

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO**

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**"SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE ORO SOBRE  
PELÍCULAS DE  $\text{TiO}_2$  MEDIANTE ABLACIÓN POR LÁSER  
PULSADO Y SU APLICACIÓN EN PROCESOS  
FOTOCATALÍTICOS"**

**TESIS**

**PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
INGENIERO QUÍMICO EN MATERIALES**

**PRESENTA**

**OMAR HERNÁNDEZ MARTÍNEZ**

**DIRIGIDA POR**

**DRA. KAREN RODRÍGUEZ ROSALES**

**SANTIAGO DE QUERÉTARO, QUERÉTARO, 2026**

La presente obra está bajo la licencia:  
<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/deed.es>



CC BY-NC-ND 4.0 DEED

Atribución-NoComercial-SinDerivadas 4.0 Internacional

### Usted es libre de:

**Compartir** — copiar y redistribuir el material en cualquier medio o formato

La licenciante no puede revocar estas libertades en tanto usted siga los términos de la licencia

### Bajo los siguientes términos:



**Atribución** — Usted debe dar [crédito de manera adecuada](#), brindar un enlace a la licencia, e [indicar si se han realizado cambios](#). Puede hacerlo en cualquier forma razonable, pero no de forma tal que sugiera que usted o su uso tienen el apoyo de la licenciante.



**NoComercial** — Usted no puede hacer uso del material con [propósitos comerciales](#).



**SinDerivadas** — Si [remezcla, transforma o crea a partir](#) del material, no podrá distribuir el material modificado.

**No hay restricciones adicionales** — No puede aplicar términos legales ni [medidas tecnológicas](#) que restrinjan legalmente a otras a hacer cualquier uso permitido por la licencia.

### Avisos:

No tiene que cumplir con la licencia para elementos del material en el dominio público o cuando su uso esté permitido por una [excepción o limitación](#) aplicable.

No se dan garantías. La licencia podría no darle todos los permisos que necesita para el uso que tenga previsto. Por ejemplo, otros derechos como [publicidad, privacidad, o derechos morales](#) pueden limitar la forma en que utilice el material.



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO**

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**“SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE ORO SOBRE  
PELÍCULAS DE  $\text{TiO}_2$  MEDIANTE ABLACIÓN POR LÁSER  
PULSADO Y SU APLICACIÓN EN PROCESOS  
FOTOCATALÍTICOS”**

**TESIS**

PARA OBTENER EL TÍTULO DE

**INGENIERO QUÍMICO EN MATERIALES**

PRESENTA

**OMAR HERNÁNDEZ MARTÍNEZ**

DIRIGIDA POR

**DRA. KAREN RODRÍGUEZ ROSALES**

**SINODALES**

**Dra. KAREN RODRÍGUEZ ROSALES**  
PRESIDENTE

**Dr. ARTURO VELASCO HERNANDEZ**  
SINODAL

**Dr. FRANCISCO JAVIER DE MOURE FLORES**  
SINODAL

**Dr. JOSÉ SANTOS CRUZ**  
SINODAL

## ÍNDICE GENERAL

| Contenido                                                                   | Página |
|-----------------------------------------------------------------------------|--------|
| ÍNDICE GENERAL                                                              | i      |
| ÍNDICE DE CUADROS                                                           | iii    |
| ÍNDICE DE FIGURAS                                                           | iv     |
| RESUMEN                                                                     |        |
| I. INTRODUCCIÓN                                                             | 1      |
| II. ANTECEDENTES                                                            | 2      |
| II.1 Contaminación                                                          | 2      |
| II.2 Tecnologías avanzadas de oxidación                                     | 2      |
| II.2.1 Fotocatálisis                                                        | 3      |
| II.2.2 Semiconductores fotocatalíticos                                      | 5      |
| II.2.3 Dióxido de titanio, TiO <sub>2</sub>                                 | 7      |
| II.2.4 Estrategias de modificación de semiconductores                       | 7      |
| II.2.5 Depósito y decorado con nanopartículas metálicas en TiO <sub>2</sub> | 8      |
| II.2.6 Resonancia plasmónica superficial localizada (LSRP)                  | 10     |
| II.3 Síntesis de sistemas fotocatalíticos                                   | 12     |
| II.3.1 Síntesis Sol - Gel                                                   | 12     |
| II.3.2 Síntesis por evaporación física de vapor (PVD)                       | 13     |
| II.3.3 Ablación láser pulsada (PLA)                                         | 14     |
| III. HIPÓTESIS                                                              | 16     |
| IV. OBJETIVOS                                                               | 17     |
| IV.1 General                                                                | 17     |
| IV.2 Específicos                                                            | 17     |
| V. METODOLOGÍA                                                              | 18     |
| V.1 Materiales                                                              | 18     |
| V.1.1 Material y equipo                                                     | 18     |
| V.1.2 Reactivos                                                             | 18     |

|        |                                                                                |    |
|--------|--------------------------------------------------------------------------------|----|
| V.2    | Procedimientos                                                                 | 19 |
| V.2.1  | Nomenclatura de muestras                                                       | 19 |
| V.2.2  | Preparación de sustratos                                                       | 20 |
| V.2.3  | Síntesis de películas delgadas de dióxido de titanio, $\text{TiO}_2$           | 20 |
| V.2.4  | Obtención de oro, Au, mediante depósito físico en fase vapor (PVD)             | 22 |
| V.2.5  | Ablación láser para obtención de nanopartículas                                | 23 |
| V.2.6  | Caracterización de las heteroestructuras NPs Au/ $\text{TiO}_2$                | 24 |
| V.2.7  | Pruebas de degradación de azul de metileno                                     | 24 |
| V.2.8  | Cuantificación de azul de metileno por un método espectrofotométrico           | 25 |
| V.2.9  | Diseño experimental                                                            | 26 |
| VI.    | RESULTADOS Y DISCUSIONES                                                       | 28 |
| VI.1   | Resultados de la caracterización de las nanopartículas de Au/ $\text{TiO}_2$ . | 28 |
| VI.1.1 | Microscopía electrónica de barrido (MEB)                                       | 28 |
| VI.1.2 | Espectroscopia UV-Vis                                                          | 36 |
| VI.1.3 | Espectroscopia Raman                                                           | 41 |
| VI.2   | Evaluación de la Actividad Fotocatalítica                                      | 44 |
| VII.   | CONCLUSIONES                                                                   | 48 |
| VII.1  | Síntesis y Control Morfológico de Heteroestructuras Au/ $\text{TiO}_2$         | 48 |
| VII.2  | Caracterización Estructural y Óptica                                           | 49 |
| VII.3  | Actividad Fotocatalítica                                                       | 50 |
| VIII.  | LIMITACIONES Y PERSPECTIVAS FUTURAS                                            | 52 |
| IX.    | BIBLIOGRAFÍA                                                                   | 53 |

## ÍNDICE DE CUADROS

| <b>Cuadro</b> | <b>Descripción</b>                                                                                                 | <b>Página</b> |
|---------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------|
| 1             | Etapas del proceso oxidación-reducción fotocatalítica                                                              | 5             |
| 2             | Sistema de nomenclatura para las heteroestructuras de NPs Au/TiO <sub>2</sub>                                      | 19            |
| 3             | Espesor de la capa de oro en función de la masa depositada.                                                        | 22            |
| 4             | Parámetros evaluados durante el proceso de ablación láser para la obtención de nanopartículas de oro.              | 23            |
| 5             | Parámetros de síntesis y propiedades morfológicas de las heteroestructuras de Au/TiO <sub>2</sub>                  | 28            |
| 6             | Evaluación cualitativa de defectos estructurales en heteroestructuras Au/TiO <sub>2</sub>                          | 29            |
| 7             | Valores de ancho de banda prohibida de las películas de TiO <sub>2</sub> de los sistemas NPs Au/TiO <sub>2</sub>   | 41            |
| 8             | Resumen comparativo de frecuencias de modos Raman activos TiO <sub>2</sub> de los sistemas NPs Au/TiO <sub>2</sub> | 43            |

## ÍNDICE DE FIGURAS

| <b>Figura</b> | <b>Descripción</b>                                                                                                                                                                                                             | <b>Página</b> |
|---------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------|
| 1             | Idea de degradación de contaminantes por fotocátalisis heterogénea (Qumar y col., 2022).                                                                                                                                       | 4             |
| 2             | Diagrama esquemático de una excitación electrónica típica desde la VB llena de $\text{TiO}_2$ a la CB desocupada mediante foto excitación (Guo y col., 2019).                                                                  | 6             |
| 3             | Ilustración esquemática para la comparación de la estructura de bandas del $\text{TiO}_2$ puro, el $\text{TiO}_2$ impurificado con metal y con un no metal (Low y col., 2017).                                                 | 8             |
| 4             | Esquema del proceso de transferencia de carga en una heteroestructura metal-semiconductor (Qumar y col., 2022).                                                                                                                | 10            |
| 5             | Ilustración esquemática del efecto SPR sobre $\text{TiO}_2$ para la reducción fotocatalítica de $\text{CO}_2$ (Low y col., 2017).                                                                                              | 11            |
| 6             | Esquema del mecanismo de mejora de Au- $\text{TiO}_2$ para la reacción fotocatalítica (Low y col., 2017).                                                                                                                      | 11            |
| 7             | Esquema de la configuración experimental utilizada para la irradiación de la pila de películas con un solo pulso láser (Segura-Zavala y col., 2023).                                                                           | 15            |
| 8             | (a) Espectros de absorción visibles de los estándares utilizados para la curva de calibración, (b) curva de calibración por estándares externos para el azul de metileno, junto a sus respectivos parámetros de ajuste lineal. | 25            |
| 9             | Esquema de la síntesis de nanopartículas de oro (Au NPs) sobre películas de $\text{TiO}_2$ .                                                                                                                                   | 26            |
| 10            | Diagrama de flujo del diseño experimental.                                                                                                                                                                                     | 27            |
| 11            | Micrografías de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) de nanopartículas de oro (Au NPs) depositadas sobre películas de $\text{TiO}_2$ .                                                                                     | 30            |
| 12            | Histogramas de distribución de tamaño de nanopartículas de oro (Au NPs) sintetizadas sobre $\text{TiO}_2$ en diferentes condiciones experimentales.                                                                            | 31            |
| 13            | Espectros UV-Vis de transmitancia para $\text{TiO}_2$ , Au/ $\text{TiO}_2$ y muestras Au/ $\text{TiO}_2$ sintetizadas con diferente número de pulsos láser (2p, 4p, 6p, 8p, 10p).                                              | 37            |
| 14            | Ajustes al modelo de Tauc para la estimación de anchos de banda prohibida con diferente energía (a) y diferente cantidad de pulsos (b).                                                                                        | 40            |
| 15            | Espectros Raman normalizados para las muestras $\text{TiO}_2$ , Au/ $\text{TiO}_2$ y muestras Au/ $\text{TiO}_2$ , con espesor de 10 (a) y 15 nm (b) a diferentes energías                                                     | 42            |
| 16            | Curvas de degradación fotocatalítica de azul de metileno bajo irradiación ultravioleta con las heteroestructuras NPs Au/ $\text{TiO}_2$ .                                                                                      | 45            |

## RESUMEN

En el presente proyecto de investigación se desarrolló un sistema fotocatalítico basado en la síntesis controlada de nanopartículas de oro (Au NPs) depositadas mediante ablación láser en vacío sobre películas de dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ), con el objetivo de remediar la contaminación del agua por colorantes sintéticos como el azul de metileno; para ello, se optimizaron parámetros clave como el espesor de la película de Au (10 y 15 nm, depositada por PVD), la energía del láser (15–90 mJ) y el número de pulsos (2–40), integrando la síntesis sol-gel de  $\text{TiO}_2$  en fase anatasa con el depósito controlado de Au y la generación de NPs por ablación. Las muestras fueron caracterizadas por MEB, espectroscopia Raman y UV-Vis, correlacionando sus propiedades morfológicas, estructurales y ópticas con su desempeño fotocatalítico bajo irradiación UV, obteniendo los mejores resultados con la configuración Au/ $\text{TiO}_2$ -T15-E25-P10, la cual produjo NPs esféricas, homogéneas y de tamaño reducido (~25 nm), con una banda de resonancia plasmónica superficial (SPR) definida entre 520–550 nm y una reducción del ancho de banda prohibida del  $\text{TiO}_2$  a 3.36 eV, logrando una degradación del 95 % del azul de metileno en 60 minutos, superando en un 25 % al  $\text{TiO}_2$  puro y confirmando que la funcionalización con Au mejora significativamente la actividad fotocatalítica mediante efectos plasmónicos y una mayor separación de cargas en la interfaz Au- $\text{TiO}_2$ .

## I. INTRODUCCIÓN

La creciente industrialización y urbanización han provocado un incremento de la contaminación de los cuerpos de agua con compuestos orgánicos e inorgánicos peligrosos, como metales pesados, pesticidas, fármacos y tintes. Estas sustancias representan una amenaza significativa para la salud humana y los ecosistemas. Ante la necesidad de desarrollar tecnologías de remediación eficientes y sostenibles, los procesos fotocatalíticos han demostrado ser una herramienta prometedora para la degradación de contaminantes orgánicos e inorgánicos en el agua, ofreciendo una solución eficiente y respetuosa con el medio ambiente. En particular, las nanopartículas de oro (Au NPs) juegan un papel clave debido a su capacidad de presentar resonancia plasmónica superficial localizada (LSPR), lo que permite una mayor absorción de la radiación electromagnética y favorece la separación de cargas. Estas nanopartículas, cuando están acopladas a semiconductores como el dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ), pueden transferir electrones de alta energía (hot electrons) generados durante la resonancia plasmónica superficial a la banda de conducción del semiconductor, mejorando significativamente la separación de cargas y la eficiencia de los procesos fotocatalíticos. Este enfoque ha mostrado un rendimiento notable en la degradación de compuestos tóxicos y colorantes, como el azul de metileno y otros contaminantes orgánicos, al acelerar las reacciones redox en la superficie de los materiales fotocatalizadores.

En el presente trabajo se depositaron películas de  $\text{TiO}_2$  por la técnica de inmersión-remoción utilizando soluciones precursoras sol-gel de isopropóxido de titanio; sobre estas se depositaron películas de Au con espesores de 10 y 15 nm mediante depósito físico de vapor (PVD, por sus siglas en inglés). Posteriormente, se fabricaron nanopartículas de Au irradiando las películas depositadas sobre  $\text{TiO}_2$  mediante ablación láser en vacío, variando el número de disparos y la fluencia. Finalmente se evaluó la eficiencia fotocatalítica de las heteroestructuras  $\text{TiO}_2/\text{Au}$  en la degradación del colorante azul de metileno bajo luz UV.

## II. ANTECEDENTES

### II.1 Contaminación

Las aguas residuales contienen una amplia variedad de contaminantes, entre ellos colorantes y compuestos orgánicos e inorgánicos. Los contaminantes orgánicos persistentes, como ciertos colorantes, son particularmente problemáticos debido a su resistencia a la degradación, lo que conlleva riesgos significativos para los ecosistemas acuáticos y todos los seres vivos. En el ámbito industrial, alrededor de 700,000 toneladas de colorantes sintéticos se liberan en los cuerpos de agua sin tratamientos previos, causando un impacto ambiental considerable, dado que estos productos son varias veces tóxicos, cancerígenos y no biodegradables (Gautam y col., 2020).

La alta presencia de colorantes en el agua produce una coloración no deseada y limita la penetración de la luz solar, lo que afecta los procesos fotoquímicos y biológicos de las especies acuáticas. Entre estos colorantes, los azoicos, que constituyen el 60-70 % de los colorantes textiles, son los más comunes y poseen una vida media extensa, lo que dificulta su degradación rápida y eficaz, esencial para la recuperación del agua (Danish y col., 2021).

Dado el panorama actual de los retos ambientales y energéticos, la investigación orientada a la descontaminación del agua ha adquirido una relevancia considerable. En este contexto, resulta imprescindible desarrollar técnicas y materiales avanzados que posibiliten tanto la remediación hídrica como la generación de energía de manera sostenible y ambientalmente responsable.

### II.2 Tecnologías avanzadas de oxidación

Actualmente, gran parte de las investigaciones se centran en desarrollar métodos eficaces para la remediación de contaminantes en el agua, destacando los procesos de oxidación avanzada (POA). Estos tratamientos químicos eliminan contaminantes orgánicos e inorgánicos mediante la generación de oxidantes reactivos, como radicales hidroxilos ( $\cdot\text{OH}$ ) y especies de oxígeno activo, formados a partir de

oxidantes primarios como ozono, peróxido de hidrógeno y oxígeno, además de fuentes de energía como luz UV y fotocatalizadores como ZnO y TiO<sub>2</sub> (Raizada y col., 2021).

La fotocatálisis ha cobrado atención en los últimos años por su capacidad de degradar contaminantes mediante la irradiación UV o visible. Los fotocatalizadores semiconductores son atractivos porque transforman contaminantes en CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O, sustancias estables (Raizada y col., 2021). Estos sistemas fotocatalíticos también se utilizan en aplicaciones como evitar el empañamiento de vidrio, dividir H<sub>2</sub>O en O<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>, y eliminar contaminantes de forma eficaz. Sin embargo, la eficiencia actual resulta insuficiente para los requerimientos prácticos, lo que impulsa el desarrollo de fotocatalizadores de alto rendimiento.

Para mejorar la actividad fotocatalítica de los materiales semiconductores, se han aplicado técnicas como la impurificación con heteroátomos, el depósito de metales nobles, la regulación de la morfología, la sensibilización de la superficie y la construcción de heterouniones. Estas modificaciones optimizan propiedades como el tamaño de partícula y las propiedades ópticas, mejorando la capacidad de remediación (Nie y col., 2024).

Además de la fotocatálisis, otros métodos de tratamiento de aguas incluyen adsorción, filtración por membranas, degradación biológica, extracción líquido-líquido, nanofiltración, oxidación, ósmosis inversa e irradiación UV, aunque la fotocatálisis sigue destacando por su potencial en la remediación ambiental (Nie y col., 2024; Raizada y col., 2021).

### II.2.1 Fotocatálisis

La fotocatálisis es un proceso que aprovecha la energía de la radiación electromagnética para activar reacciones químicas de oxidación y reducción. Cuando un material semiconductor fotocatalítico es expuesto a radiación lumínica, absorbe la energía del fotón ( $E_{\text{fotón}} = h\nu$ , donde  $h$  es la constante de Planck y  $\nu$  es la frecuencia del fotón) y al superar el umbral energético del material, este se excita, lo

que provoca la generación de electrones ( $e^-$ ) y huecos ( $h^+$ ). Los electrones y los huecos, conocidos como pares  $e^-/h^+$ , se desplazan hacia la superficie del catalizador, donde participan en reacciones de oxidación del agua y de los iones hidroxilo, dando lugar a la formación de radicales hidroxilo ( $\bullet OH$ ) (Liu y col., 2021) como se muestra en la Figura 1.

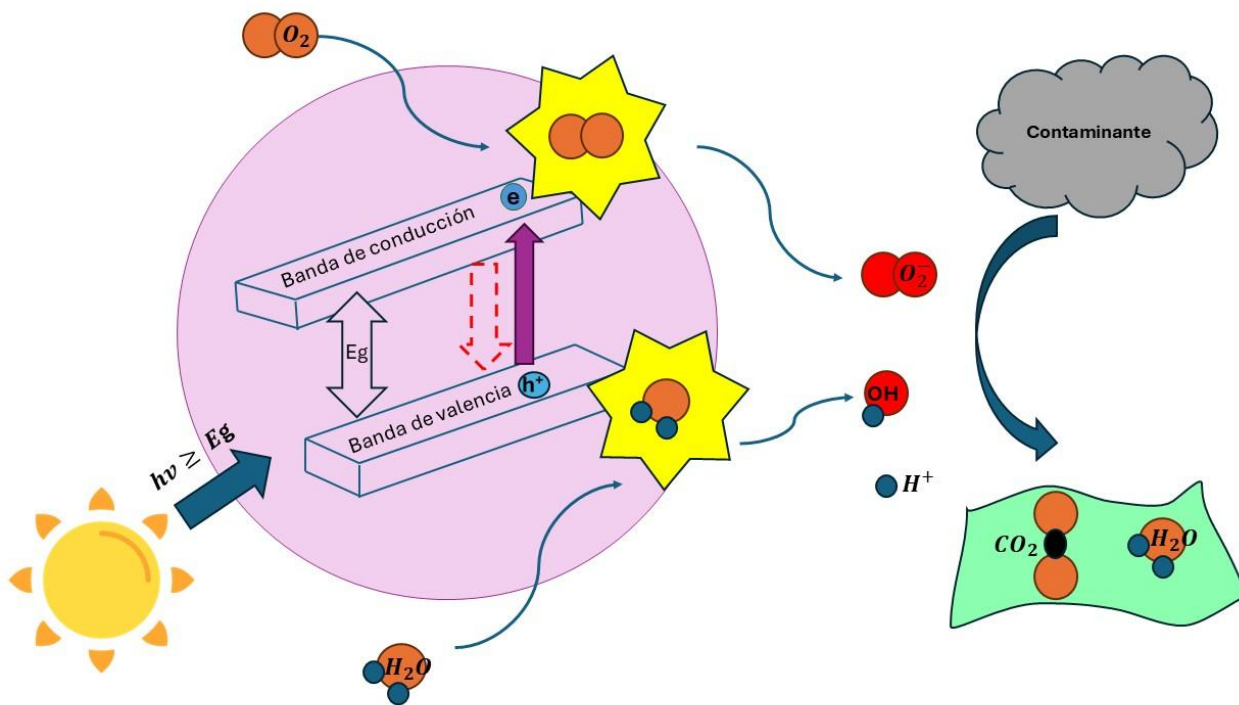


Figura 1. Idea de degradación de contaminantes mediante fotocatalisis heterogenea (Qumar y col., 2022).

Este proceso pertenece a los procesos de oxidación avanzada (AOP, por sus siglas en inglés) y es ampliamente valorado para la mineralización de contaminantes orgánicos y la inactivación de patógenos (Qumar y col., 2022).

Las reacciones fotocatalíticas se pueden clasificar en dos tipos según la apariencia del estado físico de los reactivos; la fotocatalisis homogénea es cuando tanto el semiconductor como el reactivo están en la misma fase, es decir, gas, sólido o líquido, y fotocatalisis heterogenea cuando tanto el semiconductor como el reactivo

están en fases diferentes (Ameta y col., 2018). Los procesos de oxidación - reducción fotocatalíticos de compuestos orgánicos pueden describirse con ayuda del cuadro 1.

Cuadro 1. Etapas del proceso de oxidación-reducción fotocatalítica (Qumar y col., 2022).

| Etapa | Descripción de reacción                                                                                        |
|-------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1     | $Semiconductor\ fotocatalítico + h\nu \rightarrow e_{CB}^- + h_{VB}^+$                                         |
| 2     | $h^+ + OH^- \rightarrow OH$                                                                                    |
| 3     | $e^- + O_2 \rightarrow O_2^-$                                                                                  |
| 4     | $2e^- + O_2 + 2H^+ \rightarrow H_2O_2$                                                                         |
| 5     | $e^- + H_2O_2 \rightarrow OH + OH^-$                                                                           |
| 6     | $Contaminante\ orgánico + OH \rightarrow degradación\ de\ los\ productos$                                      |
| 7     | $Contaminante\ orgánico + fotocatalizador\ semiconductor\ (h_{VB}^+) \rightarrow productos\ de\ la\ oxidación$ |
| 8     | $Contaminante\ orgánico + fotocatalizador\ semiconductor\ (e_{CB}^-) \rightarrow productos\ de\ la\ reacción$  |

Por lo tanto, la eficiencia de la remediación ambiental fotocatalítica está estrechamente relacionada con el ancho de banda y el potencial redox de los materiales fotocatalizadores semiconductores (Nie y col., 2024).

## II.2.2 Semiconductores fotocatalíticos

De acuerdo con Xiao y colaboradores (Xiao y col., 2019), un fotocatalizador se define como un material que absorbe luz y luego produce pares electrón-hueco, que transforman químicamente los reactivos y regeneran su composición química tras cada ronda de tales interacciones. De todos los óxidos metálicos disponibles, el ZnO y el TiO<sub>2</sub> han demostrado ser excelentes y prometedores fotocatalizadores debido a

su naturaleza no tóxica, características notables que incluyen alta capacidad de oxidación, menor costo, flexibilidad en la fabricación, etc. (Gautam y col., 2020).

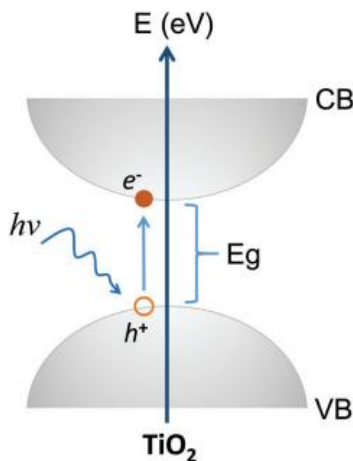


Figura 2. Diagrama esquemático de una excitación electrónica típica desde la VB llena de  $\text{TiO}_2$  a la CB desocupada mediante fotoexcitación (Guo y col., 2019).

Todos los semiconductores fotocatalíticos poseen una banda de valencia llena (VB) y una banda de conducción vacía (CB) con una energía de banda prohibida característica, como se observa en la Figura 2. Las reacciones redox fotocatalíticas y el rango de asimilación de luz de un fotocatalizador dependen totalmente de los potenciales de las bandas VB y CB, así como de su energía de banda prohibida, respectivamente. Por lo tanto, se sabe que los factores mencionados anteriormente son muy decisivos para seleccionar un material semiconductor fotocatalítico adecuado para aplicaciones de descomposición del agua y degradación de contaminantes.

Por ello, los semiconductores fotocatalíticos juegan un papel decisivo en la conversión de energía solar de alto rendimiento. Y por lo anterior, se han propuesto diversas estrategias para mejorar el rendimiento de los fotocatalizadores semiconductores, incluido el control de la morfología, la impurificación, la construcción de uniones, la carga de co - catalizadores, etc. (Xiao y col., 2019).

Dado que los bordes de banda (borde superior e inferior de la banda de conducción) y los intervalos de banda prohibida ( $E_g$ ) de los semiconductores son dos parámetros clave para estimar la viabilidad de una reacción, es esencial evaluarlos adecuadamente.

### II.2.3 Dióxido de titanio, $\text{TiO}_2$

El dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) es un semiconductor que despierta gran interés debido a sus propiedades fotocatalíticas y fotoconductoras, asociadas a las características morfológicas y estructurales de sus fases constituyentes.

En la naturaleza, el  $\text{TiO}_2$  presenta tres polimorfos: anatasa, rutilo y brookita. El rutilo es la fase estable, mientras que la anatasa y la brookita son fases metaestables. Sin embargo, la fase anatasa presenta actividades fotocatalíticas mucho más elevadas que el rutilo y la brookita (Zhang y col., 2014), dado que la capacidad de absorción de la luz solar de la anatasa es menor que la del rutilo, debido a su mayor ancho de banda prohibida (3.2 eV) comparada con la del rutilo (3.0 eV) (Qumar y col., 2022).

Adicionalmente, las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  en fase anatasa tienen una mejor movilidad de los electrones y, por lo tanto, son demandadas para las aplicaciones de celdas solares. Debido a ello, la síntesis de  $\text{TiO}_2$  nanométrico en fase anatasa ha recibido mayor atención. Sin embargo, el  $\text{TiO}_2$ , requiere una gran cantidad de energía para activarlo, dado que los fotones de alta energía existentes en la región UV son solo el 4 % de la energía total. Por lo tanto, la eficiencia del  $\text{TiO}_2$  se minimiza. Para superar estas limitaciones, se han empleado varias técnicas de modificación de la superficie, como la impurificación, la sensibilización con colorantes y la combinación con puntos cuánticos (QD), y la síntesis de semiconductores compuestos (Adekoya y col., 2019).

### II.2.4 Estrategias de modificación de semiconductores

Uno de los métodos más comunes, y quizás más antiguos, para modificar las propiedades o alinear la ingeniería de bandas de un semiconductor es la impurificación. Una ventaja es que la mayoría de los impurificantes metálicos

(especialmente los metales de transición que tienen propiedades plasmónicas) pueden actuar como agentes atrapa electrones, mejorando así la separación de cargas y la eficiencia del fotocatalizador. Además, se ha demostrado que esto genera un fuerte campo eléctrico en la interfaz metal-semiconductor. La presencia de este campo eléctrico conduce a un aumento del número de especies portadoras de carga en la interfaz metal-semiconductor. Las especies portadoras de carga pueden migrar a la superficie donde se utilizan en reacciones redox (Adekoya y col., 2019).

Existen principalmente dos métodos propuestos para impurificar el  $\text{TiO}_2$ : la impurificación metálica y la no metálica (ver Figura 3). Sin embargo, en la investigación de Low y colaboradores (2017), se pone mayor énfasis en la impurificación metálica del  $\text{TiO}_2$ , puesto que resulta más sencilla de implementar que la no metálica.

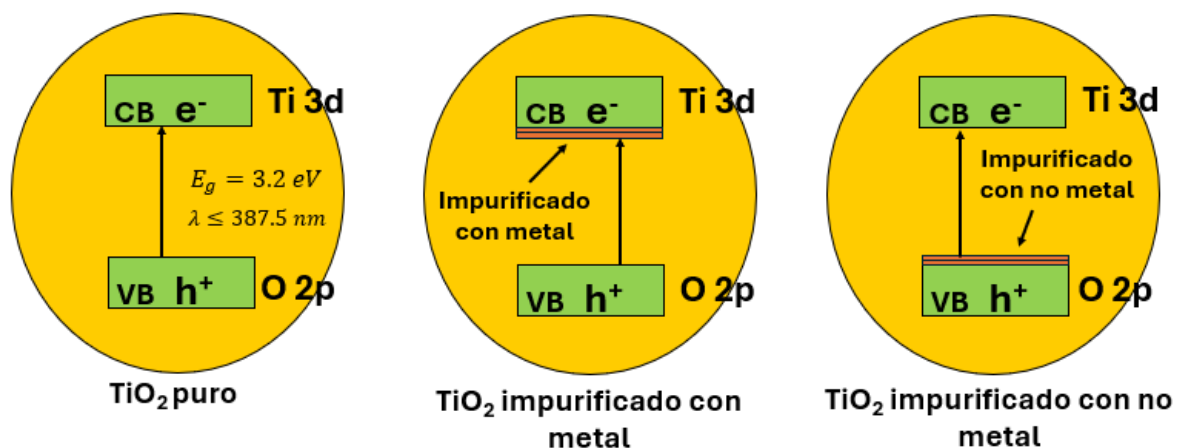


Figura 3. Ilustración esquemática para la comparación de la estructura de bandas del  $\text{TiO}_2$  puro, el  $\text{TiO}_2$  impurificado con metal y con un no metal (Low y col., 2017).

#### II.2.5 Depósito y decorado con nanopartículas metálicas en $\text{TiO}_2$

La modificación del  $\text{TiO}_2$  mediante la incorporación de metales o nanopartículas metálicas permite ajustar sus propiedades fotocatalíticas, principalmente reduciendo su banda prohibida (3.2 eV en estado puro) y mejorando su eficiencia bajo luz visible.

Esta estrategia incluye el uso de metales comunes (Cu, Fe, Cr), metales nobles (Au, Ag, Pt, Rh, Pd) y elementos de transición o tierras raras, depositados mediante técnicas como impregnación, sol-gel, coprecipitación, implantación iónica o pulverización catódica (Adekoya y col., 2019; Low y col., 2017).

Los metales nobles, en particular, destacan por su capacidad de inducir resonancia plasmónica superficial localizada (LSPR/SPR). Por ejemplo, nanopartículas de Au y Ag (Low y col., 2017) aprovechan este efecto para mejorar la fotoactividad del  $\text{TiO}_2$ , incrementando la generación de pares electrón-hueco y vida útil del  $\text{TiO}_2$ . Estas nanopartículas, con dimensiones entre 1-100 nm (Gautam y col., 2020), actúan como sumideros de electrones, facilitando la separación de cargas y reduciendo la recombinación.

El mecanismo de transferencia de carga depende de la alineación energética entre el metal y el semiconductor. Si el estado plasmónico del metal se ubica por encima de la banda de conducción (CB) del semiconductor, los electrones pueden transferirse desde el metal al semiconductor mediante excitación selectiva (Figura 4i-ii). En casos de excitación simultánea, la interacción se complejiza genera sinergias que potencian la actividad catalítica (Figura 4iii).

Así, la integración de nanopartículas metálicas no solo ajusta la banda prohibida ( $<3.2$  eV), sino que también optimiza procesos fotofísicos clave, ampliando las aplicaciones en la degradación de contaminantes, el almacenamiento de energía y la conversión fotónica.

En particular, el oro (Au) es una elección destacada entre los metales nobles debido a su notable estabilidad química y su capacidad para inducir resonancia plasmónica superficial (SPR) en el rango del espectro visible. Esta propiedad no solo permite extender la absorción de luz a longitudes de onda más largas, sino que también facilita una separación eficiente de cargas al actuar como sumidero de electrones fotogenerados (Serrano-Lázaro y col., 2024). A diferencia de otros metales, como la plata (Ag), que pueden sufrir oxidación o corrosión en ciertas condiciones, el Au

mantiene su funcionalidad a lo largo del tiempo, lo que lo convierte en un material ideal para aplicaciones fotocatalíticas de alta durabilidad y eficiencia

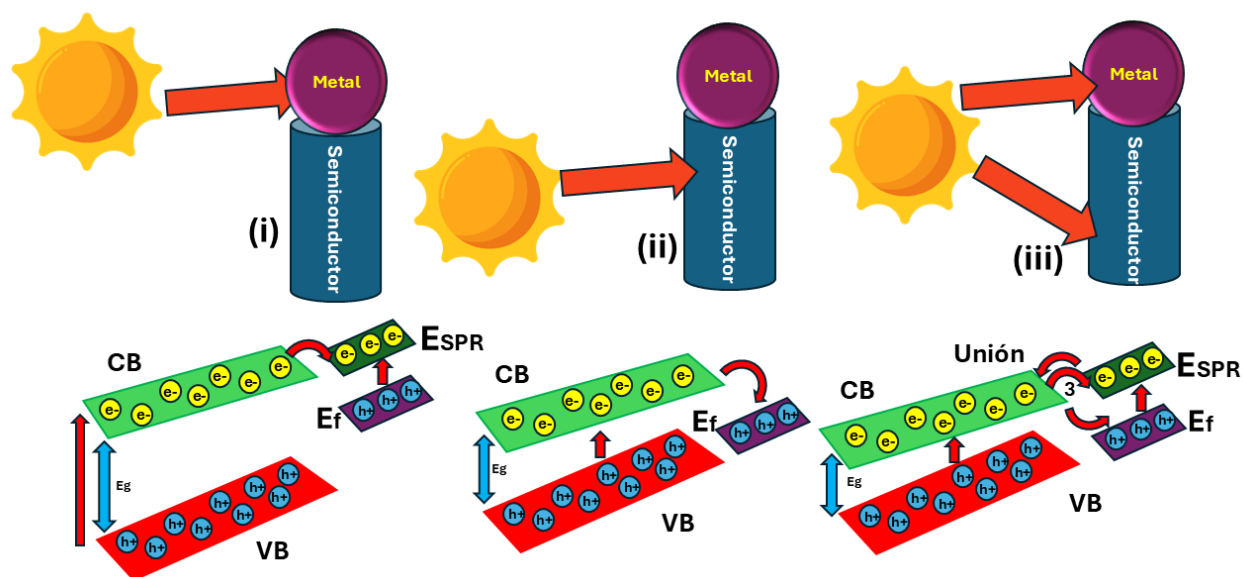


Figura 4. Esquema del proceso de transferencia de carga en una heteroestructura metal-semiconductor (Qumar y col., 2022).

## II.2.6 Resonancia plasmónica superficial localizada (LSRP)

Cuando se combinan con fotocatalizadores sensibles a los rayos UV, como el  $\text{TiO}_2$ , los metales con el efecto LSPR, como las nanopartículas de oro, pueden transferir electrones de manera eficiente a la banda de conducción (CB) del  $\text{TiO}_2$  bajo la irradiación de luz visible. A través de esta transferencia desde las nanopartículas de oro, el  $\text{TiO}_2$  sensible a la luz UV puede funcionar como fotocatalizador sensible a la luz visible (VLR) al haberse impurificado con Au. Lo que provoca una fuerte oscilación de los electrones de la superficie. Luego, se pueden generar los electrones excitados por SPR (también llamados electrones calientes). Estos electrones excitados por SPR en la superficie de los metales plasmónicos poseen alta energía y, por lo tanto, pueden transferirse directamente al semiconductor e inducir la reacción fotocatalítica como se muestra en las Figuras 5 y 6 (Low y col., 2017).

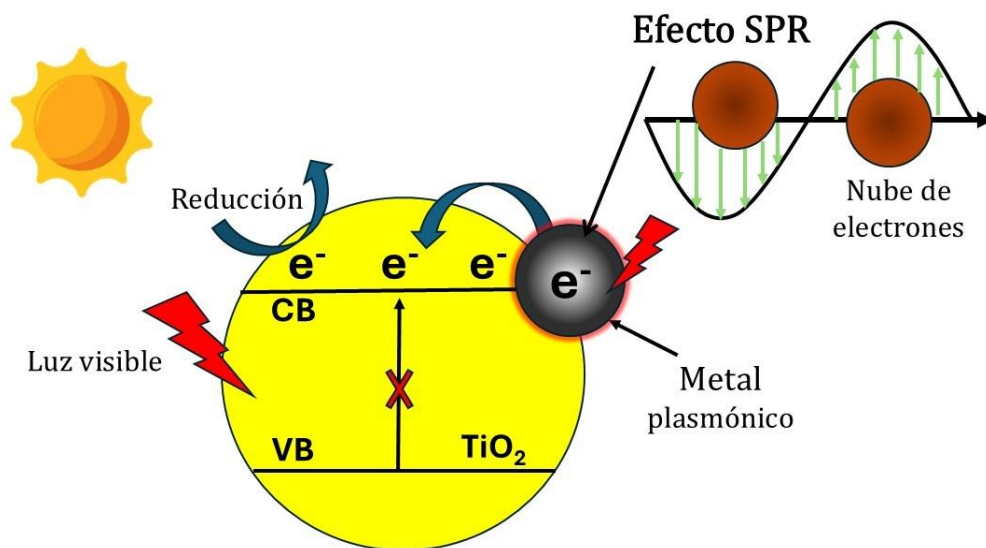


Figura 5. Ilustración esquemática del efecto SPR sobre  $\text{TiO}_2$  para la reducción fotocatalítica de  $\text{CO}_2$  (Low y col., 2017).

Esta investigación no solo demostró que la carga de Au puede mejorar la eficiencia de separación de huecos de electrones de  $\text{TiO}_2$ , sino también su capacidad de absorción de luz.

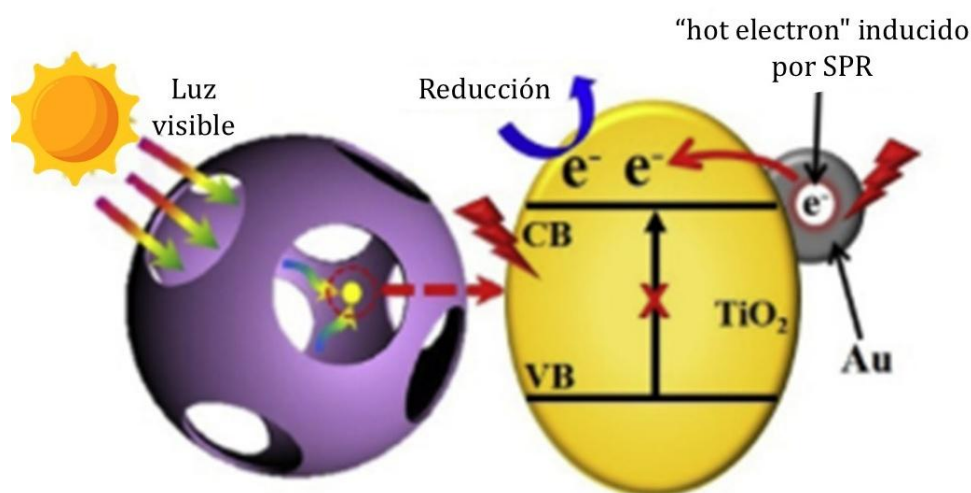


Figura 6. Esquema del mecanismo de mejora de Au- $\text{TiO}_2$  para la reacción fotocatalítica (Low y col., 2017).

## II.3 Síntesis de sistemas fotocatalíticos

Con el crecimiento, desarrollo y exploración en el área de los nanomateriales, la implementación de formas eficientes de preparar y procesar estos materiales para su aplicación práctica se ha vuelto muy importante.

Por lo que buscar un método de síntesis adecuado puede tener una fuerte influencia en el tiempo de reacción, el rendimiento, el tamaño de partícula y la morfología del material, especialmente en el caso de procesos a gran escala.

Algunos de los métodos comúnmente utilizados para la preparación de óxidos metálicos incluyen el método sol-gel, la peptización, la pirólisis, el método solvotérmico, el método hidrotérmico, la hidrólisis, el método de coprecipitación, la síntesis por microondas, entre otros.(Gautam y col., 2020).

### II.3.1 Síntesis Sol - Gel

El método sol-gel es ampliamente utilizado en la industria para sintetizar nanopartículas, debido a que permite obtener diversos tipos de nanopartículas en un solo proceso mediante la mezcla de precursores metálicos o de óxidos metálicos, lo que facilita la producción de aleaciones (Bokov y col., 2021). En este proceso, un sol, definido como una suspensión coloidal de partículas sólidas en un líquido, se transforma en una estructura tridimensional denominada gel mediante reacciones químicas irreversibles, que pueden ser controladas ajustando el pH o la concentración de la solución. Dado que la fase dispersa en un sol es lo suficientemente pequeña como para experimentar movimiento browniano, su estabilidad y propiedades pueden optimizarse para diversas aplicaciones en la síntesis de materiales avanzados (Brinker y col., 1990).

Entre sus ventajas destacan la obtención de productos de alta pureza, el control en el tamaño de las partículas y la formación de nanoestructuras uniformes a bajas temperaturas. Además, es comúnmente utilizado para sintetizar nano-óxidos metálicos y producir recubrimientos o películas delgadas en el rango de 50-500 nm, especialmente en industrias electrónicas y químicas (Andrade-Guel y col., 2019). En

el caso del dióxido de titanio, se utiliza un catalizador ácido para mejorar la pureza y uniformidad del material, disolviendo el precursor de titanio, como el isopropóxido de titanio (IV), en solventes como el 2-propanol, seguido de hidrólisis con agua destilada y control del pH con ácido para formar la fase cristalina deseada, generalmente anatasa o rutilo (Andrade-Guel y col., 2019).

### II.3.2 Síntesis por evaporación física de vapor (PVD)

El proceso de PVD (Physical Vapor Deposition) consiste en el depósito de materiales desde una fase gaseosa, formando capas densas y sólidas con un control preciso del espesor, la composición y la orientación cristalina. Este método tiene la ventaja de un bajo riesgo de contaminación, ya que no requiere el uso de reactivos orgánicos. Además, permite la creación de sistemas multicapa mediante el depósito secuencial de materiales y opera a temperaturas más bajas que las de los métodos térmicos convencionales, lo que evita la interdifusión o reacciones químicas no deseadas (Lobe y col., 2021).

El proceso de PVD utiliza técnicas de vacío para depositar películas delgadas, transportando el material desde una fuente condensada a través de una fase gaseosa hasta la superficie a recubrir, conservando generalmente las propiedades originales del material.

El proceso opera a presiones entre 1 y 10 Pa, lo que permite que el material viaje con pocas colisiones desde la fuente hasta el sustrato, favoreciendo la densificación del recubrimiento. Las tasas de depósito oscilan entre 1 y 100 nm/s, logrando películas con espesores que van desde nanómetros hasta micrómetros (Lobe y col., 2021).

En el método de evaporación utilizado en el PVD, las especies gaseosas suelen encontrarse en equilibrio térmico local y se describen mediante la distribución de Maxwell-Boltzmann (Jamkhande y col., 2019). La temperatura desempeña un papel crucial, dado que afecta la velocidad y la energía de las partículas que impactan la superficie del sustrato. El calentamiento por efecto Joule, ampliamente empleado,

convierte la energía eléctrica en calor mediante una resistencia. Aunque este método es sencillo, no resulta ideal para compuestos multicomponentes, debido a que la fusión incongruente puede causar variaciones en la composición tanto de la fase gaseosa como de la masa fundida (Lobe y col., 2021).

### II.3.3 Ablación láser pulsada (PLA)

La ablación láser pulsada (PLA) es una técnica en la que un pulso láser de alta energía se dirige hacia la superficie de un material para ionizar y desintegrar sus átomos, generando plasma. Este proceso genera una nube de plasma y una burbuja de cavitación en el líquido, lo que ayuda a la síntesis de nanopartículas similares al material objetivo (Dell'aglio y De Giacomo, 2021). Recientemente, también se ha investigado la deshumidificación inducida por láser pulsado, empleada para producir nanopartículas metálicas de alta pureza sobre sustratos sólidos (Sánchez-Aké y col., 2024). Este método consiste en irradiar una película metálica delgada con un pulso láser, generando una fluencia suficiente para fundirla temporalmente, lo que permite fragmentarla en gotas e islas que, al solidificarse forman nanopartículas.

La elección del método de fabricación depende de la aplicación deseada. Para producir nanopartículas sobre películas delgadas, es necesario optimizar parámetros experimentales como la densidad de energía, la longitud de onda del láser, el número y duración de los pulsos, y la presión de trabajo por lo que la difusión del calor depende del espesor y las propiedades del material (Serrano-Lázaro y col., 2024). A diferencia de estudios previos, se espera utilizar un láser de pulso único para formar nanopartículas directamente sobre una película delgada de  $\text{TiO}_2\text{-Au}$ , lo que simplifica el proceso de síntesis y facilita su uso en aplicaciones como la descomposición de contaminantes en agua. De acuerdo con Segura-Zavala y col., (2023) esta técnica ha sido eficaz para producir nanopartículas de  $\text{Au-Pd}$  aleadas sobre una película de  $\text{ZnO}$ , con diámetros de 50 a 110 nm. Para este trabajo, se planea evaluar el depósito asistido por láser pulsado (ver Figura 7), para generar nanopartículas de oro sobre la película de  $\text{TiO}_2$ .

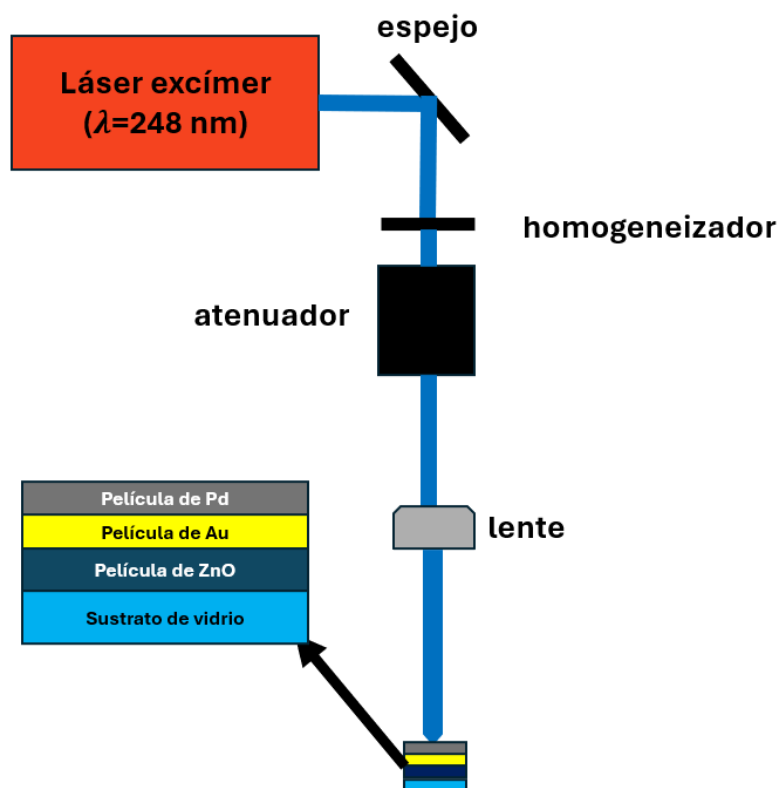


Figura 7. Esquema de la configuración experimental utilizada para la irradiación de la pila de películas con un solo pulso láser (Segura-Zavala y col., 2023).

En investigaciones futuras, como la desarrollada en esta tesis, se profundizará en este enfoque para controlar con precisión la composición, el tamaño y la distribución de las nanopartículas de oro sobre la superficie del  $\text{TiO}_2$ , así como para ajustar la geometría de las capas y el espesor de las películas. El objetivo es maximizar la eficiencia fotocatalítica y minimizar el riesgo de daños en sustratos delicados. Se prevé que esta técnica ofrezca un control avanzado sobre dichos parámetros, consolidándose como un método de fabricación eficiente y prometedor para futuras aplicaciones en materiales semiconductores.

### **III. HIPÓTESIS**

El control del espesor de las películas de oro y la variación de la densidad de energía del láser en el sistema de PLA permitirán controlar la distribución y tamaño de las nanopartículas de oro sobre la superficie de películas de  $\text{TiO}_2$ , prolongando la vida útil de los pares electrón-hueco y mejorando la eficiencia fotocatalítica en la degradación del azul de metileno.

## IV. OBJETIVOS

### IV.1 General

Desarrollar y mejorar una síntesis de nanopartículas de Au sobre películas de  $\text{TiO}_2$  mediante la técnica de ablación láser, evaluando los parámetros de espesor de la película de Au, el número de disparos y la fluencia de ablación láser, para maximizar la eficiencia fotocatalítica de heteroestructuras NPs Au/ $\text{TiO}_2$  en la degradación del colorante azul de metileno.

### IV.2 Específicos

- Obtener películas delgadas de  $\text{TiO}_2$  mediante la técnica de inmersión-remoción utilizando soluciones precursoras de sol-gel.
- Depositar películas delgadas de Au de diferentes espesores sobre las películas de  $\text{TiO}_2$  mediante la técnica de evaporación física en fase vapor (PVD).
- Estudiar los efectos de la radiación incidente en la ablación láser, centrándose en el número de disparos y la fluencia, sobre las películas de Au, así como evaluar su influencia en el tamaño y la distribución de las nanopartículas obtenidas.
- Evaluar las propiedades estructurales, ópticas y morfológicas de los diferentes sistemas obtenidos a través de caracterizaciones por espectroscopia Raman, espectroscopia UV-VIS, y microscopia electrónica de barrido.
- Evaluar la eficiencia fotocatalítica de las heteroestructuras NPs Au/ $\text{TiO}_2$  en la degradación del colorante azul de metileno bajo radiación UV-VIS.

## V. METODOLOGÍA

### V.1 Materiales

- Sustratos de vidrio

#### V.1.1 Material y equipo

- Evaporación física de vapor (PVD)
- Sistema de inmersión-remoción
- Mufla
- Caja de síntesis
- Ablación laser pulsada

#### V.1.2 Reactivos

##### Preparación de sustratos de vidrio

- Mezcla crómica
- Solución 1:3  $\text{HNO}_3$

##### Síntesis dióxido de titanio

- Isopropoxido de titanio (IV)  $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$  97 % Sigma Aldrich
- Alcohol etílico absoluto  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$   $\geq 99.5$  % Meyer
- Ácido nítrico  $\text{HNO}_3$  66.5 % Baker
- Gas  $\text{N}_2$

##### Depósito físico de vapor (PVD)

- Oro

##### Evaluación fotocatalítica

- Azul de metileno  $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{ClN}_3\text{S} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  Sigma Aldrich

## V.2 Procedimientos

### V.2.1 Nomenclatura de muestras

Para facilitar la comprensión de los resultados presentados en este estudio, se ha adoptado un sistema de acrónimos descriptivos para cada una de las heteroestructuras. La nomenclatura sigue un patrón estructurado que refleja las principales variables de depósito: el material base, el espesor de la película, la energía del láser empleada y el número de pulsos de ablación.

La estructura general de los acrónimos es la siguiente:

**[Material] - [Espesor en nm] - [Energía en mJ] - [Pulsos]**

A continuación, en el cuadro 2, se detalla el significado de cada componente y se presentan ejemplos de los acrónimos utilizados a lo largo del documento:

Cuadro 2. Sistema de nomenclatura para las heteroestructuras de NPs Au/TiO<sub>2</sub>.

| Componente | Prefijo | Descripción                                                                      | Valores                                                                                                              |
|------------|---------|----------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Material   |         | Material del sustrato o soporte.                                                 | <b>TiO<sub>2</sub></b> : Dióxido de Titanio<br><b>TiO<sub>2</sub>/Au</b> : dióxido de titanio decorado con oro (Au). |
| Espesor    | T       | Espesor de la película de oro (Au) depositada mediante PVD.                      | <b>T10</b> : 10 nm<br><b>T15</b> : 15 nm                                                                             |
| Energía    | E       | Energía del pulso láser utilizado en el proceso de ablación láser pulsada (PLA). | <b>E25</b> : 25 mJ<br><b>E50</b> : 50 mJ                                                                             |
| Pulsos     | P       | Número de pulsos láser aplicados durante la ablación.                            | <b>P4, P6, P8, P10</b>                                                                                               |

### V.2.2 Preparación de sustratos

Se lavaron los sustratos de vidrio con agua destilada y jabón especial, para después colocarlos en una caja Coplin. Posteriormente, se les añadió una mezcla crómica para su lavado durante 96 horas. Transcurrido el tiempo, se enjuagaron nuevamente con agua destilada y se colocaron de forma específica en un vaso de precipitados por 24 horas, permitiendo que todas las caras estuvieran con la solución 1:3 de  $\text{HNO}_3$ . Finalmente, se calentó la solución con los sustratos durante 3 horas, a una temperatura de 80 °C aproximadamente, con el objetivo de evitar proyecciones. Después, se enjuagaron nuevamente las piezas con agua destilada y se colocaron para su almacenamiento en un contenedor con agua destilada y alcohol.

### V.2.3 Síntesis de películas delgadas de dióxido de titanio, $\text{TiO}_2$

La síntesis de las películas delgadas de  $\text{TiO}_2$  se realizó mediante la técnica de inmersión-remoción de sustratos de vidrio, previamente tratados, en una solución precursora de isopropóxido de titanio en etanol, solución sol-gel. Se trabajó con una base de cálculo estequiométrico de 4 mL de isopropóxido de titanio de grado reactivo. La relación del solvente a utilizar fue de 36 moles de etanol (aproximadamente 30 mL) por la cantidad previamente establecida del alcóxido metálico. Inicialmente se dispuso el solvente en dos vasos de precipitados de 50 mL, cada uno con 15 mL, y a uno de los vasos se le adicionó 0.3 moles de ácido nítrico como agente catalizador por cada mol de isopropóxido de titanio (183.1  $\mu\text{L}$  grado reactivo). Estos vasos de precipitados con etanol se dispusieron en una caja con guantes para atmósfera inerte (gas de nitrógeno) para la adición de isopropóxido de titanio en el vaso sin catalizador. Una vez disuelto el isopropóxido de titanio, se le incorporó el resto del solvente dentro de la caja, y esta pudo ser retirada de la caja de guantes.

A continuación, se presentan detalles de los cálculos estequiométricos de las cantidades de reactivos utilizados:

Etanol – Por cada mol de isopropóxido de titanio se utilizaron 36 moles de etanol de acuerdo con:

$$4 \text{ mL } C_{12}H_{28}O_4Ti \left( \frac{0.96 \text{ g } C_{12}H_{28}O_4Ti}{1 \text{ mL } C_{12}H_{28}O_4Ti} \right) \left( \frac{1 \text{ mol } C_{12}H_{28}O_4Ti}{284.22 \text{ g } C_{12}H_{28}O_4Ti} \right) \\ = 0.0135106608 \text{ moles de } C_{12}H_{28}O_4Ti$$

$$1 \text{ mol de } = 36 \text{ moles de } C_2H_6O$$

$$0.0135106608 \text{ moles de } C_{12}H_{28}O_4Ti = 0.486383787 \text{ moles } C_2H_6O$$

$$0.486383787 \text{ moles } C_2H_6O \left( \frac{46.07 \text{ g } C_2H_6O}{1 \text{ mol } C_2H_6O} \right) \left( \frac{1 \text{ mL } C_2H_6O}{0.75 \text{ g } C_2H_6O} \right) \\ = 29.8769348 \text{ mL } C_2H_6O = 30 \text{ mL}$$

Ácido nítrico – Por cada mol de isopropóxido de titanio se adicionaron 0.3 moles de ácido nítrico de acuerdo con:

$$1 \text{ mol Isop.Ti} = 0.3 \text{ moles } HNO_3$$

$$0.0135106608 \text{ moles Isop.Ti} = 0.00405319824 \text{ moles } HNO_3$$

$$0.00405319824 \text{ moles } HNO_3 \left( \frac{65.01 \text{ g } HNO_3}{1 \text{ mol } HNO_3} \right) \left( \frac{1 \text{ mL } HNO_3}{1.395 \text{ g } HNO_3} \right) = 0.1831 \text{ mL } HNO_3 \\ = 183.1 \mu\text{L } HNO_3$$

Una vez obtenida la solución precursora (sol), está se dispuso en un contenedor rectangular de aproximadamente 3.5 x 8.5 x 1 cm. Las películas fueron depositadas utilizando un motor de inmersión donde se ajustaron los sustratos y se programó una velocidad de salida de 2 cm/min. Una vez depositada una película, esta fue llevada a un tratamiento de secado a 150 °C durante 5 min. Una vez terminado este tratamiento y que el sustrato haya alcanzado la temperatura ambiente, el sistema fue nuevamente recubierto, repitiendo estos procedimientos hasta alcanzar cinco recubrimientos o capas. Finalmente, las películas recubiertas se sometieron a un tratamiento térmico de 1 hora a 450 °C con el objetivo de formar la fase anatasa, cuya formación propicia cerca de 450-550 °C.

El tratamiento térmico contó con las siguientes etapas:

1ra etapa: Secado a 100 °C durante 1 h.

2da etapa: Sinterizado para la formación de anatasa a 450 °C durante 1 h.

3era etapa: Enfriado lento dentro del horno de tratamiento.

En este tratamiento térmico se utilizó una temperatura de sinterizado de 450 °C para ahorrar energía, dado que la transición de fase se ubica en el intervalo previamente mencionado. Este tratamiento ha demostrado ser efectivo y se han obtenido buenos resultados relativos a propiedades fotocatalíticas dentro del grupo de investigación del Cuerpo Académico de Materiales Avanzados de la Facultad de Química.

#### V.2.4 Obtención de oro, Au, mediante depósito físico en fase vapor (PVD)

Mediante un equipo de depósito físico de vapor de Oerlikon Leybold Vacuum Solutions, se depositaron distintas cantidades de oro según el espesor a obtener. En el Cuadro 3 se muestran los valores de las cantidades de oro utilizadas para depositar diferentes espesores de Au bajo las condiciones que se describirán más adelante.

Cuadro 3. Espesor de la capa de oro en función de la masa depositada.

| Espesor (nm) | Masa Au (mg) |
|--------------|--------------|
| 10           | 24           |
| 15           | 36           |

Inicialmente, la cantidad de oro requerida se colocó cuidadosamente en una chalupa de tungsteno. Las películas de dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) se colocaron sobre el soporte a una distancia de 20 cm de la chalupa. A continuación, el sistema se sometió a vacío mediante una bomba turbomolecular hasta alcanzar una presión de  $5 \times 10^{-7}$  Torr. Una vez logrado el vacío deseado, se inició una rampa de amperaje, comenzando con 60

A y aumentando en 15 A cada 15 segundos hasta alcanzar un máximo de 120 A. Este amperaje se mantuvo constante durante 5 minutos para garantizar el depósito uniforme del oro sobre las películas de  $\text{TiO}_2$ .

Finalizado este proceso, el amperaje se redujo progresivamente hasta 0 A y se mantuvo en este estado durante 10 minutos para estabilizar el sistema. Finalmente, se venteó la cámara, eliminando el vacío, y se procedió a extraer las películas recubiertas de oro.

#### V.2.5 Ablación láser para obtención de nanopartículas

Se utilizó un láser excimer Ekspla (248 nm, 20 ns de ancho de pulso, 10 Hz de repetición) para realizar la ablación láser de películas de  $\text{TiO}_2$  recubiertas con oro. Durante el proceso, se variaron parámetros como el espesor de la película, la energía del láser y el número de pulsos, con el fin de evaluar su influencia en la cantidad, el tamaño y la distribución de las nanopartículas generadas. Los valores específicos empleados se detallan en el Cuadro 4.

Cuadro 4. Parámetros evaluados durante el proceso de ablación láser para la obtención de nanopartículas de oro.

| Parámetro              | Valores a evaluar | Objetivo de la variación                                                                        |
|------------------------|-------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Espesor de la película | 10-15 nm          | Determinar el efecto del espesor en la formación de nanopartículas.                             |
| Energía del laser      | 25-50 mJ          | Evaluar cómo la energía influye en el tamaño y la cantidad de nanopartículas.                   |
| Número de pulsos       | 0-10              | Analizar el impacto del número de pulsos en la distribución y morfología de las nanopartículas. |

#### V.2.6 Caracterización de las heteroestructuras NPs Au/TiO<sub>2</sub>

Para las nanopartículas de oro obtenidas por ablación láser se utilizaron diversas técnicas de caracterización estructural, óptica, morfológica y espectroscópica para su estudio. A continuación, se detallan algunas de las características de las pruebas y de los equipos utilizados.

Las propiedades morfológicas de algunas películas fueron evaluadas mediante microscopía electrónica de barrido (MEB). Las mediciones se realizaron con un sistema JEOL de emisión de campo JMS-7600F.

Las propiedades estructurales de las películas de NPs Au/TiO<sub>2</sub> fueron evaluadas mediante la técnica de espectroscopía Raman. Los espectros de dispersión Raman se obtuvieron en un equipo Thermo Scientific modelo DXR2, utilizando un láser azul de 455 nm como fuente de excitación.

Las propiedades ópticas de las películas fueron evaluadas mediante espectroscopía de absorción y transmisión UV–Vis en un equipo Perkin-Elmer modelo Lambda 25. Se tomó como blanco un sustrato de vidrio sin recubrimiento y con el mismo tratamiento térmico y se midieron en el intervalo de 200 a 1000 nm de longitud de onda.

#### V.2.7 Pruebas de degradación de azul de metileno

La actividad fotocatalítica de las heteroestructuras de nanopartículas de Au/TiO<sub>2</sub> se evaluó mediante la fotorreducción del colorante azul de metileno. La reacción se llevó a cabo bajo irradiación con luz UV-C (ultravioleta de onda corta) a 254 nm.

Se empleó un reactor vertical equipado con una lámpara central de radiación UV. A una distancia previamente optimizada de 4 cm se colocaron 5 celdas de cuarzo transparentes, cada una conteniendo una película sintetizada (dimensiones aproximadas de 2.5 × 1 cm) dispuesta transversalmente a la fuente de radiación y sumergida en una solución de azul de metileno 2.6841×10<sup>-3</sup> M.

La eficiencia fotocatalítica fue evaluada en función del tiempo, determinando la concentración remanente del azul de metileno mediante espectroscopía de absorción UV-Vis, utilizando un equipo Thermo Scientific modelo Genesys 10-S. Se utilizó agua desionizada como blanco y una muestra con la concentración inicial del azul de metileno ( $2.6841 \times 10^{-3}$  M).

#### V.2.8 Cuantificación de azul de metileno por un método espectrofotométrico

Para determinar la concentración de azul de metileno, se elaboró una curva de calibración. A partir de una solución madre con una concentración de  $2.6841 \times 10^{-3}$  M, se prepararon cinco soluciones estándar de trabajo, todas con un volumen de 10 mL. Se prepararon soluciones con concentraciones equidistantes del orden de  $10^{-5}$  M, con los siguientes valores: 2.5, 2.0, 1.5, 1.0 y 0.5.

La Figura 8(a) muestra los espectros de absorción de los estándares externos, mientras que la Figura 8(b) muestra la curva de regresión lineal con sus respectivos parámetros de ajuste.

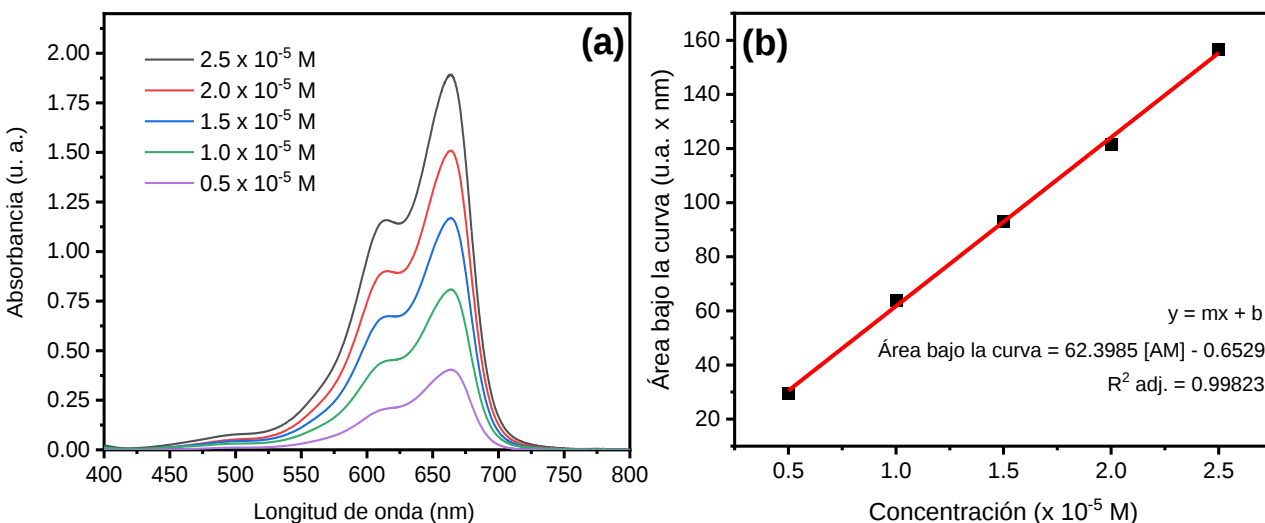


Figura 8. (a) Espectros de absorción visibles de los estándares utilizados para la curva de calibración; (b) curva de calibración por estándares externos para el azul de metileno, junto a sus respectivos parámetros de ajuste lineal.

Las alícuotas se analizaron de la misma manera, midiendo su absorbancia a 664 nm. Esta medida se correlacionó con una curva de calibración previamente establecida para determinar la concentración remanente de azul de metileno en el reactor a distintos tiempos de reacción.

#### V.2.9 Diseño experimental

El diseño experimental para la fabricación de las heteroestructuras fotocatalíticas se resume en las Figuras 9 y 10. La Figura 9 ilustra el proceso de síntesis de nanopartículas de oro (Au NPs) sobre películas de  $\text{TiO}_2$  mediante ablación láser (PLA). La Figura 10 presenta, a modo de diagrama de flujo, la metodología completa desde la preparación de los sustratos (sol-gel y PVD) hasta la caracterización y la evaluación de la actividad fotocatalítica mediante la decoloración de azul de metileno.

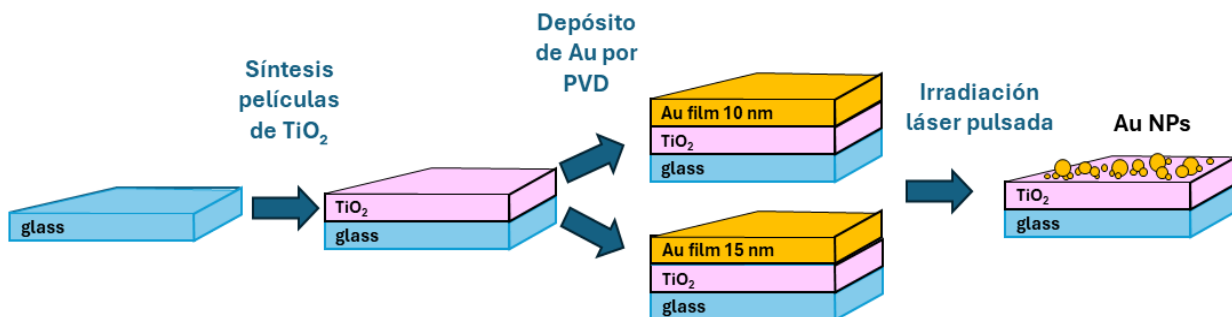


Figura 9. Esquema de la síntesis de nanopartículas de oro (Au NPs) sobre películas de  $\text{TiO}_2$ .

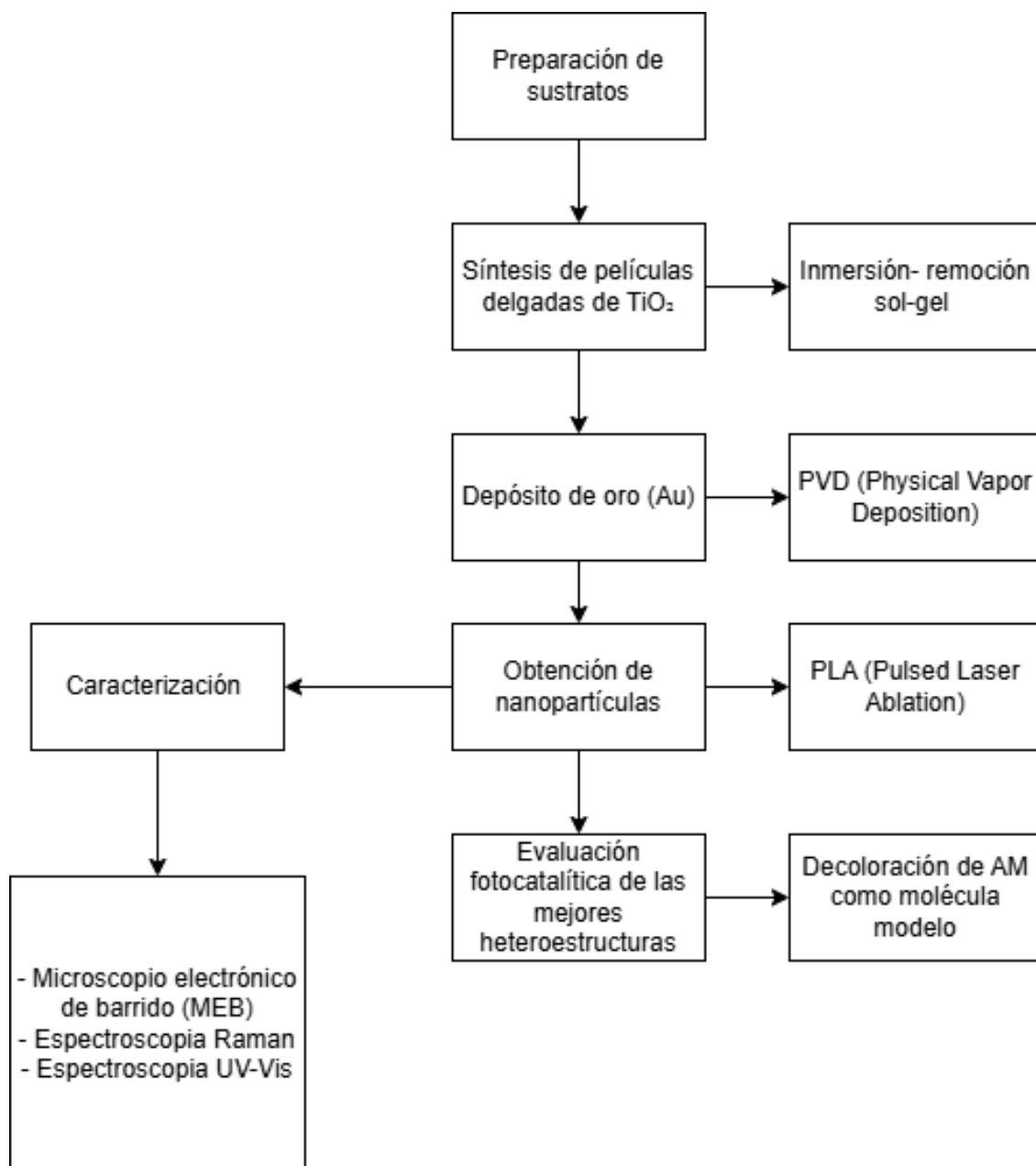


Figura 10. Diagrama de flujo del diseño experimental.

## VI. RESULTADOS Y DISCUSIONES

### VI.1 Resultados de la caracterización de las nanopartículas de Au/TiO<sub>2</sub>.

A continuación, se presentan los resultados de la caracterización de las heteroestructuras de NPs de Au/TiO<sub>2</sub>. Para facilitar la discusión, las muestras se identificarán mediante la nomenclatura estandarizada definida en la Sección V.2.1 (p. ej., Au/TiO<sub>2</sub>-T10-E25-P10), la cual codifica sistemáticamente el espesor de la película de oro (T), la energía del láser (E) y el número de pulsos de ablación (P).

#### VI.1.1 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

La caracterización de las nanopartículas de oro (NPs Au) mediante esta técnica permite determinar su tamaño, morfología y distribución sobre la heteroestructura (López Santillán y col., 2021). Dado que estos parámetros morfológicos están directamente influenciados por las condiciones de síntesis, como la energía, los pulsos y el espesor, resulta crucial evaluarlos para identificar qué configuraciones de nanopartículas presentan las condiciones óptimas para la actividad fotocatalítica.

Los resultados resumidos en el Cuadro 5, Cuadro 6 y las micrografías de la Figura 11 junto a su distribución en la Figura 12 revelan que el espesor de la película de oro, la energía del láser y el número de pulsos ejercen una influencia en el tamaño promedio, la densidad y la integridad estructural de las NPs obtenidas. A continuación, se analiza de manera sistemática el impacto de cada parámetro.

Cuadro 5. Parámetros de síntesis y propiedades morfológicas de las heteroestructuras de Au/TiO<sub>2</sub>.

| <i>Acrónimo de muestra</i>            | <i>Espesor Au (nm)</i> | <i>Pulsos</i> | <i>Energía láser (mJ)</i> | <i>Densidad (NPs/μm<sup>2</sup>)</i> | <i>Diámetro promedio NP (nm)</i> |
|---------------------------------------|------------------------|---------------|---------------------------|--------------------------------------|----------------------------------|
| <i>Au/TiO<sub>2</sub>-T10-E25-P10</i> | 10                     | 10            | 25                        | 40.07                                | 20.62                            |
| <i>Au/TiO<sub>2</sub>-T10-E50-P10</i> | 10                     | 10            | 50                        | 20.31                                | 118.74                           |
| <i>Au/TiO<sub>2</sub>-T10-E70-P10</i> | 10                     | 10            | 70                        | 10.7                                 | 100.31                           |
| <i>Au/TiO<sub>2</sub>-T10-E90-P10</i> | 10                     | 10            | 90                        | 8.24                                 | 118.37                           |
| <i>Au/TiO<sub>2</sub>-T10-E90-P20</i> | 10                     | 20            | 90                        | 4.13                                 | 153.68                           |
| <i>Au/TiO<sub>2</sub>-T15-E90-P10</i> | 15                     | 10            | 90                        | 101                                  | 10.21                            |
| <i>Au/TiO<sub>2</sub>-T15-E90-P20</i> | 15                     | 20            | 90                        | 13.4                                 | 25.28                            |
| <i>Au/TiO<sub>2</sub>-T15-E90-P30</i> | 15                     | 30            | 90                        | 7.56                                 | 108.76                           |
| <i>Au/TiO<sub>2</sub>-T15-E90-P40</i> | 15                     | 40            | 90                        | 5.3                                  | 93.1                             |

Cuadro 6. Evaluación cualitativa de defectos estructurales en heteroestructuras Au/TiO<sub>2</sub>.

| <i>Acrónimo de muestra</i> | <i>Microgrietas</i> | <i>Nivel de Porosidad</i> | <i>Huecos/Agujeros</i> |
|----------------------------|---------------------|---------------------------|------------------------|
| <i>Au/TiO2-T10-E25-P10</i> | Baja                | Ausente                   | Baja                   |
| <i>Au/TiO2-T10-E50-P10</i> | Ausente             | Alta                      | Alta                   |
| <i>Au/TiO2-T10-E70-P10</i> | Ausente             | Moderada                  | Moderada               |
| <i>Au/TiO2-T10-E90-P10</i> | Ausente             | Ausente                   | Baja                   |
| <i>Au/TiO2-T10-E90-P20</i> | Ausente             | Ausente                   | Baja                   |
| <i>Au/TiO2-T15-E90-P10</i> | Alta                | Ausente                   | Moderada               |
| <i>Au/TiO2-T15-E90-P20</i> | Baja                | Ausente                   | Baja                   |
| <i>Au/TiO2-T15-E90-P30</i> | Baja                | Ausente                   | Ausente                |
| <i>Au/TiO2-T15-E90-P40</i> | Baja                | Ausente                   | Ausente                |

**Nota:** Todas las muestras presentaron morfología esférica.

#### VI.1.1.1 Análisis Morfológico

Las micrografías presentadas en la Figura 11 revelan que las nanopartículas de oro (Au NPs) sintetizadas presentan una morfología predominantemente esférica y una distribución homogénea sobre el sustrato de TiO<sub>2</sub>, sin evidenciarse aglomeraciones significativas. Esta característica morfológica resulta fundamental para aplicaciones fotocatalíticas, ya que maximiza la densidad de sitios activos superficiales y favorece la accesibilidad a los reactivos (Lu y col., 2019).

La formación de NPs esféricas es una consecuencia directa de los mecanismos físico-químicos involucrados en la ablación láser. Durante el proceso, el pulso láser de femtosegundos funde y vaporiza localmente la película delgada de oro, generando un plasma de alta densidad que se expande rápidamente. La posterior condensación y nucleación del material vaporizado en la interfaz líquido-sustrato favorecen la formación de partículas esféricas, lo cual se ve minimizado por la tensión superficial (Sylvestre y col., 2005). Este fenómeno es consistente con lo reportado por (Amendola y Meneghetti, 2013), quienes destacan que la síntesis de NPs coloidales por láser pulsado (PLA) produce típicamente nanopartículas esféricas y bien definidas, libres de ligandos superficiales. Nuestros resultados confirman que este

principio se extiende a la ablación láser de películas delgadas sobre sustratos sólidos para la fabricación de heteroestructuras.

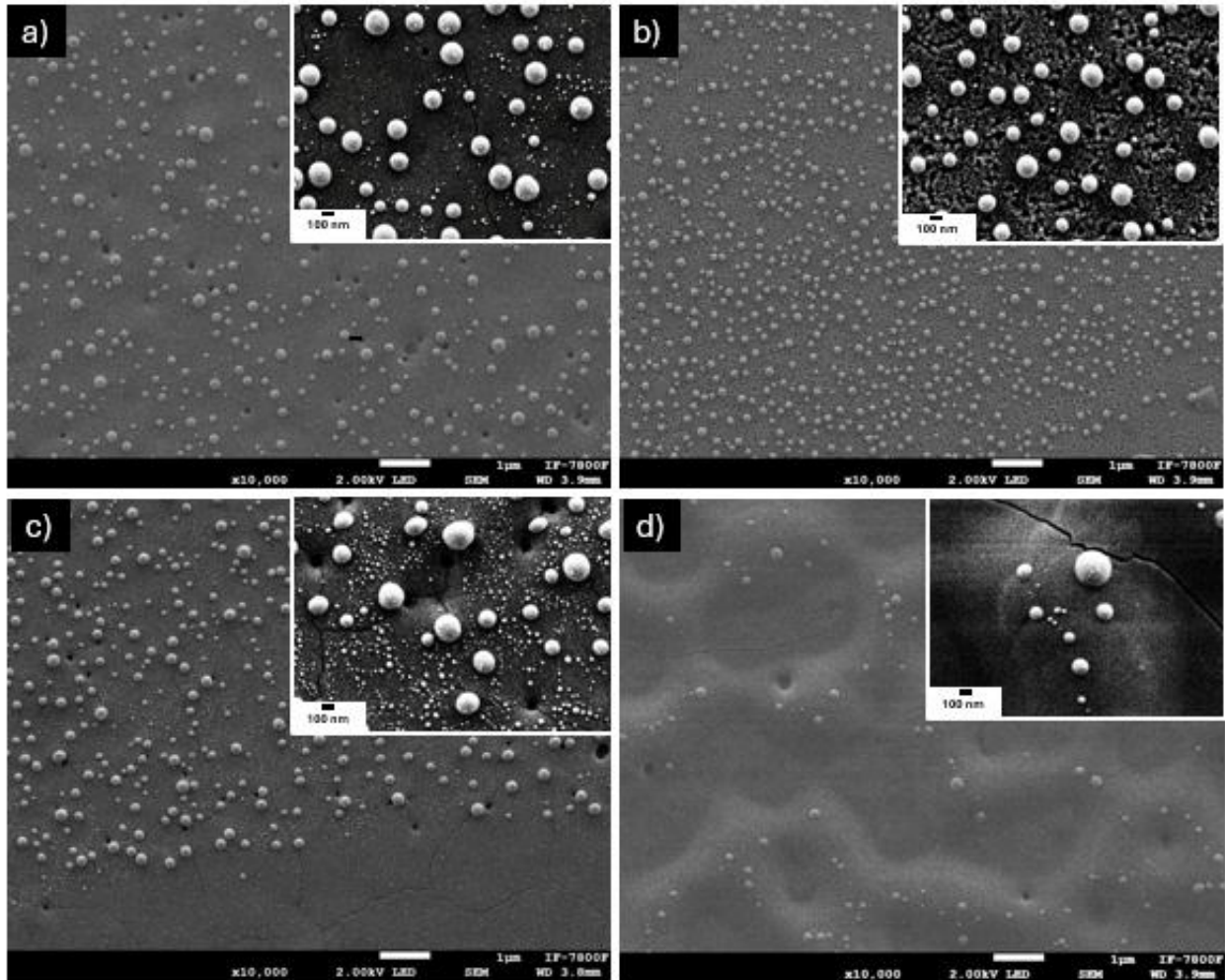


Figura 11. Micrografías de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) de nanopartículas de oro (Au NPs) depositadas sobre películas de TiO<sub>2</sub>. Las imágenes (a-d) ilustran el efecto de la energía láser y del número de pulsos de ablación en la morfología y la distribución de las NPs, mostrando: a) Au/TiO<sub>2</sub>-T10-E25-P10, b) Au/TiO<sub>2</sub>-T10-E50-P10, c) Au/TiO<sub>2</sub>-T15-E90-P10 y d) Au/TiO<sub>2</sub>-T15-E90-P20.

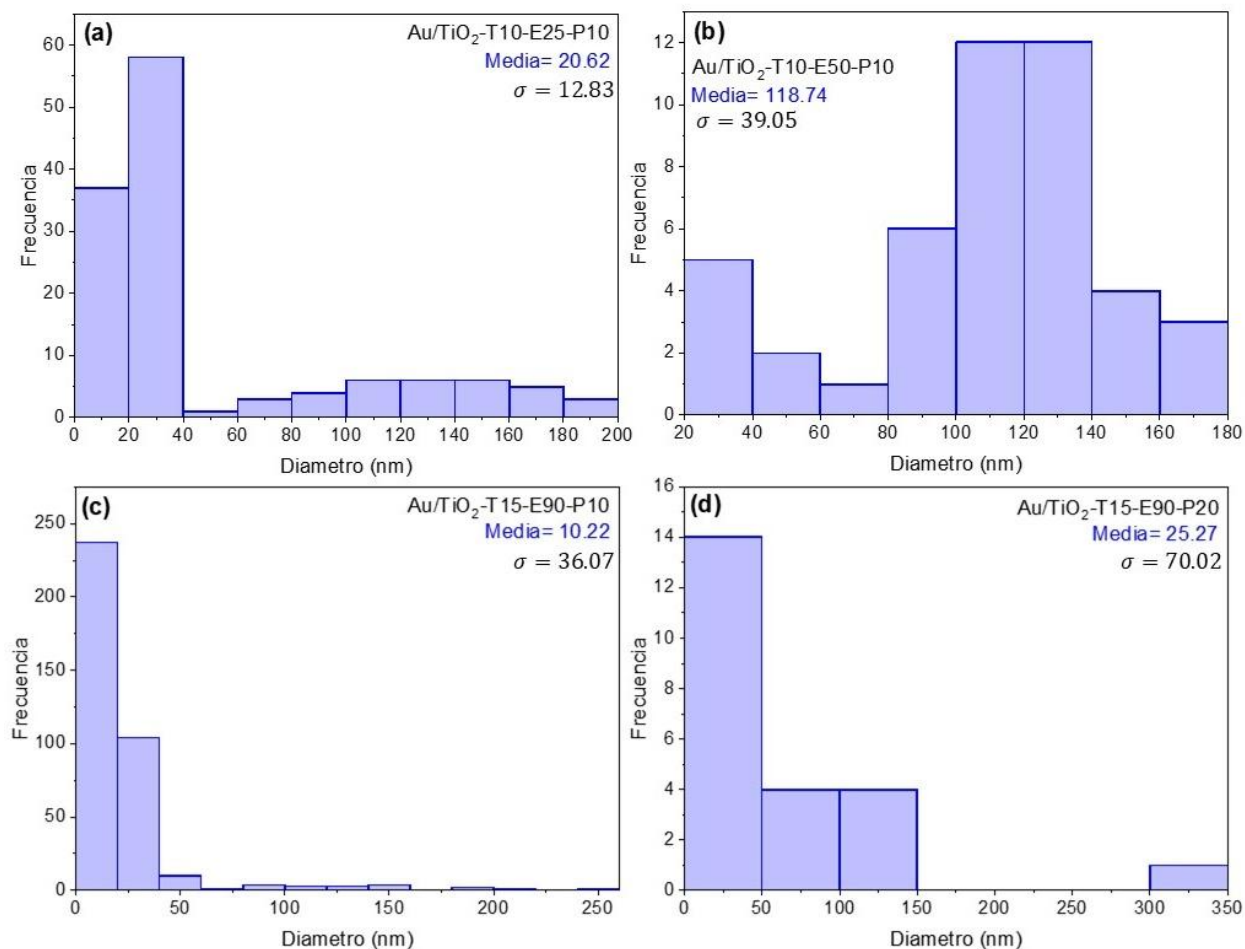


Figura 12. Histogramas de distribución del tamaño de nanopartículas de oro (Au NPs) sintetizadas sobre TiO<sub>2</sub> bajo diferentes condiciones experimentales. Los valores de "Medias" indican el diámetro promedio de las nanopartículas para cada condición: (a) 20.62 nm, (b) 118.74 nm, (c) 10.22 nm y (d) 25.27 nm.

#### VI.1.1.2 Homogeneidad y Distribución de Tamaño

Al analizar las micrografías de forma individual, se observa que la homogeneidad y el tamaño de las NPs varían según de los parámetros de síntesis. En la imagen a) Au/TiO<sub>2</sub>-T10-E25-P10, se observa una población densa y uniforme de NPs de pequeño tamaño (20.62 nm), lo que sugiere que una energía de láser baja (25 mJ) y

un número moderado de pulsos (10) promueven una nucleación homogénea sin un crecimiento excesivo por coalescencia. Esta observación es cuantitativamente respaldada por el histograma de la Figura 12a, donde se muestra una distribución de tamaños estrecha y unimodal, lo que es indicativo de un proceso de nucleación homogéneo y sincronizado (Altakroury y col., 2025). Por el contrario, en la micrografía b) Au/TiO<sub>2</sub>-T10-E50-P10, el aumento de la energía a 50 mJ se traduce en una distribución más amplia de tamaños y un diámetro promedio mayor (118.74 nm). El correspondiente histograma (Figura 12b) confirma esta tendencia, revelando una distribución más amplia y asimétrica, indicativa de los inicios de un proceso de coalescencia y crecimiento Ostwaldiano de las NPs, tal como fue reportado por (Mirghassemzadeh y col., 2013) al variar la fluencia láser. Este fenómeno ocurre porque una mayor energía de pulso genera un plasma más energético y un mayor volumen de material fundido, el cual, al coalescer, forma partículas más grandes con una mayor dispersión en su tamaño final (Ibrahimkutty y col., 2015).

La influencia del espesor de la película se evidencia al comparar las imágenes c) y d), ambas obtenidas a la misma energía (90 mJ), pero con diferentes espesores y números de pulsos. En c) Au/TiO<sub>2</sub>-T15-E90-P10 (espesor de 15 nm, 10 pulsos), se observa la formación de las NPs más pequeñas del conjunto. El histograma de la Figura 12c, con una media de 10.22 nm y una distribución extremadamente estrecha, confirma la alta uniformidad de esta muestra. Esto puede atribuirse a que un mayor espesor de Au proporciona más material para la nucleación, pero un número bajo de pulsos limita el tiempo y la energía disponibles para el crecimiento y la coalescencia, lo que resulta en una alta densidad de núcleos pequeños y estables. Este comportamiento es consistente con los hallazgos de (Haustrop y O'Connor, 2012) quienes observaron que el espesor de la película precursora es un parámetro crítico para controlar la densidad y el tamaño final de las NPs.

Finalmente, en d) Au/TiO<sub>2</sub>-T15-E90-P20, al duplicar el número de pulsos a 20, se evidencia un marcado crecimiento de las NPs. El histograma de la Figura 12d muestra un claro desplazamiento de la distribución hacia tamaños mayores, con una media de 25.27 nm. Este crecimiento confirma que un mayor número de pulsos

favorece la coalescencia de partículas adyacentes, ya sea por fusión inducida por calor durante pulsos láser subsiguientes o por procesos de sinterización térmica posteriores a la ablación (Dell'aglio y De Giacomo, 2021). La distribución ligeramente más amplia que la muestra (c) sugiere que este proceso de coalescencia no es completamente homogéneo en toda la superficie.

La ausencia general de aglomeraciones macroscópicas en todas las muestras, junto con las distribuciones de tamaño predominantemente unimodales observadas en los histogramas, sugiere que el mecanismo de formación de las NPs ocurre predominantemente a través de la nucleación y crecimiento *in situ* sobre el sustrato, en lugar del depósito de NPs preformadas en la fase de plasma. Esta adherencia directa y la consiguiente interfaz limpia entre las NPs de Au y el sustrato de  $\text{TiO}_2$  es crucial para asegurar una transferencia de carga eficiente en aplicaciones fotocatalíticas, como ha sido destacado en estudios sobre heteroestructuras metal-semiconductor (Lu y col., 2019). La estrecha distribución de tamaños, particularmente en las muestras (a) y (c), es altamente deseable para aplicaciones en catálisis y plasmónica, ya que las propiedades ópticas y catalíticas dependen en gran medida del tamaño y la forma de las nanopartículas, y una población uniforme asegura una respuesta colectiva consistente y predecible (Altakroury y col., 2025).

#### VI.1.1.3 Influencia de los parámetros de Síntesis en la Morfología

##### VI.1.1.3.1 Efecto del Espesor de la Película de Oro (T)

Para un espesor de 10 nm (T10) se obtuvieron NPs con un diámetro promedio de 153.68 nm, mientras que al aumentar el espesor a 15 nm (T15), el tamaño promedio disminuyó notablemente a 25.28 nm. Este comportamiento, en el que un mayor espesor genera NPs más pequeñas, se explica por la dinámica de la ablación láser: una película más gruesa favorece una fragmentación más eficiente y un mayor número de sitios de nucleación (Haustrop y O'Connor, 2012). En consecuencia, la masa de oro se distribuye en una densidad mucho mayor de NPs (de 4.13 a 13.4  $\text{NP}/\mu\text{m}^2$ ), lo que inhibe el crecimiento y coalescencia, resultando en una población de NPs más pequeñas y uniformes.

#### VI.1.1.3.2 Efecto de la Energía del Láser (E)

Al mantener constantes el espesor (10 nm) y el número de pulsos (10), se observa que el aumento en la energía del láser tiene un impacto drástico en el tamaño y densidad de las NPs. Al incrementar la energía de 25 mJ a 70 mJ, el diámetro promedio aumentó de 20.62 nm a 100.31 nm, mientras que la densidad disminuyó notablemente de 40.07 a 10.7 NP/ $\mu\text{m}^2$ . Este comportamiento confirma que mayores energías del láser promueven fenómenos de coalescencia y crecimiento de partícula, donde las NPs adyacentes se fusionan formando estructuras más grandes, pero en menor cantidad, tal como lo reportó (Ibrahimkuty y col., 2015) en sistemas de ablación láser de alta fluencia.

#### VI.1.1.3.3 Efecto del Número de Pulsos (P)

El efecto del número de pulsos se evidencia claramente al comparar muestras con espesor y energía constantes. Para la configuración T10-E90, al duplicar los pulsos de 10 a 20, el diámetro promedio aumentó de 118.37 nm a 153.68 nm, mientras que la densidad disminuyó drásticamente de 8.24 a 4.13 NP/ $\mu\text{m}^2$ . Este resultado es consistente con los hallazgos de (Segura-Zavala y col., 2023), quienes demostraron que un mayor número de pulsos induce movilización térmica y coalescencia de nanopartículas. De manera similar, en la serie T15-E90, el aumento progresivo de pulsos de 20 a 40 resultó en una reducción de la densidad de 13.4 a 5.3 NP/ $\mu\text{m}^2$ , aunque con una variación no monotónica en el diámetro promedio, lo que sugiere mecanismos complejos de crecimiento y redisolución.

#### VI.1.1.4 Relación entre Densidad, Tamaño y Parámetros de Síntesis

Esta relación se evidencia al comparar condiciones extremas: la muestra Au/TiO<sub>2</sub>-T10-E25-P10 presenta alta densidad (40.07 NP/ $\mu\text{m}^2$ ) y tamaño pequeño (20.62 nm), mientras que Au/TiO<sub>2</sub>-T10-E90-P20 muestra baja densidad (4.13 NP/ $\mu\text{m}^2$ ) y tamaño grande (153.68 nm).

Esta tendencia puede explicarse mediante la competencia entre los procesos de nucleación y crecimiento/coalescencia durante la ablación láser (Altakroury y col., 2025). Cuando los parámetros favorecen una nucleación homogénea y simultánea

(baja energía, pocos pulsos), se genera una alta densidad de núcleos iniciales que, al disponer de poco material remanente o de energía para crecer, dan lugar a NPs pequeñas y numerosas. Por el contrario, al aumentar la energía o el número de pulsos, se promueve la coalescencia de núcleos y NPs vecinas, reduciendo la densidad total, pero aumentando el tamaño promedio mediante la fusión de partículas más pequeñas (Ibrahimkuty y col., 2015).

La energía del láser emerge como el factor más crítico en esta relación, ya que controla directamente el volumen de material fundido y la energía térmica disponible para los procesos de movilidad y de coalescencia superficial.

#### VI.1.1.5 Análisis de Defectos Estructurales en las Heteroestructuras

El análisis MEB reveló que la formación de defectos estructurales, como microgrietas y porosidad, está directamente relacionada con los parámetros de ablación láser. Se observó que las condiciones de baja energía (25 mJ) en combinación con películas delgadas (10 nm) favorecen la aparición de microgrietas, como en el caso de Au/TiO<sub>2</sub>-T10-E25-P10. Este fenómeno puede atribuirse a tensiones térmicas generadas durante el rápido calentamiento y enfriamiento del sistema, donde gradientes térmicos pronunciados superan la resistencia mecánica de la película delgada (Palneedi y col., 2018).

Por otro lado, la porosidad y formación de huecos se manifestaron predominantemente en condiciones de energía intermedia (70 mJ), como se observa en Au/TiO<sub>2</sub>-T10-E70-P10. Este comportamiento sugiere que existe un umbral energético óptimo para la remoción controlada del material, en el que energías muy bajas no afectan significativamente el sustrato, mientras que energías muy altas favorecen una ablación más uniforme.

Cabe destacar que en condiciones de alta energía (90 mJ) y mayor espesor (15 nm), como en Au/TiO<sub>2</sub>-T15-E90-P20, se logró una superficie prácticamente libre de defectos, indicando que la combinación de mayor espesor y energía adecuada permite una ablación más controlada y uniforme.

#### VI.1.1.6 Selección de las Condiciones Óptimas

El control morfológico logrado mediante ablación láser se evidenció en el amplio rango de tamaños (10.22-153.68 nm) y densidades (4.13-40.07 NP/ $\mu\text{m}^2$ ) obtenido al variar los parámetros de síntesis. Entre este espectro de morfologías, las condiciones que producen una alta densidad de NPs pequeñas y uniformes —específicamente la configuración T15 con energías de 15-25 mJ y 10 pulsos (P10)— se identificaron como óptimas para aplicaciones fotocatalíticas.

Esta selección se fundamenta en que dichos parámetros generan nanopartículas de tamaño controlado (aproximadamente 10-25 nm) con una distribución homogénea, maximizando así el área superficial activa y la densidad de sitios catalíticos. Además, el uso de un bajo número de pulsos y energía controlada previno la aglomeración y minimizó la formación de defectos estructurales, garantizando una interfaz Au-TiO<sub>2</sub> de calidad para una eficiente transferencia de carga (Linic y col., 2011). Esta morfología resulta particularmente favorable para la fotocatálisis, en la que la densidad de sitios activos y la interfaz metal-semiconductor son críticas para el rendimiento.

#### VI.1.2 Espectroscopia UV-Vis

Posteriormente, se procedió a la evaluación de las propiedades ópticas de los sistemas de películas delgadas mediante espectroscopía UV-Vis.

La Figura 13 muestra los espectros de transmitancia de las películas de TiO<sub>2</sub> modificadas con nanopartículas de oro, donde se evidencian cambios significativos en las propiedades ópticas del sistema tras el depósito del metal y la posterior ablación láser.

Como se observa en todas las Figuras (a-d), el TiO<sub>2</sub> puro presenta alta transparencia en la región visible, con una disminución abrupta en la transmitancia por debajo de 400 nm, asociada a su absorción fundamental correspondiente a una energía de banda prohibida de 3.2 eV, característica de la fase anatasa (Qumar y col., 2022).

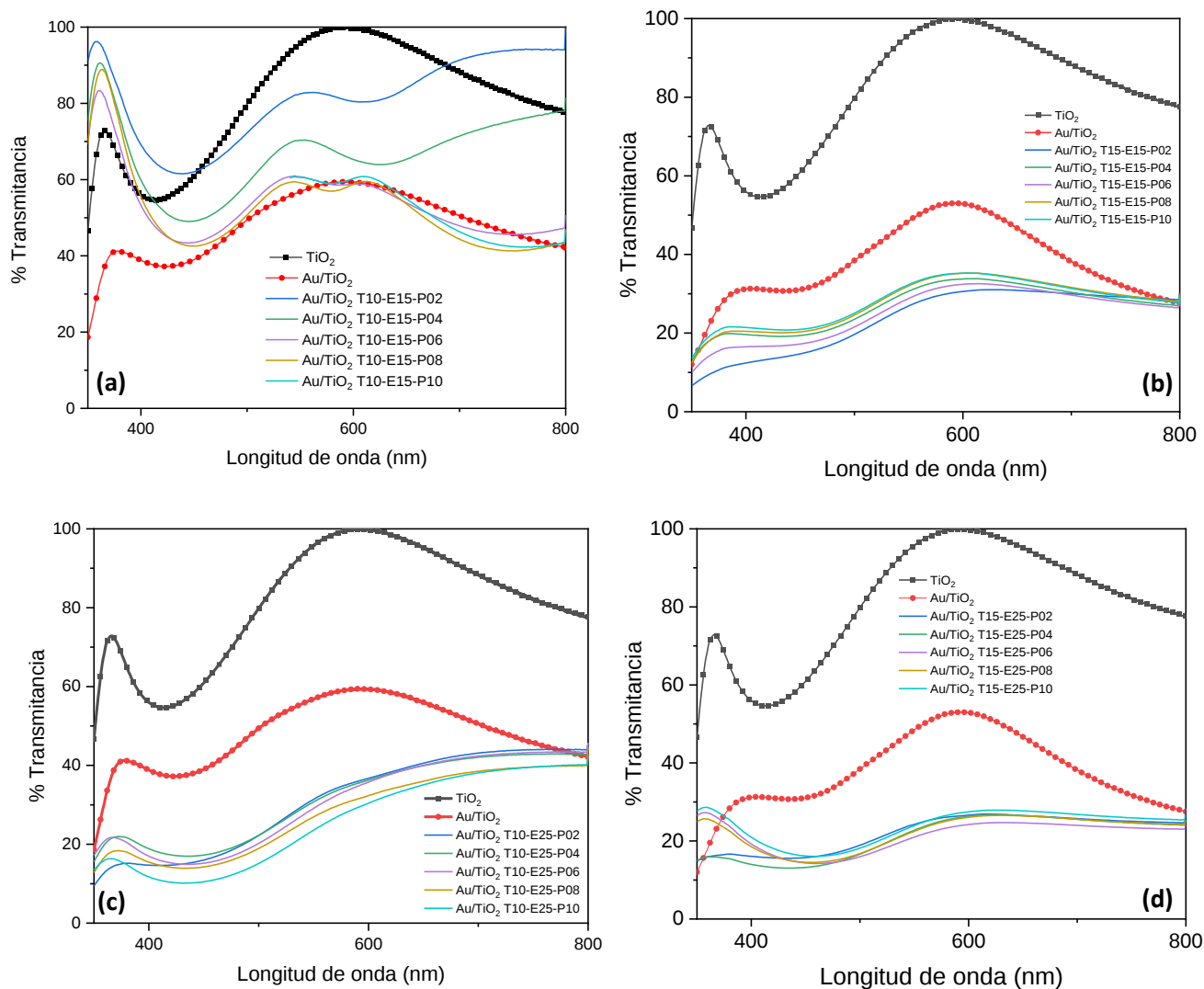


Figura 13. Espectros UV-Vis de transmitancia para  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Au/TiO}_2$  y muestras de  $\text{Au/TiO}_2$  sintetizadas con diferentes números de pulsos láser (2p, 4p, 6p, 8p, 10p).

La incorporación de Au (muestras  $\text{Au/TiO}_2$  en la Figura 13a-d) produce una marcada disminución de la transmitancia en todo el rango visible. Sin embargo, la banda de resonancia de plasmones superficiales (SPR) característica de las nanopartículas de oro no se manifiesta claramente en esta etapa, sugiriendo la presencia de una capa metálica continua o de agregados grandes que no sustentan plasmones localizados definidos (Qumar y col., 2022).

Tras la ablación láser, los espectros evidencian una evolución sistemática estrechamente vinculada con los parámetros de síntesis. En las Figuras 13(a) y 13(b), correspondientes a un espesor de 10 nm (T10) y energías de 15 y 25 mJ, respectivamente, se observa que el incremento del número de pulsos provoca una disminución progresiva de la transmitancia en toda la región visible. Este efecto se asocia con un aumento en la densidad de nanopartículas de Au formadas sobre la superficie (Sylvestre y col., 2005), resultado de una mayor fragmentación de la capa metálica inicial.

En las Figuras 13(c) y 13(d), obtenidas con un espesor superior (T15), se aprecia una tendencia similar, aunque con diferencias notables en la intensidad de absorción. La mayor cantidad de material precursor disponible favorece la formación de una densidad más elevada de nanopartículas, lo que se refleja en una absorción más intensa dentro del espectro visible. Asimismo, se detectan ligeras variaciones en la posición y la amplitud de la banda de resonancia de plasmón superficial (SPR), indicativas de cambios en el tamaño medio y la distribución de las nanopartículas según el espesor y la energía de ablación (Lu y col., 2019). Estos resultados concuerdan con las observaciones morfológicas obtenidas mediante MEB.

En conjunto, la marcada reducción de la transmitancia tras el depósito de oro y la posterior ablación láser puede atribuirse a dos mecanismos principales asociados a la interacción luz–materia en nanopartículas metálicas: la absorción por resonancia de plasmones superficiales (SPR) y la dispersión de la radiación. Al aumentar el número de pulsos, la disminución continua de la transmitancia confirma un incremento en la densidad de Au NPs (Lu y col., 2019).

Contrario a lo que cabría esperar si únicamente se generaran poros o discontinuidades en la película, lo que incrementaría la transmitancia, el sistema exhibe una absorción global más alta. Este comportamiento evidencia el papel predominante de la resonancia de plasmón de las Au NPs, que, en el rango de tamaños obtenidos, absorben eficientemente la radiación visible (Amendola y Meneghetti, 2013). Por tanto, la reducción de la transmitancia no se asocia

principalmente a efectos de reflexión, sino a la intensa absorción derivada de la excitación colectiva de los electrones de conducción en las nanopartículas de oro (Serrano-Lázaro y col., 2024).

#### VI.1.2.1 Determinación de la banda prohibida indirecta del $\text{TiO}_2$ mediante el método de Tauc

Para estimar la banda prohibida indirecta del  $\text{TiO}_2$  a partir del modelo de Tauc (Mukherjee y col., 2017)., primero se calcula el coeficiente de absorción ( $\alpha$ ) de la muestra mediante la siguiente relación:

$$\alpha = \frac{2.3026 A}{d} = \frac{-\ln T}{d}$$

Donde  $d$  representa el espesor de la película, y  $A$  la absorbancia;  $A$  la cual depende de la longitud de onda incidente y se obtiene a partir de los datos de transmitancia como  $A(\lambda) = -\log T$ .

Una vez determinado el coeficiente de absorción, es posible calcular la energía de la banda prohibida ( $E_g$ ) aplicando la expresión propuesta por Tauc:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n$$

En esta ecuación,  $A$  es un parámetro que depende de las propiedades del material, como el tipo de transición, la masa efectiva de los portadores y el índice de refracción;  $h$  es la constante de Planck;  $\nu$  es la frecuencia de la radiación incidente; y  $n$  es un exponente característico del tipo de transición óptica. Los valores típicos de  $n$  son 1/2, 3/2, 2 o 3, correspondientes a transiciones directas permitidas, directas prohibidas, indirectas permitidas e indirectas prohibidas, respectivamente.

En el caso del  $\text{TiO}_2$ , al tratarse de un semiconductor con transición indirecta permitida, se utilizó  $n=2$ . Para obtener el valor de  $E_g$ , se grafica  $(\alpha h\nu)^{1/n}$  vs  $h\nu$  en función de  $h\nu$  (la energía de los fotones incidentes) y se extrapola el segmento lineal

ubicado en el borde de absorción principal del material. La intersección de esta recta con el eje de energía proporciona el valor de la banda prohibida.

En la Figura 14 se presentan los gráficos de Tauc correspondientes a las películas delgadas de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{TiO}_2\text{-Au}$  con espesores de 10 nm (a) y 15 nm (b), respectivamente.

En la Figura 14(a) se observa el efecto de la energía de depósito sobre películas de 10 nm con el mismo número de pulsos, mientras que en la Figura 14(b) se analiza la influencia del número de pulsos manteniendo constante la energía y el espesor de 15 nm.

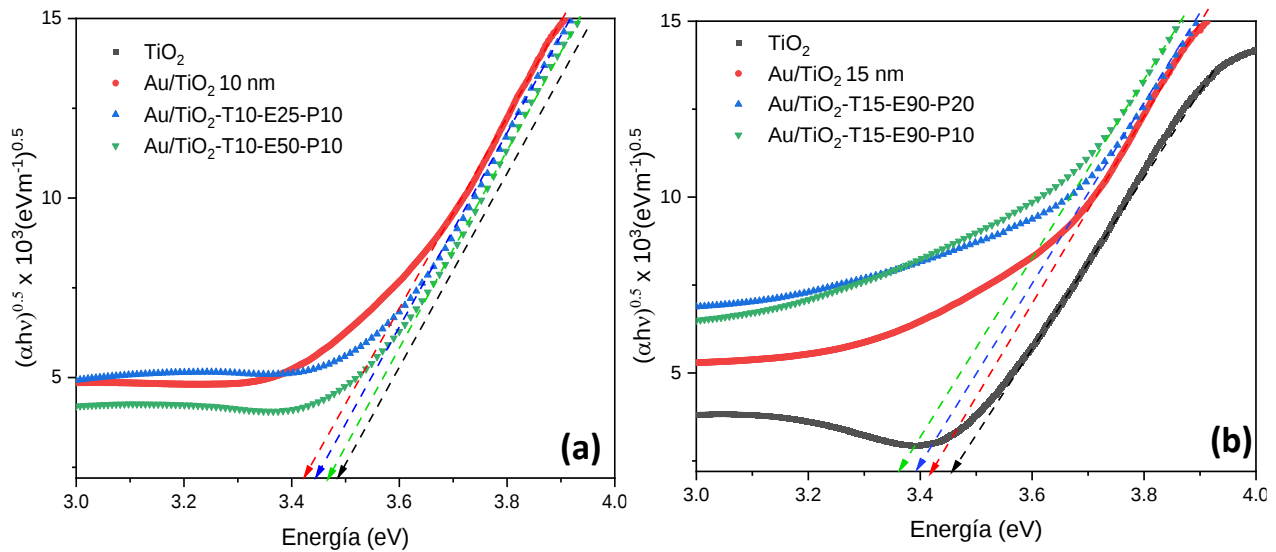


Figura 14. Ajustes al modelo de Tauc para la estimación de los anchos de banda prohibidos con energía (a) y cantidad de pulsos (b) diferentes.

De acuerdo con los cálculos realizados, los anchos de la banda prohibida indirecta de las películas de  $\text{TiO}_2$  se encuentran en el rango de 3.3 a 3.5 eV, como se muestra en la Tabla 8. Se observa que el ancho de banda prohibida del  $\text{TiO}_2$  disminuye con la incorporación de nanopartículas de Au en la superficie, pasando de 3.48 eV a 3.36 eV para las películas de  $\text{Au/TiO}_2$  con 15 nm de espesor de oro. Este valor es

significativamente menor que el de las películas de Au/TiO<sub>2</sub> con 10 nm de espesor de oro. Estos resultados coinciden con lo reportado por otros autores, donde la adición de nanopartículas de Au en la superficie del TiO<sub>2</sub> reduce su ancho de banda prohibida (Mukherjee y col., 2017).

Cuadro 7. Valores de ancho de banda prohibida de las películas de TiO<sub>2</sub> de los sistemas NPs Au/TiO<sub>2</sub>.

| Muestra                          | Ancho de banda prohibida indirecta, E <sub>g</sub> (eV) | Muestra                          | Ancho de banda prohibida indirecta, E <sub>g</sub> (eV) |
|----------------------------------|---------------------------------------------------------|----------------------------------|---------------------------------------------------------|
| TiO <sub>2</sub> puro            | 3.48                                                    | TiO <sub>2</sub> puro            | 3.48                                                    |
| Au/TiO <sub>2</sub> 10 nm        | 3.42                                                    | Au/TiO <sub>2</sub> 15 nm        | 3.42                                                    |
| Au/TiO <sub>2</sub> -T10-E25-P10 | 3.44                                                    | Au/TiO <sub>2</sub> -T15-E90-P20 | 3.39                                                    |
| Au/TiO <sub>2</sub> -T10-E50-P10 | 3.46                                                    | Au/TiO <sub>2</sub> -T15-E90-P10 | 3.36                                                    |

### VI.1.3 Espectroscopia Raman

En 1978, (Ohsaka y col., 1978), reportaron por primera vez un análisis de caracterización por espectroscopia Raman para la fase anatasa del TiO<sub>2</sub>. Sus estudios (experimental y teórico) mostraron que el grupo puntual de la estructura anatasa del TiO<sub>2</sub>, otorga principalmente 6 modos activos, 3 modos vibracionales A<sub>g</sub>, 2 modos vibracionales B<sub>1g</sub> y 1 modo vibracional A<sub>1g</sub>.

En el presente estudio, se lograron identificar cinco de los seis modos vibracionales reportados teóricamente. Como se muestra en las Figuras 15(a) y 15(b), los espectros Raman obtenidos para las muestras T10-E(15/25)-P10 y T15-E(15/25)-P10 confirman la presencia y asignación de estos modos.

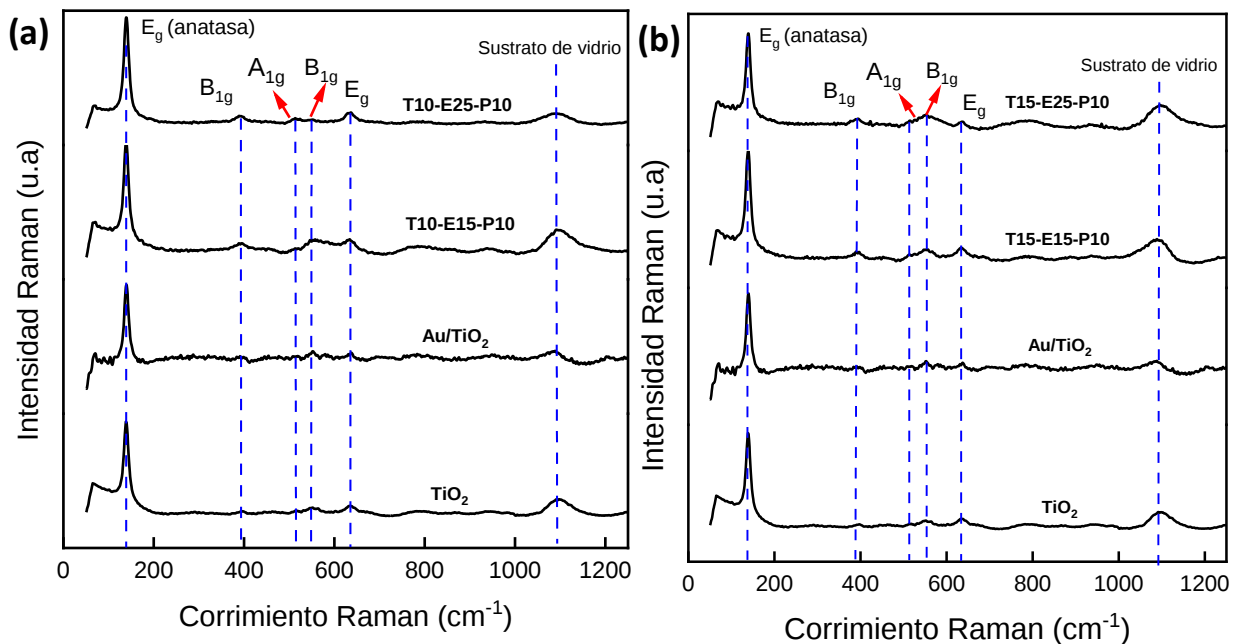


Figura 15. Espectros Raman normalizados para las muestras  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Au/TiO}_2$  y muestras  $\text{Au/TiO}_2$ , con espesor de 10 (a) y 15 nm (b) a diferentes energías.

En la Figura 15 se presenta un resumen comparativo de los modos Raman activos en ambas muestras, comparando los valores experimentales reportados por Ohsaka y colaboradores (1978); se observa una buena correlación de los valores teóricos con los experimentales de este trabajo, considerando que además que la resolución espectral del láser utilizado para la medición es de aproximadamente  $2 \text{ cm}^{-1}$ .

Sin embargo, se observa una ligera variación en las posiciones de los modos Raman en comparación con los valores reportados por Ohsaka y colaboradores (1978) para polvos y monocristales de anatasa (Cuadro 8). Este desplazamiento puede atribuirse principalmente a la presencia de tensiones residuales en la red cristalina de las películas delgadas de  $\text{TiO}_2$ , un fenómeno bien documentado en sistemas nanoestructurados (Segura-Zavala y col., 2023). A diferencia de los materiales en forma de polvo, las películas delgadas presentan restricciones mecánicas que

modifican los espaciamentos interatómicos, afectando, en consecuencia, las frecuencias vibracionales.

Cuadro 8. Resumen comparativo de frecuencias de modos Raman activos TiO<sub>2</sub> de los sistemas NPs Au/TiO<sub>2</sub>.

| Frecuencias de modos Raman activos, $\omega$ (cm <sup>-1</sup> ) |                       |                                             |
|------------------------------------------------------------------|-----------------------|---------------------------------------------|
| Modo                                                             | (Ohsaka y col., 1978) | En este trabajo,<br>NPs Au/TiO <sub>2</sub> |
| <b>E<sub>g</sub></b>                                             | 144                   | 138                                         |
| <b>E<sub>g</sub></b>                                             | 197                   | -                                           |
| <b>B<sub>1g</sub></b>                                            | 399                   | 400                                         |
| <b>A<sub>1g</sub></b>                                            | 516                   | 515                                         |
| <b>B<sub>1g</sub></b>                                            | 516                   | 516                                         |
| <b>E<sub>g</sub></b>                                             | 639                   | 633                                         |

Estas modificaciones no son proporcionales en todos los modos vibracionales, sino que dependen de la simetría y de la sensibilidad de cada modo a las deformaciones reticulares. Particularmente, se observa una tendencia en la que los modos localizados a menores números de onda (hacia 1200 cm<sup>-1</sup>) presentan menores desplazamientos, mientras que los modos de mayor energía muestran variaciones más significativas, reflejando la respuesta diferencial de la red cristalina a las tensiones presentes en la arquitectura de película delgada (Alhomoudi y Newaz, 2009).

En adición, principalmente, los espectros Raman de las heteroestructuras con TiO<sub>2</sub> que muestran las señales típicas de las estructuras tipo anatasa, son cruciales, dado que la fase anatasa es reconocida por presentar la mayor actividad fotoactiva. Cabe

destacar que no se observaron modos atribuibles a las fases rutilo o brookita, lo que indica una alta pureza de fase en los materiales sintetizados. Además, la incorporación de oro no alteró la estructura cristalina base del  $\text{TiO}_2$ .

Es notable la ausencia de bandas características de las nanopartículas de oro (Au NPs) en los espectros Raman. Esto se debe a que el oro metálico, aun en forma nanoparticulada, no presenta modos vibracionales Raman intensos por sí mismo, ya que su función principal en espectroscopías como SERS es la de actuar como un sustrato plasmónico que intensifica la señal de otras especies adsorbidas, y no la de generar su propia señal (Sharma y col., 2012).

Por otra parte, la muestra de  $\text{Au/TiO}_2$  presentó una menor intensidad en las señales Raman. Este comportamiento puede atribuirse a un efecto de "espejo", ya que, al no haber sido sometida a ablación láser, el oro no se dispersó en forma de nanopartículas, suprimiendo así parte de la señal.

## VI.2 Evaluación de la Actividad Fotocatalítica

La actividad fotocatalítica se evaluó a través del experimento del fotoblanqueado del colorante azul de metileno (AM) en una solución acuosa, bajo irradiación ultravioleta (derivado de los valores del ancho de banda prohibida obtenidos en la sección de caracterización óptica por espectroscopia UV-Vis en modo reflectancia), y con las condiciones experimentales reportadas en la sección de metodología.

Para la evaluación, la Figura 16 muestra las curvas de degradación del azul de metileno (AM), con valores reportados como concentración normalizada, en función del tiempo de fotocatálisis para las diferentes muestras de NPs  $\text{Au/TiO}_2$ , así como una prueba de fotodegradación sin catalizador (fotólisis), y una curva de degradación del AM con  $\text{TiO}_2$  comercial ( $\text{TiO}_2$  Sigma Aldrich), que sirvió como catalizador de referencia comparativa para los sistemas de estudio.

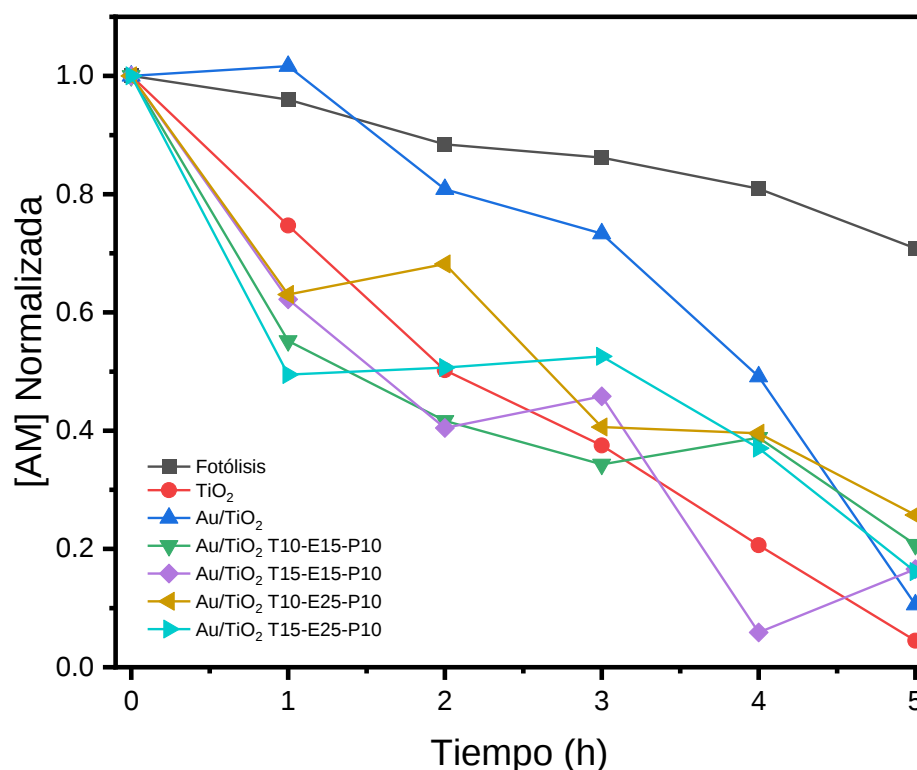


Figura 16. Curvas de degradación fotocatalítica de azul de metileno bajo irradiación ultravioleta con las heteroestructuras NPs Au/TiO<sub>2</sub>.

Bajo irradiación con luz ultravioleta ( $\lambda = 254$  nm), se observó una fotodegradación del azul de metileno (AM) en todas las muestras, como lo demuestra la notable diferencia con el experimento de fotólisis directa (sin catalizador), donde la degradación fue mínima. Esto confirma que la remoción del colorante se realiza de forma fotocatalítica.

La funcionalización del TiO<sub>2</sub> con nanopartículas de Au mostró un efecto significativo en la cinética de degradación, especialmente en las primeras etapas de la reacción. En particular, la heteroestructura Au/TiO<sub>2</sub>-T15-E25-P10 exhibió el mejor desempeño inicial, alcanzando aproximadamente un 95% de degradación en 60 minutos, superando considerablemente al TiO<sub>2</sub> puro, que bajo las mismas condiciones degradó cerca del 70%. Este incremento en la actividad puede atribuirse a la formación de un heterocontacto Schottky en la interfaz Au-TiO<sub>2</sub>, que favorece la

separación de cargas y reduce la recombinación de portadores (Subramanian y col., 2004).

Sin embargo, tras periodos de irradiación más prolongados (5 h), la degradación total alcanzada por las muestras modificadas con Au fue ligeramente superada por la película de  $\text{TiO}_2$  sin modificar. Este comportamiento puede deberse a posibles procesos de bloqueo activo o desactivación de sitios reactivos en la superficie del catalizador por intermediarios de reacción adsorbidos, un fenómeno reportado en sistemas plasmónicos tras irradiación prolongada (Ma y col., 2025).

No obstante, si se considera la eficiencia cinética inicial, es decir, la relación entre la disminución de la concentración de AM y el tiempo, la heteroestructura Au/ $\text{TiO}_2$ -T15-E15-P10 mostró un desempeño superior, logrando una degradación del 95% en un tiempo reducido de 4 h, en comparación con el  $\text{TiO}_2$  puro. Esto resalta la ventaja de las heteroestructuras Au/ $\text{TiO}_2$  para aplicaciones que requieren alta eficiencia en intervalos cortos de tiempo, aun cuando, a largo plazo, la degradación total pueda ser comparable.

La interpretación cinética de la degradación fotocatalítica del azul de metileno (AM) bajo irradiación UV se abordó inicialmente mediante el modelo cinético de pseudo-primer orden es ampliamente utilizado para evaluar la actividad fotocatalítica de materiales basados en  $\text{TiO}_2$  en la degradación de colorantes (Giovannetti y col., 2015). Sin embargo, el ajuste a este modelo no fue plenamente satisfactorio en el presente trabajo, lo cual puede atribuirse a desafíos experimentales inherentes al uso de heteroestructuras en formato de película delgada.

A diferencia de los sistemas en polvo, donde la reproducibilidad y la homogeneidad del catalizador están bien controladas, la fabricación y el montaje experimentales de películas delgadas de Au/ $\text{TiO}_2$  introdujeron variabilidad. La necesidad de utilizar una muestra distinta para cada punto temporal, con el fin de evitar alteraciones por manipulación, sumada a las ligeras variaciones intrínsecas en el depósito y la ablación láser de las películas, dificulta garantizar una homogeneidad absoluta entre réplicas.

Por lo tanto, aunque la tendencia general de degradación es clara, la aplicación de un modelo cinético resulta limitada. Futuras optimizaciones del proceso de fabricación, orientadas a mejorar la uniformidad y la reproducibilidad de las películas, permitirán un análisis cinético más robusto.

## VII. CONCLUSIONES

### VII.1 Síntesis y Control Morfológico de Heteroestructuras Au/TiO<sub>2</sub>

Se sintetizaron exitosamente películas delgadas de dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) sobre sustratos de vidrio mediante el método Sol–Gel y la técnica de inmersión–remoción, seguidas de un tratamiento térmico a 450 °C, lo que permitió obtener la fase anatasa de alta pureza. La estabilidad estructural de esta fase no se vio afectada por la incorporación posterior de oro, lo que confirma la viabilidad, estabilidad y reproducibilidad del método de síntesis empleado.

El depósito de oro mediante evaporación física en fase vapor (PVD) permitió un control preciso del espesor de las películas metálicas (10 y 15 nm), mientras que la ablación láser pulsada (PLA) demostró ser un método eficiente para generar nanopartículas de Au directamente sobre la superficie del TiO<sub>2</sub>, sin necesidad de agentes reductores o precursores químicos, garantizando así la pureza del sistema.

El análisis morfológico mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) evidenció la formación de nanopartículas esféricas de oro, homogéneamente distribuidas y sin aglomeraciones visibles. Se comprobó que los parámetros experimentales; espesor inicial de la película, energía del láser y número de pulsos, influyen directamente en el tamaño, densidad y uniformidad de las nanopartículas formadas. En particular, la condición T15–E25–P10 produjo una distribución estrecha de tamaños, con valores promedio en el orden de decenas de nanómetros, ideales para favorecer fenómenos de resonancia plasmónica superficial localizada (LSPR).

El proceso de ablación permitió un control fino sobre el tamaño (10–150 nm) y la densidad (4–101 NPs/μm<sup>2</sup>) de las nanopartículas, estableciéndose las siguientes tendencias:

- Espesores mayores (15 nm) favorecen la formación de nanopartículas más pequeñas y con una mayor densidad superficial.
- Energías moderadas (25–50 mJ) combinadas con un número bajo de pulsos (10–20) proporcionan la mejor relación entre tamaño y densidad.

- Energías elevadas (>70 mJ) o un número excesivo de pulsos promueven la coalescencia y el crecimiento de las nanopartículas, lo que reduce su homogeneidad.

Estos resultados confirman que la metodología combinada de Sol–Gel, PVD y PLA ofrece una ruta limpia y controlada para la síntesis de heteroestructuras metal–semiconductor Au/TiO<sub>2</sub> con propiedades morfológicas óptimas para aplicaciones fotocatalíticas.

## VII.2 Caracterización Estructural y Óptica

Los análisis estructurales y ópticos revelaron cambios significativos en las propiedades del sistema tras la funcionalización del TiO<sub>2</sub> con nanopartículas de oro, lo que evidencia la formación exitosa de heteroestructuras con un comportamiento optoelectrónico mejorado.

La espectroscopía UV–Vis mostró una evolución sistemática en las propiedades ópticas según las condiciones de síntesis. El TiO<sub>2</sub> puro exhibió el comportamiento característico de alta transparencia en la región visible y de absorción fundamental en el ultravioleta ( $\lambda < 400$  nm,  $E_g \approx 3.2$  eV). Tras el depósito de oro y la ablación láser, se observó una disminución general de la transmitancia en el rango visible (400–800 nm), acompañada de la aparición progresiva de una banda de absorción medianamente definida entre 520 y 550 nm, atribuible a la resonancia plasmónica superficial localizada (SPR) de las nanopartículas de Au.

La intensidad de esta banda aumentó con el número de pulsos de ablación, lo que indica una mayor densidad superficial de nanopartículas. A su vez, se detectaron variaciones en la posición y la amplitud del pico SPR según los parámetros de síntesis, lo que refleja cambios en el tamaño y la distribución de las nanopartículas formadas. Estas modificaciones también se correlacionaron con la reducción del ancho de banda prohibida ( $E_g$ ), que disminuyó sistemáticamente desde 3.48 eV para el TiO<sub>2</sub> puro hasta 3.36 eV para la muestra Au/TiO<sub>2</sub>–T15–E90–P10, confirmando el efecto del oro sobre las propiedades electrónicas del semiconductor.

El análisis Raman corroboró la estabilidad estructural del  $\text{TiO}_2$  tras la funcionalización, mostrando los modos vibracionales característicos de la fase anatasa en 144, 397, 515 y  $639\text{ cm}^{-1}$ , sin evidencias de las fases rutilo o brookita. Los ligeros desplazamientos observados en los picos Raman se atribuyen a tensiones residuales inducidas por los procesos de depósito y de tratamiento térmico, sin afectar la pureza ni el orden cristalino del material base.

En conjunto, los resultados estructurales y ópticos confirman la formación efectiva de heterouniones de tipo Schottky entre las nanopartículas de oro y la matriz de  $\text{TiO}_2$ . La aparición y evolución de la banda plasmónica, junto con la reducción del ancho de banda y la conservación de la fase anatasa, demuestran la sinergia entre las propiedades estructurales y electrónicas que favorece la separación de pares electrón–hueco y mejora la eficiencia fotocatalítica del sistema  $\text{Au/TiO}_2$ .

### VII.3 Actividad Fotocatalítica

Las heteroestructuras  $\text{Au/TiO}_2$  demostraron una actividad fotocatalítica significativamente superior a la del  $\text{TiO}_2$  puro, especialmente durante las primeras etapas de reacción. Entre las distintas configuraciones evaluadas, la muestra  $\text{Au/TiO}_2\text{--T15--E25--P10}$  presentó el mejor desempeño, alcanzando una degradación del 95 % del azul de metileno en 60 minutos, lo que representa un incremento de aproximadamente 25 % respecto al  $\text{TiO}_2$  sin Au.

El aumento de la eficiencia se atribuye a un mecanismo de mejora dual. Por un lado, la formación de un contacto Schottky en la interfaz  $\text{Au--TiO}_2$  favorece la transferencia de electrones desde la banda de conducción del  $\text{TiO}_2$  hacia el oro, lo que reduce la recombinación de pares electrón–hueco y prolonga su vida media. Por otro lado, el efecto plasmónico de las nanopartículas de oro extiende la absorción óptica hacia la región visible y promueve la generación adicional de portadores de carga, lo que incrementa la capacidad de excitación del sistema bajo irradiación.

Las pruebas de fotodegradación del azul de metileno bajo radiación UV–C corroboraron estos efectos sinérgicos, evidenciando que la presencia de Au no solo

acelera la cinética inicial del proceso, sino que también mejora la estabilidad y la repetibilidad del sistema fotocatalítico. Aunque tras tiempos prolongados de exposición la degradación total tiende a igualarse a la del  $\text{TiO}_2$  puro, el comportamiento inicial más eficiente confirma la contribución positiva del oro en la separación y transporte de carga.

La ligera dispersión observada entre las réplicas experimentales sugiere la conveniencia de optimizar la homogeneidad de las películas y afinar los parámetros de ablación para maximizar la reproducibilidad. Sin embargo, la tendencia general respalda de forma sólida la hipótesis planteada: el control del espesor metálico y de las condiciones de ablación láser permite ajustar la distribución, el tamaño y la densidad de las nanopartículas de Au, logrando una mejora sustancial en la eficiencia fotocatalítica de las heteroestructuras  $\text{Au/TiO}_2$  frente a contaminantes orgánicos modelo.

## VIII. LIMITACIONES Y PERSPECTIVAS FUTURAS

La principal limitación identificada en el presente trabajo fue la reproducibilidad a escala macroscópica de las muestras, derivada de la naturaleza puntual del proceso de ablación láser, lo que dificulta obtener una distribución completamente homogénea de nanopartículas sobre grandes áreas de recubrimiento. Esta característica introduce ligeras variaciones en la densidad y el tamaño de las nanopartículas entre distintas zonas de la película, lo que afecta la consistencia de los resultados fotocatalíticos.

Para superar estas limitaciones y continuar el desarrollo de heteroestructuras Au/TiO<sub>2</sub> más eficientes, se propone, en futuras investigaciones la implementación de sistemas de ablación con barrido o escaneo controlado, capaces de cubrir superficies más grandes con mayor uniformidad. Asimismo, se recomienda optimizar la homogeneidad de las películas mediante un control más preciso de los parámetros de depósito y de tratamiento térmico, a fin de mejorar la reproducibilidad y la estabilidad estructural.

Otra línea de estudio relevante consiste en evaluar el desempeño fotocatalítico bajo irradiación en el rango visible, con el objetivo de aprovechar plenamente el efecto plasmónico del oro y su contribución a la excitación electrónica. Finalmente, se considera importante analizar la estabilidad a largo plazo de las heteroestructuras y los posibles mecanismos de desactivación catalítica, aspectos esenciales para su aplicación práctica en procesos de degradación de contaminantes orgánicos y de purificación ambiental.

## IX. BIBLIOGRAFÍA

- Adekoya, D., Tahir, M., & Amin, N. A. S. (2019). Recent trends in photocatalytic materials for reduction of carbon dioxide to methanol. In *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (Vol. 116). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109389>
- Alhomoudi, I. A., & Newaz, G. (2009). Residual stresses and Raman shift relation in anatase TiO<sub>2</sub> thin film. *Thin Solid Films*, 517(15), 4372–4378. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2009.02.141>
- Altakroury, A. R., Gatsa, O., Riahi, F., Fu, Z., Flimelová, M., Samokhvalov, A., Barcikowski, S., Doñate-Buendía, C., Bulgakov, A. V., & Gökce, B. (2025). Size control of nanoparticles synthesized by pulsed laser ablation in liquids using donut-shaped beams. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 16, 407–417. <https://doi.org/10.3762/BJNANO.16.31>
- Amendola, V., & Meneghetti, M. (2013). What controls the composition and the structure of nanomaterials generated by laser ablation in liquid solution? *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15(9), 3027–3046. <https://doi.org/10.1039/c2cp42895d>
- Ameta, R., Solanki, M. S., Benjamin, S., & Ameta, S. C. (2018). Photocatalysis. In *Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: Emerging Green Chemical Technology* (pp. 135–175). Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-810499-6.00006-1>
- Andrade-Guel, M., Díaz-Jiménez, L., Cortés-Hernández, D., Cabello-Alvarado, C., Ávila-Orta, C., Bartolo-Pérez, P., & Gamero-Melo, P. (2019). Microwave assisted sol-gel synthesis of titanium dioxide using hydrochloric and acetic acid as catalysts. *Boletín de La Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 58(4), 171–177. <https://doi.org/10.1016/j.bsecv.2018.10.005>
- Bokov, D., Turki Jalil, A., Chupradit, S., Suksatan, W., Javed Ansari, M., Shewael, I. H., Valiev, G. H., & Kianfar, E. (2021). Nanomaterial by Sol-Gel Method: Synthesis and Application. In *Advances in Materials Science and Engineering* (Vol. 2021). Hindawi Limited. <https://doi.org/10.1155/2021/5102014>
- Danish, M. S. S., Estrella, L. L., Alemaida, I. M. A., Lisin, A., Moiseev, N., Ahmadi, M., Nazari, M., Wali, M., Zaheb, H., & Senjyu, T. (2021). Photocatalytic applications of metal oxides for sustainable environmental remediation. *Metals*, 11(1), 1–25. <https://doi.org/10.3390/met11010080>

- Dell'aglio, M., & De Giacomo, A. (2021). Optical diagnostics during pulsed laser ablation in liquid (Plal) for the production of metallic nanoparticles. *Applied Sciences (Switzerland)*, 11(21). <https://doi.org/10.3390/app112110344>
- Gautam, S., Agrawal, H., Thakur, M., Akbari, A., Sharda, H., Kaur, R., & Amini, M. (2020). Metal oxides and metal organic frameworks for the photocatalytic degradation: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(3). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103726>
- Giovannetti, R., D'Amato, C. A., Zannotti, M., Rommozzi, E., Gunnella, R., Minicucci, M., & Di Cicco, A. (2015). Visible light photoactivity of Polypropylene coated Nano-TiO<sub>2</sub> for dyes degradation in water. *Scientific Reports*, 5. <https://doi.org/10.1038/srep17801>
- Guo, Q., Zhou, C., Ma, Z., & Yang, X. (2019). Fundamentals of TiO<sub>2</sub> Photocatalysis: Concepts, Mechanisms, and Challenges. In *Advanced Materials* (Vol. 31, Issue 50). Wiley-VCH Verlag. <https://doi.org/10.1002/adma.201901997>
- Haustrup, N., & O'Connor, G. M. (2012). Confinement of laser-material interactions by metal film thickness for nanoparticle generation. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 12(11), 8656–8661. <https://doi.org/10.1166/jnn.2012.6480>
- Ibrahimkutty, S., Wagener, P., Rolo, T. D. S., Karpov, D., Menzel, A., Baumbach, T., Barcikowski, S., & Plech, A. (2015). A hierarchical view on material formation during pulsed-laser synthesis of nanoparticles in liquid. *Scientific Reports*, 5. <https://doi.org/10.1038/srep16313>
- Jamkhande, P. G., Ghule, N. W., Bamer, A. H., & Kalaskar, M. G. (2019). Metal nanoparticles synthesis: An overview on methods of preparation, advantages and disadvantages, and applications. In *Journal of Drug Delivery Science and Technology* (Vol. 53). Editions de Sante. <https://doi.org/10.1016/j.jddst.2019.101174>
- Linic, S., Christopher, P., & Ingram, D. B. (2011). Plasmonic-metal nanostructures for efficient conversion of solar to chemical energy. In *Nature Materials* (Vol. 10, Issue 12, pp. 911–921). Nature Publishing Group. <https://doi.org/10.1038/nmat3151>
- Lobe, S., Bauer, A., Uhlenbruck, S., & Fattakhova-Rohlfing, D. (2021). Physical Vapor Deposition in Solid-State Battery Development: From Materials to Devices. In *Advanced Science* (Vol. 8, Issue 11). John Wiley and Sons Inc. <https://doi.org/10.1002/advs.202002044>

- Low, J., Cheng, B., & Yu, J. (2017). Surface modification and enhanced photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction performance of TiO<sub>2</sub>: a review. *Applied Surface Science*, 392, 658–686. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.09.093>
- Lu, J., Lan, L., Liu, X. T., Wang, N., & Fan, X. (2019). Plasmonic Au nanoparticles supported on both sides of TiO<sub>2</sub> hollow spheres for maximising photocatalytic activity under visible light. *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, 13(4), 665–671. <https://doi.org/10.1007/s11705-019-1815-2>
- Ma, Y., Duan, Y., Su, H., Li, Y., Chen, Z., & Li, J. (2025). Status and challenges of photocatalysis in environmental applications: Photocatalyst deactivation. In *Nano Research* (Vol. 18, Issue 9). Tsinghua University Press. <https://doi.org/10.26599/NR.2025.94907750>
- Mirghassemzadeh, N., Ghamkhari, M., & Dorrani, D. (2013). Dependence of Laser Ablation Produced Gold Nanoparticles Characteristics on the Fluence of Laser Pulse. *Soft Nanoscience Letters*, 03(04), 101–106. <https://doi.org/10.4236/snl.2013.34018>
- Mukherjee, S., Chakraborty, S., Samanta, A., Ghosh, J., & Mukhopadhyay, A. K. (2017). Band gap tuning in gold nanoparticle decorated TiO<sub>2</sub> films: Effect of Au nanoparticle concentration. *Materials Research Express*, 4(6). <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aa73fb>
- Nie, C., Wang, X., Lu, P., Zhu, Y., Li, X., & Tang, H. (2024). Advancements in S-scheme heterojunction materials for photocatalytic environmental remediation. In *Journal of Materials Science and Technology* (Vol. 169, pp. 182–198). Chinese Society of Metals. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2023.06.011>
- Ohsaka, T., Izumi, F., & Fujiki, Y. (1978). Raman spectrum of anatase, TiO<sub>2</sub>. *Journal of Raman Spectroscopy*, 7(6), 321–324. <https://doi.org/10.1002/jrs.1250070606>
- Palneedi, H., Park, J. H., Maurya, D., Peddigari, M., Hwang, G. T., Annapureddy, V., Kim, J. W., Choi, J. J., Hahn, B. D., Priya, S., Lee, K. J., & Ryu, J. (2018). Laser Irradiation of Metal Oxide Films and Nanostructures: Applications and Advances. In *Advanced Materials* (Vol. 30, Issue 14). Wiley-VCH Verlag. <https://doi.org/10.1002/adma.201705148>
- Qumar, U., Hassan, J. Z., Bhatti, R. A., Raza, A., Nazir, G., Nabgan, W., & Ikram, M. (2022). Photocatalysis vs adsorption by metal oxide nanoparticles. In *Journal of Materials Science and Technology* (Vol. 131, pp. 122–166). Chinese Society of Metals. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2022.05.020>

- Raizada, P., Soni, V., Kumar, A., Singh, P., Parwaz Khan, A. A., Asiri, A. M., Thakur, V. K., & Nguyen, V. H. (2021). Surface defect engineering of metal oxides photocatalyst for energy application and water treatment. In *Journal of Materiomics* (Vol. 7, Issue 2, pp. 388–418). Chinese Ceramic Society. <https://doi.org/10.1016/j.jmat.2020.10.009>
- Sánchez-Aké, C., Segura-Zavala, J. A., Depablos-Rivera, O., Martínez-Fuentes, M. A., García-Fernández, T., Kanakillam, S. S., & Serrano-Lázaro, A. (2024). Refining laser-induced dewetting for bimetallic Au–Pd nanoparticle synthesis on ZnO thin films: Optimizing fluence for substrate integrity. *Journal of Laser Applications*, 36(2). <https://doi.org/10.2351/7.0001326>
- Segura-Zavala, J., Depablos-Rivera, O., García-Fernández, T., Bizarro, M., García-Morales, R. E., & Sánchez-Aké, C. (2023). Pulsed laser-induced dewetting to fabricate Au-Pd nanoparticles supported on ZnO films and its application for the photocatalytic degradation of indigo carmine. *Thin Solid Films*, 776. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2023.139884>
- Serrano-Lázaro, A., Bizarro, M., Kanakillam, S. S., Segura-Zavala, J. A., & Sánchez-Aké, C. (2024). Photocatalytic activity of ZnO films with laser-induced dewetted bimetallic NPs: Impact of Au/Pd ratio. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 179. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2024.108530>
- Sharma, B., Frontiera, R. R., Henry, A.-I., Ringe, E., & Van Duyne, R. P. (2012). *SERS: Materials, applications, and the future Background and mechanism* (Vol. 15, Issue 2).
- Subramanian, V., Wolf, E. E., & Kamat, P. V. (2004). Catalysis with TiO<sub>2</sub>/Gold Nanocomposites. Effect of Metal Particle Size on the Fermi Level Equilibration. *Journal of the American Chemical Society*, 126(15), 4943–4950. <https://doi.org/10.1021/ja0315199>
- Sylvestre, J. P., Kabashin, A. V., Sacher, E., & Meunier, M. (2005). Femtosecond laser ablation of gold in water: Influence of the laser-produced plasma on the nanoparticle size distribution. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 80(4), 753–758. <https://doi.org/10.1007/s00339-004-3081-4>
- Xiao, M., Wang, Z., Lyu, M., Luo, B., Wang, S., Liu, G., Cheng, H. M., & Wang, L. (2019). Hollow Nanostructures for Photocatalysis: Advantages and Challenges. In *Advanced Materials* (Vol. 31, Issue 38). Wiley-VCH Verlag. <https://doi.org/10.1002/adma.201801369>