



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

SÍNTESIS Y PROPIEDADES FÍSICOQUÍMICAS
DE PELÍCULAS DELGADAS DE ÓXIDOS
MIXTOS DE TITANIO Y VANADIO
DEPOSITADAS POR ROCIO PIROLÍTICO
PNEUMÁTICO

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

FÍSICO

P R E S E N T A :

LUIS RENÉ OROZCO GONZÁLEZ

DIRECTOR DE TESIS

DR. DWIGHT ROBERTO ACOSTA NAJARRO

CIUDAD UNIVERSITARIA, Cd. Mx., 2024





Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Hoja de datos de jurado

1. Datos del alumno:

Luis René
Orozco
González
Universidad Nacional Autónoma de México
Facultad de Ciencias
Física
312019534

2. Datos del tutor

Dr. Dwight Roberto Acosta Najarro
Investigador Tit. C.
Departamento de Materia Condensada
Universidad Nacional Autónoma de México
Instituto de Física de la UNAM

3. Datos del sinodal 1

Dr. Enrique Camarillo García
Investigador Tit. A
Departamento de Estado Solido
Universidad Nacional Autónoma de México
Instituto de Física de la UNAM

4. Datos del sinodal 2

Dra. Monserrat Bizarro Sordo
Investigador Tt. B
Departamento de Materiales de Baja Dimensionalidad
Universidad Nacional Autónoma de México
Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM

5. Datos del sinodal 3

Dr. Gerardo Chávez Esquivel
Profesor Asociado en el Área de Química
Departamento de Ciencias Básicas
División de Ciencias Básicas e Ingeniería
Universidad Autónoma Metropolitana
Unidad Azcapotzalco

6. Datos del sinodal 4

Dr. Raúl Herrera Becerra
Investigador Tit. A
Departamento de Materia Condensada
Universidad Nacional Autónoma de México
Instituto de Física de la UNAM

7. Datos del trabajo escrito.

SÍNTESIS Y PROPIEDADES FÍSICOQUÍMICAS DE PELÍCULAS DELGADAS DE ÓXIDOS MIXTOS DE TITANIO Y VANADIO DEPOSITADAS POR ROCIO PIROLÍTICO PNEUMÁTICO

Dedicatoria

*A mis padres:
María Teresa González Alpízar
y René Orozco Zavala*

Agradecimientos

A mis padres,

María Teresa González Alpizar y René Orozco Zavala que sin ellos esto hubiese sido más difícil o tal vez inalcanzable, gracias por el tiempo, su guía, la paciencia y por todo el apoyo incondicional.

A mi hermana,

María Teresa Orozco González ya que su ayuda moral y conversaciones son un respiro en mi día a día.

A mi tío,

Raul González Alpizar, que en parte fue el responsable de que me empezara a interesar por la ciencia desde niño.

A mi novia

Alma Leticia Jiménez Plata, quien desempeñó un papel crucial en la fase final de la elaboración de esta tesis. Gracias por tu inestimable apoyo, por escucharme, alentarme y por tu infinita paciencia durante nuestras conversaciones sobre el progreso de mi investigación. Valoré enormemente tu cariño, apoyo y genuino interés en mi campo de estudio. Ahora es tu turno, mi amor. Estoy seguro de que lograrás obtener el título de científica de datos.

Te amo ♥

A mis sinodales,

Gracias por tomarse el tiempo para leer mi trabajo y hacerme las correcciones adecuadas para poder mejorar con ello mi tesis. Un agradecimiento especial para Dra. Monserrat Bizarro que me permitió obtener los datos de ópticos de mis muestras mediante el espectrofotometro de reflexion difusa en el IIM-UNAM.

A la Universidad Nacional Autónoma de México por brindarme la gran oportunidad de ser parte de la máxima casa de estudios del país, así como también desarrollar los conocimientos necesarios para mi crecimiento profesional desde mi ingreso en 2011 al Colegio de Ciencias y Humanidades plantel Vallejo hasta mi egreso de la facultad de Ciencias en Ciudad Universitaria en 2020.

Al Instituto de Física de la UNAM por permitirme seguir desarrollando el trabajo de investigación necesario para llevar mi trabajo de tesis a su conclusión aun cuando la crisis sanitaria nacional de COVID-19 impidió realizar actividades presenciales dentro del Instituto durante 15 meses y no siendo hasta mediados del 2021 que nos fue posible regresar. En este mismo sentido agradezco al programa PRIDIF22 por el apoyo económico que me brindo ya que con este me fue posible adquirir equipo adicional para mi trabajo de tesis.

A mi director de tesis el Dr. Dwight Roberto Acosta Najarro, por darme la confianza de trabajar bajo su tutoría y dejarme utilizar las instalaciones del laboratorio del películas delgadas a su cargo para desarrollar este proyecto de investigación además de dedicarme su tiempo, conocimientos y consejos los cuales me ayudaron a lo largo de toda esta última etapa de mi licenciatura.

Al Dr. Gerardo Chávez Esquivel por sus enseñanzas en el uso del equipo de laboratorio, así como en el uso de distintos programas de análisis de datos y la interpretación de los mismos. Agradezco su paciencia a lo largo de la primera etapa de la elaboración de esta tesis que fue cuando empezamos la parte experimental (agosto 2021) en

ese entonces yo no tenía muy claro que es lo que debía de hacer ya que mi mental en ese entonces no era el mejor un tanto por la pandemia de COVID-19 y otro por cuestiones personales, pero con su guía fui aprendiendo y viendo por donde quería que fuese mi trabajo de tesis, también fueron muy importantes las pláticas que sostuvimos en este periodo debido a que me ayudaron a motivarme y no dejar esto sin concluir.

Al Dr. Carlos, Dra. Jessica, Dra. Amira y al Dr. Francisco que con sus consejos, llamados de atención y ayuda en el laboratorio hicieron que aprendiera diversas metodologías en cuanto al crecimiento de películas delgadas, manejo de sustancias, equipo e interpretación de resultados de caracterización todo ello en conjunto me facultó para llevar adelante mi proyecto de tesis.

A todos aquellos compañeros y maestros que me animaron desde que inicie la carrera a aprender a usar el sistema de composición de texto $\text{L}^{\text{A}}\text{T}_{\text{E}}\text{X}$ que use para la edición de esta tesis.

A mí por que pesar de haber experimentado altibajos durante mi recorrido en la Facultad de Ciencias, persistí en mi objetivo de completar la licenciatura en física. Durante este trayecto, no solo adquirí conocimientos académicos, sino también crecí personalmente.

Resumen

Este trabajo explora la síntesis, crecimiento, caracterización y evaluación de películas delgadas de depósito simple (FTO/TiO₂) y codepositadas o de óxidos mixtos (FTO/TiO₂-VO₂). Lo primero que se realizó fue la preparación por el método de Sol-Gel de dos soluciones de óxido de titanio IV cada una por diferente ruta variando el precursor madre siendo uno el Iso-próposito de titanio IV (a la cual se llamo Ruta A) y el otro Cloruro de titanio (a la cual se llamo Ruta B) esto para hacer una comparación y determinar que ruta promueve una mayor existencia de fase anatasa del óxido de titanio IV, A-TiO₂ esto debido a que esta fase posee un potencial mayor en los procesos de oxidación avanzada o de degradación fotocatalítica. Además se preparo igualmente por método Sol-Gel una tercera solución de óxido de vanadio a partir del precursor pentóxido de vanadio, dicha solución se utilizo posteriormente para realizar codepositos TiO₂-VO₂ para ambas rutas A y B.

Posteriormente las tres soluciones fueron sometidas a un tratamiento sonoquímico antes de ser depositadas esto mediante el equipo SONICATOR[®] modelo XL2015 a una frecuencia de 20 *kHz* y que opera con una potencia de 20 *W*. Se llevo acabo este tratamiento para promover cambios físicos-químicos que ayudaron a que las soluciones no fuesen tan densas para que el rompimiento y rociado de la solución sobre los substratos fuese lo más limpio evitando con esto obstrucciones en la boquilla del aerógrafo que se utilizo para el depósito para mayor detalles revise la sección 3.3 de esta tesis.

Las soluciones ya con tratamiento ultrasónico se depositaron sobre substratos de

óxido de estaño dopado con fluor o también llamado FTO esto para inducir cambios notables tanto en las películas de deposito simple y codepositadas. Dichos substratos fueron obtenidos mediante el deposito por rocío pirolítico ultrasónico de una solución de FTO preparada a partir de la mezcla de Cloruro estánico (SnCl_4), Etanol, Fluoruro de Amonio (NH_4F) y Ácido Clorhídrico HCl su preparación se detalla en la sección 3.1 de este trabajo de tesis.

En total se obtuvieron cuatro tipos de películas delgadas que a su vez se pueden dividir en dos grupos en el primero se encuentran las de deposito simple: FTO/ TiO_2 (A) y FTO/ TiO_2 (B) con su respectiva ruta. El segundo grupo esta compuesto por las películas codepositadas: FTO/ TiO_2 - VO_2 (A) y FTO/ TiO_2 - VO_2 (B) con su respectiva ruta. A dichas películas se les caracterizo mediante diferentes técnicas físicas para la identificación y distribución de sus componentes así como dilucidar sus propiedades ópticas y eléctricas para todo esto se sometieron a Microscopía electrónica de barrido con espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (SEM/EDS), Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM), Difracción de rayos X (DRX), Espectroscopía Raman, Espectroscopía UV-vis y se les midió su resistividad mediante el método de cuatro puntas con el equipo Jandel RM300.

Los resultados de SEM/EDS mostraron que los cuatro tipos de películas poseen una morfología no uniforme con estructuras porosas sin embargo el mapeo elemental muestra una distribución de las especies químicas que se esperaban que contuvieran las películas crecidas a partir de las soluciones sintetizadas. Por su parte los resultados de HRTEM, DRX así como espectroscopía Raman confirman la identificación de los óxidos mixtos y también el nivel de cristalinidad presente en las películas.

Con los datos de reflectancia difusa en función de la longitud de onda se llevo acabo el calculo del valor del band-gap de cada una de las películas delgadas esto con el fin de obtener información sobre la cantidad de energía necesaria y suficiente para activar el material bajo irradiación ya que la parte de evaluación trato sobre

pruebas de degradación fotocatalítica. Ya habiendo hecho todo lo anterior se eligió a las películas de la ruta B como candidatas para hacer dichas pruebas fotocatalíticas.

Se eligió una solución de naproxeno (NPX) a 1000 ppm como molécula representativa de contaminantes en cuerpos de agua. La fuente de luz que se utilizó para activar el material fotocatalizador fue ultravioleta a una longitud de onda de 254 nm, la reacción se llevó a cabo durante 5 horas y se obtuvo la razón de cambio de la concentración con respecto al tiempo para cada película ya sea de depósito simple como codepositada. Lo cual llevó a aclarar que la película que posee una mayor capacidad de degradación fotocatalítica es la FTV(B) debido a que degrada la concentración de la solución de NPX en un menor tiempo en comparación si se emplea la película FTiO₂(B).

Finalmente con todo lo anterior se comprueba que es posible obtener películas delgadas de depósito simple mediante las dos rutas propuestas, además de obtener películas codepositada de TiO₂-VO₂ y que la unión de estos dos óxidos metálicos favorecen el comportamiento fotocatalítico.

Abstract

This work explores the synthesis, growth, characterization and evaluation of single-deposited (FTO/TiO₂) and co-deposited or mixed oxide (FTO/TiO₂-VO₂) thin films.) The first thing that was carried out was the preparation by the Sol-Gel method of two solutions of titanium IV oxide, each one by a different route, varying the mother precursor, one being the Iso-propoxide of titanium IV (which was called Route A) and the other titanium chloride (which is called Route B) this to make a comparison and determine which route promotes a greater existence of anatase phase of titanium oxide IV, A-TiO₂ this because because this phase has a greater potential in advanced oxidation or photocatalytic degradation processes. In addition, a third vanadium oxide solution is also prepared by the Sol-Gel method from the vanadium pentoxide precursor, said solution is subsequently used to make TiO₂-VO₂ codeposits for both routes A and B.

Subsequently, the three solutions were subjected to a sonochemical treatment before being deposited using the SONICATOR[®] model XL2015 equipment at a frequency of 20 *kHz* and operating with a power of 20 *W* This treatment was carried out to promote physical-chemical changes that helped the solutions to not be so dense so that the breaking and spraying of the solution on the substrates was as clean as possible, thus avoiding obstructions in the nozzle of the airbrush that is used. for the deposit, for more details, review the section 3.3 of this thesis.

The solutions already with ultrasonic treatment were deposited on fluorine-doped tin oxide substrates or also called FTO, this to induce notable changes in both the

simple deposited and co-deposited films. These substrates were obtained by ultrasonic pyrolytic spray deposition of an FTO solution prepared from the mixture of Stannic Chloride (SnCl_4), Ethanol, Ammonium Fluoride (NH_4F) and Hydrochloric Acid HCl , its preparation is detailed in the section 3.1 of this thesis work.

In total, four types of thin films were obtained, which in turn can be divided into two groups, the first being those with simple deposition: FTO/ TiO_2 (A) and FTO/ TiO_2 (B) with its respective path. The second group is composed of the codeposited films: FTO/ TiO_2 - VO_2 (A) and FTO/ TiO_2 - VO_2 (B) with their respective route. These films are characterized by different physical techniques for the identification and distribution of their components as well as to elucidate their optical and electrical properties. For all this, they were subjected to Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (SEM/EDS). High resolution transmission electron microscopy (HRTEM), X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy, UV-vis spectroscopy and their resistivity was measured using the four-point method with the Jandel RM300 equipment.

The SEM/EDS results showed that the four types of films have a non-uniform morphology with porous structures; however, the elemental mapping shows a distribution of the chemical species that the films grown from the synthesized solutions were expected to contain. For their part, the results of HRTEM, XRD as well as Raman spectroscopy confirm the identification of the mixed oxides and also the level of crystallinity present in the films.

With the diffuse reflectance data as a function of the wavelength, the calculation of the band-gap value of each of the thin films was carried out in order to obtain information on the amount of energy necessary and sufficient to activate the material. under irradiation since the evaluation part deals with photocatalytic degradation tests. Having done all of the above, the films from route B were chosen as candidates to carry out these photocatalytic tests.

A solution of naproxen (NPX) at 1000 ppm was chosen as a representative molecule of contaminants in water bodies. The light source used to activate the photocatalyst material was ultraviolet at a wavelength of 254 nm, the reaction was carried out for 5 hours and the ratio of change in concentration with respect to time was obtained for each film either simple deposit as co-deposited. Which led to clarifying that the film that has a greater photocatalytic degradation capacity is FTV(B) because it degrades the concentration of the NPX solution in a shorter time compared to if the FTiO₂ film is used. (B).

Finally, with all of the above, it is verified that it is possible to obtain simple deposit thin films through the two proposed routes, in addition to obtaining co-deposited films of TiO₂ – VO₂.

Índice general

Hoja de datos de jurado	I
Dedicatoria	III
Agradecimientos	IV
Resumen	VII
Abstract	X
Introducción	XXI
Planteamiento del problema	XXIX
Hipótesis y Objetivos	XXX
1. Antecedentes	1
1.1. Óxidos de titanio y de vanadio	7
1.1.1. Óxido de titanio (IV) y sus generalidades	7
1.1.2. La estructura cristalina del óxido de titanio (IV)	9
1.1.3. Óxido de vanadio (IV) y sus generalidades	10
1.1.4. La estructura cristalina del óxido de vanadio (IV)	12
1.2. Estado del arte: Rocio pirolítico (spray-pirolisis)	13
1.2.1. Modelos para el depósito de películas delgadas por rocío pirolítico	16
1.3. Sonoquímica	19

2. Técnicas de caracterización	20
2.1. Microscopía electrónica de barrido con espectroscopía de dispersión de energía de rayos x	20
2.2. Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución HRTEM	21
2.3. Difracción de rayos X	22
2.4. Espectroscopía Raman	23
2.5. Espectroscopía UV-Vis	23
2.6. Medición de la resistividad eléctrica	24
3. Metodología	26
3.1. Preparación y deposito de la solución FTO	27
3.2. Preparación de las soluciones precursoras de óxido de titanio y óxido de vanadio	28
3.2.1. Preparación del precursor de óxido de titanio ruta A	29
3.2.2. Preparación del precursor de óxido de vanadio	29
3.2.3. Preparación del precursor de óxido de titanio ruta B	30
3.3. Tratamiento ultrasónico	30
3.4. Obtención de la mezcla, TiV(A)	31
3.5. Obtención de la mezcla, TiV(B)	32
3.6. Depósito y crecimiento de las películas delgadas de FTV(A) y FTV(B)	33
3.6.1. Depósito de la solución TiV(A)	35
3.6.2. Depósito de la solución TiV(B)	35
4. Resultados y discusión	36
4.1. Resultados morfológicos y estructurales	36
4.1.1. Microscopía electrónica de barrido con espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (SEM y EDS)	36
4.1.2. Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM)	42
4.1.3. Resultados de difracción de rayos X (DRX)	46
4.1.4. Resultados de espectroscopía Raman	53

4.2. Resultados ópticos	55
4.2.1. Determinación de la banda de energía prohibida o (<i>Band-Gap</i>)	57
4.3. Resultados eléctricos	59
4.4. Evaluación Fotocatalítica	61
Conclusiones	65
Bibliografía	74

Índice de figuras

1.	Diagrama de flujo del proceso de depósito por CVD convencional. Diagrama hecho por el autor de esta tesis, Luis René Orozco González.	XXV
2.	Diagrama esquemático de la metodología de crecimiento de películas delgadas mediante depósito químico en fase vapor. Adaptado de: Florian Aguilar,2015.	XXV
1.1.	Estructura cristalina de a) Rutilo, b) Anatasa y c) Brookita los tres principales polimorfos del TiO_2 . Imagen tomada del artículo de: Arrouvel and Parker,2020.	9
1.2.	Estructuras cristalinas del VO_2 . Imagen tomada del artículo de: Devthade and Lee, 2020	13
1.3.	Sistema típico para el depósito de materiales de baja dimensionalidad por rocío pirolítico (spray-pyrolysis).	15
1.4.	Modos de pulverización de la solución precursora. a) chorro de cono y b) chorro múltiple (al aplicar un campo eléctrico.)	17
1.5.	Esquema del transporte del aerosol por Sears and Gee.	18
1.6.	a) Rangos de frecuencia del sonido, b) Desarrollo e implosión de una burbuja formada por la propagación de una onda acústica en un medio líquido, Esquema hecho por el autor de esta tesis, Luis René Orozco González.	19
2.1.	Imagen del microscopio electrónico de Barrido SEM JEOL JSM 7800F.	21
2.2.	Imagen del microscopio Electrónico de Transmisión TEM JEOL 100CX.	22
2.3.	Imagen del difractómetro de Rayos-X (XRD), Bruker AXS D8 Advance.	22
2.4.	Imagen del microscopio Raman DXR con un laser de 532 nm.	23
2.5.	Imagen del espectrofotómetro shimadzu UV-2700 con doble haz y esfera integradora.	24

2.6.	a) Equipo JANDEL RM300 para medir resistividad, b) Diagrama de una sonda de 4 puntas. Las puntas externas aplican la corriente y las internas miden el voltaje.	25
3.1.	Aerógrafo profesional 3501. Imagen tomada de la página web oficial de: GONI® .	33
3.2.	Sistema utilizado para el depósito del material. Diagrama hecho por el autor de esta tesis, Luis René Orozco González	34
4.1.	a) Micrografía SEM, a.1 Análisis EDS y a.2) Mapeo químico de película delgada de óxido de titanio (IV) por la ruta A sobre sustratos de óxido de estaño dopado con flúor.	37
4.2.	c) Micrografía SEM, c.1 Análisis EDS y c.2) Mapeo químico de película delgada co-dopada de óxidos de titanio (IV) por la ruta A y vanadio (IV) sobre sustratos de óxido de estaño dopado con flúor.	38
4.3.	b) Micrografía SEM, b.1 Análisis EDS y b.2) Mapeo químico de película delgada de óxido de titanio (IV) por la ruta B sobre sustratos de óxido de estaño dopado con flúor.	39
4.4.	d) Micrografía SEM, d.1 Análisis EDS y d.2) Mapeo químico de película delgada co-dopada de óxidos de titanio (IV) por la ruta B y vanadio (IV) sobre sustratos de óxido de estaño dopado con flúor.	40
4.5.	Micrografías de HRTEM (a)-(e) del depósito simple de películas delgadas de TiO ₂ y (f) el patrón SAED. Adaptado de [44].	43
4.6.	a-b) Gráfica de caja y histograma de las mediciones de distancias interplanares de películas delgadas de TiO ₂	44
4.7.	Micrografías de HRTEM (a)-(e) del depósito simple de películas delgadas de FTV y (f) el patrón SAED. Adaptado de [44].	45
4.8.	a-b) Gráfica de caja y histograma de las mediciones de distancias interplanares de películas delgadas de FTV.	45
4.9.	a-b) Difractogramas de películas delgadas de óxidos de titanio (IV) y vanadio (IV) sobre sustratos de óxido de estaño dopado con flúor [FTiO ₂ (A) y FTV(A), respectivamente.	46

4.10. Difractogramas de películas delgadas de óxidos de titanio (IV) y vanadio (IV) sobre substratos de óxido de estaño dopado con flúor por la ruta B [FTiO ₂ (B) y FTV(B), respectivamente].	50
4.11. Espectros Raman de la película delgada de óxido de titanio (IV) por la ruta A sobre substratos de óxido de estaño dopado con fluor [TiO ₂ (A)] y película delgada co-depositada de óxidos de titanio (IV) y vanadio (IV) sobre substrato de óxido de estaño dopado con flúor [FTV(A)], a TA.	53
4.12. Simetría y desplazamientos normales de cada modo óptico de vibración para TMDCs en volumen, bicapa y monocapa. Se indican los modos activos en Raman (R). Imagen tomada de [8]	54
4.13. Espectros Raman de la película delgada de óxido de titanio (IV) por la ruta B sobre substratos de óxido de estaño dopado con fluor [TiO ₂ (B)] y película delgada co-depositada de óxidos de titanio (IV) y vanadio (IV) sobre substrato de óxido de estaño dopado con flúor [FTV(B)], a TA.	54
4.14. Espectros de reflectancia difusa de las películas (a) FTO/TiO ₂ y las películas co-depositadas (b) FTO/TiO ₂ -VO ₂	55
4.15. Determinación del band-gap a partir de la gráfica del coeficiente de absorción $\alpha \approx F(R)h\nu$ versus el ancho de la brecha de energía para películas delgadas (a-b) FTiO ₂ para ambas rutas y películas delgadas de codepositadas (c-d) FTV para ambas rutas.	58
4.16. Espectro de absorbancia UV-visible (a) para 1000 ppm de Naproxeno (NPX) y (b) cinética de fotodegradación de NPX mediante películas delgadas de FTO/TiO ₂ con deposito simple y FTO/TiO ₂ -VO ₂ codepositado utilizadas como fotocatalizadores. Adaptado de [44].	62
4.17. Esquema del mecanismo de degradación fotocatalítico del naproxeno (NPX) con Películas delgadas de deposito simple FTO/TiO ₂ y codeposito de FTO/TiO ₂ -VO ₂	64

Índice de tablas

1.1. Propiedades y parámetros estructurales de los tres principales polimorfos del TiO_2 . Los datos fueron consultados del libro [52]	10
1.2. Diferentes compuestos del vanadio con su temperatura MTS correspondiente . . .	11
1.3. Parámetros estructurales de los tres principales polimorfos del VO_2	12
1.4. Etapas de descomposición de la solución precursora y formación de película delgada.	18
3.1. Datos y cálculos para la preparación de la solución de $\text{TiO}_2(\text{A})$	29
3.2. : Datos y cálculos para la síntesis de la solución de VO_2	30
3.3. : Datos y cálculos para la preparación de la solución de $\text{TiO}_2(\text{B})$	30
3.4. Datos y cálculos para la composición de los 15 ml de TiO_2	31
3.5. Datos y cálculos para la composición de los 5 ml de VO_2	32
3.6. Datos y cálculos para la composición de la mezcla $\text{TiV}(\text{A})$	32
3.7. Datos y cálculos para la composición de los 15 ml de $\text{TiO}_2(\text{B})$	32
3.8. Datos y cálculos para la composición de la mezcla $\text{TiV}(\text{B})$	33
4.1. Composición química de las películas FTO/TiO_2 y las películas co-dopadas $\text{FTO}-\text{TiO}_2-\text{VO}_2$ por análisis EDS.	41
4.2. Datos de la amplitud total de todos los picos (ATTP), amplitud total asociada a cada una de las fases (ATAF) y el porcentaje de cristalinidad	48
4.3. Tamaño de cristal empleando la ecuación de Scherrer asociado a las fases de las películas delgadas $\text{FTiO}_2(\text{A})$ y $\text{FTV}(\text{A})$	48
4.4. Datos de la amplitud total de todos los picos (ATTP), amplitud total asociada a cada una de las fases (ATAF) y el porcentaje de cristalinidad	50

4.5. Tamaño de cristal asociado a las fases de las películas delgadas FTiO ₂ (B) y FTV(B)	51
4.6. Desplazamiento angular, su intensidad asociada a una fase cristalina de las películas delgadas de óxido de titanio (IV) por dos rutas sobre substratos de FTO y de las películas co-depositadas de óxidos de titanio (IV) por dos rutas con óxido de vanadio (IV) sobre substratos de FTO	52
4.7. Numero de Picos, desplazamiento Raman y intensidad de cada uno de los espectros Raman de las películas FTO/TiO ₂ y FTO /TiO ₂ -VO ₂ para ambas rutas	55
4.8. Datos de la resistividad en función de la corriente desde 1 mA a 10 mA para las películas delgadas depositadas y codepositadas.	59
4.9. Band Gap respecto a la resistividad máxima de cada película delgada.	60

Introducción

La investigación sobre la estructura y propiedades de los materiales han ido en aumento, esto ha ocasionado que, en la física, se generen nuevas áreas bien definidas y diferentes unas a otras tal es el caso del área de síntesis y caracterización de materiales que estudia entre muchas otras cosas los procesos físicos asociados a las películas delgadas o recubrimientos las cuales no son otra cosa que estructuras sólidas planas que se generan a partir de vapor [48].

Las películas delgadas y recubrimientos tienen una propiedad en común y es tener un espesor mucho menor que su superficie (Generalmente menor de $1 \mu m$), por supuesto incluye también el estudio de otras propiedades como uniformidad, adherencia, método de preparación, etc.

La adquisición de distintos conocimientos sobre principios físicos, la infraestructura actual y el avance tecnológico han hecho posible que exista una metodología capaz de realizar procesos de crecimiento de películas delgadas y recubrimientos de cualquier material que se desee. Las distintas metodologías se pueden englobar en dos grandes grupos: Físicos y Químicos ambos basados en depositar estructuras sólidas planas a partir de la fase vapor y es por esto mismo que reciben el nombre de depósito físico en fase vapor o **PVD** (Physical Vapor Deposition, por sus siglas en inglés:) y Depósito químico en fase vapor o **CVD** (Chemical Vapor Deposition, por sus siglas en inglés) respectivamente [42].

En las metodologías **físicas**, se parte de un material sólido que se vaporiza median-

te calentamiento (evaporación) o bien, a partir del bombardeo con iones energéticos así el material termina condensándose sobre la superficie de un sustrato en forma de una capa o película delgada. En el grupo de las metodologías **químicas**, se parte directamente de gases o líquidos que luego pasan a su estado gaseoso. Estos gases, se condensan sobre la superficie del sustrato y al entrar en interacción empiezan a darse reacciones para que al final se forme la película delgada.

Etapas de formación de una película delgada

Cada metodología (PVD y CVD) tiene sus peculiaridades, pero ambas parten de la formación de vapor de algún material a depositar, con la finalidad de que el vapor se condense sobre la superficie de un sustrato formando una capa delgada.

En el caso de PVD el crecimiento de una película delgada se lleva a cabo en tres etapas:

1. **Generación** de las especies a depositar. En esta etapa se dan las transiciones de fases condensadas en forma de sólidos o líquidos a fases de vapor-gas.

En esta etapa, se aumenta la temperatura del material lo que causa la evaporación, que depende de la presión total del medio. Esta se puede llevar a cabo mediante distintas técnicas como la evaporación térmica al vacío, cañón de electrones, sputtering.

2. **Transporte** de partículas en su fase vapor, desde el material sólido hasta el sustrato.

Una vez que se ha generado el vapor a partir del sólido las partículas poseen cierta energía cinética con la que se desplazan a través del medio en el que están inmersas, si este medio tiene baja concentración de moléculas, el camino libre medio de las partículas será mayor lo que asegura que un mayor número de partículas alcance la superficie del sustrato¹.

¹El concepto de camino libre medio fue introducido por Rudolf Clausius en la teoría cinética y se

Los átomos del sólido viajan para aproximarse al sustrato, donde caen para su posterior nucleación y crecimiento de la película delgada. La mayoría de las propiedades de las películas delgadas se definen en esta etapa, debido a que existe una disipación de energía de los átomos provocada por la movilidad de estos sobre el sustrato a través del fenómeno de difusión superficial². La energía disipada puede aumentar el traslado de átomos.

3. **Condensación** del vapor para producir la estructura sólida sobre el sustrato. En esta etapa es en la que las especies en fase vapor ya han alcanzado el sustrato, han sido absorbidas y se difunden superficialmente para empezar el proceso de recubrimiento, en este punto la formación de la película se resume en las siguientes sub-etapas:

3.1 **Nucleación:** Consiste en la formación de pequeños núcleos de materia a partir de dobletes y tripletes que resultan de la movilidad de las partículas que se de sorben³ y se desplazan sobre la superficie del sustrato debido a la energía térmica y a su energía de amarre a la temperatura del sustrato.

3.2 **Coalescencia Temprana:** En esta etapa, los pequeños núcleos se unen para formar cúmulos de mayores dimensiones y que se denominan islas pequeñas. Las islas son estructuras cuasi-estables, cada una contiene decenas o cientos de átomos cuya densidad típica es de $10^{10} \frac{\text{átomos}}{\text{cm}^2}$ [40]. La formación de nuevos núcleos y nuevas islas continúa con la incidencia de nuevas partículas.

3.3 **Coalescencia Tardía:** Las pequeñas islas se unen para formar grandes islas que solo están separadas por pequeños canales que se van llenando con partículas que continúan incidiendo. En algunas observaciones “In situ” se ha notado que dichas islas en la fase de coalescencia se comportan de manera semejante a los líquidos, presentando además cierta reorientación

refiere a la distancia promedio en la que viaja una partícula antes de colisionar con otra. Recordemos que en un gas las moléculas que lo componen están en constante movimiento y colisionando unas con otras.

²Difusión superficial: Se refiere al movimiento de las partículas sobre la superficie del sustrato.

³Des adsorción o desorción: Eyección de las partículas absorbidas.

cristalográfica, que depende principalmente de la temperatura del substrato que es alta.

Posteriormente la superficie del substrato se cubre por completo y las partículas incidentes aumentan el espesor de la película. Es de suma importancia destacar que la calidad de la película producida depende entre otras cosas de la temperatura, limpieza y estructura del substrato.

Para el depósito químico en fase vapor (**CVD**): En este grupo de metodologías de depósito se hallan involucradas reacciones químicas sobre el substrato utilizando dos o más gases, o bien vapores reactivos, que son denominados precursores o promotores en un ambiente activado por calor, seguido por la formación de un producto sólido estable. También se tiene que decir que son un grupo versátil adecuado para la fabricación de películas delgadas y/o recubrimientos, polvos, fibras, etc.

Con el CVD, es posible trabajar la mayoría de los metales, así como una gran cantidad de compuesto que incluyen carburos, nitruros, óxidos intermetálicos y muchos otros como el silicio. Esta tecnología es ahora un actor esencial en la fabricación de semiconductores y otros componentes electrónicos, en el recubrimiento de herramientas, rodamientos y otras piezas resistentes al desgaste y muchas aplicaciones ópticas, optoelectrónicas y de corrosión [50].

Las metodologías químicas, a diferencia de las metodologías físicas en fase vapor (PVD), se originan en reactores que tienen una presión base que oscila en el intervalo de presión cercano a la presión atmosférica [26]; una vez que se estabiliza la presión base, se procede a inyectar los precursores, lo que origina que se tenga una nueva presión estable por encima de la presión atmosférica. En la mayoría de los procesos químicos en fase vapor se tiene una temperatura alta, sin embargo, en el caso de los gases reactivos, la temperatura es cercana a la temperatura ambiente.

En general un equipo de CVD cuenta con tres componentes principales Figura 1:

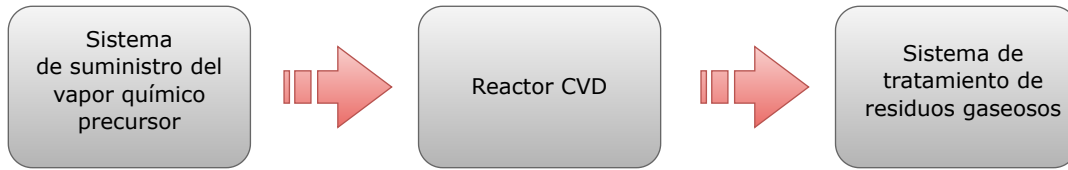


Figura 1: Diagrama de flujo del proceso de depósito por CVD convencional. Diagrama hecho por el autor de esta tesis, Luis René Orozco González.

La Figura 2 presenta un diagrama esquemático de la deposición de películas delgadas mediante CVD.

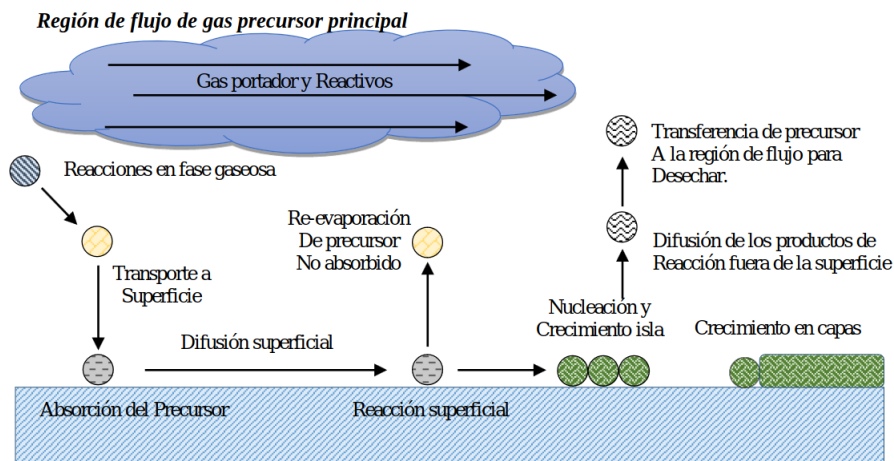


Figura 2: Diagrama esquemático de la metodología de crecimiento de películas delgadas mediante depósito químico en fase vapor. Adaptado de: Florian Aguilar, 2015.

En esta figura se pueden seccionar tres componentes principales en siete posibles pasos que puede seguir el proceso de crecimiento:

1. Generación de la especie reactante activa en fase gaseosa.
2. Transporte del gas dentro de la cámara de reacción.
3. El reactante gaseoso reacciona formando especies intermediarias, que a continuación se expresan:
 - a) Para altas temperaturas sobre la temperatura de descomposición de las especies intermediarias dentro del reactor, reacciones homogéneas en fase

gaseosa pueden ocurrir donde la especie intermediaria sufre descomposición subsecuentemente y/o reacciones químicas, formando polvos y productos volátiles en fase gaseosa. El polvo puede acumularse en la superficie del substrato y puede actuar como un centro de cristalización, y los co-productos son transportados fuera de la cámara de depósito. La película depositada puede tener poca adherencia

- b) A temperaturas por debajo de las de disociación de las fases intermediarias, la difusión/convección de las especies intermediarias se logra a través de la capa límite. Esta especie intermediaria subsecuentemente experimenta los pasos (4)-(7)
4. Absorción de reactantes gaseosos sobre el substrato caliente, la reacción heterogénea ocurre en la interfaz sólido gas (substrato) el cual produce el depósito y co-productos.
 5. El depósito puede difundirse sobre la superficie del substrato caliente formando los centros cristalográficos y crecimiento de la película.
 6. Co-productos gaseosos son removidos de la capa límite a través de una difusión y convección.
 7. El gas precursor y co-productos son transportados fuera de la cámara de depósito [9].

El grupo de las metodologías de CVD (Chemical Vapor Deposition, por sus siglas en inglés) son muy utilizadas a nivel industrial para la producción de muchos productos de diferentes áreas. Debido a esto existe una amplia gama de equipos para el depósito químico en fase vapor, todos ellos se clasifican de la siguiente manera:

1. **Por su geometría y configuración del reactor:** En el sistema “cerrado”, tanto los reactivos como los productos se reciclan, normalmente se usa cuando pueden ocurrir reacciones químicas “reversibles” con una diferencia de temperatura. La mayoría de los procesos de CVD son del tipo de sistema “abierto”, donde después del depósito, los químicos de reacción se eliminan del reactor [9].

2. **Por el tipo de red:** Un reactor de pared caliente es esencialmente un horno isotérmico. Las paredes por recubrir se cargan en el reactor, la temperatura se eleva al nivel deseado y se introducen los gases de reacción. En un reactor de pared fría, el sustrato a depositar se calienta directamente por inducción o por calentamiento radiante mientras que el resto del reactor permanece frío, o al menos más frío [50].
3. **Por el método utilizado para aplicar energía que genera la fase gaseosa:** CVD con láser, foto CVD y CVD con plasma son un ejemplo de estos [54].

El método convencional de CVD, también llamado depósito químico en fase vapor por activación térmica (TACVD), puesto que usa la energía térmica para activar las reacciones químicas. Motivo por el cual este tipo de reacciones pueden ser iniciadas utilizando diferentes fuentes de activación de energía propiciando el surgimiento de variantes con una amplia gama de capacidades.

Técnicas más representativas de depósito de películas delgadas

A continuación, se hace un listado de las técnicas de depósito tanto físicas y químicas.

Técnicas de Deposito Físicas o de PVD

- Erosión catódica (sputtering).
- Epitaxia por haces moleculares (MBE).
- Evaporación Térmica.
 - Evaporación térmica del vacío.
 - Ablación Laser.

- Crecimiento Epitaxial.
- Cañón de iones.
- Cañón de electrones.

Técnicas de Deposito Químico o de CVD

- Rocio pirolítico o pirólisis por asperción (spray-pirolisis).
- Sol-Gel.
- Plasma CVD.
- Baño químico.
- Laser CVD.

Aplicaciones tecnológicas de películas delgadas

Los materiales en forma de películas delgadas tienen diversas aplicaciones como el TiO_2 que es muy utilizado en: fotocatalisis [29], sensores de gas, capacitores, dispositivos electrocrómicos [10], celdas solares [23], protección de materiales y por su excelente biocompatibilidad, es útil en el campo médico-biológico [66]. Otros ejemplos son el VO_2 y el FTO los cuales son usados como recubrimientos para vidrios de los edificios para mejorar el aislamiento térmico o como elemento calefactor esto debido a sus propiedades ópticas dentro de la región visible y infrarrojo [39]-[17].

En este contexto, en este trabajo de tesis se presenta la preparación y crecimiento de películas delgadas de TiO_2 (*a dos rutas*) y películas delgadas codepositadas (o de óxido mixto) $\text{TiO}_2\text{-VO}_2$ (*a dos rutas*) sobre sustratos de FTO (óxido de estaño dopado con flúor) depositadas mediante rocío pirolítico con tratamiento térmico y de sonoquímica, solamente variando las condiciones de las soluciones precursoras del TiO_2 con el fin de estudiar y caracterizar sus propiedades morfológicas, estructurales, ópticas y eléctricas.

Planteamiento del problema

A lo largo de los años la investigación como el uso del TiO_2 y del VO_2 en diferentes campos de la ciencia y la tecnología ha sido consecuencia de sus propiedades únicas. El método de síntesis, precursores, y condiciones en la ruta de síntesis de preparación de películas delgadas de $\text{TiO}_2\text{-VO}_2$, pueden potenciar o limitar sus propiedades únicas como, propiedades termocrómicas, propiedades fotocatalíticas en la fabricación de dispositivos optoelectrónicos aplicaciones en electrónica flexible, entre otros materiales avanzados.

Por lo que el motivo de construir este sistema en particular es obtener un material que posea las mejores propiedades de ambos y la codeposición de óxidos mixtos en la síntesis de películas delgadas es adecuado para llevar acabo esta tarea. Adicionalmente se sabe que la codeposición desplaza el espectro de adsorción hacia el visible, mejorando la capacidad del material para ser activado con fuentes como la luz del sol.

Hipótesis y Objetivos

Hipótesis

Se espera que en las películas delgadas de TiO_2 para ambas rutas exista una coexistencia de fases anatasa y rutilo con mayor presencia de la primera, promovida por el tratamiento térmico al momento del depósito y formación de la película delgada.

Para el caso de las películas delgadas codepositadas se espera la coexistencia entre las fases del TiO_2 y la fase monoclinica M1 del VO_2 de tal manera que el codeposito propicie la combinación de las propiedades termocrómicas y capacidad fotocatalíticas en un sistema $\text{VO}_2\text{-TiO}_2$.

Objetivo principal

Sintetizar, caracterizar y evaluar las propiedades físicoquímicas de cuatro materiales ($\text{FTO}/\text{TiO}_2(\text{A})$, $\text{FTO}/\text{TiO}_2\text{-VO}_2(\text{A})$, $\text{FTO}/\text{TiO}_2(\text{B})$ y $\text{FTO}/\text{TiO}_2\text{-VO}_2(\text{B})$), en forma de películas delgadas, de los cuales dos de ellos son de depósito simple (FTO/TiO_2) a dos rutas y los otros dos son de codeposito ($\text{FTO}/\text{TiO}_2\text{-VO}_2$).

Objetivos particulares:

1. Obtener películas delgadas de los cuatro materiales mencionados en el párrafo anterior mediante la técnica de depósito de rocío pirolítico neumático.
2. Caracterizar las películas delgadas en especial las de codeposito para determinar si los cambios tanto estructurales, ópticos y eléctricos son beneficiosos en aplicaciones donde el material (las películas delgadas) tenga que ser activado por fuentes como la luz del sol.

3. Evaluar las películas delgadas de la ruta que presente mayor grado de cristalinidad relativa empleando degradación fotocatalítica de una solución de Naproxeno y activadas por radiación UV esto para obtener la razón de cambio de la degradación catalítica y con esto saber que tan eficientes son las películas FTO/TiO₂ y FTO/TiO₂-VO₂ sintetizadas para este trabajo de tesis como fotocatalizadores.

Capítulo 1

Antecedentes

En esta sección se aborda el estado del arte de diferentes investigaciones de películas delgadas de óxidos semiconductores, tales como SnO_2 , $\text{SnO}_2\text{:F}$, TiO_2 , VO_2 y $\text{FTO}/\text{VO}_2/\text{TiO}_2$ que son buenos conductores, transparentes y algunos de ellos poseen propiedades que los hacen adecuados para áreas tecnológicas como remediación ambiental y ahorro de energía.

Películas delgadas de SnO_2 y $\text{SnO}_2\text{:F}$

El óxido de estaño, SnO_2 , es un compuesto que se estudia desde 1930 [64]. Sin embargo en años recientes ha aumentado su uso y aplicaciones debido a que en forma de película delgada (o *recubrimiento*) presenta; alta conductividad eléctrica, alta transmitancia y reflectancia en el rango del visible e infrarrojo del espectro electromagnético correspondientemente, además de que presenta sensibilidad a varios gases lo cual explica el por qué es ampliamente utilizado como material base para la fabricación de sensores de gas.

En la literatura existe una extensa variedad en cuanto a como crecer películas delgadas de SnO_2 o sus versiones dopadas como lo son las películas delgadas de $\text{SnO}_2\text{:F}$ (o también conocido como FTO) el punto de inicio es la selección del precursor o

fuelle de estaño, ya que de eso dependen en parte las propiedades que puedan tener las películas crecidas como se reporta en el artículo de; Eun y Ko [17], en el cual se estudiaron las propiedades de películas delgadas sintetizadas por el método rocío pirolítico utilizando tres precursores diferentes.

1. Tetracloruro de estaño pentahidratado $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ con fluoruro de amonio NH_4F , a diferentes concentraciones F/Sn: 0.5 a 5 %
2. Tetracloruro de estaño pentahidratado $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ con ácido fluorídrico HF a una concentración de 3.14 % de este último.
3. Monocloruro de tributestánico (MBTC) con ácido fluorídrico HF a una concentración de 3 % de este último.

Estas soluciones precursoras se depositaron sobre sustratos de vidrio mediante el método ya antes mencionado con las mismas condiciones de depósito; una temperatura de depósito de 550 °C, un flujo de rocío de 13 a 17 mL/min con un tiempo de atomización de 3 segundos mientras que el tiempo de espera entre atomizaciones fue de 1 minuto.

A todas las películas obtenidas se les caracterizaron sus propiedades ópticas y eléctricas las cuales mostraron valores de transmitancia, reflectancia y resistencia eléctrica característicos del SnO_2 pero con marcadas diferencias debido al precursor empleado por ejemplo mientras que para las películas crecidas a partir de la solución uno y dos su resistencia eléctrica estaba dentro del rango de 0.9 a $1.5 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ las películas crecidas a partir de la solución tres mostraron valores de resistencia eléctrica de $5 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ lo cual indica que en aplicaciones donde se requiera una resistencia eléctrica baja las películas obtenidas a partir del precursor tres son mejores [17].

Si bien todas las películas crecidas a partir de las tres soluciones precursoras mostraron que eran transparentes a toda región visible del espectro electromagnético, se reportó que las que presentaban valores mayores a sus contrapartes, fueron las películas de la solución tres. Por lo que se consideró que estas últimas poseen mayor calidad

en cuanto a lo que se refiere a los óxidos metálicos transparentes TCO (Transparent metal oxides, por sus siglas en ingles).

Películas delgadas de TiO_2

En el caso del óxido de titanio, TiO_2 , en forma de película delgada es usado ampliamente como fotocatalizador para eliminar contaminantes en agua y aire, activándose bajo la radiación ultravioleta siendo esto así por su banda de energía prohibida que suele estar en el orden de 3.0 eV esto claro dependiendo de fase de TiO_2 con la que se este trabajando ya que este material cristaliza en tres formas, brookita, anatasa y rutilo. Siendo la segunda la que muestra propiedades favorables para la fotodegradación como por ejemplo: mayor área superficial y gran densidad superficial de sitios activos para la absorción. Sumado a que esta fase se obtiene a temperaturas menores de 600 °C.

Dado todo lo anterior el TiO_2 a generado un interés a lo largo de las décadas a tal grado que se han propuesto métodos para mejorar su fotoactividad uno de ellos es doparlo con distintos materiales con el objetivo de aumentar el área superficial [35]. Un ejemplo es el a ver agregado WO_3 al TiO_2 y se encontró que aumento la fotocatividad catalítica [14]. Otro ejemplo es el trabajo de Zheng en el cual se implanto iones de Sn en una película de TiO_2 logrando con ello aumentar la actividad fotocatalitica en la degradación de rodamina B [70].

En ese contexto el articulo de Martínez explica la síntesis, deposito y caracterización de películas delgadas de TiO_2 y películas de TiO_2 con diferentes concetraciones de Sn esto se realizo mediante rocío pirólítico variando las temperaturas y concntraciones de Sn con el objetivo de incrementar la actividad fotocatalitica del TiO_2 [37].

La preparación de la solución precursora de TiO_2 tiene como base una solución de acetilacetonato de oxido de titanio (IV), AAOT, a una concentración de 0.4 M. Se

tomaron 10 mL de esta última solución y se diluyeron a 25 mL con ácido clorhídrico HCl, para posteriormente ser rociados sobre sustratos de vidrio, a cuatro distintas temperaturas $T_s=300, 350, 400, 450$ °C, con un flujo de solución de 1.7 mL/s, con un tiempo de rociado de, $t_R=1$ s y un tiempo de interrupción de, $t_I=15-20$ s.

En el caso de la solución para las películas con concentraciones de Sn, se utilizó la solución AAOT a 0.4 M y otra con 0.4 M de SnCl₄ en etanol anhidro y se mezclaron en diferentes proporciones para su posterior depósito sobre sustratos de vidrio, a una $T_s=450$ °C, un flujo de solución de 1.7 mL/s, un $t_R=1$ s y un $t_I=20-30$ s.

Mediante la caracterización de las películas delgadas de TiO₂ y de TiO₂:Sn se encontró que las primeras a temperaturas de depósito, T_s , menores a 350 °C son amorfas, mientras que para temperaturas mayor o igual a 400 °C son policristalinas en fase anatasa esto último es importante debido a que en la literatura la fase anatasa cristaliza a temperaturas cercanas a 550 °C por lo que se puede decir que la ruta que se siguió para sintetizar las películas delgadas de TiO₂ en el artículo es beneficiosa para obtener TiO₂ fase anatasa a bajas temperaturas [37].

Por su parte las películas dopadas de, TiO₂:Sn, muestran un aumento en las distancias interplanares en función de la concentración de Sn, en específico en el artículo se menciona que el aumento se da a partir de que la concentración es mayor a $x_{Sn}=0.14$ el valor de distancia interplanar medido fue de 3.531 Å, mientras que el valor reportado en la literatura es 3.52 Å [60].

Por lo que se concluye que a medida que se aumenta la cantidad de Sn en la solución de partida, las películas delgadas adquieren mayor área superficial y mediante espectros de transmitancia se corrobora que la brecha de energía prohibida presenta una disminución a comparación de las películas sin dopar, por esta razón, es posible que las películas de TiO₂:Sn presenten mayor actividad fotocatalítica que las películas sin dopar.

Películas delgadas de VO₂

Los recubrimientos de VO₂ tienen su aplicación con mayor potencial en el área de eficiencia energética. Esto es así por sus propiedades ópticas las cuales responden a la temperatura del medio ambiente. Sumado a que posee la temperatura de transición más cercana a la temperatura ambiente de $T_c = 68^\circ\text{C}$. Por debajo de T_c dichos recubrimientos son transparentes tanto a la radiación visible como a la infrarroja. Pero si la temperatura del material es cercana o mayor a T_c , este refleja la radiación infrarroja no así la radiación visible que sigue transmitiéndose a través del recubriendo.

Este comportamiento ha sido estudiado a lo largo de los años un ejemplo es el artículo: [69] en donde se reporta la preparación de dos tipos de películas delgadas las del tipo I son solamente de una capa de VO₂ sobre sustratos comerciales de FTO estas últimas con una resistencia de 14 Ohm/□, por su parte las del tipo II son de doble capa una de ellas es de VO₂ y la otra de TiO₂ ambas sobre los sustratos comerciales de FTO.

En el artículo se reporta el uso como precursor de VO₂ una mezcla de Pentóxido de vanadio, V₂O₅, Polivinil pirrolidona y Clorhidrato de diamino, N₂H₄·HCl. Mientras que para el precursor de TiO₂ se empleó una mezcla de tetraisopropóxido de titanio (TIPT), agua desionizada y etanol, manteniéndose la mezcla cerrada en un envase de vidrio a 60°C por 48 horas.

El método de depósito empleado fue *spin-coating* en el cual se hace girar el sustrato a una velocidad constante mientras que la solución precursora incide sobre el sustrato en forma de gota, el tiempo entre gota y gota es importante para dar tiempo a que el material se distribuya lo más uniforme posible, posteriormente se expusieron las películas a un tratamiento térmico. Las películas del tipo I se calentaron a dos diferentes temperaturas (390 y 510 °C), mientras que las películas del tipo II se calentaron a una sola temperatura (500 °C).

Por ultimo se les caracterizo mediante microscopia electrónica de barrido (SEM), difracción de rayos X (DRX), espectroscopia Raman y espectroscopia UV-vis.

Se encontró que las películas de VO₂ sobre substratos de FTO muestran una mejora en la cristalización promovida no solo por interacción con los iones de Sn⁺ del substrato conductor (FTO) sino también por el tratamiento térmico de 510 °C ya que a comparación de las películas con tratamiento térmico de 390 °C las primeras presentan un mayor numero de picos bien definidos en sus difractogramas DRX lo cual implica que la estructura de las películas son mayormente cristalinas esto se verifico con las micrografías obtenidas por SEM.

Con el uso de la espectroscopia Raman se determino la existencia de la fase monoclinica del VO₂ lo cual es importante ya que está presenta el cambio de estructura a tetragonal a partir de la T_c. Lo que se realizo para evaluar su propiedad termocrómica fue aplicarle ciclos de calentamiento y enfriamiento en un rango de 25 a 100 °C midiendo de manera simultanea su trasmittancia, a partir de las mediciones se obtuvo la curva de histeresis característica del VO₂ con una ventana de 25.7 °C. Por otro lado la transmitancia según la fase en la que se encuentre la película delgada (Semiconductor o metálica) obtuvieron los siguientes valores 39.6 % y 35.9 % respectivamente.

En el caso de la adición de la capa de TiO₂ sobre las películas de VO₂/FTO, aparte de incrementar el grosor del material tanto las propiedades ópticas como las termocrómicas se vieron afectadas las primeras en el caso de la trasmittancia se vio mejorada ya que hubo un aumento del 9 % aproximadamente. Por otro lado la histeresis (%Transmittancia vs Temperatura °C) se reduce significativamente esto los autores del articulo lo atribuyen a los diferentes tamaños de partículas del VO₂, TiO₂ y a la contribución de la capa de FTO.

Con este articulo los autores muestran que la combinación del VO₂ con otros

materiales puede ser benéfica para sus propiedades termocrómicas en especial las que se pueden llegar aplicar en el área de eficiencia energética siendo un ejemplo de ello los recubrimientos para las ventanas de los edificios.

1.1. Óxidos de titanio y de vanadio

A partir de aquí se abordan, en forma breve, aspectos relacionados al óxido de titanio (IV) y óxido de vanadio (IV) los cuales se emplearon para crecer las películas delgadas para este trabajo de tesis, además de que se toca el tema del estado del arte del método de deposito de rocío pirolítico neumático y la síntesis por irradiación ultrasónica.

1.1.1. Óxido de titanio (IV) y sus generalidades

El óxido de titanio (IV), TiO_2 , también conocido como dióxido de titanio o titania es un compuesto inorgánico, que posee un color blanco, químicamente estable y que presenta tres polimorfos¹ a presión normal: Rutilo, Anatasa y Brookita; siendo Rutilo la fase cristalina más abundante en la naturaleza al aportar el 98% de la cantidad total disponible. Es insoluble en agua, pero puede ser solubilizado en ácido clorhídrico o ácido sulfúrico [24].

El interés por estudiar el dióxido de titanio ha venido incrementándose debido a sus propiedades intrínsecas, las cuales lo hacen muy atractivo para una gran cantidad de aplicaciones tecnológicas, solo por mencionar algunas de estas propiedades: Refleja la mayoría del espectro visible (λ : 400-700 nm), absorbe la luz ultravioleta (λ : 100-400 nm), posee un índice de refracción bastante alto $n = 2.4$, como el diamante, posee un color blanco intenso que lo hace bastante atractivo para sectores como el de los alimentos y el de la salud, debido a su gran biocompatibilidad y buena dispersabilidad en soluciones orgánicas e inorgánicas, se utiliza en productos de protección solar, polvos, cosméticos, desodorantes, dentífricos, etcétera [2], es un fotocatalizador activo

¹En ciencia de materiales cuando se habla de que un material es polimorfo quiere decir que tiene la capacidad de existir en más de una forma o estructura cristalina.

solo bajo irradiación UV, debido a que posee una brecha energética del orden de $E_g = 3.0$ eV, por lo que solo puede absorber longitudes de onda menores a 400 nm, que corresponde a la región UV del espectro electromagnético. Actualmente los grandes consumidores del óxido de titanio (IV) son las industrias de pinturas y plásticos los cuales lo producen en dos formas cada una con un objetivo distinto:

- Como pigmento:
Hacer uso de sus propiedades de reflexión y dispersión de la luz en aplicaciones que requieren brillo y opacidad de blanco.
- Como nanopartículas:
Hacer uso de sus propiedades de transparencia y máxima absorción de luz con longitud de onda por debajo de los 400 nm (Ultravioleta).

Como se puede inferir el óxido de titanio (IV) tiene propiedades fisicoquímicas distintas a otros óxidos metálicos. Las diversas áreas de uso en función de sus síntesis y/o producción principalmente al tamaño de partícula, por ejemplo, las partículas de TiO_2 en grado de pigmento tienen una dimensión aproximada de 200-350 nm y presentan mejor dispersión de la luz, además de crear superficies opacas con un color blanco brillante. Por el contrario, si las partículas poseen una dimensión menor a 100 nm estas partículas de titanio presentan transparencia y sus propiedades de absorción y dispersión son mejores para longitudes de onda menores a 400 nm.

La interacción que tiene la luz UV con el óxido de titanio (IV) presenta efecto promotor de un par electrón hueco en la banda de valencia y conducción, respectivamente. Este comportamiento catalítico activo a la radiación UV es lo que ha llamado poderosamente la atención de la comunidad científica, (desde 1972)² para desarrollar nuevos materiales que tengan como base el TiO_2 con una mejor respuesta fotocatalítica, con el objetivo de que tengan aplicaciones de mitigación o remediación

²Fue en 1972 cuando Fujishima y Honda descubrieron la actividad fotocatalítica del TiO_2 bajo luz UV la cual se empezó a estudiar a fondo tanto las propiedades y características del TiO_2 para poder ser explotadas creando así gran expectación alrededor de ciertas áreas como la fotocatalisis, fotoelectrónica y sensores.

en el área ambiental además de generar avances en los sectores de energética, salud, recubrimiento y biotecnología, etcétera [19].

1.1.2. La estructura cristalina del óxido de titanio (IV)

Como se mencionó al inicio de la sección anterior el óxido de titanio (IV) se encuentra en tres polimorfos Anatasa, Rutilo y Brookita principalmente; de los cuales el primero y el segundo poseen una estructura cristalina octaédrica y tetragonal correspondientemente, mientras que la Brookita presenta una cristalización ortorrómbica. En la figura 1.1 se presentan los tres polimorfos del TiO_2 .

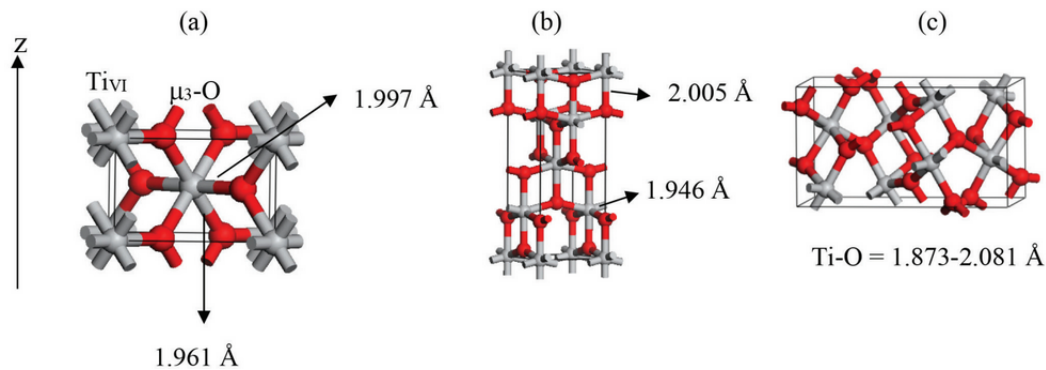


Figura 1.1: Estructura cristalina de a) Rutilo, b) Anatasa y c) Brookita los tres principales polimorfos del TiO_2 . Imagen tomada del artículo de: Arrouvel and Parker, 2020.

Como puede verse la estructura de los tres polimorfos presentan una configuración de átomos de titanio rodeados por átomos de oxígeno formando un octaedro. Por ejemplo, la estructura del Rutilo se describe comúnmente mediante “*cadena de octaedros de TiO_6 (catión) donde el átomo de titanio se localiza en el centro de la celda unitaria rodeado por seis átomos de oxígeno (aniones)*” [45]. En el caso de la Anatasa cada octaedro comparte cuatro bordes; así, esta estructura puede ser vista como un ordenamiento en cadena de los octaedros en forma de zigzag unidos por los bordes compartidos. En el caso de la Brookita la cadena de las uniones del octaedro se produce en los átomos de oxígeno de las esquinas superior e inferior.

También se han reportado la síntesis de otros tres polimorfos del titanio; $\text{TiO}_2(\text{B})$,

TiO₂(II) y el TiO₂(H), la primera de estas formas de titanio poseen una estructura cristalina monocónica, mientras que la estructura de la segunda es PbO₂ [12] y la tercera estructura es la Holandita ($[\text{Ba}(\text{Mn}^{4+}\text{Mn}^{2+})_8\text{O}_{16}]$)[34].

En la tabla 1.1 se presentan los parámetros estructurales de los tres polimorfos principales del TiO₂ anteriormente descritos:

Tabla 1.1: Propiedades y parámetros estructurales de los tres principales polimorfos del TiO₂. Los datos fueron consultados del libro [52]

Polimorfo	Rutilo	Anatasa	Brookita
Estructura Cristalina	Tetragonal	Tetragonal	Ortorrónica
Grupo Espacial	$P4_2/mnm$	$I4_1/amd$	$Pbca$
Parámetros de Red (nm)	a=b= 0.459 c=0.296	a=b=0.379 c=0.951	a=0.918 b=0.545 c=0.515
Volumen de celda unitaria (Å)	62.07	136.25	257.38
Densidad (gr/cm³)	4.13	3.79	3.99
Índice de refracción	2.72	2.52	2.63

1.1.3. Óxido de vanadio (IV) y sus generalidades

Desde que en 1959 se publicara el trabajo experimental de F. J. Morin donde éste reporta sus investigaciones sobre las propiedades termo conductoras de varios óxidos de metales de transición, [40] se han desprendido diversas investigaciones para comprender la naturaleza de la transición que exhiben algunos óxidos metálicos esto para llegar a entender estas propiedades y utilizarlas en diversas aplicaciones. La transición que reportó Morin la denominó “Transición metal-aislante” también llamada MIT (Insulator-Metal Transitions, por sus siglas en inglés), debido a los cambios en las propiedades conductoras de los materiales, sin embargo, poco tiempo después tuvo que renombrarse como “Transición metal-semiconductor” también conocido como MTS (Metal to-semiconductor Transition, por sus siglas en inglés). Esto debido a que las propiedades ópticas mostraron un comportamiento discontinuo con grandes

disminuciones en la transmitancia y aumentos en la reflectancia al pasar por la temperatura de transición [6].

El óxido metálico de transición con mayor potencial en aplicaciones tecnológicas investigado por Morin es el óxido de vanadio (IV) o dióxido de vanadio el cual es un compuesto inorgánico con formula VO_2 , posee un color azul oscuro, es un sólido anfótero³. Lo que le da su importancia a este material es que tiene una temperatura de transición metal-semiconductor (MTS) de $68\text{ }^\circ\text{C}$, el más cercano a la temperatura ambiente y si se le compara con cualquier otro óxido metal de transición (*véase* la tabla 1.2)) lo hace viable para una diversidad de aplicaciones.

Tabla 1.2: Diferentes compuestos del vanadio con su temperatura MTS correspondiente

Compuesto	Temperatura MTS
VO	-147 °C
V ₂ O ₃	-123 °C
VO ₂	68 °C
V ₂ O ₅	257 °C

MTS: temperatura de transición metal-semiconductor

La transición metal-semiconductor que sufre el óxido de vanadio (IV) tiene su explicación en que hay una conmutación reversible entre dos fases diferentes de estructura cristalina. El VO_2 presenta más de diez polimorfos de los cuales los siguientes son los más reportados: El $\text{VO}_2(\text{M1})(\text{P}2_1/c)$ con estructura monoclinica [3], el $\text{VO}_2(\text{R})(\text{P}4_2/\text{mm})$ con estructura tetragonal [3], el $\text{VO}_2(\text{M2})(\text{C}2/\text{m})$ con estructura monoclinica [43], el $\text{VO}_2(\text{A})(\text{P}4_2/\text{nmc})$ con estructura tetragonal [21], el $\text{VO}_2[\text{P}^*(2)]$, $\text{VO}_2(\text{C})$ con estructura triclinica, el $\text{VO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{P}222)$ con estructura ortorrómbica [25], el $\text{VO}_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}(\text{I}4/\text{mmm})$ con estructura tetragonal [16], el $\text{V}_2\text{O}_4(\text{P}21/\text{C})$, el $\text{V}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ con estructura monoclinica [65] sin embargo, solo las fases de VO_2 de tipo rutilo presentan este fenómeno.

³**Anfótero:** Que posee la capacidad de comportarse como ácido o como base según el medio en el que este inmerso.

1.1.4. La estructura cristalina del óxido de vanadio (IV)

La estructura monoclinica del VO_2 se describe comúnmente como un apareamiento $\text{V}^{4+}-\text{V}^{4+}$ con distancias $\text{V}^{4+}-\text{V}^{4+}$ alternas cortas (0.260 nm) y más largas (0.319 nm) a lo largo del eje monoclinico. Por su parte la estructura tetragonal posee átomos de vanadio equidistantes (0.285 nm) en cadenas de borde compartiendo octaedros $[\text{VO}_6]$ [47].

Tabla 1.3: Parámetros estructurales de los tres principales polimorfos del VO_2

Polimorfo	$\text{VO}_2(\text{M1})$	$\text{VO}_2(\text{M2})$	$\text{VO}_2(\text{R})$
Estructura Cristalina	Monoclinica	Monoclinica	Tetragonal
Grupo Espacial	$\text{P2}_1/\text{c}$	$\text{C2}/\text{m}$	$\text{P4}_2/\text{mmm}$
Parámetros de Red (nm) y ($^\circ$)	a=0.543 b=0.450 c=0.544 $\beta=122.01$	a=0.914 b=0.834 c=565 $\beta=93.64$	a=b=0.452 c=0.304 $\beta=90$
Densidad (g/cm³)	4.571	4.571	4.653

En el momento en el que el VO_2 pasa la transición metal-semiconductor (MST) la estructura exhibe un cambio lo que se traduce que la posición de sus átomos es modificada de hecho la literatura nos dice que esto sucede ya que los átomos de vanadio sufren un desplazamiento de alrededor de 0.043 nm este cambio es suficiente para romper los pares $\text{V}^{4+}-\text{V}^{4+}$ y que el VO_2 pase de una estructura tetragonal a una monoclinica.

Como consecuencia de este desplazamiento las propiedades físicas y ópticas se modifican. El material por debajo de la temperatura de transición es semiconductor, transparente a la radiación visible e infrarroja mientras que por encima de esa temperatura el material es metálico que, aunque sigue siendo transparente en el espectro visible, ahora es reflectante en la región infrarroja. Esto es útil y es la razón del interés para seguir investigando al VO_2 como material potencial para aplicaciones de distintas áreas, como en la informática en dispositivos de almacenamiento de datos, interruptores ópticos, en la milicia como moduladores infrarrojos para sistemas de guía de misiles y no hay duda de que la aplicación más inmediata y beneficiosa es

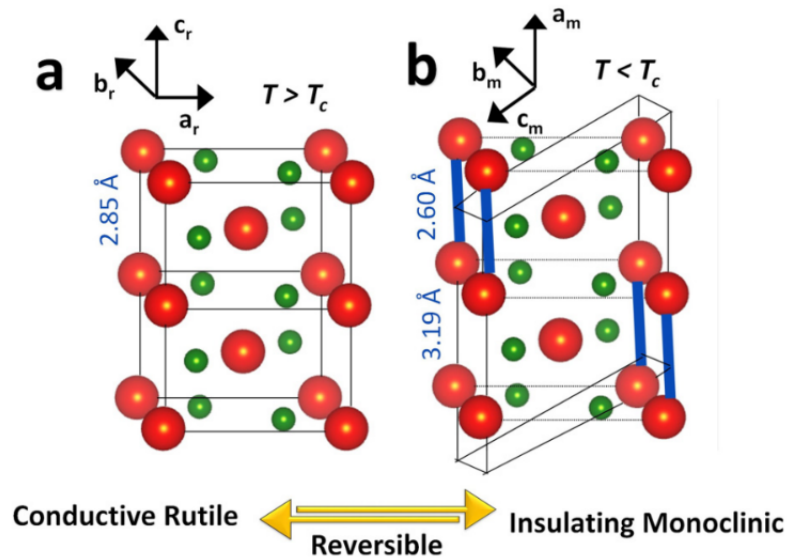


Figura 1.2: Estructuras cristalinas del VO_2 . Imagen tomada del artículo de: Devthade and Lee, 2020

como recubrimiento de ventana inteligente en el área de control solar adaptativo.

1.2. Estado del arte: Rocio pirolítico (spray-pirolisis)

La técnica llamada rocio pirolítico o spray-pirolisis es usada para depositar películas delgadas, recubrimientos o en tecnologías de superficies siendo los productos finales usados en diversos sectores como por ejemplo en el electrónico: para componentes de dispositivos electrónicos, en el energético en celdas solares y sensores, en el industrial su objetivo es ampliar la vida útil de herramientas u objetos que estén expuestos a fenómenos físicos, químicos y biológicos que reduzcan su vida útil por desgaste, corrosión, etc.

Las propiedades de dichas películas dependen de las condiciones de preparación como la pulverización y la temperatura del sustrato esto determina fuertemente la calidad, rugosidad, agrietamiento, cristalinidad de la película delgada.

El rocio pirolítico al igual que el Sol-Gel son técnicas químicas de depósito que emplean soluciones precursoras. A diferencia de muchas otras técnicas de depósito

de películas delgadas el rocío pirolítico representa un método muy simple y relativamente rentable, especialmente en lo que respecta al costo del equipo (*véase* figura 1.3).

El equipo típico de roció pirolítico es el siguiente:

- Atomizador
- Solución precursora
- Calentador de sustrato
- Controlador de temperatura

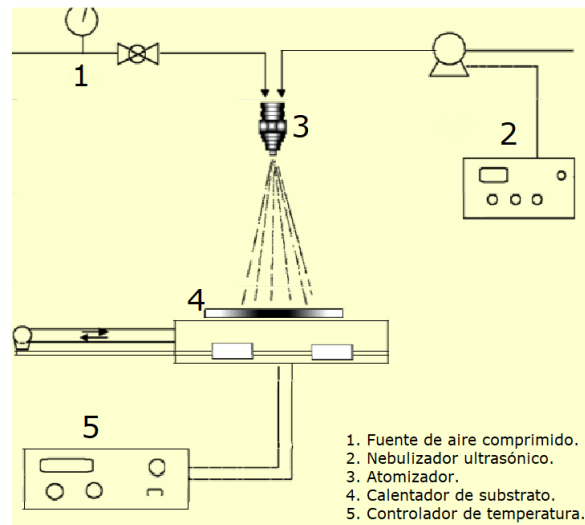


Figura 1.3: Sistema típico para el depósito de materiales de baja dimensionalidad por roció pirolítico (spray-pyrolysis).

Existen ciertas variantes de la técnica de roció pirolítico; Las más representativas son dos y su nombre depende del tipo de atomizador empleado.

- **Rocio pirolítico neumático (RPP):** La atomización del material precursor en su estado líquido es a través de un atomizador con chorro de aire el cual rompe la solución en un abanico de gotas (aerosol o nube) para su posterior depósito en la superficie del sustrato.
- **Rocio pirolítico ultrasónico (RPU):** La atomización del material precursor en su estado líquido se da a través de un nebulizador ultrasónico. El nebulizador convierte la sustancia precursora en gotas tanto micrométricas como nanométricas lo cual hace más fácil el transporte y su depósito, por lo que es necesario un gas portador.

Las técnicas RPP y RPU permiten producir partículas de tamaño nanométrico, no aglomeradas y de alta pureza con una composición química homogénea.

Además, el depósito de película delgada mediante rocío pirolítico implica rociar una solución precursora sobre un sustrato calentado. Las gotas impactan en la superficie del sustrato, se esparcen en una estructura en forma de disco y sufren una descomposición térmica. La forma y el tamaño del nuevo disco dependen del impulso y el volumen de la gota, así como de la temperatura del sustrato. En consecuencia, la película se compone de discos superpuestos de solución precursora que se convierten en película delgada.

1.2.1. Modelos para el depósito de películas delgadas por rocío pirolítico

Hay demasiados procesos que se producen de forma secuencial o simultánea durante la formación de la película mediante el rocío pirolítico una aproximación para modelarlos de forma sencilla es dividir el proceso de depósito en tres principales pasos:

1. Atomización de la solución precursora.
2. Transporte del aerosol resultante.
3. Descomposición del precursor sobre el sustrato.

Atomización de la solución precursora

Dependiendo de los parámetros de la pulverización (rompimiento de la solución precursora en gotas), se pueden obtener varios modos de pulverización, lo que resulta en distribuciones de tamaño de gota muy diferentes. Cloupeau and Prunet-Foch. Propusieron una clasificación de estos modos. Los modos de chorro de cono (Cone-jet) y chorro múltiple (multi-jets) son los modos más importantes en el depósito por rocío pirolítico [11].

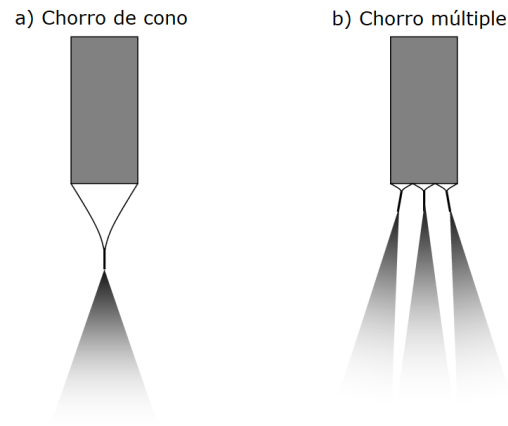


Figura 1.4: Modos de pulverización de la solución precursora. a) chorro de cono y b) chorro múltiple (al aplicar un campo eléctrico.)

Transporte del aerosol resultante

En un aerosol, la gota se transporta y finalmente se evapora. Sears and Gee. investigaron las fuerzas que determinan tanto la trayectoria de las gotas como la evaporación y se propuso un modelo de crecimiento de la película [53]. Tuvieron en cuenta las fuerzas gravitacionales, eléctricas, termoforéticas y de Stokes.

La fuerza termoforética empuja las gotas lejos de la superficie caliente (el calentador de sustrato), porque las moléculas de gas de lado más caliente de la gota rebotan con mayor energía cinética que las del lado más frío. Las fuerzas termoforéticas mantienen a la mayoría de las gotas alejadas de la superficie en procesos de rociado no electrostático como en el caso del modo chorro múltiple (véase figura 1.4-b).

Sears and Gee. concluyeron que la película crece a partir del vapor de las gotas que pasan muy cerca del sustrato caliente en una forma de depósito de vapor químico (CVD). Las gotas de aerosol experimentan la evaporación del solvente durante el transporte hacia el sustrato. Esto conduce a una reducción del tamaño de la gota y al desarrollo de un aumento en la concentración dentro de la gota. El precursor se precipita en la superficie, cuando la concentración superficial excede el límite de la solubilidad. La precipitación ocurre debido a la rápida evaporación del solvente y a

la lenta difusión del soluto. Esto da como resultado la formación de islas que con la caída de más gotas se interconectarán con islas vecinas hasta formar una estructura sólida que cubra la superficie del sustrato comúnmente llamada película delgada (véase figura 1.5).

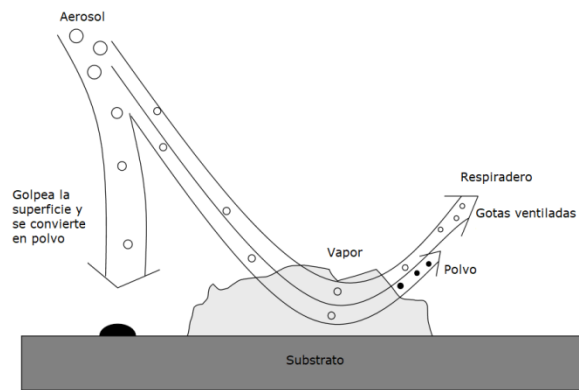


Figura 1.5: Esquema del transporte del aerosol por Sears and Gee.

Descomposición del precursor sobre el sustrato

Muchos son los procesos que ocurren simultáneamente cuando una gota golpea la superficie del sustrato: evaporación dispersión de la gota y descomposición de la solución precursora. Viguie and Spitz propusieron los siguientes procesos (véase tabla 1.4) que ocurren en función del aumento de la temperatura del sustrato [62].

Tabla 1.4: Etapas de descomposición de la solución precursora y formación de película delgada.

Proceso	Descripción
A	En caso en el que la temperatura es más baja la gota salpica el sustrato y se descompone.
B	A temperatura más alta, el solvente se evapora completamente durante el vuelo de la gota, y el precipitado seco golpea el sustrato, donde se produce la descomposición.
C	Incluso a temperaturas más altas, el disolvente también se evapora antes de que la gota llegue al sustrato. En este caso se obtuvieron películas adherentes por CVD (Chemical Vapor Deposition, por sus siglas en inglés) a bajas temperaturas.
D	Luego el precipitado sólido se derrite y se vaporiza sin descomposición y el vapor se difunde al sustrato para someterse a un proceso de CVD. A las temperaturas más altas el precursor se vaporiza antes de llegar al sustrato y en consecuencia las partículas sólidas se forman después de la reacción química en fase vapor.

Se especuló que los casos A y B conducen a películas ásperas o no adherentes.

1.3. Sonoquímica

Dentro de lo que se conoce como la química verde que es un conjunto de metodologías que responden a una necesidad de minimizar los productos y/o sustancias peligrosas durante los procesos químicos, se encuentra la sonoquímica la cual es el uso de radiación ultrasónica en la química y una alternativa a los métodos tradicionales de síntesis de materiales de baja dimensionalidad como las nanopartículas, mejorando los tiempos de reacción y el rendimiento de los productos en condiciones más suaves [46].

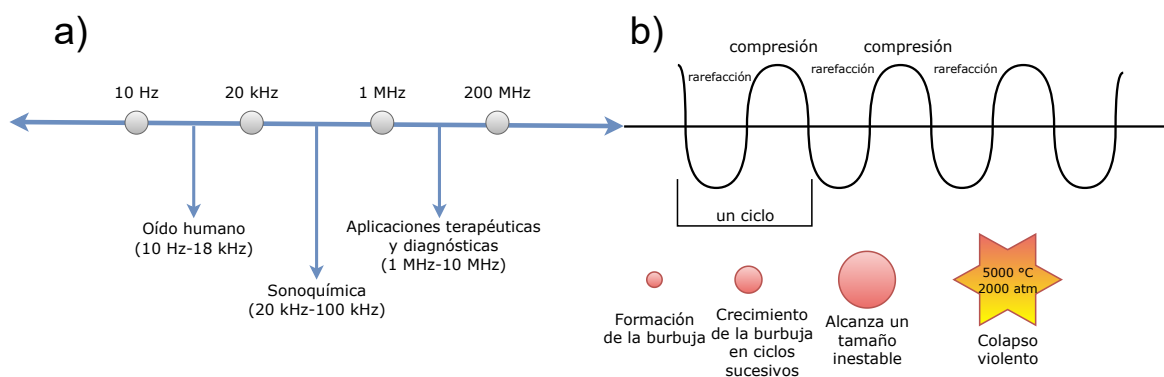


Figura 1.6: a) Rangos de frecuencia del sonido, b) Desarrollo e implosión de una burbuja formada por la propagación de una onda acústica en un medio líquido, Esquema hecho por el autor de esta tesis, Luis René Orozco González.

El ultrasonido como fuente de energía tiene efectos químicos notables sobre la materia. Con frecuencias por arriba de los 20 kHz ($1 \text{ Hz} = 1 \text{ Hercio} = 1 \text{ ciclo/s}$), más allá del rango audible por el ser humano (10 Hz-18 kHz), se puede usar para la síntesis de nanomateriales (véase figura 1.6-a)). Los efectos son debidos a la cavitación acústica, un proceso físico de creación, crecimiento e implosión de burbujas (de vapor y/o gas) en un medio líquido (soluciones precursoras) perturbado por ondas de ultrasonido. Se cree que los cambios químicos producidos son provocados por el colapso cavitacional ya que este crea condiciones drásticas dentro del medio en un tiempo corto: con temperaturas y presiones alrededor de 5000 °C y 2000 atm dentro de la cavidad instantes antes de la implosión (véase figura 1.6-b)).

Capítulo 2

Técnicas de caracterización

En este capítulo se describirá los diferentes equipos utilizados así como sus condiciones de operación para llevar a cabo las caracterizaciones de las películas de depósito simple FTiO_2 y películas codepositadas FTV ambas a dos rutas.

2.1. Microscopía electrónica de barrido con espectroscopía de dispersión de energía de rayos x

Para analizar la morfología y topología superficial de las películas de óxidos mixtos sintetizadas se empleó un microscopio electrónico de barrido SEM, JEOL JSM 7800F (véase la figura 2.1). Las muestras fueron montadas en un porta muestras metálicas y sujetadas con cinta de carbón conductor para evitar efectos de carga en las muestras.

En las sesiones con el microscopio se generaron series de imágenes y mapeo elemental químico superficial con los siguientes parámetros de operación: Se trabajó con 15 nA de sonda de corriente (Probe Current, *en idioma inglés*) siendo esta la cantidad de corriente que se irradia sobre la muestra, el control de este parámetro se realizó variando la excitación de la lente condensadora (CL, Condenser lens, *en idioma inglés*) y en conjunto con el voltaje de aceleración y la distancia de trabajo determinaron el diámetro de la sonda de electrones que sale de la lente objetivo (OL, objective lens,

en idioma inglés).



Figura 2.1: Imagen del microscopio electrónico de Barrido SEM JEOL JSM 7800F.

El voltaje de aceleración que se uso fue de 15 kV esto determino la energía y longitud de onda de los electrones conforme se van moviendo hacia abajo en la columna del SEM, también tiene influencia en la calidad de la imagen. Generalmente se pueden obtener imágenes de estructuras más finas con voltajes de aceleración más bajos. A voltajes de aceleración más altos, el área de penetración es más grande, lo que generan señales desde el interior de la muestra y estas reducen el contraste de la imagen.

La distancia de trabajo (WD, working distance, *en idioma inglés*) fue de 10-13 mm está es la distancia desde la parte inferior del lente objetivo hasta la superficie de la muestra.

2.2. Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución HRTEM

Se utilizó un microscopio electrónico de transmisión TEM JEOL CX100, para preparar la muestra se uso una solución de ácido fluorhídrico, HF, al 1%, el cual se

disuelve al vidrio y facilita el desprendimiento de la película quedando en suspensión.

Las rejillas que se utilizan en esta técnica para la recolección y caracterización de la muestra presentan una mascarilla conductora de colodión y carbón, preparada en el laboratorio de microscopía central del IF UNAM para recolectar de manera más sencilla la película desprendida.



Figura 2.2: Imagen del microscopio Electrónico de Transmisión TEM JEOL 100CX.

2.3. Difracción de rayos X

Las fases estructurales tanto de las películas de depósito simple como de codepósito, fueron determinadas a partir de los resultados de difracción de rayos X, con un equipo Bruker AXSD8 advance usando radiación $\text{CuK}\alpha = 1.54060 \text{ nm}$.



Figura 2.3: Imagen del difractómetro de Rayos-X (XRD), Bruker AXS D8 Advance.

2.4. Espectroscopía Raman

Para llevar a cabo el análisis Raman tanto de las películas delgadas de depósito simple como las de codepósito en este estudio, se empleó un microscopio Raman DXR Thermo Scientific diseñado específicamente para esta finalidad. Este equipo, que combina un microscopio confocal de alta resolución con un espectrómetro Raman, permite obtener información detallada sobre las propiedades vibracionales de las muestras en estudio.

La configuración experimental se ajustó meticulosamente para garantizar resultados precisos. El sistema se operó a una longitud de onda de excitación de 532 nm, en un rango de 40-3500 cm^{-1} la adquisición de datos se realizó a temperatura ambiente.



Figura 2.4: Imagen del microscopio Raman DXR con un laser de 532 nm.

2.5. Espectroscopía UV-Vis

El espectrofotómetro utilizado para esta tesis fue el Shimadzu UV-2700, el cual se muestra en la figura 2.5-c), este equipo posee dos fuentes de radiación; una lámpara de deuterio utilizada para el rango de longitudes de onda ultravioleta (UV) en el rango entre 185 y 900 nm. La segunda lámpara es de halógeno emite luz a través del rango de longitudes de onda visible y onda corta del infrarrojo cercano comprendido entre 220 y 1400 nm.

Para obtener la energía de brecha prohibida se midió la reflectancia difusa por medio de una esfera de integración (véase, 2.5 (a-b)) acoplada al espectrofotómetro y como referencia se empleó sulfato de bario, BaSO_4 .

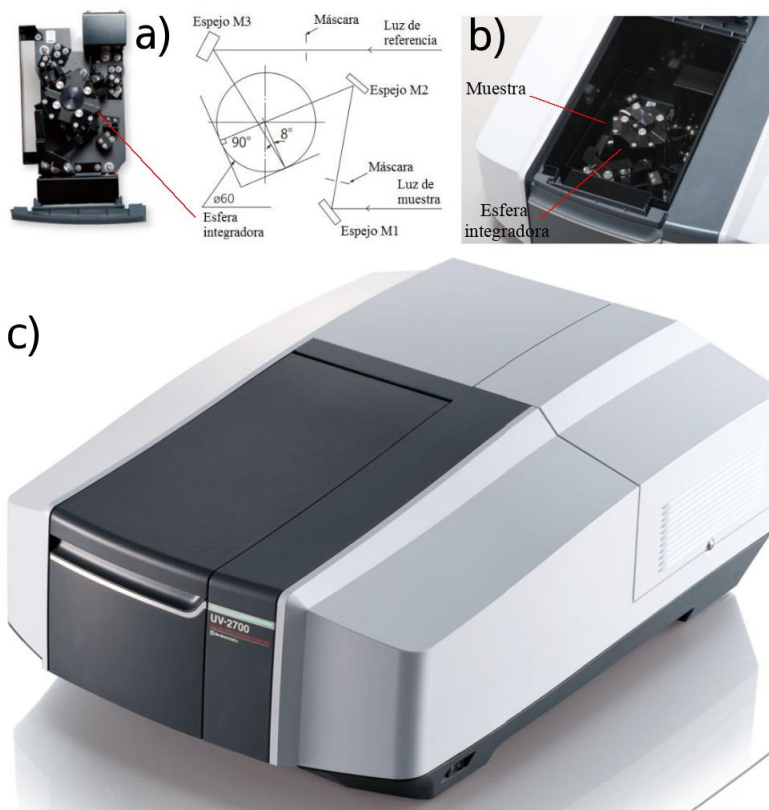


Figura 2.5: Imagen del espectrofotómetro shimadzu UV-2700 con doble haz y esfera integradora.

2.6. Medición de la resistividad eléctrica

Determinar el valor de la resistividad¹ de un material es algo común en la investigación y manufactura de semiconductores, para esto existen varios métodos pero en esta tesis se utilizó la técnica de cuatro puntas.

El método consiste en una sonda de cuatro puntas, véase figura 2.6-b), que se le

¹Siendo la **resistividad** una propiedad intrínseca de un material conductor y se refiere a su capacidad para oponerse al flujo de corriente eléctrica en función de su longitud, área transversal y temperatura. Su unidad de medida es el *ohmiopormetro* ($\Omega \cdot m$) aunque para materiales con geometría plana o laminar se utiliza el "*Ohm/cuadro*" (Ω/\square).

hace pasar una corriente a través de las dos puntas exteriores y midiendo el voltaje a través de la puntas interiores permite saber la resistividad de material analizado.

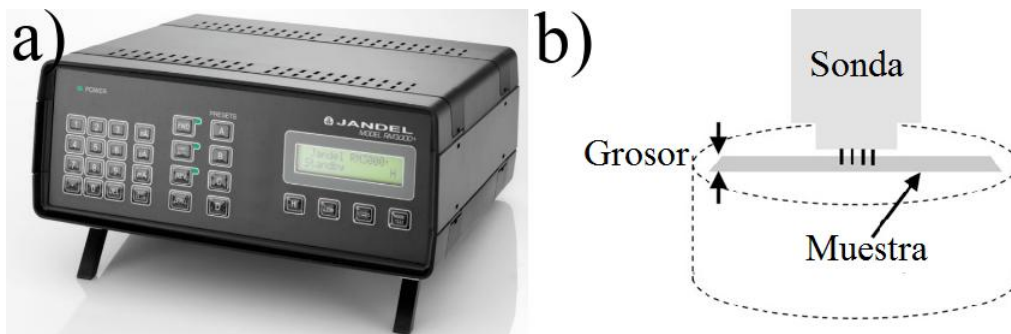


Figura 2.6: a) Equipo JANDEL RM300 para medir resistividad, b) Diagrama de una sonda de 4 puntas. Las puntas externas aplican la corriente y las internas miden el voltaje.

Para esta técnica se utilizó el equipo JANDEL RM300 (véase, figura 2.6-a)), que da lectura de la resistividad en un rango de 10^{-3} - $10^6 \Omega cm$. El rango de corriente es de $1mA$ - $100mA$, la separación entre las puntas es de $1mm$ y el espesor de la película no debe de exceder los $650 \mu m$. Además de que debe de cumplir que $d > s > t$; donde d es longitud de la muestra, s es la operación de las puntas y t el espesor, para tener un valor correcto de resistividad.

Capítulo 3

Metodología

En este capítulo, se proporciona una descripción del camino experimental que se siguió para poder preparar las soluciones precursoras que se utilizaron para crecer las películas delgadas para este trabajo de tesis.

Empezaremos con la preparación de la solución de óxido de estaño dopado con fluor o también conocido como FTO y su depósito por el método de rocío pirolítico ultrasonico sobre sustratos de vidrio para obtener así sustratos conductores transparentes esto con el objetivo de inducir cambios notables en las propiedades de los óxidos mixtos que se depositen sobre dichos sustratos.

También abordaremos la preparación de las soluciones de óxido de titanio IV, a dos rutas y de la solución de óxido de vanadio IV, para posteriormente describir el modo en el que se llevo a cabo el depósito de dichas soluciones por el método de rocío pirolítico neumático y el crecimiento de las películas delgadas de TiO_2 sobre los sustratos de FTO y las películas codepositadas (o de óxidos mixtos) de TiO_2 mezclado con VO_2 sobre los sustratos de FTO.

3.1. Preparación y deposito de la solución FTO

La solución de FTO se produjo mediante una mezcla de Cloruro estánico, SnCl_4 , en específico se utilizó 28.05 gr del compuesto y se disolvió en 150 mL de etanol. Durante ocho minutos dicha mezcla permaneció en agitación y calentamiento a una temperatura constante de 50 °C esto es importante ya que la temperatura de ebullición del etanol es muy próxima (siendo está aproximadamente 78.37 °C). Pasados los ocho minutos se le agrega 1.48 gr de fluoruro de amonio, NH_4F , este disuelto en 58 mL de etanol estando en constante agitación y a los mismos 50 °C mencionados anteriormente. Después se le agrega 6 mL de ácido clorhídrico, HCl , la solución resultante se deja en agitación y calentamiento durante 40 minutos tiempo en el cual su color cambia de un tenue amarillo opaco a uno transparente.

El proceso de depósito de la solución de FTO se llevó a cabo dentro de una cámara hermética con una bomba de extracción de gases. El rociado se realizó usando una boquilla atomizadora conectada a un nebulizador en el cual se ingresó una mezcla de 20 mL de solución de FTO y 10 mL de agua des-ionizada, dicha mezcla fue dividida en múltiples gotas que en conjunto formaron un humo muy fino. Dicho humo es el resultado del funcionamiento del nebulizador ya que este posee un motor interno el cual en combinación con un suministro forzado de oxígeno produce succión y compresión de una membrana que oscila a altas frecuencias lo cual hace que la mezcla de FTO y agua experimente agitación desprendiendo gotas de diferentes diámetros.

Las múltiples gotas (humo) fueron arrastradas desde el nebulizador por el flujo de oxígeno (también llamado flujo de arrastre) a través de una manguera hasta la boquilla atomizadora en la cual el humo es redireccionado por un flujo diferente de oxígeno (al cual se le conoce en la literatura como flujo direccional) para que el humo incida sobre los sustratos los cuales se calentaron a través de un disco de aluminio (placa calefactora), regulando así la temperatura por medio de una termocupla acoplada a un controlador manteniendo a los sustratos a una temperatura constante de 500 °C.

En el instante que las gotas alcanzan la superficie caliente de los substratos la capa superficial que envuelve a la solución de FTO se descompone y el material es depositado formando pequeñas islas sobre la superficie de los substratos islas que irán creciendo y conectándose con otras cercanas a ellas hasta formar una capa delgada conductora.

La conductividad de las películas preparadas por este método y ruta se le atribuye a la presencia de iones de estaño multivalentes (vacancias de oxígeno) y/o a iones de cloro [1].

3.2. Preparación de las soluciones precursoras de óxido de titanio y óxido de vanadio

El número de soluciones que se prepararon en total fueron tres; dos de ellas siendo soluciones precursoras de óxido de titanio (IV), TiO_2 , y la solución restante es de óxido de vanadio (IV), VO_2 .

Las soluciones precursoras de TiO_2 difieren en su ruta de preparación por lo que a partir de aquí distinguiremos una de otra con las letras *A* y *B*. Llamaremos a la solución precursora $\text{TiO}_2(\text{A})$ a la solución preparada a partir del iso-próximo de titanio IV. Por su parte a la solución precursora preparada a partir de Cloruro de titanio la llamaremos $\text{TiO}_2(\text{B})$.

Dejando claro lo anterior es importante el mencionar que se ha elido usar dos soluciones de TiO_2 para hacer una comparación entre las películas crecidas entre las dos soluciones teniendo como criterio la existencia de la fase anatasa, A- TiO_2 , ya que esta presenta mejores propiedades para la fotodegradación que se puede utilizar para temas de remediación ambiental.

Los reactivos utilizados para efectos de este trabajo se encuentran disponibles comercialmente (Sigma Aldrich Co.), estos fueron utilizados sin purificación previa. Por otro lado, los disolventes utilizados durante el desarrollo de la investigación son de grado técnico.

3.2.1. Preparación del precursor de óxido de titanio ruta A

Se vertieron en un vaso de precipitados 24.8 mL del iso-próximo de titanio IV al 97. En otro vaso de precipitado se colocaron 104.2 mL de etanol y se adicionaron 24.8 mL del alcóxido de titanio se mantuvo esa mezcla en agitación, con ayuda de un embudo de separación se agregó gota a gota una mezcla de 21.4 mL de agua y 1.7 mL de ácido acético se observó una leve gelificación seguido de un cambio de color incoloro a un blanco lechoso.

A continuación, se presenta la tabla 3.1 donde se muestra los datos y cálculos durante la ruta A para la preparación de la solución de TiO_2 .

Tabla 3.1: Datos y cálculos para la preparación de la solución de TiO_2 (A).

Compuesto	Peso atómico (gr/mol)	Masa (gr)	Fracción masa	Volumen (mL)	Densidad (gr/mL)	Moles	Fracción molar
H_2O	18	21.4	0.17	21.4	1.0	1.19	0.39
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	46.07	82.2	0.64	104.2	0.789	1.78	0.58
$[\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4]$	284.3	23.8	0.19	24.8	0.960	0.08	0.02
Total		127.4 gr		150.4 mL		3.05 moles	

3.2.2. Preparación del precursor de óxido de vanadio

En un vaso de precipitado se mezclan 2.01 gr de pentóxido de vanadio, V_2O_5 , previamente disuelto en 104.2 mL de etanol, con 28.9 mL peróxido de hidrógeno (10 % H_2O_2), debido a la naturaleza de la reacción, exotérmica, se debe agregar gota a gota para evitar la proyección de la mezcla.

Durante la reacción, el V_2O_5 se descompone parcialmente y se libera oxígeno gaseoso. Se forma una solución naranja clara después de aproximadamente 5 minutos.

El oxígeno sigue evolucionando lentamente de la solución que se torna de color rojo intenso después de aproximadamente 30 minutos. Luego el burbujeo de oxígeno se detiene progresivamente, el color se vuelve naranja-amarillo asignado a un anión di-peroxido y un color rojo amarillo asociado a la formación del catión oxoperoxo. La tabla 3.2 muestra los datos y los cálculos durante la preparación del VO₂.

Tabla 3.2: : Datos y cálculos para la síntesis de la solución de VO₂.

Compuesto	Peso atómico (gr/mol)	Masa (gr)	Fracción masa	Volumen (mL)	Densidad (gr/mL)	Moles	Fracción molar
H ₂ O ₂	34.0147	41.9	0.33	28.9	1.45	1.23	0.407
C ₂ H ₅ OH	46.07	82.2	0.65	104.2	0.789	1.78	0.589
V ₂ O ₅	181.9	2.01	0.02	0.60	3.36	0.011	0.003
Total		126.11 gr		133.7 mL		3.021 moles	

3.2.3. Preparación del precursor de óxido de titanio ruta B

Se mezclaron 0.5 gr de cloruro de titanio con 40 mL de etanol, en un vaso de precipitado con agitación vigorosa, la solución tomó un color morado. Posteriormente se le agregan 10 mL de peróxido de hidrógeno gota a gota para evitar que la mezcla se proyecte debido a que la reacción es exotérmica, por último, se le agregaron unas gotas de acetona para lograr la gelificación de la solución. A continuación, se presentan en la tabla 3.3 los datos y los cálculos durante la ruta B para la preparación del TiO₂.

Tabla 3.3: : Datos y cálculos para la preparación de la solución de TiO₂(B).

Compuesto	Peso atómico (gr/mol)	Masa (gr)	Fracción masa	Volumen (mL)	Densidad (gr/mL)	Moles	Fracción molar
H ₂ O ₂	34.0147	14.5	0.32	10	1.45	0.43	0.39
C ₂ H ₅ OH	46.07	31.56	0.67	40	0.789	0.68	0.61
TiCl	189.679	0.5	0.02	0.28	1.726	0.002	0.001
Total		46.56 gr		50.28 mL		1.112 moles	

3.3. Tratamiento ultrasónico

Las dispersiones de óxidos de titanio y de vanadio (TiO₂ y VO₂, respectivamente) fueron sometidas a tratamientos físicos de ciclos ultrasónicos antes de ser depositados

sobre los substratos de FTO. Los detalles del equipo para la realización de los tratamientos ultrasónicos son descritos a continuación.

El reactor sonoquímico es un equipo SONICATOR[®] modelo XL2015, provisto de un cabezal de 12.7 mm de largo y 3.8 cm de diámetro, que opera a una frecuencia de 20kHz sumergido 2 cm en el líquido. La potencia entregada por el equipo es 220 W. Se utilizó un reactor de vidrio con capacidad de 200 mL, con disposiciones de refrigeración adicional para regular la temperatura a 5 ± 1 °C debido a que al momento del tratamiento sonoquímico se genera un gradiente de temperatura debido al fenómeno de la cavitación e implosión de pequeñas burbujas que están a muy alta temperatura y presión.

3.4. Obtención de la mezcla, TiV(A)

Después del tratamiento de ciclos ultrasónicos aplicados a las soluciones, se prepararon 20 mL de una solución a partir de 15 mL de TiO₂ y 5 mL de VO₂ la mezcla la llamamos TiV(A).

Así, los 15 mL del precursor de Titania (Solución preparada de titanio) de la ruta A tiene la siguiente composición (véase la tabla 3.4)

Tabla 3.4: Datos y cálculos para la composición de los 15 ml de TiO₂.

Compuesto	Masa (gr)	Volumen (mL)	Moles
H ₂ O	2.14	2.14	0.12
(1)C ₂ H ₅ OH	8.19	10.39	0.17
[Ti(OPr ^{<i>i</i>}) ₄]	2.37	2.47	0.008
Total	12.7 gr	15.00 mL	0.298 moles
* Donde (1) = La cantidad de etanol utilizada para la obtención de la solución de TiO ₂ (A)			

Mientras que para los 5 mL de óxido de vanadio (IV) tiene la siguiente composición (véase la tabla 3.5).

Tabla 3.5: Datos y cálculos para la composición de los 5 ml de VO₂

Compuesto	Masa (gr)	Volumen (mL)	Moles
H ₂ O ₂	1.566	1.08	0.047
(2)C ₂ H ₅ OH	3.069	3.89	0.066
V ₂ O ₅	0.067	0.02	0.0003
Total	4.702 gr	4.99 mL	0.11 moles

** Donde (2) = La cantidad de etanol utilizada para la obtención de la solución de VO₂

La mezcla TiV(A) de 20 ml, que fue depositada en substratos de FTO por espray-pirólisis posee la siguiente estequiometría (véase tabla 3.6).

Tabla 3.6: Datos y cálculos para la composición de la mezcla TiV(A).

Compuesto	Masa (gr)	Fración masa	Volumen (mL)	Moles	Fración molar
H ₂ O ₂	2.14	0.12	2.14	0.12	0.32
(1+2)C ₂ H ₅ OH	11.26	0.64	14.28	0.24	0.64
[Ti(OPr ^t) ₄]	2.37	0.13	2.47	0.008	0.02
H ₂ O ₂	1.56	0.08	1.08	0.0046	0.012
V ₂ O ₅	0.07	0.004	0.02	0.0003	0.0008
Total	17.4 gr		19.99 mL	0.3729 moles	

3.5. Obtención de la mezcla, TiV(B)

De manera análoga después del tratamiento de ciclos ultrasónicos se mezcló el dióxido de titanio de la ruta B con dióxido de vanadio a esta mezcla la llamamos TiV(B) con una relación 3:1 de 20 mL. Por lo tanto, los 15 mL del precursor de Titanio de la ruta B tiene la siguiente composición (véase la tabla 3.7).

Tabla 3.7: Datos y cálculos para la composición de los 15 ml de TiO₂(B).

Compuesto	Masa (gr)	Volumen (mL)	Moles
(3)H ₂ O ₂	4.321	2.98	0.12
(1)C ₂ H ₅ OH	9.4	11.94	0.20
TiCl	0.14	0.08	0.0007
Total	13.8 gr	15 mL	0.3207

*Donde (1)=La cantidad de etanol para la obtención de la solución de titanio por la ruta B
 *Donde (3)=La cantidad de peróxido de hidrógeno utilizada para la obtención de la solución de titanio por la ruta B.

Si empleamos la tabla 3.5 y la tabla 3.7, la mezcla TiV(B) de 20 mL, que fue

depositada sobre los substratos de FTO por rocío pirolítico neumático posee la siguiente estequiometría (véase la tabla 3.8).

Tabla 3.8: Datos y cálculos para la composición de la mezcla TiV(B).

Compuesto	Masa (gr)	Fracción masa	Volumen (mL)	Moles	Fracción molar
(1+3)H ₂ O ₂	5.89	0.31	4.06	0.17	0.38
(1+2)Etanol C ₂ H ₅ OH	12.48	0.67	15.83	0.27	0.61
TiCl	0.14	0.007	0.08	0.0007	0.001
V ₂ O ₅	0.03	0.001	0.02	0.0001	0.0002
Total	18.54 gr		19.99 mL	0.4408 moles	

3.6. Depósito y crecimiento de las películas delgadas de FTV(A) y FTV(B)

El método de depósito que se empleó para este trabajo de tesis fue el de rocío pirolítico neumático o también conocido como *spray pirolisis* como se menciona en la sección 1.2 de esta tesis este método de depósito químico es relativamente rentable, especialmente en lo respecta al costo del equipo. A continuación se hace un listado de los componentes utilizados para el depósito de las soluciones.



Figura 3.1: Aerógrafo profesional 3501. Imagen tomada de la página web oficial de: GONI®

El equipo que se utilizó fue el siguiente:

- Aerógrafo profesional GONI® modelo 3501 (véase la figura 3.1).

- Compresora marca GONI[®] con salida de 1/8 in a 150 psi.
- Manguera con conectores de 1/8 in.
- Vaso de vidrio de 22 cc o 22 mL.
- Substratos marca PEARL[®] 2.54 × 7.62 cm con grosor de 0.1 mm – 1.2 mm.
- Placa calefactora (Parrilla).
- Control de temperatura.

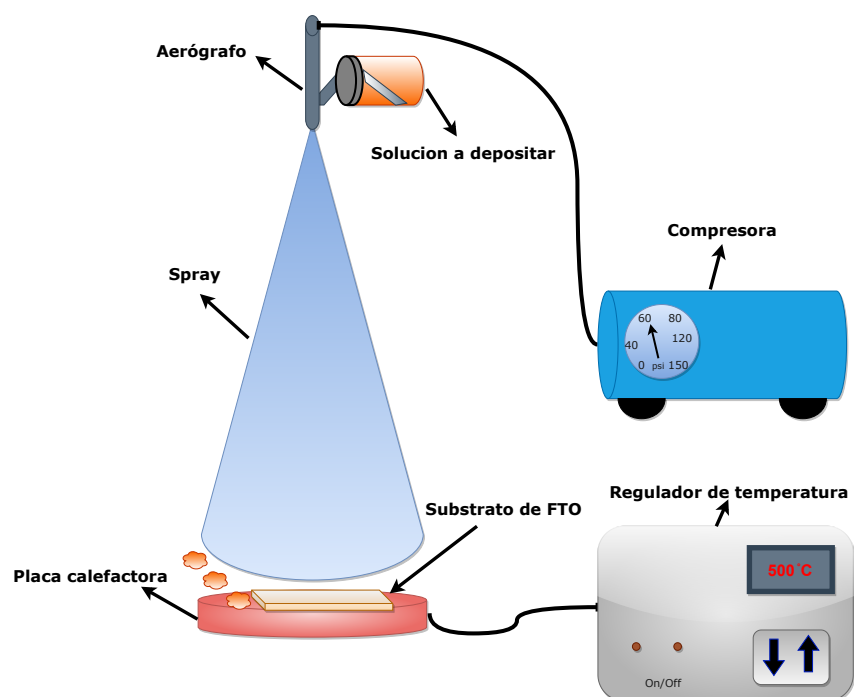


Figura 3.2: Sistema utilizado para el depósito del material. Diagrama hecho por el autor de esta tesis, Luis René Orozco González

Las soluciones se rociaron sobre los sustratos de FTO que fueron descritos en la sección 3.1, estos se calentaron a través de un disco de aluminio (placa calefactora), regulando la temperatura por medio de una termocupla acoplada a un controlador, el aerógrafo se colocó a un ángulo de 90° con respecto a la placa calefactora, la distancia entre esta última y la boquilla del aerógrafo fue de 30 ± 0.5 cm, para el transporte de la solución del material a depositar se utilizó aire comprimido a una

presión $P_G=60$ psi controlada por un regulador de presión de la compresora. Para evitar la pérdida de energía térmica de los sustratos entre atomizaciones, se ideó un rociado de t_R segundos, seguido de un enfriamiento de este mismo por t_C segundos para que se mantuviera lo más constante la temperatura del sustrato (T_S) durante todo el proceso del depósito. El sistema anteriormente descrito se muestra en la figura 3.2.

3.6.1. Depósito de la solución TiV(A)

El codeposito por roció pirolítico de la solución TiV(A) se realizó en sustratos de óxido de estaño dopado con flúor a $T_s= 500$ °C donde los solventes son evaporados al instante y solo son depositados los óxidos mixtos en la superficie del sustrato y se estima que la relación molar de las películas FTV(A) es de 0.72 TiO_2 y 0.28 VO_2 .

3.6.2. Depósito de la solución TiV(B)

El codeposito por roció pirolítico de la solución TiV(B) fue realizado en sustratos de óxido de estaño dopado con flúor previamente sintetizados a $T_s= 500$ °C donde los solventes son instantáneamente evaporados dejando solamente a los óxidos mixtos para que se depositen en la superficie del sustrato y se estima mediante cálculos que la relación molar de las películas delgadas FTV(B) es de 0.87 TiO_2 y 0.13 VO_2 .

Capítulo 4

Resultados y discusión

4.1. Resultados morfológicos y estructurales

4.1.1. Microscopía electrónica de barrido con espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (SEM y EDS)

El análisis por microscopía electrónica de barrido fue empleado para estudiar la morfología de las películas delgadas crecidas. Los resultados de dicha caracterización son un complemento a los resultados de otras técnicas como la Difracción de Rayos X (DRX) en la determinación de la composición química e impurezas presentes en los materiales.

Las Figuras 4.1, 4.2, 4.3 y 4.4(a, a.1, a.2 - d, d.1, d.2) muestran las micrografías SEM con electrones restrodispersados y análisis EDS para las películas FTiO₂(A) y FTiO₂(B) además de las películas delgadas co-depositadas FTV(A) y FTV(B), respectivamente. Los diferentes microporos y las dispersiones de metales que se pueden observar a través de la superficie de las películas delgadas son visibles en las imágenes obtenidas por contraste de composición (COMPO) por número atómico y estas ilustran estructuras altamente porosas y las diferencias de morfología en específico entre la película FTiO₂(A) y su contraparte co-depositada FTV(A).

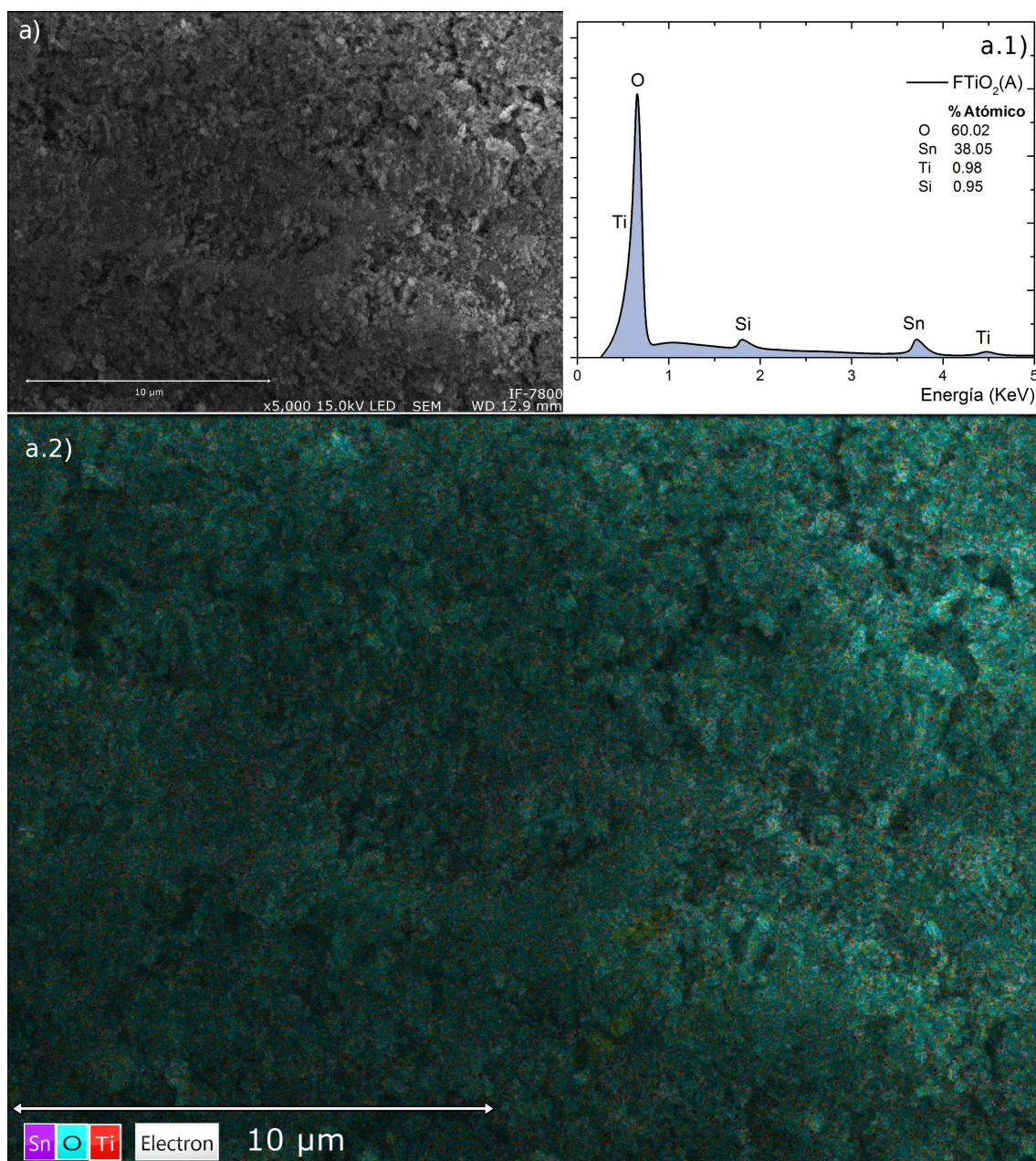


Figura 4.1: a) Micrografía SEM, a.1 Análisis EDS y a.2) Mapeo químico de película delgada de óxido de titanio (IV) por la ruta A sobre sustratos de óxido de estaño dopado con flúor.

En el caso de la película delgada $\text{FTiO}_2(\text{A})$ la contribución del TiO_2 fue homogénea en el fondo del recubrimiento de $\text{SnO}_2 \cdot \text{F}$ (FTO). Por lo que podemos decir que el sustrato de FTO y el TiO_2 interactúan activamente y lo hacen intercambiando electrones.

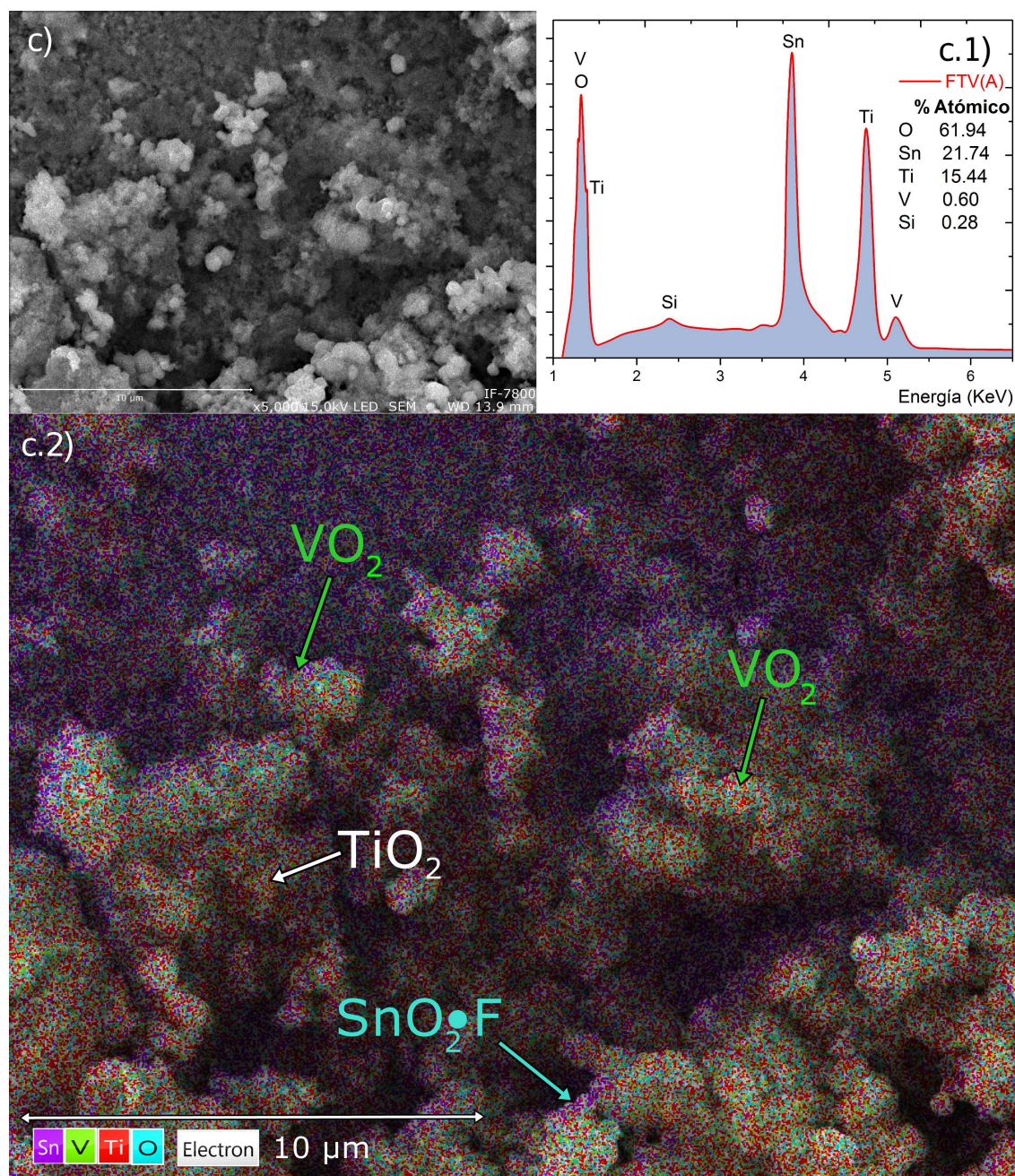


Figura 4.2: c) Micrografía SEM, c.1 Análisis EDS y c.2) Mapeo químico de película delgada codopada de óxidos de titanio (IV) por la ruta A y vanadio (IV) sobre sustratos de óxido de estaño dopado con flúor.

La formación de la película de TiO_2 se inicia a partir de gotas depositadas en el FTO, coalescencia de gotas, formación de islas de TiO_2 , interconectadas y/o segregadas para su posterior formación de la capa de sustrato hacia la superficie de la película [7].

La evolución de la forma de las partículas de TiO_2 de la ruta A en ausencia de aditivos u otros dispositivos, reaccionan vigorosamente con el agua y, por lo tanto, se puede obtener una precipitación amorfa de TiO_2 [28].

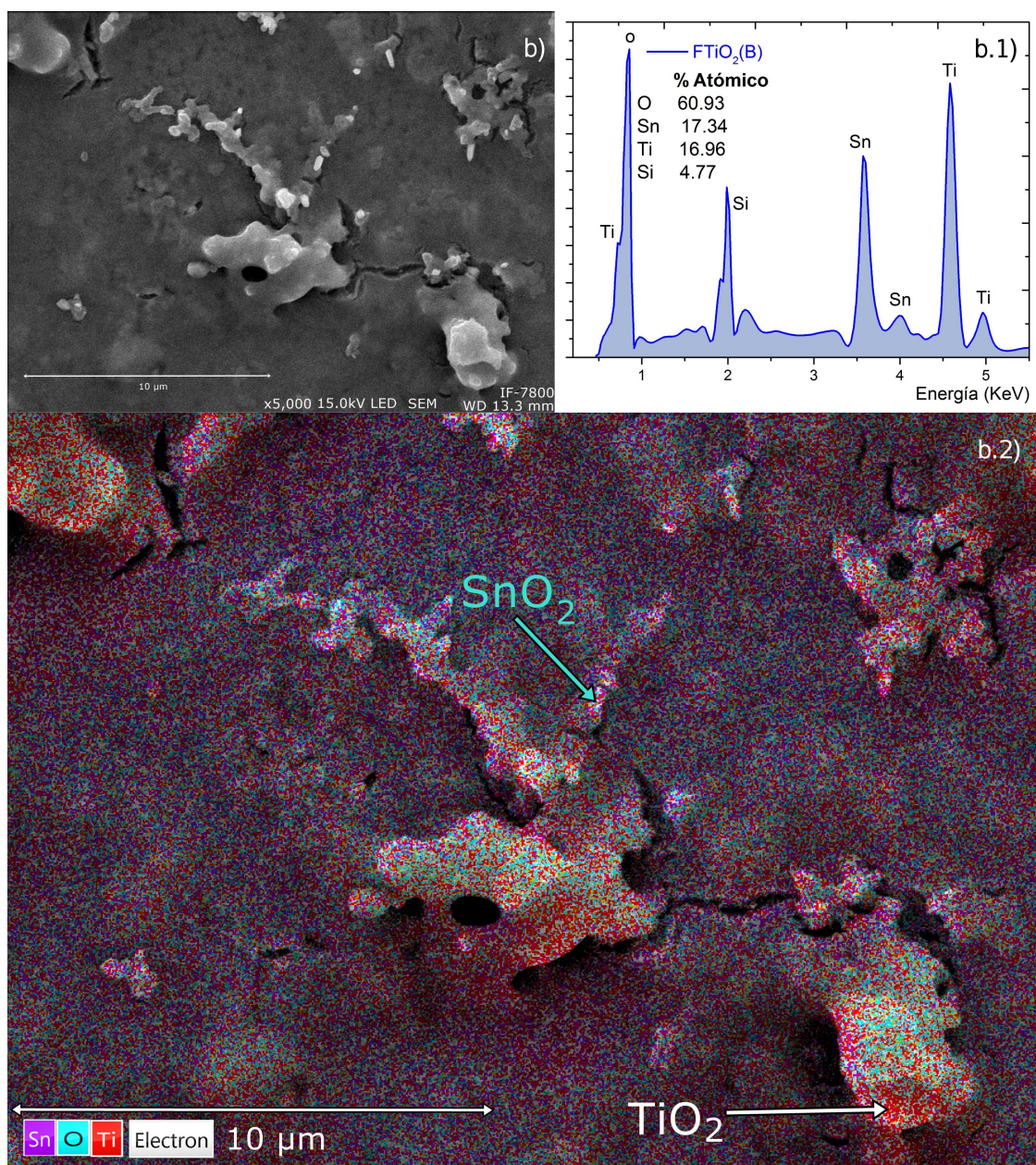


Figura 4.3: b) Micrografía SEM, b.1 Análisis EDS y b.2) Mapeo químico de película delgada de óxido de titanio (IV) por la ruta B sobre substratos de óxido de estaño dopado con flúor.

La inspección visual de la Figura 4.3 y Figura 4.4 ilustra una superficie no homogénea debido a que se hallan estructuras o islas que no llegaron a interconectarse

las cuales son en su mayoría cristales de TiO_2 ; Como se aprecia en el mapeo químico (Figura 4.3-b.2), en contraste con el depósito del FTO que ha sido mayormente homogéneo. Las grietas que presenta la superficie pueden ser debido al recocido post-depósito al que fueron sometidas las películas.

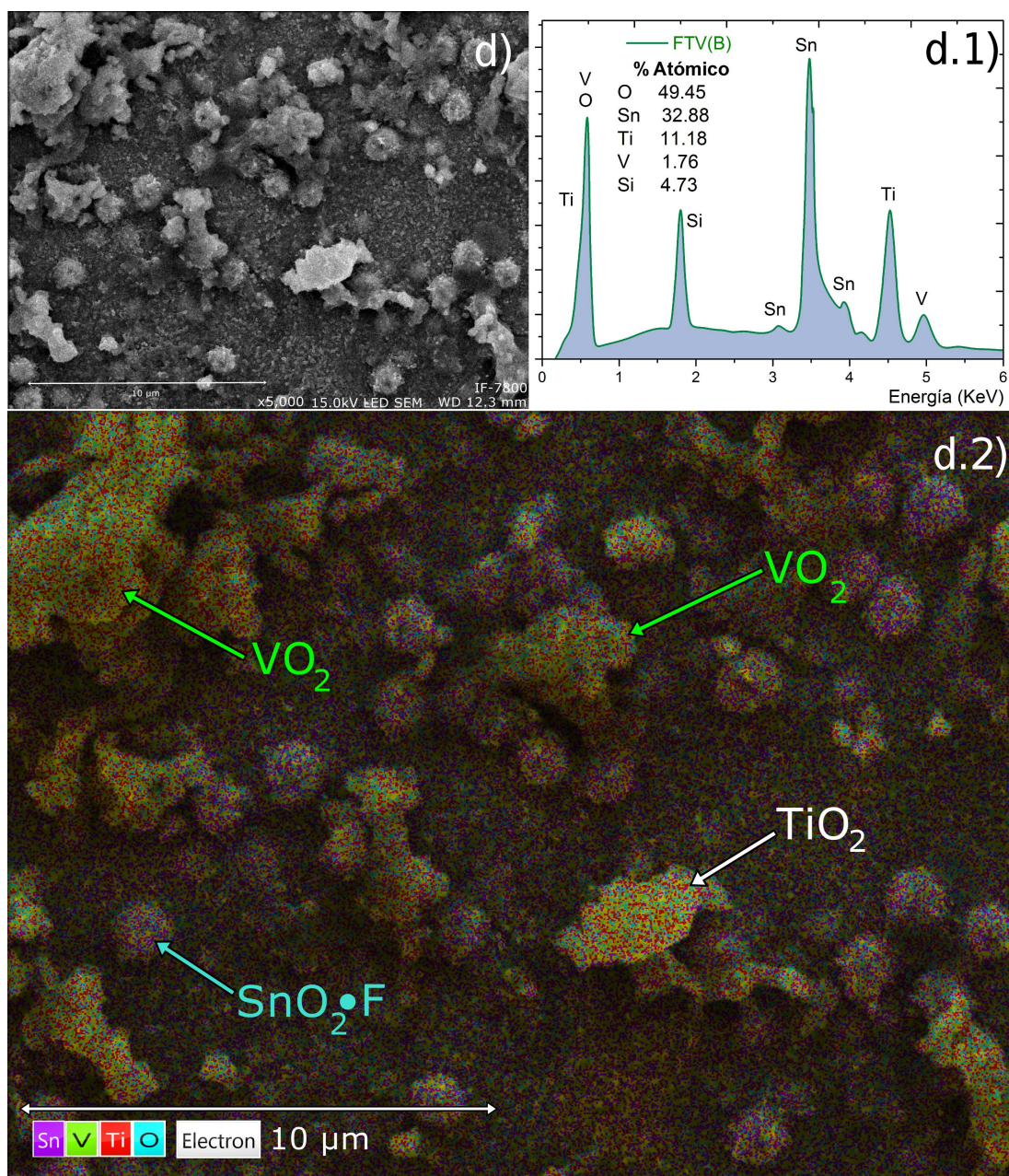


Figura 4.4: d) Micrografía SEM, d.1 Análisis EDS y d.2) Mapeo químico de película delgada co-dopada de óxidos de titanio (IV) por la ruta B y vanadio (IV) sobre sustratos de óxido de estaño dopado con flúor.

Como se puede apreciar en la Figura 4.4 la incorporación del VO_2 promueve que obtengamos mayor número de estructuras porosas en comparación con la película delgada de óxido de titanio (IV) por la ruta B sobre sustratos de óxido de estaño dopado con flúor [$\text{FTiO}_2(\text{B})$], una superficie con menos grietas y una buena distribución del vanadio como lo podemos apreciar con el mapeo químico.

En la Tabla 4.1 se resumen los valores de la composición química obtenidos para las películas delgadas de dióxido de titanio para ambas rutas ($\text{FTiO}_2(\text{A})$ y $\text{FTiO}_2(\text{B})$) y las películas co-depositadas con FTO/ TiO_2 - VO_2 (FTV(A) y FTV(B)) a partir del análisis por EDS.

Tabla 4.1: Composición química de las películas FTO/ TiO_2 y las películas co-dopadas FTO- TiO_2 - VO_2 por análisis EDS.

	FTiO ₂ (A)	FTV(A)	FTiO ₂ (B)	FTV(B)
Elemento	% Atómico	% Atómico	% Atómico	% Atómico
Sn	38.05	21.74	17.34	32.88
V	-	0.60	-	1.76
Ti	0.98	15.44	16.96	11.18
Si	0.95	0.28	4.77	4.73
O	60.02	61.94	60.93	49.45

En el caso de las películas delgadas de la ruta A, el estaño (Sn) tuvo una presencia cuantificable de 16.31 % (en porcentaje atómico) mayor en la película delgada de $\text{FTiO}_2(\text{A})$ en comparación con la película delgada co-depositada FTV(A) mientras que la presencia de vanadio (V) en esta ultima fue de 0.60 %. El titanio (Ti) presentó aproximadamente un 14.46 % más alto para la película delgada FTV(A) en comparación con la película delgada de deposito simple $\text{FTiO}_2(\text{A})$. En el caso del silicio (Si) este fue mayor en la película $\text{FTiO}_2(\text{A})$ con una diferencia de 0.67 % a comparación con la muestra de FTV(A), esta contribución se deriva del sustrato sobre el cual se crecieron cada una de las películas. Por ultimo ambos materiales presentaron casi la misma cantidad de oxigeno (O) siendo el co-depositado el que presento mayor contribución de dicho elemento 4.1.

Del análisis EDS realizado a las películas delgadas FTiO₂(B) y FTV(B), nos damos cuenta de que el estaño (Sn) fue aproximadamente 15.54 % mayor en la película co-depositada. El titanio por su parte fue 5.78 % mayor en la película FTiO₂(B) en comparación con FTV(B) y un 15.98 % mayor que su contraparte de la ruta A. La película FTiO₂(A). Ambas películas delgadas de la ruta B presentan casi la misma contribución de silicio, sin embargo, la contribución de oxígeno es mayor en la película delgada de deposito simple FTiO₂(B) lo cual puede atribuirse a la incorporación del óxido de vanadio

Con base a las micrografías tomadas con el SEM-EDS podemos observar la microporosidad y la interconexión entre los óxidos dispuestos superficialmente con iones Ti⁴⁺ y V⁴⁺ de alta dispersión en la superficie de las películas delgadas FTO/TiO₂ para ambas rutas y sus contrapartes las películas co-dopadas FTO/TiO₂-VO₂.

4.1.2. Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)

Las figuras 4.5 a-e) muestran las micrografías de HRTEM de las películas delgadas de dopado simple de FTiO₂. Las micrografías muestran partículas de arreglos de anatasa TiO₂ (A-TiO₂) y rutilo (R-TiO₂), donde ambas fases no se pueden distinguir a simple vista, como lo demuestra la difracción de electrones de área seleccionada (SAED) presentada en la figura 4.5 f)

Realizando un estudio estadístico de las distancias interplanares con el software *Digital Micrograph* se logró identificar la coexistencia de las fases A-TiO₂ y R-TiO₂, donde la fase A-TiO₂ tiene un 60 % más de presencia. La coexistencia de las fases A-TiO₂ y R-TiO₂ se debe a que ambas fases tienen el mismo tipo de sistema cristalino (tetragonal) pero diferentes parámetros de red ($a = b$ y c), así como diferentes distancias entre los átomos de titanio y oxígeno.

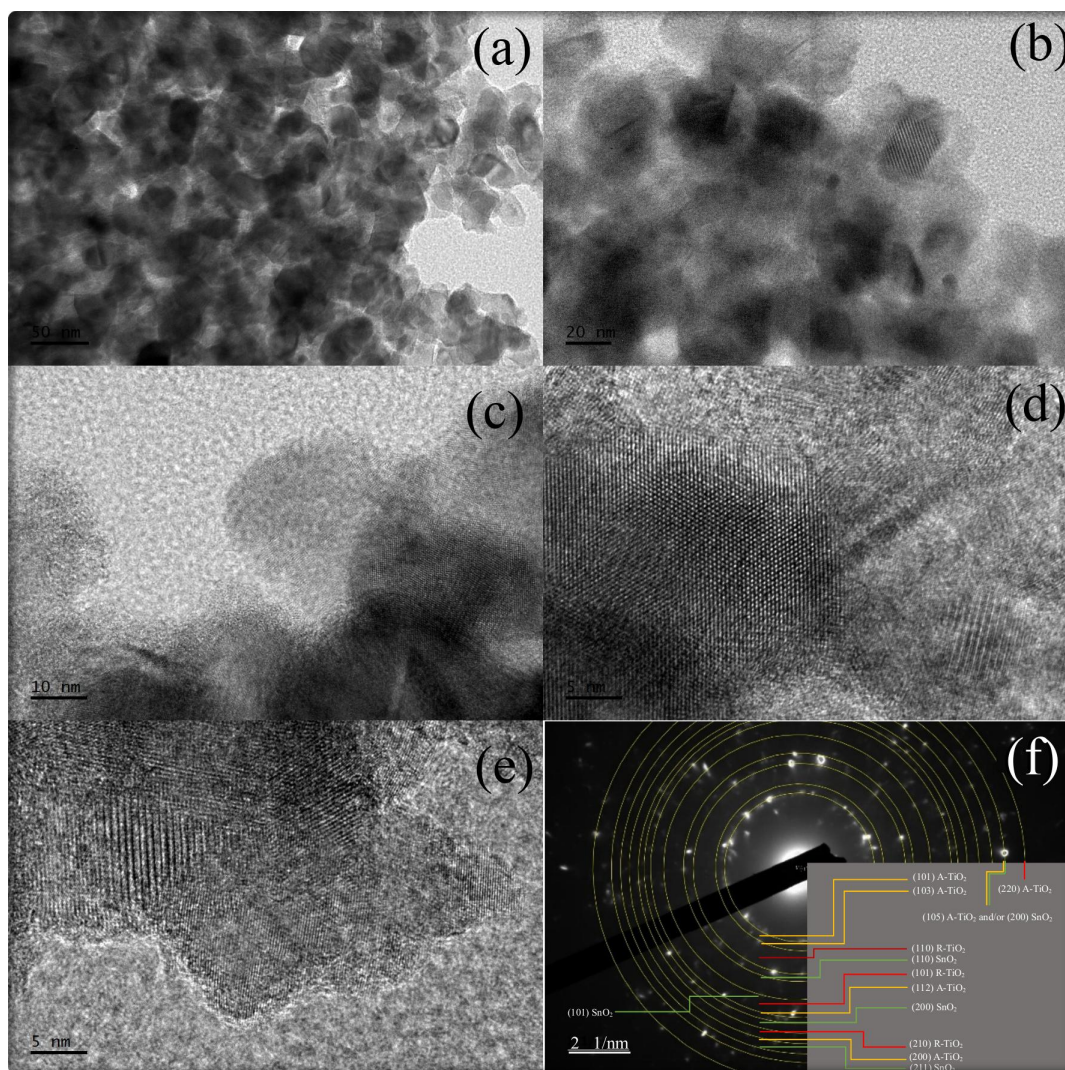


Figura 4.5: Micrografías de HRTEM (a)-(e) del deposito simple de películas delgadas de TiO_2 y (f) el patron SAED. Adaptado de [44].

En este sentido, se sabe que las longitudes de enlace promedio entre los átomos de Ti y O para los polimorfos de TiO_2 oscilan entre 1,931 y 2,004 Å para R- TiO_2 y entre 1,914 y 2,005 Å para la fase A- TiO_2 otros autores han reportado una distancia de 3.55 Å en específico para el plano (001). Las películas delgadas de FTiO_2 obtuvieron polígonos de baja definición con diámetros promedio de 30 nm.

Por último, en la figura 4.6 a-b) se presentan dos gráficas que son parte del análisis estadístico para determinar las fases existentes en las películas delgadas de FTiO_2 , la primera 4.6 a) es una gráfica de caja (conocida también como Box-plot) la cual

muestra la variabilidad de las distancias interplanares que se obtuvieron mediante el software *Digital micrograph* en donde se le aplica a cada una de las micrografías obtenidas de HRTEM la transformada de fourier (FFT) y su inversa (Inverse FFT) para obtener el patrón de difracción con el objetivo de que sea más fácil el medir la longitud entre planos atómicos. La segunda gráfica 4.6 b) es un histograma que muestra la cantidad de distancias interplanares que mayormente se repiten y como podemos observar la mayoría de los datos se concentran en los intervalos que coinciden con las distancias interplanares características de A-TiO₂ y R-TiO₂.

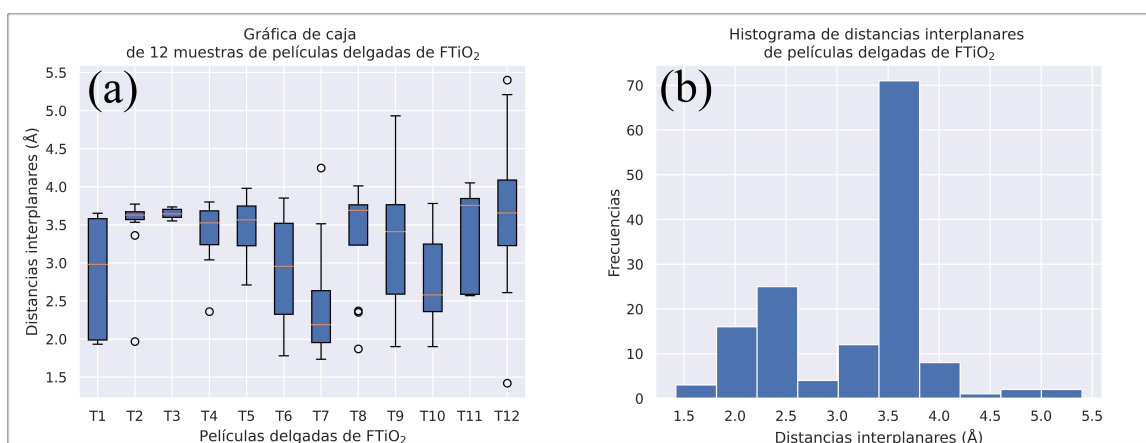


Figura 4.6: a-b) Gráfica de caja y histograma de las mediciones de distancias interplanares de películas delgadas de TiO₂.

Las figuras 4.7 a-e) muestran micrografías HRTEM de las películas delgadas de oxido mixto FTV con polígonos de seis a ocho lados formadas por la fase monoclinica-VO₂ (M-VO₂). Además, la figura 4.7 f) muestra el SAED asociadas a la películas de oxido mixto de FTV con la distancia interplanar de SnO₂/tetragonal, A-TiO₂ y R-TiO₂ y fases M-VO₂. La influencia de la técnica de codeposición permitió la generación de polígonos con radio entre 35 y 56 nm con la presencia similar de A-TiO₂ y R-TiO₂ fases en la superficie de la película.

Ahora bien, se sabe que las distancias interplanares de la fase M-VO₂ oscilan entre 2.58 y 3.73 Å y si observamos la figura 4.8 a-b) nos daremos cuenta que en efecto la mayoría de los datos asociados a las distancias interplanares obtenidos del análisis estadísticos se concentran en el intervalo característico de M-VO₂.

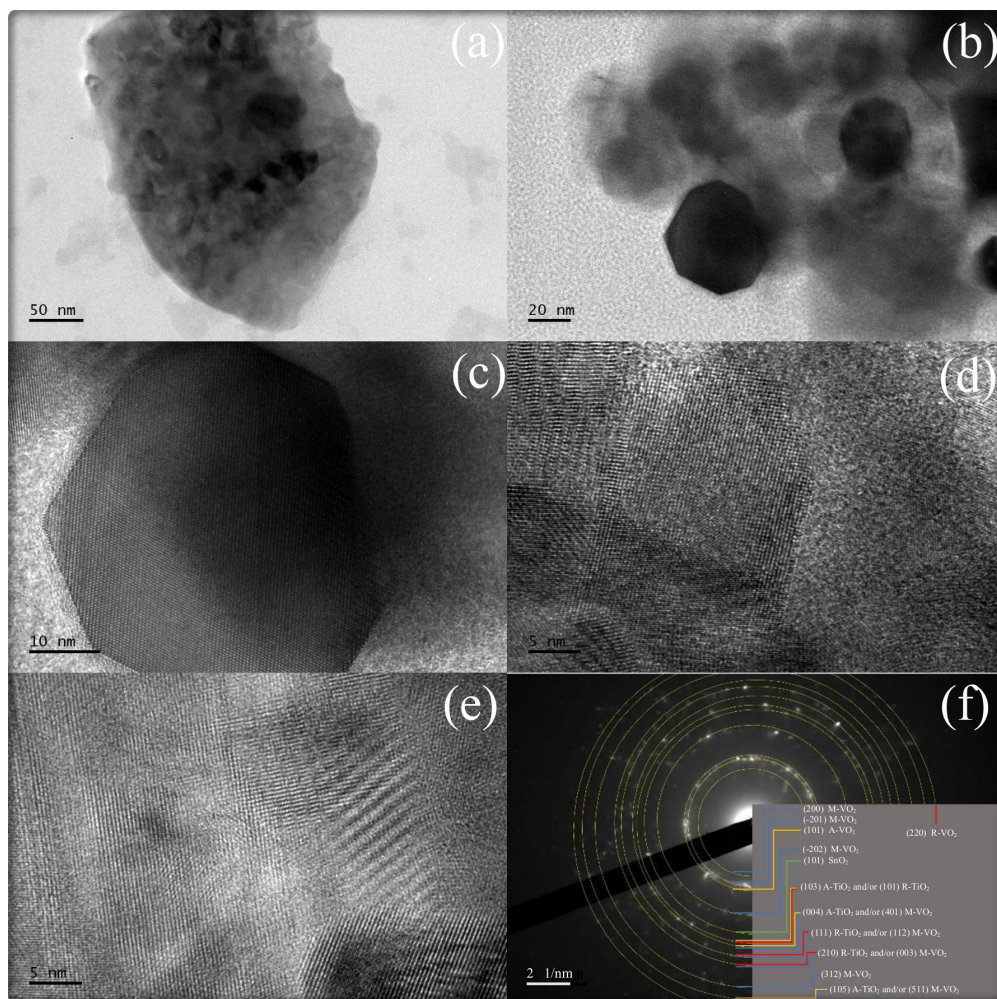


Figura 4.7: Micrografías de HRTEM (a)-(e) del deposito simple de películas delgadas de FTV y (f) el patrón SAED. Adaptado de [44].

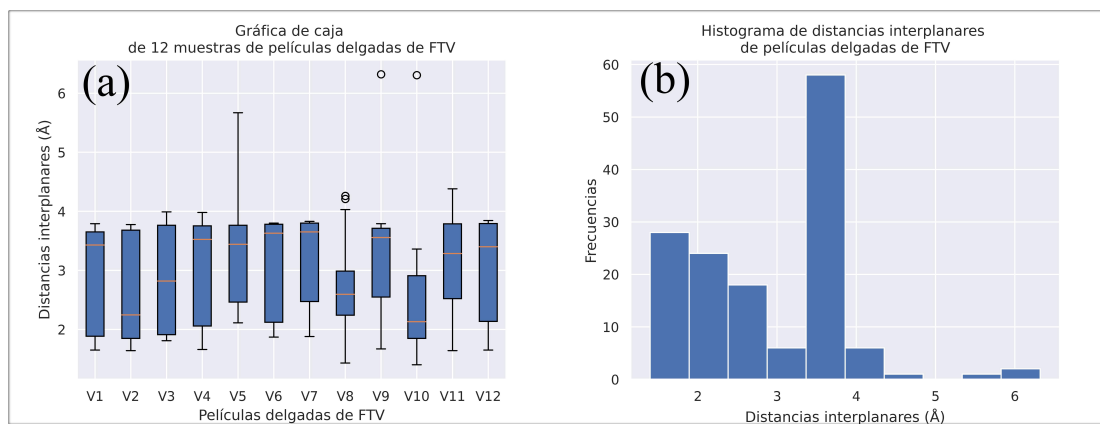


Figura 4.8: a-b) Gráfica de caja y histograma de las mediciones de distancias interplanares de películas delgadas de FTV.

4.1.3. Resultados de difracción de rayos X (DRX)

El TiO_2 presenta tres modificaciones alotrópicas (Anatasa, Rutilo y Brookita) con elementos estructurales formados por octaedros de TiO_6 con una disposición tal que cada uno de los átomos de oxígeno pertenecen a tres octaedros, donde las estructuras anatasa muestran el grupo espacial I41/amd y rutilo mostrando cristales del grupo espacial P42/mmm.

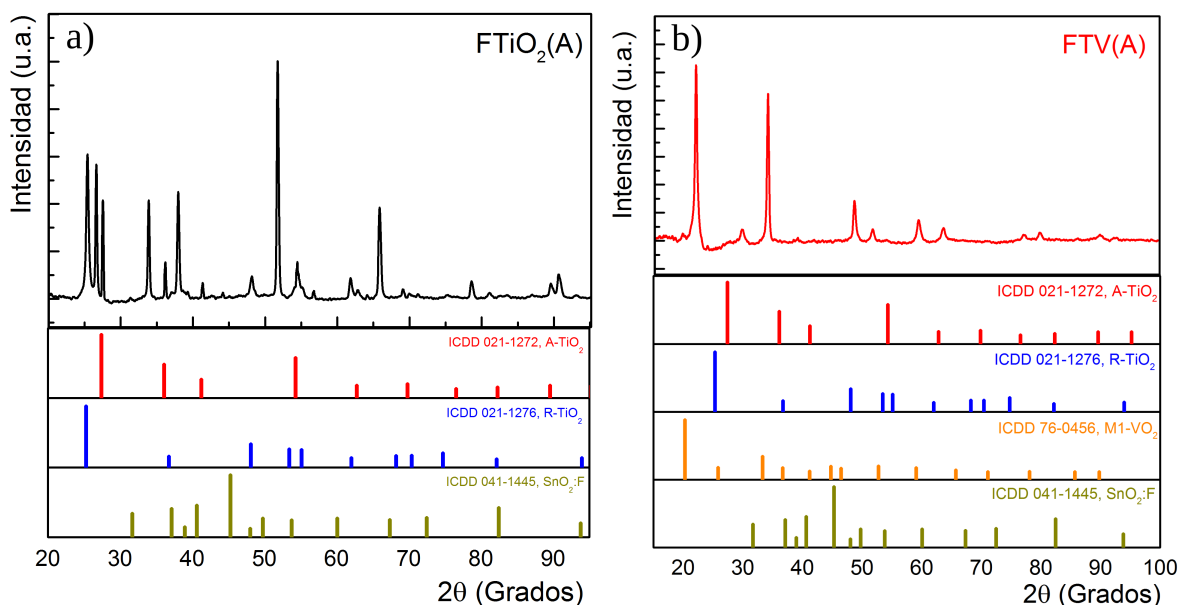


Figura 4.9: a-b) Difractogramas de películas delgadas de óxidos de titanio (IV) y vanadio (IV) sobre substratos de óxido de estaño dopado con flúor [FTiO₂(A) y FTV(A), respectivamente.

Además, en la fase anatasa hay cuatro costillas comunes en un octaedro y dos en la fase rutilo [20]. Los patrones de DRX de la película delgada FTiO₂(A) y la película co-depositada FTV(A) se muestran en la Figura 4.9 a–b). Los patrones muestran los picos característicos que pueden identificarse como la fase TiO₂ en forma Anatasa: ICDD 021-1272 y Rutilo: ICDD 021-1276. Solo se obtuvo fase de Rutilo tetragonal en películas depositadas de TiO₂ sobre substratos de silicio con formas de erizo sintetizadas mediante el tratamiento hidrotérmal [68]. Los picos SnO₂ asociados con la estructura cristalina de Rutilo tetragonal formada durante la deposición de FTO se verificaron con el ICDD 041-1445 y coincidieron con trabajos anteriores [67] y para el VO₂-M1, los picos asociados con la fase monoclinica se verificaron con el ICDD

76-0456.

Ya habiendo identificado y asociado cada una de las fases a los picos de los difractogramas se realizó un análisis con lorentzianas de amplitud para calcular el porcentaje de cristalinidad relativa y el tamaño de cristal asociada a cada fase presente en las películas delgadas tanto de depósito simple como las de óxido mixto.

Usando los datos de desplazamiento angular 2θ e intensidad de cada uno de los difractogramas en el software *PeakFit* se realizó un ajuste polinomial con el objetivo de obtener una curva con línea base y una matriz de datos como la amplitud y el ancho media altura *FWHM* asociados a cada pico.

Se tiene en cuenta que el porcentaje de cristalinidad relativa es la razón de la amplitud total asociada a cada una de las fases (ATAF) y amplitud total de todos los picos (ATTP) véase la ecuación 4.1.

$$\frac{ATAF}{ATTP} \cdot 100 = \% \text{ Cristalinidad relativa} \quad (4.1)$$

Ahora bien el tamaño de cristal asociado a cada una de las fases se calculó mediante la ecuación de Debye-Sherer como se menciona en la sección de técnicas de caracterización usando los datos de la posición de pico y el FWHM, el resultado en cada uno de los casos se le asoció a su fase correspondiente y por último se calculó el promedio por fase y así se obtuvo el tamaño de cristal.

Los patrones de DRX mostraron un 88.8% y 71.3% de cristalinidad relativa para la película delgada FTiO₂(A) y la película delgada co-depositada FTV(A), respectivamente (véase la tabla 4.2). Por un lado, la película delgada FTiO₂(A) mostró SnO₂ del substrato FTO-vidrio en 33.91, 36.17 y 54.45° en 2θ , asociado a los planos (101), (200) y (220) de configuración tetragonal con constantes de red $a=b=4.738 \text{ \AA}$ y $c=3.187 \text{ \AA}$, la FTO con (110) y (101) planos en concordancia con trabajos previos [5].

El crecimiento de nanopartículas de SnO_2 está influenciado significativamente por las temperaturas del tratamiento térmico. Los resultados experimentales indicaron que el tamaño de grano de las nanopartículas de SnO_2 sin dopar aumenta con el incremento de las temperaturas del tratamiento térmico [67].

Tabla 4.2: Datos de la amplitud total de todos los picos (ATTP), amplitud total asociada a cada una de las fases (ATAF) y el porcentaje de cristalinidad

Material	ATTP	ATAF	% Cristalinidad R
FTiO ₂ (A)	14347.41	12726.901	88.8
FTV(A)	10577.64	7550.42	71.3

El espectro delgado de FTiO₂(A) mostró fases de TiO₂, donde las fases de coexistencia mostraron 41.1 y 22.0% de fases A-TiO₂ y R-TiO₂, respectivamente (véase la tabla 4.3). Por otro lado, la película delgada co-depositada con FTV(A) mostró una estructura policristalina con fases anatasa, rutilo y VO₂-M1, donde los picos asociados a la fase monoclinica se deben al co-depósito. Los picos de difracción en 26, 33 y 65° en 2θ están asociados con la fase VO₂-M1. Sin embargo, a 66° en 2θ este pico de difracción corresponde a planos tetragonales de VO₂-M1 y (002) para películas delgadas epitaxiales de VO₂/TiO₂[56]. Esta discrepancia podría atribuirse a la técnica de deposición epitaxial, el crecimiento de la monocapa se controla durante la síntesis y, en nuestro caso, no hay control a ese nivel, por lo que este último pico de difracción se puede atribuir a una superposición de otro plano cristalográfico.

Tabla 4.3: Tamaño de cristal empleando la ecuación de Scherrer asociado a las fases de las películas delgadas FTiO₂(A) y FTV(A)

Material	Fases Cristalinas	Anatasa	Rutilo	VO ₂ (M1)	SnO ₂ :F
FTiO ₂ (A)	Tamaño de cristal (nm)	41.1	22.0	-	36.9
FTV(A)	Tamaño de cristal (nm)	33.3	25.3	19.5	21.5

Se sabe que la incorporación de nuevos iones metálicos en la conformación de TiO₂ generalmente puede promover aún más la formación de una fase de TiO₂, el radio iónico y la carga son factores importantes para promover o retrasar la fase de transición, que afecta la vibración, la óptica (*band gap*) y las propiedades eléctricas [27]. Además, puede modificar el orden estructural, por ejemplo, el radio iónico V⁴⁺

(VI) (0.745 Å) provocando una temperatura de transición de fase más baja debido a la incorporación de Vanadio.

En el caso particular de este trabajo de tesis para la película delgada FTiO₂(A) el porcentaje de fase Rutilo TiO₂ calculado se obtuvo un valor de 22.0% y para la película delgada co-dopada FTV(A) se mostró un porcentaje de fase Rutilo del 25.3%. La incorporación de VO₂ en TiO₂ no solo promueve la transformación de fase a fase Rutilo, también su concentración tiene efecto observable en la conformación de la estructura Rutilo. La co-deposición no solo redujo la cristalinidad relativa de la superficie de las películas, asociada a un alto desorden en la superficie activa de la película, también los parámetros de red disminuyeron al aumentar la sustitución, disminuyendo el volumen de la celdilla unitaria y generando cambios en las propiedades fisicoquímicas finales de las películas [32].

Los patrones de DRX de la película delgada FTiO₂(B) y la película co-dopada FTV(B) se muestran en la Figura 4.10. Los patrones muestran picos característicos que se identificaron con las fichas cristalográficas ICDD 021-1272 para la fase Anatasa de TiO₂, ICDD 021-1276 para la fase Rutilo de TiO₂, ICDD 041-1445 para SnO₂ FTO y ICDD 76-0456 para la fase monoclinica o del VO₂-M1.

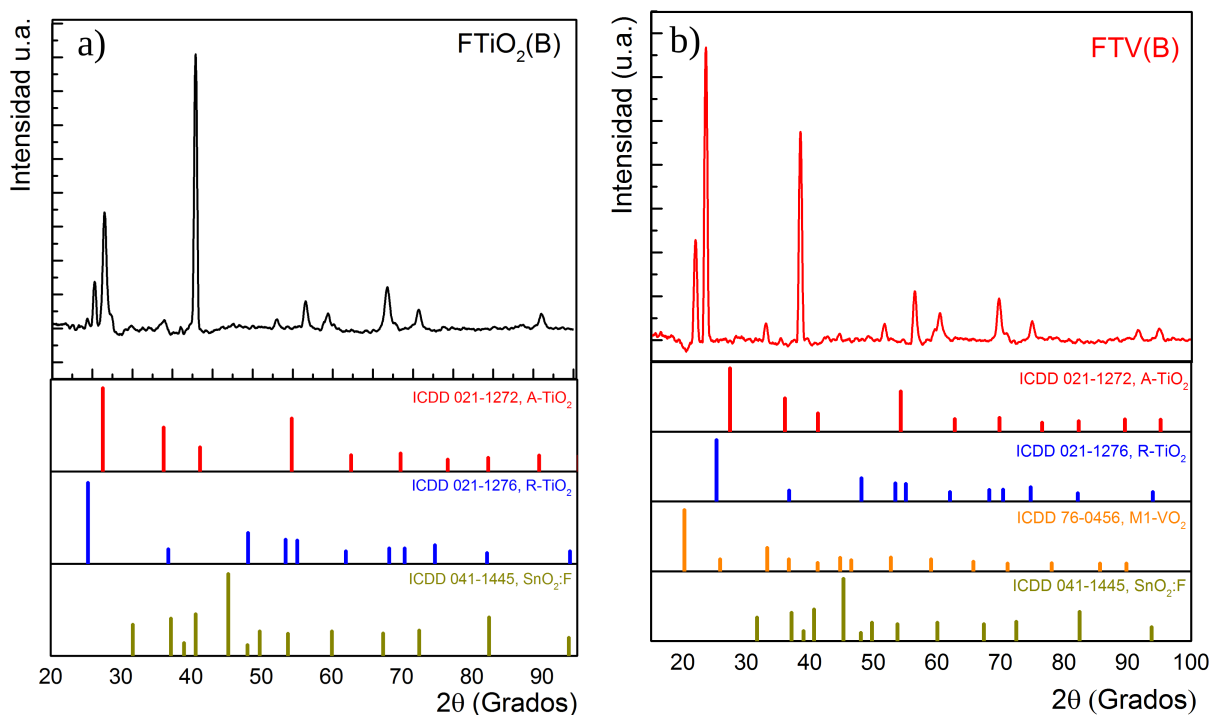


Figura 4.10: Difractogramas de películas delgadas de óxidos de titanio (IV) y vanadio (IV) sobre sustratos de óxido de estaño dopado con flúor por la ruta B [FTiO₂(B) y FTV(B), respectivamente].

Tabla 4.4: Datos de la amplitud total de todos los picos (ATTP), amplitud total asociada a cada una de las fases (ATAF) y el porcentaje de cristalinidad

Material	ATTP	ATAF	% Cristalinidad R
FTiO ₂ (B)	11418.76	4821.66	42.23
FTV(B)	17810.94	5417.2405	30.42

Los patrones de DRX mostraron un 42.23% y 30.42% de cristalinidad relativa para la película delgada FTiO₂(B) y la película delgada co-dopada FTV(B), respectivamente (véase tabla 4.4). La película FTiO₂(B) mostró SnO₂ del FTO-vidrio al igual que su contraparte FTiO₂(A) asociados a los mismos planos cristalográficos y constantes de red lo que indica que el crecimiento de la capa de FTO fue análoga a

los substratos que se usaron para la ruta A.

Las fases de TiO_2 y $\text{SnO}_2\cdot\text{F}$ que el espectro de la película delgada de $\text{FTiO}_2(\text{B})$ mostró fue una coexistencia de Anatasa-Rutilo y FTO del 67.95, 2.08 y 29.97 % respectivamente. Por otro lado, la película co-dopada $\text{FTV}(\text{B})$ mostró una estructura policristalina donde las fases dominantes fueron Anatasa, FTO, $\text{VO}_2\text{-M1}$ y Rutilo del TiO_2 con una cristalinidad relativa del 51.27, 23.85, 14.07 y 10.81 % respectivamente.

Tabla 4.5: Tamaño de cristal asociado a las fases de las películas delgadas $\text{FTiO}_2(\text{B})$ y $\text{FTV}(\text{B})$

Material	Fases Cristalinas	Anatasa	Rutilo	$\text{VO}_2(\text{M1})$	$\text{SnO}_2\cdot\text{F}$
$\text{FTiO}_2(\text{B})$	Tamaño de cristal (nm)	67.95	2.08	-	29.97
$\text{FTV}(\text{B})$	Tamaño de cristal (nm)	51.27	23.85	14.07	10.81

Los corrimientos que presentan los diferentes difractogramas con respecto a las fichas cristalográficas se le atribuye a que estos patrones de identificación de materiales son tomados a partir de polvos y en el caso particular de este trabajo de tesis las muestras son películas delgadas, las cuales son materiales sólidos crecidos a partir de vapor y depositado sobre un substrato por lo que no es de extrañarse que algunos picos no coincidan con el patrón de identificación.

También debe de considerarse el estrés al que fueron sometidas las muestras ya que se depositó en un inicio FTO sobre substratos de vidrio y sobre los substratos de FTO se depositó tanto el TiO_2 y VO_2 , lo cual pudo causar que la superficie no sea totalmente uniforme y esto acarree corrimiento en los difractogramas. No obstante no impidió que se realizara la identificación de cada una de las fases presentes en el material con base a los difractogramas obtenidos mediante caracterización de DRX.

Tabla 4.6: Desplazamiento angular, su intensidad asociada a una fase cristalina de las películas delgadas de óxido de titanio (IV) por dos rutas sobre sustratos de FTO y de las películas co-depositadas de óxidos de titanio (IV) por dos rutas con óxido de vanadio (IV) sobre sustratos de FTO

Material	Fases Cristalinas	2θ (Grados)	Intensidad (u.a.)	Material	Fases Cristalinas	2θ (Grados)	Intensidad (u.a.)
FTiO ₂ (A)	Anatasa	25.37	1498.24	FTiO ₂ (B)	Anatasa	25.26	270.06
		26.66	1408.69			26.64	674.01
		27.59	1006.58			35.90	18.37
		36.22	372.69			37.81	1606.49
		37.97	1117.20			51.63	155.54
		51.68	2490.34			65.83	105.20
		62.81	95.25			81.01	83.81
		68.99	95.25			-	-
		81.15	54.87			-	-
	Rutilo	41.50	177.78		Rutilo	-	-
		44.13	46.09			-	-
		54.44	395.52			54.26	85.07
		56.74	95.25			-	-
		65.86	967.95			-	-
		78.65	176.03			-	-
		90.61	235.73			-	-
	SnO ₂ ·F	33.91	1006.58		SnO ₂ ·F	33.91	47.32
		36.17	346.35			-	-
41.37		135.64	-	-			
48.18		205.88	48.02	47.32			
54.45		335.82	54.45	76.26			
61.81		205.88	61.76	234.82			
FTV(A)	Anatasa	25.54	67.20	FTV(B)	Anatasa	25.23	450.02
		-	-			26.46	1328.79
		33.78	90.45			-	-
		38.09	1311.68			37.80	943
		51.60	345.58			51.60	221.00
		61.82	177.33			-	-
		80.96	73.32			81.05	49.80
	Rutilo	-	-		Rutilo	54.67	111.26
		78.41	51.29			78.42	44.79
		90.62	51.29			-	-
	VO ₂ (M1)	26.67	1561.92		VO ₂ (M1)	26.54	1331.53
		33.99	94.73			-	-
		37.93	1303.72			38.00	944.96
		65.68	108.80			66.02	84.86
	SnO ₂ ·F	-	-		SnO ₂ ·F	33.70	76.66
		-	-			48.02	76.62
		54.44	91.06			54.67	122.19
		61.81	169.99			-	-
-		-	65.76	82.12			

4.1.4. Resultados de espectroscopía Raman

En la figura 4.11 a-b) y la figura 4.13 c-d) se muestran los espectros Raman de la película delgada FTiO₂(A) y la película delgada co-depositada FTV(A) además de sus contrapartes de la ruta B (FTiO₂(B) y FTV(B)). En el espectro Raman de la figura 4.11 a) mostró cuatro picos a 147, 405, 517 y 638 cm⁻¹ donde el primer pico está asociado con la fase típica del Rutilo del TiO₂, que corresponden a las simetrías de B_{1g} [59], los tres picos posteriores se asocian con los modos activos Raman de la fase Anatasa del TiO₂ con simetrías E_{2g}, B_{1g}, A_{1g} y E_g [57] para E_g y los modos A_{1g} pueden corresponder a la dispersión de los fotones [55]. Los modos de vibración de la fase Rutilo tienen 15 modos ópticos (1A_{1g} + 1A_{2g} + 1A_{2u} + 1B_{1g} + 1B_{2g} + 2B_{1u} + 1E_g + 3E_u los cuales se muestran en la figura 4.12) mientras que hay cuatro modos activos Raman (A_{1g}, B_{1g}, B_{2g} y E_g).

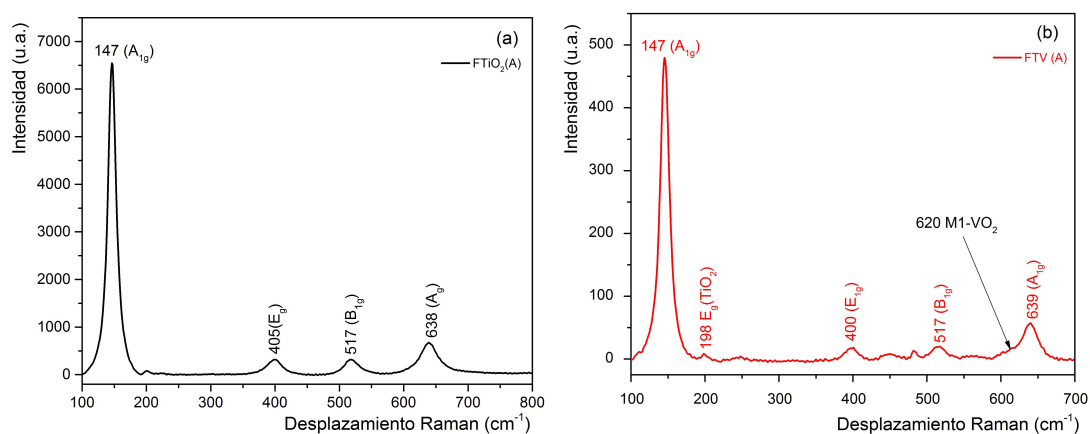


Figura 4.11: Espectros Raman de la película delgada de óxido de titanio (IV) por la ruta A sobre sustratos de óxido de estaño dopado con flúor [TiO₂(A)] y película delgada co-depositada de óxidos de titanio (IV) y vanadio (IV) sobre sustrato de óxido de estaño dopado con flúor [FTV(A)], a TA.

Después de la co-deposición con vanadio la película delgada de óxido mixto FTV(A) cambia a una longitud de onda más baja cercana a la región infrarroja. La armonía de los modos vibracionales de FTV(A) aumenta sistemáticamente en función de la incorporación de VO₂, asociado a un aumento en la interacción fonón-fonón.

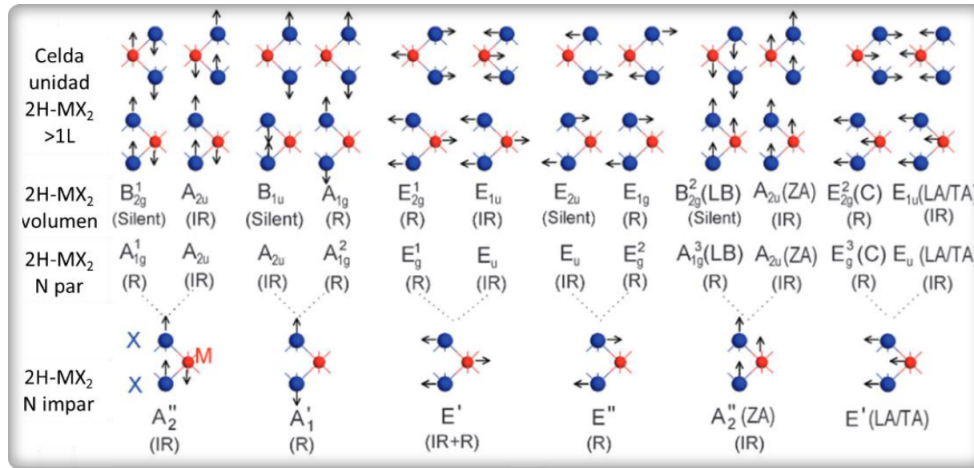


Figura 4.12: Simetría y desplazamientos normales de cada modo óptico de vibración para TMDCs en volumen, bicapa y monocapa. Se indican los modos activos en Raman (R). Imagen tomada de [8]

La banda de resonancia a 620 cm^{-1} en el desplazamiento Raman puede considerarse como la señal de M1-VO₂ enmascarada por la vibración A_{1g}. Ya sea que la temperatura supere la TMIT en las películas de TiO₂/VO₂, existe un pequeño desajuste de red en la interfase tetragonal VO₂/TiO₂ debido a la estructura tetragonal similar de la fase Rutilo VO₂ y TiO₂. La distancia reducida V⁴⁺-V⁴⁺ en la estructura cristalina da como resultado una superposición directa de los orbitales d, lo que estabiliza la fase metálica de la estructura Rutilo[63].

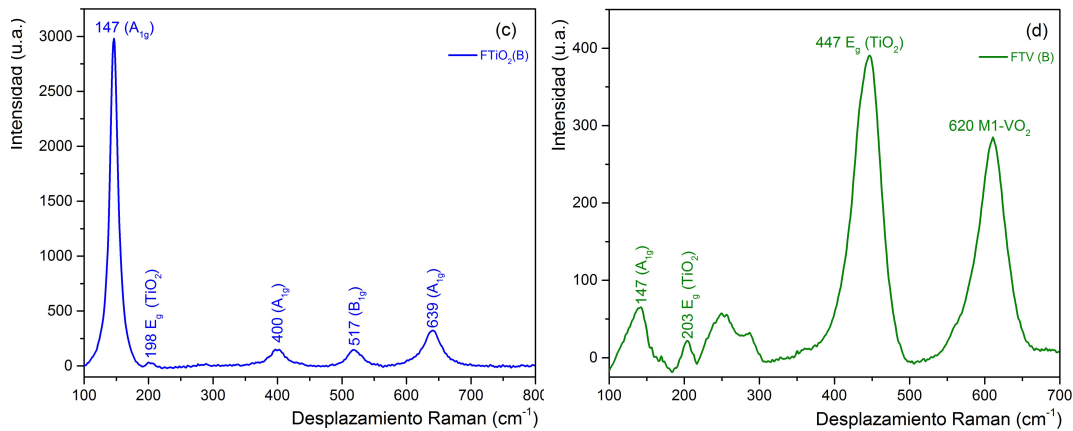


Figura 4.13: Espectros Raman de la película delgada de óxido de titanio (IV) por la ruta B sobre substratos de óxido de estaño dopado con fluor [TiO₂(B)] y película delgada co-depositada de óxidos de titanio (IV) y vanadio (IV) sobre sustrato de óxido de estaño dopado con fluor [FTV(B)], a TA.

El espectro Raman de la película delgada FTiO₂(B) (Figura 4.13-c) muestra cinco picos a 147, 198, 400, 517, 639 cm⁻¹ donde el primer pico está asociado a la fase

típica del rutilo, los cuatro picos posteriores corresponden a los modos activos de la fase anatasa del TiO_2 . Por otro lado, el espectro Raman correspondiente a la película delgada co-depositada FTV(B) (Figura 4.13-d) muestra cuatro picos, un aumento en la longitud de onda y comparado con el espectro Raman de su contraparte FTV(A) un pico a 620 cm^{-1} característico de la fase M1-VO_2 no enmascarado.

Tabla 4.7: Numero de Picos, desplazamiento Raman y intensidad de cada uno de los espectros Raman de las películas FTO/ TiO_2 y FTO / $\text{TiO}_2\text{-VO}_2$ para ambas rutas

Material	Número de Pico	Desplazamiento Raman (cm-1)	Intensidad (u.a.)	Material	Desplazamiento Raman (cm-1)	Intensidad (u.a.)
	1	147	6545		147	2979.10
	2	405	317.55		198	32.00
	3	517	317.78		400	149.79
FTiO ₂ (A)	4	-	-	FTiO ₂ (B)	517	147.74
	5	638	677.17		639	322.65
	1	147	479.5		147	65.283
	2	198	8.343		203	21.917
FTV(A)	3	400	18.43	FTV(B)	447	390.48
	4	517	19.791		-	-
	5	639	57.226		620	284.87

4.2. Resultados ópticos

La figura 4.14 (a-b) muestra los espectros de reflectancia difusa UV-visible de las películas delgadas de deposito simple (FTiO₂) y de óxido mixto (FTV) para las dos rutas (A y B), en el rango de longitud de onda de λ : 200 a 700 nm.

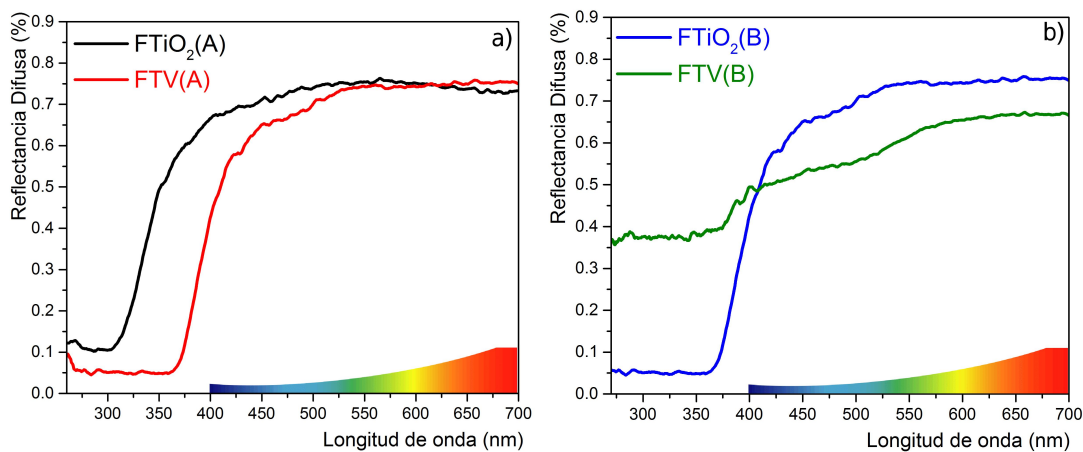


Figura 4.14: Espectros de reflectancia difusa de las películas (a) FTO/ TiO_2 y las películas codepositadas (b) FTO/ $\text{TiO}_2\text{-VO}_2$.

El espectro de la película delgada FTiO₂(A) (figura 4.14-a), en negro) presenta un porcentaje de reflectancia difusa $R(\lambda)$ menor del 15 % a longitudes de onda cercanas a 300 nm, siendo este el umbral de un incremento el cual es lo que se esperaba teniendo en cuenta que es una película de TiO₂ material que reacciona a las longitudes de onda en el rango UV-A ($\lambda \approx 315$ nm a 380 nm)[38]. El aumento de la $R(\lambda)$ va volviéndose constante con pequeñas ondulaciones dentro del rango del espectro visible ($\lambda \approx 400$ a 700 nm) y presentando una $R(\lambda)$ del 75 %. Por su parte el espectro de la película delgada FTV(A) (figura 4.14-a), en rojo) muestra un porcentaje de $R(\lambda)$ menor del 10 % a longitudes de onda cercanas a 375 nm pasada esta longitud de onda la $R(\lambda)$ comienza a aumentar hasta llegar a un 76 % dentro del rango visible.

Es evidente el corrimiento del umbral en el rango del ultravioleta y el aumento del porcentaje de $R(\lambda)$ alcanzado por la película delgada de oxido mixto de la ruta A, esto debido a la influencia del codeposito lo cual se ve reflejado en los dos incrementos que tiene la curva, el primero que se encuentra en el rango de λ : 375 a 425 nm asociado al TiO₂ y el segundo que va del rango de λ : 450 a 500 nm asociado al VO₂ [41].

El espectro de la película delgada FTiO₂(B) (figura 4.14-b), en azul) muestra un porcentaje de 6 % de $R(\lambda)$ para longitudes menores a 360 nm, pasada esa longitud de onda la curva presenta un incremento que se empieza a volverse constante dentro del rango visible ($\lambda \approx 400$ a 700 nm) terminando con un porcentaje del 75 % para longitudes onda mayores a 500 nm. Por su parte el espectro de la película de oxido mixto FTV(B) 4.14-b, en verde) nos indica que posee una $R(\lambda)$ mayor del 36 % para longitudes de onda menores a 355 nm, longitud de onda en la que se observa un leve incremento debido al TiO₂ y solo alcanzando una $R(\lambda) > 50$ % antes de tener otro incremento más pronunciado a partir de 525 nm debido al codeposito con VO₂.

Si se comparan los gráficos de reflectancia de ambas rutas es claro que mientras que para el codeposito TiO₂-VO₂ de la ruta A hubo un corrimiento del umbral sobre la longitud de onda y un aumento de la reflectancia en el rango cercano al infrarrojo

(NIR) para el codeposito de la ruta B significa que la reflectancia fue seis veces mayor a la que presenta la película delgada FTiO₂(B), además de una mayor presencia de ondulaciones que pueden estar asociadas con interferencia provocada por pequeños cristales de VO₂ que como se vio en las figuras 4.2 - 4.4, se hallan en diferentes tamaños y en conglomeraciones las cuales son la razón de los altos porcentajes de reflectancia difusa ya que la superficie de las películas al estar compuesta en su mayoría de cristales de diferentes tamaños y forma no concentran la luz en una dirección específica y al reflejarla esta lo hace de manera uniforme.

4.2.1. Determinación de la banda de energía prohibida o (*Band-Gap*)

Se calculó la banda de energía prohibida para las películas delgadas de ambas rutas (A y B) a partir de los datos de la espectroscopia de reflectancia difusa (DRS) utilizando la función de Kubelka-Munk y graficando $(F(R)h\nu)^{1/2}$ vs $h\nu$ [36].

En la figura 4.15 se muestran las gráficas de la variación del coeficiente de absorción óptica α en función de la energía del fotón incidente (E_g es el ancho de banda de energías prohibidas). Como se muestra, la película delgada FTiO₂(A) posee un E_g de 3.0 eV (figura 4.15-a), que es similar a los valores reportados en la literatura para películas delgadas que presentan la fase anatasa [31].

La película codepositada FTV(A), figura 4.15-c) mostró un valor E_g de 3.5 eV el cual indica un aumento que puede ser atribuido a la combinación del tratamiento térmico a que fue sometida la película delgada y a la ruta que se siguió para la obtención de la solución del TiO₂.

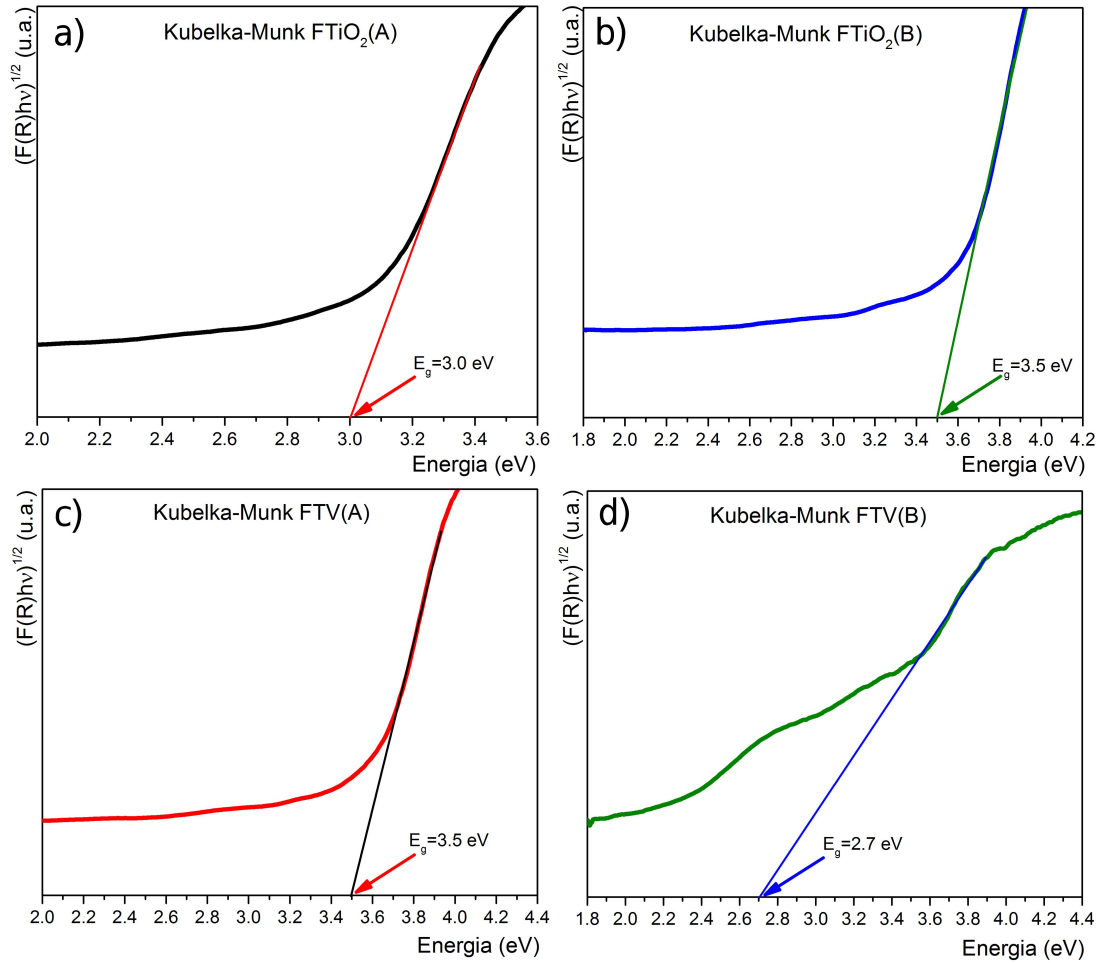


Figura 4.15: Determinación del band-gap a partir de la gráfica del coeficiente de absorción $\alpha \approx F(R)h\nu$ versus el ancho de la brecha de energía para películas delgadas (a-b) FTiO₂ para ambas rutas y películas delgadas de codepositadas (c-d) FTV para ambas rutas.

Por otra parte como se muestra en la figura 4.15-b) la película delgada FTiO₂(B) posee un ancho de banda por encima de los valores comúnmente reportados en la literatura para el TiO₂ esto puede atribuirse al tratamiento térmico ya que como se menciona en artículo [61] el incremento o disminución del gap esta relacionado con el gradiente de temperatura al cual exponemos las películas en el momento del depósito ya que es donde se define que tipo material vamos a obtener (amorfo o cristalino).

En el caso de la película de oxido mixto FTV(B), 4.15-d), el gráfico muestra un valor de 2.7 eV siendo esta una disminución en el valor del gap con respecto a su contraparte FTiO₂(B), además de que la zona de interpolación lineal es más reducida

a comparación de tres gráficos anteriores, esto puede ser debido a la ruta de síntesis de las soluciones precursoras del TiO_2 y del VO_2 y en combinación del codeposito ya que como se vio en la micrografía de la figura 4.4 presenta mayor número de partículas cristalinas.

4.3. Resultados eléctricos

En esta sección se muestran los resultados obtenidos de la caracterización eléctrica a las películas delgadas de depósito simple y mixto. Para esto se hizo uso del equipo Jandel RM300 para medir la resistividad eléctrica de cada material depositado.

Lo que se realizó fue un barrido de corriente eléctrica desde 1 mA a 10 mA a través de cada película delgada (véase, la tabla 4.8), el dispositivo mide en forma simultánea el voltaje y resistividad lo cual nos permite obtener datos de cómo se comporta la resistividad del material en función de la corriente.

Tabla 4.8: Datos de la resistividad en función de la corriente desde 1 mA a 10 mA para las películas delgadas depositadas y codepositadas.

Corriente (mA)	Resistividad ($m\Omega/\square$) FTO	Resistividad ($m\Omega/\square$) FTiO ₂ (A)	Resistividad ($m\Omega/\square$) FTiO ₂ (B)	Resistividad ($m\Omega/\square$) FTV(A)	Resistividad ($m\Omega/\square$) FTV(B)
1	9.189	45.55	33.37	45.17	35.16
2	9.085	45.5	33.38	45.13	35.28
3	9.067	45.47	33.38	45.13	35.43
4	9.062	45.45	33.24	45.11	35.51
5	9.054	45.43	33.21	45.1	35.52
6	9.049	45.43	33.21	45.1	34.97
7	9.048	45.5	33.21	45.05	35.4
8	9.045	45.53	33.24	45.09	35.11
9	9.044	45.51	33.22	45.11	35.04
10	9.021	45.42	33.14	45.04	34.7

Como podemos observar los datos de la tabla 4.8 nos muestran que la tendencia de la resistividad eléctrica en función de la corriente eléctrica aplicada a cada una de las películas delgadas crecidas fue $\text{FTO} < \text{FTiO}_2(\text{B}) < \text{FTV}(\text{B}) < \text{FTV}(\text{A}) < \text{FTiO}_2(\text{A})$.

Por otro lado si comparamos el Band Gap de cada una de las películas delgadas

con respecto a su resistividad máxima como en la tabla 4.9 y teniendo en cuenta que el Band Gap es la cantidad de energía necesaria para que los electrones que se encuentran en la banda de valencia pasen hacia la banda de conducción, sumado a que la resistividad es la medida de oposición del material al flujo de corriente eléctrica podemos darnos cuenta de una relación entre estas dos propiedades.

Tabla 4.9: Band Gap respecto a la resistividad máxima de cada película delgada.

Muestra	Band Gap (eV)	Resistividad máxima ($m\Omega/\square$)
FTiO ₂ (A)	3.0	45.55
FTiO ₂ (B)	3.5	33.38
FTV(A)	3.5	45.15
FTV(B)	2.7	35.52

En el caso de las películas delgadas de la ruta A tenemos que el Band Gap de la película FTiO₂(A) concuerda con el valor esperado para el TiO₂ según la literatura sin embargo la medida de resistividad es la más alta dentro de las cuatro muestras. Pero sucede algo significativo si se le codeposita VO₂ y es que el Band Gap aumenta y la resistividad disminuye.

Por otro lado los datos asociados al Band Gap y resistividad de las películas delgadas de la ruta B muestran lo contrario en este caso la película FTiO₂(B) posee una brecha de energía prohibida superior a lo reportado en la literatura para el TiO₂ pero que disminuye al ser codepositado con VO₂ pero aumenta su resistividad como se puede observar en la tabla 4.9.

Estos cambios se atribuyen por un lado a la ruta de síntesis de las soluciones de TiO₂ y al codeposito de la solución de VO₂ para formar las películas de VO₂-TiO₂ sobre sustratos de FTO.

4.4. Evaluación Fotocatalítica

Se realizaron pruebas fotocatalíticas solamente para las películas delgadas de FTO/TiO₂ y FTO/TiO₂-VO₂ de la ruta B debido a que los resultados de SEM/EDS, HRTEM y DRX mostraron un alto grado de cristalinidad relativa y un tamaño considerable de cristal a comparación de sus contra partes de la ruta A. Además de que es importante la caracterización de transferencia radiativa para dilucidar la capacidad de absorción de fotones por parte de la películas cuando se activan bajo radiación UV.

Lo que se empleo fue la degradación fotocatalítica de una solución de Naproxeno (NPX) a 1000 ppm como molécula representativa de contaminantes en los cuerpos de agua, mientras que las superficie de la película se irradiaron bajo una lampara del luz UV (254 nm) con 25 W durante 5 horas de reacción.

La figura 4.16-a) muestra el espectro de absorbanci3n del NPX a 1000 ppm con un máximo en 220 nm, por otro lado la figura 4.16-b) muestra los datos de degradaci3n fotocatalítica del NPX en funci3n del tiempo para películas delgadas de FTO/TiO₂ con depositado único y de FTO/TiO₂-VO₂ codepositado.

La cinética de de fotodegradaci3n de NPX fue cuantificada ajustando los datos experimentales con la ecuaci3n 4.2:

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

donde k_{app} es la razi3n de cambio aparente y C_0 , C son las concentraciones de NPX antes y despu3s de la degradaci3n fotocatalítica bajo la irradiaci3n UVC, respectivamente [30][33].

La fotodegradaci3n catalítica mostr3 una eficiencia considerablemente mayor para la película delgada de deposici3n única que para la película delgada de codeposici3n.

La k_{app} de la película de FTO/TiO₂ con deposito simple fue un 73 % mayor que la obtenida para la película de FTO/TiO₂-VO₂ codepositada. Además, el tiempo de vida media ($t_{0.5}$) en la degradación fotocatalítica de NPX fue de 267 y 462 min para FTO/TiO₂ y FTO/TiO₂-VO₂, respectivamente. El $t_{0.5}$ fue un 58 % menor cuando se utilizó FTO/TiO₂ que con película delgada de FTO/TiO₂-VO₂. La eficiencia de degradación catalítica de FTO/TiO₂ se puede atribuir a la mayor presencia de la fase A-TiO₂ que de la fase R-TiO₂ en la superficie de la película.

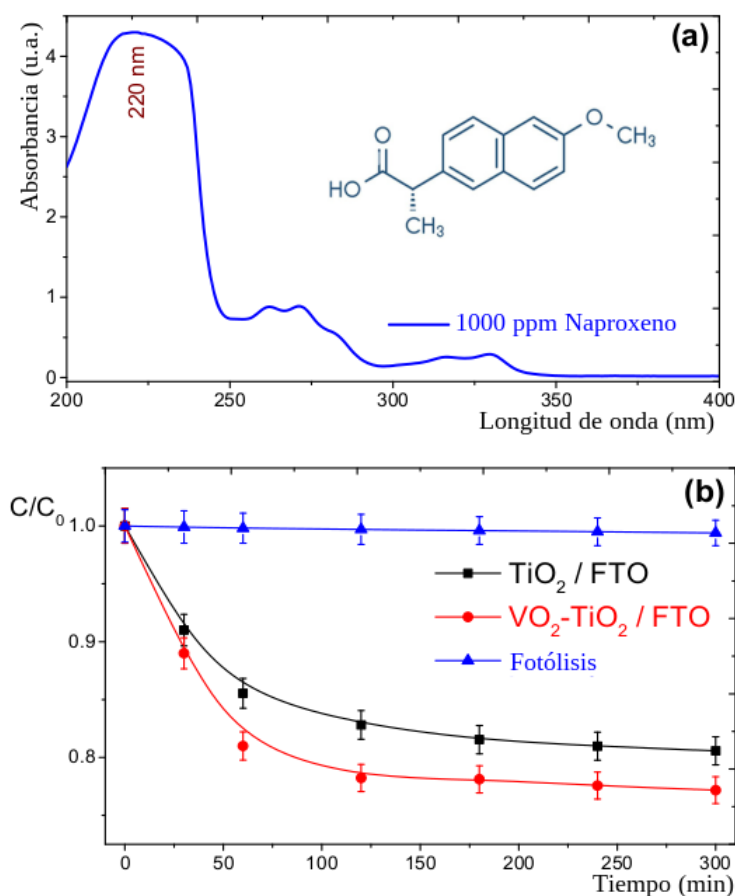


Figura 4.16: Espectro de absorbancia UV-visible (a) para 1000 ppm de Naproxeno (NPX) y (b) cinética de fotodegradación de NPX mediante películas delgadas de FTO/TiO₂ con deposito simple y FTO/TiO₂-VO₂ codepositado utilizadas como fotocatalizadores. Adaptado de [44].

Por otro lado la tendencia del cambio de concentración de NPX en función del tiempo para la fotólisis directa usando las dos películas delgadas no mostró un cambio superior al 5 % con respecto a la concentración inicial. Además, aunque la absorptividad molar de NPX a 254 nm puede alcanzar $4900 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. La baja eficiencia

de la fotólisis NPX se puede atribuir a su bajo rendimiento cuántico de 0.0093 mol por Ein-Stein [49]. Por lo tanto, los datos cinéticos obtenidos para las películas delgadas de FTO/TiO₂ y FTO/TiO₂-VO₂ pueden considerarse en el régimen cinético aparente. Los valores k_{app} en tiempos de reacción cortos fueron cercanos a 0,026 y 0,015 min⁻¹, con valores de pH constantes de 6,5 a 6,2 durante toda la reacción. Se obtuvieron valores similares de las constantes cinéticas y un orden de reacción similar en la degradación de NPX mediante un proceso UV/cloro [22].

La Figura 4.17 muestra el mecanismo de degradación fotocatalítica de NPX sugerido en la superficie de las películas delgadas con deposito simple y co-depositadas en función de la síntesis sonoquímica y la deposición de pirólisis por aspersion. Las películas delgadas de FTO/TiO₂ con deposito simple y FTO/TiO₂-VO₂ codepositado expuestas a la radiación UV proceden a la absorción de fotones con energía igual o mayor que su banda prohibida. Dado que los valores de banda prohibida para las películas delgadas de FTO/TiO₂ y FTO/TiO₂-VO₂ fueron 3.5 y 2.7 eV, respectivamente, tienen diferentes capacidades de absorción de fotones.

Después de la absorción de la luz ultravioleta, se generan excitones y los electrones se excitan desde la banda de valencia a la banda de conducción en ambas películas depositadas. Este proceso crea agujeros positivos fotoexcitados en la banda de valencia. Estos portadores excitados deben difundirse a través de la masa hasta la superficie de cada película delgada. Si alcanzan con éxito la superficie, los agujeros oxidarán el NPX preadsorbido a NPX⁺, y los electrones reducirán los aceptores adsorbidos (A) a A⁻. Los donantes más comunes son agua (H₂O) o iones hidroxilo adsorbidos en la superficie de la película. Estos radicales hidroxilo generados y aniones de radicales superóxido son los principales agentes oxidantes que impulsan los procesos de oxidación fotocatalítica [15][51]. Los electrones excitados reducen el oxígeno y el agua a radicales superóxido e hidroxilo, respectivamente, y junto con los huecos, oxidarán el NPX. Estos radicales atacan la molécula farmacéutica y eventualmente la descomponen en iones minerales y otros productos, es decir, CO₂ y H₂O. Sin embargo, debido a im-

purezas, baja cristalinidad o defectos superficiales, los electrones y huecos generados pueden recombinarse en la mayoría de los materiales semiconductores [58].

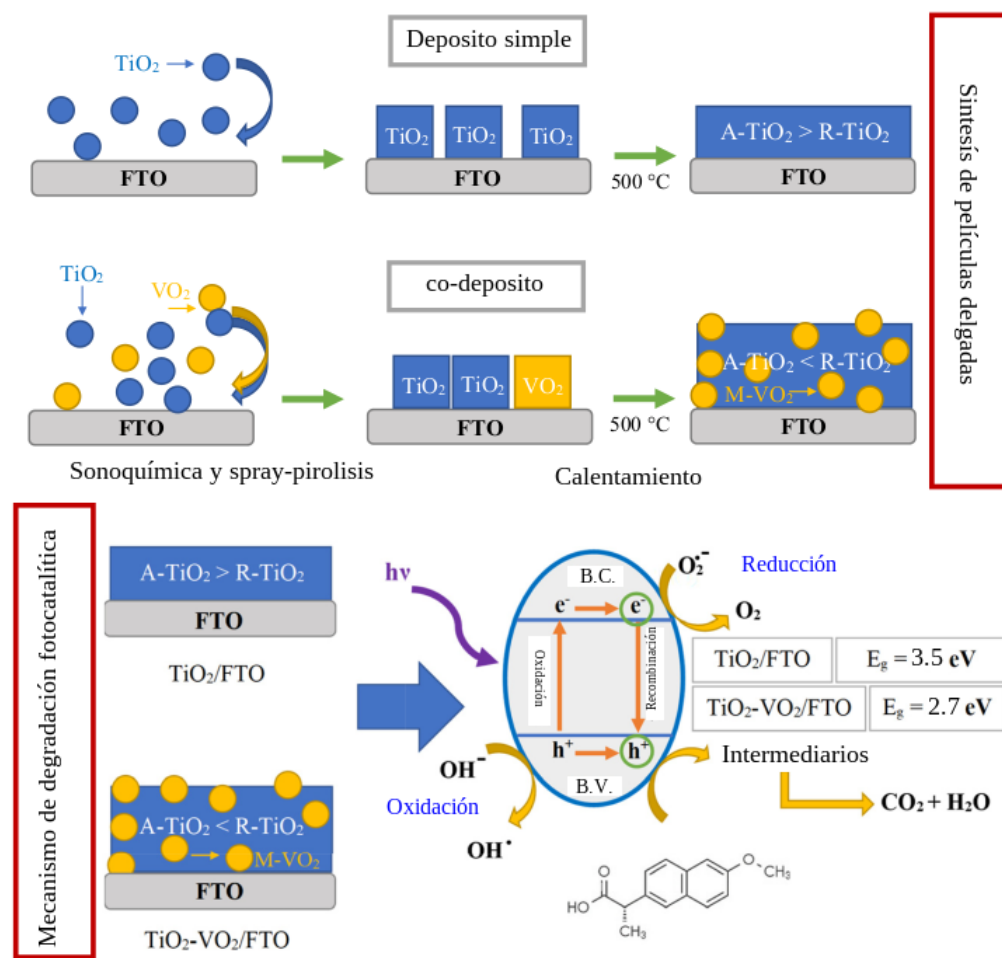


Figura 4.17: Esquema del mecanismo de degradación fotocatalítico del naproxeno (NPX) con Películas delgadas de deposito simple FTO/ TiO_2 y codeposito de FTO/ TiO_2 - VO_2 .

Conclusiones

Los resultados obtenidos en las diferentes etapas de este trabajo de tesis y expuestos en la sección anterior fueron satisfactorios y permitieron comprobar la hipótesis planteada y cubrir los objetivos que se marcaron al inicio de este trabajo.

En primera instancia se logró la preparación y crecimiento de películas delgadas de TiO_2 (*a dos rutas*) y películas delgadas codepositadas (o de óxido mixto) $\text{TiO}_2\text{-VO}_2$ (*a dos rutas*) mediante la técnica de depósito conocida como rocío pirolítico neumático (spray-pirolisis) con tratamiento sonoquímico y térmico sobre sustratos de FTO (óxido de estaño dopado con flúor). Esto último dando como resultado películas delgadas de depósito simple FTO/ TiO_2 y codepositadas (o de óxido mixto) FTO/ $\text{TiO}_2\text{-VO}_2$.

En segunda instancia se confirma la coexistencia de la fase anatasa (A- TiO_2) y rutilo (R- TiO_2) en las películas delgadas de depósito simple o FTO/ TiO_2 para ambas rutas esto con base a los resultados de las caracterizaciones como DRX, HRTEM y Espectroscopía Raman, sin embargo la presencia de fases no es equitativa como lo mostró el análisis de los difractogramas en los cuales es evidente que la ruta que posee mayor presencia de fase A- TiO_2 es la ruta B, además de que la superficie no es uniforme y presenta conglomerados de material como se puede observar en las micrografías obtenidas a partir del SEM al comparar ambas rutas. Todo esto se debe a las condiciones de síntesis y depósito que se emplearon.

En el caso de las películas delgadas codepositadas o FTO/ $\text{TiO}_2\text{-VO}_2$ se confirma

la coexistencia de las fases A-TiO₂, R-TiO₂ y la fase monoclinica M1 del VO₂ como muestran los resultados de DRX, HRTEM y Espectroscopía Raman no obstante el codeposito modifica considerablemente no solo la morfología de las películas haciendo que estas presenten estructuras mayormente porosas sino que también modifica considerablemente las propiedades eléctricas y ópticas las cuales son importantes para la capacidad fotocatalítica del material y que se estudiaron a partir de la espectroscopía UV-Visible y el método de cuatro puntas.

Ya por ultimo se realizaron pruebas fotocatalíticas a las películas delgadas de la ruta B y lo que se obtuvo es que el codeposito de FTO/TiO₂-VO₂ mejora considerablemente la capacidad fotocatalítica en comparación con la película de deposito simple (FTO/TiO₂) esto es así debido al trabajo en conjunto del TiO₂ y el VO₂ de hecho la espectroscopia UV-Vis realizada a estos materiales muestra que el band-gap presenta una reducción en su valor, lo cual hace más fácil que la película o el agente catalizador sea activado por fotones con menor energía a comparación del deposito simple y esto lleve a iniciar el proceso fotocatalitico más rápido lo cual se comprueba con los valores obtenidos para la razón de cambio k_{app} .

En resumen se comprueba que el codeposito de FTO/TiO₂-VO₂ es posible mediante la técnica de rocío pirolitico pneumático, además de que dependiendo la ruta de síntesis, así como las condiciones de deposito son las propiedades que puede llegar a tener el material. En especifico para este trabajo de tesis y con base a los resultados de la caracterización realizada a las películas delgadas. La ruta con mejores propiedades para su uso como agentes catalizadores son las películas de la ruta B no obstante es importante mencionar que se puede llegar a mejorar la condiciones de síntesis y deposito para obtener superficies uniformes evitando la formación de estructuras porosas y que las especies químicas estén distribuidas de igual manera. Esto ultimo con el fin de que halla mayor cantidad de agente fotocatalizador distribuido a través del substrato.

Bibliografía

- [1] Acosta, D. R. and Ortega, J. M. (2007). Propiedades estructurales, ópticas y eléctricas de películas delgadas de SnO_2 : F depositadas por rocío pirolítico pulsado. *Revista mexicana de Física*, 53(5):29–34.
- [2] Aguilar Franco, M. (2000). *La titanía, (TiO_2) su importancia y sus aplicaciones. Trabajo monográfico de actualización*. PhD thesis, tesis de licenciatura, Facultad de Química, UNAM.
- [3] Andersson, G. (1954). Studies on vanadium oxides. *Acta chem. scand*, 8(9):1599–1606.
- [4] Arrouvel, C. and Parker, S. C. (2020). Investigating surface properties and lithium diffusion in brookite- TiO_2 . *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 31:51–65.
- [5] Asl, H. Z. and Rozati, S. M. (2019). High-quality spray-deposited fluorine-doped tin oxide: effect of film thickness on structural, morphological, electrical, and optical properties. *Applied Physics A*, 125(10):689.
- [6] Barker Jr, A., Verleur, H., and Guggenheim, H. (1966). Infrared optical properties of vanadium dioxide above and below the transition temperature. *Physical Review Letters*, 17(26):1286.
- [7] Barranco, A., Borrás, A., González-Elipé, A. R., and Palmero, A. (2016). Perspectives on oblique angle deposition of thin films: From fundamentals to devices. *Progress in Materials Science*, 76:59–153.

- [8] Campos, S. C. (2021). *Sistemas híbridos basados en grafeno y MoS₂-2D para detección óptica*. PhD thesis, Universidad Autónoma de Madrid.
- [9] Choy, K. (2003). Chemical vapour deposition of coatings. *Progress in materials science*, 48(2):57–170.
- [10] Cinnsealach, R., Boschloo, G., Rao, S. N., and Fitzmaurice, D. (1999). Coloured electrochromic windows based on nanostructured tio₂ films modified by adsorbed redox chromophores. *Solar energy materials and solar cells*, 57(2):107–125.
- [11] Cloupeau, M. and Prunet-Foch, B. (1994). Electrohydrodynamic spraying functioning modes: a critical review. *Journal of Aerosol Science*, 25(6):1021–1036.
- [12] Dachille, F., Simons, P., and Roy, R. (1968). Pressure-temperature studies of anatase, brookite, rutile and tio₂-ii. *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials*, 53(11-12):1929–1939.
- [13] Devthade, V. and Lee, S. (2020). Synthesis of vanadium dioxide thin films and nanostructures. *Journal of Applied Physics*, 128(23).
- [14] Do, Y., Lee, W., Dwight, K., and Wold, A. (1994). The effect of wo₃ on the photocatalytic activity of tio₂. *Journal of Solid State Chemistry*, 108(1):198–201.
- [15] El-Saeid, M. H., BaQais, A., and Alshabanat, M. (2022). Study of the photocatalytic degradation of highly abundant pesticides in agricultural soils. *Molecules*, 27(3):634.
- [16] Elkady, M., Hamad, H., and El Essawy, N. (2019). Modification of optical and electrical properties of nanocrystalline vo₂· 0.5 h₂o/zrv₂o₇: influence of cs, cr and ga doping. *Journal of Materials Research and Technology*, 8(1):1212–1223.
- [17] Eun, H. T. and Ko, Y. S. (2003). Characteristics of f-doped sno₂ films synthesized by spray pyrolysis technique. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 9(4):348–353.

- [18] Florian Aguilar, C. A. (2015). Fabricación de películas delgadas de óxido de vanadio por el método sputtering como material termocrómico. -.
- [19] Fujishima, A. and Honda, K. (1972). Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *nature*, 238(5358):37–38.
- [20] Fujishima, A., Zhang, X., and Tryk, D. A. (2007). Heterogeneous photocatalysis: from water photolysis to applications in environmental cleanup. *International journal of hydrogen energy*, 32(14):2664–2672.
- [21] Galy, J. (1999). A proposal for (b) VO_2 (a) VO_2 phase transition: a simple crystallographic slip. *Journal of Solid State Chemistry*, 148(2):224–228.
- [22] Gao, Y., Masuda, Y., Peng, Z., Yonezawa, T., and Koumoto, K. (2003). Room temperature deposition of a TiO_2 thin film from aqueous peroxotitanate solution. *Journal of materials chemistry*, 13(3):608–613.
- [23] Gómez, M., Rodríguez, J., Tingry, S., Hagfeldt, A., Lindquist, S.-E., and Granqvist, C. (1999). Photoelectrochemical effect in dye sensitized, sputter deposited TiO_2 films: The role of thickness-dependent roughness and porosity. *Solar energy materials and solar cells*, 59(3):277–287.
- [24] Greenwood, N. N. and Earnshaw, A. (2012). *Chemistry of the Elements*. Elsevier.
- [25] Gui, Z., Fan, R., Chen, X., and Wu, Y. (2001). A new metastable phase of needle-like nanocrystalline $VO_2 \cdot H_2O$ and phase transformation. *Journal of Solid State Chemistry*, 157(2):250–254.
- [26] Guzman, G. (2000). Vanadium dioxide as infrared active coating. *The Sol-Gel Portal*. See <http://www.solgel.com/articles/August00/thermo/Guzman.htm>.
- [27] Hanaor, D. A. and Sorrell, C. C. (2011). Review of the anatase to rutile phase transformation. *Journal of Materials science*, 46:855–874.
- [28] Hay, J. N. and Raval, H. M. (2001). Synthesis of organic-inorganic hybrids via the non-hydrolytic sol-gel process. *Chemistry of Materials*, 13(10):3396–3403.

- [29] Herrmann, J.-M. (1999). Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis today*, 53(1):115–129.
- [30] Hinshelwood, C. (1926). *The kinetics of chemical change in gaseous systems*. Clarendon Press.
- [31] Kayaci, F., Vempati, S., Ozgit-Akgun, C., Donmez, I., Biyikli, N., and Uyar, T. (2014). Selective isolation of the electron or hole in photocatalysis: ZnO–TiO₂ and TiO₂–ZnO core–shell structured heterojunction nanofibers via electrospinning and atomic layer deposition. *Nanoscale*, 6(11):5735–5745.
- [32] Khatun, N., Rajput, P., Bhattacharya, D., Jha, S., Biring, S., Sen, S., et al. (2017). Anatase to rutile phase transition promoted by vanadium substitution in TiO₂: a structural, vibrational and optoelectronic study. *Ceramics International*, 43(16):14128–14134.
- [33] Langmuir, I. (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society*, 40(9):1361–1403.
- [34] Latroche, M., Brohan, L., Marchand, R., and Tournoux, M. (1989). New hollandite oxides: TiO₂ (h) and K_{0.06}TiO₂. *Journal of Solid State Chemistry*, 81(1):78–82.
- [35] Linsebigler, A. L., Lu, G., and Yates Jr, J. T. (1995). Photocatalysis on TiO₂ surfaces: principles, mechanisms, and selected results. *Chemical reviews*, 95(3):735–758.
- [36] López, R. and Gómez, R. (2012). Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol–gel and commercial TiO₂: a comparative study. *Journal of sol-gel science and technology*, 61:1–7.
- [37] Martínez, A., Acosta, D., and López, A. (2003). Efecto del contenido de Sn sobre las propiedades físicas de películas delgadas de TiO₂. *Superficies y vacío*, 16(1):5–9.

- [38] Mechiakh, R., Sedrine, N. B., Chtourou, R., and Bensaha, R. (2010). Correlation between microstructure and optical properties of nano-crystalline tio₂ thin films prepared by sol-gel dip coating. *Applied Surface Science*, 257(3):670–676.
- [39] Miller, M. J. and Wang, J. (2016). Multilayer ito/vo₂/tio₂ thin films for control of solar and thermal spectra. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 154:88–93.
- [40] Morin, F. (1959). Oxides which show a metal-to-insulator transition at the neel temperature. *Physical review letters*, 3(1):34.
- [41] Niklasson, G. A., Li, S.-Y., and Granqvist, C.-G. (2014). Thermochromic vanadium oxide thin films: Electronic and optical properties. In *Journal of Physics: Conference Series*, page 012001. IOP Publishing.
- [42] Ohring, M. (2001). *Materials Science of Thin Films: Deposition and Structure*. Elsevier.
- [43] Oka, Y., Yao, T., Sato, S., and Yamamoto, N. (1998). Hydrothermal synthesis and crystal structure of barium hewettite: BaV₆O₁₆·nH₂O. *Journal of Solid State Chemistry*, 140(2):219–225.
- [44] Orozco-Gonzalez, L. R., Acosta-Najarro, D. R., Magaña-Zavala, C. R., Tavizón-Pozos, J. A., Cervantes-Cuevas, H., and Chavez-Esquivel, G. (2022). Photocatalytic degradation of naproxen using single-doped tio₂/fto and co-doped tio₂-vo₂/fto thin films synthesized by sonochemistry. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 21(4):493–510.
- [45] Pacheco, D., Rico, J., Díaz, J. H., and Espitia, M. J. (2014). Estudio dft de propiedades estructurales y electrónicas del óxido de titanio en sus fases: rutilo, anatasa y brookita. *Revista Colombiana de Materiales*, -(5):179–185.
- [46] Pacheco, D. J., Alfaro, E. C., and Colombia, P. (2006). Ejemplos selectos de sonoquímica: Una alternativa ecoamigable. *Ana Sofia Mesa De Cuervo Fernando Cabarcas*, page 26.

- [47] Parkin, I. P. and Manning, T. D. (2006). Intelligent thermochromic windows. *Journal of chemical education*, 83(3):393.
- [48] Pawlewicz, W. T. and Busch, R. (1979). Reactively sputtered oxide optical coatings for inertial confinement fusion laser components. *Thin Solid Films*, 63(2):251–256.
- [49] Pereira, V. J., Weinberg, H. S., Linden, K. G., and Singer, P. C. (2007). Uv degradation kinetics and modeling of pharmaceutical compounds in laboratory grade and surface water via direct and indirect photolysis at 254 nm. *Environmental science & technology*, 41(5):1682–1688.
- [50] Pierson, H. O. (1999). *Handbook of chemical vapor deposition: principles, technology and applications*. William Andrew.
- [51] Pirkanniemi, K. and Sillanpää, M. (2002). Heterogeneous water phase catalysis as an environmental application: a review. *Chemosphere*, 48(10):1047–1060.
- [52] Scarpelli, F., Mastropietro, T. F., Poerio, T., Godbert, N., et al. (2018). Mesoporous tio₂ thin films: State of the art. *Titanium Dioxide-Material for a Sustainable Environment*, 508(1):135–142.
- [53] Sears, W. and Gee, M. A. (1988). Mechanics of film formation during the spray pyrolysis of tin oxide. *Thin solid films*, 165(1):265–277.
- [54] Seshan, K. (2012). *Handbook of thin film deposition*. William Andrew.
- [55] Shaikh, S. F., Mane, R. S., Min, B. K., Hwang, Y. J., and Joo, O.-s. (2016). D-sorbitol-induced phase control of tio₂ nanoparticles and its application for dye-sensitized solar cells. *Scientific reports*, 6(1):20103.
- [56] Sohn, A., Kanki, T., Sakai, K., Tanaka, H., and Kim, D.-W. (2015). Fractal nature of metallic and insulating domain configurations in a vo₂ thin film revealed by kelvin probe force microscopy. *Scientific Reports*, 5(1):10417.

- [57] Su, W., Zhang, J., Feng, Z., Chen, T., Ying, P., and Li, C. (2008). Surface phases of tio₂ nanoparticles studied by uv raman spectroscopy and ft-ir spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(20):7710–7716.
- [58] Takanabe, K. (2016). Solar water splitting using semiconductor photocatalyst powders. *Solar Energy for Fuels*, pages 73–103.
- [59] Tamilselvan, V., Yuvaraj, D., Kumar, R. R., and Rao, K. N. (2012). Growth of rutile tio₂ nanorods on tio₂ seed layer deposited by electron beam evaporation. *Applied Surface Science*, 258(10):4283–4287.
- [60] Tang, H., Prasad, K., Sanjines, R., Schmid, P., and Levy, F. (1994). Electrical and optical properties of tio₂ anatase thin films. *Journal of applied physics*, 75(4):2042–2047.
- [61] Ting, C.-C., Chen, S.-Y., and Liu, D.-M. (2000). Structural evolution and optical properties of tio₂ thin films prepared by thermal oxidation of sputtered ti films. *Journal of Applied Physics*, 88(8):4628–4633.
- [62] Viguie, J. and Spitz, J. (1975). Chemical vapor deposition at low temperatures. *J. electrochem. Soc*, 122(4):585–588.
- [63] Wan, M., Xiong, M., Li, N., Liu, B., Wang, S., Ching, W.-Y., and Zhao, X. (2017). Observation of reduced phase transition temperature in n-doped thermochromic film of monoclinic vo₂. *Applied Surface Science*, 410:363–372.
- [64] Wartenberg, E. and Ackermann, P. (2012). Electrical properties of quenched sno₂ films. *Recent Advances in Science and Technology of Materials: Volume 1*, 1:197.
- [65] Wei, M., Sugihara, H., Honma, I., Ichihara, M., and Zhou, H. (2005). A new metastable phase of crystallized v₂o₄·0.25 h₂o nanowires: Synthesis and electrochemical measurements. *Advanced Materials*, 17(24):2964–2969.

- [66] Zhang, F., Huang, N., Yang, P., Zeng, X., Mao, Y., Zheng, Z., Zhou, Z., and Liu, X. (1996). Blood compatibility of titanium oxide prepared by ion-beam-enhanced deposition. *Surface and Coatings Technology*, 84(1-3):476–479.
- [67] Zhang, Q., Liu, P., Miao, C., Chen, Z., Wu, C. L., and Shek, C.-H. (2015). Formation of orthorhombic SnO_2 originated from lattice distortion by Mn-doped tetragonal SnO_2 . *RSC Advances*, 5(49):39285–39290.
- [68] Zhang, Q. and Wang, J. (2010). Fabrication and super-hydrophobicity of TiO_2 nanostructure with urchin shapes. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 8(1).
- [69] Zhang, Z., Gao, Y., Luo, H., Kang, L., Chen, Z., Du, J., Kanehira, M., Zhang, Y., and Wang, Z. L. (2011). Solution-based fabrication of vanadium dioxide on SnO_2 substrates with largely enhanced thermochromism and low-emissivity for energy-saving applications. *Energy & Environmental Science*, 4(10):4290–4297.
- [70] Zheng, S., Wang, T., Hao, W., and Shen, R. (2002). Improvement of photocatalytic activity of TiO_2 thin film by Sn ion implantation. *Vacuum*, 65(2):155–159.