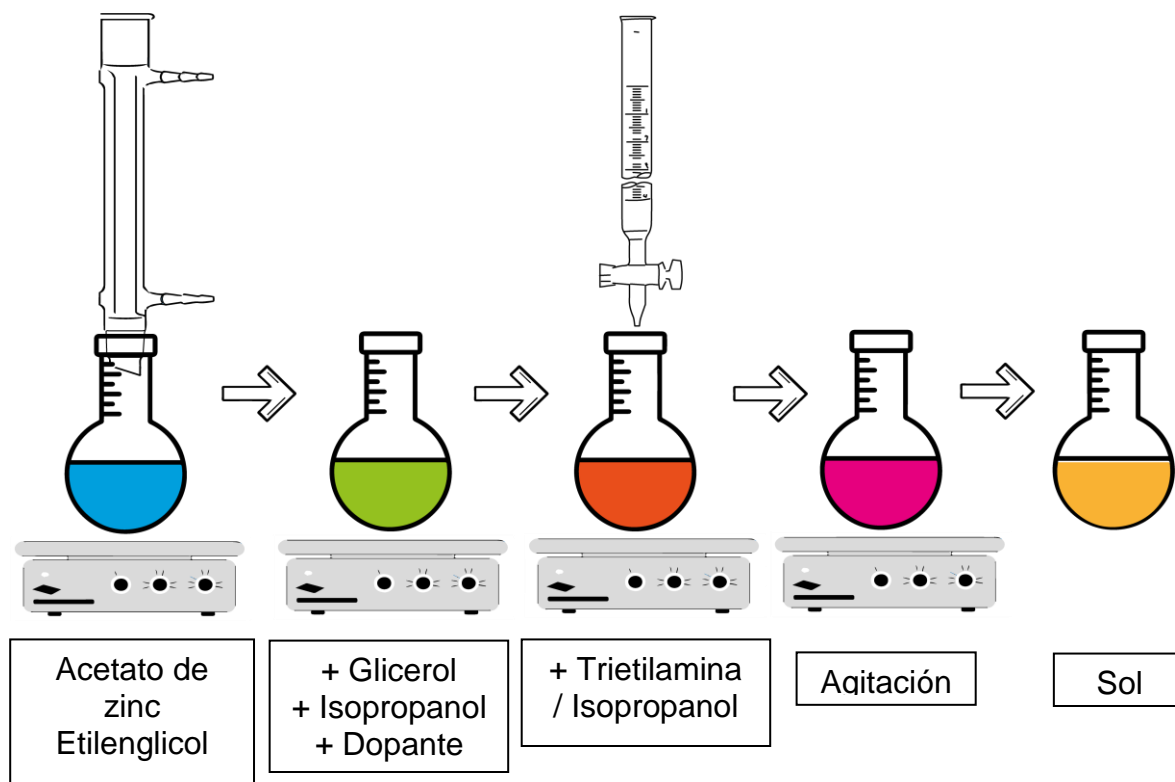


Figura 8. Esquema de la síntesis sol-gel de ZnO.

El procedimiento de síntesis es el que se describe a continuación, el cual se encuentra esquematizado en la Figura 8. Primero, se coloca al acetato de zinc y el etilenglicol en un sistema de reflujo a 150 °C por 25 minutos para permitir disolver al acetato y eliminar el agua. Luego de enfriarse, se agrega el glicerol y se mantiene una agitación suave por 10 minutos. La solución debe observarse transparente y viscosa en este punto. Posteriormente, se agrega la mitad del isopropanol, mientras continua en agitación, para luego agregar la trietilamina disuelta en la otra mitad del isopropanol gota a gota. Finalmente, el sistema se mantiene en agitación constante por 24 h. Se debe obtener un sol transparente que es estable hasta por un mes. Las relaciones entre los compuestos fueron 1:2.5:5.92:0.15:2 moles que corresponden al acetato de zinc dihidratado, etilenglicol, isopropanol, glicerol y trietilamina, respectivamente. Para la síntesis del ZnO dopado se agregó la sal correspondiente disuelta en la primera mitad del isopropanol agregado, y se continuó con el proceso

de síntesis. Para observar el efecto de la concentración del dopante, esta se varió en 0.1, 0.5 y 1% en moles respecto al óxido metálico.

La utilización del etilenglicol y el glicerol como solventes del acetato permite una buena disolución, ya que poseen una alta constante dieléctrica (etilenglicol: 40.61 a 25 °C; glicerol: 42.5 a 20 °C) [25].

8.2 Elaboración de películas delgadas

La aplicación de materiales en fotocatalisis en forma de película delgada permite una mayor facilidad en la recuperación de éstos, a diferencia de su uso en forma de suspensión. El proceso sol-gel se ha convertido en una técnica de amplio uso en la elaboración de películas delgadas gracias a que éstas se pueden elaborar sin la necesidad de equipos costosos, y a un precio relativamente bajo con buenas propiedades en las películas que pueden ser ajustadas en el proceso. Por estas razones, en el presente trabajo se decidió elaborar las películas delgadas mediante este proceso, siguiendo un recubrimiento por inmersión en el sol sintetizado, y un posterior tratamiento térmico.

Uno de los aspectos importantes que componen a las películas delgadas es el sustrato. Debido a su accesibilidad, bajo costo, y amplio estudio, en este proyecto se llevó a cabo la deposición de las películas sobre sustratos de vidrio Corning. Para asegurar una adherencia adecuada y la mayor homogeneidad entre la película y el sustrato, los vidrios recibieron un tratamiento de limpieza previo a la deposición. Primero se lavaron con agua y jabón para retirar los contaminantes de mayor tamaño. Posteriormente, los sustratos se colocaron en una mezcla crómica durante tres días, lo que permite eliminar residuos orgánicos e inorgánicos que pudieran haber permanecido adheridos. Luego, los sustratos se colocaron en agua regia por otros tres días más, lo que permite terminar de quitar cualquier residuo y obtener un

sustrato adherible. Para evitar su contaminación, los sustratos se almacenaron en etanol hasta su uso.

Una buena adhesión de la película en el sustrato de vidrio resulta de la reacción de algunos grupos del sol con el sustrato de vidrio. Se realiza un anclaje químico del recubrimiento sobre el vidrio porque los grupos Si-OH de la superficie reaccionan de acuerdo con la siguiente ecuación:



Ya que la adhesión de la película depende de las reacciones entre el sol y los grupos silanol localizados en la superficie del vidrio, la limpieza del sustrato es muy importante [39].

La elaboración de las películas se llevó a cabo mediante recubrimiento por inmersión utilizando un inmersor elaborado en el Laboratorio de Instrumentación y Desarrollo del CFATA (Figura 9). El proceso consiste en sumergir el sustrato en la síntesis sol-gel a una velocidad constante y retirarlo a una velocidad también constante. De este modo, el sustrato queda recubierto por ambos lados. En este proyecto se utilizó una velocidad de 1 mm/s y un tiempo de permanencia de 0 s. Según lo reportado en la literatura, esta velocidad se encuentra en el rango adecuado para lograr una película homogénea sobre el sustrato [48], [49]. Luego de cada capa, las muestras recibieron un tratamiento a 100 °C por 3 h para eliminar la mayor cantidad de solvente. Para observar el efecto que tiene el grosor en las propiedades de la película, se realizaron películas con 2, 4 y 6 inmersiones.

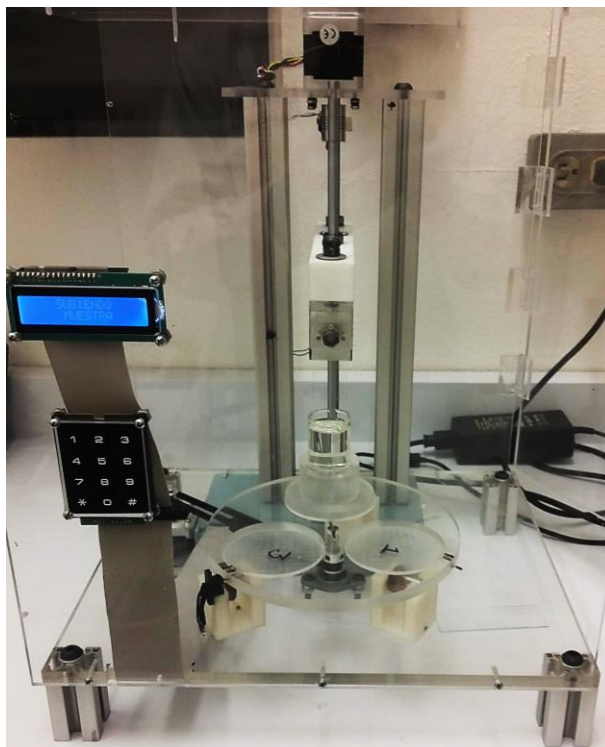


Figura 9. Inmersor utilizado para la elaboración de las películas delgadas.

8.1 Tratamiento térmico

Una vez obtenidas las películas delgadas, éstas necesitan un tratamiento térmico para terminar la reacción y obtener los óxidos metálicos, y también para luego conseguir la estructura cristalina adecuada. En el caso del TiO_2 se ha observado que entre los 400 y 500 °C se obtiene una fase cristalina anatasa, la cual favorece la eficiencia fotocatalítica [50]. Sin embargo, algunas investigaciones sugieren que una combinación 80% anatasa y 20% rutilo podría tener una mejor actividad fotocatalítica ya que se favorece la reducción de la recombinación hueco-electrón [16]. En este proyecto se estudiaron los dos límites de temperatura antes mencionados, utilizando una rampa de 10 °C/min y una permanencia de 1 h a esa temperatura.

En el caso del ZnO, se han realizado investigaciones con tratamiento térmicos entre los 300 y 600 °C, y se ha obtenido que un tratamiento térmico lento a 400 °C es suficiente para asegurar una estructura tipo wurtzita, útil en fotocatalisis. En el caso del óxido de zinc, al iniciar el tratamiento, los grupos acetato y otros más del resto de la síntesis, se descomponen produciendo subproductos volátiles [25]. En este trabajo se estudió un tratamiento térmico a 400 °C, utilizando una rapa de 15 °C/min y una permanencia de 2 h a esa temperatura.

8.2 Caracterización

8.2.1 Densidad y viscosidad del sol

Para asegurar la repetibilidad de la síntesis sol-gel, un aspecto importante a estudiar es su densidad y su viscosidad. La homogeneidad y el grosor de la película depende de la viscosidad del material. Se midió la densidad de cada sol pesando la misma cantidad de volumen en cinco repeticiones. Posteriormente, se llevó a cabo la medición de la viscosidad de las síntesis sol-gel utilizando un método indirecto a partir de la ley de Poiseuille (Ecuación (11)), la cual nos da el caudal Q (volumen (V) del fluido por unidad de tiempo (t)) que atraviesa un capilar de radio R y longitud l entre cuyos extremos se ha aplicado una diferencia de presiones Δp . η es la viscosidad del fluido.

$$Q = \frac{V}{t} = \frac{\pi \Delta p R^4}{8 \eta l} \quad (11)$$

Ya que R, l, V son constantes para un tubo determinado, y que el líquido fluye únicamente por la acción de la gravedad en un tubo situado verticalmente (la presión se puede definir como $\Delta p = \rho g h$, donde ρ es la densidad del líquido, h es la altura de columna y g es la gravedad), se puede definir a la viscosidad como:

$$\eta = K \rho t \quad (12)$$

El valor de K depende entonces tanto de la geometría de cada tubo por el cual el material fluye. Este valor puede conocerse utilizando un líquido de viscosidad conocida, como el agua. De este modo, la viscosidad dinámica de algún fluido a través de un tubo cualquiera puede expresarse como:

$$\eta_n = \frac{\eta_{H2O}}{\rho_{H2O} t_{H2O}} \rho_n t_n \quad (13)$$

Donde los elementos con el subíndice $H2O$ representan a los del agua y los del subíndice n a los del material por estudiar. Así, podemos conocer la viscosidad dinámica de un líquido únicamente midiendo su densidad y la razón entre los tiempos que tarda en fluir el mismo volumen de líquido a estudiar y del agua.

Debido a que la densidad y la viscosidad dependen de la temperatura, todas las mediciones se llevaron a cabo a 25 ± 1 °C. Los valores de viscosidad y densidad del agua se tomaron de tablas medidas a la misma temperatura. Para asegurar una mayor precisión en la medición del tiempo, se tomaron videos del flujo de los líquidos y se obtuvo el tiempo mediante un análisis de fotogramas. Cada medición se realizó 6 veces y se obtuvo la desviación estándar.

8.2.2 Caracterización óptica

En el estudio de películas delgadas es importante conocer sus propiedades ópticas. Usualmente, estas propiedades se estudian en el rango del ultravioleta y el visible, pues es ahí donde se aprecian los cambios en la absorción del material. Se llevó a cabo la caracterización óptica de las películas delgadas elaboradas mediante espectroscopía óptica por medio de dos magnitudes: transmitancia y reflectancia. La medición de la transmitancia se llevó a cabo mediante un espectrofotómetro UV-

Vis VWR-1600 PC, mientras que la obtención del espectro de reflectancia se obtuvo mediante un espectrofotómetro UV-Vis Lambda 35 de Perkin Elmer.

8.2.3 Cálculo de brecha energética

Las propiedades ópticas de los materiales dependen de muchos parámetros, entre los que se encuentran la técnica de preparación, las condiciones de preparación, la morfología de superficie, así como del dopante y de las interacciones con el medio. Por la Ley de Lambert-Beer sabemos que la relación entre la intensidad de luz entrante en un medio (I_{in}) y la intensidad saliente (I_{out}) después de que en dicho medio se produzca absorción, se puede escribir como:

$$T = \frac{I_{out}}{I_{in}} = e^{-\alpha l} \quad (14)$$

T es conocida como transmitancia, α es el coeficiente de absorción y l es la longitud atravesada por la luz en el medio. Además, a αl se le conoce como absorbancia. De este modo, α se puede escribir como:

$$\alpha = -\frac{1}{l} \ln T \quad (15)$$

Sin embargo, cuando un material presenta cierta reflectancia (R) es necesario considerar su contribución. Considerando una reflectancia en el material y considerando que no existen pérdidas de energía, como dispersión de luz, se puede escribir a la transmitancia como:

$$T = \frac{I_{out}}{I_{in}} (1 - R) = (1 - R) e^{-\alpha l} \quad (16)$$

De este modo, el coeficiente de absorción se puede escribir como [51]:

$$\alpha = \frac{1}{l} \ln\left(\frac{1-R}{T}\right) \quad (17)$$

La relación entre el coeficiente de absorción (α) y la energía de fotón incidente ($h\nu$) puede ser determinada usando la relación de Tauc en la región de alta absorción del semiconductor como sigue:

$$\alpha h\nu = \alpha_0 (h\nu - E_g)^n \quad (18)$$

Donde α_0 es una constante que algunas veces es llamada parámetro de cola de banda y es una constante de energía independiente, y E_g que es la brecha energética óptica. Asimismo, la constante n , que es llamada el factor de potencia del modo de transición, es dependiente de la naturaleza del material, si es cristalino o amorfo, y el fotón de transición. Los valores de esta constante para transiciones permitidas directas, permitidas indirectas, prohibidas directas y prohibidas indirectas son $n = 1/2, 2, 3/2$ y 3 , respectivamente [52]. De este modo, si se grafica $h\nu$ contra $(\alpha h\nu)^{1/n}$, y se prolonga la parte lineal hasta el eje de las abscisas, se obtiene el valor de la brecha energética como el corte en este eje.

El cálculo de la brecha energética fue realizado siguiendo el razonamiento anterior. El modelo lineal fue hecho utilizando el software Origin. En el caso del TiO_2 se usó un valor de n para transiciones permitidas indirectas, y en el caso del ZnO uno de transiciones permitidas directas, según lo reportado en la literatura. El grosor de las películas se obtuvo por medio de perfilometría en un KLA-Tencor Alpha Step D-100.

8.2.4 Caracterización química y estructural

Se llevó a cabo un estudio de la estructura cristalina de algunas muestras seleccionadas mediante difracción de rayos X en polvos. Se estudiaron las muestras de TiO₂ dopadas al 0.5% y las del ZnO dopadas al 1%, por ser estas las de mayor desplazamiento en la absorbancia en cada grupo. Los soles fueron sometidos a un proceso de secado previo, para luego aplicarles el mismo tratamiento térmico que a las películas delgadas. Las muestras obtenidas se molieron hasta obtener un polvo antes de las pruebas. El análisis fue llevado a cabo en el Difractómetro Rigaku, modelo MiniFlex+ con detector de centelleo, usando una radiación Cu-K_α ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$), encontrado en el CFATA, UNAM. Los patrones de difracción se tomaron en un rango de 2θ entre los 5-80°.

Además, se calculó el tamaño de cristal de las muestras en polvo de TiO₂ y ZnO. Éste puede ser deducido del patrón de difracción de rayos X usando la ecuación de Debye-Scherrer (Ecuación (19)):

$$L = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (19)$$

Donde L es el tamaño de cristal, K es una constante de proporcionalidad que depende del ancho, de la forma del cristal y de la distribución de tamaño (típicamente se usa $K = 0.94$, para un cristal esférico con simetría cúbica), λ es la longitud de onda de los rayos X ($\text{CuK}\alpha=1.5406$), β es el ancho a la mitad de la altura de pico (FWHM, por sus siglas en inglés), y θ es el ángulo de difracción en donde se encuentra el pico [53]. Para efectos de este trabajo se usó el pico de mayor intensidad.

Asimismo, con un criterio similar al de la caracterización anterior, se seleccionaron las muestras de TiO₂ dopadas al 0.5% sometidas a 400 °C y 500 °C

y las muestras de ZnO dopadas al 1% sometidas a 400 °C para estudiarlas por espectroscopía Raman. Las síntesis sol-gel seleccionadas también se sometieron a un proceso de secado previo, y luego al mismo tratamiento térmico de las películas delgadas hasta obtener un polvo. Se utilizó el espectrofotómetro Raman dispersivo Senterra, marca Bruker, con un láser de 785 nm, del CFATA, UNAM. Las mediciones se llevaron a cabo entre 72 y 1000 cm^{-1} .

8.2.5 Caracterización eléctrica

Otras propiedades importantes para considerar en el estudio de las películas delgadas de semiconductores son sus propiedades eléctricas. Se llevó a cabo la caracterización eléctrica de las películas de los semiconductores de TiO_2 y ZnO mediante un equipo sistema de medición de Efecto Hall Ecopia HMS-3000. Las películas delgadas se colocaron sin algún tipo de contacto óhmico. Se utilizó una corriente de 1 nA para todos los casos, en un campo magnético de 0.553 T, con un total de 1000 repeticiones en la medición. Las pruebas se llevaron a cabo a temperatura ambiente. Con esta caracterización, se obtuvieron resultados de movilidad electrónica, resistividad, concentración de portadores de carga y de coeficiente Hall.

9. Resultados y discusión

En esta sección se muestran y analizan los resultados obtenidos. Primero se presentan una propuesta de reacción de la síntesis sol-gel del TiO_2 . Posteriormente se presentan los resultados de densidad y viscosidad de los soles sintetizados. Las propiedades ópticas de las películas delgadas se muestran posteriormente, diferenciando los espectros de transmitancia y reflectancias de cada película. Luego, se muestran los valores calculados de la brecha energética de todas las muestras analizadas, y finalmente, se presentan los resultados de difracción de rayos X, espectroscopía Raman y Efecto Hall.

9.1 Síntesis sol-gel

En la Figura 10 se muestra un esquema con las posibles reacciones que se llevaron a cabo en el proceso de síntesis sol-gel basado en el método de Pechini [54]. Como se observa en la Figura 10 (a), el ácido cítrico forma un complejo con los cationes metálicos, lo que, a su vez, permite un sol estable con los iones metálicos inmersos. En este punto es cuando el sol puede ser utilizado para la formación de las películas. Éste está conformado por una mezcla de citratos metálicos y etilenglicol disueltos en el solvente. Los iones de las sales dopantes también podrían estar formando un complejo con el ácido cítrico. Posteriormente, cuando la película es depositada en el sustrato, y se calienta un poco, esta va perdiendo el solvente, hasta que en cierto punto alcanza un proceso de esterificación con ayuda del etilenglicol. Se forman estructuras poliméricas de los complejos. Cuando se sube la temperatura aún más, las moléculas orgánicas se

rompen y dan paso a la formación del óxido metálico. Este mismo proceso se puede observar en la Figura 10 (b).

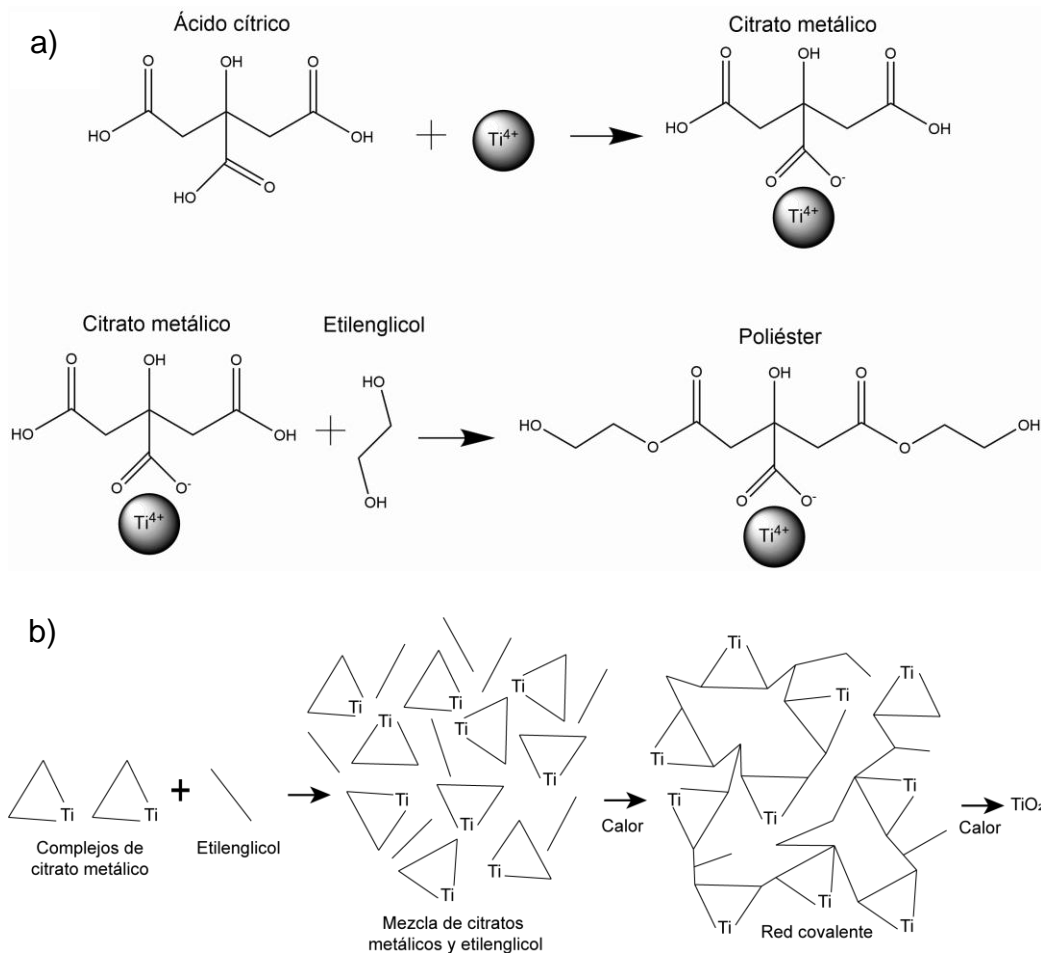


Figura 10. Diagrama esquemático de la síntesis sol-gel de TiO_2 basada en el método de Pechini. (a) Reacciones simplificadas en el proceso sol-gel basado en el método de Pechini. (b) Esquema general de la síntesis sol-gel.

En la Figura 11 se muestra un esquema con las posibles reacciones que se llevaron a cabo en el proceso de síntesis sol-gel basado en la reacción y estabilización del óxido de zinc con trietilamina [47]. La trietilamina puede reaccionar con agua para generar iones hidroxilo (Figura 11 (a)). Los iones hidroxilo generados por el proceso anterior o algún otro proceso, luego de reacciones sucesivas con el acetato de zinc, pueden dar lugar a hidróxido de zinc, según lo mostrado en la Figura

11 (b). El hidróxido de zinc, al calentarse, puede pasar a ser óxido de zinc, pero también se puede estabilizar con ayuda de la trietilamina y dar lugar a un complejo (Figura 11 (c) y Figura 11 (d)). Es en este estado que el sol es utilizado en la formación de las películas delgadas, que luego de ser calentadas, pierden la parte orgánica y pasan a ser estructuras de óxido de zinc, principalmente.

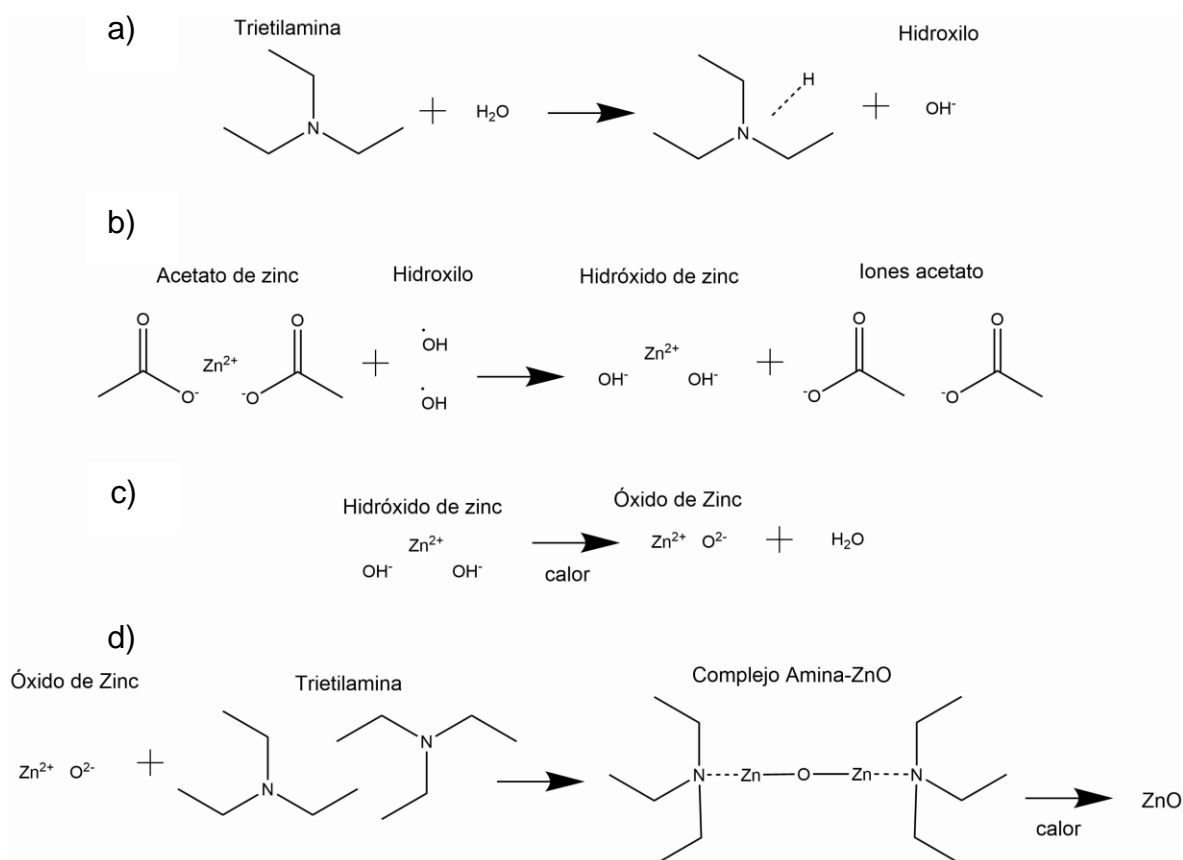


Figura 11 Diagrama esquemático de la síntesis sol-gel de ZnO. (a) Reacción de la trietilamina con agua para la generación de iones hidroxilo. (b) y (c) Reacciones del acetato de zinc con iones hidroxilo para la producción de hidróxido de zinc y luego óxido de zinc. (d) Formación de un complejo entre el óxido de zinc y la trietilamina.

Los soles de TiO_2 son estables hasta por más de un año a temperatura ambiente gracias a que el proceso de síntesis llevado a cabo permite la estabilización del óxido con las moléculas del poliéster. Por otro lado, los soles de ZnO son estables hasta por más de un mes a $4\text{ }^\circ\text{C}$, gracias a que el óxido se estabiliza con la trietilamina. Esta estabilidad está dicha por la falta de precipitados en el sol.

9.2 Viscosidad de las síntesis sol-gel

En la Figura 12 se muestran las densidades de las síntesis sol-gel. La densidad de los soles de dióxido de titanio se encuentra alrededor de los 0.87 g/ml. Esta no es muy distinta cuando se varía el dopante y su concentración. Por otro lado, la densidad de los soles de óxido de zinc está comprendida entre los 0.96 y 0.99 g/ml sin una tendencia clara según se varía el dopante y su concentración.

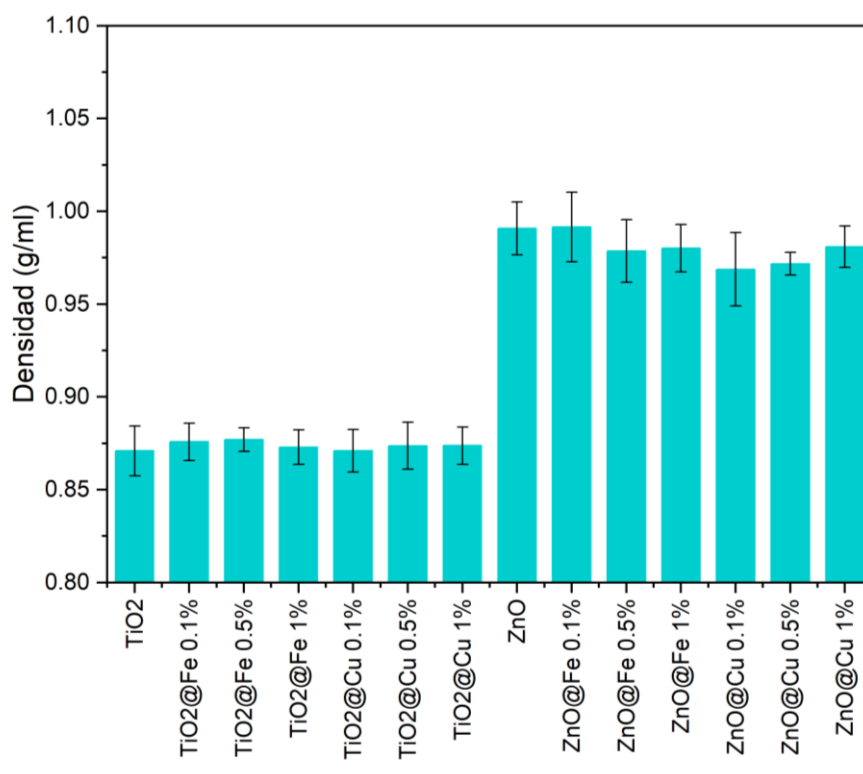


Figura 12. Densidad de las síntesis sol-gel.

En la Figura 13 se muestra la viscosidad de las síntesis sol-gel. Los soles de dióxido de titanio muestran una viscosidad muy similar entre sí, lo que habla de un proceso de síntesis homogéneo. Los valores de viscosidad en estas muestras se encuentran entre los 1.6 y 1.7 mPa s. Por otro lado, la viscosidad de los soles de óxido de zinc es muy variable entre sí, aunque se encuentra comprendida entre 3.8 y 5.7 mPa s. El valor de la viscosidad juega un papel importante en la elaboración de películas delgadas mediante recubrimiento por inmersión. Una viscosidad muy

alta haría que el sol no fluya fácilmente fuera del sustrato, y por lo tanto provocaría que se obtenga una película de mayor grosor. Los valores de viscosidad de las síntesis son adecuados para la elaboración de las películas.

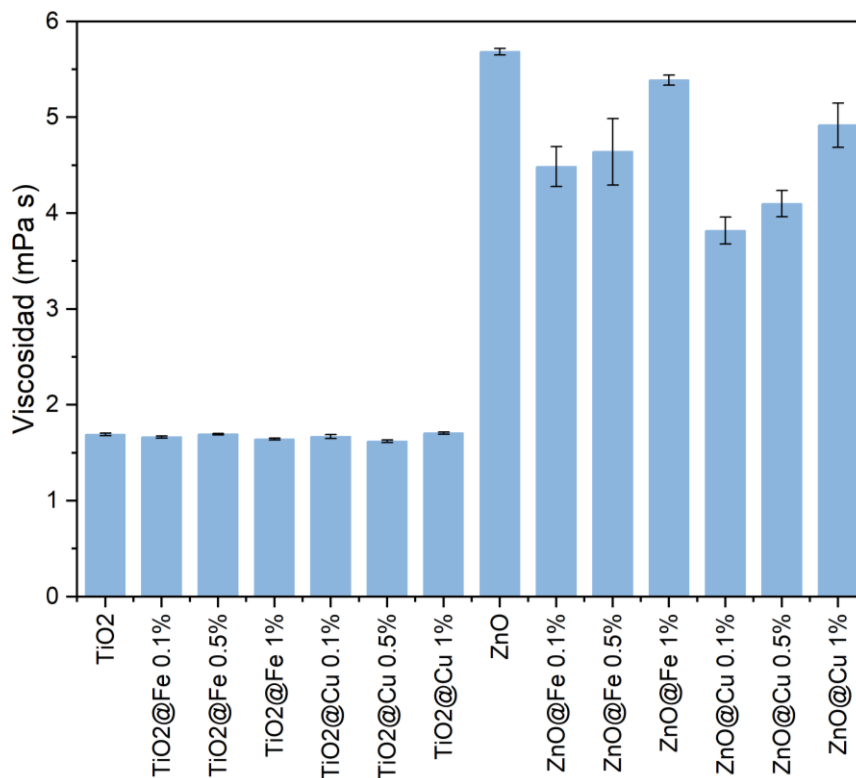


Figura 13. Viscosidad de las síntesis sol-gel.

9.3 Caracterización óptica de las películas delgadas

Los semiconductores, experimentan fenómenos como absorción, reflexión y transmisión cuando la luz interactúa con ellos. La absorción de la luz y la transparencia de las películas es un factor importante relacionado con la eficiencia de la fotocatalisis y otras reacciones fotoquímicas [40]. Por esta razón, se llevó a cabo un estudio de la transmitancia y la reflectancia de las películas variando el semiconductor, el dopante, la cantidad del dopante, el número de inmersiones, y la temperatura de tratamiento térmico. Los resultados se muestran a continuación, separado en dos partes según el semiconductor.

9.3.1 Películas delgadas de TiO₂

En la Figura 14 se muestran los espectros de transmitancia y reflectancia de las películas de TiO₂ a una concentración de 0.5% de dopante, con el máximo número de inmersiones y de una temperatura de tratamiento térmico de 500 °C. Asimismo, se muestra el espectro del sustrato utilizado. El sustrato es transparente en la región visible con más del 90% de transmitancia. Sin embargo, en la región del UV comienza a absorber. Desde aproximadamente los 360 nm comienza a absorber hasta alcanzar una transmitancia de menos del 1% en los 298 nm. En el espectro de reflectancia podemos observar que el sustrato es poco reflejante, en la región de IR y visible llega a alcanzar hasta un 6% de reflectancia, y desde los 380 nm hacia menos longitudes de onda baja su reflectancia hasta valores del 4%.

Las películas de TiO₂ presentan una transmitancia de alrededor del 57% en la región visible, con un máximo de transmitancia en el límite de la región visible y la UV, alrededor de los 380 nm. Debajo de esta longitud de onda la transmitancia baja, lo que, en acuerdo con los resultados de reflectancia, indica la absorción por parte del material. La transmitancia llega a valores de 0% por debajo de los 320 nm. En el espectro de reflectancia de las películas de dióxido de titanio se logra apreciar

una forma ondulada, la cual recibe el nombre de franja de interferencia. Esta es causada por reflexiones presentes en las interfaces del material, lo que indica una cierta regularidad en las películas [7]. La reflectancia de las películas oscila entre el 7 y el 37%. En la región entre los 320 y los 380 nm, área donde se evidencian los cambios en la absorción, ambos espectros muestran que al dopar al TiO₂, la región de absorbancia se desplaza hacia la región visible, en mayor medida al dopar con hierro que con cobre.

En la Figura 15 se muestran los espectros de transmitancia de las películas de TiO₂ dopadas con hierro (A) y con cobre (B), donde se ha variado la concentración del dopante entre 0.1, 0.5 y 1%, y se ha mantenido constante el número de inmersiones y la temperatura de tratamiento térmico. En ambos casos, la adición del dopante tiene un efecto en la transmitancia de las películas. El área de menor transmitancia se desplaza hacia la región del visible. Además, centrándose en la concentración del dopante, se obtiene un mayor desplazamiento cuando se dopa usando 0.5% de impureza en ambos dopantes. En la Figura 16 se muestran los espectros de reflectancia de las mismas muestras. Se observa el mismo efecto que en los espectros de absorbancia en la misma región usando ambos dopantes.

Asimismo, se estudió el efecto que tiene el número de inmersiones en la transmitancia y absorbancia del material. En la Figura 17 se muestran estos espectros del TiO₂ sin dopar que fue sometido a un tratamiento térmico a 500 °C. En los dos casos, también existe un desplazamiento hacia longitudes de onda más grandes conforme se aumenta el número de inmersiones. En la transmitancia, el cambio de 2 a 4 inmersiones provoca un aumento más acelerado en la transmitancia, llegando a valores cercanos del 90% desde los 450 nm con dos inmersiones, en contraste con el poco más del 60% de transmitancia del material en la misma longitud de onda, pero con solo dos inmersiones. Asimismo, cuando se aumenta a 6 inmersiones, la pendiente de la transmitancia es más significativa, llegando a valores por encima del 80% en apenas los 370 nm. Sin embargo, luego

de alcanzar un máximo, la transmitancia vuelve a disminuir para mantenerse alrededor del 55% en la región del visible. Este cambio en la transmitancia también podría deberse a fenómenos de interferencia que se vuelven significantes a mayor número de inmersiones. Estos fenómenos indicarían que las películas presentan una mejor homogeneidad a mayor número de inmersiones, lo que favorece también la absorción cerca del visible. Además, en el caso de la reflectancia, se observa el mismo efecto de interferencia mencionado anteriormente en todos los casos, el cual es más significativo a mayor número de inmersiones, lo que concuerda con lo anterior. La reflectancia oscila entre el 7 y 40%, siendo claramente no despreciable.

En la Figura 18 se muestran espectros de transmitancia y reflectancia de las películas de TiO_2 , donde se ha elegido a las muestras sin dopar, se ha mantenido constante el número de inmersiones en el máximo y se ha variado la temperatura del tratamiento térmico para observar su efecto en la absorbancia. En el espectro de transmitancia se observa un desplazamiento hacia la región del visible cuando se aumenta la temperatura del tratamiento térmico. Estos cambios en la temperatura están relacionados con cambios en la estructura cristalina del material, por lo que este desplazamiento podría asociarse a una mayor presencia de una fase anatasa que favorece la absorción en el visible. Asimismo, se observa una disminución de la transmitancia del material luego de alcanzar su máximo en las películas tratadas a 400 y 500 °C, lo que de nuevo está relacionado con la mejora en la homogeneidad de la película y cambio en su estructura. No obstante, a diferencia de este resultado, el espectro de reflectancia muestra un desplazamiento mayor de la película tratada a 400 °C. Este cambio podría deberse a defectos en la superficie o contaminación de la muestra.

El desplazamiento de la absorción hacia longitudes de onda más altas se puede atribuir a cambios en la estructura de bandas del semiconductor. Este cambio se traduce en que ahora el material necesita luz menos energética para llevar el electrón de la capa de valencia a la capa de conducción. De este modo, el hecho de dopar al material, usar un mayor número de inmersiones (un grosor más grande)

y tratar a las películas a una temperatura de 500 °C, parece mejorar la actividad de absorción en altas longitudes de onda.

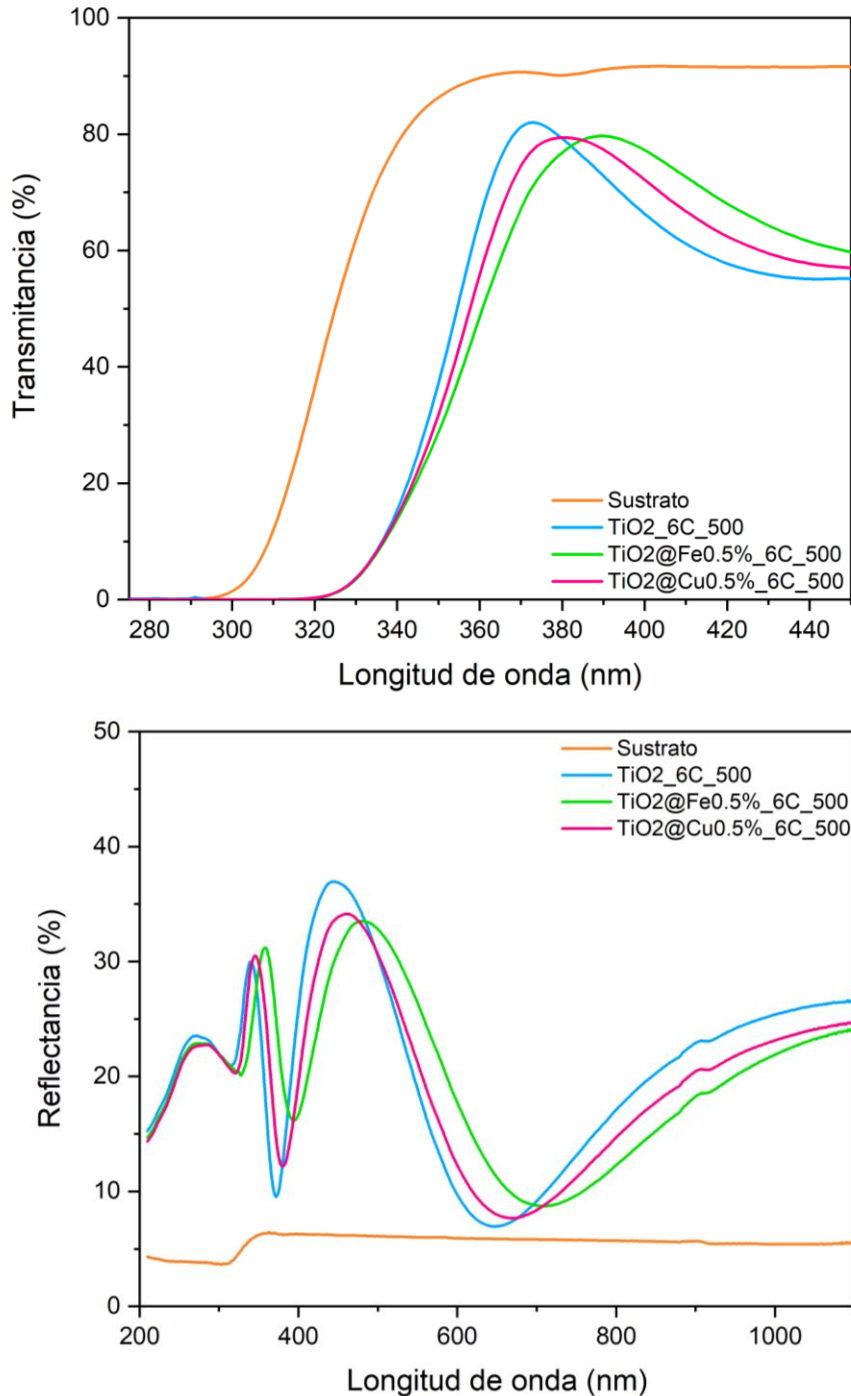


Figura 14. Efecto del dopante en la transmitancia y reflectancia de las películas de TiO_2 . La cantidad de dopante, el número de inmersiones y la temperatura se han dejado constantes (0.5%, 6 inmersiones, 500°C).

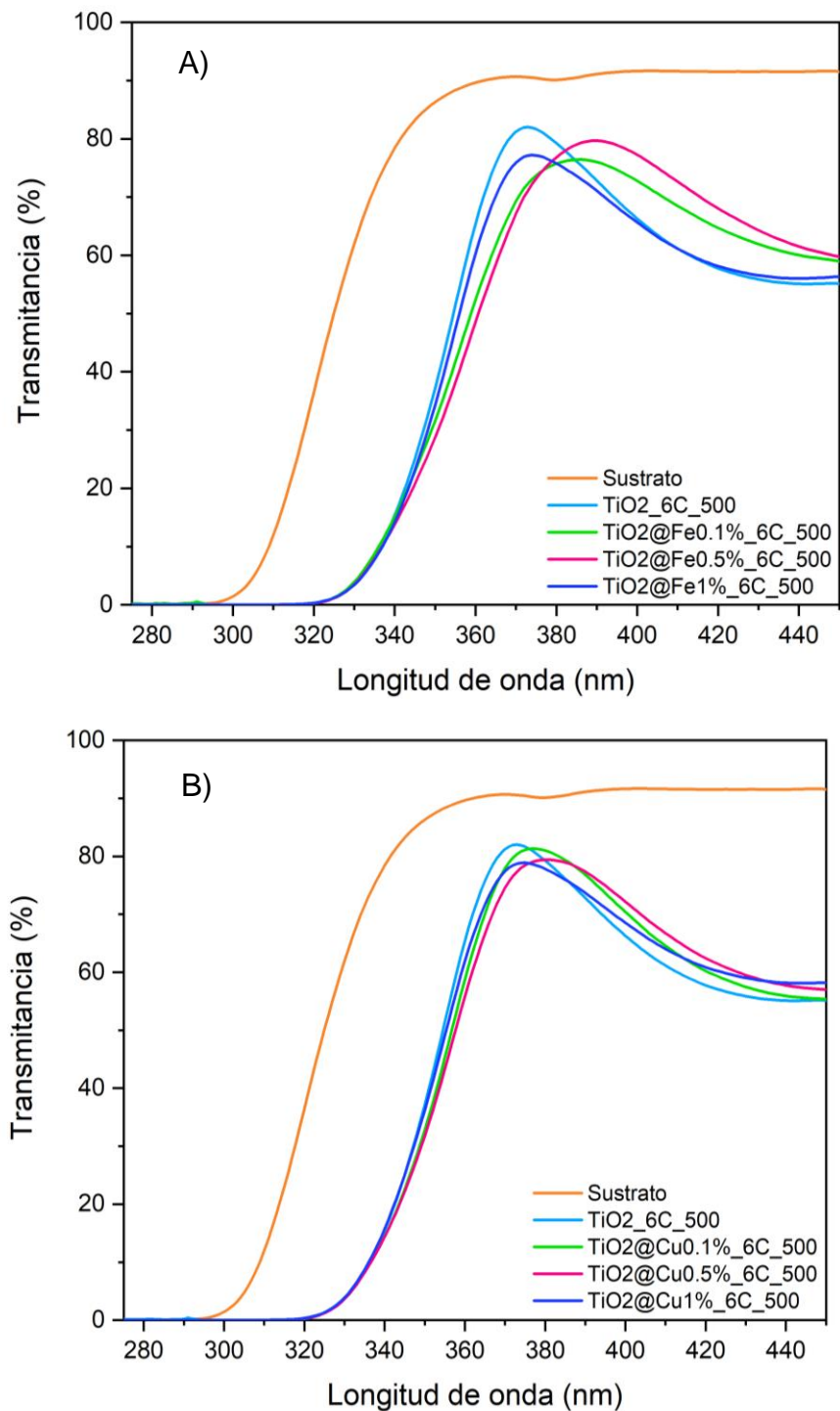


Figura 15. Efecto de la cantidad de dopante en la transmitancia de las películas de TiO₂. A) Fe, B) Cu. El número de inmersiones y la temperatura se han dejado constantes (6 inmersiones, 500°C).

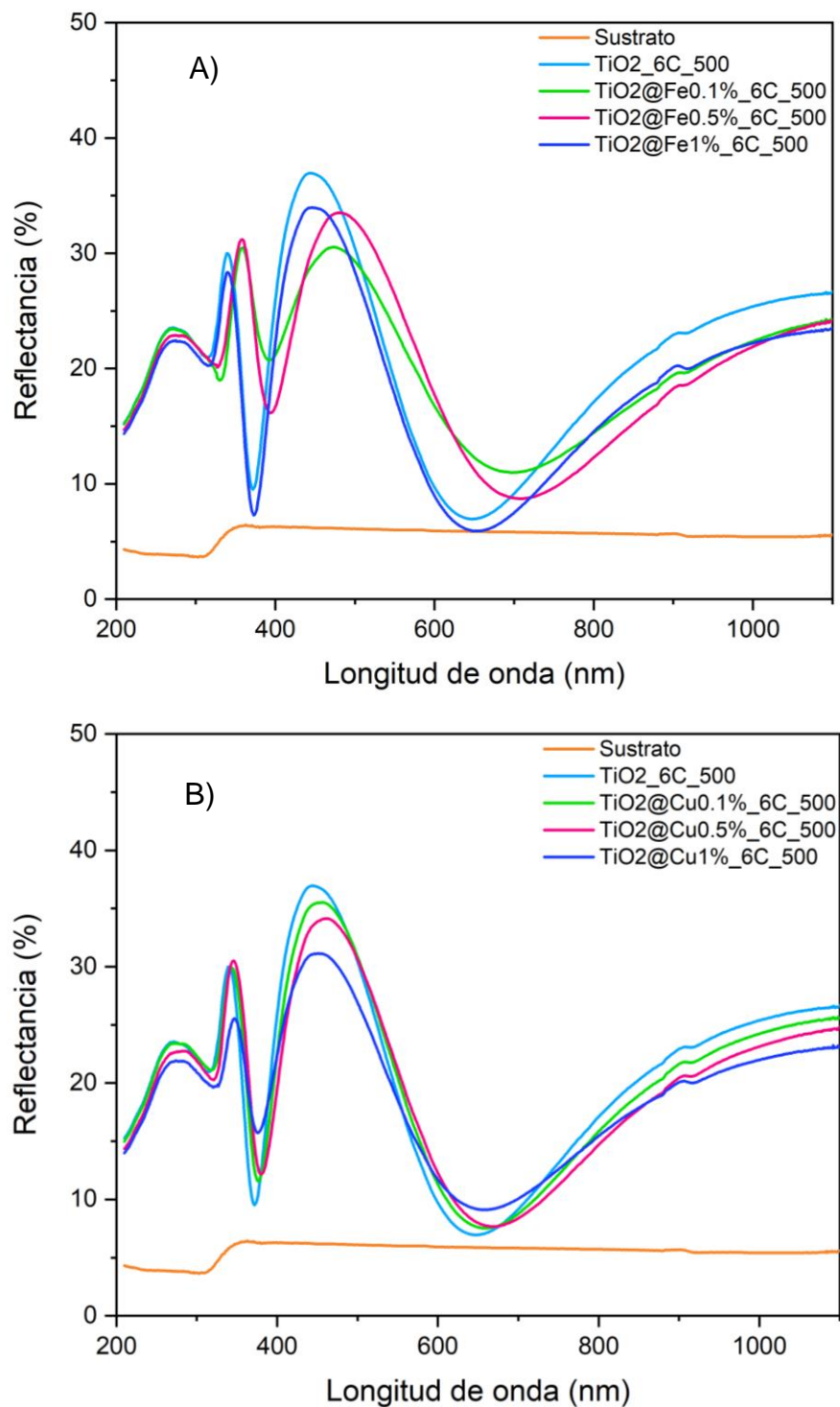


Figura 16. Efecto de la cantidad de dopante en la reflectancia de las películas de TiO₂. A) Fe, B) Cu. El número de inmersiones y la temperatura se han dejado constantes (6 inmersiones, 500°C).

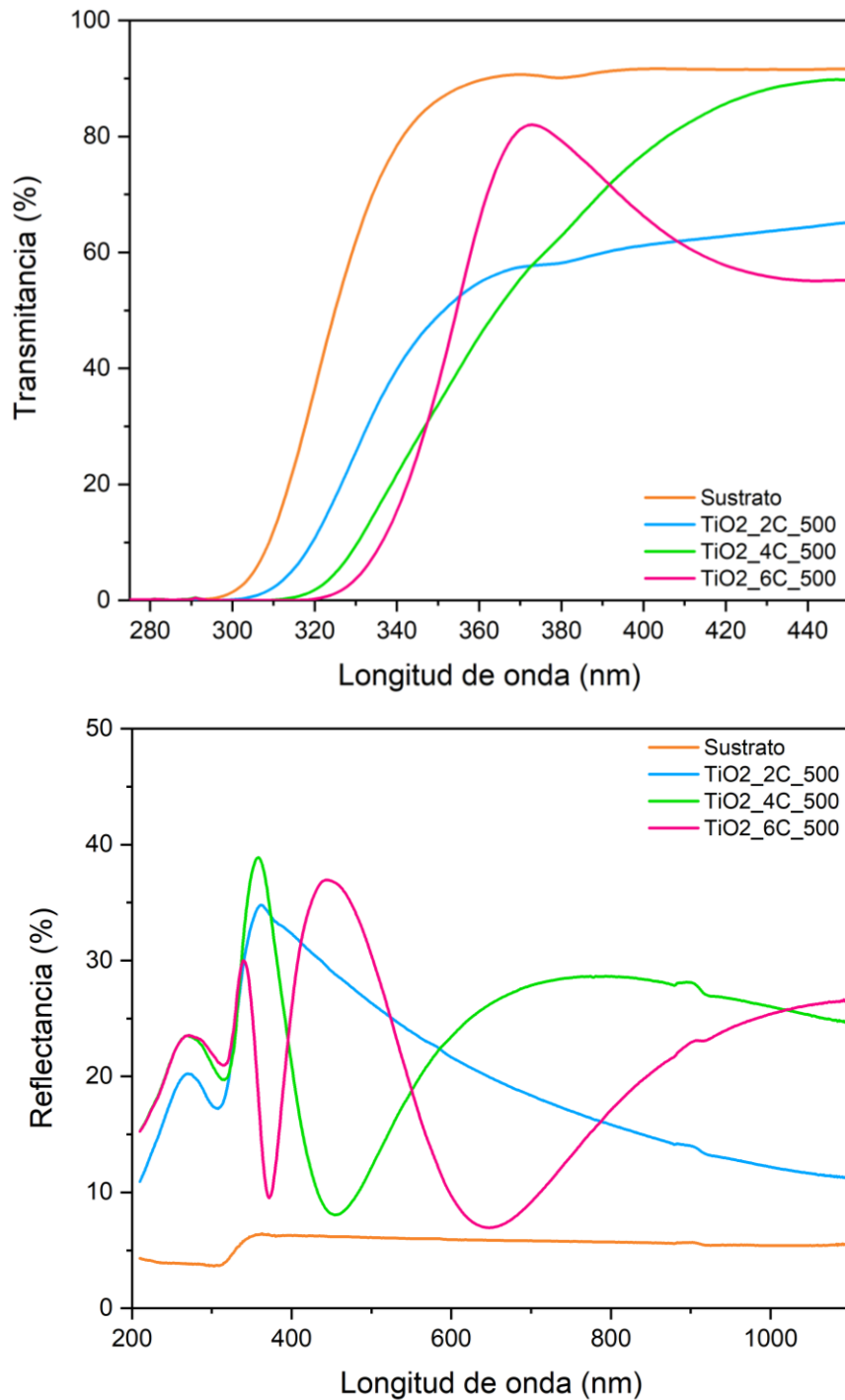


Figura 17. Efecto del número de inmersiones en la transmitancia y reflectancia de las películas de TiO_2 . Se ha colocado la muestra sin dopar y la temperatura se ha dejado constante ($500\text{ }^\circ\text{C}$).

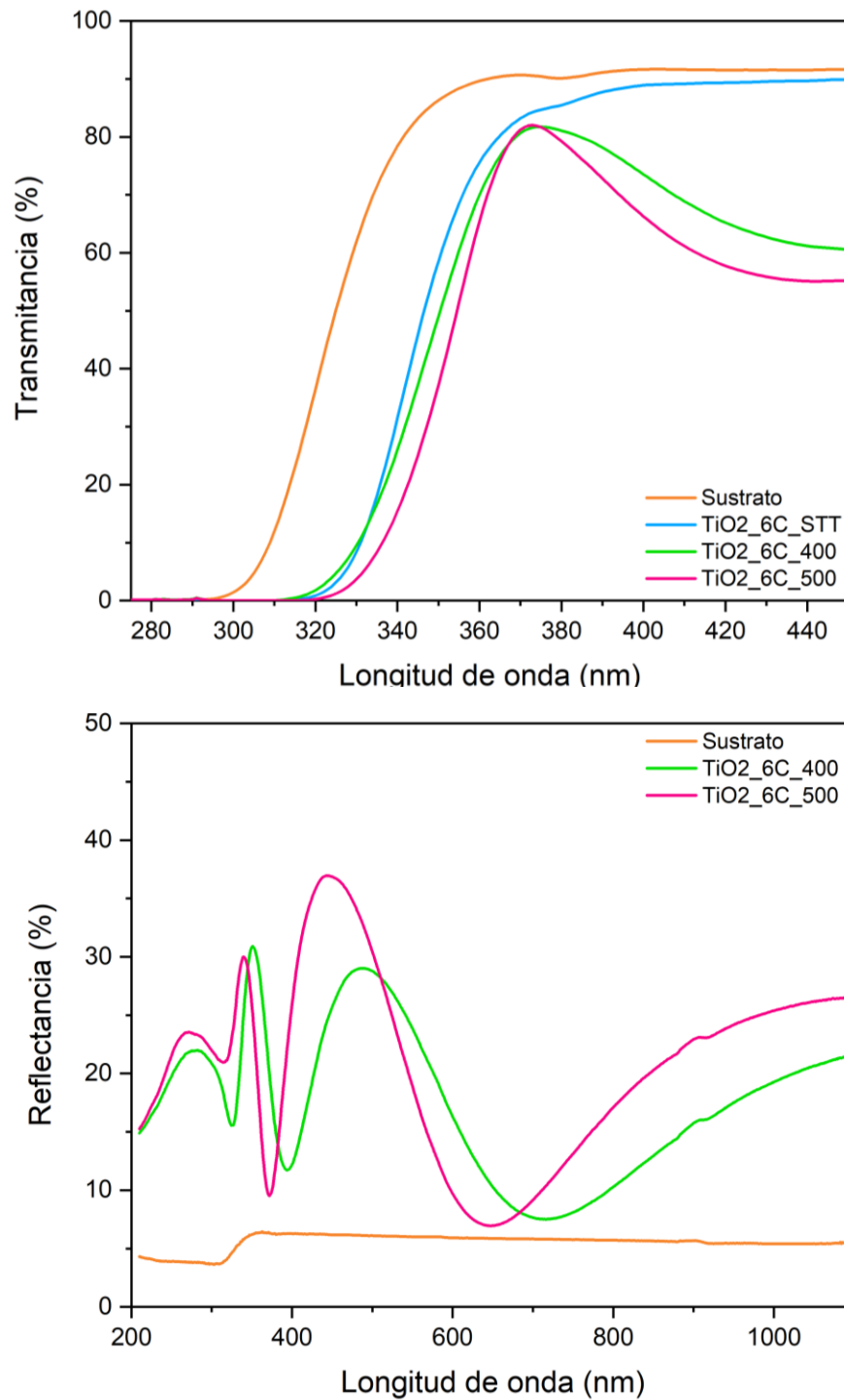


Figura 18. Efecto de la temperatura de tratamiento en la transmitancia y reflectancia de las películas de TiO_2 . Se ha colocado la muestra sin dopar y el número de inmersiones se ha dejado constante (6 inmersiones).

9.3.2 Películas delgadas de ZnO

La Figura 19 muestra los espectros de transmitancia y reflectancia de las películas de ZnO donde se ha variado el dopante y se ha mantenido constante el número de inmersiones. Igualmente, se muestran los espectros del sustrato para apreciar la diferencia. El sustrato es el mismo que en el caso del TiO₂. Como se observa, la transmitancia es muy baja, la cual se encuentra entre el 11 y el 42% en la región del visible, lo que indica que las películas son translúcidas. Se da una disminución más drástica de la transmitancia alrededor de los 410 nm hasta alcanzar valores de cero empezando la región del UV, a los 380 nm. Además, la transmitancia disminuye cuando se dopa al semiconductor, siendo mínima al dopar con cobre. No obstante, existe un ligero desplazamiento hacia la región visible en la transmitancia cuando se dopa al ZnO. En los espectros de reflectancia se observa que al igual que el TiO₂, el ZnO presenta una transmitancia muy baja. Esta se encuentra entre el 1 y el 5%. La reflectancia de las películas es incluso menor a la del sustrato. No obstante, en el espectro de reflectancia no se logra apreciar el mismo efecto de desplazamiento al ser ésta muy baja.

En Figura 20 se muestra el efecto de la cantidad de dopante en la transmitancia de las películas de ZnO. La transmitancia continúa con valores por debajo del 50% en todos los casos. Asimismo, se observa que ésta disminuye cuando se dopa al material, especialmente en el caso del hierro. Se observa que, en el Fe, la adición de poca cantidad de dopante disminuye más drásticamente la transmitancia en la región del visible. En el caso de Cu, la transmitancia es muy similar comparada al ZnO sin dopar, a excepción del dopante en la máxima concentración, cuya transmitancia es de alrededor del 20% en la región del visible. El efecto de desplazamiento no es demasiado claro en ningún caso, sin embargo, queda evidenciado que la adición del dopante desplaza la transmitancia hacia el visible. En el caso de la reflectancia de las mismas películas, mostrada en Figura 21, tampoco se puede apreciar una tendencia clara, no obstante, se observan

cambios que parecen ser de interferencia cuando se dopa con Cu, y la reflectancia se sigue situando por debajo del 5% en todos los casos.

En la Figura 22 se muestran los espectros de transmitancia y reflectancia de las películas de ZnO sin dopar variando el número de inmersiones. Claramente se observa un desplazamiento a la derecha conforme se aumenta el número de inmersiones en el espectro de transmitancia, no obstante, la transmitancia también sigue esa tendencia a la baja en la región del visible. La película se vuelve más opaca con el aumento de su grosor. En los espectros de reflectancia, además, también puede apreciarse el efecto del desplazamiento con el cambio en el número de inmersiones. Una vez más las películas tienden a reflejar poco la luz, a excepción de la muestra con 4 inmersiones que alcanza valores mayores a los del sustrato.

No se realizó un estudio de dos temperaturas de tratamiento térmico en el caso del ZnO, no obstante, se observó la diferencia en la transmitancia entre la muestra de ZnO sin tratamiento y la muestra con tratamiento. Como se puede apreciar en la Figura 23, la transmitancia de la primera es muy similar a la del sustrato, solamente ligeramente recorrida a la derecha poco más de 20 nm y con valores muy parecidos en la región del visible. Cuando se trata a la película a 400 °C, la transmitancia se desplaza alrededor de 80 nm hacia el visible, pero su transmitancia disminuye drásticamente en esta región hasta por debajo del 50%.

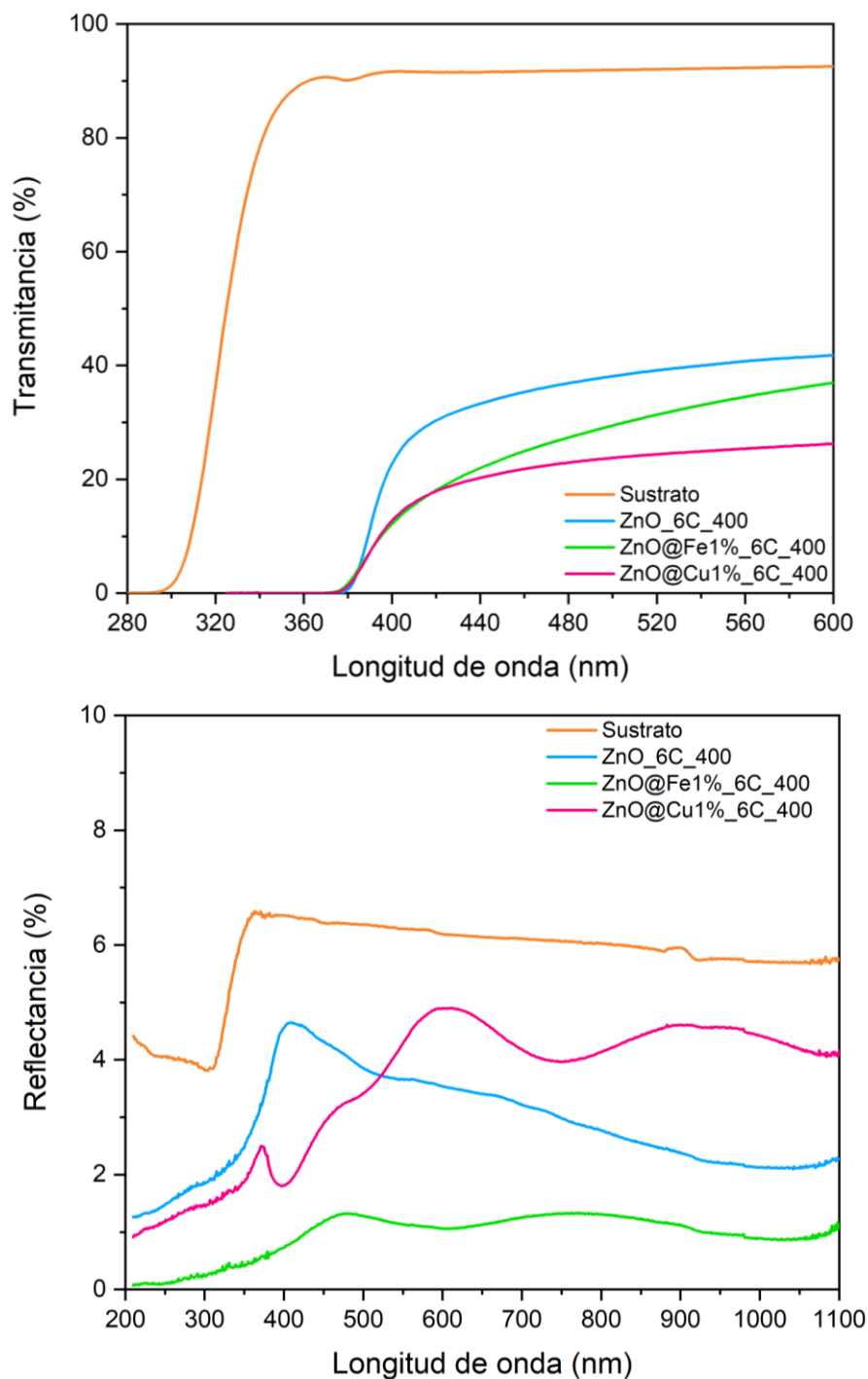


Figura 19. Efecto del dopante en la transmitancia y reflectancia de las películas de ZnO. La cantidad de dopante, el número de inmersiones y la temperatura se han dejado constantes (0.5%, 6 inmersiones, 400°C).

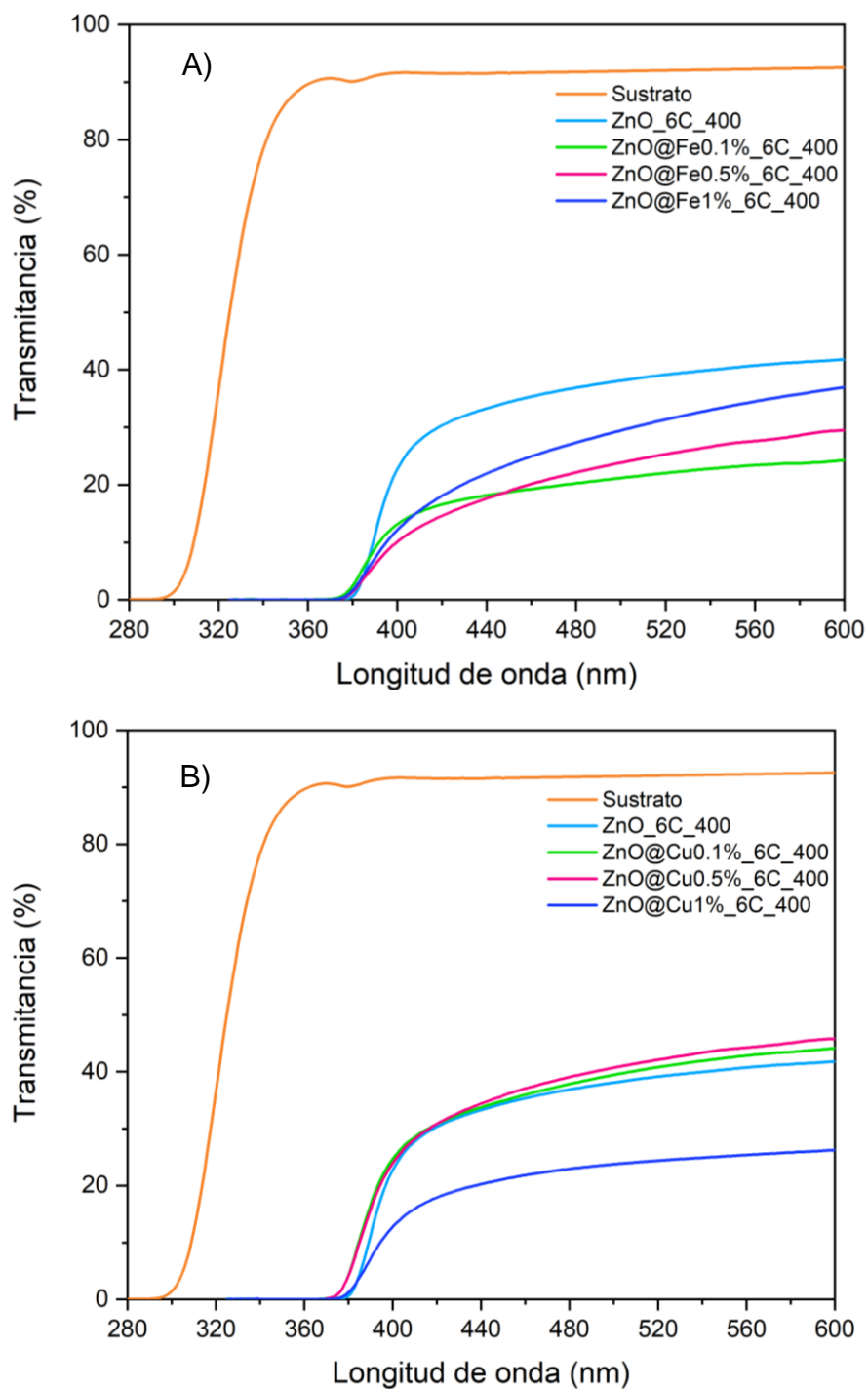


Figura 20. Efecto de la cantidad de dopante en la transmitancia de las películas de ZnO. A) Fe, B) Cu. El número de inmersiones y la temperatura se han dejado constantes (6 inmersiones, 400°C).

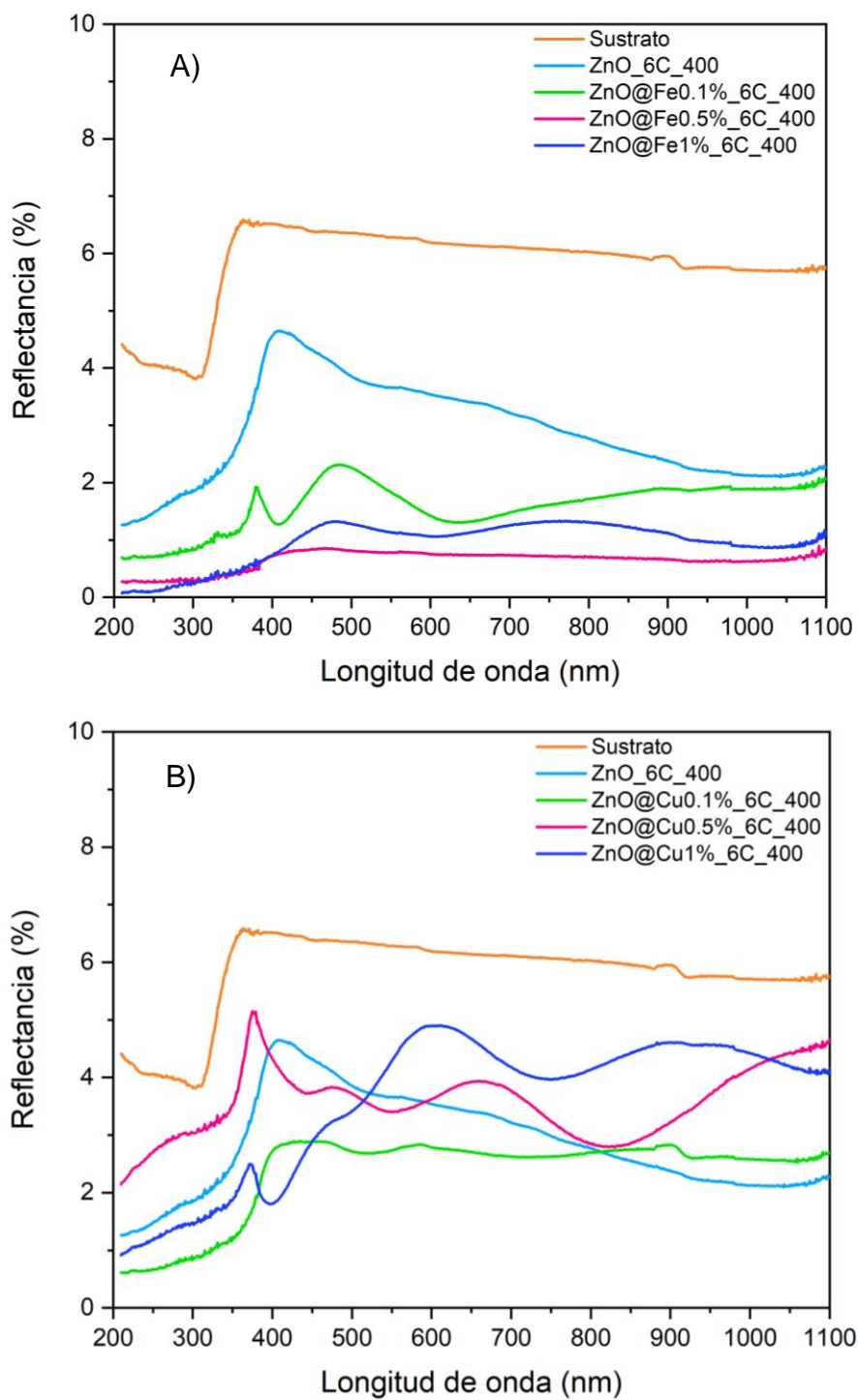


Figura 21. Efecto de la cantidad de dopante en la reflectancia de las películas de ZnO. A) Fe, B) Cu. El número de inmersiones y la temperatura se han dejado constantes (6 inmersiones, 400°C)

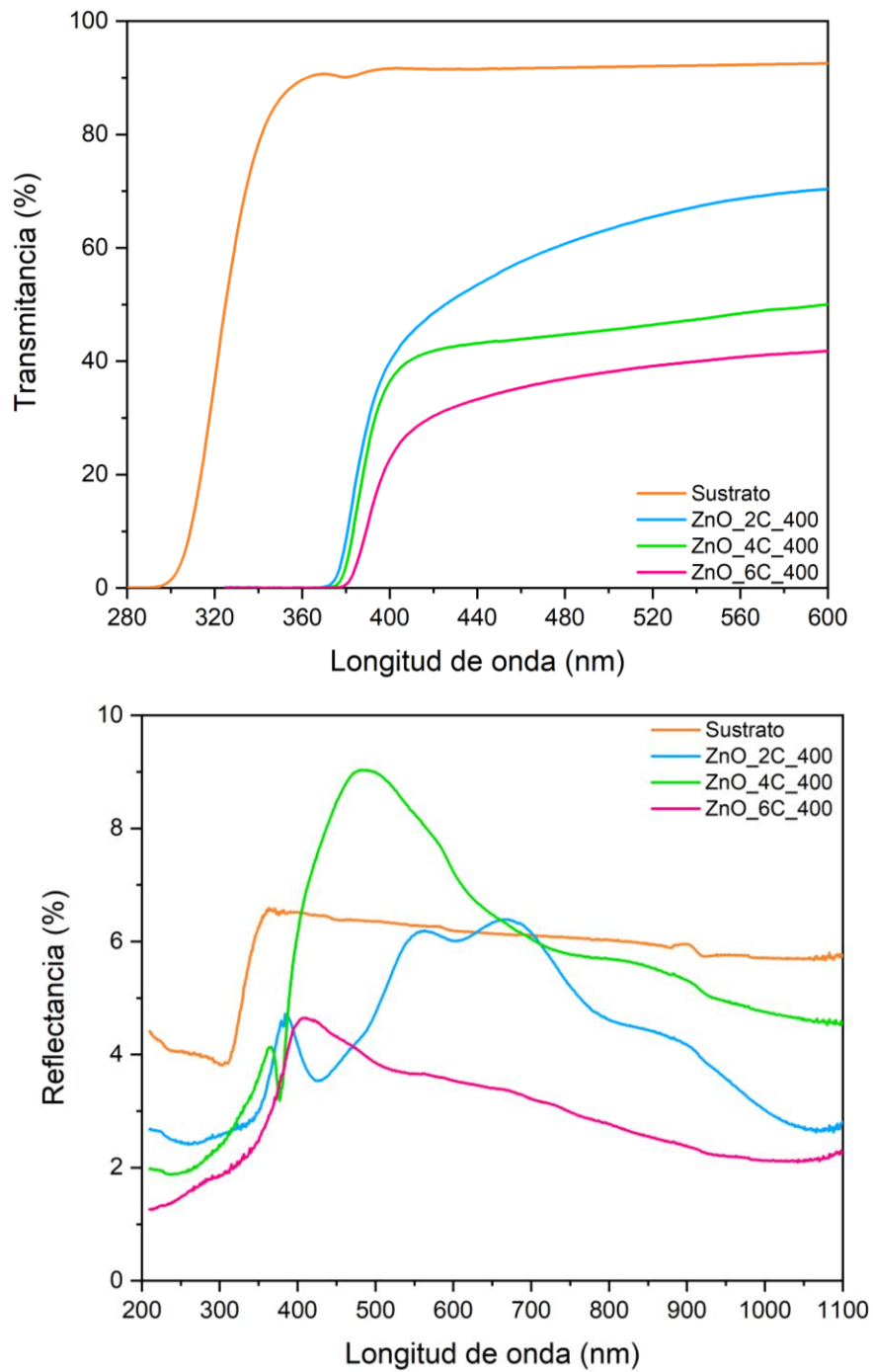


Figura 22. Efecto del número de inmersiones en la transmitancia y reflectancia de las películas de ZnO. Se ha colocado la muestra sin dopar y la temperatura se ha dejado constante (400 °C).

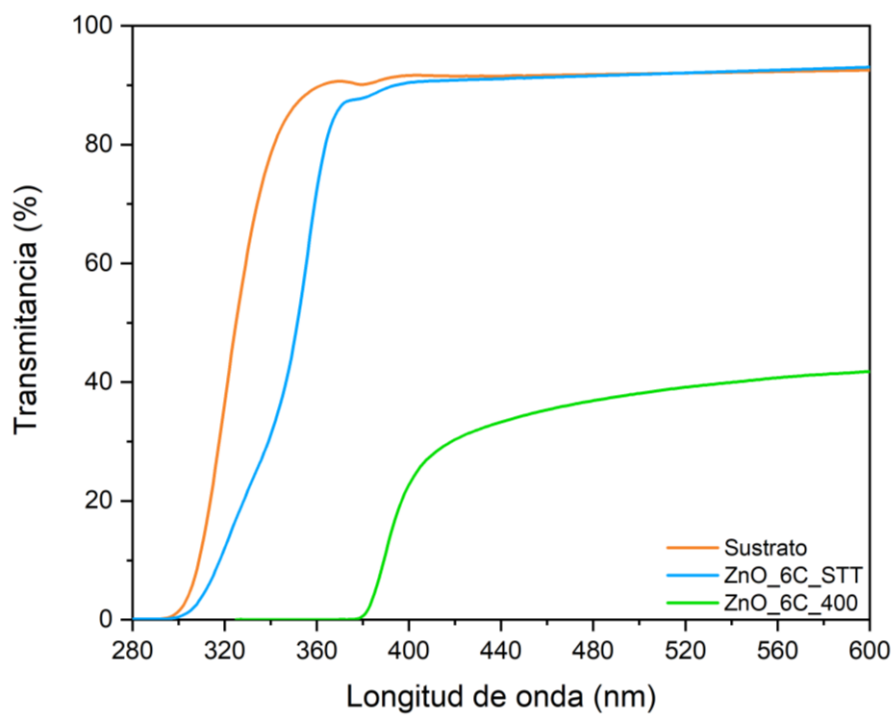


Figura 23. Efecto de la temperatura de tratamiento en la transmitancia de las películas de ZnO. Se ha colocado la muestra sin dopar y el número de inmersiones se ha dejado constante (6 inmersiones).

9.4 Difracción de rayos X

En la Figura 24 se muestran los difractogramas de las muestras en polvo de TiO_2 , $\text{TiO}_2@Fe$ 0.5% y $\text{TiO}_2@Cu$ 0.5% tratadas a 500 °C. Se identificaron los picos de mayor intensidad y se constató la presencia de las fases anatasa y rutilo en todas las muestras. Los ángulos de mayor intensidad $2\theta = 25.23^\circ$, 37.72° , 47.89° , 54.89° , 62.51° y 74.83° corresponden a los planos (101), (004), (200), (211), (204) y (215) respectivamente, que pertenecen a la fase anatasa del TiO_2 [55]. Por otro lado, los ángulos $2\theta = 27.39$, 35.97 , 41.11 , 54.12 , 56.44 y 68.73 corresponden a los planos (110), (101), (111), (211), (220) y (310) respectivamente, los cuales pertenecen a la fase rutilo del TiO_2 [56]. Para diferenciar los picos asociados a cada fase en el difractograma, se ha colocado una A en el caso de anatasa y una R en el caso de rutilo. En el difractograma también se señala un pico a $2\theta = 53.77$ que no parece diferenciarse, sin embargo, posiblemente se encuentra enmascarado por el pico del rutilo.

Las fracciones de anatasa-rutilo pueden ser calculadas tomando en cuenta las intensidades relativas de los picos de difracción más intensos usando la siguiente expresión [37]:

$$F_A = \frac{0.79 I_A}{0.79 I_A + I_R} \quad (20)$$

Donde F_A es la fracción de anatasa-rutilo, I_A es la intensidad del pico más intenso de anatasa (plano (101)), y I_R es la intensidad del pico más intenso de rutilo (plano (110)). Las fracciones correspondientes se muestran en la Tabla 4. Como se observa, la adición de Fe como dopante aumenta la proporción de anatasa en poco más del 5%, y la adición de Cu aumenta la proporción de anatasa en un casi 9%, comparado con la muestra sin dopar.

La Figura 25 muestra los difractogramas de las muestras en polvo de ZnO, ZnO@Fe 1% y ZnO@Cu 1% tratadas a 400 °C. Se encontraron los picos de mayor intensidad en los planos (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201), (004) y (202), que corresponden a los ángulos $2\theta = 31.84^\circ, 34.52^\circ, 36.33^\circ, 47.63^\circ, 56.71^\circ, 62.96^\circ, 66.38^\circ, 68.13^\circ, 69.08^\circ, 72.64^\circ$ y 77° , respectivamente. De este modo, se encontró que todas las muestras presentan una fase cristalina wurtzita hexagonal [57], [58].

Igualmente, puede observarse que las muestras del mismo semiconductor presentan los mismos picos, lo que indica que al dopar no se modifica la estructura cristalina. Además, no se observa la presencia de otras fases cristalinas mayoritarias, incluso de alguna especie de Fe o Cu, lo que concuerda con las cantidades de dopante utilizado, pues esta técnica permite la identificación de otras fases cristalinas en concentraciones mayores al 1 o el 2% en peso.

Asimismo, se observa una clara diferencia en la intensidad de los picos en cada triplete de muestras, lo que indicaría la presencia del dopante en la red cristalina del semiconductor. En el caso del TiO₂, la mayor intensidad la presenta el dióxido de titanio dopado con Cu, le sigue el dióxido de titanio sin dopar y luego el dióxido de titanio dopado con Fe. Para el ZnO, la mayor intensidad la presenta el óxido de zinc dopado con Cu, le sigue el dopado con Fe y luego el óxido no dopado. Los iones de los átomos dopantes pueden encontrarse de dos maneras en la red de dióxido de titanio, pueden ser átomos intersticiales o haber sustituido a los iones de Ti o Zn sin cambios en la matriz. Shannon (1976) mostró que el radio iónico de los elementos puede variar dependiendo de la coordinación, el estado de oxidación, y el estado de spin [59].

En la celda unitaria de la anatasa y el rutilo, los iones de Ti tienen una valencia de 4+ y una coordinación octaédrica (coordinación igual a 6), con lo que su radio iónico resulta en 74.5 pm. Estas estructuras cristalinas han sido confirmadas por DRX, por lo que se supone a este como el radio iónico del Ti. Por otro lado, el radio

iónico del Cu puede ser de $\text{Cu}^+ = 91 \text{ pm}$ y $\text{Cu}^{2+} = 87 \text{ pm}$, ambas para una coordinación de 6 [59]. Debido a que el Cu provenía de una fuente de CuCl_2 , se espera una mayor presencia de Cu^{2+} , aunque en ambos casos se cumple la relación correspondiente $\text{Cu}^{2+} > \text{Ti}^{4+}$. Si los iones se encuentran muy cerca en tamaño, la sustitución de uno por otro no cambiaría la red reticular, es decir, no existiría un desplazamiento en los picos del difractograma. Además, se sabe que la presencia de iones más grandes en la red cristalina puede producir que la intensidad de los picos aumente debido a que se da un incremento en el factor de dispersión atómica medio. Por estos motivos, se sugiere que en este sistema posiblemente prevalece la sustitución de los iones metálicos. Esto explicaría el aumento de la intensidad del pico en la muestra de TiO_2 dopada con Cu^{2+} . Por otra parte, el Fe puede ser encontrado en distintos valores de radio iónico, como $\text{Fe}^{2+} (\text{LS}) = 75 \text{ pm}$, $\text{Fe}^{2+} (\text{HS}) = 92 \text{ pm}$, $\text{Fe}^{3+} (\text{LS}) = 69 \text{ pm}$ y $\text{Fe}^{3+} (\text{HS}) = 78.5 \text{ pm}$, todos para una coordinación de 6 (“LS” indica un estado de bajo spin y “HS” se refiere a un estado de alto spin, por sus siglas en inglés) [59]. Dado que, en el caso del Fe, la intensidad de pico disminuye cuando se dopa con éste, se espera entonces que el radio atómico sea menor, siguiendo los argumentos anteriores. En este sentido, se espera que exista una mayor presencia de iones Fe^{3+} en la red del semiconductor, pues éstos presentan un radio iónico muy similar al del Ti^{4+} o incluso menor. Ambos iones dopantes (Cu^{2+} y Fe^{3+}) poseen un radio iónico similar al del Ti^{4+} , lo que hace probable su sustitución.

Equivalentemente, en análisis anterior se puede llevar a cabo con el óxido de zinc. En la celda de la wurtzita, los iones de Zn tienen una valencia de 2+ y una coordinación tetraédrica (coordinación igual a 4), con lo que su radio iónico resulta ser de 74 pm. Por otro lado, el radio iónico del Fe puede ser de $\text{Fe}^{2+} (\text{HS}) = 77 \text{ pm}$, $\text{Fe}^{2+} (\text{SQ HS}) = 78 \text{ pm}$ y $\text{Fe}^{3+} (\text{HS}) = 63 \text{ pm}$, todas para una coordinación de 4 (“SQ” indica una estructura cuadrada) [59]. Dado que la intensidad del pico aumenta al introducir este dopante, es probable que el ion se encuentre en forma reducida como Fe^{2+} . Así también, el radio iónico del Cu puede ser de $\text{Cu}^+ = 74 \text{ pm}$ y $\text{Cu}^{2+} = 71 \text{ pm}$, ambas para una coordinación de 4. Probablemente se encuentren también estos

iones reducidos a Cu^+ lo que explicaría el aumento de la intensidad de pico. Finalmente, su tamaño también es similar al del Zn^{2+} por lo que también es probable que exista una sustitución de estos iones en la red cristalina.

En la Tabla 4 se muestran los valores del ancho de pico a la mitad de altura (FWHM) de los picos de mayor intensidad en cada muestra, así como el tamaño de cristal calculado a partir de la ecuación de Debye-Scherrer (Ecuación (19)). Se encontró que el tamaño de cristal en el caso del TiO_2 se mantiene entre 58 y 70 nm. La adición de Fe como dopante disminuye el tamaño de cristal, lo que concuerda con la teoría de la presencia de un radio iónico menor al del Ti. Asimismo, la adición de Cu aumenta el tamaño de cristal, lo que también concuerda con lo expuesto anteriormente. En el caso del ZnO, el tamaño de cristal se encuentra entre 69 y 82 nm. Al adicionar el Fe, aumenta el tamaño de cristal del sistema, así también con el Cu. Esto está de acuerdo también con la idea de un radio iónico mayor del Fe y Cu al del Ti en ambos casos.

Tabla 4. Tamaño de cristal L (nm) de las muestras en polvo de TiO_2 tratadas a 500 °C y ZnO tratadas a 400 °C. También se muestra la fracción de anatasa de las muestras de TiO_2 .

Muestra	(h k l)	FWHM	L (nm)	F _A
TiO₂	(1 1 0)	0.57624	65.55	69.63 %
TiO₂@Fe 0.5%	(1 1 0)	0.65316	57.83	74.98 %
TiO₂@Cu 0.5%	(1 1 0)	0.54	69.95	78.50 %
ZnO	(1 0 1)	0.38379	69.29	N/A
ZnO@Fe 1%	(1 0 1)	0.33559	79.24	N/A
ZnO@Cu 1%	(1 0 1)	0.32492	81.85	N/A

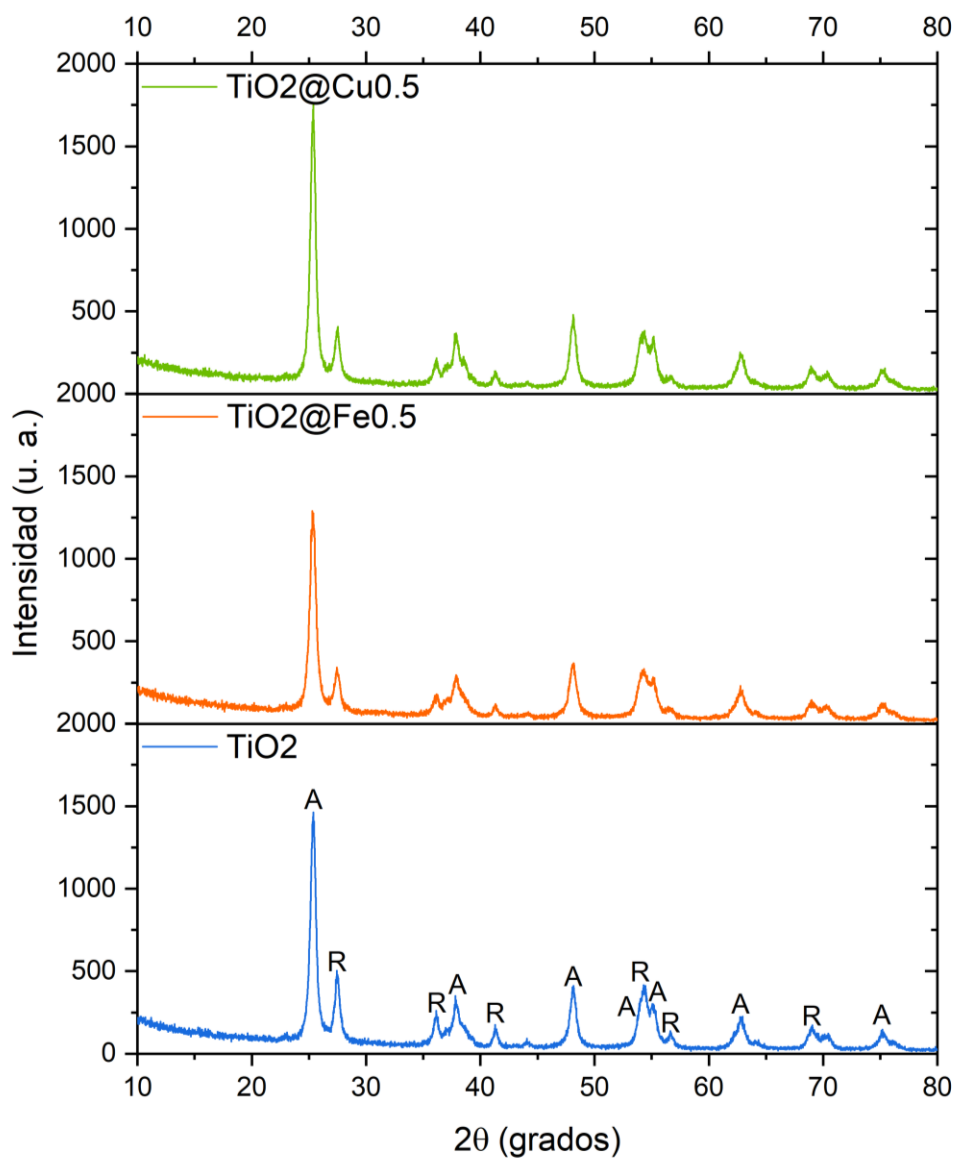


Figura 24. Patrones de difracción de rayos X de las muestras en polvo de TiO_2 , $\text{TiO}_2@Fe$ 0.5% y $\text{TiO}_2@Cu$ 0.5% tratadas a 500°C .

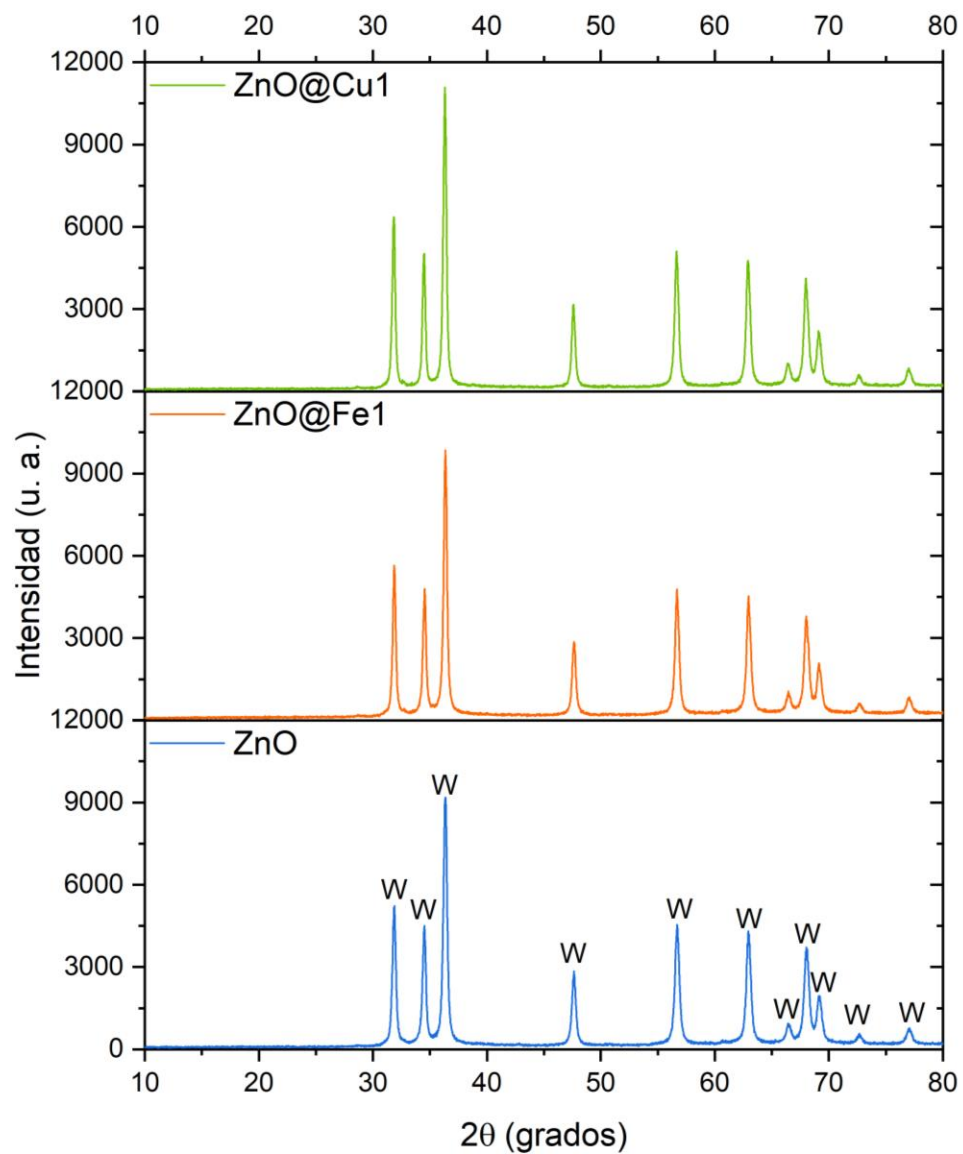


Figura 25. Patrones de difracción de rayos X de las muestras en polvo de ZnO, ZnO@Fe 1% y ZnO@Cu 1% tratadas a 400 °C

9.5 Espectroscopía Raman

La Figura 26 y la Figura 27 muestran los espectros Raman (longitud de onda de excitación de 785 nm) de las muestras en polvo de TiO_2 , $\text{TiO}_2@Fe$ 0.5% y $\text{TiO}_2@Cu$ 0.5%, tratadas tanto a 400 °C como a 500 °C, respectivamente. En los espectros tratados a 400 °C, se muestra claramente la presencia de un pico a 146 cm^{-1} que aumenta su intensidad cuando se dopa con Fe, y más aún cuando se dopa con Cu. A partir de la muestra de TiO_2 dopada con Cu al 0.5% se observa la presencia de más picos a 198.5 cm^{-1} , 399 cm^{-1} , 516.5 cm^{-1} y 639 cm^{-1} . En los espectros tratados a 500 °C, se observan los mismos picos en las tres muestras, ligeramente recorridos a 144.5 cm^{-1} , 197 cm^{-1} , 397.5 cm^{-1} , 515 cm^{-1} y 638 cm^{-1} . Todos estos picos corresponden a la fase anatasa [60], [61]. Igualmente, la intensidad de los picos aumenta cuando se dopa al TiO_2 . El aumento en la intensidad de pico podría deberse a un aumento en la cantidad de anatasa de la muestra, lo que concuerda con los resultados de DRX. Por otro lado, en las muestras tratadas a 500 °C, y especialmente en la muestra $\text{TiO}_2@Cu$ 0.5%, se observa un ligero pico a 447 cm^{-1} , el cual podría corresponder a la fase rutilo, lo que también complementa los resultados de DRX. El hecho de que otros picos característicos del rutilo a 143 cm^{-1} , 236 cm^{-1} y 613 cm^{-1} no se observen puede deberse a que estos se superponen a los de anatasa, al ser esta última la que se encuentra en mayor concentración.

En la Figura 28 se presentan los espectros Raman normalizados (longitud de onda de excitación de 785 nm) de las muestras en polvo de ZnO, $\text{ZnO}@Fe$ 1% y $\text{ZnO}@Cu$ 1% tratadas a 400 °C. Todas las muestras presentan ruido generado por fluorescencia, por lo que no es posible identificar bandas características. Esta fluorescencia puede deberse a la presencia de fases orgánicas en las muestras, ya que, por la naturaleza de la síntesis y la baja temperatura de tratamiento térmico, estas pueden permanecer. No obstante, la muestra $\text{ZnO}@Cu$ 1% presenta un pico en 1375 cm^{-1} , el cual seguramente es de la parte orgánica.

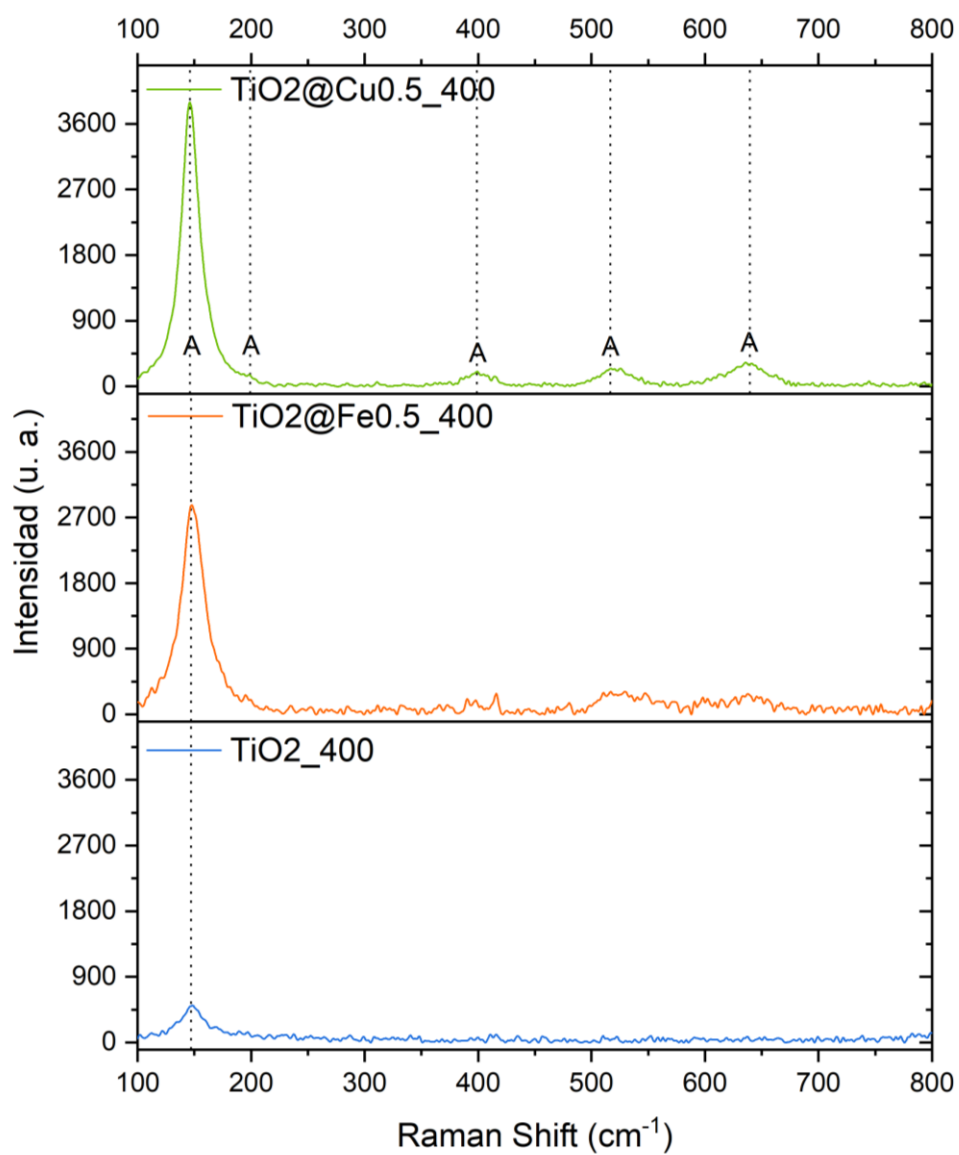


Figura 26. Espectros Raman de las muestras de TiO_2 , $\text{TiO}_2@Fe$ 0.5% y $\text{TiO}_2@Cu$ 0.5%, tratadas a 400 °C.

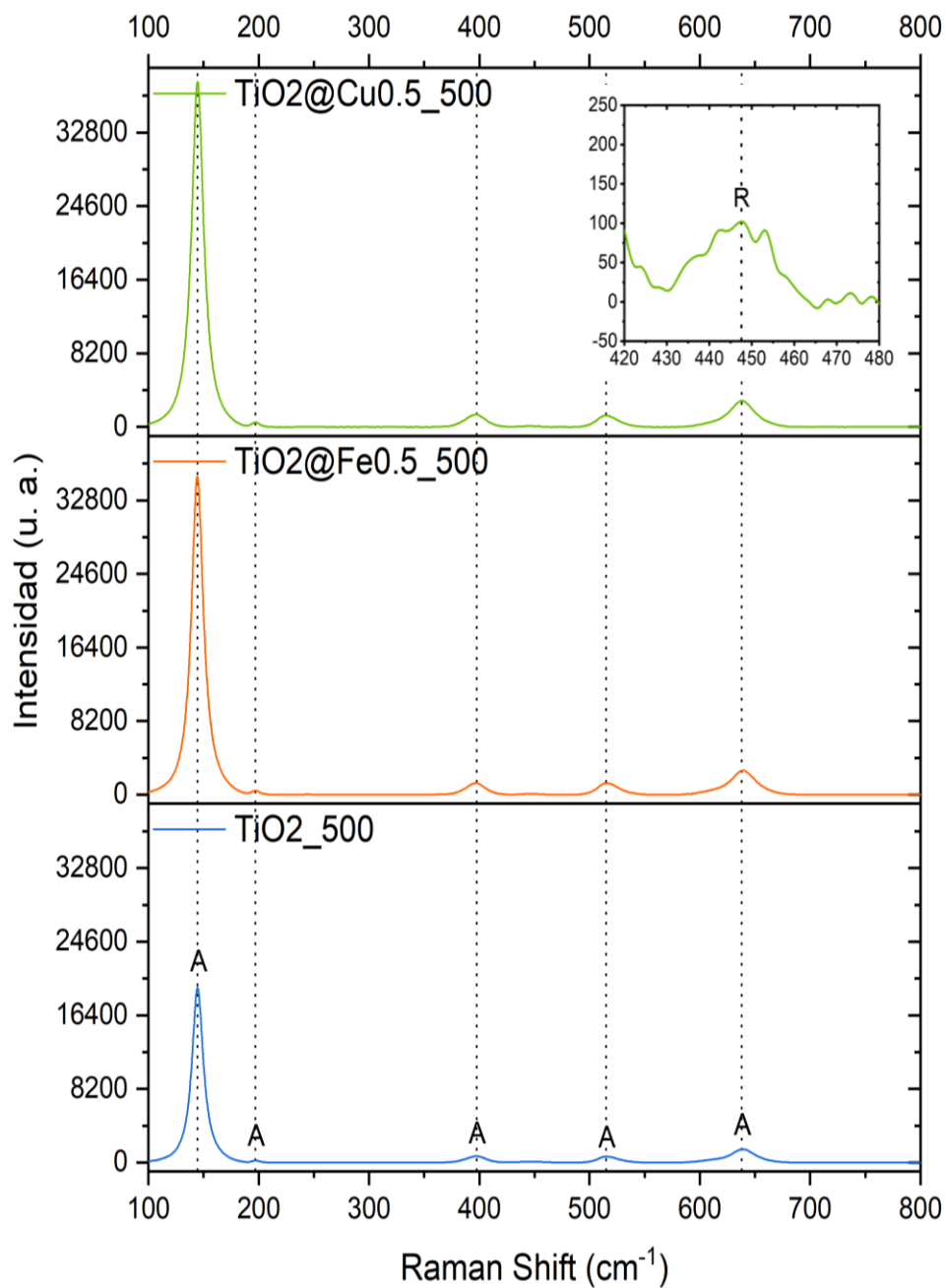


Figura 27. Espectros Raman de las muestras de TiO_2 , $\text{TiO}_2@\text{Fe}$ 0.5% y $\text{TiO}_2@\text{Cu}$ 0.5%, tratadas a 500 $^\circ\text{C}$.

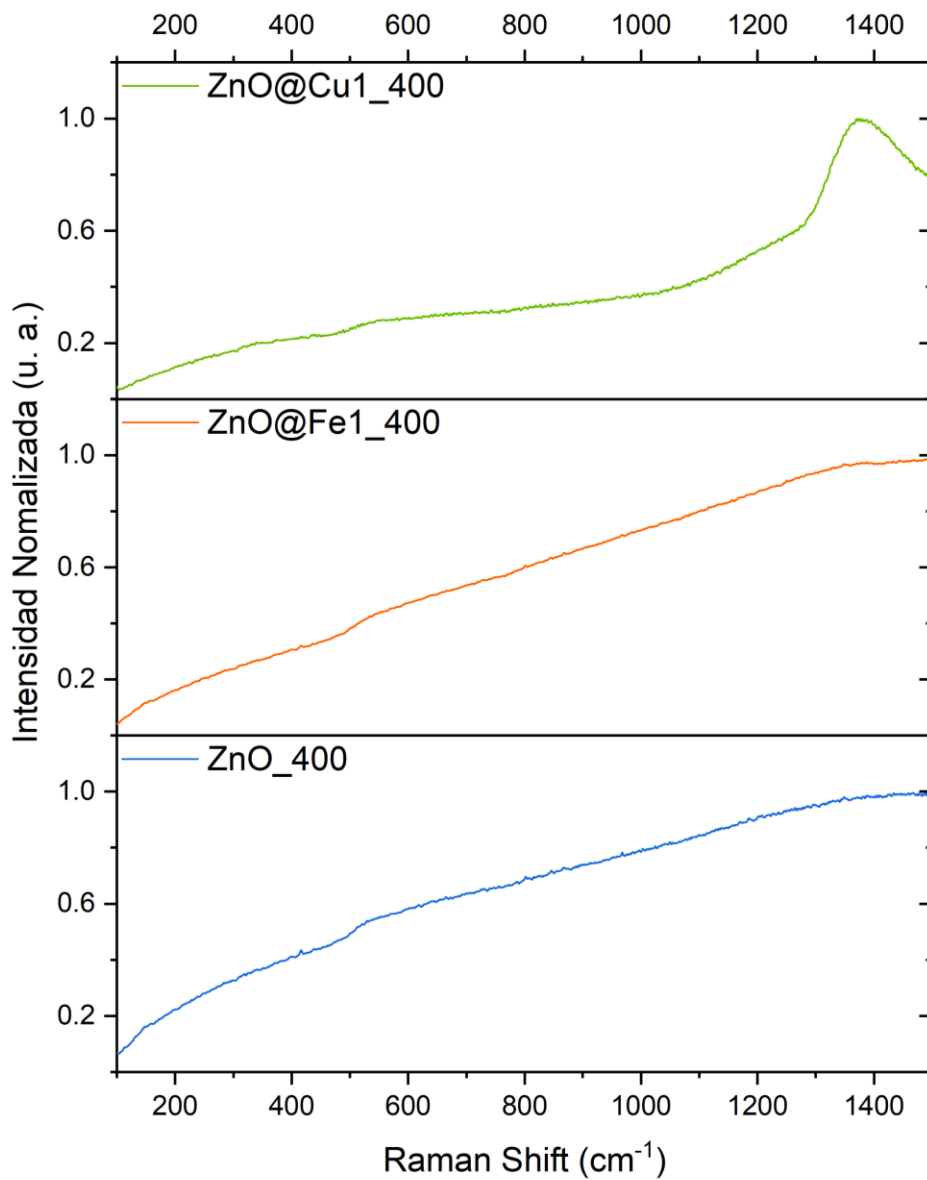


Figura 28. Espectros Raman de las muestras de ZnO, ZnO@Fe 1% y ZnO@Cu 1% tratadas a 400 °C.

9.6 Efecto Hall

Las películas delgadas de TiO_2 muestran una movilidad entre los 0.19 y 5.93 cm^2/Vs . Además, presentan una resistividad entre 1.21×10^6 y $6.22 \times 10^7 \Omega \text{ cm}$, con una tendencia a la baja cuando las muestras son dopadas. Esta alta resistividad coincide con lo reportado en la literatura. La concentración de portadores de carga se encuentra entre -4.48×10^{12} y -9.96×10^{11} por centímetro cúbico. Asimismo, el coeficiente Hall varía entre -6.36×10^6 y $-2.66 \times 10^6 \text{ cm}^3/\text{C}$, que para todos los casos es de signo negativo demostrando que los portadores mayoritarios son electrones y que se trata de un semiconductor tipo n.

Las películas de ZnO , en cambio, presentan valores más variables, debido a que no son homogéneas. Su movilidad oscila entre 3.98 y 1790.67 cm^2/Vs . Su resistividad alcanza valores entre los 7.88×10^4 y $4.71 \times 10^7 \Omega \text{ cm}$, mismo orden de magnitud que las de TiO_2 . La concentración de portadores de carga varía de valores negativos de -8.90×10^{11} a valores positivos de 1.84×10^{12} por centímetro cúbico. Asimismo, el coeficiente Hall posee valores positivos en las muestras de ZnO sin dopar, lo que indica que se trata de un semiconductor tipo p. Cuando se dopa con la menor concentración se sigue conservando esta característica, pero a partir de 0.5% éste cambia a negativo, lo que indica que ahora los portadores mayoritarios son electrones, y se convierte en un semiconductor tipo n. Sus valores oscilan entre los -1.48×10^7 y $1.19 \times 10^8 \text{ cm}^3/\text{C}$.

9.7 Brecha energética de las películas delgadas

Para el cálculo de la brecha energética de las películas se llevó a cabo un método óptico basado en la transmitancia y reflectancias de éstas y su relación por la Ecuación (18). Según lo reportado en la literatura, el TiO_2 debe tener una transición indirecta, según el tipo de síntesis y tratamiento utilizados, por lo que se usó un valor de $n = 2$. En cambio, el ZnO posee una transición directa por lo que debe usarse un $n = 1/2$. En la Figura 29 se muestra un ejemplo del ajuste lineal del gráfico de T_{auc} tanto como para el TiO_2 como para el ZnO . Este ajuste lineal se realizó con todas las muestras, y el resultado de dividir menos la ordenada al origen sobre la pendiente, fue lo que se reconoció como brecha energética. En la Figura 30 se muestran los resultados del cálculo de la brecha energética de las muestras de TiO_2 y ZnO , separados por semiconductor y temperatura del tratamiento térmico, concentración del dopante y número de inmersiones.

Las muestras que en promedio presentan una brecha energética mayor son las de TiO_2 tratadas a $400\text{ }^\circ\text{C}$. En la mayoría de dopantes, se observa una tendencia a mostrar una menor brecha energética en las películas de mayor grosor. Asimismo, comparando la brecha energética en este número de inmersiones, se observa que en casi todos los casos esta disminuye cuando se dopa al semiconductor. La película que presenta la menor brecha energética a esta temperatura es la dopada con Fe al 0.1% y 6 inmersiones, la cual posee un valor de 3.28 eV. Por otro lado, las películas de TiO_2 tratadas a $500\text{ }^\circ\text{C}$ presentan una tendencia distinta. En general, las películas de 4 inmersiones son las que presentan la menor brecha energética, la cual se observa menor que el control cuando el semiconductor se dopa. Las brechas energéticas altas de las películas con dos inmersiones al dopar con Fe pueden deberse a una película poco homogénea que crea efectos de dispersión durante el análisis. Los menores valores en esta temperatura los presentan las películas dopadas con Fe al 1% con 3.24 eV y Cu 0.5% con 3.26 eV, ambas de 4 inmersiones. En contraste, las películas de ZnO tratadas a $400\text{ }^\circ\text{C}$ presentan valores

menores que los de TiO_2 . Los valores de brecha energética de este semiconductor se encuentran menos dispersos. En la mayoría de los casos existe una tendencia a disminuir la brecha energética cuando se aumenta el número de inmersiones. Al dopar las películas la brecha energética disminuye ligeramente. En comparación, la película delgada de ZnO de 6 inmersiones posee una brecha energética de 3.23 eV, mientras que la del ZnO dopado con Cu al 0.5% de 4 inmersiones (la de menor brecha energética) posee una de 3.21 eV. Esta disminución de la brecha energética al dopar los semiconductores podría deberse a la disminución de la recombinación hueco-electrón gracias a la presencia de los iones de los dopantes en la red cristalina. En el caso del TiO_2 , por ejemplo, posiblemente los iones de Fe^{3+} y Cu^{2+} están sustituyendo a los iones de Ti^{4+} , lo que provoca que estos atrapen y transfieran activamente electrones. La mejora en la cristalinidad al dopar también puede disminuir la recombinación hueco-electrón. Por otro lado, el aumento en la brecha energética cuando se aumenta la cantidad del dopante puede deberse al efecto Burstein-Moss.

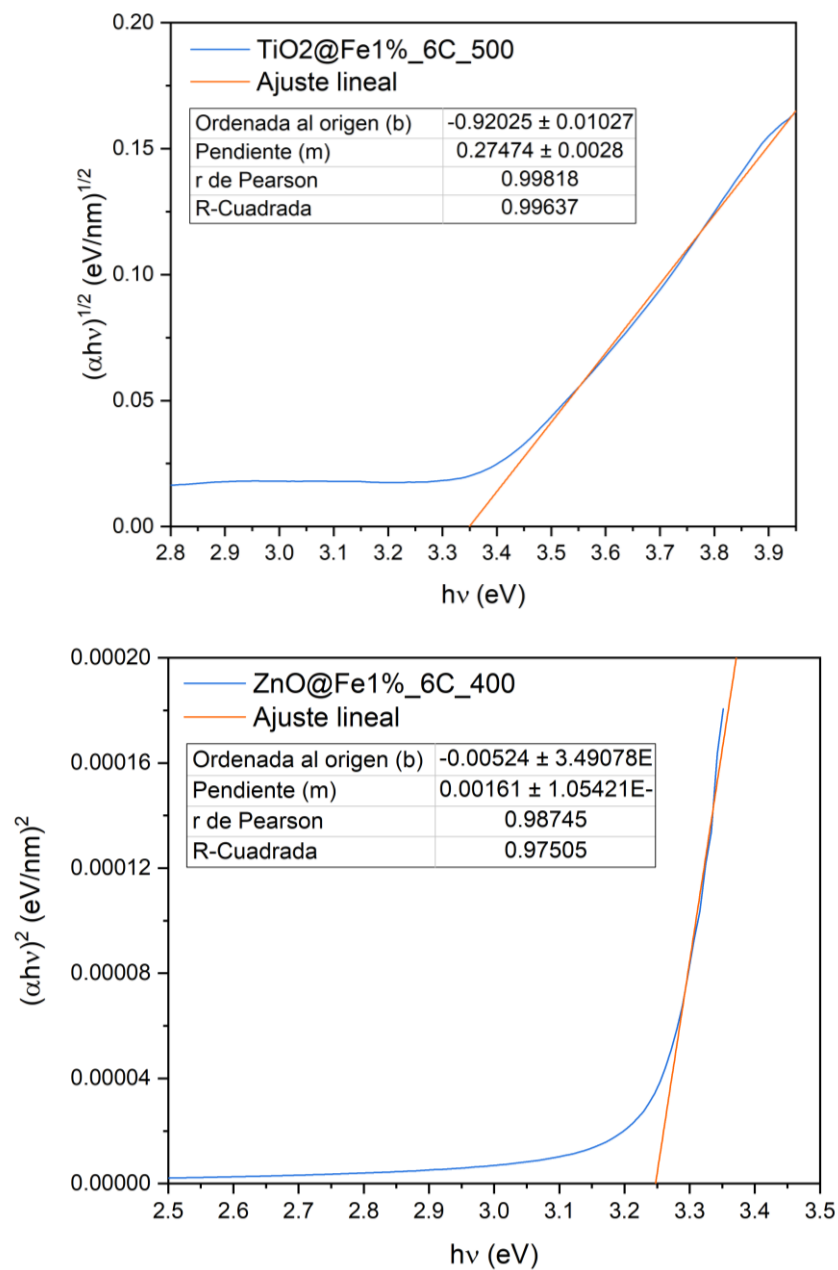


Figura 29. Gráfico de Tauc para el cálculo de la brecha energética de TiO₂ y ZnO. Se presentan una muestra de cada semiconductor a modo de ejemplo y el ajuste lineal.

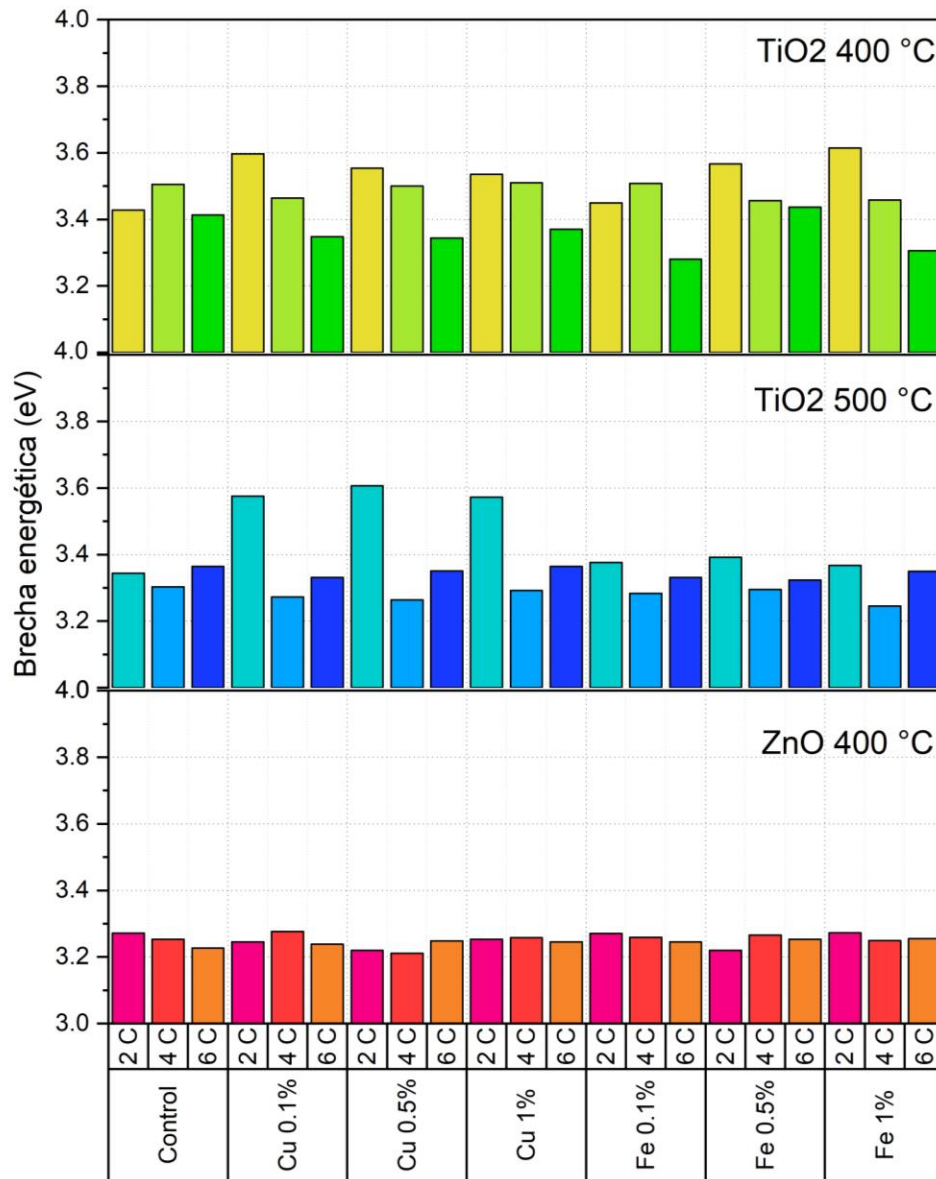


Figura 30. Brecha energética de las películas de TiO₂ y ZnO. Los datos se organizaron por dopante y concentración, número de inmersiones y temperatura de tratamiento térmico.

10. Conclusiones

En el presente trabajo, se realizó la síntesis sol-gel de los semiconductores de TiO_2 y ZnO dopados con Fe y Cu, que se usaron en la elaboración de películas delgadas mediante recubrimiento por inmersión.

El método de síntesis del TiO_2 basado en el método de Pechini permitió obtener un sol estable por más de un año a temperatura ambiente. Por otro lado, el método de síntesis de ZnO , usando trietilamina como estabilizante, permitió obtener un sol estable hasta por 30 días almacenándolo a 4 °C. La viscosidad de ambas síntesis se situó entre los 1.6 y 5.7 mPa s. Por lo anterior, ambos métodos de síntesis resultaron útiles para su uso en el recubrimiento por inmersión.

En cuanto al porcentaje y material de dopaje; el cambio en el número de inmersiones; y la temperatura del tratamiento térmico, produjeron un desplazamiento del espectro de absorción de las películas delgadas de TiO_2 y ZnO . En el caso de las películas de TiO_2 , la adición de cualquier concentración de dopante produjo un desplazamiento hacia longitudes de onda menos energéticas, específicamente, un dopaje del 0.5% tanto de Fe como de Cu produjo el mayor desplazamiento. En ambos semiconductores, existió un mayor desplazamiento a mayor número de inmersiones. En las películas de TiO_2 , existió un desplazamiento mayor cuando se trata a las películas a 500 °C. En las películas de ZnO , el tratamiento a 400 °C mostró un desplazamiento considerable en comparación a las películas sin tratamiento.

Los semiconductores de TiO_2 tratados a $500\text{ }^\circ\text{C}$ presentaron las fases cristalinas anatasa y rutilo en la muestra en polvo. El dopaje del semiconductor favoreció a la fase anatasa. Los semiconductores de ZnO tratados a $400\text{ }^\circ\text{C}$ presentaron una fase wurtzita en las muestras en polvo. Asimismo, los cambios en la intensidad de pico de los difractogramas, así como la espectroscopía UV-Vis, sugirieron una posible incorporación de los iones de los dopantes a la red cristalina. La adición de los dopantes también produjo un cambio en el tamaño de cristal de los semiconductores.

La espectroscopía Raman comprobó la presencia de la fase anatasa en las muestras en polvo de TiO_2 , pero no lo hace en la de rutilo, debido seguramente a que, por su baja concentración, sus señales se encuentran enmascaradas por las de la anatasa. Una mayor temperatura de tratamiento térmico produjo una mayor intensidad en las señales, lo que podría ser provocado por una mayor concentración de anatasa. Los resultados de Raman se correspondieron con los resultados de DRX.

Las películas delgadas de TiO_2 y ZnO presentaron una resistividad en el rango de los semiconductores, entre 10^4 y $10^7\ \Omega\ \text{cm}$, con la tendencia a la baja al doparlos. El TiO_2 presentó un comportamiento de un semiconductor tipo n, incluso al doparlo. Por otro lado, el ZnO presentó uno de tipo p, pero cuando se dopa a partir de una concentración del 0.5% pasa a ser de tipo n, principalmente.

El dopaje, el número de inmersiones y la temperatura del tratamiento térmico tuvieron un efecto en el cambio de la brecha energética de las películas delgadas de TiO_2 y ZnO . En el TiO_2 , la brecha energética fue menor en las películas tratadas a $500\text{ }^\circ\text{C}$ en comparación a las tratadas a $400\text{ }^\circ\text{C}$. Para las películas de TiO_2 tratadas a $500\text{ }^\circ\text{C}$, 4 inmersiones fueron suficientes para alcanzar menores valores de brecha energética. Las películas de ZnO tuvieron una menor brecha energética que las de TiO_2 . En el caso del TiO_2 , la película con menor brecha energética fue la dopada con Fe al 1%, tratadas a $500\text{ }^\circ\text{C}$ y de 4 inmersiones, con un valor de 3.24 eV. Para

el ZnO, fue la dopada con Cu al 0.5%, tratada a 400 °C y de 4 inmersiones con un valor de 3.21 eV. Esta disminución de la brecha energética al dopar los semiconductores podría deberse a la disminución de la recombinación hueco-electrón gracias a la presencia de los iones de los dopantes en la red cristalina.

Como perspectivas, sería útil realizar una microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) para conocer la morfología de la superficie de las películas y de los nanocristales del polvo, así como su tamaño y distribución. Asimismo, un análisis por espectroscopía de rayos X por energía dispersiva (EDX, por sus siglas en inglés) permitiría mostrar la presencia de los metales dopantes en el material. Además, un análisis por espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS, por sus siglas en inglés) permitiría conocer el estado químico del semiconductor y los dopantes, lo que es necesario para predecir la posición de los iones según su estado de valencia; además de la proporción de estos en la red cristalina. Finalmente, sería necesario complementar este estudio en cuanto a la difracción de rayos X y Raman, así como utilizar algún contacto óhmico para las mediciones eléctricas. Una técnica complementaria de medición de resistividad como el método de las cuatro puntas también sería útil para complementar los resultados.

A pesar de que la brecha energética de los semiconductores es mayor a los 3.2 eV, éstos podrían tener aplicaciones en el área ambiental o energética, ya que el método de síntesis utilizado es eficaz en la síntesis de estos semiconductores a la vez de que es sencillo, relativamente barato y no requiere el uso de equipos costosos. Para comprobar su efecto en fotocatalisis, las películas delgadas podrían ser puestas a prueba en la degradación de un colorante modelo como en naranja de metilo.



11. Referencias

- [1] A. Ajmal *et al.*, "Photocatalytic degradation of textile dyes on Cu₂O-CuO/TiO₂ anatase powders," *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 4, no. 2, pp. 2138–2146, 2016.
- [2] S. Rehman, R. Ullah, A. M. Butt, and N. D. Gohar, "Strategies of making TiO₂ and ZnO visible light active," *J. Hazard. Mater.*, vol. 170, no. 2–3, pp. 560–569, 2009.
- [3] H. Lachheb *et al.*, "Photocatalytic degradation of various types of dyes (Alizarin S, Crocein Orange G, Methyl Red, Congo Red, Methylene Blue) in water by UV-irradiated titania," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 39, no. 1, pp. 75–90, 2002.
- [4] L. Xiomara and C. López, "Desarrollo de semiconductores con estructuras tipo perovskitas para purificar el agua mediante oxidaciones avanzadas," vol. XIII, no. 4, 2010.
- [5] J. Schneider *et al.*, "Understanding TiO₂ photocatalysis: Mechanisms and materials," *Chem. Rev.*, vol. 114, no. 19, pp. 9919–9986, 2014.
- [6] A. Kolodziejczak-Radzimska and T. Jesionowski, "Zinc oxide-from synthesis to application: A review," *Materials (Basel)*, vol. 7, no. 4, pp. 2833–2881, Apr. 2014.
- [7] C. Moslah, M. Kandyla, G. A. Mousdis, G. Petropoulou, and M. Ksibi, "Photocatalytic Properties of Titanium Dioxide Thin Films Doped with Noble Metals (Ag, Au, Pd, and Pt)," *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.*, vol. 1800023, pp. 1–7, 2018.
- [8] R. Saravanan, F. Gracia, and A. Stephen, "Basic Principles, Mechanism, and Challenges of Photocatalysis," in *Nanocomposites for Visible Light-induced Photocatalysis*, M. M. Khan, D. Pradhan, and Y. Sohn, Eds. Springer, Cham,

- 2017, pp. 19–41.
- [9] A. J. Feitz, “Advanced oxidation processes and industrial wastewater treatment,” *Water*, vol. 32, no. 8, 2005.
- [10] S. B. Monge, A. Torres-Pinto, R. Ribeiro, A. Silva, and C. Bengoa, *Manual técnico sobre procesos de oxidación avanzada aplicados al tratamiento de aguas residuales industriales*. 2018.
- [11] P. W. N. M. Van Leeuwen, *Homogeneous Catalysis: Understanding the Art*, no. March. Kluwer Academic Publishers, 2004.
- [12] J. Schneider *et al.*, “Understanding TiO₂ photocatalysis: Mechanisms and materials,” *Chem. Rev.*, vol. 114, no. 19, pp. 9919–9986, 2014.
- [13] K. Nakata and A. Fujishima, “TiO₂ photocatalysis: design and applications,” *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, vol. 13, no. 3, pp. 169–189, 2012.
- [14] P. Y. Yu and M. Cardona, *Fundamentals of Semiconductors: Physics and Materials Properties*, 3ra ed. Alemania: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2005.
- [15] W. T. Wenckebach, *Essentials of semiconductor physics*, 1st ed. United Kingdom: John Wiley & Sons, Ltd, 1999.
- [16] M. Pelaez *et al.*, “A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 125, pp. 331–349, 2012.
- [17] W. Choi, A. Termin, and M. R. Hoffmann, “The role of metal ion dopants in quantum-sized TiO₂: Correlation between photoreactivity and charge carrier recombination dynamics,” *J. Phys. Chem.*, vol. 98, no. 51, pp. 13669–13679, 1994.
- [18] J. Liqiang *et al.*, “Review of photoluminescence performance of nano-sized semiconductor materials and its relationships with photocatalytic activity,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 90, no. 12, pp. 1773–1787, 2006.
- [19] N. Serpone, D. Lawless, and R. Khairutdinov, “Size Effects on the Photophysical Properties of Colloidal Anatase TiO₂ Particles: Size Quantization versus Direct Transitions in This Indirect Semiconductor?,” *J. Phys. Chem.*, vol. 99, no. 45, pp. 16646–16654, 2005.

-
- [20] O. Carp, C. L. Huisman, and A. Reller, "Photoinduced reactivity of titanium dioxide," *Prog. Solid State Chem.*, vol. 32, no. 1–2, pp. 33–177, 2004.
- [21] A. R. Khataee and M. B. Kasiri, "Photocatalytic degradation of organic dyes in the presence of nanostructured titanium dioxide: Influence of the chemical structure of dyes," *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 328, no. 1–2, pp. 8–26, 2010.
- [22] Y. C. Nah, I. Paramasivam, and P. Schmuki, "Doped TiO₂ and TiO₂ nanotubes: Synthesis and applications," *ChemPhysChem*, vol. 11, no. 13, pp. 2698–2713, 2010.
- [23] V. A. Coleman and C. Jagadish, "Chapter 1 - Basic Properties and Applications of ZnO," C. Jagadish and S. B. T.-Z. O. B. Pearton Thin Films and Nanostructures, Eds. Oxford: Elsevier Science Ltd, 2006, pp. 1–20.
- [24] K. Ellmer and A. Klein, "ZnO and Its Applications," in *Transparent Conductive Zinc Oxide: Basics and Applications in Thin Film Solar Cells*, 2008, pp. 1–33.
- [25] L. Znaidi, "Sol-gel-deposited ZnO thin films: A review," *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.*, vol. 174, no. 1–3, pp. 18–30, 2010.
- [26] H. Ayd, F. Yakuphanoglu, and C. Ayd, "Al-doped ZnO as a multifunctional nanomaterial: Structural, morphological, optical and low-temperature gas sensing properties," *J. Alloys Compd.*, vol. 773, pp. 802–811, 2019.
- [27] S.-J. Cho *et al.*, "A comprehensive review of ZnO materials and devices," *J. Appl. Phys.*, vol. 98, no. 4, p. 041301, 2005.
- [28] S. Sakthivel, B. Neppolian, M. V Shankar, B. Arabindoo, M. Palanichamy, and V. Murugesan, "Solar photocatalytic degradation of azo dye: comparison of photocatalytic efficiency of ZnO and TiO₂," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 77, no. 1, pp. 65–82, 2003.
- [29] A. Jilani, M. S. Abdel-wahab, and A. H. Hammad, "Advance Deposition Techniques for Thin Film and Coating," in *Modern Technologies for Creating the Thin-film Systems and Coatings*, vol. i, no. tourism, InTech, 2017, p. 13.
- [30] R. Mechiakh, N. Ben Sedrine, J. Ben Naceur, and R. Chtourou, "Elaboration and characterization of nanocrystalline TiO₂ thin films prepared by sol-gel dip-coating," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 206, no. 2–3, pp. 243–249, Oct. 2011.
- [31] S. G. Ullattil and P. P. Periyat, "Sol-Gel Synthesis of Titanium Dioxide," no.

- February, 2017.
- [32] A. Zaleska, "Doped-TiO₂: A Review," *Recent Patents Eng.*, vol. 2, no. 3, pp. 157–164, 2008.
- [33] G. Torres Delgado, C. I. Zúñiga Romero, S. A. Mayén Hernández, R. Castanedo Pérez, and O. Zelaya Angel, "Optical and structural properties of the sol-gel-prepared ZnO thin films and their effect on the photocatalytic activity," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 93, no. 1, pp. 55–59, 2009.
- [34] K. Chiang, R. Amal, and T. Tran, "Photocatalytic degradation of cyanide using titanium dioxide modified with copper oxide," *Adv. Environ. Res.*, vol. 6, no. 4, pp. 471–485, 2002.
- [35] J. C. Te Lin, K. Sopajaree, T. Jitjanesuwan, and M. C. Lu, "Application of visible light on copper-doped titanium dioxide catalyzing degradation of chlorophenols," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 191, no. June 2017, pp. 233–243, 2018.
- [36] B. Moongraksathum, J.-Y. Shang, Y.-W. Chen, B. Moongraksathum, J.-Y. Shang, and Y.-W. Chen, "Photocatalytic Antibacterial Effectiveness of Cu-Doped TiO₂ Thin Film Prepared via the Peroxo Sol-Gel Method," *Catalysts*, vol. 8, no. 9, p. 352, 2018.
- [37] G. Colón, M. Maicu, M. C. Hidalgo, and J. A. Navío, "Cu-doped TiO₂ systems with improved photocatalytic activity," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 67, no. 1–2, pp. 41–51, 2006.
- [38] S. H. Borji, S. Nasser, A. H. Mahvi, R. Nabizadeh, and A. H. Javadi, "Investigation of photocatalytic degradation of phenol by Fe (III)-doped TiO₂ and TiO₂ nanoparticles," *J. Environ. Heal. Sci. Eng.*, pp. 1–10, 2014.
- [39] M. Crişan *et al.*, "Iron doped TiO₂ films and their photoactivity in nitrobenzene removal from water," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 455, no. September 2017, pp. 201–215, 2018.
- [40] S.-Z. Chu, S. Inoue, K. Wada, D. Li, and J. Suzuki, "Fabrication and photocatalytic characterizations of ordered nanoporous X-doped (X = N, C, S, Ru, Te, and Si) TiO₂/Al₂O₃ films on ITO/glass," *Langmuir*, vol. 21, no. 17, pp. 8035–8041, 2005.

-
- [41] C. He, Y. Xiong, J. Chen, C. Zha, and X. Zhu, "Photoelectrochemical performance of Ag-TiO₂/ITO film and photoelectrocatalytic activity towards the oxidation of organic pollutants," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 157, no. 1, pp. 71–79, 2003.
- [42] A. Fujishima, T. N. Rao, and D. A. Tryk, "Titanium dioxide photocatalysis," *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, vol. 1, no. 1, pp. 1–21, 2000.
- [43] M. Rochkind, S. Pasternak, and Y. Paz, "Using dyes for evaluating photocatalytic properties: A critical review," *Molecules*, vol. 20, no. 1, pp. 88–110, 2015.
- [44] A. Subrahmanyam *et al.*, "Efficacy of titanium doped-indium tin oxide (Ti/TiO₂-ITO) films in rapid oxygen generation under photocatalysis and their suitability for bio-medical application," *Physical Chemistry Chem. Phys.*, no. 207890, pp. 10–12, 2014.
- [45] M. Hočevár, U. Opara Krašovec, M. Berginc, G. Dražič, N. Hauptman, and M. Topič, "Development of TiO₂ pastes modified with Pechini sol-gel method for high efficiency dye-sensitized solar cell," *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 48, no. 1–2, pp. 156–162, 2008.
- [46] J. V. M. Zoccal, F. O. Arouca, and J. A. S. Gonçalves, "Synthesis and Characterization of TiO₂ Nanoparticles by the Method Pechini," *Mater. Sci. Forum*, vol. 660–661, pp. 385–390, 2010.
- [47] A. H. Adl, P. Kar, S. Farsinezhad, H. Sharma, and K. Shankar, "Effect of sol stabilizer on the structure and electronic properties of solution-processed ZnO thin films," *RSC Adv.*, vol. 5, no. 106, pp. 87007–87018, 2015.
- [48] P. G. L. Baker, R. D. Sanderson, and A. M. Crouch, "Sol-gel preparation and characterisation of mixed metal tin oxide thin films," *Thin Solid Films*, vol. 515, no. 17, pp. 6691–6697, 2007.
- [49] K. K. Saini, S. D. Sharma, Chanderkant, M. Kar, D. Singh, and C. P. Sharma, "Structural and optical properties of TiO₂ thin films derived by sol-gel dip coating process," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 353, no. 24–25, pp. 2469–2473, 2007.
- [50] C. Su, B. Y. Hong, and C. M. Tseng, "Sol-gel preparation and photocatalysis

- of titanium dioxide,” *Catal. Today*, vol. 96, no. 3, pp. 119–126, 2004.
- [51] A. El-Denglawey, M. Dongol, and M. M. El-Nahass, “Photoinduced absorption edge shift of As₂₀Se₆₀Tl₂₀ films,” *J. Lumin.*, vol. 130, no. 5, pp. 801–804, 2010.
- [52] A. S. Hassanien and A. A. Akl, “Effect of Se addition on optical and electrical properties of chalcogenide CdSSe thin films,” *Superlattices Microstruct.*, vol. 89, no. January, pp. 153–169, 2016.
- [53] S. A. Speakman, “Estimating Crystallite Size Using XRD Using XRD Using XRD Using XRD,” *MIT Center for Materials Science and Engineering*, 2011. [Online]. Available: <http://prism.mit.edu/xray>.
- [54] G. Liang, J. Xu, W. Xu, X. Shen, H. Zhang, and M. Yao, “Dye-sensitized nanocrystalline TiO₂ films based on Pechini sol-gel method using PEG with different molecular weights,” *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, vol. 12, no. 8, pp. 1758–1764, 2010.
- [55] B. Downs, R. Swaminathan, and K. Bartelmehs, “Anatase R060277,” *American Mineralogist* 78, 1993. [Online]. Available: <http://rruff.info/Anatase/R060277>.
- [56] B. Downs, R. Swaminathan, and K. Bartelmehs, “Rutile R060745,” *American Mineralogist* 78, 1993. [Online]. Available: <http://rruff.info/Rutile/R060745>.
- [57] S. Talam, S. R. Karumuri, and N. Gunnam, “Synthesis, Characterization, and Spectroscopic Properties of ZnO Nanoparticles,” *ISRN Nanotechnol.*, vol. 2012, pp. 1–6, 2012.
- [58] A. Khorsand Zak, W. H. Abd. Majid, M. E. Abrishami, and R. Yousefi, “X-ray analysis of ZnO nanoparticles by Williamson-Hall and size-strain plot methods,” *Solid State Sci.*, vol. 13, no. 1, pp. 251–256, 2011.
- [59] R. D. Shannon, “Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides,” *Acta Crystallogr. Sect. A*, vol. 32, no. 5, pp. 751–767, Sep. 1976.
- [60] A. Subrahmanyam *et al.*, “Efficacy of titanium doped-indium tin oxide (Ti/TiO₂-ITO) films in rapid oxygen generation under photocatalysis and their suitability for bio-medical application,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 16, no. 45, pp.

24790–24799, 2014.

- [61] V. H. Castrejón-Sánchez, E. Camps, and M. Camacho-López, “Quantification of phase content in TiO₂ thin films by Raman spectroscopy,” *Superf. y Vacío*, vol. 27, no. 3, pp. 88–92, 2014.